

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciência Exatas e da Natureza
Departamento de Física

Propriedades Magnéticas de Manganitas, Fitas Amorfas e Filmes Finos com Anisotropia Unidirecional

Alberto Einstein Pereira de Araújo

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Doutor em Ciências, no domínio da Física.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Física da Matéria Condensada
SUB-ÁREA : Magnetismo

ORIENTADOR: **Fernando Luis de Araújo Machado**

Recife – Pernambuco
Março de 2002

Propriedades Magnéticas de Manganitas, Fitas Amorfas e Filmes Finos com Anisotropia Unidirecional

ALBERTO EINSTEIN PEREIRA DE ARAÚJO

Banca Avaliadora:

Titulares:

FERNANDO LUIS DE ARAÚJO MACHADO - UFPE

MÁRIO NORBERTO BAIBICH - UFRGS

ANTÔNIO DOMINGUES DOS SANTOS - USP

SÉRGIO MACHADO REZENDE - UFPE

ERNESTO CARNEIRO PESSOA RAPOSO - UFPE

Suplentes:

NILSON SENA DE ALMEIDA - UFRN

FREDERICO CAVALCANTE MONTENEGRO - UFPE

RECIFE – PE
MARÇO DE 2002

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a

Meus pais e meus irmãos

e a Júlia.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	III
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – MOTIVAÇÃO E ORGANIZAÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	4
2.1 – MAGNETÔMETRO SQUID.....	4
2.1.1 – Descrição do Sistema.....	4
2.1.2 – Gradiômetros.....	9
2.1.3 – Forma de Medida.....	14
2.1.4 – Eliminação de Ruídos.....	16
2.2 – CRIOSTATO DE ^3He	19
2.3 – MEDIDAS DE MICROONDAS.....	21
CAPÍTULO 3 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE MANGANITAS.....	23
3.1 - Introdução.....	23
3.2- REVISÃO.....	24
3.2.1 – Revisão histórica.....	24
3.2.2 – Técnicas de Preparação.....	31
3.2.3 – Amostras utilizadas no presente trabalho.....	33
3.2.4 – Estrutura Eletrônica, Efeito Jahn Teller e Ordenamento de Cargas.....	35
3.2.5 – Magnetoresistência Colossal.....	37
3.3 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	40
3.3.1 – Medidas de Resistência e Magnetoresistência.....	40
3.3.2 – Magnetoresistência na amostra dopada com Ho.....	48
3.3.3 – Irreversibilidade e Termoremanência na Resistividade.....	50
3.3.4 – Histerese na magnetoresistência.....	53
3.3.5 – Medidas da Magnetização.....	56
3.3.6 – Espalhamento Brillouin.....	62
3.4 – ANÁLISES E DISCUSSÕES.....	66
3.5– EVIDÊNCIAS DE ESPALHAMENTO BIDIMENSIONAL.....	69
CAPÍTULO 4 - MAGNETOIMPEDÂNCIA GIGANTE EM ALTAS FREQUÊNCIAS.....	70
4.1 - INTRODUÇÃO.....	70
4.2 – ANÁLISE DA IMPEDÂNCIA.....	73
4.2.1 – Comprimento de penetração e Impedância de Superfície.....	73
4.2.2 – Modelo das Paredes de Domínios.....	76
4.2.3 – Relação entre GMI e FMR.....	83
4.2.4 – Resultados Experimentais.....	91
4.2.5 – Análises e Conclusões.....	94

CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES DE DESORDEM MAGNÉTICA EM BICAMADAS COM EXCHANGE BIAS.....	95
5.1 – INTRODUÇÃO.....	95
5.1.1 – <i>Análise Fenomenológica</i>	95
5.1.2 – <i>Dependência com a Espessura e com a Temperatura</i>	97
5.1.3 – <i>Análise Quantitativa</i>	98
5.1.4 – <i>Efeito da Interface</i>	100
5.2 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	106
5.2.1 – <i>Introdução</i>	106
5.2.2 – <i>Estrutura do NiO</i>	107
5.2.3 – <i>Ciclos de Histerese</i>	108
5.2.4 – <i>Magnetização ZFC/FC</i>	111
5.2.5 – <i>Relaxação Temporal da Magnetização</i>	117
5.2.6 – <i>Modelo Teórico</i>	119
5.3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES.....	122
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	124
6.1 – CONCLUSÕES.....	124
6.3 – SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	125
APÊNDICE 1.....	126
A1. CÁLCULO DO FLUXO EM UMA ESPIRA DEVIDO A UM MOMENTO M.....	126
APÊNDICE 2.....	129
A2.1 TEORIA BÁSICA DE LINHA DE TRANSMISSÃO.....	129
A2.2 COEFICIENTE DE TRANSMISSÃO.....	130
A2.3 CARTA DE SMITH.....	131

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que tornaram este trabalho possível. Ao Prof. Fernando Machado, primeiramente pela orientação que não se limitou apenas à atuação profissional. Ao Prof. Sérgio Rezende pela colaboração no trabalho da GMI e por ter nos introduzido na pesquisa de Exchange bias. Ao Prof. Alexandre Ricalde pela ajuda nas medidas de baixa temperatura. Ao Prof. Flávio Aguiar pela ajuda nas medidas com microondas. Ao Prof. Antônio Azevedo e ao Luis pela ajuda nas medidas com o magnetômetro Kerr. A Marcos pela amizade e pela ajuda no Brillouin. A Wictor, George, Léo, Carlos Alberto, Alexandre e Cibele pela amizade. A Evert e Normando pelo fornecimento de hélio líquido, em particular a Evert pela dedicação ao trabalho. Ao João, Valdomiro e Severino pelas peças desenvolvidas na oficina mecânica. A Cristina e Luis pela ajuda com a eletrônica e com computadores. A Linet e a Ana, pela competência frente à secretaria da pós-graduação. A Azriel e Joaquim por manterem o ambiente sempre em condições de trabalho. Ao CNPq pelo apoio financeiro. Quero deixar meu agradecimento e admiração aos fundadores do Depto. de Física por terem acreditado e lutado por seus sonhos, sem se deixar esmorecer diante das dificuldades.

RESUMO

No presente trabalho apresentaremos um estudo das propriedades magnéticas de três sistemas: manganitas, fitas amorfas e bicamadas com anisotropia unidirecional. Foi dado enfoque ao efeito da desordem magnética nesses sistemas. Todas as medidas de magnetização foram feitas em um magnetômetro SQUID desenvolvido durante o período da tese. Estudamos várias amostras de manganitas, do tipo filme e espessas. Essas amostras apresentam o efeito de magneto-resistência colossal. As propriedades de transporte foram ajustadas usando o modelo dos canais de condução. As medidas na amostra dopada com Ho apresentaram um comportamento peculiar com um mínimo na resistência em baixas temperaturas. Esse mínimo foi associado ao espalhamento eletrônico em duas dimensões. Além desse mínimo, encontramos efeitos de termoremanência, histerese e irreversibilidade na resistência. A partir das medidas magnéticas foram levantados diagramas de fase que demonstraram comportamento do tipo vidro de spin. As propriedades em baixas temperaturas foram associadas a espalhamento eletrônico por paredes de domínios e a mistura de fases magnéticas. Também foi utilizado um modelo de transporte bidimensional para explicar a existência do mínimo na resistência. O segundo sistema estudado foi a fita amorfa $\text{Co}_{70,4}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Nesse tema, o estudo da magnetoimpedância-gigante foi estendido até frequências na faixa de microondas, e mostrada sua equivalência com a ressonância ferromagnética. Por fim, foi feito um estudo das propriedades magnéticas em filmes compostos de uma camada ferromagnética e outra antiferromagnética. Estes filmes apresentam anisotropia unidirecional com o ciclo de histerese deslocado. Os resultados demonstraram efeitos de desordem magnética com propriedades tanto do tipo vidro de spin quanto de campo aleatório. Pela primeira vez esses dois tipos de comportamentos foram encontrados em um único sistema. Os resultados foram comparados com simulações utilizando formalismo de campo médio, aplicado a um modelo de bicamadas com rugosidade. Obtendo-se portanto a evidência definitiva que a rugosidade na interface é fonte de desordem magnética nesses sistemas.

ABSTRACT

In this work we will present a study of the magnetic properties of three systems: manganites, amorphous ribbons and bilayers with exchange bias. Whole the magnetization measurements were made in a SQUID magnetometer developed during the period of this thesis. We studied several films and buck manganitas samples. All samples present the effect of the colossal magneto-resistance. Transport properties were fitting using the conduction channels model. The measurements in the Ho-doped sample presented a peculiar behavior with a minimum in the resistance at low temperatures. We also found termoremanent effect, histerese and irreversibility at the resistance. From the magnetization measurements we made phase diagrams with showed spin glass behavior. Low temperatures properties were associated with electronic scatter in magnetic domain walls and mixture of magnetic phases. The minimum in the resistivity was explained which a two-dimensional scattering. Showed a new evidence for a two-dimensional transport in these systems. After we studied samples of amorphous ribbons with high permeability. In this theme, the giant magneto-impedance experiments was extended up to frequencies in the microwaves range, and shown its equivalence with the ferromagnetic resonance. Finally, we were made a study of the magnetic properties in films composed by two layers, one ferromagnetic layer and other anti-ferromagnetic. These films present exchange bias with the cycle moved from zero field in the hysteresis measurements. The results demonstrated effects of magnetic disorder with both spin glass and random field properties. For the first time those behaviors were found in same system. The results were compared with simulations using medium field formalism, applied to bi-layers model with roughness. Then we obtained definitive evidence that the roughness in the interface is source of magnetic disorder in those systems.

Capítulo 1 - Introdução

1.1 – Motivação e Organização

O mundo moderno está repleto de inovações tecnológicas que envolvem o magnetismo, desde motores elétricos passando por sensores utilizados em carros modernos chegando até a indústria de gravação e leitura de dados. Os produtos gerados a partir do conhecimento das técnicas e processos envolvidos no magnetismo movimentam fatias bastante grandes do mercado mundial.

Além do grande interesse que esse mercado gera, o estudo das propriedades básicas do magnetismo tem dado grandes contribuições a melhor compreensão da natureza. Foi assim nos primórdios da mecânica quântica e continua sendo hoje nos tempos de armadilhas magnéticas e efeito Hall fracionário. O estudo do magnetismo passou por várias fases até chegar ao final do século XX como sendo uma das áreas mais diversificadas da ciência, alcançando uma grande interdisciplinaridade como no estudo de propriedades magnéticas de sistemas biológicos.

Mas é no estudo das propriedades magnéticas da matéria que vemos o maior volume de trabalhos da área. E, apesar do grande desenvolvimento das técnicas experimentais nas últimas décadas, muitas lacunas ainda persistem. Esses vazios do entendimento são mais visíveis em sistemas que apresentam forte interação, onde as propriedades macroscópicas muitas vezes refletem comportamentos dinâmicos muito difíceis de se modelar a partir de um formalismo termodinâmico. Tais sistemas geralmente apresentam um comportamento complexo com múltiplas configurações e com forte dependência a alterações nas condições iniciais.

No presente trabalho vemos claramente exemplos de sistemas desse tipo. Dois dos sistemas estudados, as manganitas e bicamadas com anisotropia unidirecional, possuem propriedades conhecidas desde a década de 50, porém apenas nas últimas décadas essas propriedades começaram a ser melhor compreendidas.

Manganitas são materiais que apresentam forte interação entre as propriedades magnéticas, de transporte e estruturais, que têm atraído grande interesse tanto do ponto de vista básico quanto tecnológico. Um dos pontos mais polêmicos atualmente é a existência ou não de

segregação de fases magnéticas, com a formação de aglomerados ferromagnéticos nesses materiais. Mesmo propriedades mais evidentes como a transição metal isolante ainda carece de uma teoria que forneça um bom ajuste aos dados experimentais. Além disso, muitos trabalhos recentes têm demonstrado a existência de aglomerados mesmo em temperaturas altas, já na fase paramagnética, que ainda aguardam uma explicação coerente.

O segundo sistema estudado é uma fita metálica amorfa que apresenta magnetoimpedância gigante. Esse estudo que se iniciou com interesse puramente acadêmico acabou por se tornar corpo de uma área bastante diversificada e movimentada de investigação. Atualmente grande ênfase tem sido dada a aplicação dessa propriedade em sensores magnéticos.

Por fim, apresentaremos um trabalho realizado em bicamadas magnéticas que apresentam anisotropia unidirecional conhecida como *exchange-bias*. Observado em sistemas que apresentam separação entre regiões ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Apenas 30 anos depois de sua descoberta em 1950 foi demonstrado como a rugosidade da interface entre as duas camadas pode influenciar e até explicar certas propriedades desses materiais. Atualmente esses materiais vêm sendo amplamente investigados, principalmente por serem usados nos componentes de cabeças de leitura e gravação magnética.

Apesar de serem materiais com efeitos diferentes, eles têm em comum o fato de apresentarem características oriundas de desordem. Quanto mais realístico é o sistema, mais evidente é o efeito da desordem. Não é simples definir o que seja desordem em sistemas físicos, porém, podemos utilizar uma visualização simplificada. Um sistema físico pode ser caracterizado por seu estado ou configuração, um sistema ordenado seria aquele que possui uma configuração absoluta de equilíbrio, enquanto que em um sistema desordenado teremos várias configurações ou mínimos no diagrama de energia. Essa definição leva a uma constatação de que sistemas desordenados podem estar associados a metaestabilidades, já que ele pode saltar entre as diversas configurações existentes.

Na presente tese foram estudadas propriedades oriundas de dois tipos de desordem: estrutural e magnética. A desordem estrutural está relacionada com a forma como os átomos estão distribuídos no interior da estrutura cristalina da rede. Nas fitas amorfas estudadas, essa distribuição é totalmente aleatória, por isso esses materiais são também chamados de vidros

metálicos. É justamente essa desordem reponsável por propriedades interessantes desses sistemas como resistência a corrosão e alta permeabilidade.

Nos dois outros materiais a desordem estrutural é diminuída dentro do possível através de métodos de fabricação especiais. No caso dos filmes de manganitas o método de *Pulsed Laser Deposition* permite a obtenção de filmes com alta qualidade, e no caso dos filmes estudados na terceira parte da tese, foi usado um substrato monocristalino. Apesar disso os resultados demonstraram a existência de desordem magnética induzida por frustração.

Uma característica marcante do trabalho desenvolvido foi a ênfase dada a implementação e melhoramento de técnicas experimentais existentes no laboratório. Dentre essas técnicas a mais importante e a que mais tempo se dedicou foi no desenvolvimento de um magnetômetro SQUID.

Mas, porque Desenvolver um Magnetômetro SQUID?

A idéia de se desenvolver um magnetômetro SQUID surgiu da necessidade de se buscar novas possibilidades experimentais. Além da diminuição nos custos da sua aquisição. Sendo assim, nosso objetivo foi entender como utilizar o sensor e que dificuldades estariam envolvidas na sua operação. Para isso foram adquiridos um criostato e o sensor juntamente com toda a eletrônica separadamente. Todo o desenvolvimento foi feito no sentido de se entender como montar o sensor em um sistema, e evitando-se adquirir todo o sistema num pacote fechado. Conseqüentemente as dificuldades envolvidas foram muitas. Porém, os avanços permitiram algumas vantagens em relação ao sistema fechado, dentre elas podemos enfatizar, o barateamento do equipamento e, talvez o grande ganho desse trabalho, um conhecimento profundo sobre as características e segredos envolvidos. Assim, várias vezes foi possível reparar danos sem a necessidade de contato com agentes externos, com um ganho considerável de tempo. E, por fim a constatação de que é possível se implementar sensores SQUID em sistemas onde ele ainda não foi usado comercialmente como refrigeradores de diluição, por exemplo.

Capítulo 2 - Técnicas Experimentais

2.1 – Magnetômetro SQUID

Dentre os sensores utilizados para se detectar campos magnéticos, o SQUID se destaca por sua alta sensibilidade, chegando a ser usado na detecção de campos magnéticos gerados por sistemas biológicos. Quando comparamos a energia necessária para excitar o SQUID com a de outros sensores, ele é o sensor de maior sensibilidade existente no mercado. Chegando a detectar campos da ordem de 10^{-12} Tesla. Apesar da grande vantagem de se ter um sensor que detecte campos tão baixos, são muitos os problemas envolvidos na sua operação. Por exemplo, essa sensibilidade torna necessária a eliminação de todo tipo de ruído. Outro empecilho na sua operação decorre dele ser formado por materiais supercondutores, o que exige a utilização de líquidos criogênicos. Os primeiros SQUID's surgiram já na década de 60, porém apenas a partir do início da década de 80 foram obtidos filmes finos com possibilidades de aplicações comerciais. Atualmente, suas aplicações abrangem áreas que vão desde metrologia, detecção de ondas gravitacionais passando pela física médica [1], sistemas biológicos chegando à micro-eletrônica.

2.1.1 – Descrição do Sistema

A sigla SQUID vem do inglês *Superconductor Quantum Interference Device* – Dispositivo Supercondutor de interferência quântica. Basicamente ele é um transdutor que transforma fluxo magnético em tensão. Os sensores comerciais são formados por uma espira feita de filme fino supercondutor depositado em um substrato. Porém qualquer espira de material supercondutor com uma região interrompida por uma camada de óxido pode ser usada como sensor SQUID.

O seu funcionamento está relacionado com três propriedades fundamentais: Efeito Josephson; quantização do fluxo magnético através de uma espira supercondutora e interferência quântica [2]. Existem dois tipos de SQUID: o SQUID-rf que possui apenas uma junção Josephson e o SQUID-dc possui duas junções Josephson. Junção Josephson é uma junção do tipo supercondutor-óxido-supercondutor. Na *Fig. 2.1* vemos o esquema de um SQUID-dc mostrando duas junções Josephson diametralmente opostas.

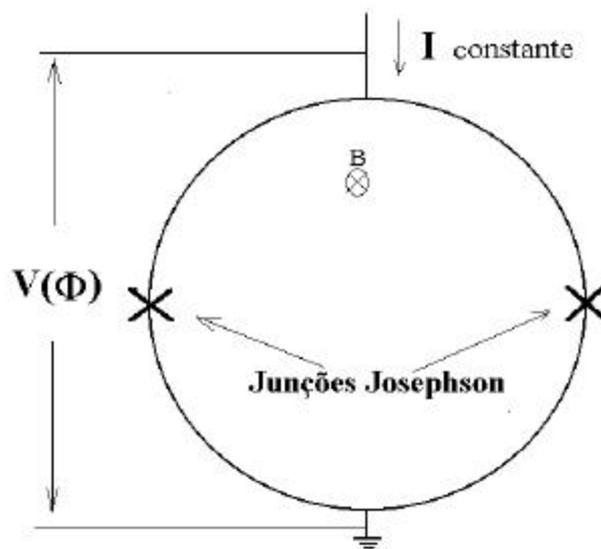


Figura 2.1 – Esquema de um sensor SQUID dc com duas junções Josephson diametralmente opostas. A tensão medida fornece informações sobre o fluxo magnético que atravessa a espira.

A *Fig. 2.2* mostra um diagrama em blocos de todo o sistema utilizado no magnetômetro. O SQUID foi montado em um criostato de ^4He com bobina supercondutora de 8T (*Fig 2.3*). No controle de temperatura foi utilizado um controlador ITC4 da *oxford instruments*, que permite uma margem de erro de 0,1K. Controlador do SQUID foi construído pela *quantum design*, e a fonte do magneto (PS120) pela *oxford instruments*.

O sistema é composto ainda por medidores de fluxo de gás He, medidores de nível de hélio líquido (LHe4) e nitrogênio líquido (LN_2). Todo o sistema foi automatizado através de

placas GPIB utilizando o software ASYST. Detalhes dos programas são encontrados no apêndice 1. Foi construído também um acionador pneumático para o movimento da amostra na detecção pelo método da extração, esse sistema será descrito com detalhes mais adiante.

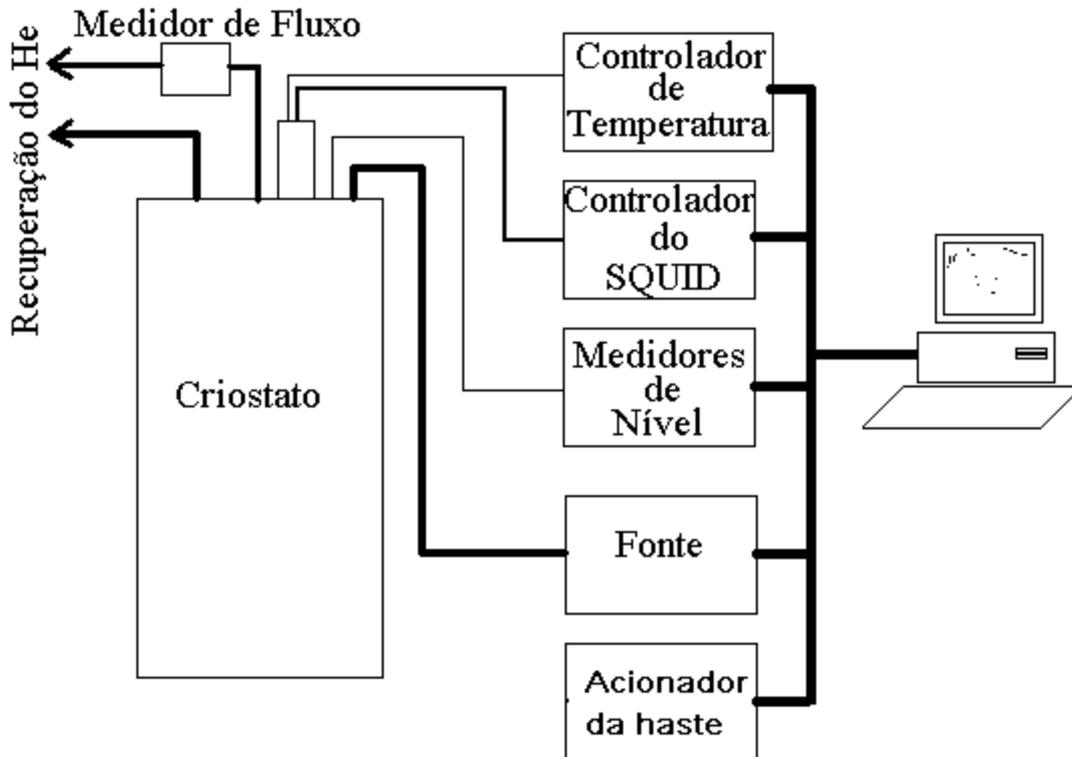


Figura 2.2 – Diagrama em blocos do sistema de controle do magnetômetro SQUID.

Na *Fig. 2.3* temos um esquema do criostato mostrando suas partes internas. Todo o criostato está sobre uma caixa de areia que amortece as vibrações mecânicas, e envolto com espuma tipo “casca de ovo” para um melhor isolamento acústico. O seu interior é composto por diversas câmaras. Na primeira câmara, OVC (*Out Vacuum Chamber*) se faz vácuo, para o isolamento térmico. Na segunda câmara fica o nitrogênio líquido, LN₂, a 77 K. A terceira câmara

contém hélio líquido, LHe4 a 4,2 K. Nessa câmara ficam a bobina supercondutora, o sensor SQUID e as espiras de aquisição de sinal que formam o gradiômetro. Na última câmara fica a região da amostra onde a temperatura pode variar de 1,5 a 300 K. Entre a câmara com LHe4 e a câmara da amostra existe um tubo capilar utilizado no controle da temperatura. Por simplicidade na figura só foram indicados os compartimentos do LHe4 e do LN2. Não aparece no esquema o compartimento interno de isolamento térmico entre a região da amostra e a região com hélio onde também se faz vácuo IVC (*Inner Vacuum Chamber*), bem como um compartimento de vácuo entre a câmara com o LHe4 e a com o LN2.

O sensor SQUID localiza-se na extremidade da bobina supercondutora onde, devido a uma bobina de cancelamento, o campo é pequeno (<100 Oe para $H = 80$ kOe). Além disso, ele está protegido por uma blindagem supercondutora de NbTi que elimina campos externos. É aconselhável que dentro desta blindagem o campo não ultrapasse 10mG.

A variação da temperatura na amostra é feita através de um jato de gás hélio, obtido com um capilar, do compartimento de LHe4. Controlamos a temperatura esquentando este jato, com um aquecedor resistivo na saída do capilar, e variando o fluxo através do capilar com uma válvula agulha. Conectado a região da amostra esta uma bomba de vácuo, com ela e com um medidor de fluxo podemos diminuir a temperatura na amostra abaixo da temperatura de LHe4.

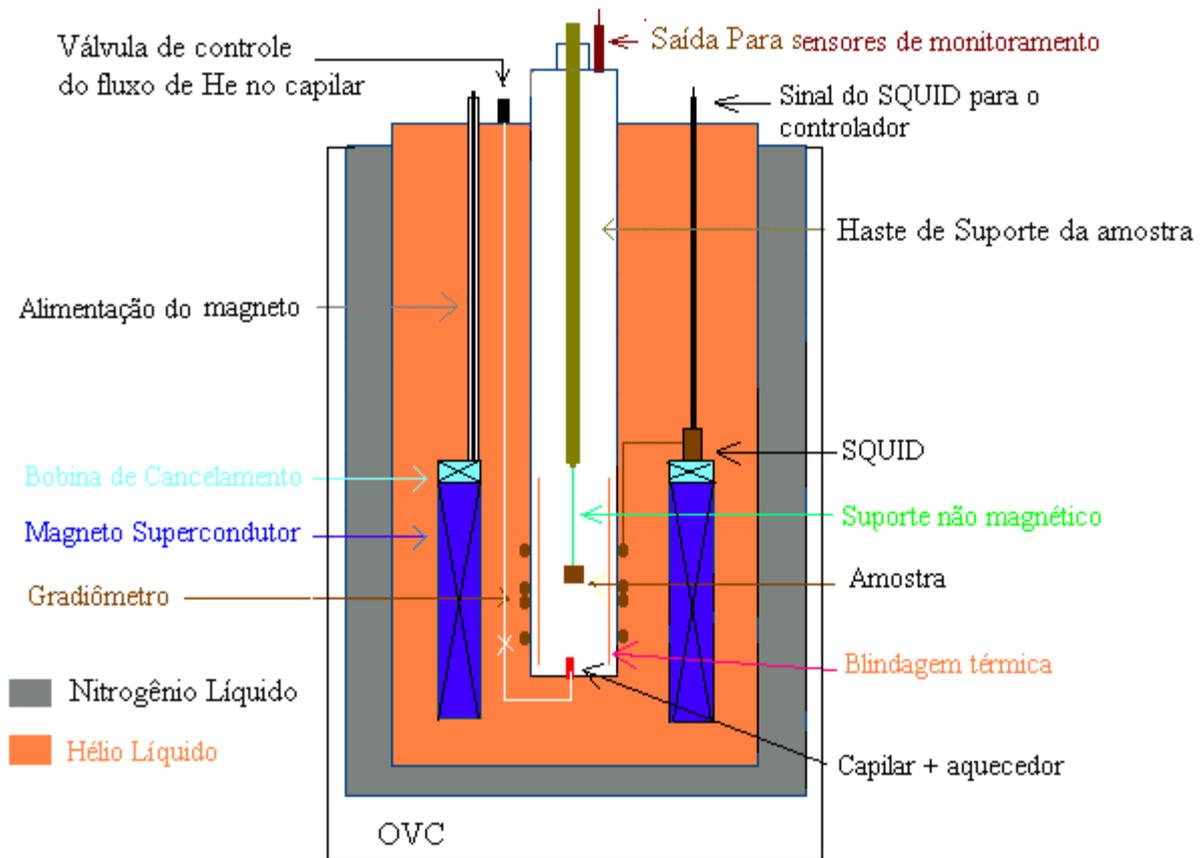


Figura 2.3 – Esquema do magnetômetro SQUID utilizado nos experimentos. O mesmo criostato pode ser usado em medidas de transporte.

2.1.2 – Gradiômetros

Quando se deseja detectar campos magnéticos deve-se ter em mente qual a configuração espacial de campo se deseja medir: seja axial, radial, ou outra forma qualquer. Além disso queremos sempre eliminar ao máximo, variações indesejadas do campo externo, que introduzam ruído. No nosso magnetômetro a medida é feita com um acoplamento indutivo entre a amostra e uma bobina de aquisição. Assim, como sempre podemos construir uma bobina cuja disposição de espiras seja tal que elimine as variações indesejáveis, como veremos adiante, vamos poder detectar apenas aquela configuração de campo que nos interessa. Estas bobinas são comumente chamadas de gradiômetros já que têm como característica serem capazes de detectar gradientes espaciais do campo magnético. O caso mais simples é um gradiômetro de ordem zero formado por uma única espira. Este tipo de gradiômetro detecta qualquer variação do campo magnético, e é muito usado em aplicações onde se opera com baixa intensidade do campo como, por exemplo, em sistemas biológicos.

Na *Fig. 2.4* vemos alguns tipos de gradiômetros capazes de detectar variações do campo axial, radial e planar. O seu funcionamento se baseia na soma da corrente induzida pela variação do campo no interior das espiras. Assim, como algumas espiras estão enroladas em sentidos opostos há na verdade uma subtração de sinais. Como resultado, o sinal resultante vai eliminar ordens superiores da variação do campo, como veremos mais adiante na dedução do sinal em um gradiômetro axial de segunda ordem. Essa propriedade é tratada também como uma filtragem espacial do campo, podendo ser usada no mapeamento do campo magnético em uma região do espaço. Em sistemas mais modernos são usadas técnicas de deposição na confecção de gradiômetros e matrizes de gradiômetros empregados principalmente no mapeamento de campos biológicos. Os gradiômetros usados por nós foram construídos com fio supercondutor. E, considerando um campo inicial nulo, a corrente que flui por qualquer uma das espiras, é função do campo total no seu interior.

No nosso sistema queremos medir a susceptibilidade da amostra quando ela esta submetida a campos de até 8 T. Esse valor elevado do campo nos impede de usar um gradiômetro de ordem zero. A idéia então é usar um gradiômetro de ordem superior. As maiores dificuldades na construção de gradiômetros estão relacionadas com a simetria espacial do mesmo. Defeitos em

sua configuração espacial, como diferenças nas áreas das espiras e mesmo um não alinhamento com o campo externo podem ser fontes de ruídos, e mascarar os resultados. Na sua construção temos ainda que levar em conta o nível de rejeição de ruído almejado. Assim, a utilização de gradiômetros de ordens superiores aumentam essa rejeição, em compensação diminuem a sensibilidade do sistema. Assim, existe um compromisso entre a sensibilidade e o nível de rejeição.

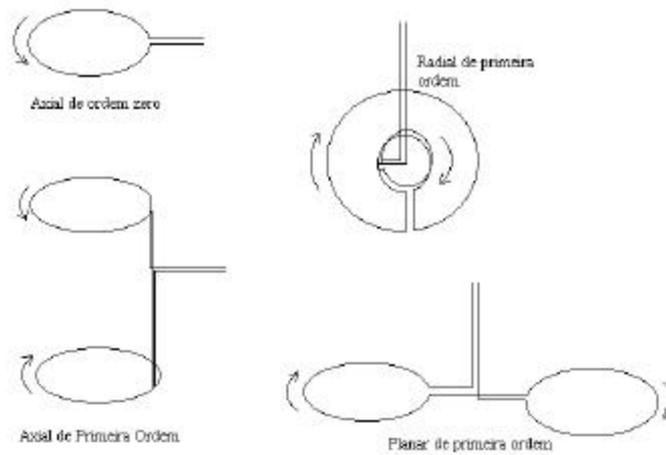


Figura 2.4 – Três configurações de gradiômetros: axial, radial e planar. As setas indicam a direção em que as espiras são enroladas.

O magnetômetro foi desenvolvido para medir-se campos axiais. Isto é, campos paralelos ao eixo do magneto. Portanto usamos um gradiômetro axial de segunda ordem cujo esquema é mostrado na Fig. 2.5. Um gradiômetro axial de segunda ordem possui quatro espiras: duas nas extremidades, a uma certa distância do núcleo, enroladas no sentido antihorário, e duas no centro, enroladas no sentido horário. Se a amostra magnetizada se aproxima de umas destas espiras, o campo local muda, colocando mais linhas de fluxo através da espira. Como o campo dc não muda, toda a variação do fluxo local se deve a magnetização da amostra. Esta variação gera uma corrente que é detectado pelo SQUID.

Na realidade o fluxo total através das espiras do gradiômetro possui três contribuições: a magnetização da amostra, o campo dc e campos espúrios – ruídos. Então a corrente total no gradiômetro é a soma das correntes induzidas pelo fluxo total nas quatro espiras.

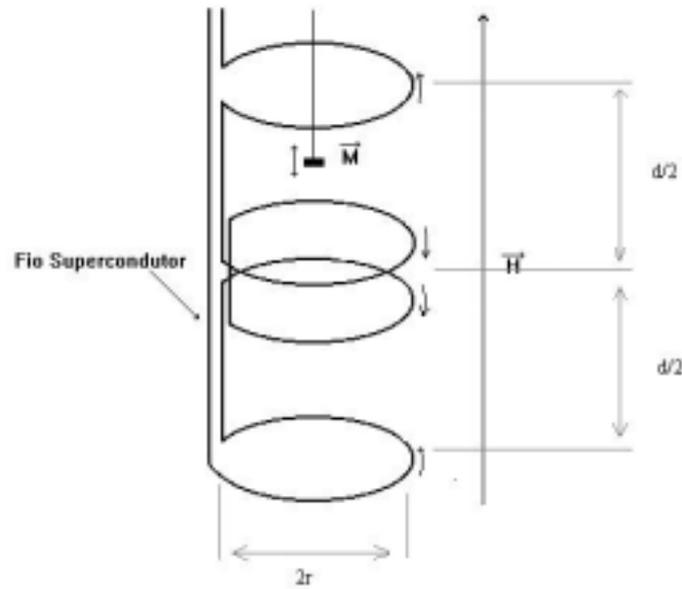


Figura 2.5 – Esquema do gradiômetro axial de segunda ordem utilizado no magnetômetro.

A resposta do gradiômetro de segunda ordem pode ser obtida expandindo o campo $B(z)$ em série de Taylor:

$$B(z) = B(z_0) + \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right) \cdot (z - z_0) + \left(\frac{\partial^2 B}{\partial z^2}\right) \cdot (z - z_0)^2 + (\text{termos de ordem superior}) \quad (2.1)$$

Fazendo o eixo z coincidir com o eixo longitudinal do gradiômetro, e estabelecendo como referência as espiras centrais, em $z_0 = 0$ e desconsiderando os termos de ordens superiores, o campo em uma posição z será:

$$B(z) = B(0) + \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)z + \left(\frac{\partial^2 B}{\partial z^2}\right)z^2 \quad (2.2)$$

A posição relativa de uma espira das extremidades em relação ao centro é $z_1 = d/2$ e a outra esta em $z_2 = -d/2$. Incluímos também uma constante de proporcionalidade, $\pm C$, entre o campo e a corrente, que depende basicamente da área efetiva de cada bobina (por simetria

consideramos a mesma constante para todas as espiras). O sinal de C depende do sentido em que as espiras estão enroladas: negativo para o sentido horário e positivo para o sentido antihorário. Com isso as correntes induzidas nas quatro espiras são:

$$I_0 = -C \cdot B(0) \quad (\text{espiras centrais}); \quad (2.3)$$

$$I_1 = C \cdot \left[B(0) + \left(\frac{\partial B}{\partial z} \right) \cdot \frac{d}{2} + \left(\frac{\partial^2 B}{\partial z^2} \right) \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right] \quad (\text{espira superior}); \quad (2.4)$$

$$I_2 = C \cdot \left[B(0) - \left(\frac{\partial B}{\partial z} \right) \cdot \frac{d}{2} + \left(\frac{\partial^2 B}{\partial z^2} \right) \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right] \quad (\text{espira inferior}); \quad (2.5)$$

Podemos então somar as correntes e obter a corrente total no gradiômetro:

$$I_{total} = 2I_0 + I_1 + I_2 \quad (2.6)$$

$$I_{total} = C \cdot \left(\frac{\partial^2 B}{\partial z^2} \right) \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^2 ; \quad (2.7)$$

Vemos então que a corrente total, I_{total} , é proporcional a segunda derivada do campo - $\partial^2 B / \partial z^2$, isto é, só vão ser detectadas variações de segunda ordem, variações de ordens inferiores serão eliminadas. De forma que o sinal induzido pelo campo dc é nulo. Enquanto que as variações de ordem superior são desprezíveis.

Podemos também encontrar o fluxo através de uma espira, em z_0 , devido a um momento magnético de valor m , numa posição z qualquer no eixo desta espira. No apêndice 2 temos o desenvolvimento completo até chegar a expressão:

$$\varphi(z) = S \frac{\mu_0 m R^2}{2} \frac{1}{\left[R^2 + (z - z_0)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \quad (2.8)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, S representa o sentido em que a espira está enrolada, sendo 1 se a espira estiver enrolada no sentido anti-horário e -1 , no sentido horário, R é o raio da espira, z_0 , a posição do centro da bobina e z a posição da amostra.

Para as quatro espiras do gradiômetro, vamos somar o fluxo induzido, produzido por um momento magnético na posição z , em cada espira. O sinal total é dado por:

$$\phi(z) = \frac{\mu_0 m R^2}{2} \left[\frac{1}{\left[R^2 + \left(z - \frac{d}{2} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{\left[R^2 + \left(z + \frac{d}{2} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} - \frac{2}{\left[R^2 + z^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \right] \quad (2.9)$$

Na *Fig. 2.6* é mostrada uma simulação numérica da equação 2.9 utilizando as dimensões do gradiômetro usado, $d = 1,7$ cm e $r = 3,0$ cm e $m = 1$, em função da sua posição no eixo do gradiômetro.

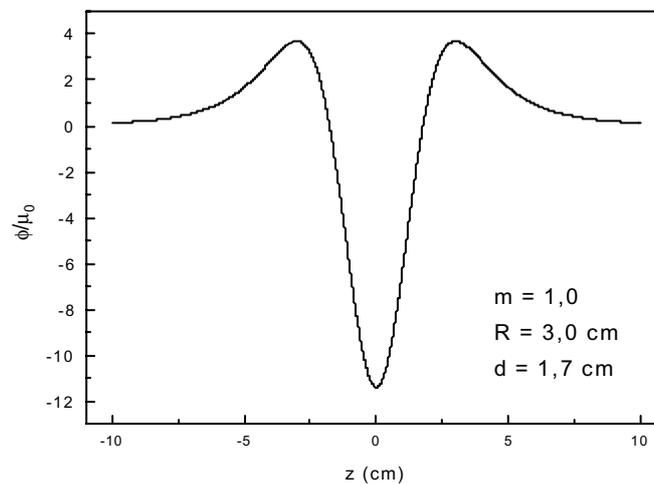


Figura 2.5 – Sinal típico de um gradiômetro de segunda ordem, usando a equação 2.9, para $m = 1$ e a geometria do gradiômetro utilizado no magnetômetro.

2.1.3 – Forma de Medida

A alta sensibilidade do sensor SQUID faz com que exista necessidade de isolá-lo do campo dc aplicado sobre a amostra. O isolamento do sensor é feito de duas formas: (1) a medida é feita de forma indireta empregando-se um transformador de fluxo; (2) o sensor fica interno a uma blindagem supercondutora

O transformador de fluxo é usado basicamente para transferir o fluxo magnético da região da amostra para o interior da blindagem do sensor. Vemos na *Fig. 2.6* um esquema do transformador de fluxo. Ele é formado por uma bobina de aquisição, gradiômetro, e por uma bobina interna a blindagem, onde há um acoplamento indutivo com o sensor. Todo ele é construído com fio supercondutor. Podemos resumir a operação da seguinte forma:

Magnetização da amostra $\xrightarrow{\text{acoplamento indutivo}}$ gradiômetro $\xrightarrow{\text{corrente elétrica}}$ secundário do transformador de fluxo
 fluxo $\xrightarrow{\text{acoplamento indutivo}}$ SQUID $\xrightarrow{\text{corrente elétrica}}$ Controlador do sinal

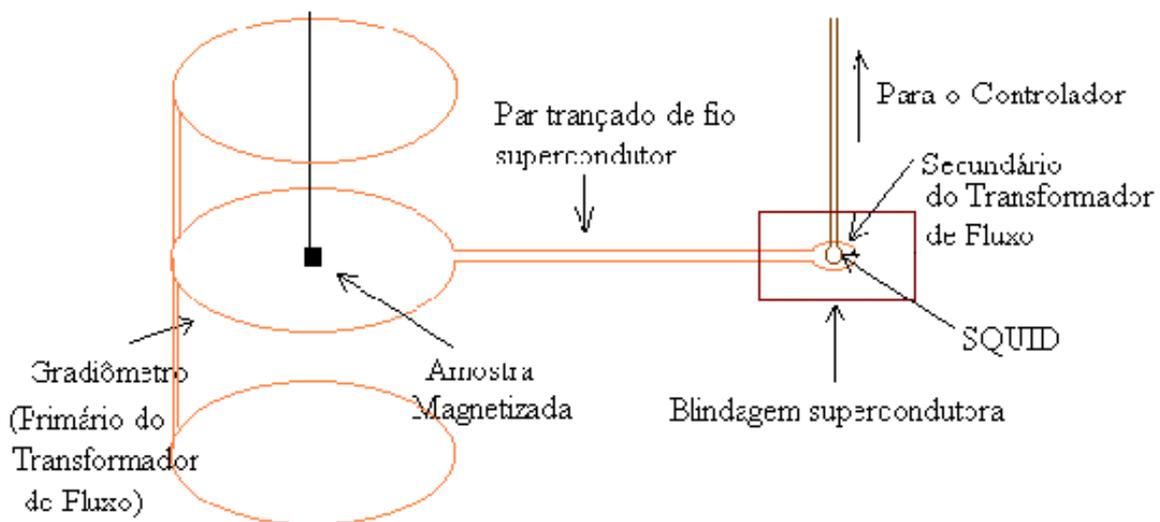


Figura 2.6 – Esquema do transformador de fluxo. Acoplando a magnetização da amostra com o SQUID.

Nos experimentos usamos o método da extração que consiste em fazer a amostra passar através das bobinas do gradiômetro. Com isso o fluxo através do gradiômetro e, conseqüentemente a corrente induzida irá variar na forma da *Fig. 2.5*. Na *Fig. 2.7* vemos duas curvas típicas de uma medida com uma amostra de chumbo. O sinal da magnetização corresponde à diferença entre o máximo e o mínimo do sinal medido pelo controlador do SQUID.

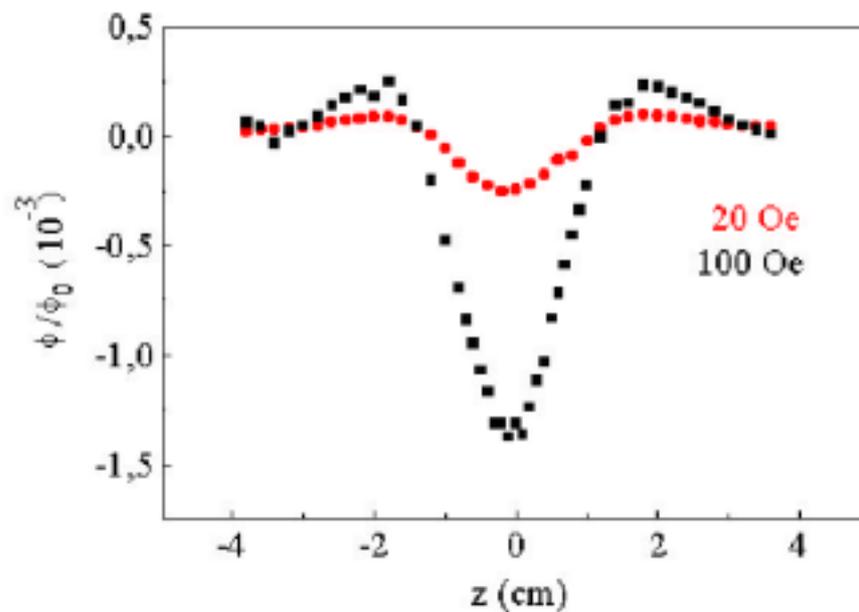


Figura 2.7 – Sinal obtido para uma amostra de chumbo em dois valores de campo.

Para se obter o valor absoluto da magnetização é necessário se fazer uma calibração do magnetômetro. Para tanto foi utilizado o antiferromagneto FeMn. Este composto é comumente usado como padrão de calibração com medidas magnéticas. A susceptibilidade tabelada deste composto vale $\chi = 2,38 \times 10^{-6}$ emu. Na *Fig 2.8* vemos o resultado das medidas usando a amostra padrão. Assim, a partir do ajuste linear obtido nessas medidas obtivemos: $\phi = 0,187H\phi_0$. Como o fluxo total esta relacionado com a magnetização da amostra: $\phi = \chi H$. Substituindo na relação anterior vamos encontrar que $M = 12,72 \times 10^{-6}\phi_0$ emu. Isso significa que para cada ϕ_0 medido pelo magnetômetro corresponderá a $12,72 \times 10^{-6}$ emu.

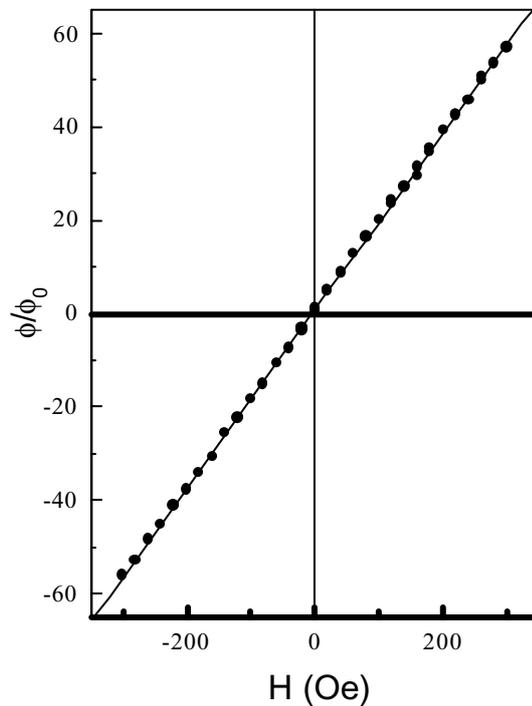


Figura 2.8 – Curva de calibração do magnetômetro.

2.1.4 – Eliminação de Ruídos

Podemos separar os ruídos em três tipos: Magnéticos, Térmicos e Mecânicos. Os ruídos magnéticos podem ter origem tanto fora quanto dentro do magnetômetro. Para isolar os ruídos externos usa-se uma blindagem magnética composta de placas de material com alta permeabilidade. As fontes de ruído magnético interno estão relacionadas com correntes de leitura nos sensores e com o magneto supercondutor. O magneto consiste de um solenóide de fio supercondutor que opera em modo persistente, isto é, carregamos sua bobina com a corrente que desejamos e em seguida desconectamos a fonte do magneto, a corrente fica então aprisionada. A carga do magneto é feita da seguinte forma : uma parte do fio do magneto é aquecido a uma temperatura acima de T_c , e os terminais da fonte ficam conectados nos extremos da região que se torna normal. Isso é semelhante a abrirmos a bobina do magneto e o conectarmos diretamente na fonte. Ainda com o magneto aberto, a fonte varia a corrente aplicada até atingir a corrente

desejada. O aquecedor então é desligado e todo o magneto volta a ser supercondutor, fechando o circuito [3]. Essa operação gera dois ruídos, o gerado pela corrente do aquecedor, e pela variação do campo que é detectado pelo SQUID. A terceira fonte de ruído introduzida pelo magneto é o decaimento natural da corrente na bobina causado por processos como *flux-creep*. Parte do nosso trabalho consistiu na redução desses ruídos através de melhorias físicas no gradiômetro, e da busca de métodos de carga e descarga do magneto que reduzissem esses efeitos.

Outras fontes importantes de ruído são vibrações mecânicas tanto originárias do ambiente quanto causadas pelo movimento de partes internas ao sistema. As vibrações externas são amenizadas com a utilização de amortecedores (caixa de areia e sapatas de borracha) sob o magnetômetro. Os ruídos internos são oriundos basicamente do movimento da amostra e se sua haste de sustentação, devido ao método da extração. O primeiro problema diz respeito ao fato de que a amostra está fixada na extremidade de uma haste que tem apenas um ponto de apoio na saída do criostato, isso faz ela oscilar com a menor vibração da haste, por isso o controle de velocidade da amostra é fundamental. Além disso, a passagem da haste de dentro do criostato para o exterior se dá através de uma janela que tem que ser isolada, devido à baixa pressão no interior da câmara da amostra. O atrito entre o *o-ring* de vedação e a haste gera bastante ruído. Esse ruído diminuiu sensivelmente quando começamos a usar um sistema de acionamento pneumático como o mostrado na *Fig. 2.9*. O coração desse sistema é um conjunto de acionador pneumático operando em *tandem* com um freio a óleo chamado *hidro-check*. Esse conjunto permite que se controle a velocidade da haste minimizando em muito as vibrações. Com a construção desse sistema conseguimos atingir campos de até 1,0 T.

O sistema mostrado na *Fig. 2.9* é composto de um compressor que gera uma pressão de 40 psi, essa pressão é mantida constante em todo o sistema por um reservatório com o volume muito maior que as demais partes, e é controlada por um pressostato que desliga o compressor quando a pressão atinge o valor desejado e o aciona caso ela caia abaixo de um valor de tolerância. São utilizados também filtros de ar, válvula de controle de pressão e um lubrificante para as peças mecânicas. O acionador pneumático é internamente composto por um pistão que se movimenta entre duas câmaras aplicando-se pressão a uma e esvaziando a outra. Esse procedimento é controlado por uma válvula solenóide de duas vias, acionada por um acionador eletrônico controlado por computador. O *Hidro-check* é composto também por duas câmaras

com e um pistão. A velocidade é regulada por uma válvula que controla o fluxo de óleo entre as câmaras.

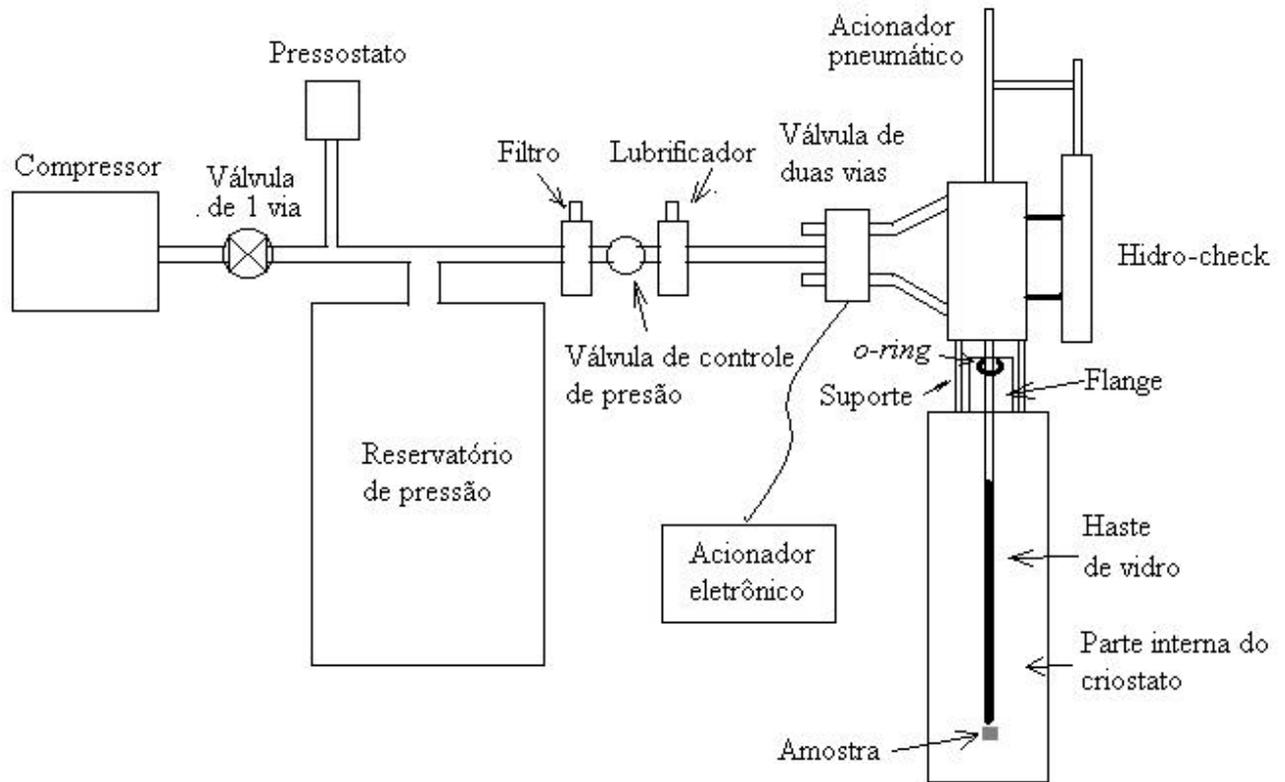


Figura 2.9 – Esquema do sistema de acionamento pneumático utilizado no movimento da amostra no método da extração.

2.2 – Criostato de ^3He

Experimentos em baixa temperatura envolvem vários problemas inerentes a faixa de temperatura que se deseja atingir. Assim, para cada faixa utiliza-se um sistema diferente. O criostato utilizado com o SQUID descrito na seção anterior chega no máximo a $T = 1,5\text{K}$. Porém, o controle de temperatura fica bastante prejudicado já abaixo de $4,2\text{ K}$ devido à mudança de fase do He. Essa transição faz com que parte da energia fornecida pelo aquecedor seja usada no processo de evaporação do líquido que eventualmente se acumula na região da amostra, de modo que quando todo esse líquido evapora, há uma grande oscilação na temperatura até que o sistema de controle volte a estabilizá-la. A segunda temperatura crítica é o ponto λ do He, quando ele sofre uma transição para superfluido e passa a ter viscosidade nula. Nessa região também o calor específico muda e fica impossível regular a temperatura.

Uma das formas de se atingir temperaturas inferiores à 1K é com a utilização de um criostato de ^3He , que diferentemente do ^4He não sofre transição para superfluido, e com isso pode atingir temperaturas muito menores. Na *Fig.2.10* vemos um esquema do *inset* de ^3He usado nos experimentos de medidas de transporte abaixo de 1K . Todo esse sistema fica interno a um criostato de ^4He . O resfriamento é feito condensando ^3He líquido no pote de ^3He , seguido por um bombeamento do vapor de hélio dessa região que evapora o líquido. Quando todo o líquido tiver evaporado deve-se repetir o processo. Assim, podemos resumir seu funcionamento da seguinte forma: Bombeando o pote de 1K o ^4He evapora, resfriando essa região a temperatura da ordem de 1K . Com isso o ^3He em contato térmico com o pote de 1K , condensa e se acumula no pote de ^3He . Após a condensação do ^3He resfriamos o absorvedor (*Sorb*), que consiste de uma bomba de carvão em contato térmico com o LHe4 do banho. Essa bomba absorve o ^3He gás, diminuindo a pressão de vapor no pote de ^3He , fazendo o LHe3 evaporar. Nesse processo, a evaporação do ^3He resfria o suporte da amostra que está em contato com o pote de LHe3. Essa é uma operação de um único passo já que, na medida que todo o ^3He evapora, a amostra começa a aquecer novamente. Para continuar o processo é necessário esfriar novamente o pote de 1K e condensar o ^3He , aquecendo o absorvedor para que esse libere o ^3He gasoso. A menor temperatura atingida pelo sistema e o

tempo que ele permanece frio depende do controle da entrada de calor principalmente através do pote de 1K. No sistema usado mantemos uma temperatura de 260 mK por mais de 18 hs.

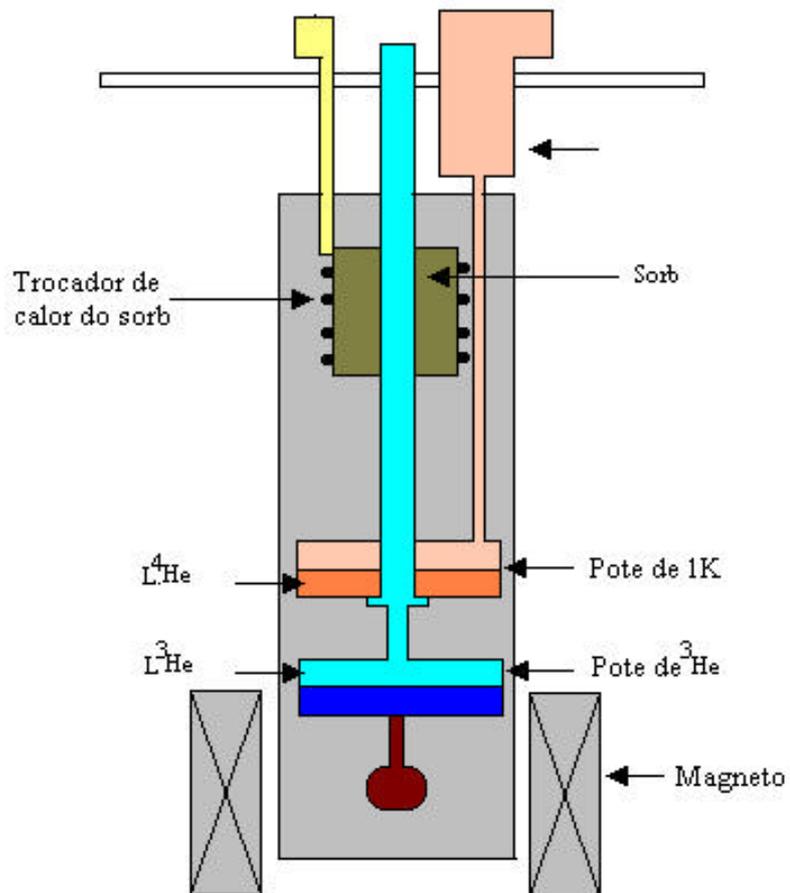


Figura 2.10 – Esquema do criostato de ^3He usado nos experimentos de ultra-baixas temperaturas. Chegando a $T = 260 \text{ mK}$.

2.3 – Medidas de Microondas

Nas medidas de transporte de usa-se o método convencional das quatro pontas que elimina a resistência de contato dos terminais. Porém em medidas que envolvem correntes alternadas com frequências até 10 MHz, vamos ter complicações geradas por efeitos capacitivos e indutivos. Em frequências ainda mais elevadas onde o comprimento de onda do sinal fica da ordem dos cabos usados nos experimentos, além de todos esses problemas teremos uma complicação a mais, relacionada com reflexões do sinal e casamento de impedâncias entre as diversas partes da linha de transmissão.

As medidas de magneto-impedância na faixa de microondas foram feitas utilizando um guia de onda como o mostrado na *Fig. 2.11* onde a amostra foi acoplada a uma peça que servia de guia de onda conjuntamente com uma placa de cobre que serve como plano de terra. Entre as duas existe um dielétrico com $\epsilon = 10$ como a região por onde passa a microonda. Esse conjunto forma um dispositivo comumente chamado de “*micro-strip*”. Essa configuração foi escolhida por ser mais versátil para o sistema experimental usado. Outra configuração importante consiste em deixar a amostra entre duas placas de cobre como planos de terra. Uma análise detalhada sobre esses dispositivos pode ser encontrada na literatura [4].

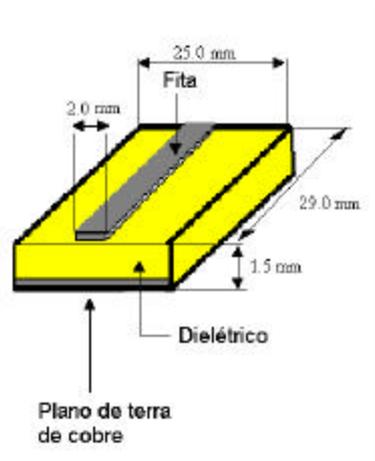


Figura 2.11 – Esquema do guia de onda usado nos experimentos de microondas.

Na *Fig. 2.12* temos o diagrama em blocos do experimento de magneto-impedância em microondas na temperatura ambiente. Foi utilizado um gerador de microondas que fornecia o sinal. A leitura da impedância foi feita através de um analisador de rede que mede tanto a parte real quanto a imaginária do coeficiente de reflexão, Γ , com o qual, através de uma carta de Smith podemos encontrar as duas componentes de Z . No apêndice 2 temos uma descrição detalhada do diagrama de Smith e como se obter Z a partir de Γ [5]. Essas grandezas foram medidas com o auxílio de um voltímetro acoplado ao analisador. O sistema permite medir tanto no modo de reflexão quanto no de transmissão, que tem como vantagem a minimização de efeitos de reflexão devido a contatos e descasamentos de impedâncias. Todo o aparato foi automatizado com o auxílio de placas GPIB e um computador PC.

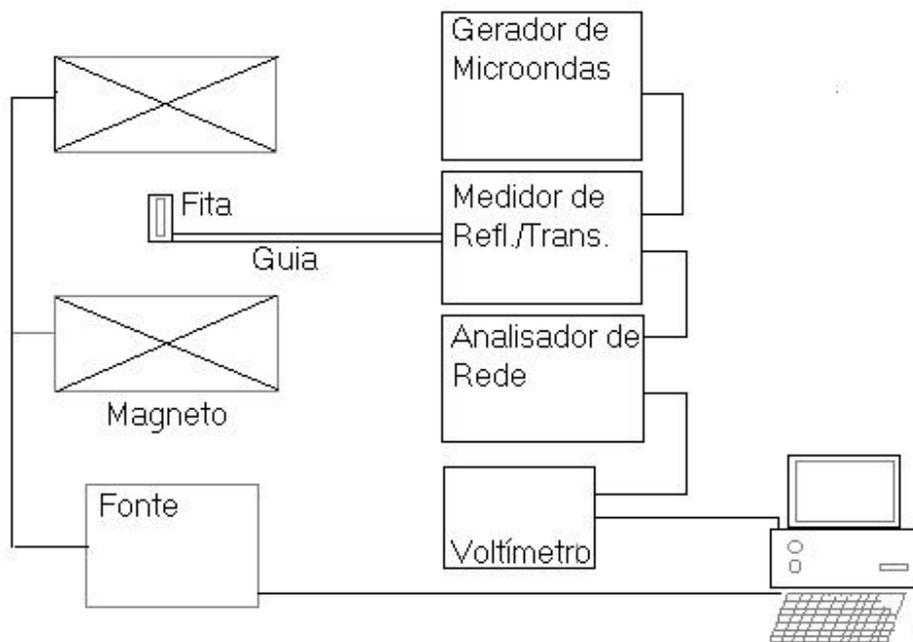


Figura 2.12 – Diagrama em blocos do experimento de magneto-impedância na faixa de microondas.

Capítulo 3 - Propriedades Magnéticas de Manganitas

3.1 - Introdução

Óxidos de manganês que apresentam estrutura tipo perovskita na forma $R_{(1-x)}A_{(x)}MnO_3$, onde R é um íon de terra rara (Y,La,Pr,Nd) e A um cátion bivalente (Ca,Sr,Ba,Pb), têm atraído grande interesse científico e tecnológico. Pode-se descrever esse tipo de material como uma solução sólida, composta de $RMnO_3$ e $AMnO_3$ sendo os dois tipos, quando isolados, isolantes e antiferromagnetos, porém quando a mistura tem aproximadamente 30% de $AMnO_3$, o composto se torna condutor e ferromagnético. A principal característica desses materiais, conhecidos como *manganitas* é a grande interação que existe entre as propriedades estruturais, de transporte e magnéticas, de modo que se apresentam vários de fenômenos físicos de grande interesse, como: Transição metal-isolante em sua resistividade com um pico próximo a temperatura de Curie; Ordenamento de cargas e mistura de fases magnéticas. Nesse capítulo faremos uma breve revisão sobre esses materiais e suas propriedades. Também apresentaremos resultados e análises de medidas realizadas em amostras dopadas com diferentes composições nas formas filme e espessas. Essas medidas têm como objetivo estudar a dependência das propriedades magnéticas e de transporte com a composição nesses materiais. Foi dada maior ênfase a amostras dopadas com Ho que apresentaram um mínimo na resistividade em função da temperatura, não observado nas outras amostras. Foram feitos também estudos de relaxação da resistividade e levantados diagramas de fase que mostram comportamentos magnéticos explicados pela coexistência de fases magnéticas nesses materiais.

3.2- Revisão

3.2.1 – Revisão histórica

Jonker e Van Santen [6-7] em 1950, foram os primeiros a sintetizar por calcinação e maceração - técnicas de ceramização, e caracterizar compostos policristalinos de óxido de manganês na forma $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ dopados com cátions bivalentes Ca, Sr e Ba. Estes compostos apresentam estrutura tipo perovskita (estrutura encontrada no composto CaTiO_3) onde os íons de manganês se posicionam nos vértices de uma subestrutura cúbica tendo íons de oxigênio entre eles, no centro dessa subestrutura temos um íon de La, *Fig. 1*. Eles observaram que as propriedades magnéticas das amostras variavam com sua composição, e que entre 25 e 40% de dopante as amostras apresentavam ferromagnetismo com todos os elétrons $3d$ contribuindo para a magnetização de saturação. A introdução de cátions bivalentes faz com que alguns íons de manganês fiquem com 3 elétrons na camada $3d$, com isso teremos além de Mn^{3+} , Mn^{4+} na mesma concentração dos dopantes. A coexistência de dois tipos de íons de manganês é chamada de valência mista. Já nesse trabalho foi sugerido que o comportamento magnético desses óxidos se devia a uma interação indireta entre íons de manganês via íon de oxigênio, e que a forma dessa interação dependia da valência dos íons envolvidos. As propriedades ferromagnéticas foram atribuídas a forte interação positiva (ferro) entre $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ com uma fraca (também ferro) interação $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$. Além das interações ferromagnéticas, existe uma interação negativa (antiferro) oriunda de interação tipo supertroca (*superexchange*) entre $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$. Esta foi a primeira observação de interação indireta positiva (ferromagnetismo). Nas medidas de resistividade eles encontraram um comportamento atípico com a temperatura: as curvas apresentaram um máximo numa temperatura (T_p) próxima a temperatura de Curie, T_c . Posteriormente foi identificado que em T_p ocorre uma transição metal-isolante.

J. Volger [8] realizou uma análise detalhada das características de transporte nesses compostos, e os identificou como sendo semicondutores ferromagnéticos. Medidas do calor específico mostraram um comportamento característico de ferromagneto próximo a temperatura de Curie, T_C . Foi observado também que o coeficiente de temperatura da resistividade nesses materiais é positivo na região ferromagnética e negativo na região paramagnética. Verificou-se que a magnetoresistência

não depende da direção relativa entre a corrente dc e o campo magnético externo. As medidas com corrente ac mostraram uma dependência com a frequência. Os resultados apresentados também demonstraram um mínimo na resistência em temperaturas inferiores à 30K, porém o mínimo desaparece com a aplicação de campos superiores a 1000 Oe.

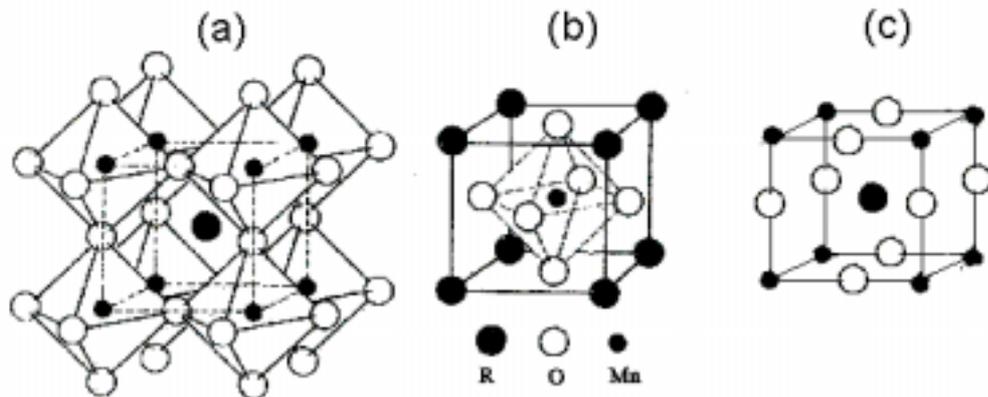


Figura 3.1 - Estrutura tipo perovskita característica das manganitas. Na figura (c) temos o romboedro com os íons de Mn nos vértices, o de La no centro e os íons de O entre os de Mn em planos alternados.

Até o trabalho de Jonker e Van Santen acreditava-se que o ferromagnetismo estaria sempre associado aos elétrons de condução e que nunca poderia ocorrer sem os mesmos. Já no ano seguinte, Zener demonstrou a possibilidade de uma interação indireta dar origem ao ferromagnetismo e, além disso, mostrou a relação deste com a condutividade elétrica [9]. A teoria de Zener se baseia na difusão de elétrons entre os íons de manganês via íon de oxigênio intermediador. Essa difusão ocorre devido à diferença entre as valências dos íons de Mn, de forma que o composto não dopado, onde só temos a presença de Mn^{3+} , é um isolante. Com a introdução do dopante e conseqüentemente, de íons Mn^{4+} teremos duas configurações para a ligação Mn-O-Mn:

$$\Psi_1 = Mn^{3+}-O-Mn^{4+} \quad (3.1)$$

$$\Psi_2 = Mn^{4+}-O-Mn^{3+} \quad (3.2)$$

Zener demonstrou que só haverá saltos entre as configurações 3.1 e 3.2 se os spins das camadas d dos dois manganeses estiverem alinhados. Este salto ocorre simultaneamente entre um elétron do Mn^{3+} para o oxigênio e um do oxigênio para o Mn^{4+} , por isso chamamos de interação dupla-troca (*double-exchange*). Assim, podemos ver que existe uma forte interação entre a condutividade elétrica e a configuração magnética do sistema. A diferença básica entre a supertroca e a duplatroca reside no fato de que na supertroca apenas os estados excitados são degenerados, enquanto que na dupla-troca os dois estados fundamentais são degenerados, de forma que há uma mobilidade espacial de carga. Além disso, a dupla-troca favorece o ferromagnetismo, enquanto que a supertroca favorece o antiferromagnetismo. Usando esses conceitos, partindo da difusão eletrônica entre os íons de manganês, chega-se a uma relação entre a condutividade elétrica e a temperatura de Curie:

$$\sigma = \frac{xe^2}{ah} \left(\frac{T}{T_C} \right) \quad (3.3)$$

Onde, x corresponde a concentração de Mn^{4+} , a é o parâmetro de rede, h a constante de Planck, T a temperatura e e a carga do elétron.

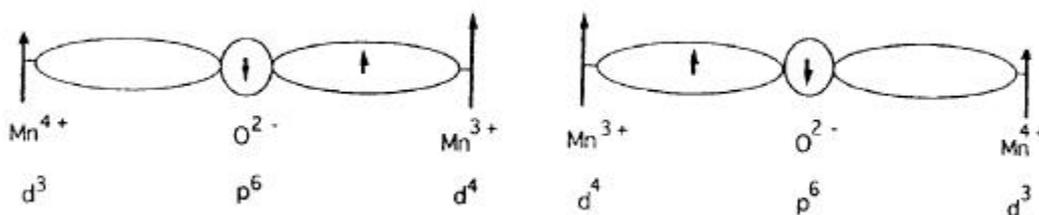


Figura 3.2 - Diagrama mostrando o mecanismo da dupla troca, com as duas configurações possíveis. Essas duas configurações são degeneradas caso os spins estejam alinhados.

A dupla troca esta fundamentalmente baseada na superposição entre os orbitais atômicos com obediência das regras de Hund e na suposição que o elétron conserva sua configuração de spin quando salta entre dois orbitais. Como o Mn^{3+} e o Mn^{4+} têm configurações $3d^4$ e $3d^3$,

respectivamente, o orbital d estará menos da metade preenchido nos dois casos. Já o O^{2-} tem configuração $2p^4$, com dois orbitais e apenas um elétron. Na *Fig. 3.2* temos um esquema das duas configurações possíveis representados em 3.1 e 3.2. Nele os orbitais d dos íons de Mn acoplam com o orbital p do O que possui apenas um elétron. Assim, um dos elétrons do Mn^{3+} acopla antiparalelamente com o elétron no orbital p , devido a regra de Hund para que esse elétron salte para o orbital d do outro Mn é necessário que o momento de spin deste segundo Mn esteja alinhado com o primeiro. Com isso vemos que é o alinhamento ferromagnético que torna as duas configurações degeneradas fazendo com que o elétron de um Mn possa saltar para o Mn vizinho. A difusão eletrônica entre os íons de manganês depende das características da ligação. Assim Anderson e Hasegawa [10] generalizaram a dupla-troca considerando spins não alinhados, calculando a integral de transferência:

$$t = t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.4)$$

O termo t_0 corresponde a parte espacial da função de onda e o termo $\cos(\theta/2)$ a parte de spin, θ corresponde ao ângulo entre os dois spins. A dependência angular é diferente no caso da super-exchange ($\cos(\theta)$). A integral de troca fornece a probabilidade do elétron saltar entre os íons de manganês e, portanto, esta relacionada com a mobilidade eletrônica. Numa formulação mais completa o Hamiltoniano da dupla troca é dado por:

$$H = \sum_{(ij)} t_{ij} \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) c_i^* c_j - J_H \sum_i S_i \cdot S_i \quad (3.5)$$

Onde o somatório é feito sobre todos os sítios com dois íons Mn_i^{3+} e Mn_j^{4+} , c_i^* e c_j correspondem aos operadores criação e aniquilação nos sítios i e j respectivamente. J_H corresponde à energia de troca entre cada um dos “caroços” dos dois íons, $S_1 = S_2 = 3/2$ e o spin do elétron móvel $s = 1/2$.

Wollan e Koehler [11] realizaram medidas de difração de nêutrons em manganitas dopadas com Ca e verificaram três regiões com estruturas magnéticas distintas e dependentes da concentração do dopante:

- (a) Para $x > 0.5$ observa-se a existência de vários tipos de antiferromagnetismo;

- (b) Para $0 < x < 0.25$ e $0.4 < x < 0.5$ há coexistência de ferromagnetismo e antiferromagnetismo e;
- (c) Para $0.25 < x < 0.4$ é observado apenas ferromagnetismo puro.

Para concentração zero de Mn^{4+} foi observado que $J > 0$ dentro dos planos contendo íons de manganês intermediados por íons de oxigênio, com interação negativa entre esses planos. Esses planos podem ser melhor visualizados na *Fig.3.1(c)*. Em concentrações superiores a 50% de Mn^{4+} foram observados vários tipos de antiferromagnetismo. Na *Fig.3.3* temos as várias configurações magnéticas observadas. Uma contribuição importante desse trabalho foi à observação de um padrão de difração que apresentava contribuições tanto ferro quanto antiferromagnéticas. Duas possibilidades foram levantadas para esse comportamento peculiar: (a) Oriundo de ferrimagnetismo ou (b) Resultante de uma mistura de regiões ou domínios que apresentavam ferromagnetismo e outros antiferromagnetismo. Porém medidas realizadas com a aplicação de um campo magnético externo favoreceram o cenário de mistura de fases magnéticas. Essa constatação vem sendo amplamente explorada, como veremos adiante. Da configuração magnética obtida pelo espalhamento de nêutrons para o caso $LaMnO_3$ puro, conclui-se que o tipo de interação dependia da distância relativa entre os íons de manganês. Foi demonstrado por Goodnough [12], que os íons de Mn^{3+} estão associados a quatro orbitais híbridos planares formando lóbulos que se sobrepõem aos orbitais p de quatro dos seis íons de oxigênio circundantes. Isso faz com que a distância $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ fique menor favorecendo o antiferromagnetismo. Esse efeito explicaria o fato de termos camadas ferromagnéticas com uma interação antiferro entre essas camadas. Devido à forma de hibridização diferente nas ligações Mn-O, que depende da valência do Mn como explicado logo mais, verifica-se que a presença de 2 íons de Mn^{4+} por célula romboédrica, que corresponde a uma concentração de 30%, visto que cada célula tem 6 íons, é suficiente para se ter uma fase ferromagnética estável. Essa fase é originária da forte interação positiva (dupla-troca) $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$.

Goodnough [12] analisou a dependência do tipo de ligação entre os átomos e o seu comportamento magnético. Ele considerou a forma de hibridização dsp^2 para o Mn^{3+} que forma ligações coplanares com apenas quatro oxigênios vizinhos e d^2sp^3 para o Mn^{4+} que forma um octaedro fazendo ligações com todos os seis oxigênios vizinhos. Interações indiretas como *superexchange* dependem fortemente do caráter iônico da ligação, quanto menos iônico maior será o acoplamento antiferromagnético. Esta interação indireta depende da sobreposição de orbitais eletrônicos, e conseqüentemente ao compartilhamento de elétrons entre o cátion e o anion. No caso

da ligação Mn-O o orbital p do oxigênio tem dois elétrons com spins em direções contrárias que poderiam ser encontrados com igual probabilidade no orbital d do manganês. Porém devido à regra de Hund, e como os orbitais do manganês estão menos que a metade preenchida, há uma probabilidade maior de que o elétron do orbital p , com spin paralelo aos spins do manganês seja encontrado no orbital d , do que o outro elétron com spin contrário. Tendo em vista que apenas um elétron é envolvido neste tipo de ligação, Goodenough denominou-a de ligação semicovalente.

	Célula Magnética	Íons por célula unitária				
		Mn ³⁺ 8	6	4	2	0
		Mn ⁴⁺ 0	2	4	6	8
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

Figura 3.3 – Esquema das estruturas magnéticas encontradas por difração de nêutrons [11]. Na figura é indicado o sinal da interação para diversas concentrações de Mn³⁺ e Mn⁴⁺ por célula unitária.

Como demonstrado por Zener, o compartilhamento desse elétron entre os íons depende do estado magnético no material. Sendo assim, a ligação semicovalente só ocorre abaixo da temperatura de Curie, na fase ferromagnética, enquanto que acima de T_C , na fase paramagnética,

temos uma ligação covalente. Desta forma, pode-se encontrar três tipos de ligações nesses materiais com valência mista: (a) Covalente que ocorre quando um orbital vazio do manganês aponta na direção do oxigênio. Neste caso, tem-se uma aproximação maior entre os dois íons e a interação será tipo *superexchange* (antiferromagnética). Esta interação ocorre entre íons de mesma valência. (b) Semicovalente, onde um elétron é compartilhado entre os orbitais e há um maior afastamento entre os íons favorecendo a interação de dupla-troca que só pode ocorrer entre íons de valências diferentes e, finalmente, (c) Iônica, onde o orbital vazio do Mn^{3+} aponta em uma direção ortogonal ao oxigênio. Este tipo de ligação só ocorre entre íons Mn^{3+} e não favorece nenhuma interação magnética.

De Gennes [13] mostrou que a configuração magnética estável numa situação de baixa dopagem corresponde a um estado AB (*Fig. 3.3 canted*). Ele calculou que o ângulo entre as direções das magnetizações entre planos adjacentes depende da concentração do dopante. De Gennes introduziu ainda o conceito de polaron magnético, onde os elétrons não estão totalmente móveis, mas ficam localizados nas vizinhanças do cátion bivalente, produzindo uma distorção no ferromagnetismo local, que se propaga quando este elétron difunde pelo material.

Após esses trabalhos, o estudo de manganitas dopadas ficou praticamente esquecido até a descoberta da magnetoresistência-gigante [14] quando houve um ressurgimento do interesse de materiais que apresentam forte interação entre propriedades magnéticas e de transporte.

Von Helmholt [15] em 1993, sintetizou pela primeira vez filmes epitaxiais de manganitas dopadas com Ba utilizando a técnica de deposição a laser (Pused Laser Deposition - PLD). As medidas da magnetoresistência (*MR*) demonstraram uma variação de até 60%, muito maior que os 40% observados em multicamadas Cu/Co [16] e os 11% encontrados em Co diluído em Cu [17]. Além disso, observou-se que a *MR* nesses compostos possui uma origem totalmente distinta da comumente estudada.

Cabe aqui um adendo. Qualquer material condutor pode apresentar magnetoresistência quando submetido a um campo. Esta magnetoresistência pode ser transversal (magnetoresistência transversal) ou longitudinal (magnetoresistência longitudinal). Esse fenômeno está ligado a força de Lorentz que o elétron sente movendo-se em um campo magnético, essa força causa uma mudança no caminho da corrente elétrica dentro do material, modificando sua resistividade. Porém essa magnetoresistência só é significativa em altos valores de campo [18]. Já sistemas que misturam

regiões ferromagnéticas com regiões não magnéticas (materiais granulares), ou ainda regiões com magnetizações em direções diferentes (multicamadas), apresentam magnetoresistência devido ao espalhamento eletrônico na fronteira dessas regiões. Esses espalhamentos estão associados à energia de alinhamento do spin eletrônico com a direção da magnetização local. Nesses materiais pode-se atingir valores da *MR* bem maiores que 50%. Nas manganitas, cuja magnetoresistência esta associada ao aumento da integral de transferência, *t*, com o alinhamento dos spins a *MR* pode atingir valores da ordem de 1000000%, por isso convencionou-se chamar esse fenômeno de magnetoresistência colossal (*CMR-Colossal Magneto-resistance*). Atualmente já existem trabalhos estudando magnetoresistência em heteroestruturas de multicamadas com manganitas [19], atingindo-se valores de 30% para a magnetoresistência, porém aí a manganita entra como uma das camadas ferro.

3.2.2 – Técnicas de Preparação

Atualmente as manganitas podem ser produzidas de várias formas, e por técnicas diferentes, dentre as quais podemos citar:

Ceramização: São produzidas amostras policristalinas a partir de reação do estado sólido de precursores. Os precursores comumente usados são carbonatos e oxalatos tais como MnCO_3 , CaCO_3 e $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esses materiais são calcinados e prensados tomando-se sempre o cuidado de manter a estequiometria do oxigênio que pode alterar em muito suas propriedades magnéticas [20].

Cristalinização: Cristais podem ser obtidos a partir de uma zona de plasma obtido por aquecimento por infravermelho. Onde a fonte de calor é focalizada em uma região de um disco de cerâmica, criando o plasma. Enquanto o disco vai descendo lentamente é formado um cristal [21].

Deposição: O método mais usado na produção de filmes de manganitas com alta qualidade é a deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* - PLD). Tipicamente, um excimer laser operando na faixa do ultra-violeta ($\lambda=248\text{nm}$) com KrF é focalizado sobre um alvo cerâmico na composição estequiométrica requerida. Também pode ser usado um laser de Nd: YAG. A energia do pulso gira em torno de $2\text{J}/\text{cm}^2$, criando um plasma que emerge da superfície do alvo. O substrato é colocado acima desse plasma de forma que o filme vai sendo depositado sobre ele. Na *Fig. 3.4* vemos um esquema desse tipo de fabricação. Nesse processo são aplicadas pressões entre 10 e 50 Pa

e o substrato pode ser de MgO , LaAlO_3 ou SrTiO_3 aquecidos a temperaturas entre 600 e 800°C . Com isso pode-se obter amostras com muito boa orientação cristalina. Os principais problemas envolvidos são a formação de glóbulos expelidos pelo alvo. Esse problema pode ser resolvido movendo ou rotacionando o substrato, de modo que todo o filme seja depositado uniformemente sobre sua superfície. Na produção de filmes, pode-se ainda usar a técnica de sputtering que consiste em bombardear o alvo cerâmico com um gás ionizado. Os íons arrancam partículas do alvo que são depositadas no substrato. É usada ainda eletrodeposição, onde podem ser crescidos filmes de LaMnO_3 sobre SrTiO_3 . Os melhores filmes de manganitas foram obtidos com MBE. Outros métodos de preparação de filmes são pirolise com spray e cobertura com sol-gel. Muitos tipos filmes com composições diferentes podem ser produzidos por esses métodos. Uma série de referências pode ser encontrada no trabalho de revisão de Coey [22].

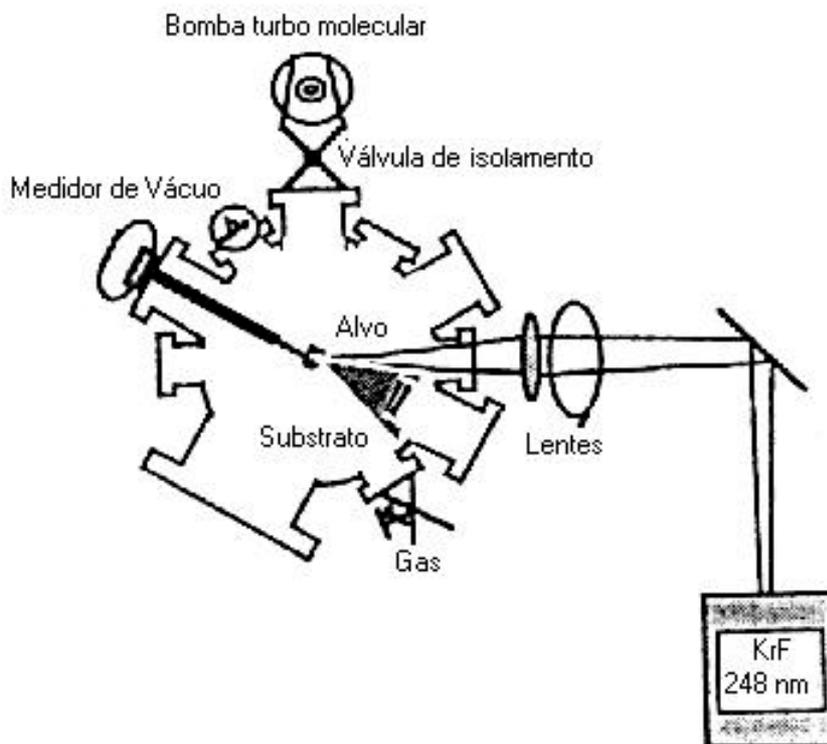


Figura 3.4 – Esquema do método de deposição por laser pulsado usado na produção de filmes de manganitas.

3.2.3 – Amostras utilizadas no presente trabalho

As amostras foram preparadas a partir de reação do estado sólido com uma mistura estequiométrica de La_2O_3 , ACO_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$ ou Ce) e MnO_2 . Para a amostra dopada com Ho acrescentou-se também Ho_2O_3 , com graus de pureza superiores a 99,99%. Os óxidos foram misturados por algumas horas em acetona e posteriormente calcinados a 1050°C durante 24h. O pó resultante foi macerado e novamente calcinado em 1050°C por mais 24h. O material foi resfriado rapidamente até 1000°C e então resfriado rapidamente em nitrogênio líquido. O processo de resfriamento ultra-rápido com nitrogênio líquido é essencial para se obter uma única fase o que foi confirmado através de análises com raios-X. Neste processo obtém-se amostras espessas policristalinas. A partir dessas amostras foram crescidos filmes por deposição por laser pulsado (PLD), em um substrato de LaAlO_3 , cujas características são mostradas na *Tabela 3.1*. O substrato foi mantido a 760°C em uma pressão de 400mTorr ou 200mTorr de oxigênio. Difração de raios-X demonstraram uma boa orientação cristalográfica com a direção (110) perpendicular ao plano do filme. Na *Fig. 3.5* temos o ϕ -scan de raio-X dos planos (10-1). Os picos estreitos a cada 90° mostram a boa orientação dos planos cristalinos [29].

Composição:	LaAlO_3
Estrutura:	Romboédrica $a = 0,5377 \text{ nm}$
Densidade:	$6,51 \text{ g/cm}^3$
Ponto de Liquefação:	2180° C
Expansão Térmica:	10^{-5} K^{-1}
Constante Dielétrica Relativa:	~ 24

Tabela 3.1 - Características do substrato utilizado no crescimento dos filmes de manganita estudados.

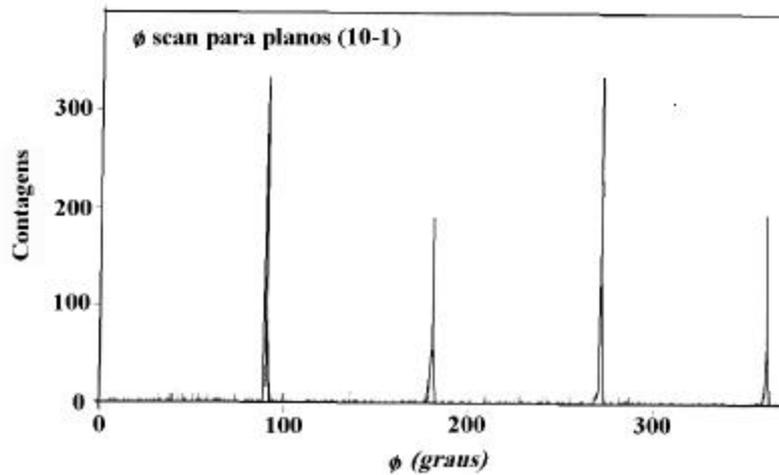


Figura 3.5 - Espectro de raios-X da amostra dopada com Ho. Mostrando a boa orientação da mesma .

A Tabela 3.2 mostra as características das amostras estudadas. Todas as amostras utilizadas por nós foram crescidas no *Tata Institute of Technology – Índia* pelo grupo do Prof. A.K. Nigam.

Amostra	Composição	Tipo	Pressão de O ₂
F-Sr	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	Filme	200 mTorr
F-Ca200	La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	Filme	200 mTorr
F-Ca400	La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	Filme	400 mTorr
E-Ca	La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	Espessa	200 mTorr
F-Ce	La _{0.7} Ce _{0.3} MnO ₃	Filme	200 mTorr
F-Ho	La _{0.55} Ho _{0.15} Sr _{0.3} MnO ₃	Filme	200 mTorr

Tabela 3.2 – Amostras usadas nos experimentos. Os filmes foram crescidos por PLD e possuem 200 nm de espessura.

Vários trabalhos demonstram valores diferentes de T_c ou mesmo de T_p para materiais com a mesma composição. Estas discrepâncias vêm principalmente das diferenças estequiométricas nas amostras que podem originar-se no modo como as mesmas foram sintetizadas. Um outro fator que altera em muito as propriedades desses materiais é a quantidade de oxigênio, que pode ser controlada pela pressão de O_2 aplicada durante a sinterização ou recozimento (tratamento térmico) da amostra. Em função disso pode-se ter uma composição da forma $LaMnO_{3+\delta}$ onde δ pode ser positivo ou negativo. Como exemplo, o mesmo $LaMnO_{3+\delta}$ pode ser ferromagnético quando calcinado em atmosfera com oxigênio e antiferromagnético quando calcinado em atmosfera de nitrogênio. O excesso de oxigênio introduz vacâncias na estrutura cristalina. Uma das formas de se representar esse tipo de defeito é: $(La^{3+}_{1-\delta}\square_{\delta})(Mn^{3+}_{1-7\delta}Mn^{4+}_{6\delta}\square_{\delta})O_3$ [23]. Essas vacâncias podem dar origem a regiões com diferentes concentrações de Mn^{4+} originando domínios ou fases magnéticas distintas na amostra.

3.2.4 – Estrutura Eletrônica, Efeito Jahn Teller e Ordenamento de Cargas.

Em um íon isolado, os cinco orbitais d do Mn são degenerados, porém devido ao campo cristalino essa degenerescência é quebrada em dois níveis: t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) e e_{2g} ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2). Os orbitais t_{2g} têm seus lóbulos apontando entre os íons de oxigênio vizinhos de forma que praticamente não há superposição com os orbitais p . Enquanto que os orbitais e_{2g} ficam na direção dos oxigênios, de forma que esses últimos se sobrepõem fortemente aos orbitais p do oxigênio. Essa superposição forma uma banda σ^* , aqui chamada de banda de Zener. A diferença na interação faz com que os íons de O^{2-} tendam a se deslocar na direção dos orbitais t_{2g} distorcendo a simetria ortorrômbica. Esse deslocamento altera a energia cristalina da célula. Para o Mn^{2+} e o Mn^{4+} a diferença de energia não compensa a conseqüente distorção da estrutura cristalina, o que não acontece com o Mn^{3+} , onde temos uma diminuição da energia livre total. O deslocamento dos íons de O^{2-} , devido à configuração dos orbitais eletrônicos, que tem origem Coulombiana e só é favorecido no caso de termos Mn^{3+} é chamado de efeito Jahn-Teller. Na *Fig. 3.6* vemos um esquema de como os orbitais estão distribuídos e do sentido do deslocamento dos íons de O^{2-} . Na *Fig. 3.7* temos um diagrama dos níveis de energia criados pelo campo cristalino, para três valências do manganês. Para o Mn^{3+} vemos

o efeito da distorção cristalina nos níveis e_g e t_{2g} . Os valores estimados para o deslocamento devido ao campo cristalino, Δ_{cf} e da distorção Jahn-Teller, $2\delta_{JT}$ são 1,8 e 0,6 eV respectivamente no caso do composto LaMnO_3 [22]. Esta forte interação Coulombiana entre os íons pode ainda levar a um ordenamento dos orbitais e a uma localização de elétrons d em certos íons de manganês levando por sua vez a um ordenamento de cargas como mostra a *Fig. 3.8*. Este ordenamento de cargas ocorre geralmente abaixo de T_p [24].

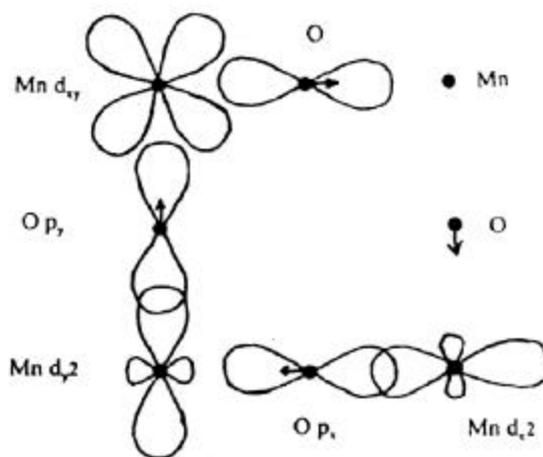


Figura 3.6 – Esquema dos orbitais num plano do octaedro MnO_6 . A seta indica o sentido do deslocamento Jahn-Teller do íon de O .

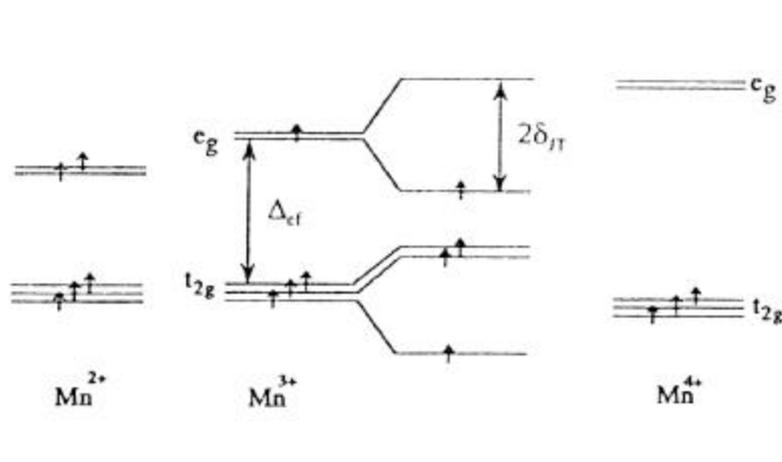


Figura 3.7 – Níveis de energia para três valências do Mn . No Mn^{3+} observa-se um quebra de degenerescência a mais devido à distorção Jahn-Teller.

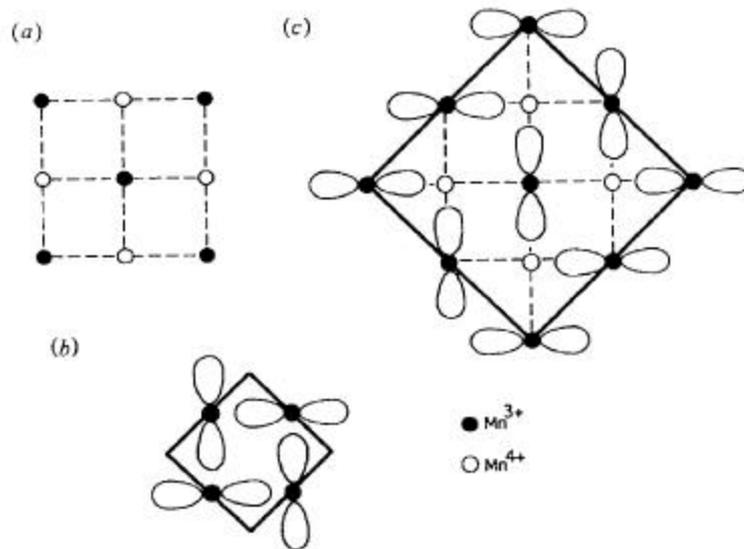


Figura 3.8 – Esquema mostrando como se dá o ordenamento dos orbitais.

3.2.5 – Magnetoresistência Colossal

Como mostrado anteriormente, óxidos de manganês dopados com cátions bivalentes apresentam uma forte correlação entre as propriedades de transporte, notadamente a resistividade, a magnetização e o tipo da ligação Mn-O-Mn. Na teoria de Zener ficou claro que essa dependência se dá por meio da relação entre a magnetização e a taxa de transferência entre os Mn via íons de O. Apesar de fácil compreensão, várias são as conseqüências desse fenômeno. Dentre as quais, uma forte dependência das propriedades de transporte com composição da manganita, principalmente com relação ao tipo de dopante e a quantidade de oxigênio.

A resistividade tem uma forte dependência com a concentração de dopantes. Com a introdução dos dopantes e a criação de Mn^{4+} passamos do estado antiferromagnético, com alta resistividade, para um estado ferromagnético com baixa resistividade, devido à alta mobilidade de elétrons através dos saltos de Zener entre os íons de Mn. O menor valor da resistividade ocorre em concentrações da ordem de 30% de Mn^{4+} .

A curva característica da resistividade em função da temperatura mostra claramente o efeito da fase magnética na resistividade, como pode ser visto da *Fig 3.9*. Acima da temperatura de Curie, na fase paramagnética, a largura de banda de Zener é nula e o coeficiente de temperatura é negativo, típico de um isolante. Neste estado a condução se dá por meio de saltos termicamente ativados, num processo semelhante ao que acontece num semicondutor. Na fase ferromagnética, abaixo de T_c a condução se dá por meio de saltos eletrônicos entre os manganeses, através da banda de condução de Zener. Neste regime o coeficiente térmico da resistividade é positivo, como observado em metais. Em temperaturas próximas a T_c observamos um alto valor da magnetoresistência que tem sido explicada como oriunda da existência de polarons. Quando um elétron passa à banda de condução em um cristal iônico, por exemplo, forma-se uma deformação localizada na rede devido à interação Coulombiana deste elétron com os íons vizinhos. Esta combinação elétron+deformação na rede que pode se propagar pelo cristal. Esse tipo de excitação é chamado de polaron. A massa efetiva do elétron é inferior a massa efetiva do polaron e a mobilidade do mesmo é menor [18,25]. Polarons são mais comuns em cristais iônicos em comparação com materiais covalentes devido a maior interação eletrostática. No caso das manganitas o efeito Jahn-Teller que ocorre devido a presença de um íon Mn^{3+} , é uma fonte de polarons. Devido à difusão eletrônica, podemos dizer que a própria valência do Mn se propaga pela rede. Nesse caso, como isso influencia as propriedades magnéticas, eles são chamados de polarons magnéticos. Lanzara et al [26] realizaram medidas de absorção de raios-X estendido por estrutura fina (*EXAFS-Extended x-ray absorption fine structure*) em amostras de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Com isso determinaram as dimensões dos polarons de Jahn-Teller na fase metálica. Tipicamente estes polarons ocupam 4 sítios de Mn. Zhang [27] propôs um hamiltoniano para a dupla troca partindo da existência de aglomerados de spins ferromagnéticos. Ele introduziu um termo devido a parte de spin do polaron, que foi tratado como tendo um espectro de magnons. Com isso ele conseguiu uma boa semelhança na dependência da CMR com a temperatura. Assim, é de se esperar a presença de polarons tanto na fase metálica quanto na isolante.

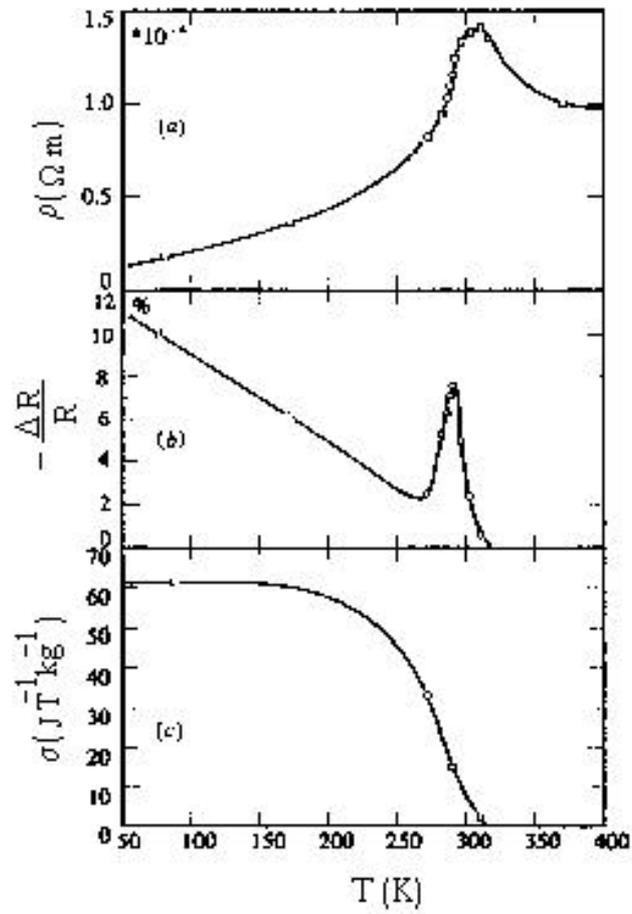


Figura 3.9 – Resultados obtidos por Jonker mostrando a relação entre a CMR e a magnetização [6].

3.3 – Resultados Experimentais

Nesta sessão serão apresentados os resultados mais importantes obtidos por nós nos experimentos com manganitas. Realizamos experimentos para verificar o comportamento da magnetoresistência e da magnetização em função do campo e da temperatura.

3.3.1 – Medidas de Resistência e Magnetoresistência

As medidas de resistência (R) e magnetoresistência foram feitas utilizando o método das 4-pontas. Esse método tem a vantagem de eliminar o efeito das resistências dos contatos. A temperatura foi variada entre 1,5 e 300K e o campo magnético entre -7 e 7 T. A corrente elétrica foi mantida em na faixa de 1 a 10 μ A dependendo do valor da resistência da amostra, e a tensão medida com auxílio de um nanovoltímetro. Todo o experimento foi realizado em um criostato de ^4He também usado nas medidas de magnetização com SQUID. A *Fig.3.10* mostra medidas da resistência em função da temperatura (curva $R \times T$) nas amostras. A linha contínua representa a magnetoresistência colossal (CMR) calculada com relação ao valor de R medido em $H=7T$.

$$CMR(\%) = \frac{R(0) - R(H)}{R(H)} \times 100 \quad (3.6)$$

Podemos observar em todas as amostras os dois tipos de comportamento que caracterizam esses materiais, o aumento de R (região metálica) com T , atingindo um valor máximo em uma temperatura característica (T_p). A partir daí há uma inversão no sinal do coeficiente térmico de R , com uma diminuição com T (região isolante). Na *Tabela 3.3* temos os valores da resistência e de T_p na temperatura ambiente e para campo nulo, bem como o valor da CMR em temperatura ambiente e a temperatura onde ocorre o seu valor máximo. A amostra que apresentou maior valor da CMR foi a F-Ca200 (2990%), a F-Sr apresentou o menor valor (35%). O alto valor da resistência das amostras depositadas em filme em relação à amostra volumétrica se deve a sua espessura (200nm).

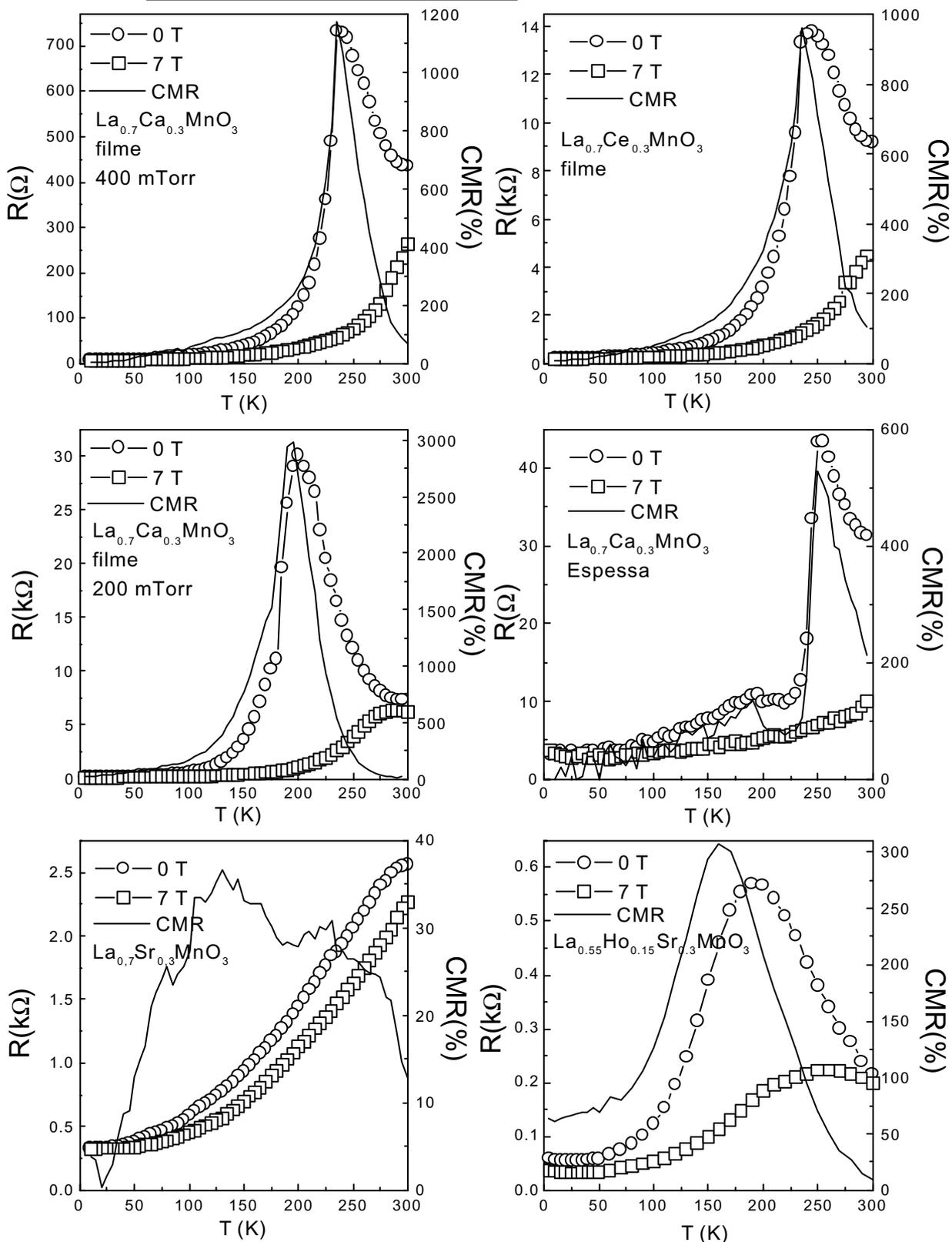


Figura 3.10 - Curvas $R \times T$ para as amostras estudadas. Os círculos representam a medida a campo nulo e os quadrados em $H = 7T$. As linhas cheias representam a CMR calculada com relação a valores de R em $H = 7T$.

Amostra	$\rho(300\text{K};H=0)$	CMR (300K)	CMR _{MAX}	$T_p (H=0)$	$T_C(H=0)$	$T_{\text{CMR max}}$
F-Sr	2,55m Ω cm	13%	35,66%	300K	240K	135K
F-Ca200	1,3m Ω cm	17%	2991,5%	200K	185K	195K
F-Ca400	0,1m Ω cm	64,9%	1172,2%	235K	230K	235K
E-Ca	0,95m Ω cm	213%	527,5%	252K	245K	250K
F-Ce	0,25m Ω cm	105%	962,7%	242K	230K	235K
F-Ho	2,45m Ω cm	9%	306,5%	193K	150K	160K

Tabela 3.3 - Valores característicos das amostras usadas nos experimentos.

A Fig. 3.11 mostra curvas da CMR, calculada da forma: $CMR(\%) = \frac{R(0) - R(H)}{R(H)} \times 100$,

para a amostra de dopada com Ca, que fornece uma magnetoresistência negativa. Vemos o aumento da CMR próximo a temperatura de transição. Na Fig. 3.12 vemos as curvas da resistividade em função do campo (curvas $\rho \times H$), para as amostras F-Ca200, E-Ca, F-Sr e F-Ce, para T próximo de T_p . Nota-se a mudança no comportamento das mesmas quando a temperatura passa pela temperatura de transição. Acima de T_p , a magnetoresistência é aproximadamente quadrática em H e abaixo de T_p tem uma forma afunilada (cusplike) seguindo uma dependência com o módulo de H . Os valores estão de acordo com os obtidos por outros autores. Esses resultados foram obtidos resfriando a amostra a campo nulo (ZFC), estabilizando a temperatura e variando o campo de -7 a 7 T. A linha cheia corresponde a um ajuste teórico usando o modelo de canais de condução descrito adiante. A magnetoresistência tanto para os filmes cristalinos quanto para a amostra espessa é isotrópica sendo, portanto, independente da direção relativa entre a corrente e o campo.

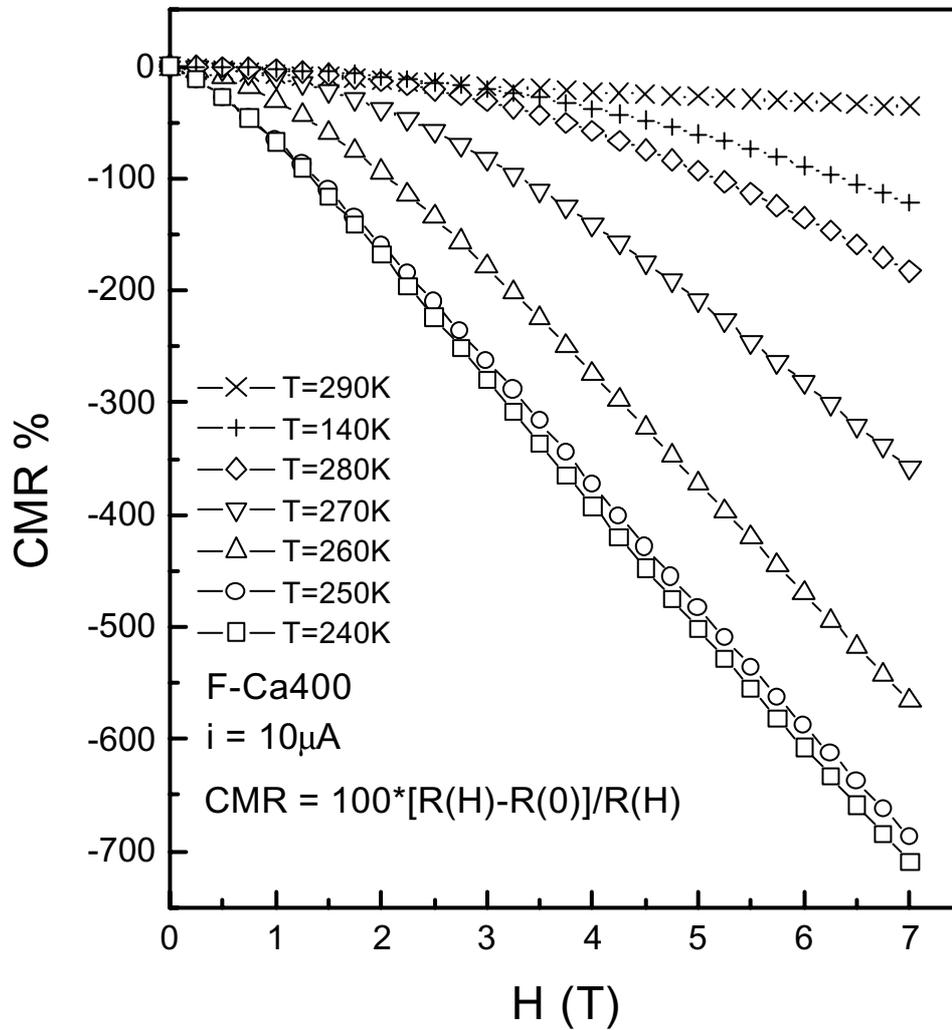


Figura 3.11 - CMR para a amostra dopada com Ca em vários valores de temperatura.

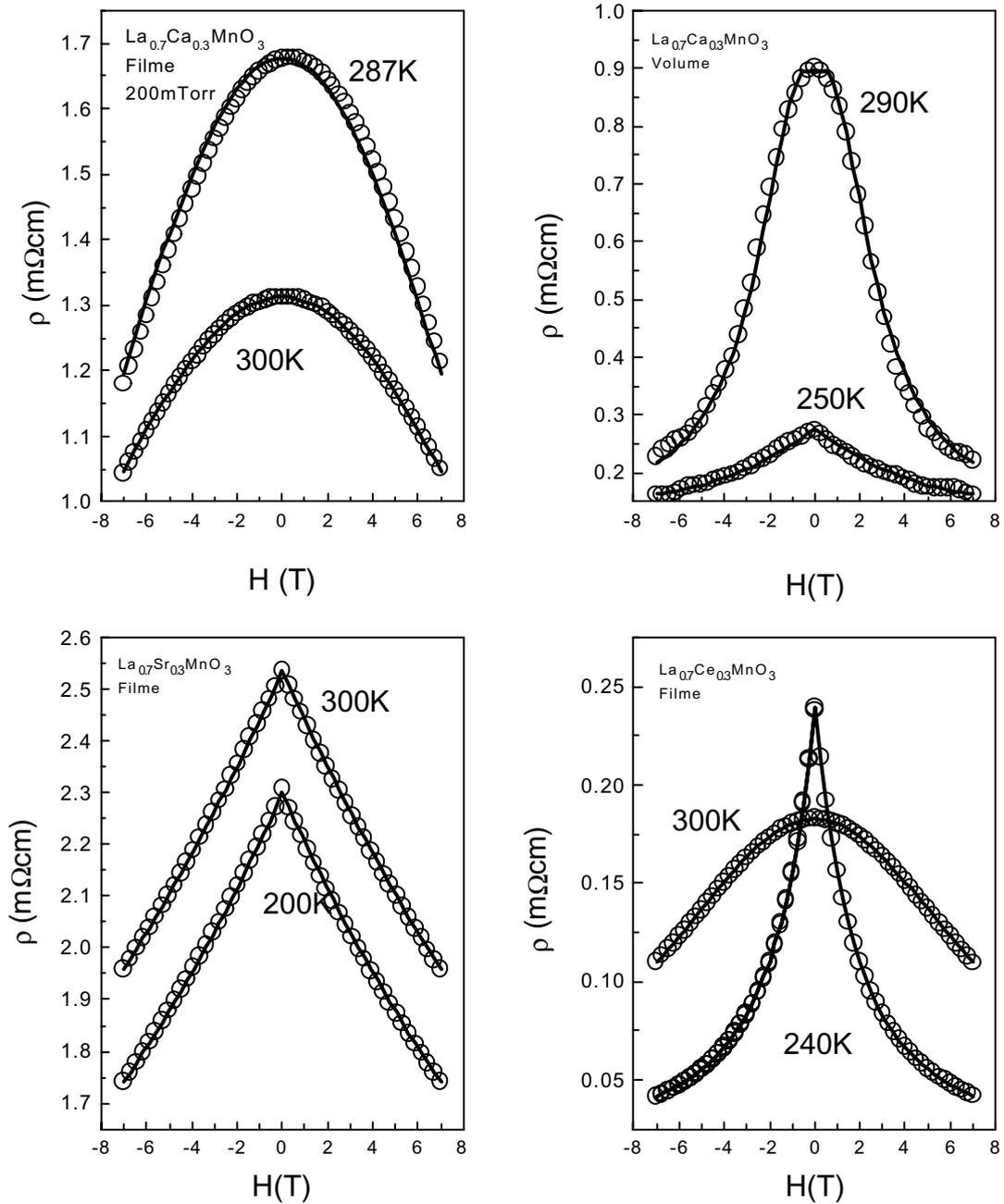


Figura 3.12 - Curvas $\rho \times H$ medidas a temperatura constante. As linhas cheias são ajustes feitos utilizando o modelo de canais de condução (MCC).

A compreensão dos mecanismos microscópicos envolvidos nas propriedades de transporte de manganitas pode se tornar muito complicada, devido as fortes interações existentes entre estas propriedades e as características estruturais da amostra. Essas complicações envolvem a utilização de Hamiltonianos que envolvem termos de criação e aniquilação como o mostrado na equação 3.5.

Na discussão dos resultados, utilizamos um modelo semi-empírico, chamado de modelo de canais de condução (MCC), cujo esquema é mostrado na *Fig. 3.13*, proposto por Canedy et al. [28]. Esse modelo parte de princípios simples utilizando a lei de Ohm, $\vec{E} = \vec{\rho} \cdot \vec{J}$, onde E é o campo elétrico, J a densidade de corrente e ρ o tensor resistividade onde suas componentes, ρ_{ik} , são funções do campo magnético, H , e da magnetização, M . As componentes diagonais de ρ são simétricas e, portanto, podemos expandi-las em termos de H e M . Assim, considerando que temos um condutor isotrópico, a forma geral da relação entre J e E expandida até termos quadráticos de H e M é:

$$\vec{J} = \sigma_0 \vec{E} + \alpha_1 M^2 \vec{E} + \alpha_2 (\vec{E} \cdot \vec{M}) \vec{M} + \beta_1 H^2 \vec{E} + \beta_2 (\vec{E} \cdot \vec{H}) \vec{H} + \gamma_1 (\vec{H} \cdot \vec{M}) \vec{E} + \gamma_2 (\vec{M} \cdot \vec{E}) \vec{H} + \gamma_3 (\vec{E} \cdot \vec{H}) \vec{M} + \sigma_H \vec{H} \times \vec{E} + \sigma_A \vec{M} \times \vec{E} \quad (3.7)$$

Considerando $M \parallel H \parallel E$, vamos encontrar:

$$\vec{J} = \sigma_0 \vec{E} + \alpha M^2 \vec{E} + \beta H^2 \vec{E} + \gamma |H| \vec{E} \quad (3.8)$$

A equação 3.8 pode ser escrita na forma: $\vec{J} = (\sigma_0 + \beta H^2 + \gamma |H|) \vec{E}$ onde todos os termos independentes de H foram agrupados em σ_0 . Tanto β quanto γ dependem da magnetização. Usando novamente a lei de Ohm vamos obter uma magnetocondutividade na seguinte forma:

$$\sigma(H) = \sigma_0 + \beta H^2 + \gamma |H| \quad (3.9)$$

O que é totalmente equivalente ao esquema mostrado na *Fig. 3.13*. O termo β indica a magnetocondutância para $M=0$ (fase paramagnética) e é quadrático em H . O termo γ representa a magnetocondutância linear em H e está relacionado com a região ferromagnética.

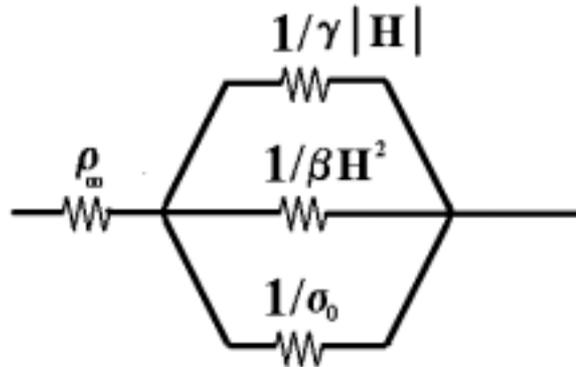


Figura 3.3 - Esquema do modelo de canais de condução.

Como esquematizado na *Fig. 3.13* podemos associar os processos de condução nas manganitas a três vias, uma independente do spin (σ_0) uma via associada a região isolante descrita pelo parâmetro β e uma via associada a região metálica descrita pelo parâmetro γ . O termo ρ_{∞} foi introduzido como segundo parâmetro independente do spin.

Na *Fig. 3.12* foram feitos ajustes das curvas $\rho \times H$ usando o MCC com a resistividade dada por $\rho(H) = \rho_{\infty} + \frac{1}{\sigma(H)}$, com $\sigma(H)$ descrito acima e tendo com parâmetros: ρ_0, σ_0, β e γ .

Na *Fig. 3.14* temos os valores obtidos para β e γ em três amostras. Observamos que os parâmetros ligados aos canais de condução ferro e paramagnéticos são claramente bloqueados ou ligados na temperatura de transição T_p . Isso demonstra que temos dois mecanismos distintos para a condutividade elétrica dependendo da região de temperatura em que a amostra se encontra. Observamos também que o parâmetro beta decai de uma forma semelhante à magnetização acima da temperatura de Curie. Da mesma forma que γ não varia muito abaixo de T_c .

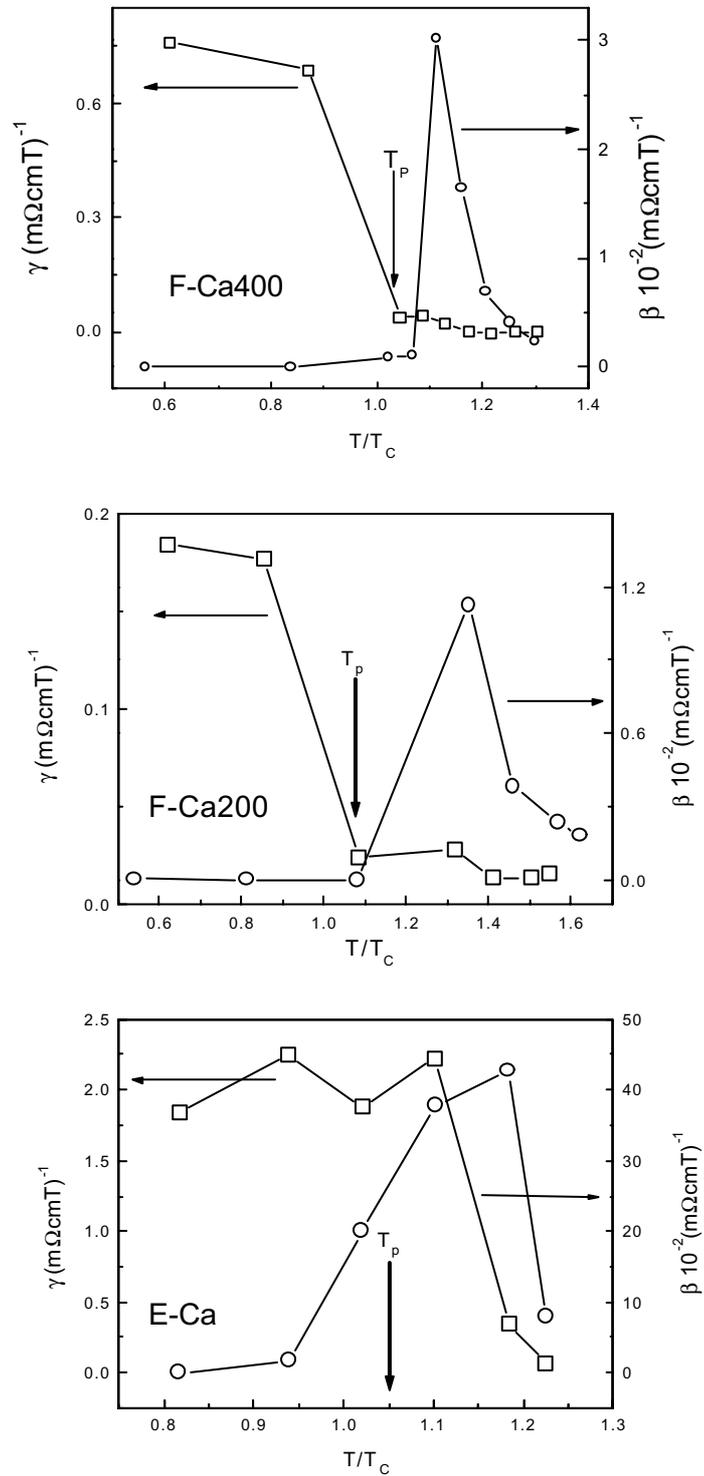


Figura 3.14 - Parâmetros γ e β obtidos dos ajustes usando MCC aos dados experimentais. A seta indica a temperatura de transição metal-isolante e é sempre maior que T_c .

3.3.2 – Magnetoresistência na amostra dopada com Ho

A amostra dopada com Ho por apresentar um comportamento muito peculiar em relação as demais, será abordada com mais detalhes em separado.

Na *Fig. 3.15* temos a curva $R \times T$ e a magnetoresistência da amostra dopada com Ho em temperaturas de até 0,25K. O Ho entra na composição em substituição ao La introduzindo um grau a mais de desordem devido à diferença em seus raios iônicos. Essa diferença altera o ângulo da ligação Mn-O-Mn, influenciando, portanto as propriedades magnéticas da amostra.

A dopagem com Ho diminui os valores de T_p , T_c e o volume da célula romboédrica [29-30]. As amostras ainda apresentaram uma fase metálica tipo vidro de spin com temperatura de congelamento em torno de 50K [29]. Outros estudos demonstraram a grande influência da razão entre os tamanhos dos cátions R/A sobre a magnetoresistência [31,32]. Observa-se que com o aumento do tamanho do cátion (A) há uma diminuição de T_c e T_p , acompanhado de um incremento no valor da magnetoresistência próximo a temperatura de transição. A dependência de T_p e T_c com o raio do cátion está relacionado a uma distorção no octaedro MnO_6 . Há uma variação no ângulo da ligação Mn-O-Mn, que se desvia do valor ideal de 180° , modificando a taxa de transferência de elétrons entre os íons de manganês na ligação Mn-O-Mn. Essa influência é medida pelo elemento de matriz t_{ij} da taxa de transferência calculada por De Gennes [13]. A diminuição de t_{ij} causa um estreitamento na largura de banda e_g e, conseqüentemente, uma diminuição na taxa de transferência de elétrons entre os íons de Mn. Sendo assim, esse efeito explica bem a diminuição de T_c e T_p . O aumento na concentração de Ho influencia também as características da fase tipo vidro de spin na região metálica. Aumentando a temperatura de congelamento.

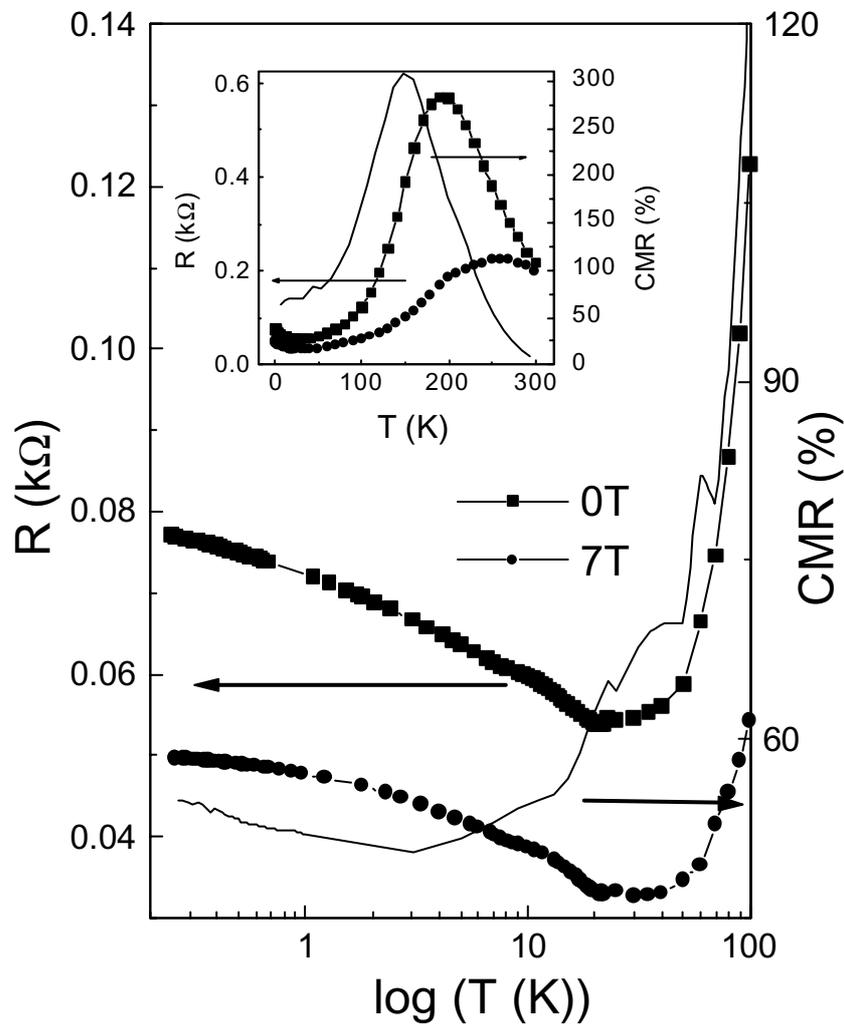


Figura 3.15 - Medidas da resistência e magnetoresistência em ultrabaixas temperaturas. No inset são mostrados os resultados até a temperatura ambiente.

A amostra dopada com Ho apresenta um mínimo na resistência em temperaturas abaixo de 30K como mostrado na Fig. 3.15. Convém ressaltar que amostras sem Ho não apresentam esse mínimo. O mínimo está presente a partir de uma concentração de 15% de Ho. Um mínimo na resistência foi observado em outras amostras de manganitas. Porém ele é suprimido com a aplicação de campo magnético da ordem de 1000Oe [8], o que não é observado nas amostras com Ho, onde o mínimo persiste mesmo em campos de 7T (Fig. 3.15). Recentemente, medidas

realizadas em amostras do tipo $\text{La}_{0,7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ apresentaram comportamento semelhante às amostras dopadas com Ho com a presença de um mínimo na resistência para $x > 0,15$ [33].

3.3.3 – Irreversibilidade e Termoremanência na Resistividade

A *Fig. 3.16* mostra medidas da resistência versus temperatura (curvas $R \times T$) obtidas com os procedimentos ZFC e FC na amostra dopada com Ho. Observa-se uma bifurcação nos valores de R que depende do valor de H , demonstrando irreversibilidade.

A *Fig. 3.17* mostra medidas de termoremanência em R na mesma amostra. Nessas medidas a amostra foi resfriada a partir de 250K com H aplicado (FC) até T de 2K, para diferentes valores de H . Isso é feito com o objetivo de minimizar o efeito de memória magnética. Após a amostra ser resfriada a 2K o campo é removido e a resistência é medida em função da temperatura aquecendo a amostra. O que se observa é o descongelamento gradual dos spins, com a energia térmica se sobrepondo a energia de interação. Em todas as medidas foi mantida a mesma taxa de variação da temperatura. Verificamos que a resistência depende do valor de H no qual a amostra foi resfriada, indicando termoremanência. O inset desta figura mostra a T_{\min} em função do campo H de resfriamento. Observa-se que a posição do mínimo muda com o valor de H , sendo que T_{\min} desloca-se para temperaturas mais baixas com o aumento de H . A figura mostra ainda que um ajuste linear de T_{\min} é possível nessa região de campos.

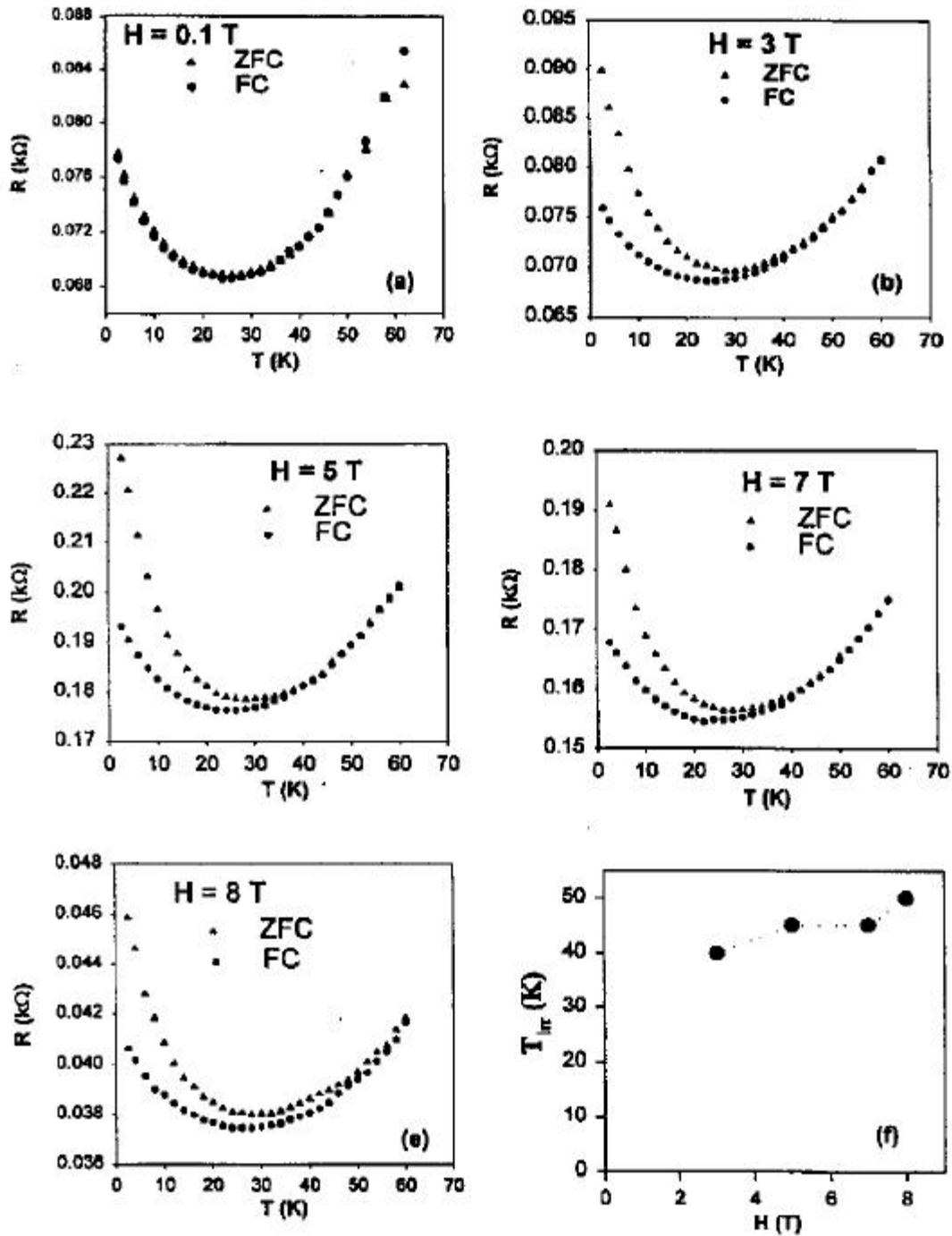


Figura 3.16 - Medidas ZFC-FC da resistividade em vários valores de campo e a posição da temperatura de irreversibilidade (f).

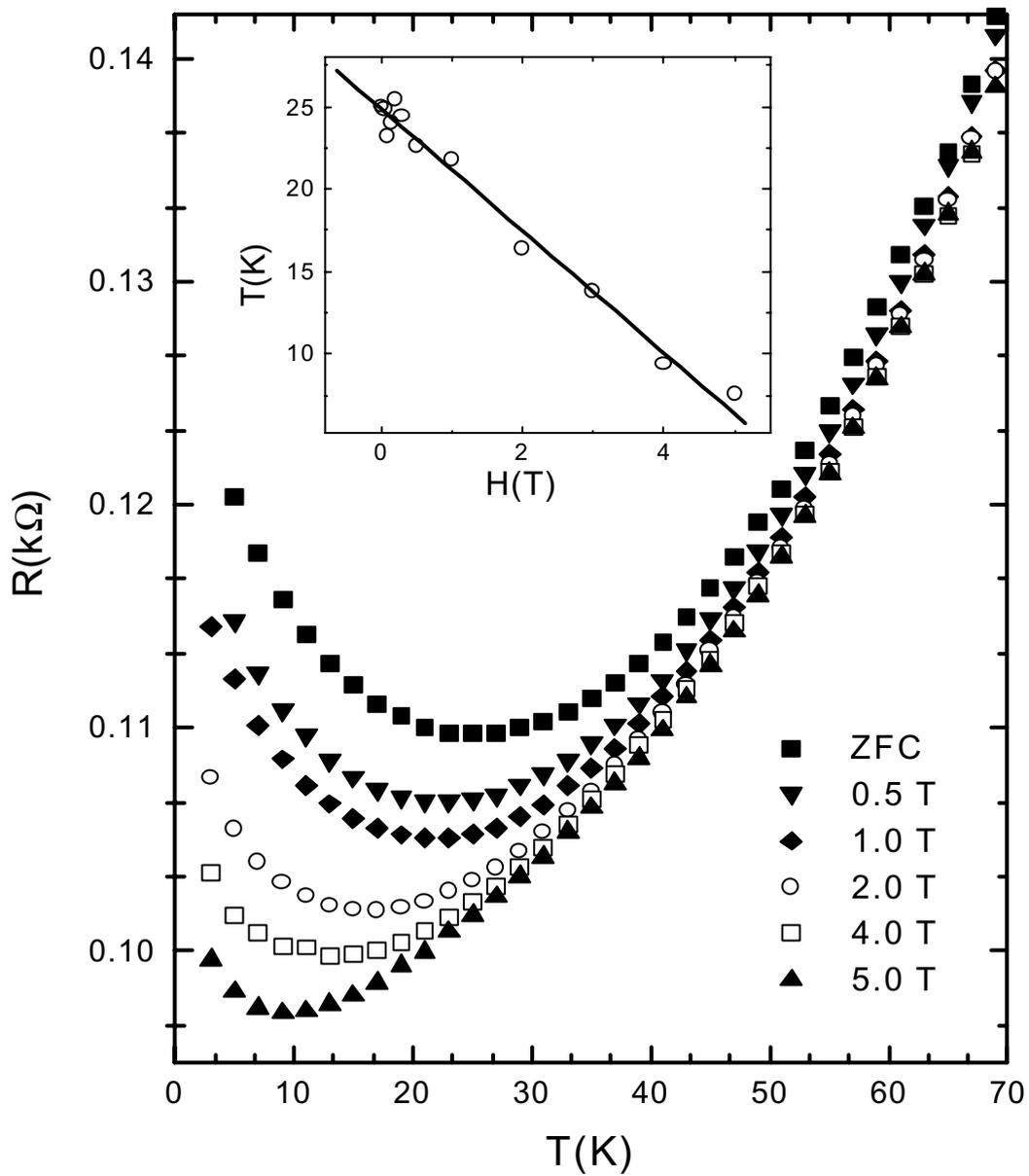


Figura 3.17 - Medidas de termoremanência da resistividade. No inset vemos a posição do mínimo para vários valores de campo, a linha representa um ajuste linear.

3.3.4 – Histerese na magnetoresistência

Na *Fig. 3.18* são apresentadas medidas de $R \times H$ para a amostra $\text{La}_{0,55}\text{Ho}_{0,15}\text{Sr}_{0,7}\text{MnO}_3$ (F-Ho), para três temperaturas diferentes (2,8; 4,5 e 25K). Observa-se que existe uma forte histerese e o valor de R depende da história magnética da amostra. Vemos também que a histerese desaparece para temperaturas acima de 25K, que corresponde ao mínimo observado na curva $R \times T$, o que sugere uma correlação entre os dois efeitos.

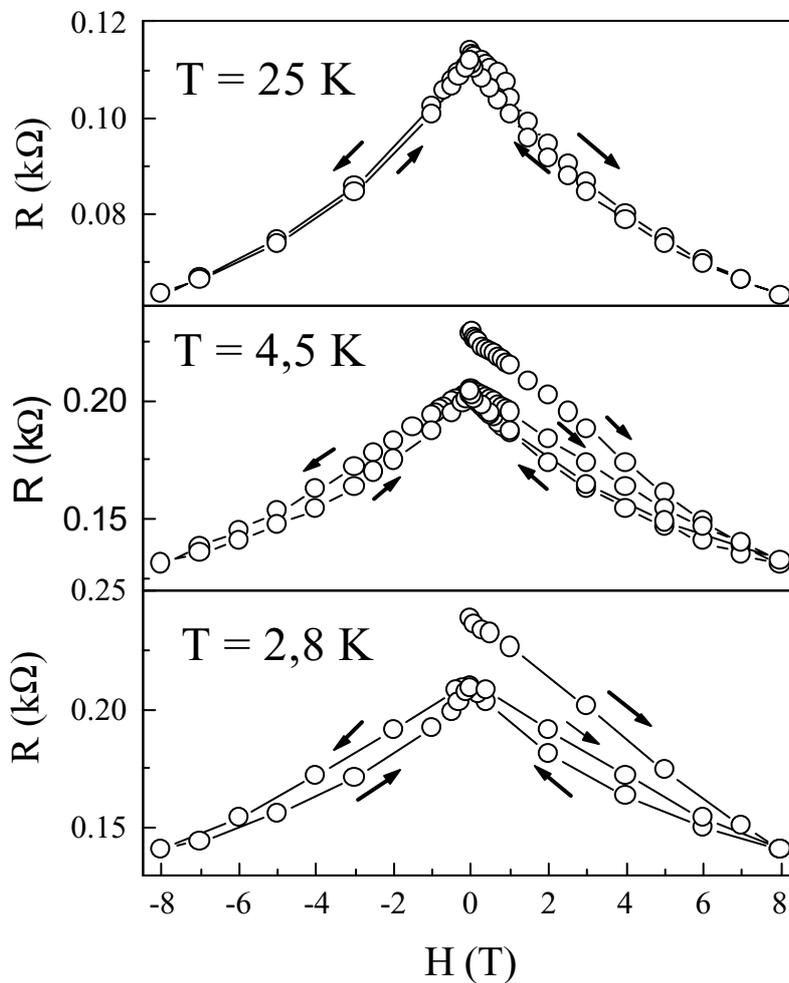


Figura 3.18 – Médias $R \times H$ na amostra F-Ho em $T = 2,8; 4,5$ e 25K. As setas indicam o sentido de variação do campo.

Para entender esse efeito de histerese na resistência, fizemos medidas nos mesmos procedimentos em ultrabaixas temperaturas no criostato de LHe3.

A *Fig. 3.19* mostra a medida $R \times H$ obtida na amostra dopada com Ho em $T=0,25$ K. As setas indicam a direção em que as medidas são feitas. Inicialmente (A), após resfriarmos a amostra a campo nulo, variamos H e medimos o valor de R até um campo de 7 T (B). Voltamos então a $H=0$ (C), quando em seguida o campo é variado até -7 T (D). Em seguida, fazemos o caminho inverso indo até (C) e depois a (B), fechando o ciclo. Repetindo o mesmo procedimento verifica-se a reprodução do ciclo inicial.

Esta histerese associada à resistividade não foi observada nas demais amostras. O fato do valor da resistência em (A) após a amostra ser resfriada a campo nulo e em (C) após o campo ter sido aplicado, indica uma dependência com a história magnética. Esse efeito do sistema não retornar a situação anterior após a aplicação do campo é observada em outras amostras de manganitas [28]. Utilizando o modelo de canais de condução separadamente na curva com H aumentando e na com H diminuindo encontramos o mesmo valor para ρ_0 e σ_0 . Porém γ apresentou o dobro do valor encontrado quando o campo esta aumentando, em relação a situação onde H esta diminuindo. Como o parâmetro γ mede o quanto ferromagnético é o sistema, podemos compreender esse resultado como uma indicação de que a aplicação do campo magnético favorece regiões ferromagnéticas em detrimento de possíveis regiões não magnéticas ou antiferromagnéticas. Essa conclusão é corroborada por medidas da relaxação temporal da resistividade e pelo aumento na magnetização FC em baixas temperaturas.

A *Fig.3.20* mostra medidas da resistência da amostra em função do tempo logo após variarmos o campo de 0 até 7 T (a) e após desligar o campo (b). As medidas foram feitas em $T = 10$ K. O decaimento temporal da resistência observado aqui depende fortemente da história magnética da amostra, dos valores do campo magnético e da temperatura. O decaimento é do tipo

de ativação de Arrhenius ($e^{-\frac{t}{\tau}}$). Mesmo após a aplicação do campo a resistência continua diminuindo, em seguida após a remoção de H a resistência continua aumentando. Foi feito um ajuste das medidas a formula de Arrhenius, obtendo-se $\tau_0 = 450$ s tanto para a curva (a) quanto para a (b). Esse processo pode estar associado à dinâmica de paredes de domínio em ferromagnetos. Em mais baixas temperaturas a relaxação é muito mais lenta, indicando que este efeito está

relacionado com processos de ativação térmica. Medidas em amostras dopadas com Ca [33] também apresentaram relaxação semelhante.

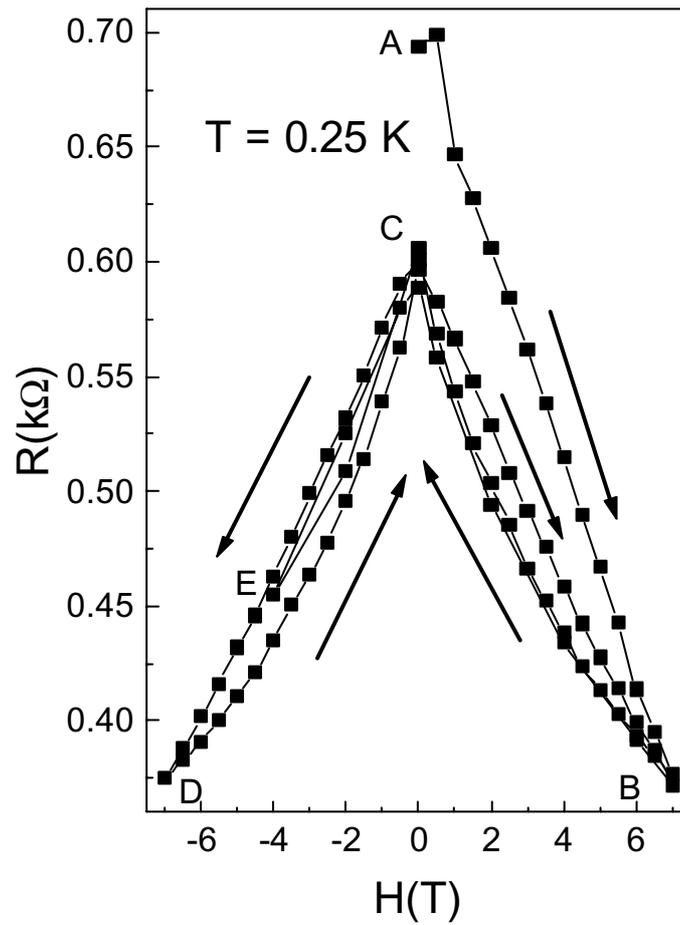


Figura 3.19 - Curva R - H da amostra $La_{0,55}Ho_{0,15}Sr_{0,7}MnO_3$ em $T=0,25$ K demonstrando histerese na resistividade que persiste até temperaturas de 25K

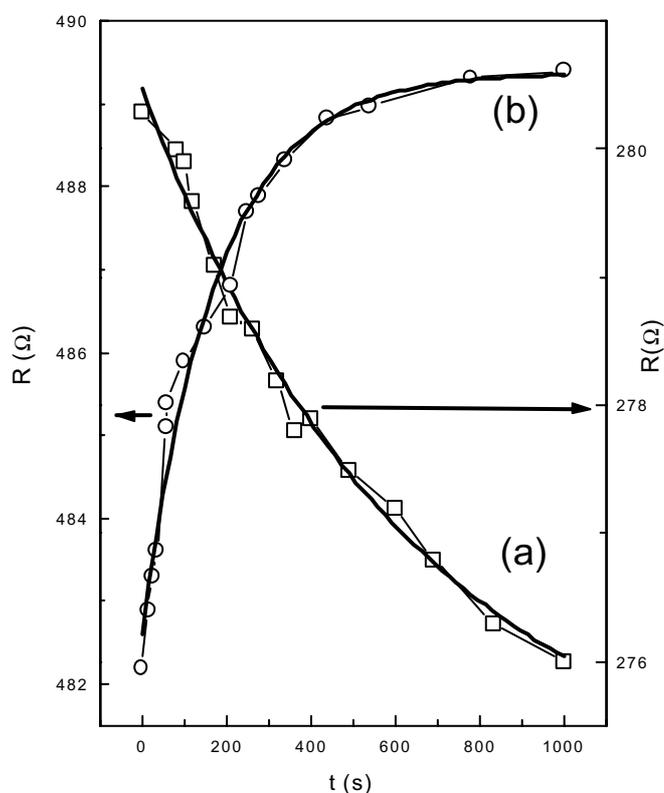


Figura 3.20 - Medidas do decaimento temporal da resistividade em $T = 10K$. Vemos os dois tipos distintos de comportamento dependendo do sinal da taxa de variação do campo. (a) após aplicar 7 T e (b) após o campo chegar a zero.

3.3.5 – Medidas da Magnetização

Com o objetivo de investigar as propriedades da magnetização, M , da amostra $\text{La}_{0,55}\text{Ho}_{0,15}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ fizemos medidas de M em função da temperatura e do campo. Os experimentos foram realizados no magnetômetro SQUID descrito no capítulo 1.

Podemos estimar o momento magnético total da amostra a partir da contribuição dos íons de Mn^{3+} , Mn^{4+} e Ho^{2+} usando a expressão conhecida para o momento eficaz:

$$p_{ef}^2 = 0,3g^2 S_{Mn^{4+}} (S_{Mn^{4+}} + 1) + 0,7g^2 S_{Mn^{3+}} (S_{Mn^{3+}} + 1) + 0,4g_{Ho}^2 p_{ef(Ho)}^2 \quad (3.10)$$

Utilizando o valor de 11,2 para o momento eficaz do Ho e o volume da célula unitária de 116.86 \AA^3 (para a amostra de concentração igual a 0.15), obtidos por Raychauduri et al [26], e considerando que o Mn^{3+} contribui com 4 spins e o Mn^{4+} com 3 spins, e que $g=2$, encontramos que $\mu_{\text{eff}} = 8,944 \mu_B$ por célula unitária. As dimensões da amostra são de $4 \times 2 \text{ mm}$ e a espessura é de 200 nm , o que nos permite calcular um momento total de saturação de 700 emu/cm^3 . Nas medidas verificamos um valor inferior a esse, possivelmente devido a um estado canting com spins interagindo antiferromagneticamente, congelamento em estado tipo vidro de spin devido a frustrações ou resultante do crescimento do campo coercivo em baixas temperaturas, exigindo valores maiores de H para saturar a amostra. Os valores obtidos estão de acordo com a literatura.

A *Fig. 3.21* mostra os resultados das medidas de magnetização feitas nos procedimentos ZFC-FC na amostra dopada com Ho para vários valores de H . As medidas foram realizadas aquecendo a amostra até 300K e resfriando a mesma a 2K em campo nulo. Em seguida, foi aplicado o campo e medida a magnetização ZFC aquecendo a amostra a uma taxa mantida constante de aproximadamente 5K/min . Após atingirmos 300K , continuamos as medidas de magnetização resfriando a amostra na mesma taxa com o campo aplicado (FC). Nessas medidas foram aplicados campos de até 50 mT .

Podemos observar que a magnetização ZFC aumenta com a temperatura até um valor máximo de M numa temperatura que depende do campo aplicado. Então a magnetização permanece estável e logo depois começa a diminuir quando T se aproxima de T_C . A magnetização ZFC e a FC se separam numa temperatura crítica, T_g . Para $T < T_g$, a magnetização ZFC tem valor sempre menor que a magnetização FC. Além disso, é interessante observar o aumento rápido da magnetização FC em baixas temperaturas. Em campos menores esse aumento é menos proeminente do que em campos maiores, o que pode ser observado comparando as curvas da *Fig. 3.21*.

A *Fig. 3.22* mostra ciclos de histerese em diferentes temperaturas. Esses ciclos foram medidos esquentando a amostra acima de T_c (150K) resfriando-a sem campo aplicado (ZFC) e variando então o campo entre -50 e 50 mT . Observa-se que acima de T_p ainda persiste uma pequena histerese, que desaparece em temperaturas da ordem de 250K .

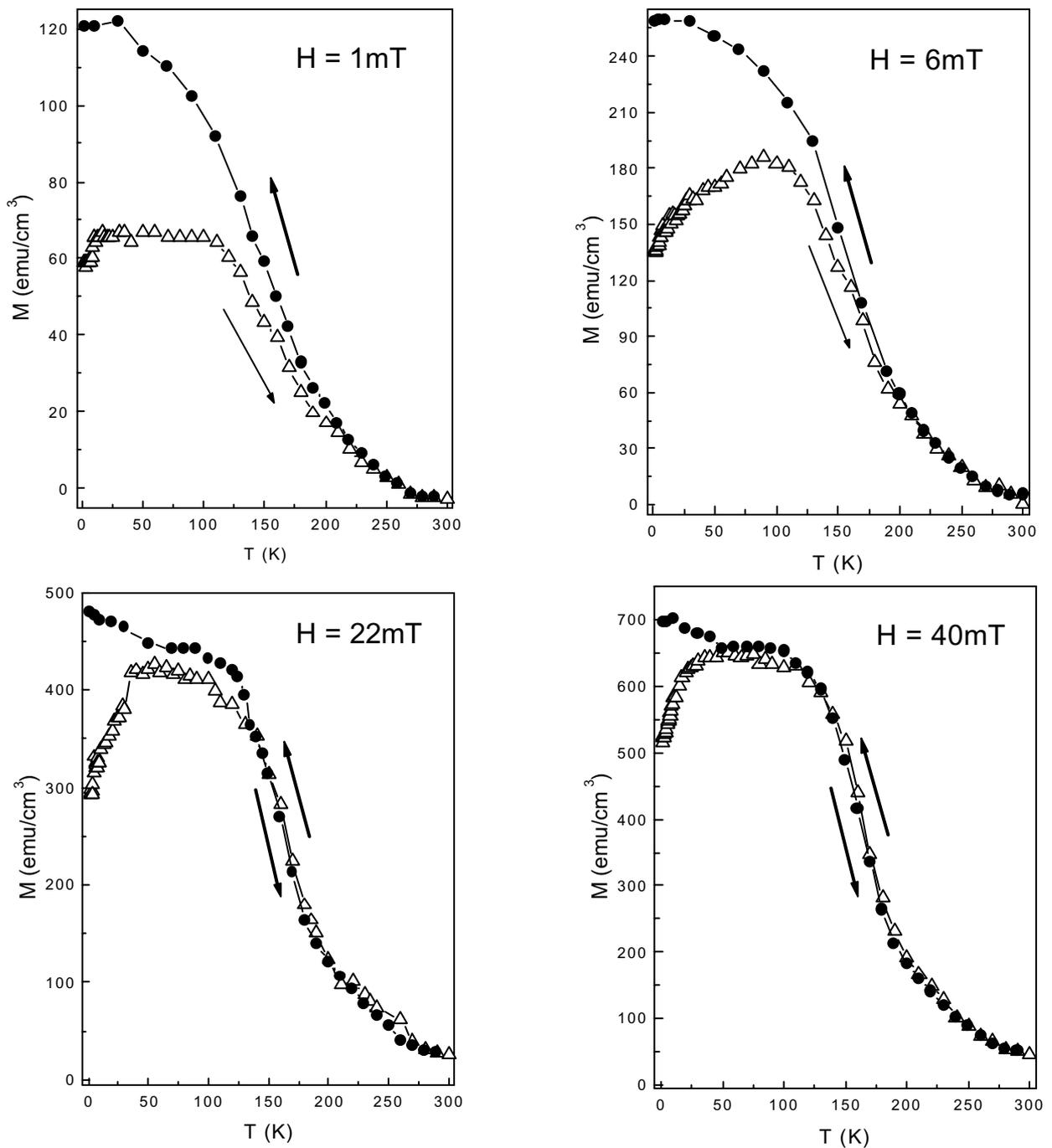


Figura 3.21 - Medidas de $M \times T$ em três valores de campo diferentes. As setas indicam a direção da medida. Os círculos representam a medida FC, enquanto que os triângulos as medidas ZFC.

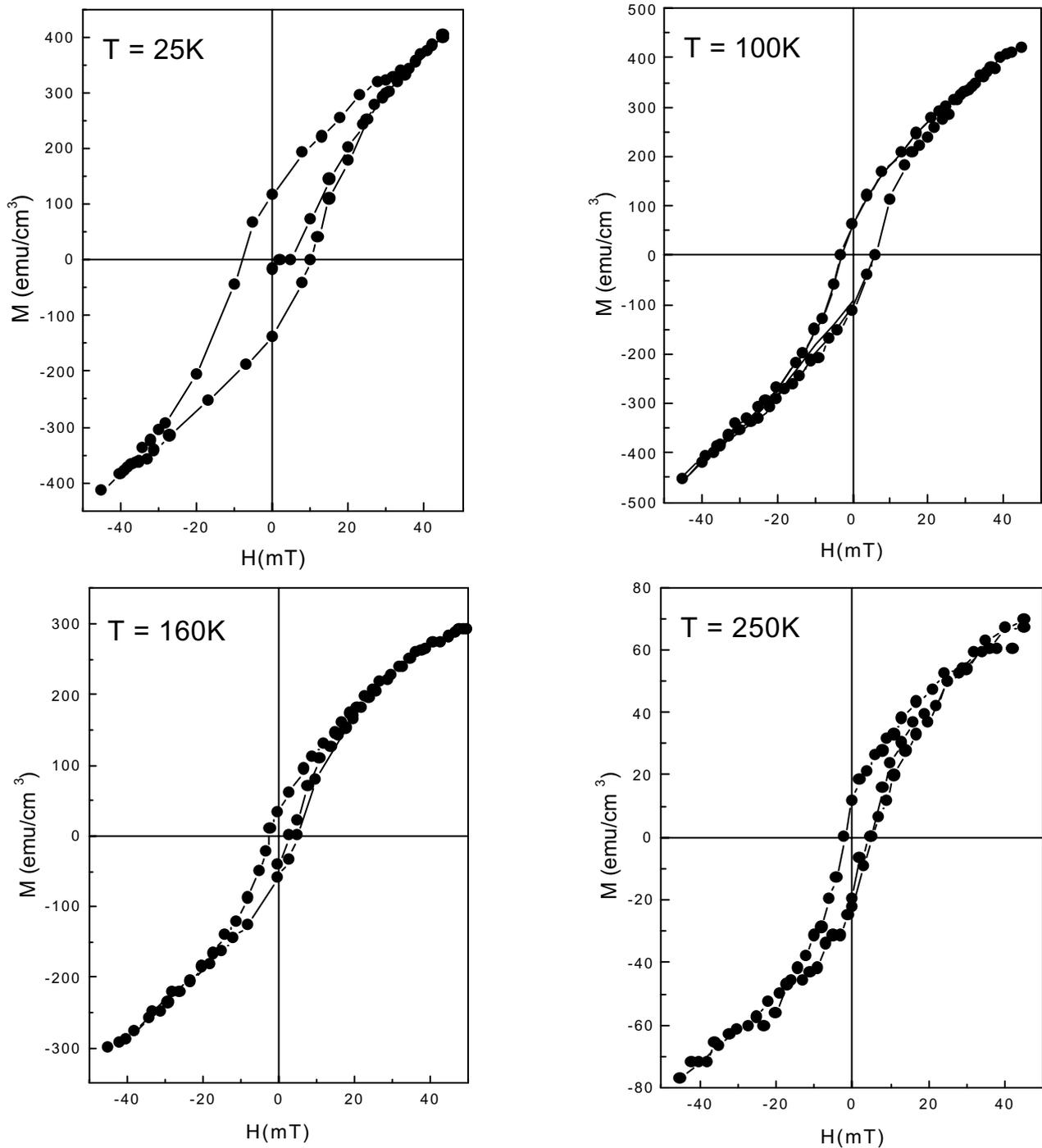


Figura 3.22 – Curvas $M \times H$ em diferentes valores de T . Observa-se a histerese dependente da temperatura.

Partindo das temperaturas de irreversibilidade nas medidas ZFC/FC e dos campos de irreversibilidade nas medidas de histerese, podemos construir diagramas H-T relacionados com esses dois tipos de medidas.

Na *Fig. 3.23* temos o campo coercivo obtido das medidas MxH , a linha cheia representa um ajuste usando uma função do tipo exponencial. A *Fig. 3.24(a)* e *(b)* mostram o campo de irreversibilidade e a magnetização remanente obtidos nas mesmas curvas MxH . Observar-se claramente a existência de três regiões bem distintas:

- (a) $T < 50\text{K}$: Região de saturação.
- (b) $50\text{K} < T < 225\text{K}$: Decrescimento monotônico com o aumento de T .
- (c) $T > 225\text{K}$: Mudança na forma da curva.

A *figura Fig. 3.24b* mostra a curva de $H_{irr} \times T$ obtidas das medidas de magnetização ZFC/FC. Os dados foram ajustados a função do tipo $H = T^{2/\phi}$ com $\phi = 3,46$, caracterizando uma curva tipo de Almeida-Thouless [74], representativa de sistemas magnéticos que apresentam frustração (vidro de spin).

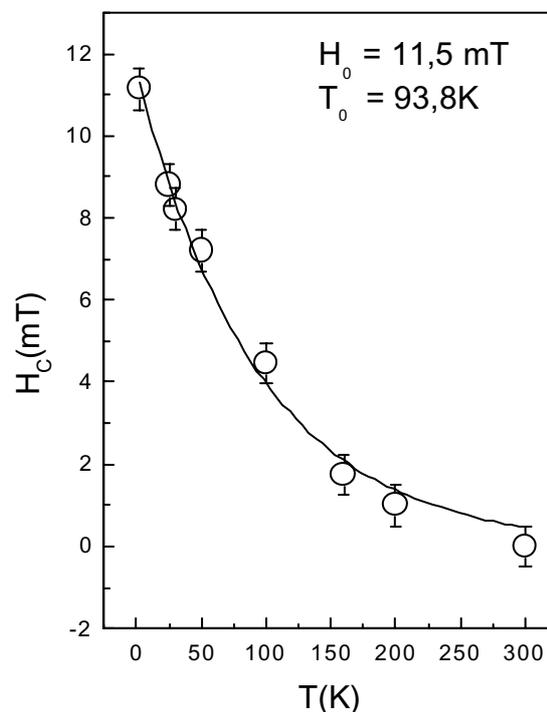


Figura 3.23 - Campo coercivo obtido a partir das medidas de magnetização em função do campo e ajuste exponencial

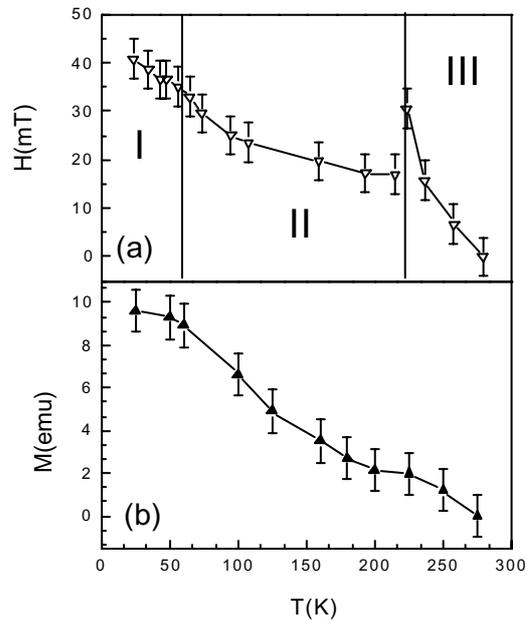


Figura 3.24 - Campos de irreversibilidade nas medidas M - H e valores da magnetização remanente, mostrando a existência de 3 regiões distintas.

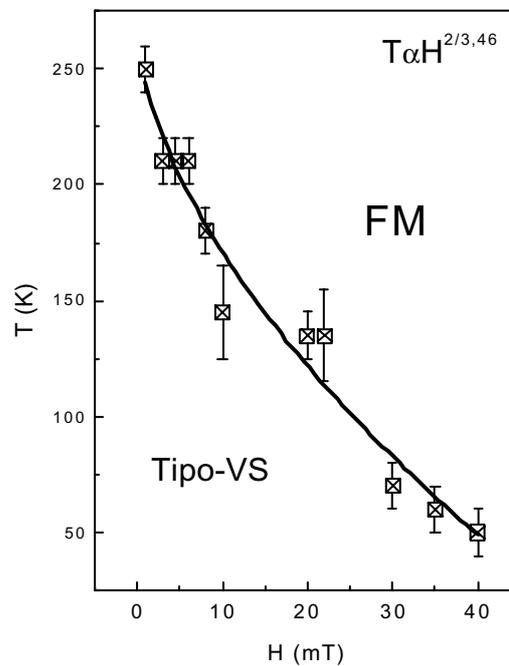


Figura 3.25 - Temperaturas de irreversibilidade nas medidas M - T ZFC/FC mostrando a distinção entre uma fase ferromagnética e uma onde temos congelamento de spins, tipo vidro de spin.

3.3.6 – Espalhamento Brillouin

É conhecido que a natureza das ligações químicas (covalente ou iônica), a orientação relativa e os ângulos entre elas influencia nas propriedades magnéticas das manganitas. Essas características também modificam o espectro de fônons nesses materiais. Assim, com a intenção de se estudar as propriedades óticas e a suas relações com as propriedades magnéticas, realizamos medidas de espalhamento Brillouin (BLS). Foi utilizado um interferômetro Fabry-Perot com um laser de argônio operando na linha de 514.5 nm. As medidas foram feitas na configuração de espalhamento retroativo (*back-scattering*). A Fig. 3.27 mostra os espectros obtidos para a amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ (F-Ce). Cada espectro mostra a intensidade da luz espalhada em função da frequência, em relação a frequência do laser, para um valor do ângulo α formado pela normal ao plano da amostra e o vetor de onda k_L do laser como mostra a Fig. 3.26.

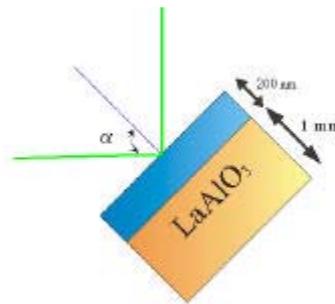


Figura 3.26 – Esquema do posicionamento da amostra utilizado no experimento de espalhamento Brillouin.

A intensidade de luz central, correspondente ao espalhamento elástico da luz pela amostra, foi cortada para podermos visualizar os picos Stokes (esquerda) e anti-Stokes (direita). O Stokes corresponde a criação de uma excitação e o anti-Stokes a aniquilação. Na figura podemos observar que cada espectro apresenta uma estrutura de três picos com máximo de intensidade em $f = 11,4$; $13,8$ e $16,1$ GHz. Analisando a polarização da luz espalhada e aplicando um campo magnético externo, foi possível observar que esses picos são originários de fonons. Nas amostras $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (F-Ca200) e $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (F-Sr) foram observados fônons em $7,9$ e $9,1$ GHz, respectivamente.

Devido a componente do momento do fônon paralelo a superfície do filme ser conservada, o vetor q_{\parallel} é determinado pela geometria do experimento e por k_L : $q_{\parallel} = 2nk_L \sin \alpha$, n é o índice de refração do material. Nota-se ainda uma variação insignificante com α indicando tratar-se de fônons de volume.

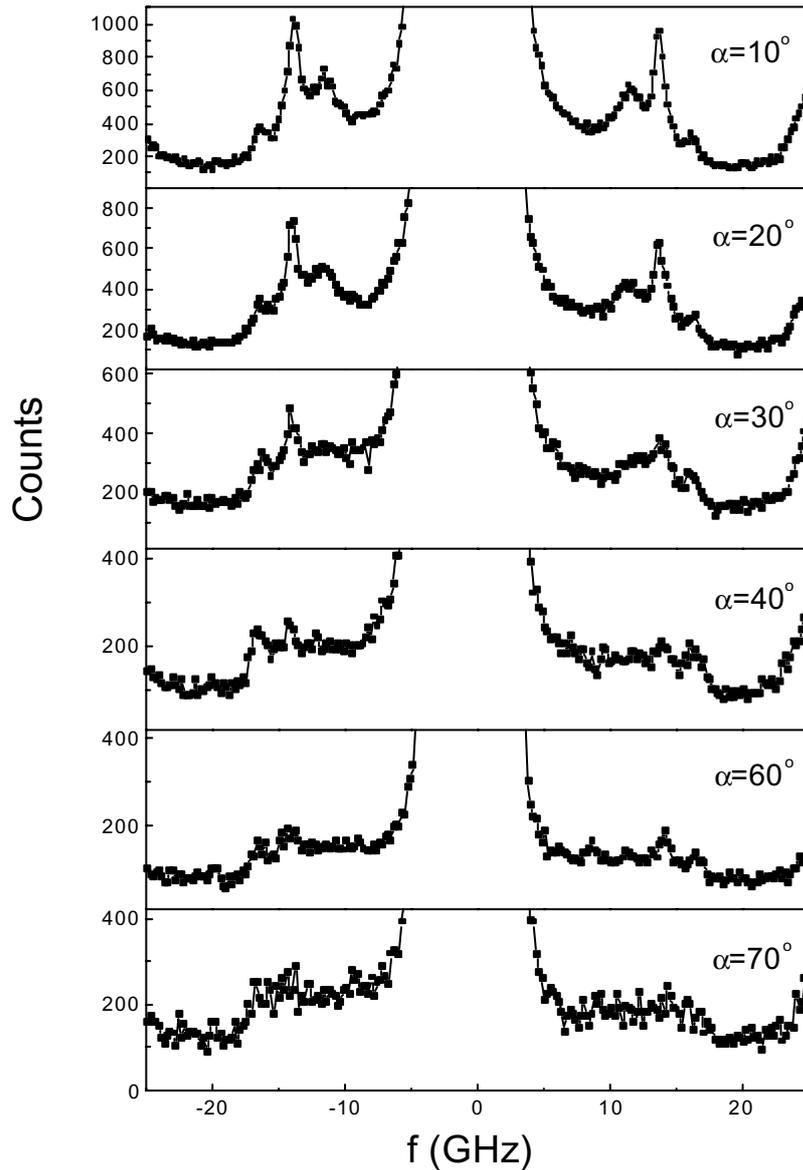


Figura 3.27 - Espectros de espalhamento Brillouin para a amostra CeF em vários valores do ângulo α entre a normal ao plano da amostra e o vetor de onda do laser k_L .

A *Fig. 3.28* mostra a posição dos picos de espalhamento por fônons para as amostras medidas em um ângulo $\alpha=10^\circ$, em função do caráter iônico da ligação entre o dopante e os íons de Mn. Não é mostrada a variação da frequência dos fônons em função de α . O caráter iônico foi calculado a partir do valor da eletronegatividade dos íons isolados. Esses valores são mostrados na *Tabela 3.4* e dependem apenas na sua posição na tabela periódica. Com esses valores é possível calcular aproximadamente o valor da eletronegatividade das ligações através da seguinte fórmula[32]:

$$\%i\acute{o}nico = \{1 - \exp[-(0.25)(0.3x(X_A - X_{Mn}) + 0,7(X_{La} - X_{Mn}))^2]\} \times 100 \quad 3.10$$

A	Sr	Ca	Ce	Ho	La	Mn
X	0,95	1,00	1,12	1,23	1,10	1,55

Tabela 3.4 – Eletronegatividades usadas no cálculo do caráter iônico.

Este percentual nos fornece quanto à ligação é iônica. As propriedades das manganitas estão intimamente relacionadas com a forma da ligação entre os íons. É interessante observar que o valor da CMR em 300K também aumenta com a diminuição do caráter iônico. Podemos ver que a velocidade do som ($v_s = \omega/q$) é maior quanto maior for a natureza covalente da ligação.

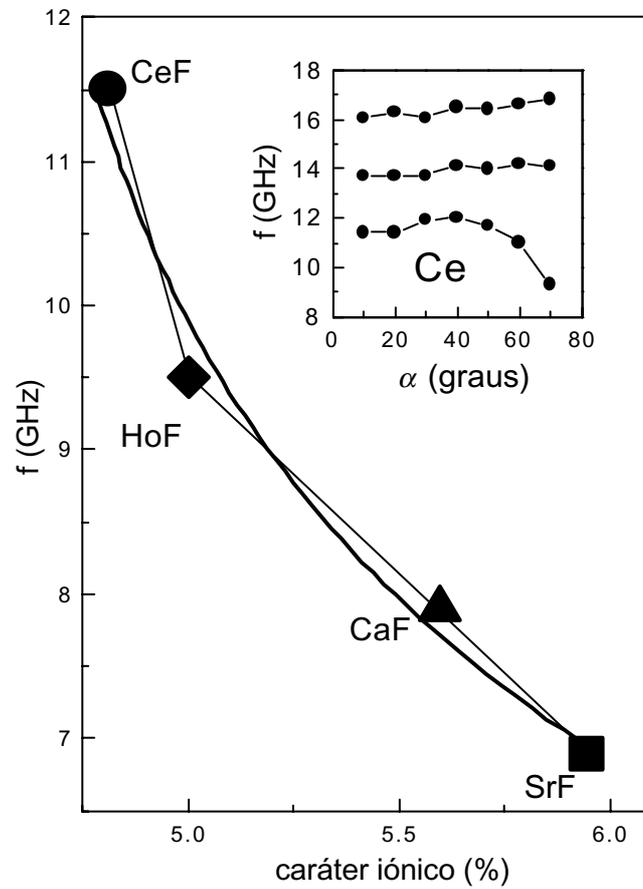


Figura 3.28 - Análise dos picos de espalhamento Brillouin em função do caráter iônico das ligações. A linha corresponde a um ajuste exponencial.

3.4 – Análises e Discussões

Fizemos medidas da resistividade e da magnetização em amostras de manganitas dopadas. Todas as amostras apresentaram magnetoresistência colossal. Os resultados obtidos com as amostras dopadas com Ca, mostraram que o aumento da pressão de O₂ melhorou suas propriedades em temperatura ambiente, com um sensível incremento no valor da CMR em $T = 300\text{K}$ vale 14% para 200mTorr e 65% para 400mTorr. Também tivemos um aumento tanto de T_p quanto de T_C , porém houve um decréscimo do valor máximo de CMR. Esses efeitos são uma indicação de que houve uma melhoria nas propriedades ferromagnéticas dessas amostras. Isso significa que o aumento da pressão com a conseqüente introdução de mais O₂ na composição e geração de vacâncias, faz com que a amostra possua mais regiões ferromagnéticas.

Para uma melhor compreensão do que acontece no momento da transição vamos começar com a amostra na fase paramagnética em $T > T_p$. Nessa faixa de temperatura a energia térmica suplanta a energia de interação entre os spins e, portanto, não há como ocorrer o processo de dupla troca. Como o nível e_g tem apenas um elétron existe a possibilidade de um outro elétron saltar para esse nível por ativação térmica. Sendo assim, existe um processo de condução eletrônica por ativação térmica como o que ocorre num semicondutor. À medida que resfriamos a amostra começa-se a formar regiões onde localmente existe ordenamento magnético, mas como a energia térmica é comparável a energia de interação entre os spins, essas regiões são instáveis o que não possibilita que a corrente elétrica possa atravessar a amostra passando apenas por essas regiões. Porém, com uma maior fração da amostra se tornando ferromagnética, ocorrerá mais condução por essas regiões e, portanto, um aumento na CMR com a conseqüente diminuição em R . Continuando a baixar a temperatura à fração ferromagnética da amostra continuará aumentando, chegando a uma determinada temperatura onde a corrente pode percolar pela amostra apenas por regiões ferromagnéticas e o sistema entra na fase metálica. Como nessa temperatura nem toda a amostra entrou na fase FM a magnetização continua aumentando até atingir um valor mais próximo à saturação. Assim, pode-se dizer que T_p representa a temperatura limite da percolação e, portanto essa é uma transição percolativa. A partir daí a CMR diminui de uma forma drástica indo a zero em temperaturas mais baixa.

A Fig. 3.29 apresenta uma comparação sugestiva entre as derivadas da susceptibilidade e da resistência em função da temperatura para a amostra dopada com Ho. É interessante observar que a temperatura onde ocorre a máxima variação na susceptibilidade coincide com a temperatura onde ocorre a máxima variação também na resistividade abaixo de T_p . Definimos essa temperatura como T_C .

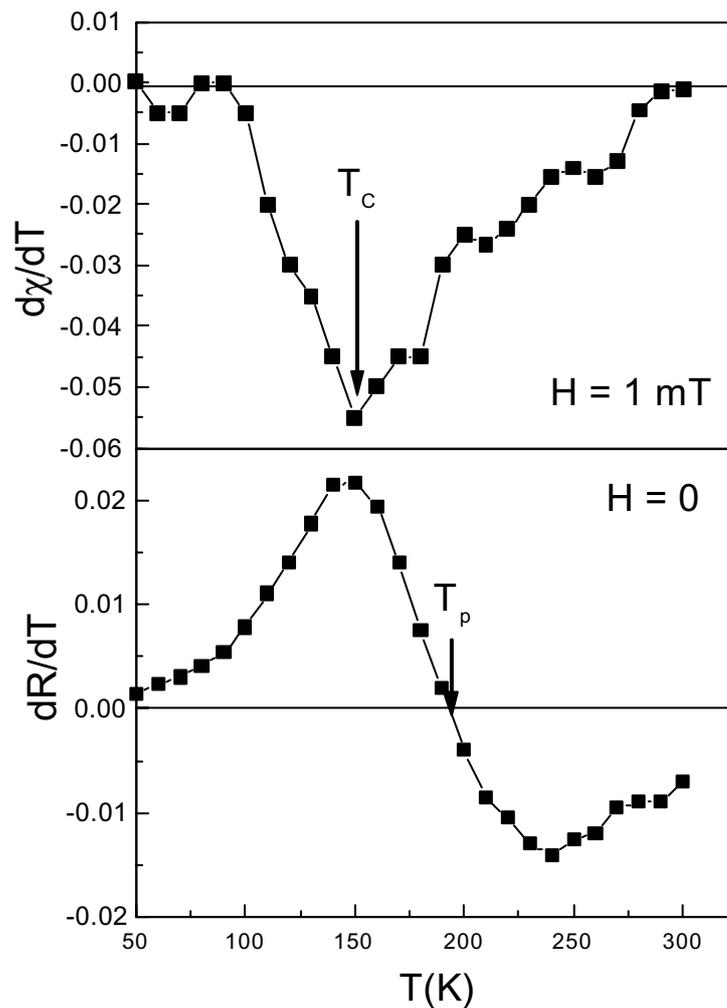


Figura 3.29 – Derivadas da resistência a campo nulo e da magnetização no menor valor de H medido. Vemos a interessante relação entre as duas.

Nas figuras vemos que à medida que a derivada da magnetização vai a zero, o mesmo ocorre com a derivada da resistência. Esse efeito é uma indicação de que a CMR está relacionada com a dinâmica dos spins. Assim, em baixas temperaturas onde a amostra está mais ordenada devido a fase ferromagnética a CMR é pequena. Já em temperaturas mais altas, não haverá mais banda Zener disponível o que causa a diminuição na CMR.

Outra relação entre a resistência e a magnetização é a forte histerese encontrada nas curvas de $R \times H$. Podemos fazer uma associação entre o que ocorre na resistência com a histerese na magnetização. Os resultados mostram que quando o campo está diminuindo, a forma da resistência é mais ferromagnética do que quando o campo está diminuindo. Esta comparação é feita pelo parâmetro γ . No ciclo de histerese da curva $M \times H$ ocorre o mesmo. Neste caso a dependência da magneto-resistência com a magnetização pode-se dar de duas formas: (a) o efeito do campo está melhorando o alinhamento dos spins de todo o material. Essa diminuição na desordem magnética leva a um incremento na taxa de transferência de Zener. (b) O sistema é composto de domínios e a resistência está relacionada com espalhamento nas paredes de domínio. Assim, como a aplicação do campo diminui o volume efetivo dessas paredes, a resistência também irá diminuir.

A relaxação temporal é condizente com sistemas que apresentam magnetoviscosidade, notadamente, vidros de spin e magnetos duros que apresentam aftereffect, ou ainda superparamagnetos. Porém, as medidas de termoremanência favorecem mais uma vez, a hipótese que estamos diante de um sistema tipo vidro de spin com frustração.

Uma das frentes de investigação mais importantes nas manganitas diz respeito a entender como ocorre o processo de coexistência de fases magnéticas, e como estas fases estão distribuídas no material. Os resultados das medidas de magnetização mostram que as manganitas apresentam fases frustradas com regiões de fase magnéticas distintas:

$T > 250$ K: Acima da temperatura de transição metal-isolante em $H = 0$, temos comportamento paramagnético, como pode ser atestado nas medidas de magnetização em função da temperatura.

$50 > T > 250$ K: Fase predominantemente ferromagnética, apresentando, porém comportamento tipo vidro de spin como mostra a irreversibilidade nas curvas M-T. Esse comportamento tipo vidro de spin é comprovado em vários outros trabalhos onde são medidas

propriedades dinâmicas da magnetização e esta relacionado à existência de mistura de fases magnéticas [32].

$T < 50$ K: Onde temos uma fase congelada.

3.5– Evidências de Espalhamento Bidimensional.

Quanto ao mínimo na resistência observado na amostra dopada com Ho poderia sugerir um processo tipo Kondo de espalhamento, porém, o fato da amostra não ser totalmente meálica, a alta concentração de Ho e o fato da matriz também ser magnética não corroboram com essa hipótese. Além disso as medidas de termoremanência sugerem que um outro mecanismo esteja envolvido.

Na *Fig. 3.30* temos o excesso de resistência devido ao campo magnético, obtido a partir *Fig. 3.17*.

As linhas cheias representam os melhores ajustes obtidos para espalhamento tipo Kondo ($\ln T$), bidimensional ($T \ln T$) e bidimensional modificado ($T^2 \ln T$). Podemos que a teoria que melhor ajusta os dados experimentais corresponde ao espalhamento bidimensional ($T \ln T$).

O cálculo de espalhamento elétron-elétron em um metal devido a localização com $d=2$ apresenta uma singularidade logarítmica que fornece um termo $T \ln T$ [91]. Para se ter essa forma o sistema deve apresentar localização.

A transição metal-isolante em manganitas esta relacionada com uma localização associada com a desordem magnética[92] . Essa localização é introduzida por meio de um potencial dependente do spin e pode ser a origem da localização necessária para termos um espalhamento elétron-elétron coerente e portanto o termo $T \ln T$.

Outros trabalhos demonstraram a existencia de ordenamento ferromagnético bidimensional em “double-perovskite” na forma $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [93]. Esses argumentos nos levam a sugeriro mecanismo de espalhamento coerente elétron-elétron com condução bidimensional para explicar tanto o alto valor da magnetoresistência quanto o mínimo observado nas medidas da resistividade em função da temperatura na amostra dopada com Ho.

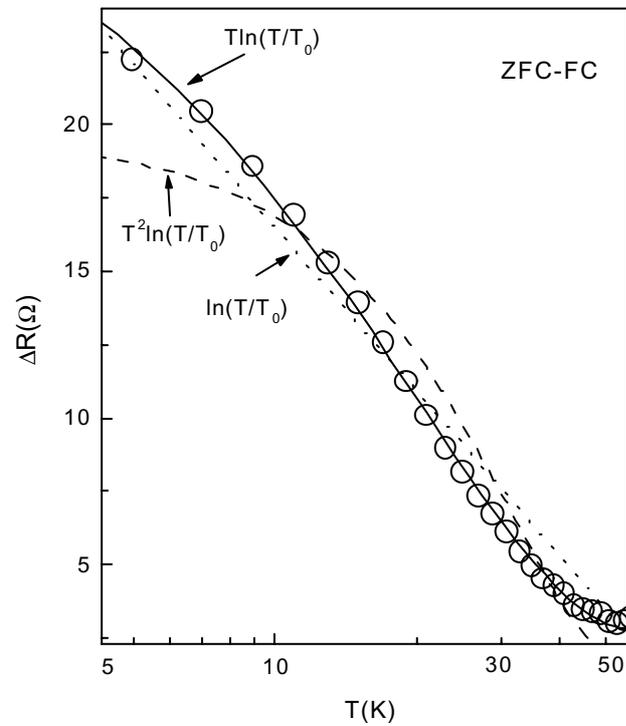


Figura 3.30 – Excesso de resistência devido ao campo obtido a partir da Fig. 3.30. As linhas cheias representam ajustes utilizando teorias de espalhamento.

Capítulo 4 - Magnetoimpedância Gigante em Altas frequências

4.1 - Introdução

A dependência da impedância de um certo material com parâmetros externos como o campo magnético, tem sido estudada já há vários anos, porém, apenas na última década este estudo tomou corpo de uma área específica de pesquisa. Essa mudança se deveu principalmente a descoberta da magnetoimpedância gigante (*Giant Magnetoimpedance - GMI*) em fitas e fios amorfos ferromagnéticos, com alta permeabilidade [33-34]. Nestes materiais observa-se que existe uma forte dependência da impedância, Z com o campo externo, H , atingindo variações da ordem de 600% para centenas de A/m [35]. Esta enorme variação está relacionada com a dependência do comprimento de penetração da corrente, δ no condutor com a permeabilidade magnética, μ do material, que por sua vez tem uma dependência com a frequência e com o próprio campo magnético aplicado.

Definimos *GMI* como a variação na impedância sob a influência de um campo externo, a *GMI* é dada por:

$$GMI(\%) = \frac{Z(H) - Z(0)}{Z(H)} \times 100 \quad (4.1)$$

As primeiras medidas da *GMI* foram feitas em fitas amorfas moles na composição $Co_{70,4}Fe_{4,6}Si_{15}B_{10}$, essa composição em especial tem a propriedade de ter a menor magnetostricção da série $Co_{1-x}Fe_xSi_{15}B_{10}$, essa característica faz com que fitas nessa composição apresentem uma melhor configuração de domínios transversais responsáveis pelo efeito *GMI* em baixas frequências. Na *Fig. 4.1* vemos uma imagem desses domínios feita por efeito Kerr em uma fita que sofreu prévio tratamento térmico, com H aplicado na direção longitudinal (*annealing*) [90]. Esse recozimento melhora as propriedades do material, reorientando mais seus

domínios na direção transversal. Na figura as duas cores correspondem a domínios vizinhos com magnetização em sentidos opostos. Essa configuração especial se deve a duas características importantes: ao campo desmagnetizante e a alta permeabilidade [36].

O experimento de *GMI* é feito utilizando o método das quatro pontas, onde aplicamos uma corrente alternada longitudinalmente, paralela a um campo dc externo. Foram realizados muitos trabalhos demonstrando a dependência da *GMI* com os vários parâmetros externos. Dentre as principais propriedades desse efeito podemos citar:

(a) A *GMI* depende da frequência da corrente, atingindo um máximo em frequências entre 1MHz a 10MHz, dependendo das características da amostra [37].

(b) Grande sensibilidade às condições de recozimento que podem tanto aumentar quanto diminuir o efeito [38].

(c) Medidas do efeito Hall demonstraram que a *GMI* também se reflete nessa propriedade [39].

(d) A *GMI* tem forte dependência com a amplitude da corrente ac. Para fitas amorfas como as estudadas no presente trabalho, em frequências próximas de 100 kHz observa-se que ela atinge um máximo para corrente da ordem de 50 mA [37].

(e) Comportamento assimétrico com a aplicação de uma corrente dc de polarização, corrente de *bias*. Observa-se que se somada a corrente ac tem-se também uma corrente dc, a dependência da *GMI* com o campo toma uma forma assimétrica, sendo que o efeito é incrementado quando o campo e a corrente dc tem o mesmo sentido e desfavorecido quando em sentidos opostos, este efeito foi observado tanto em fitas quanto em fios. [40-41].

Atualmente muitos outros materiais têm apresentado variação na sua impedância quando submetidos a um campo magnético externo, além das fitas e fios amorfos, filmes de multicamadas, materiais compostos de grãos magnéticos numa matriz não magnética e mais recentemente manganitas.

Foram feitas medidas de impedância numa fita metálica amorfa na composição $\text{Co}_{70,4}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{1,5}\text{B}_{10}$. Todas as simulações numéricas foram feitas usando os parâmetros dessa fita, contidos na tabela 4.1.

Parâmetro	ρ (m Ω cm)	χ_0	M_S (kA/m)
valor	0,15	$3,2 \times 10^2$	690

Tabela 4.1 – Parâmetros da fita amorfa usada nos experimentos [37].

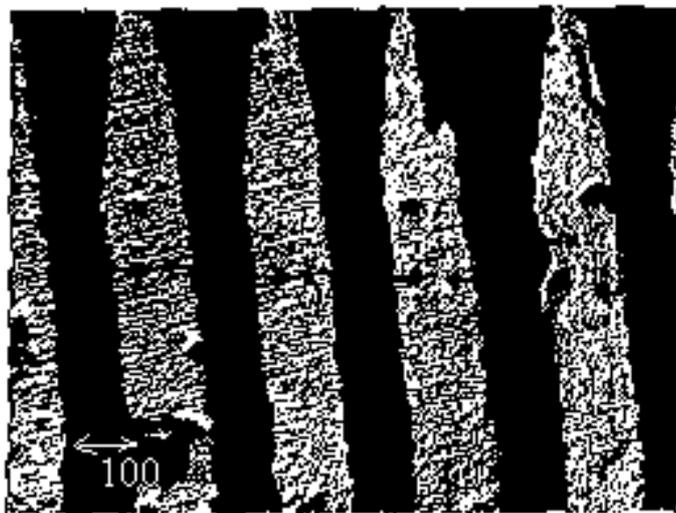


Figura 4.1 - Imagem dos domínios obtida por efeito Kerr. A largura de um domínio é de 100 nm. Essa imagem foi feita utilizando uma fita amorfa com prévio tratamento térmico[90].

4.2 – Análise da Impedância

4.2.1 – Comprimento de penetração e Impedância de Superfície

A impedância elétrica é definida, utilizando a lei de Ohm, como sendo a relação entre a queda de tensão sobre um certo material e a corrente alternada aplicada. Desta forma podemos escrevê-la como $Z = \frac{V}{I}$. Como a corrente é alternada, ela estará associada a uma frequência e uma fase, esta fase pode variar devido a efeitos capacitivos ou indutivos. Assim, deve-se associar uma fase também a Z , de forma que:

$$Z = R + iX \quad (4.2)$$

Onde a parte real esta associada à dependência em fase com a tensão, parte resistiva, enquanto que a parte imaginária esta associada à dependência fora de fase.

Para calcularmos como a corrente se propaga em um condutor partimos das equações de Maxwell [42]:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (4.3)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial H}{\partial t} \quad (4.4)$$

Onde H é o campo magnético, J a densidade de corrente, E o campo elétrico e μ a permeabilidade magnética. Usando a lei de ohm: $J=E/\rho$, resolvendo essas duas equações com coordenadas ortogonais a superfície, e considerando uma variação harmônica dos campos do tipo $e^{-i2\pi ft}$, vamos encontrar como solução para o campo H :

$$H = H_{||} e^{-\frac{(1-i)z}{\delta}} \quad (4.5)$$

Onde z é a coordenada normal à superfície com o campo paralelo a mesmo. A equação 4.5 indica que H cai de forma exponencial quando penetramos mais para o interior do condutor. Assim, δ representa o comprimento de penetração desse campo:

$$\delta = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\pi f \mu}} \quad (4.6)$$

Esse comprimento de penetração está relacionado com a região efetiva por onde passa a corrente elétrica, e depende da resistividade, ρ , da frequência da corrente, f , e da permeabilidade magnética do material, μ .

Podemos agora utilizando a relação 4.6, substituindo a equação 4.5 na equação 4.4 e encontrar o valor do campo elétrico no interior do condutor:

$$\vec{E} = \sqrt{\frac{\rho f \mu}{2}} (1-i)(\hat{n} \times H) e^{-(1-i)\frac{z}{\delta}} \quad (4.7)$$

Agora, empregando novamente a lei de Ohm para encontrar a corrente na superfície do condutor, podemos calcular a densidade de corrente no mesmo:

$$J = \sqrt{\frac{\pi f \mu}{\rho}} (1-i)(\hat{n} \times H) e^{-(1-i)\frac{z}{\delta}} \quad (4.8)$$

Podemos então calcular a corrente total que atravessa o condutor, integrando a equação 4.8 no interior do condutor. Geralmente nesse cálculo se considera o condutor infinito, porém levando em conta que o mesmo é finito e tem uma espessura t a corrente total é dada por:

$$K = \int_0^t J dz \quad (4.9)$$

Substituindo o J encontrado na equação 4.8 e resolvendo a integral vamos encontrar que:

$$K = \sqrt{\frac{\pi f \mu}{\rho}} \delta (\hat{n} \times H) (1 - e^{-(1-i)\frac{t}{2\delta}}) \quad (4.10)$$

Assim, usando a lei de Ohm definindo a impedância de superfície como sendo $Z_s = E/K$. Com E dado pela equação 4.7 vamos encontrar a seguinte forma para a impedância de superfície:

$$Z_s = (1-i) \frac{L}{2w\sigma\delta} \frac{1}{1 - e^{-(1-i)\frac{t}{2\delta}}} \quad (4.11)$$

A expressão 4.11 corresponde ao valor de Z_s estendido para baixas frequências. A aproximação de que temos uma amostra finita pode ser melhor entendida se multiplicarmos e dividirmos a expressão 4.11 por t . Desse modo, definindo R_{dc} como sendo a resistência dc da amostra ($R_{dc} = \rho L/tw$), vamos encontrar que:

$$Z = (1-i) \frac{t}{2\delta \left(1 - e^{-\frac{(1-i)t}{2\delta}}\right)} R_{dc} \quad (4.12)$$

Na aproximação de espessura infinita teremos: $Z_i = [(1-i)t/2\delta]R_{dc}$, sem o termo de saturação.

Na Fig. 4.2 são apresentados os gráficos dos módulos de Z/R_{dc} e Z_i/R_{dc} . Podemos ver que para uma fita de 50 μm de espessura, como a usada nos experimentos, no limite de frequência zero Z é igual a R_{dc} , enquanto que Z_i tende a zero.

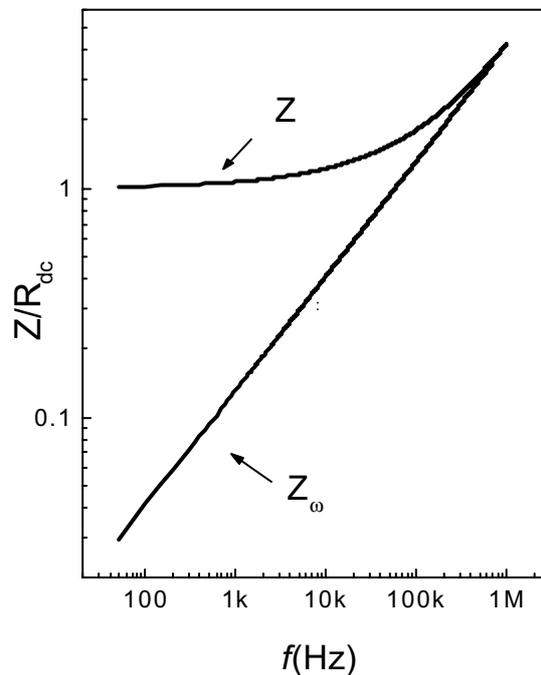


Figura 4.2 – Comparação entre as aproximações de t infinito, Z_i , e para t finito, Z Foram usados os parâmetros dados na tabela 4.1 com $t = 50 \mu\text{m}$.

Para qualquer condutor, a medida que a frequência da corrente aumenta, δ diminui, isto é, a corrente passa a fluir mais na superfície do mesmo, isso causa uma diminuição na área efetiva e conseqüentemente um aumento em sua impedância, em metais com alta condutividade esse efeito só fica evidente em frequências na faixa de microondas (GHz). Porém, como δ depende de μ , caso o material tiver uma dependência da permeabilidade com algum parâmetro externo, ela irá se refletir na impedância. Assim, ferromagnetos moles, cuja permeabilidade é fortemente influenciada pela configuração de domínios apresentam grande variação em μ com o campo H e conseqüentemente na sua impedância.

4.2.2 – Modelo das Paredes de Domínios

Em fitas e fios amorfos metálicos com alta permeabilidade foi desenvolvido um modelo baseado no movimento das paredes de domínios (*MPD*) que fornece a dependência da permeabilidade com o campo e com a frequência [43]. Esse modelo parte da suposição que temos domínios vizinhos com magnetizações em sentidos contrários de forma a minimizar a energia magnetocristalina. Esta configuração especial pode ser visualizada na *Fig. 4.1*. Onde vemos que a superfície da fita amorfa é preenchida pelos dois tipos de domínios. Sem campo ou corrente aplicados estas regiões ocupam áreas idênticas, porém a aplicação de uma corrente ac gera um campo superficial dado por: $h_{ac} = \frac{I_{ac}}{2w}$, que irá interagir com a configuração de domínios, cuja interação Zeeman irá favorecer domínios com a magnetização paralela a h_{ac} .

Como resultado da configuração observada na *Fig.4.1* podemos criar um esquema do *MPD* como o que é apresentado na *Fig.4.3*, onde estão indicadas as direções do campo dc, aplicado no plano da fita, ao longo do seu comprimento, o campo h_{ac} , gerado pela corrente I_{ac} na superfície superior e as magnetizações dos domínios, M_1 e M_2 que formam, respectivamente, ângulos ϕ_1 e ϕ_2 com a direção transversal. Na superfície oposta, o campo h_{ac} , aponta em sentido contrário, dessa forma, no outro lado da amostra a configuração é invertida com relação ao lado mostrado na figura.

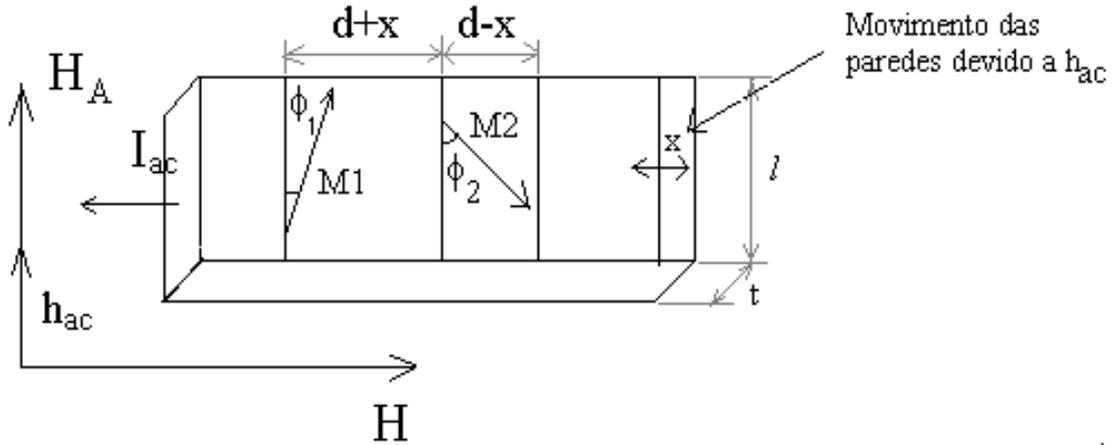


Figura 4.3 - Esquema do MPD mostrando os ângulos relativos entre as magnetizações de domínios vizinhos.

Como h_{ac} varia no tempo, ele forçará o movimento das paredes dos domínios de tal forma que minimize a energia total: energia Zeeman de interação entre os domínios e os campos, H , H_A , e h_{ac} , a energia de anisotropia e a energia “restauradora” associada ao movimento das paredes dos domínios. O campo H , faz com que M_1 e M_2 se inclinem em sua direção. Porém os campos H_A , e h_{ac} tentam manter os domínios na direção transversal.

Como mencionamos antes, a configuração dos domínios é aquela que minimiza a energia livre. No presente caso a energia livre total é dada por:

$$U_{\text{Total}} = U_z + U_{zt} + U_A + U_w \quad (4.13)$$

onde U_z corresponde a energia de interação de M o campo externo H , U_{zt} é a energia de interação de M com h_{ac} , U_A é a energia de anisotropia e U_w é o termo oriundo da força restauradora relacionada ao movimento oscilatório das paredes dos domínios. Esses termos têm a forma:

$$\begin{aligned} U_z &= M_s H [(\alpha - 1) \sin \phi_2 - \alpha \sin \phi_1] \\ U_{zt} &= M_s h_{ac} [(1 - \alpha) \cos \phi_2 - \alpha \cos \phi_1] \\ U_A &= K [\alpha \sin^2 \phi_1 + (1 - \alpha) \sin^2 \phi_2] \\ U_w &= \frac{1}{2} k A x^2 \end{aligned} \quad (4.14)$$

onde M_s é a magnetização de saturação, K é a constante de anisotropia, A representa a área da parede por unidade de volume e $\alpha = \frac{1}{2} + \frac{x}{d}$ corresponde a fração do volume ocupado pelo domínio com magnetização M_1 . Observe que se $x=0$, metade do volume terá magnetização M_1 e a outra metade, M_2 (o volume ocupado pela parede dos domínios é desprezível). A constante k é introduzida fenomenologicamente.

Para obtermos os valores de equilíbrio de ϕ_1 , ϕ_2 , e x , deve-se minimizar a energia total U_{Total} , com relação a esses parâmetros:

$$\begin{aligned}\frac{\partial U_{Total}}{\partial \phi_1} &= 0 \\ \frac{\partial U_{Total}}{\partial \phi_2} &= 0 \\ \frac{\partial U_{Total}}{\partial x} &= 0\end{aligned}\tag{4.15}$$

Utilizando a forma das energias encontradas nas equações 4.14 vamos encontrar:

$$\begin{aligned}\frac{\partial U_z}{\partial x} &= \frac{M_s H}{d} (\sin \phi_1 - \sin \phi_2) \\ \frac{\partial U_{zt}}{\partial x} &= -\frac{M_s h_{ac}}{d} (\cos \phi_1 + \cos \phi_2) \\ \frac{\partial U_A}{\partial x} &= \frac{K}{d} (\sin^2 \phi_2 - \sin^2 \phi_1) \\ \frac{\partial U_w}{\partial x} &= kAx\end{aligned}\tag{4.16}$$

Com as equações 4.14 e 4.15, podemos encontrar as seguintes equações cuja solução fornece a dependência dos parâmetros ϕ_1, ϕ_2 e x com o campo H :

$$\cos^4 \phi_1 + 2 \frac{h_{ac}}{H_A} \cos^3 \phi_1 - \left(1 - \frac{H^2 + h_{ac}^2}{H_A^2} \right) \cos^2 \phi_1 - 2 \frac{h_{ac}}{H_A^2} \cos \phi_1 - \frac{h_{ac}^2}{H_A^2} = 0 \quad (4.17)$$

$$\cos^4 \phi_2 + 2 \frac{h_{ac}}{H_A} \cos^3 \phi_2 - \left(1 - \frac{H^2 + h_{ac}^2}{H_A^2} \right) \cos^2 \phi_2 - 2 \frac{h_{ac}}{H_A^2} \cos \phi_2 - \frac{h_{ac}^2}{H_A^2} = 0 \quad (4.18)$$

$$x = \frac{M_s}{kAd} \left[H(\sin \phi_1 - \sin \phi_2) + h_{ac}(\cos \phi_1 + \cos \phi_2) - \frac{H_A}{2} (\sin^2 \phi_1 - \sin^2 \phi_2) \right] \quad (4.19)$$

Como a magnetização total vai ser dada pela soma das magnetizações dos domínios $M = \alpha M_1 + (1 - \alpha) M_2$ e a susceptibilidade transversal é a razão entre M e h_{ac} , $\chi_T = \frac{M}{h_{ac}}$ substituindo o valor de α , vamos encontrar que:

$$\chi_T = \frac{M_s}{h_{ac}} \left[\frac{1}{2} (\cos \phi_1 - \cos \phi_2) + \frac{x}{d} (\cos \phi_1 + \cos \phi_2) \right] \quad (4.20)$$

Como tanto ϕ_1 quanto ϕ_2 dependem de H , a partir desse resultado podemos calcular a forma da susceptibilidade transversal e conseqüentemente de Z em função de H .

A força sentida pela parede de domínio é dada por $F = -\frac{\partial U}{\partial x}$, assim considerando que a dinâmica dos domínios esta limitada ao movimento de suas paredes e não pela rotação da magnetização ($H \ll H_A$) na equação 4.19, vamos encontrar a equação para as paredes de domínio:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{2h_{ac}M_s}{d} - kAx + \gamma \frac{dx}{dt} \quad (4.21)$$

Onde m representa a massa efetiva da parede, o segundo termo representa a força oriunda da interação Zeeman entre h_{ac} e a magnetização. O terceiro termo é a força restauradora, e o último é

o termo de amortecimento introduzido fenomenologicamente. A solução desta equação pode ser encontrada admitindo uma solução harmônica para $x(t)$: $x = Ce^{i\omega t}$, com isso,

$$m\omega^2 C = \frac{2h_{ac}M_s}{d} - kAC + i\gamma\omega C \quad (4.22)$$

Onde a constante C é dada por:

$$C = \frac{2h_{ac}M_s}{d} \left(\frac{1}{m\omega^2 + kA - i\gamma\omega} \right) \quad (4.23)$$

A massa da parede está relacionada com sua mobilidade. Quanto maior a mobilidade menor a massa efetiva. Como este é um magneto mole, existe mais facilidade em alinhar seus spins na direção do campo local e portanto, podemos desconsiderar a massa efetiva e teremos:

$$x(t) = \frac{2M_s}{d} \left(\frac{1}{kA - i\omega\gamma} \right) h_{ac} e^{i\omega t} \quad (4.24)$$

Substituindo x na expressão 4.20 pela forma encontrada, obtêm-se a dependência da susceptibilidade transversal com a frequência:

$$\chi_t = \frac{M_s}{h_{ac}} = \frac{4M_s}{d} \left(\frac{1}{d(kA - i\omega\gamma)} \right) \quad (4.25)$$

Fazendo $\chi_0 = \frac{4M_s^2}{kAd^2}$, a susceptibilidade independente da frequência e $\tau = \frac{\gamma}{kA}$ o tempo característico de relaxação da parede de domínio pode-se escrever a susceptibilidade transversal na forma :

$$\chi_t = \frac{\chi_0}{1 - i\omega\tau} \quad (4.26)$$

Como que a permeabilidade é dada por $\mu_t = \mu_0(1 - \chi_t)$ pode-se utilizar as equações 4.6, 4.11, 4.12 e 4.30 para encontrar a forma da dependência da impedância com a frequência. Na Fig. 4.4 temos uma simulação utilizando os resultados encontrados na dedução acima.

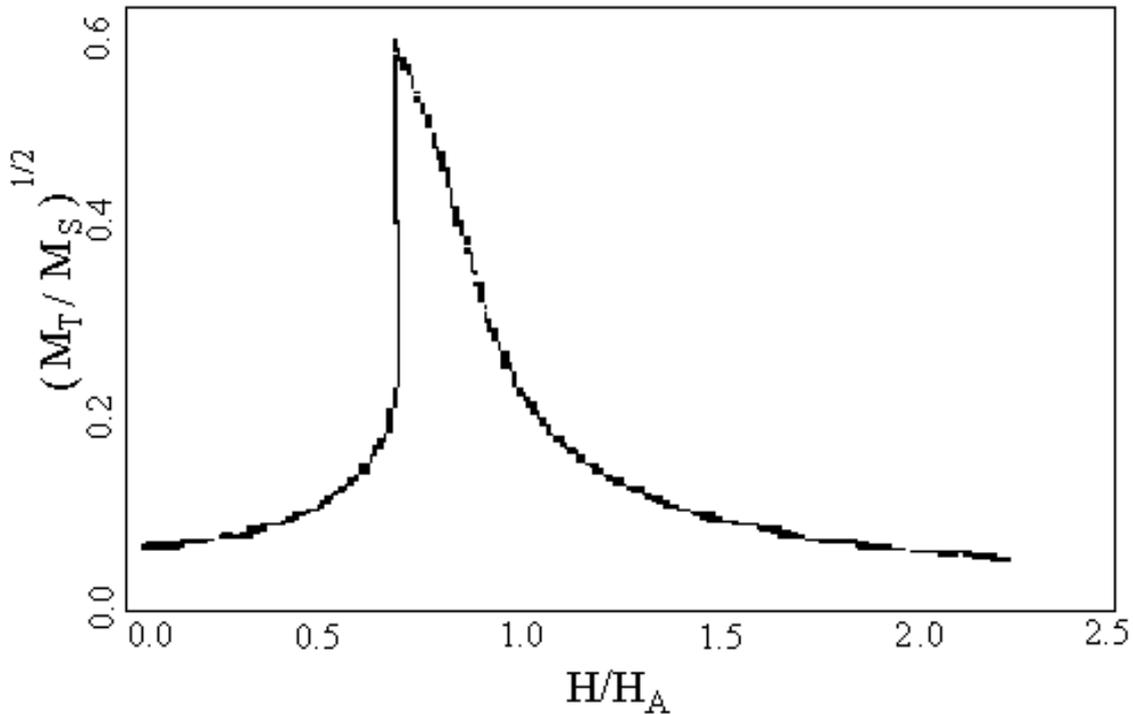


Figura 4.4 – Simulação usando o modelo de paredes de domínios

A dependência da impedância com a frequência depende apenas do tempo característico τ . Na Fig. 4.5 temos as partes real e imaginária de Z em função da frequência para um campo fixo utilizando o MPD. As várias curvas correspondem a diferentes valores do tempo característico τ (50, 250 e 1000 ns). Pode-se observar que Z satura para frequências mais altas. Esse comportamento está relacionado com o fato de que a partir de uma certa frequência, as paredes de domínio já não mais acompanham a variação da corrente ac, o que leva a uma diminuição da susceptibilidade. Essa frequência de corte do MPD pode ser definida como sendo $1/\tau = kA/\gamma$ que estão relacionados com a interação direta entre a anisotropia cristalina com a parede de domínio.

É esta interação a responsável tanto pela força restauradora quanto pelo amortecimento da parede.

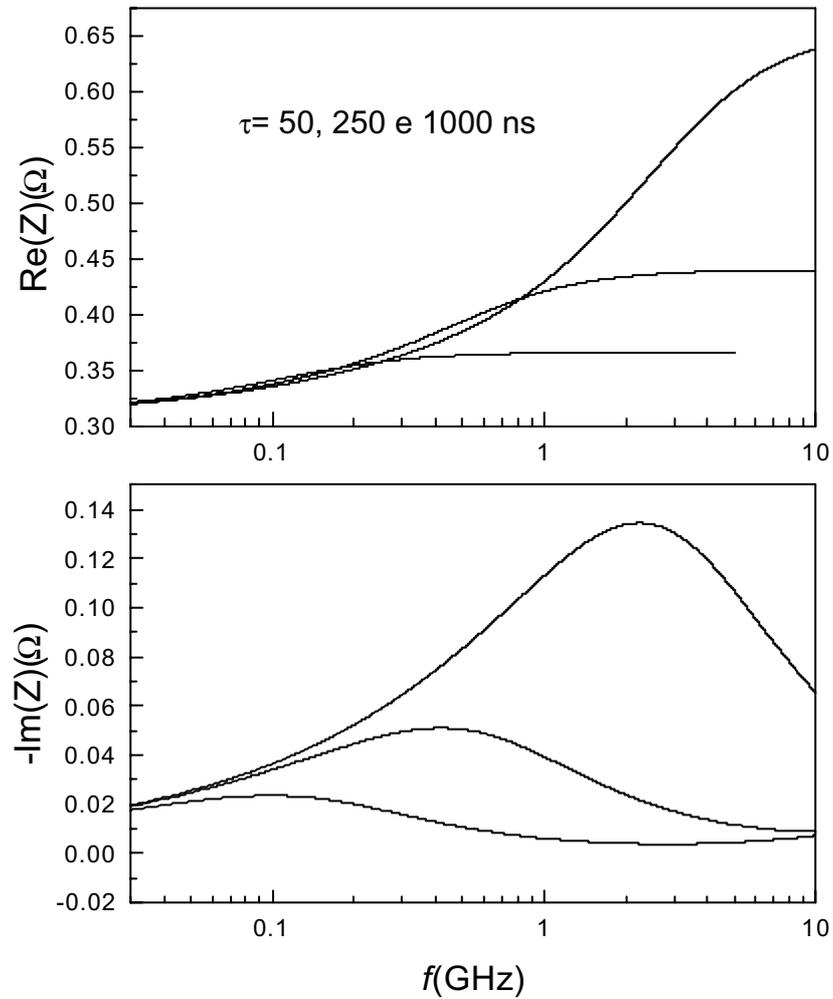


Figura 4.5 – Partes real e imaginária da impedância em vários valores de τ . Observa-se a saturação de Z com a frequência.

4.2.3 – Relação entre GMI e FMR

Na *Fig. 4.6* vemos Z em frequências e até 10MHz, medida na fita amorfa. A linha cheia representa um ajuste utilizando o *MPD*. Nos ajustes foi obtido $\tau = 250$ ns, isso fornece um frequência de corte em torno de 5 MHz, o que está de acordo com os resultados experimentais. Na figura vemos que mesmo em frequências mais altas, Z continua crescendo enquanto que o *MPD* satura. Acima de 10MHz a impedância continua a crescer e atinge um máximo em frequências na faixa de GHz. Este efeito se deve a um outro mecanismo envolvido na mudança da permeabilidade: a ressonância ferromagnética (FMR).

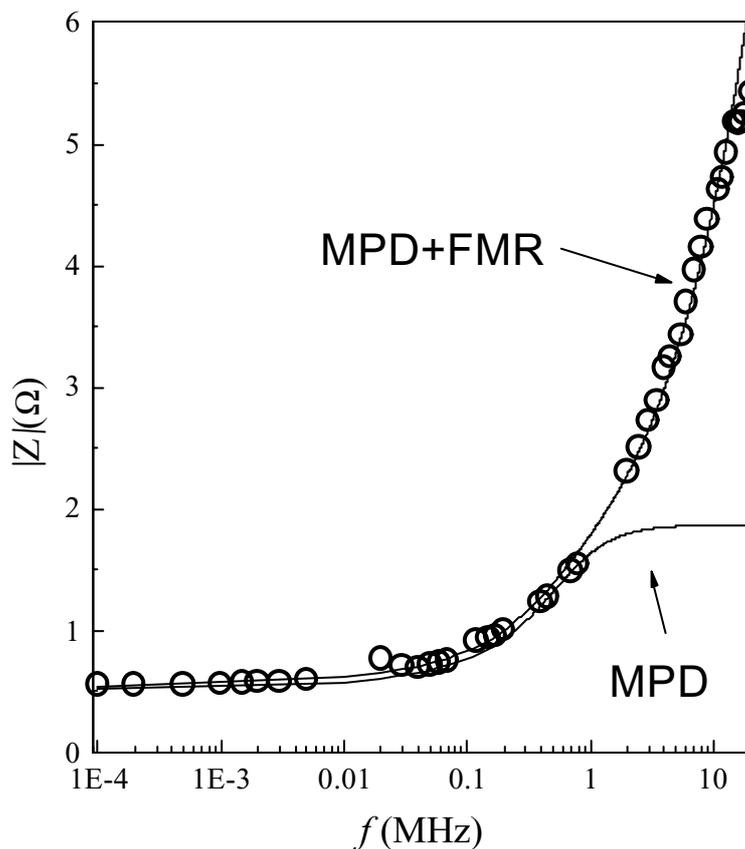


Figura 4.6 – Medida do módulo de Z_{xf} . As linhas cheias correspondem ao ajuste teórico, usando apenas o modelo de parede de domínios e com a introdução da contribuição da ressonância ferromagnética.

Pode-se mostrar que existe uma correlação direta entre *GMI* e *FMR* [44]. Na *FMR* a grandeza responsável pela ressonância é a parte real da impedância de superfície, que, como foi visto na dedução da seção anterior esta relacionada com as duas componentes do campo eletromagnético e pode ser escrita da seguinte forma:

$$Z_s = \frac{1}{\rho} \frac{E}{H} \quad (4.27)$$

De um modo simplificado podemos considerar que cada sessão reta da fita esta associada uma superfície equipotencial e, portanto H e E constantes. Usando as expressões para o campo elétrico devido à tensão aplicada na amostra e o campo magnético originário da corrente:

$$E = V / l \quad (4.28)$$

$$H = I / 2w \quad (4.29)$$

Que juntamente com a equação 4.34 fornece:

$$Z = \frac{l}{w} \rho Z_s \quad (4.30)$$

Que mostra a relação entre a impedância medida nos experimentos de *GMI* e a impedância responsável pelo sinal de *FMR*.

Nas medidas de *GMI* aplicamos um campo dc longitudinal, H , paralelo a corrente alternada I_{ac} que gera um campo oscilante, h_{ac} ortogonal a H . Enquanto que, na maioria dos experimentos com *FMR* aplica-se campo magnético grande o suficiente para saturar a magnetização na direção longitudinal de modo que a magnetização ac gerada por um campo oscilante ortogonal ao primeiro, tenha uma resposta linear. Assim, as medidas de *GMI* em alto campo, com a amostra saturada correspondem exatamente a medidas de *FMR*.

Em experimentos com a magnetização saturada, exceto em frequências próximas da ressonância, a parte imaginária da impedância é muito pequena de forma que o comportamento da *GMI* será dominado pela parte real. Para se obter essa relação, é necessário também, que estejamos perto da frequência de ressonância geralmente na região de microondas.

Com a magnetização saturada na direção do campo longitudinal, a aplicação de um campo transversal a faz precessionar em torno do campo dc. A equação de movimento levando em conta o amortecimento, equação de Gilbert [45], é dada por:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} - \frac{\alpha}{M} \left(\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right) \quad (4.31)$$

onde : $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$, é a razão giromagnética, g é o fator giromagnético, μ_B o magneton de Bohr, \hbar a constante de Planck, e α a constante de amortecimento.

Para resolvermos a equação 4.31 temos que introduzir os seguintes parâmetros: o campo longitudinal, H_0 , o campo transversal oscilante no tempo: $B(t)$, a magnetização de saturação na direção longitudinal, M_s , a magnetização transversal $M(t)$, e o campo desmagnetizante, B_d :

$$\begin{aligned} \vec{H}_0 &= H_0 \hat{k} \\ \vec{B}(t) &= (B_x \hat{i} + B_y \hat{j}) e^{i\omega t} \\ M_s &\parallel \vec{B}_0 \\ M(t) &\parallel \vec{B}(t) \\ \vec{B}_d &= -\mu_0 D \cdot \vec{M} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Onde D é o tensor correspondente ao fator de desmagnetização. Como vamos considerar uma placa plana no plano xy com o comprimento muito maior que a largura, as componentes y e z de D serão nulas, portanto vamos considerar:

$$D = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Com isso podemos reescrever a equação (Gilbert) :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma [M_s \hat{k} + \vec{M}(t)] \times [B_0 \hat{k} + \vec{B}(t) - \mu_0 M_x \hat{i}] - \frac{\alpha}{M} [M_s \hat{k} + \vec{M}(t)] \times \frac{d}{dt} [M_s \hat{k} + \vec{M}(t)] \quad (4.33)$$

Introduzindo uma dependência harmônica no tempo para M ($M = e^{-i\omega t}$) e substituindo vamos encontrar:

$$i\omega M_x = -\gamma M_s B_y + \gamma M_y B_0 + i\omega\alpha M_y \quad (4.34)$$

$$i\omega M_y = \gamma M_s B_x - \gamma M_x B_0 - \mu_0 \gamma M_x M_s - i\omega\alpha M_s M_x \quad (4.35)$$

Como $\mu = \mu_0(1 + 4\pi\chi)$ e $\vec{M} = \chi \vec{H}$, e como estamos interessados apenas nas componentes diagonais do tensor susceptibilidade, χ , pode-se resolver as equações 4.34 e 4.35 e se obter:

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{4\pi M_s \gamma [\gamma(H + M_s) + i\omega\alpha]}{\omega\alpha\gamma(2H + M_s) + \omega_0^2 - \omega^2} \right] \quad (4.36)$$

Onde ω_0 é calculada a partir da solução do sistema de equações 4.37 e 4.38, obtendo-se:

$$\omega_0 = \sqrt{\gamma\mu_0(M_s + H)} \quad (4.37)$$

Para se encontrar a dependência da largura de linha da curva obtida no experimento com o fator α temos que utilizar o termo de amortecimento introduzido por Landau e Lifshitz [46]:

$$-\frac{\lambda}{M^2} \vec{M}^p \times (\vec{M}^p \times \vec{H}_T) \quad (4.38)$$

Desenvolvendo este produto triplo vamos encontrar:

$$-\lambda \left[\frac{\vec{H}^p \cdot \vec{M}^p}{M^2} \vec{M}^p - \vec{H}(t) \right] \quad (4.39)$$

Comparando este termo com o termo de amortecimento utilizado por Bloch na ressonância paramagnética, $-\frac{M}{\tau}$, Vamos encontrar que :

$$\tau = \frac{M}{\lambda H} \quad (4.40)$$

Como a equação de Gilbert pode ser obtida da formulação de Landau-Lifshitz utilizando $\alpha = \frac{\lambda}{\gamma M}$,

utilizando a equação 4.40, encontra-se: $\alpha = \frac{1}{\tau \gamma H}$. A relação entre τ e a largura de linha ΔH é

dada por $\tau = \frac{2\omega}{\gamma H \Delta H}$. Essas duas equações podem ser combinadas para se encontrar a relação

entre ΔH e α :

$$\alpha = \frac{\Delta H}{2\omega} \quad (4.41)$$

Assim pode-se obter a forma completa da permeabilidade levando em conta a contribuição das paredes de domínio e a da ressonância ferromagnética, incluindo a dependência com a largura de linha:

$$\mu = \mu_0 \left[1 + \frac{4\pi\chi_T}{1 - i\omega\tau_d} - \frac{(\gamma\mu_0)^2 4\pi M_s \left(H + M_s + i \frac{\Delta H}{2} \right)}{(\gamma\mu_0)^2 \left(H + M_s + i \frac{\Delta H}{2} \right) \left(H + i \frac{\Delta H}{2} \right) - \omega^2} \right] \quad (4.42)$$

Com isso podemos utilizar as equações para encontrar as partes real e imaginária da impedância

Uma vez obtida a permeabilidade podemos então calcular a impedância para valores de frequência na faixa de GHz, e verificar a importância de alguns parâmetros em Z . Na *Fig. 4.7* vemos formas típicas da curva de impedância para alguns valores do fator giromagnético, g .

É o fator giromagnético que introduz a contribuição do acoplamento spin-órbita na magnetização. Ele é calculado a partir das regras do momento angular pela fórmula:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.43)$$

Onde J é o momento angular total, S o momento de spin e L o momento de orbital. Se levarmos em conta apenas o spin eletrônico g vale aproximadamente 2 ($g=2.0023$). Esse acoplamento se reflete na magnetização, já que o momento magnético vale:

$$\mu = -g\mu_B J \quad (4.44)$$

Assim, substituindo a razão giromagnética, que aparece na equação 4.42. Conclui-se que a impedância é fortemente alterada por g . Na *Fig. 4.7* temos gráficos da impedância, calculada utilizando a equação 4.42 e os parâmetros para a fita amorfa estudada. Na figura temos tanto a parte real quanto a imaginária de Z para $g = 0,7 ; 1,5, 2$ e $2,6$. Esses valores foram escolhidos por estarem dentro da faixa encontrada em íons do grupo $3d$ [45]. Observamos que para maiores valores de g tanto a frequência de ressonância quanto o valor da impedância aumentam. Esse comportamento é um reflexo do aumento da magnetização μ .

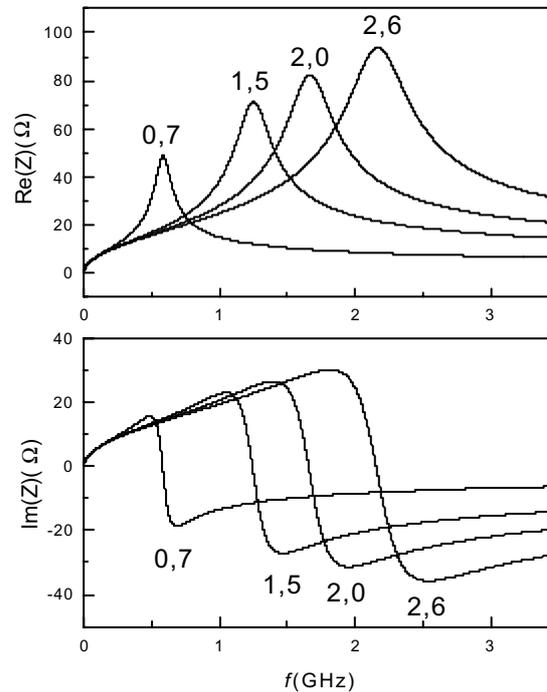


Figura 4.7 – Gráficos de Z_{xf} para alguns valores do fator giromagnético, g . Estão mostradas tanto as partes reais quanto às partes imaginárias de Z

Os experimentos realizados em fios amorfos são equivalentes aos em fitas. Análises de resultados obtidos na literatura demonstraram que a largura de linha depende do campo aplicado [47]. Foi obtido que $\Delta H \propto 1/H^{1/3}$. Na Fig. 4.8(a) são mostrados ajustes utilizando essa forma para ΔH para $H = 0,8; 1,6; 3,2; 6,4; 12,8; 19,2$ e $22,4$ kA/m. Comparando esses resultados com os da literatura vemos uma ótima reprodução tanto da forma quanto dos valores de Z . Na Fig. 4.8(b) temos os gráficos para a permeabilidade. A largura de linha, ΔH em haver com a distribuição da magnetização no interior da amostra, isto é quanto menos alinhados estiverem os domínios maior será ΔH . Assim, a aplicação de um campo maior aumenta o alinhamento das magnetizações dos domínios e como resultado teremos uma diminuição em ΔH . Esse efeito explicaria a relação encontrada.

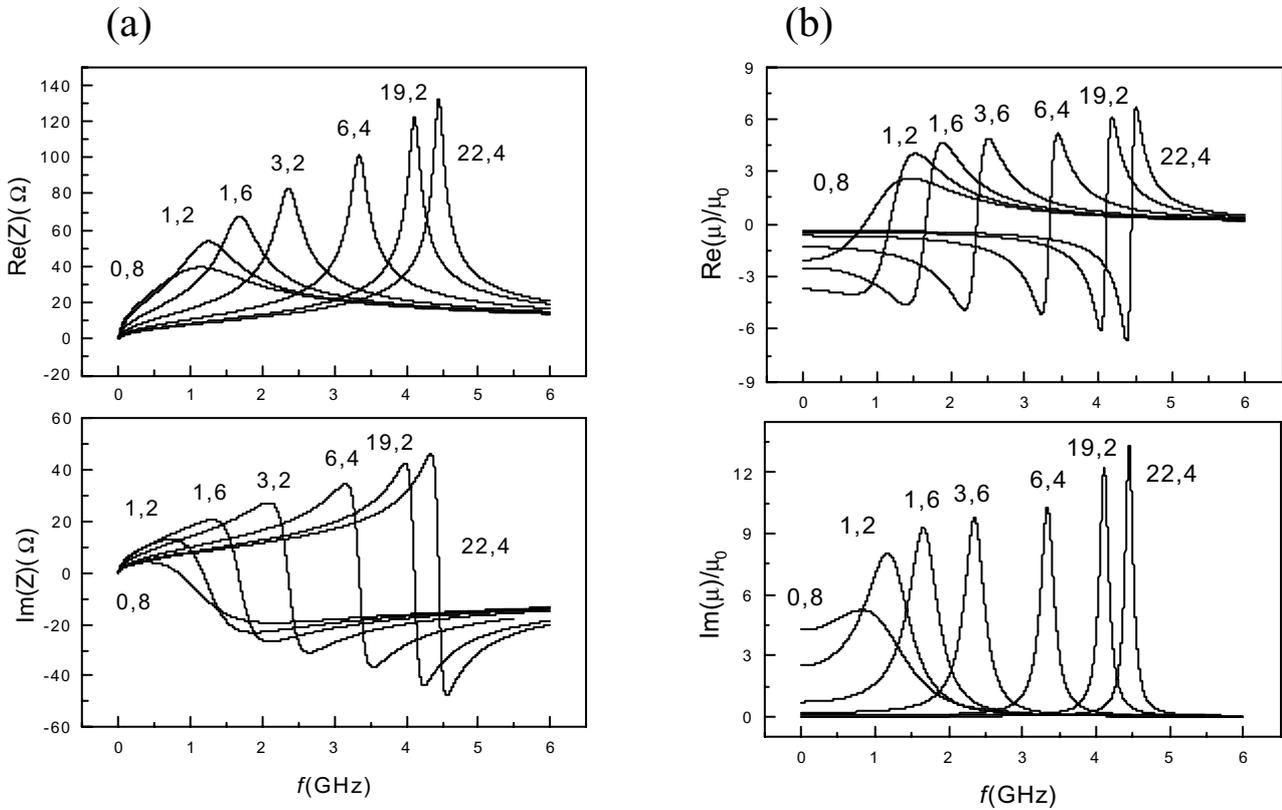


Figura 4.8 – Gráficos de Z_{xf} (a) e μ_{xf} (b), variando a largura de linha e o campo H , aplicando a relação $\Delta H \propto 1/H^{1/3}$.

Na Fig. 4.9 temos os gráficos de Z 4.9(a) e de μ 4.9(b) em função do campo para alguns valores de frequências. Essas curvas são importantes para comparar com os resultados experimentais obtidos.

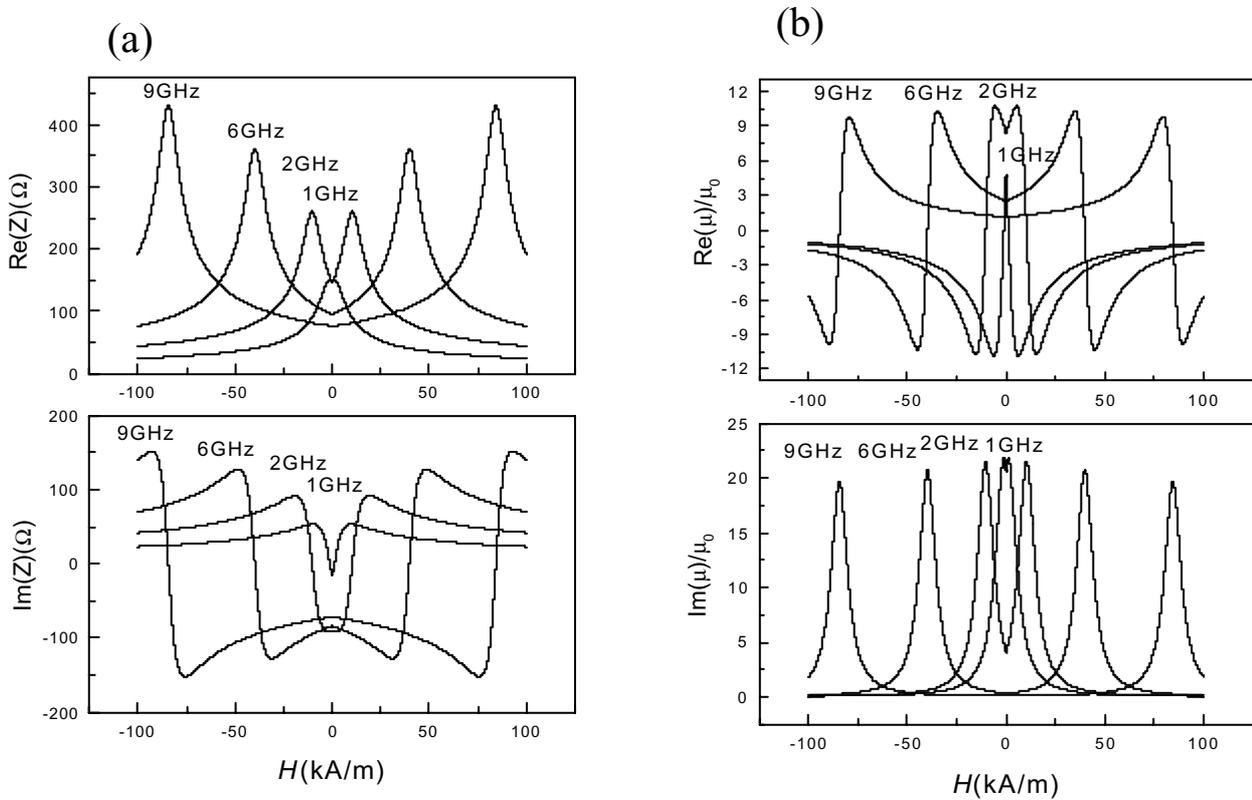


Figura 4.9 – Gráficos de Z e μ para vários valores de frequências.

4.2.4 – Resultados Experimentais

As medidas de GMI em microondas foram feitas utilizando um analisador de redes na configuração de transmissão, como descrito no capítulo 1. Nos experimentos fixamos a frequência e variamos o campo. A *Fig. 4.10* mostra os resultados da medida de ZxH para vários valores de frequência. Comparando esses resultados com os gráficos mostrados na *Fig.4.10* vemos uma boa reprodutibilidade.

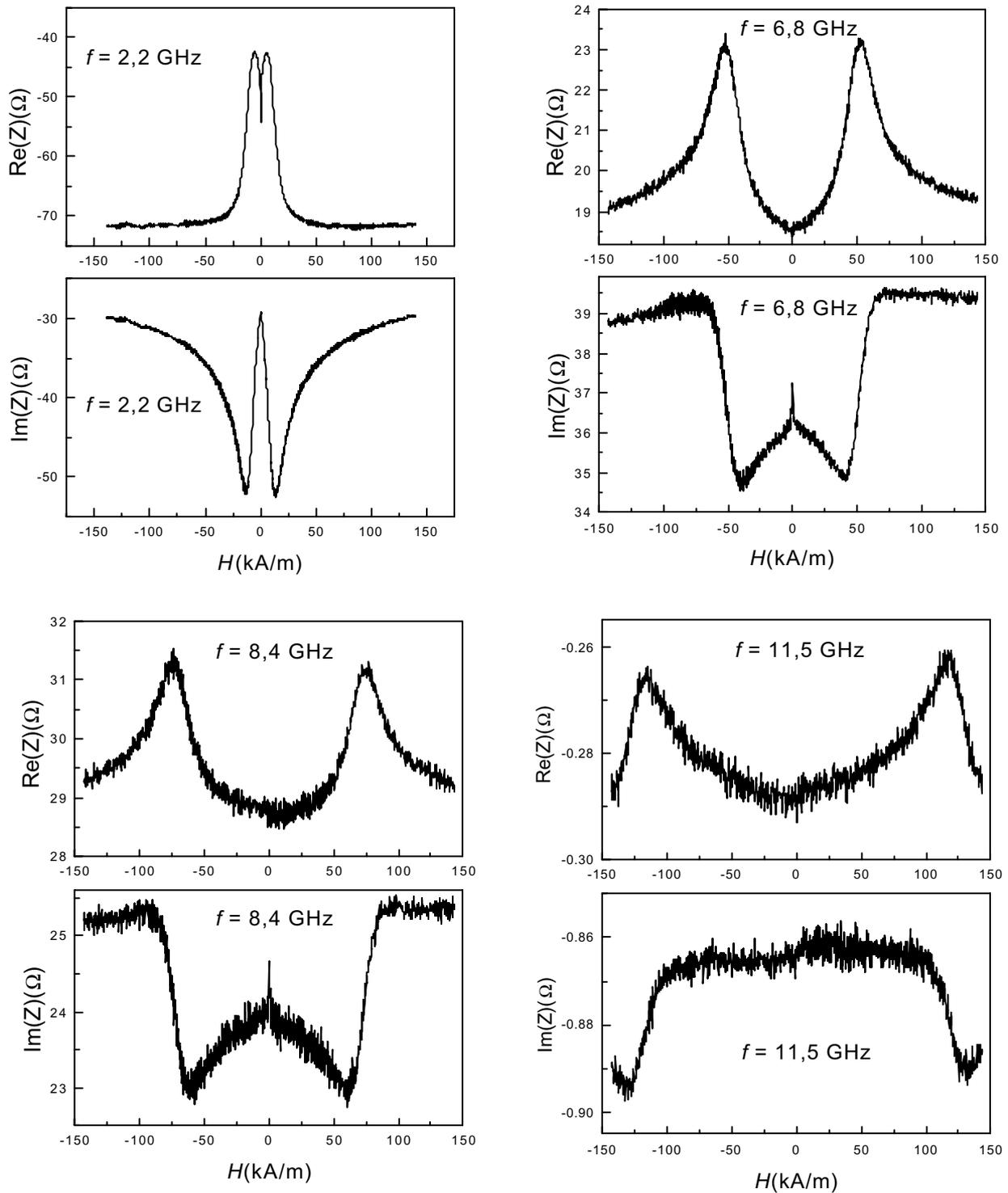


Figura 4.10 – Medidas das partes real e imaginária da impedância na fita amorfa para vários valores de frequência.

Identificando a frequência onde ocorre a ressonância, para cada valor de campo, podemos comparar esse resultado com a relação para o campo de ressonância, H_0 . Como $M_S = 690$ kA/m podemos considerar que dentro da faixa de campos medidos ($H < 150$ kA/m), $M_S \gg H$ e fazer a seguinte aproximação na equação 4.37:

$$\omega_0 = \gamma \mu_0 \sqrt{H_0 M_S} \quad (4.45)$$

Obtendo a expressão para o H_0 :

$$H_0 = \frac{1}{(\gamma \mu_0)^2 M_S} \omega_0^2 \quad (4.46)$$

Na *Fig. 4.11*, temos os campos de ressonância para os valores de frequência medidos, obtidos a partir dos experimentos. A linha cheia corresponde a um ajuste utilizando a equação 4.46.

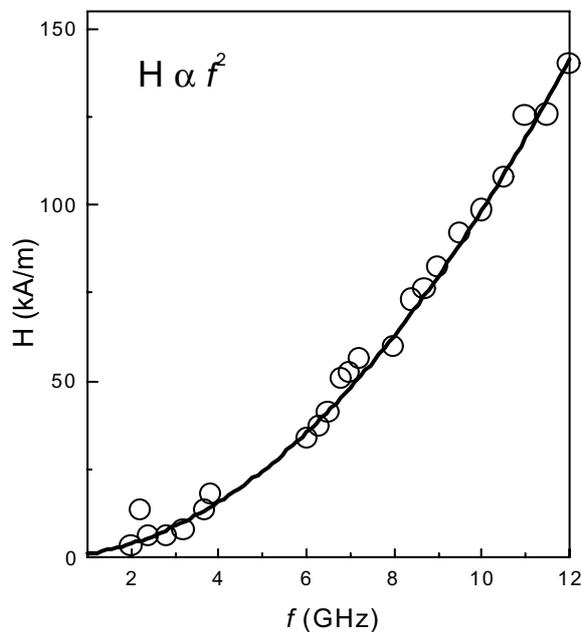


Figura 4.11 – Campo onde ocorre a ressonância em função da frequência. A linha cheia corresponde a um ajuste quadrático.

4.2.5 – Análises e Conclusões

Com a nova formulação da impedância levando em conta a espessura finita da amostra estendeu a faixa de validade da teoria em materiais finos para frequências baixas, onde a aproximação de espessura infinita não é mais válida.

Observamos que o MPD satura em altas frequências ($>10\text{MHz}$), o que leva a inclusão da contribuição da ressonância ferromagnética. Foi mostrada a equivalência entre os dois experimentos. Sendo assim, foram realizados experimentos utilizando uma fita amorfa com alta permeabilidade magnética. Onde se mediu a impedância dessa amostra em frequências na faixa de microondas. Para tanto foi utilizado um analisador de redes na configuração de transmissão. Verificamos então que a introdução do termo devido a FMR na permeabilidade fornece um bom ajuste aos dados experimentais.

Existe um consenso geral de que a magneto-impedância deixou de ser um fenômeno específico de fitas e fios amorfos, e que outros materiais também apresentam esse efeito. Além disso a GMI esta passando a se tornar uma importante técnica de caracterização experimental. A constatação de que medidas de impedância em frequências de microondas são equivalentes a experimentos de FMR abre novas perspectivas na montagem de experimentos mais simples.

Capítulo 5 - Propriedades de desordem magnética em Bicamadas com Exchange Bias

5.1 – Introdução

O fenômeno de anisotropia unidirecional em sistemas magnéticos foi descoberto por Meiklejohn e Bean em 1956 [48-49]. Meiklejohn e Bean realizaram experimentos com partículas de cobalto com a superfície oxidada o que formava uma camada antiferromagnética de CoO. Eles observaram que a curva de magnetização versus campo apresentava o centro do ciclo de histerese deslocado em relação a campo nulo. O deslocamento em H corresponde a um campo de polarização (*bias*) H_b somado ao campo magnético externo. Esse fenômeno é conhecido hoje por *exchange-bias*.

5.1.1 – Análise Fenomenológica

O campo de polarização surge em sistemas onde existe mistura de fases com a presença de regiões ferromagnéticas e outras antiferromagnéticas, resultando do acoplamento magnético interatômico na fronteira entre essas regiões. Essa interação se dá através da integral de troca, J (*exchange*) entre os spins da interface. Por isso, convencionou-se denominá-lo de campo de polarização por troca (*exchange bias*), H_{eb} . A forte anisotropia magnetocristalina do antiferromagneto é quem induz uma anisotropia unidirecional no ferromagneto (*FM*), causando o deslocamento da curva de magnetização do *FM*. Para se induzir anisotropia unidirecional no sistema é necessário que a temperatura de Curie, T_C , do *FM* seja maior do que a temperatura de Néel, T_N , do *AFM*. De forma que, ao se aquecer a amostra a uma temperatura acima de T_N e então resfriá-la de volta à temperatura ambiente, com um campo externo aplicado, H_{ann} (*annealing*), a magnetização do *FM* induz uma anisotropia no *AFM*. Na *Fig. 4.1* vemos um esquema do que acontece para uma bicamada *FM/AFM*. Na *Fig.1(a)* para T tal que $T_N > T > T_C$, o

camada do *AFM*, é necessária mais energia para inverter a magnetização (*Fig.5.1d*). Agora, com o campo externo crescendo, o efeito da última camada do *AFM* será na direção de inverter a magnetização com um campo menor que o necessário com o *FM* isolado (*Fig.5.1e*). É interessante observar que esses sistemas apresentam uma assimetria na nucleação de domínios [50].

O caráter unidirecional foi comprovado por medidas de magnetização por torque que mostraram que existe uma dependência do tipo $\sin\phi$, onde ϕ é o ângulo formado entre H e M . Em geral H_{eb} é negativo, entretanto foi observado H_{eb} positivo em medidas com $\text{FeF}_2/\text{Fé}$ [51].

O *exchange-bias* é basicamente um efeito de interface. Assim, as características dessa interface têm grande influência sobre as propriedades de H_{eb} . Nas medidas de Meikljohn, onde tínhamos um núcleo de Co imerso em uma camada de CoO, portanto, partículas *FM* numa matriz *AFM*, o acoplamento acontecia na fronteira entre essas partículas e a matriz. Esse acoplamento se dá de forma direta entre os spins de uma região e os spins da outra. Esse efeito também foi encontrado em materiais inhomogêneos, bicamadas *FM/AFM* e filmes finos.

Materiais inhomogêneos são aqueles que não apresentam fronteiras bem definidas entre as fases. Dentre esses materiais estão aqueles que apresentam competição entre interações ferro e antiferro, como nos vidros de spins. Geralmente esta competição leva ao efeito da frustração dando origem a várias configurações possíveis para o sistema de spins. Devido às características desses materiais, existe uma forte dependência com parâmetros externos e com a história magnética da amostra. Desse modo, fica muito difícil se obter qualquer informação a respeito do H_{eb} . Porém, existem vários trabalhos demonstrando a existência de H_{eb} em vidros de spin [52]. Materiais que possuem magnetoresistência colossal são sistemas que apresentam aglomerados ferromagnéticos em uma matriz antiferro. Por isso, são sérios candidatos a apresentarem anisotropia unidirecional, embora tal efeito nunca tenha sido relatado.

5.1.2 – Dependência com a Espessura e com a Temperatura

Medidas de H_{eb} demonstram que ele depende tanto da espessura do FM quanto do AFM. No caso do FM, observa-se que há uma diminuição na forma: $H_{eb} \propto \frac{1}{t_{FM}}$. Entretanto a dependência com a espessura do AFM é bem mais complicada, observa-se que H_{eb} é constante até valores próximos a 5 nm. Abaixo dessa espessura, H_{eb} sofre uma queda abrupta, indo a zero para valores abaixo de 2 nm [53,54]. Este comportamento pode estar ligado a vários fatores. Dentre os quais a dependência da anisotropia do AFM, K_{AFM} , com a espessura. Nesse caso a condição $K_{AFM}t_{AFM} > J_{INT}$, com J_{INT} a energia de interação na interface, deve ser satisfeita [55]. Outro fator resulta das dimensões de t se aproximarem do tamanho das paredes de domínios no AFM, que pode influenciar o valor de H_{eb} .

O ordenamento antiferromagnético é fundamental para a existência de H_{eb} . É observado, portanto, que H_{eb} diminui com o aumento da temperatura, indo a zero na temperatura de bloqueio T_b .

5.1.3 – Análise Quantitativa

O cálculo de H_{eb} leva em consideração as anisotropias do FM e do AFM, e a constante de interação entre os dois ($J_{FM/AFM}$). Na Fig. 5.2 vemos um esquema de como estão as magnetizações, usadas no modelo do *exchange-bias*. A energia por unidade de área do sistema é dada por:

$$\varepsilon = -HM_{FM}t_{FM} \cos(\theta - \beta) + K_{FM}t_{FM} \sin^2(\beta) + K_{AFM}t_{AFM} \sin^2(\alpha) - \frac{J_{FM/AFM}}{a^2} \cos(\beta - \alpha) \quad (5.1)$$

Onde H é o campo magnético externo, M_{FM} a magnetização de saturação do FM, t_{FM} e t_{AFM} as espessuras do FM e do AFM respectivamente, K_{FM} e K_{AFM} as anisotropias do FM e do AFM que estão alinhadas, α e β os ângulos entre as magnetizações do FM e do AFM com o eixo de anisotropias e θ o ângulo formado pelo campo magnético.

No cálculo consideramos que o termo devido a anisotropia do *FM* é muito menor que as outras contribuições. Com isso, desprezando este termo e minimizando a equação (5.1) com relação a α e β , vamos encontrar:

$$\frac{J_{FM/AFM}}{a^2 K_{AFM}} \text{sen}(\beta - \alpha) = \text{sen} 2\alpha \quad (5.2a)$$

$$\frac{a^2 H M_{FM}}{J_{FM/AFM}} \text{sen}(\theta - \beta) = \text{sen}(\beta - \alpha) \quad (5.2b)$$

Este par de equações foi resolvida numericamente por Meiklejohn [55] para qualquer valor de H . Porém podemos facilmente ver que para caso particular onde $M_{AFM} \ll K_{AFM} \ll H$ conseqüentemente $\alpha = 0$ e $\theta = 0$, a equação 5.2b fornece:

$$H_{eb} = -\frac{J_{FM/AFM}}{a^2 M_{FM} t_{FM}} \quad (5.3)$$

Outra forma de se obter H_{eb} é partindo da energia do *FM* por unidade de volume, $\frac{E_{FM}}{V} = M H_{eb}$, como a densidade de energia por unidade de área que esta relacionada com a

integral de troca na interface vale: $\frac{E_{FM}}{A} \cong \frac{J_{FM/AFM}}{a^2}$ substituindo na equação anterior, e como

$V = At$, chegamos a equação 5.3.

Com isso, o valor de H_{eb} depende da constante de interação $J_{FM/AFM}$ que geralmente é desconhecida. Podemos fazer a suposição de que $J_F > J_{FM/AFM} > J_{AF}$. Considerando agora os valores da literatura para a interação no FeNi, por exemplo, $J_{FM} = 10^{-14}$ erg e uma distância entre os átomos de ferro $a = 0,25$ nm, encontramos H_{eb} da ordem de 10.000 Oe. Porém, nos experimentos realizados nesses sistemas medem-se campos inferiores a 100 Oe. Fornecendo uma constante de interação $J_{FM/AFM} = 10^{-16}$ erg, isto é, uma diferença de duas ordens de grandeza.

Vários estudos foram realizados no sentido de se explicar essa diferença entre os valores medidos e os estimados para H_{eb} . Dentre as explicações para a origem dessa discrepância estão: (a) efeito do campo externo no *AFM* [56]; (b) efeito da distribuição de tamanhos de grãos [57]; (c) magnetização termoremanente induzida no *AFM* [58]; (d) desalinhamento dos spins do *AFM* [59]; (e) formação de domínios no *FM* e no *AFM* [60,61]; e (f) indução de desordem magnética devido à rugosidade da interface [62].

O efeito *exchange bias* ainda apresenta várias outras propriedades que devem ser levados em consideração no desenvolvimento de uma teoria consistente, como apresentado por M. Kiwi em seu trabalho de revisão [63]:

(1) - A dependência de H_{eb} e H_c (campo coercivo) com a temperatura e o campo de resfriamento.

(2) - Interfaces compensadas possuem um valor de H_{eb} maior que em materiais com interface descompensada.

(3) - O efeito de memória e como ele está relacionado com a temperatura de bloqueio, T_b .

(4) - O efeito de treinamento, que faz com que o H_{eb} dependa do número de medidas realizadas. Foi encontrado que H_{eb} tem uma dependência do tipo $\frac{1}{\sqrt{n}}$, onde n é o número dos ciclos de histerese realizados.

5.1.4– Efeito da Interface

Como vimos, H_{eb} está relacionado com a interação entre as magnetizações do *FM* no *AFM*, esta correlação se dá através da interface entre as duas regiões. Isso faz com H_{eb} seja fortemente influenciado pelas características da interface. Para o caso de uma bicamada a interface corresponde a uma superfície plana. Como mostrada na *Fig. 5.3* temos esquemas de um corte transversal em um sistema desse tipo.

Em uma interface perfeitamente plana, sem nenhum buraco ou protuberância, teremos duas situações distintas: (1) o valor médio da magnetização devido aos spins da camada do *AFM* da interface é nula, *Fig. 5.3(b)*. Nesse caso teremos uma interface compensada. (2) quando ainda persiste uma magnetização líquida nessa fronteira, *figura 5.3(b)*. Teremos então uma interface

não compensada. A dependência de H_{eb} com o tipo de interface ainda é um dos problemas em aberto nesses sistemas. Considerando que a origem do H_{eb} está no campo efetivo gerado pelos spins da última camada do *AFM*, e como em uma superfície não compensada esse campo é bem maior que numa compensada, seria de esperar um H_{eb} maior para superfícies não compensadas. Porém, o que se observa é que superfícies compensadas apresentam H_{eb} maior que superfícies não-compensadas.

Mauri propôs uma explicação para a diminuição de H_{eb} baseada na criação de paredes de domínios no *AFM*. Sendo assim, no cálculo da energia deveria levar em conta não uma interação direta entre os spins do *FM* e do *AFM* na interface e sim, a energia necessária para criação de domínios no *AFM*. Baseado nesse modelo ele obteve para o H_{eb} a seguinte forma:

$$H_{eb} = \frac{2\sqrt{A_{AFM}K_{AFM}}}{M_{FM}t_{FM}} \quad (5.4)$$

Onde A_{AFM} representa a rigidez da parede (*stiffness*).

O modelo de Mauri apresenta resultados bem próximos dos obtidos, porém não leva em conta a rugosidade da interface. Medidas de ressonância ferromagnética (FMR) realizadas em amostras de NiFe/NiO [68], apresentaram um bom ajuste utilizando este modelo.

Malozemoff desenvolveu outro modelo que leva em conta a rugosidade da interface [62-64]. A rugosidade introduz também iterações frustradas, dando origem a uma desordem magnética. Na *Fig. 5.3* são apresentados esquemas de algumas configurações possíveis para interfaces compensadas e não compensadas, com e sem rugosidades. Na *Fig. 5.3(a)* e *5.3(b)* não temos rugosidade, enquanto que nas demais figuras apresentam dois tipos possíveis de rugosidade, uma protuberância – com spins do *AFM* penetrando no *FM* e buracos onde ocorre o contrário.

FM esta alinhado, porém os spins do AFM estão em direções aleatórias. Assim, quando resfriamos o sistema abaixo de T_N , Fig.1(b), a interação entre os spins do FM próximo a interface faz com que os spins do AFM dessa região se orientem com a magnetização do FM. Isso cria o campo de acoplamento. No restante da figura vemos as diversas configurações de spins à medida que variamos o campo numa temperatura $T < T_C$.

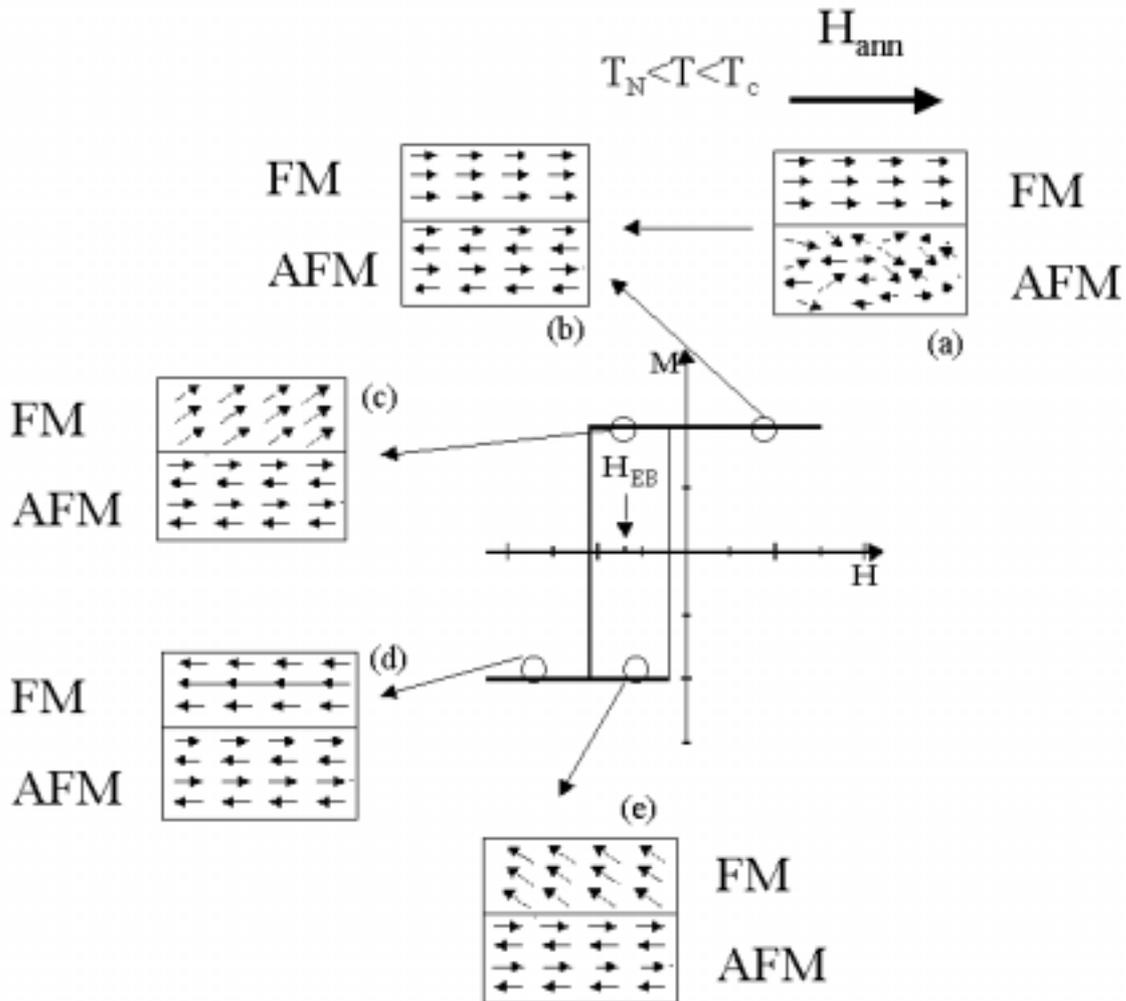


Figura 5.1 - Esquema do que acontece em um sistema que apresenta exchange-bias durante um ciclo de histerese, a superfície do AFM na interface é não compensada [73].

Sem campo aplicado, a magnetização corresponde à saturação do FM ordenada na direção do campo de resfriamento, H_{ann} (Fig.5.1b). À medida que aumentamos H na direção contrária, ocorre a rotação da magnetização por meio de nucleação de domínios (Fig.5.1c). Porém como o FM esta com sua magnetização presa pela interação entre os spins da interface com a última

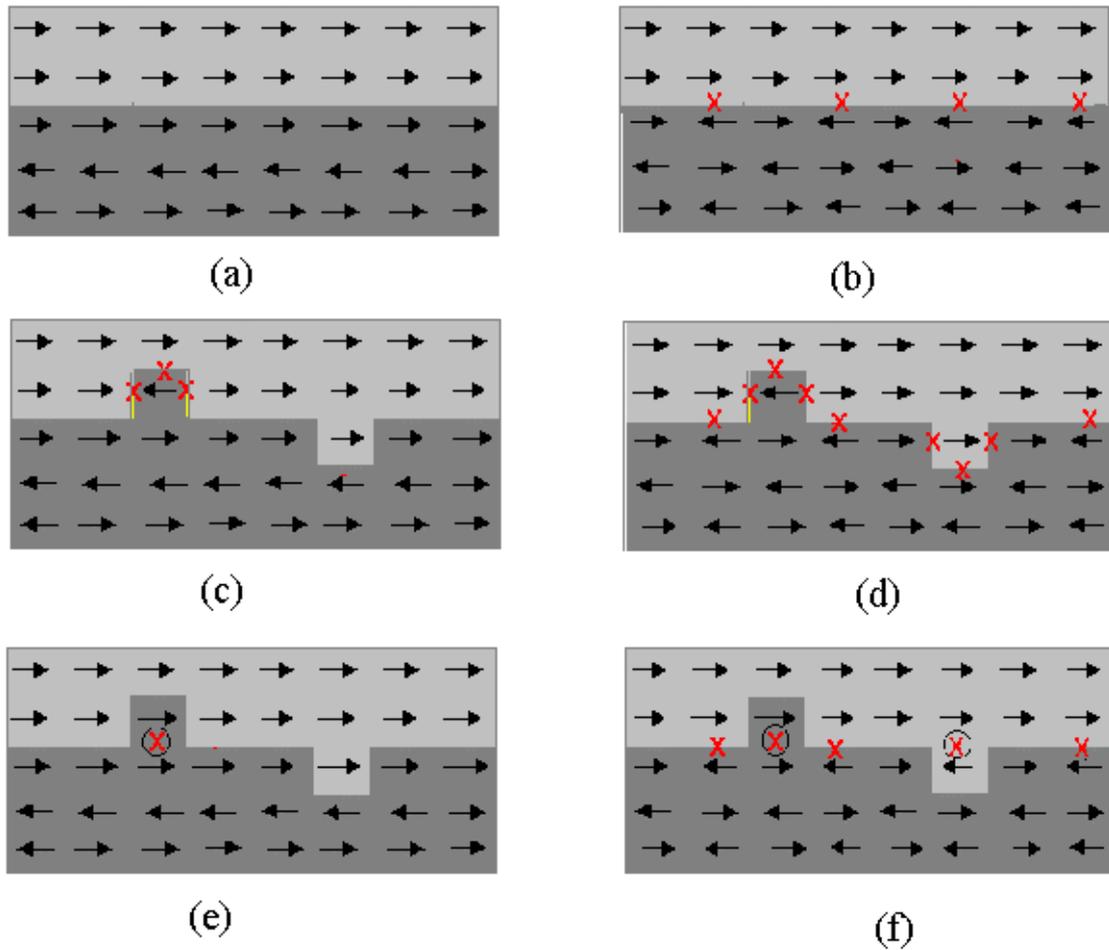


Figura 5.3 - Esquema demonstrando algumas configurações para os dois tipos de interface: não compensada - (a),(c) e (e) e compensadas (b),(d) e (f). O símbolo x representa a frustração na interface, e o ⊗ frustração dentro do material.

A forma da interação $J_{FM/AFM}$ é um ponto crucial na teoria. Poderíamos visualizar três contribuições para essa interação:

- (1) Uma devido ao campo criado no *AFM* pela magnetização do *FM*, dando origem a uma interação do tipo dipolar [65-66].
- (2) Interação microscópica no nível das ligações químicas entre os átomos da interface. Esta interação poderia ser tanto negativa quanto positiva.

- (3) Interação do tipo Zeeman entre a magnetização local (na interface) no *AFM* e o campo gerado pelo *FM*.

Em nossa análise vamos desconsiderar a interação dipolar e a interação microsscópica - a ligação na interface é predominantemente iônica. Com isso teremos apenas interação Zeeman que favorece o alinhamento entre os spins dos dois lados da interface fornecendo um $J_{FM/AFM} > 0$.

Devido à energia superficial quando os spins do *AFM* penetram no *FM* ou vice-versa é mais favorável que esse se oriente com o campo local. Induzindo desordem magnética, dentro do seu material de origem gerando um comportamento que pode ser tipo vidro de spin ou campo aleatório.

No seu trabalho, Malozemoff sugeriu que a rugosidade na interface, com spins de uma região distribuídos aleatoriamente na outra região, geram um campo aleatório responsável pela diminuição do H_{eb} .

O modelo de campo aleatório parte da proposição de Imry-Ma [69]: “se em um sistema, a energia devido ao campo aleatório é muito menor que a energia de ordenamento, existe um comprimento L característico, aonde esse sistema vai se quebrar em domínios de largura L ”. A largura L é determinada pela energia da parede de domínio e pela estatística do campo aleatório.

Utilizando a forma da energia por unidade de área: $\sigma = \frac{J_{AFM}}{a^2}$ e o mecanismo de diminuição da energia devido a efeitos aleatórios, com $\sigma \rightarrow \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$, onde N o número de sítios em um domínio, $N = \frac{L^2}{a^2}$, encontra-se que a energia da interface com a inclusão a aleatoriedade, é dada por:

$$\sigma = -\frac{2J}{\pi a L} + \Delta E_{\theta} \quad (5.5)$$

Onde $2/\pi$ corresponde a média da componente de spin ao longo da interface, considerando a aproximação linear. E ΔE_{θ} corresponde as componentes no plano e fora do plano da energia de interação na mesma aproximação linear:

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{\theta} &= \frac{1}{2} J_{AFM} (\Delta\theta)^2 \frac{h}{a^3} \\
 \Delta\theta^2 &= \theta_{\perp}^2 + 2\theta_{//}^2 \\
 \theta_{\perp} &= \frac{a\pi}{2h} \\
 \theta_{//} &= \frac{a\pi}{2L} \\
 \Delta\theta^2 &= \frac{1}{4} \left(\frac{a\pi}{h}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{a\pi}{L}\right)^2 \\
 \Delta E_{\theta} &= \frac{1}{4} J_{AFM} \left\{ \left(\frac{a\pi}{h}\right)^2 + \left(\frac{a\pi}{L}\right)^2 \right\} \frac{h}{a^3}
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Assim, minimizando a energia com relação à profundidade do sítio, h , vamos obter $h = L/2$. Isto é o comprimento dos domínios é da ordem de sua largura. Substituindo este valor na equação 5.5 vamos encontrar:

$$\sigma = \left(-2 + \frac{5}{8}\pi^3\right) \frac{J_{AFM}}{\pi a L} \tag{5.7}$$

Com isso, o aumento do tamanho do domínio, é energeticamente favorável. Já que na equação 5.7 vemos que $\sigma \propto \frac{1}{L}$ como na proposição de Imry-Ma. Essa tendência é balanceada

pela energia de formação da parede dos domínios, fornecendo para $L \approx \pi \sqrt{\frac{A_{AFM}}{K_{AFM}}}$.

Como a energia gasta para inverter a magnetização do FM é dada por:

$$\Delta\sigma = \frac{4J_{AFM}}{\pi a L} \tag{5.8}$$

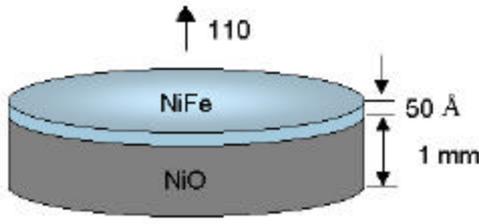
Substituindo o valor de L encontrado acima, com $A_{AFM} = J_{AFM}/a$ e $\Delta\sigma = H_{eb} M_{FM} t_{FM}$, vamos obter:

$$H_{eb} = \frac{2}{M_{FM} t_{FM}} \sqrt{\frac{J_{AFM} K_{AFM}}{a}} \quad (5.9)$$

A expressão acima fornece um valor mais aproximado, demonstrando que a rugosidade que gera campo aleatório na interface leva a redução de H_{eb} , com a formação de domínios no *AFM*.

5.2 – Resultados Experimentais

Com o objetivo de investigar o efeito da rugosidade da interface nas propriedades nos modelos descritos por Malozemoff, fizemos medidas da magnetização seguindo os procedimentos ZFC/FC em função da temperatura, e de ciclos de histerese. As medidas foram temperatura entre 5 e 300K.

As medidas foram feitas em filmes finos de 5 nm de Ni₈₁Fe₁₉ (Py), depositados em um substrato monocristalino de NiO crescido na direção (110). As amostras têm a forma de um disco com diâmetro de 1 cm e uma espessura de 1 mm. Na  é apresentado um esquema das amostras medidas. As amostras foram preparadas em um magnetron 10^{-8} Torr. Durante a deposição

experimentos foram realizados com o campo aplicado nas direções paralela e perpendicular a H . Por fim foram feitas medidas de relaxação temporal na amostra (110). O substrato de NiO usado nessas amostras é monocristalino o que elimina uma das fontes de desordem. Além disso com Py(~ 20 nm)/NiO(87,5nm)/Si(001).

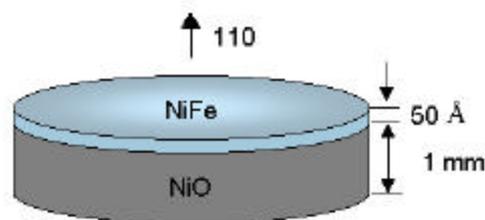


Figura 5.4

5.2.2 – Estrutura do NiO

fcc (cúbica de face centrada) na estrutura de cristais de MgO, $^{2+}$ tem um orbital parcialmente preenchido no nível d . Na do estrutura do NiO, os íons de Ni fazem uma ligações fracamente

(antiferromagnética) com o Ni mais próximo, do tipo super troca (*superexchange* com os segundos íons mais próximos a interação é positiva (ferromagnética). Assim, enquanto que a ligação Ni -O $^{2-}$ $^{2+}$ que forma um ângulo de ligação de 180° é antiferromagnética ($J = -$ 0 é ferromagnética ($J = 1,4$), sendo

Nèel T_N *Fig. 5.5(a)* é mostrada a estrutura magnética do NiO, com os spins do plano *Fig. 5.5(b)* pode-se visualizar que a superfície (110), que compensada com linhas de spins em direções alternadas [70-71].

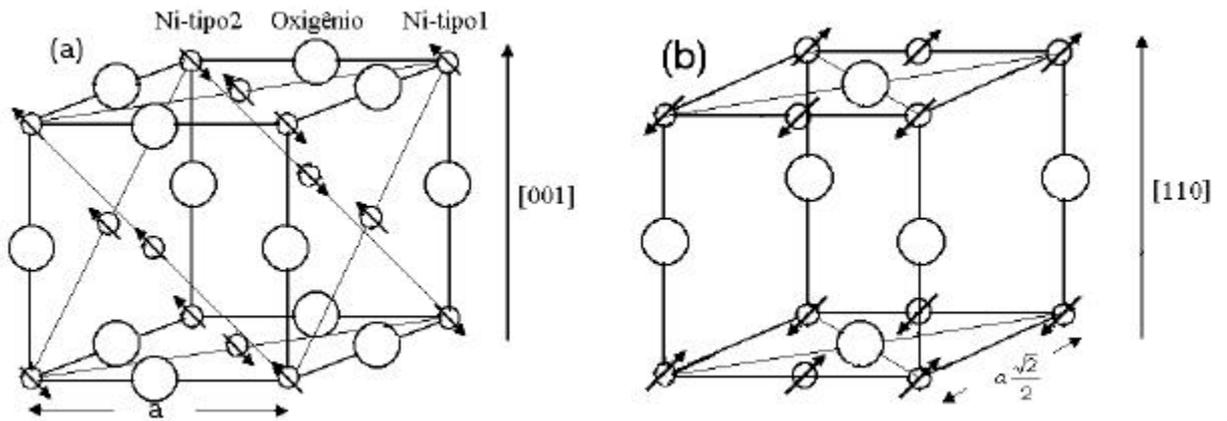


Figura 5.5 *contrários. (b) Mostrando a direção em que as amostras foram cortadas, originando uma superfície compensada.*

5.2.3 – Ciclos de Histerese

Fig.5.6 mostra uma curva típica de histerese obtida nos experimentos com o aplicado na direção de H . Podemos observar o deslocamento do ciclo de histerese devido ao H . Para encontrarmos H utilizamos os campos onde a curva corta o eixo x H_1 H_2 mostra a figura. Assim $H_{eb} = \frac{H_1 + H_2}{2}$ lembrando que tanto H_1 quanto H_2 podem ser negativos. Para essa medida encontramos $H_{eb} = 65$ Oe. Na Fig 5.6 temos H_{eb} em função do ângulo relativo entre o campo externo e H_{ann} para a essa mesma amostra (100). A linha corresponde ao ajuste de uma função cosseno. O máximo de H_{eb} ocorre para $\alpha = 90^\circ$.

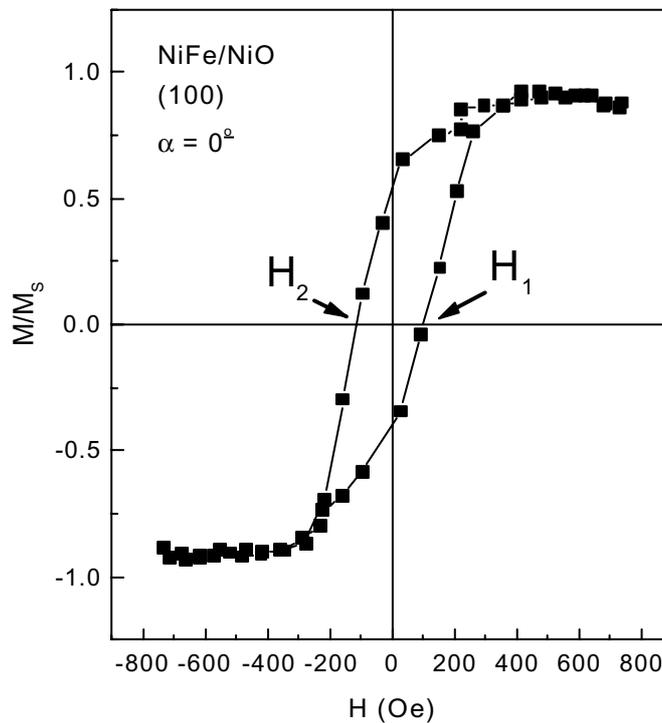


Figura 5.6. Curva típica de histerese utilizando magnetômetro Kerr na amostra (100).

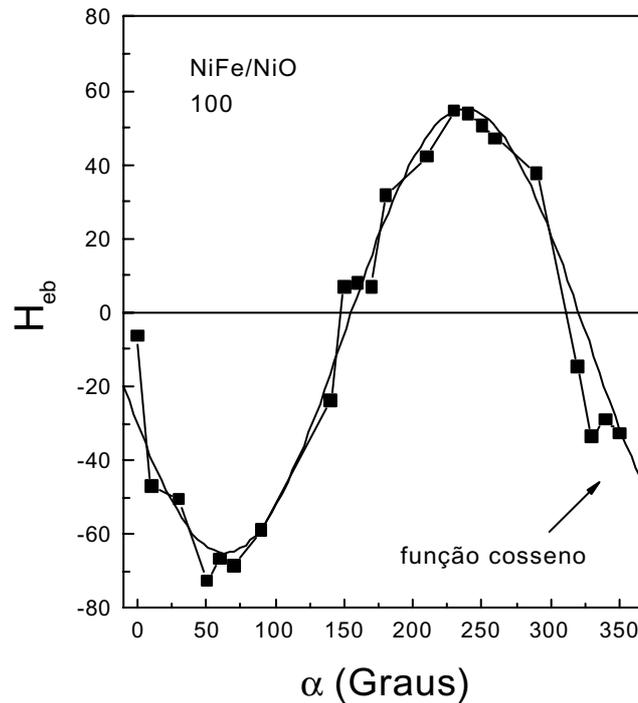


Figura 5.7 – Dependência de H_{eb} com o ângulo α entre o campo externo e H_{ann} .

Na Fig. 5.8 são apresentadas medidas do ciclo de histerese obtidas no magnetômetro SQUID para a amostra crescida sobre Si e na Fig.5.9 para a amostra (110). Observa-se que a magnetização total corresponde a dois sinais sobrepostos, um linear oriundo do substrato antiferromagnético, e outro devido ao filme ferromagneto. Quando subtraímos o sinal linear extrapolado para campos altos onde o *FM* está saturado, obtemos o ciclo de histerese do *FM*. A contribuição linear fornece um valor de $2,7 \times 10^{-6}$ emu/Oe que corresponde a susceptibilidade do *AFM*. Estes valores estão de acordo com o obtido na literatura. Já para a magnetização de saturação do *FM* obtemos $3,4 \times 10^{-4}$ emu.

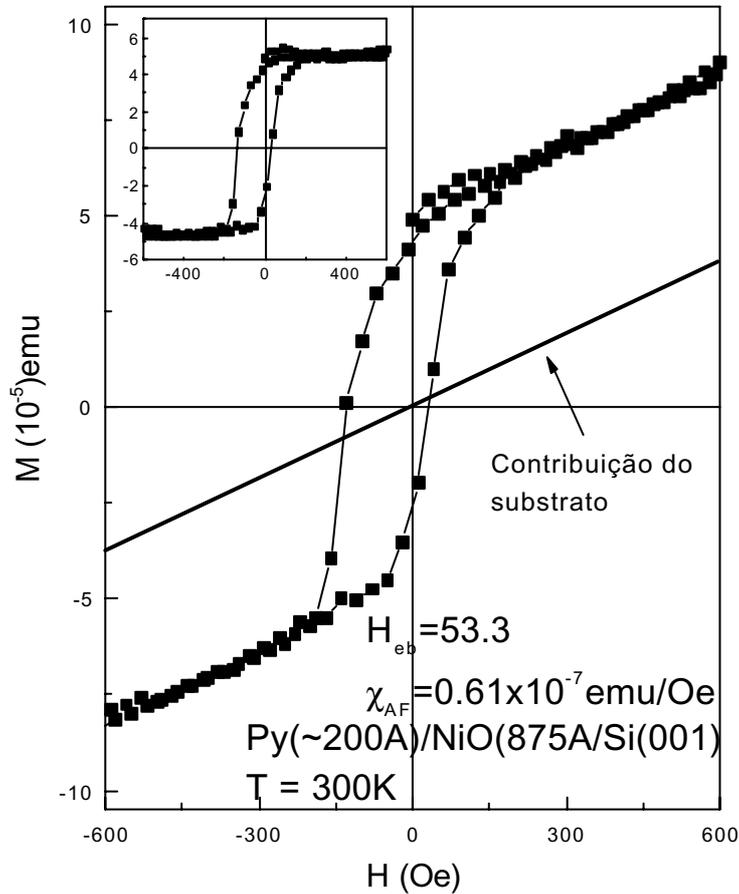


Figura 5.8 - Ciclos de histeres obtidos no SQUID demonstrando a superposição do AFM e do FM. As figuras contêm os valores obtidos para a susceptibilidade do AFM e a magnetização de saturação do FM.

A amostra cresc H_{eb} , e o ajuste linear forneceu uma susceptibilidade para o AFM de $\chi_{AFM} = 0,61 \times 10^{-7} \text{ meu/Oe}$. O menor valor em relação a monocristalina.

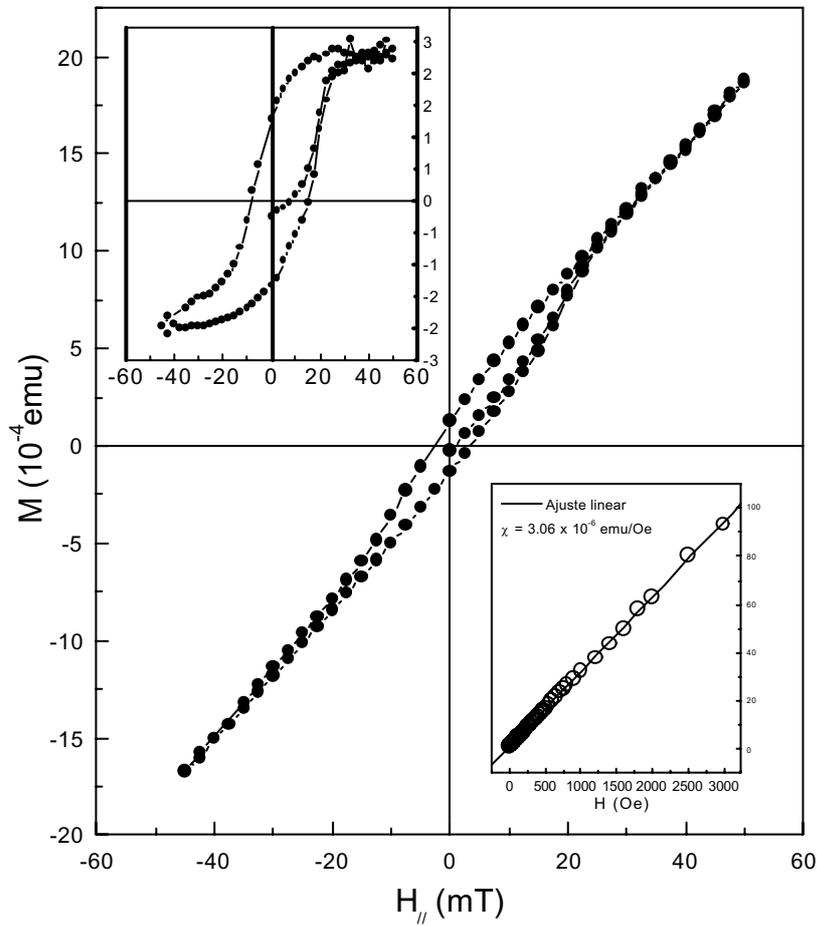


Figura 5.9. Medida da magnetização em $T = 5K$ para a amostra (110). O ajuste fornece uma susceptibilidade de $3.96 \times 10^{-6} \text{ emu/Oe}$.

5.2.4 – Magnetização ZFC/FC

A Fig. 5.10 mostra curvas de magnetizações obtidas seguindo os procedimentos ZFC/FC para a amostra (110), com o campo H na direção perpendicular ao campo H_{ann} . As setas indicam a direção da variação da temperatura.

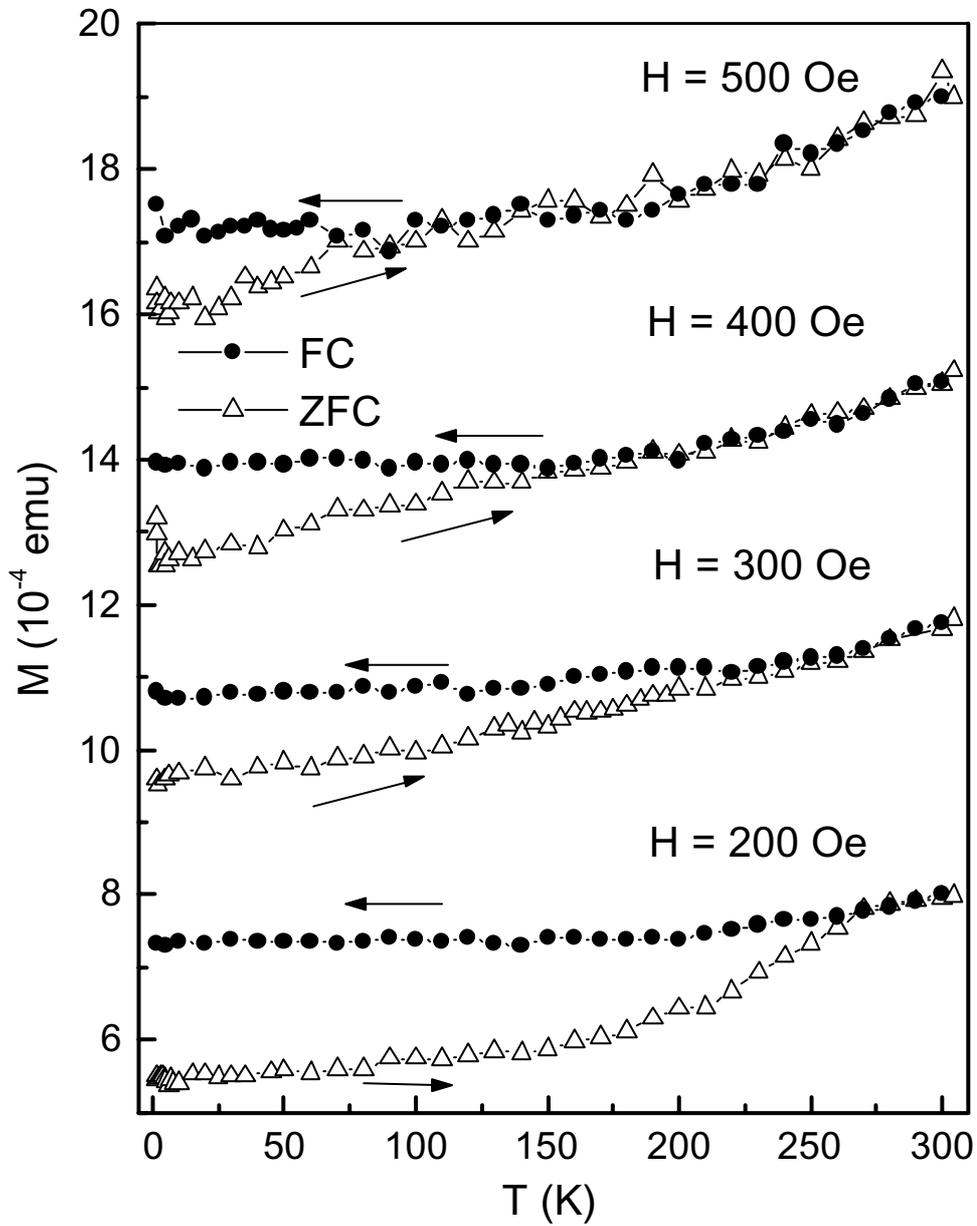


Figura 5.10 - Medidas ZFC/FC da magnetização para a amostra (110) com o campo aplicado na direção transversal. Os círculos fechados correspondem à medida FC e os triângulos a medida ZFC. As setas indicam a direção da variação da temperatura.

uma temperatura que determina o valor de temperatura (T) onde deixa existir reversibilidade. Esse é um comportamento típico de sistemas que apresentam quebra da simetria temporal

$$T_g \quad H \text{ é mostrado na} \quad A$$

$$T^\phi \quad \phi$$

irreversibilidade do tipo de Almeida Thouless [74] indicando comportamento tipo vidro de spin.

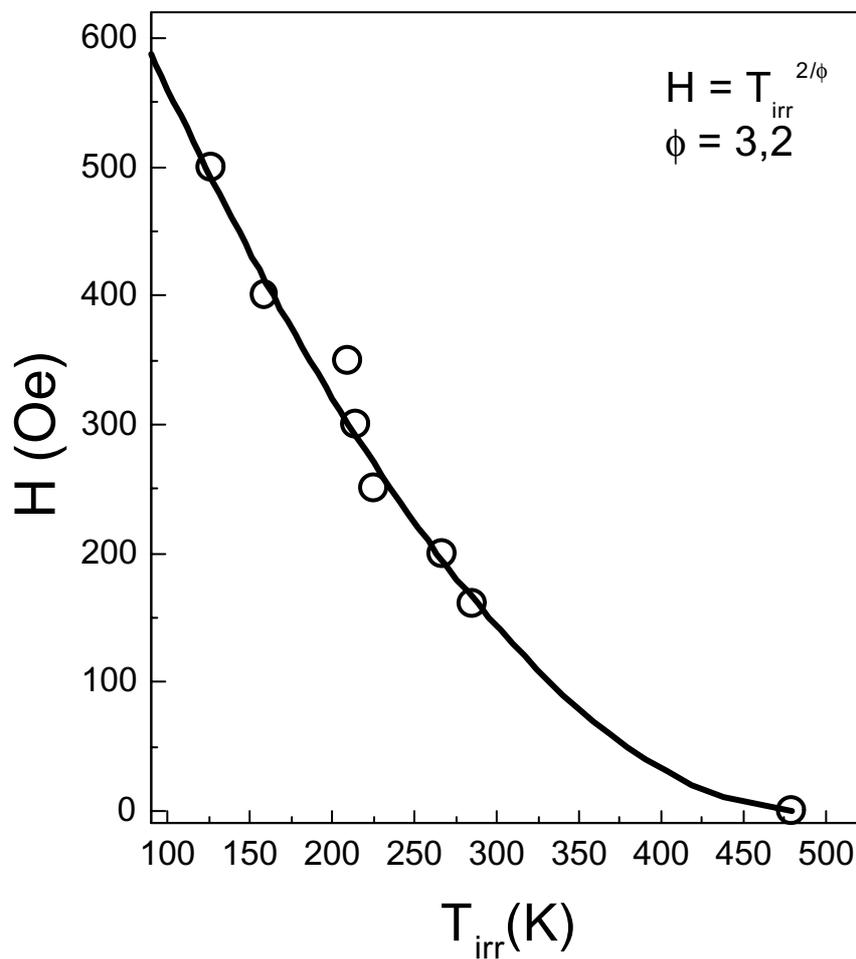


Figura 5.11 - Diagrama H - T obtido a partir da Fig.5.9. A linha cheia corresponde a um ajuste de uma linha do tipo de Almeida-Thouless.

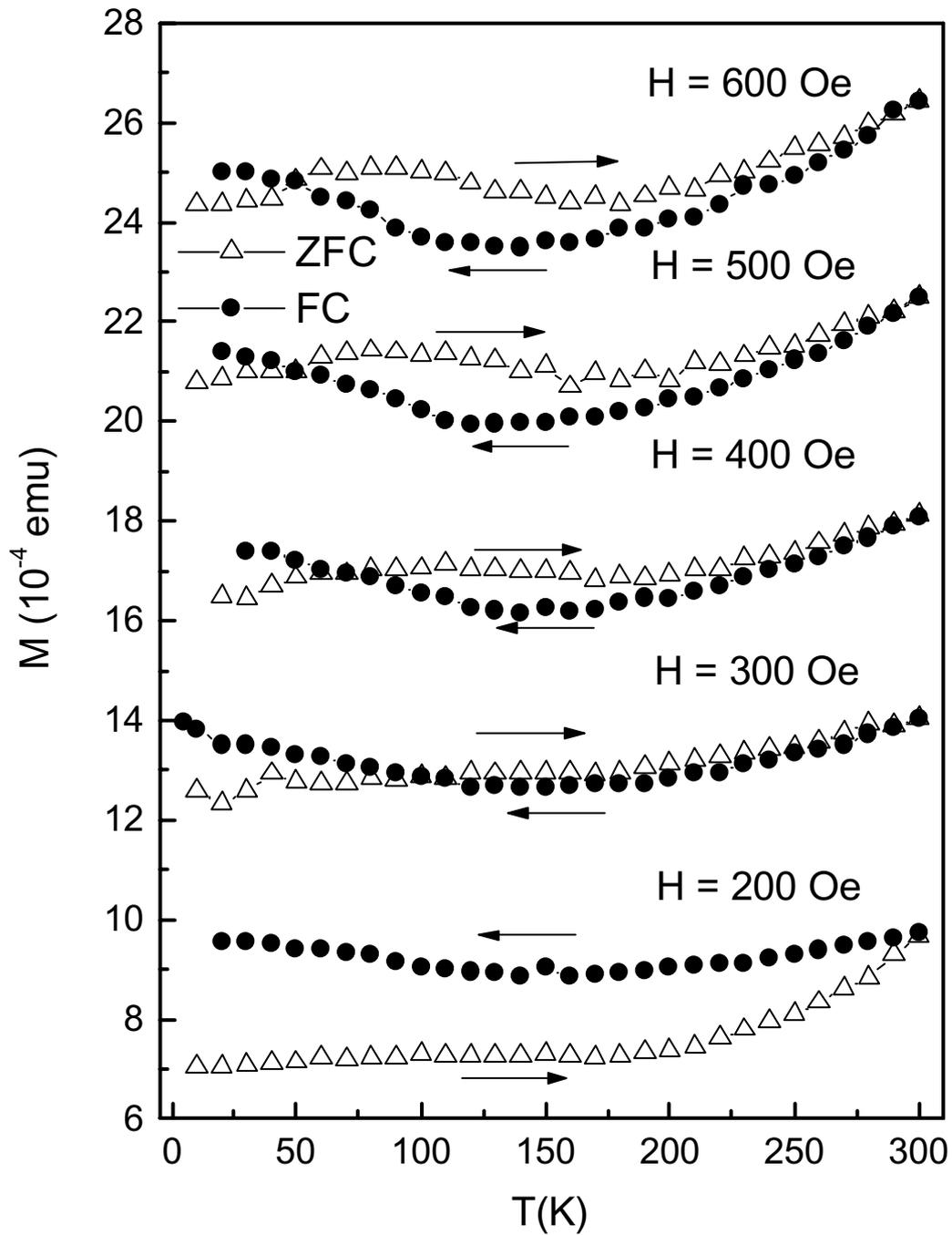


Figura 5.12 - Medida da magnetização ZFC/FC na direção do campo de annealing para a amostra (110) em vários valores do campo externo.

Fig. 5.12 são mostradas curvas de magnetização ZFC/FC na mesma amostra (110) H paralelo a H_{ann} . Novamente, as setas indicam a direção da variação da H na curva ZFC e FC. Em Fig. 5.12 que a partir de $H \approx 200$ Oe, isto é, já com o ferromagneto saturado, há uma mudança de regime com a magnetização ZFC ficando maior que a FC. Também para todos os valores de H as curvas ZFC e FC se cruzam em baixas temperaturas. Também para todos os valores de H na curva FC. De fato, constatamos que o comportamento é muito mais complexo do que no caso anterior com H perpendicular a H_{ann} .

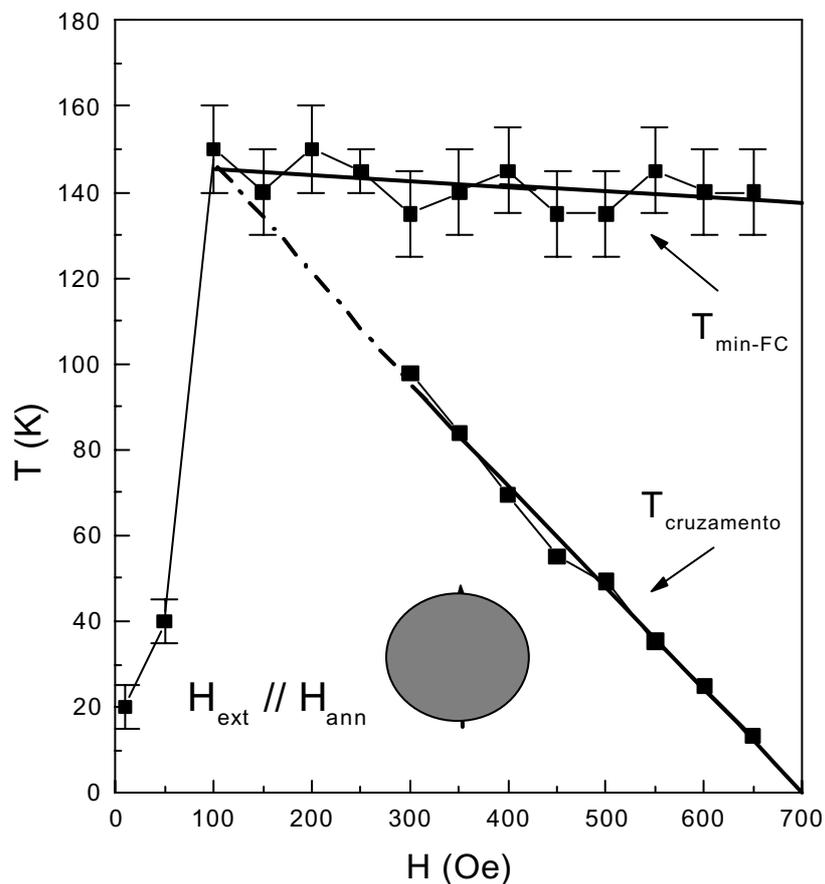


Figura 5.13 – Diagrama das temperaturas características obtidas das curvas ZFC e FC na amostra (110) com $H//H_{ann}$.

Na *Fig. 5.13* é mostrado um diagrama com as temperaturas características encontradas na figura anterior. T_{min-FC} corresponde a temperatura onde ocorre o mínimo na curva FC. Vemos que ela praticamente não muda com o campo até campos da ordem de 200 Oe quando o FM não está mais saturado. Assim, podemos atribuir esse aumento na magnetização em baixas temperaturas a uma sobreposição da magnetização do FM sobre o AFM. $T_{cruzamento}$ é a temperatura onde as duas curvas se cruzam. Ela apresenta uma variação linear com o campo. A curva tracejada é uma extrapolação para campos mais baixos.

Medidas realizadas em outras amostras demonstraram o mesmo tipo de comportamento, na *Fig. 5.14* curvas típicas para amostra (100) e, na *Fig. 5.15* para a amostra crescida sobre Si, nos dois casos com o campo na direção do campo de annealing.

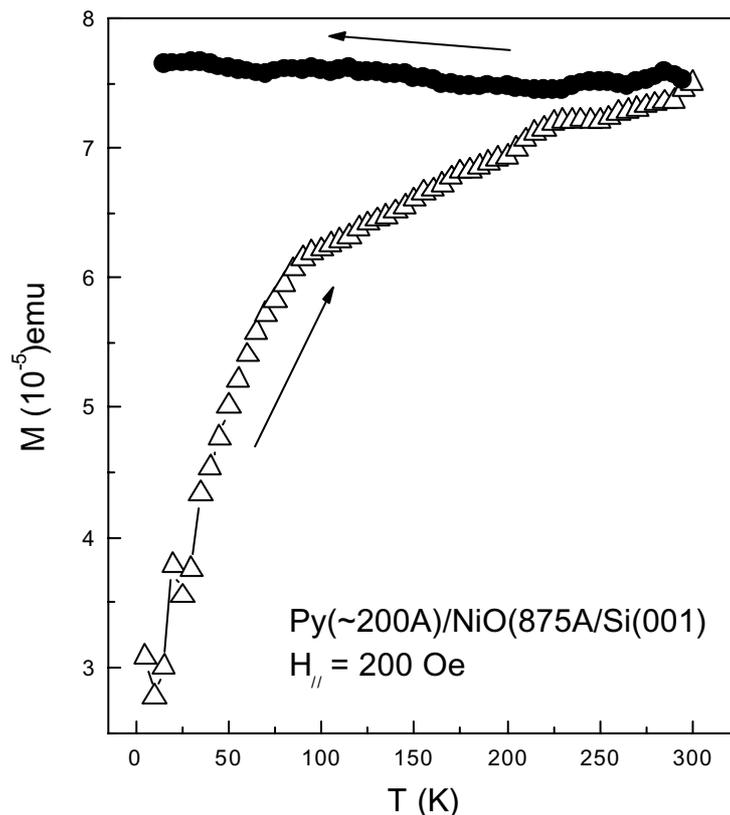


Figura 5.14 - Medidas ZFC/FC na amostra (100) e na crescida sobre Si, nos dois casos observamos comportamentos irreversíveis.

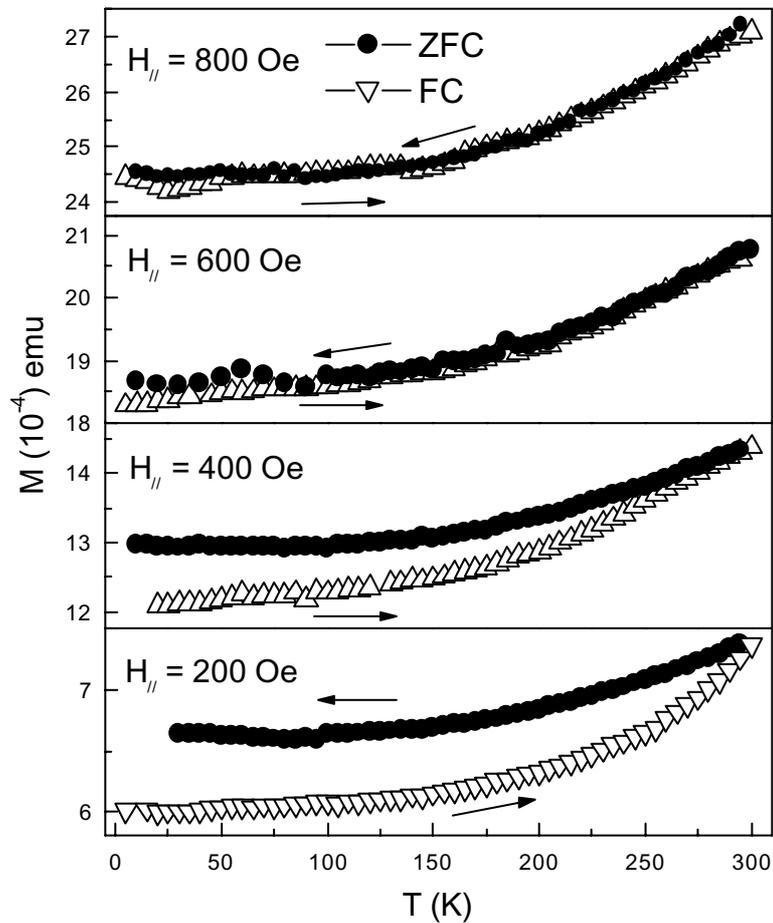


Figura 5.15 – Medias ZFC/FC na amostra (100).

5.2.5 – Relaxação Temporal da Magnetização

As irreversibilidades encontradas nas medidas de magnetização ZFC/FC indicam a presença de fases desordenadas. Na Fig. 5.16 são apresentadas medidas de relaxação temporal para as configurações paralela (a) e perpendicular (b) entre o campo H e H_{eb} . O experimento foi feito seguindo o procedimento ZFC (triângulos) e FC (círculos), fixando a temperatura e medindo-se a magnetização durante períodos de até 5h (18000s). Observa-se dois comportamentos distintos nas duas configurações. Na configuração paralela a curva FC relaxa na direção da ZFC enquanto que

na perpendicular ocorre o contrário. Além disso, a constante de tempo de relaxação na configuração perpendicular é bem maior que na paralela.

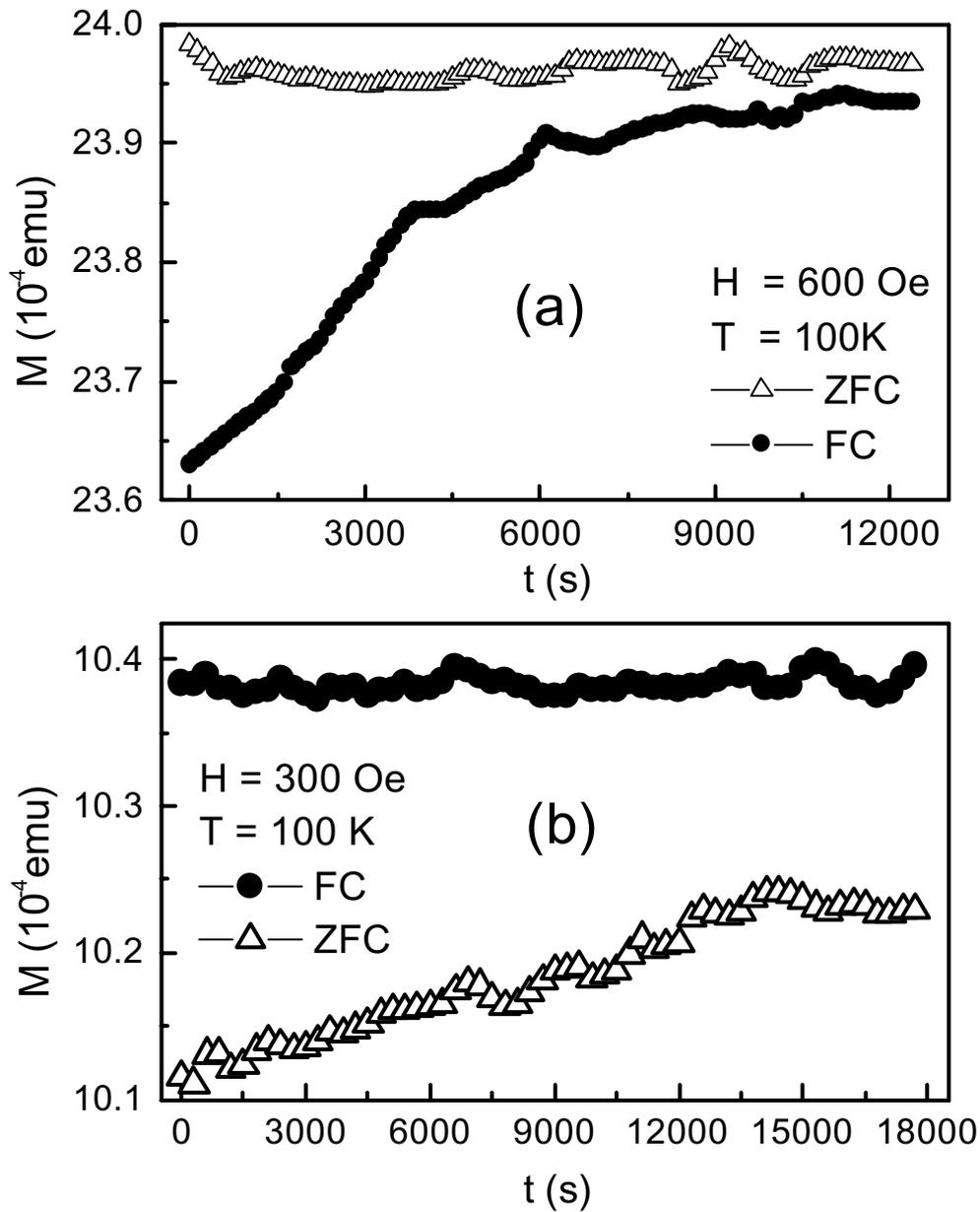


Figura 5.16 - Medidas da relaxação temporal das magnetizações ZFC e FC na amostra (110) medidas na direção longitudinal (a) e transversal (b) ao campo de annealing.

5.2.6 – Modelo Teórico

De Almeida et al. [72] desenvolveu um modelo para sistemas de bicamadas incluindo a rugosidade da interface. Ele aplicou o formalismo de campo médio em um sistema com duas camadas de spins, uma AFM e outra FM. Na camada FM alguns spins ferro trocados por spins anti-ferro. A distinção entre os tipos de spins ocorre no sinal da constante de interação J com os primeiros vizinhos, $J < 0$ para spins AFM e $J > 0$ para spins FM. Finalmente $J > 0$ para a interação entre os dois tipos de spins. Foi considerado ainda uma interação do tipo ising, onde os spins só podem assumir duas direções.

O Hamiltoniano do sistema possui três termos:

$$H = H_{FM} + H_{AFM} + H_{AFM/FM} \quad (5.10)$$

Onde H_{FM} , H_{AFM} e $H_{AFM/FM}$ representam a interação nas camadas FM , AFM e na interface respectivamente.

No modelos alguns spins da camada FM foram trocados por spins AFM, de forma que só teremos protuberâncias. Para se encontrar a forma das interações devemos levar em conta as três possibilidades possíveis: (1) spin do FM (S) interagindo com outro spin FM . Essa interação é dada por $-J_{FM}S_iS_j$. (2) spin do AFM (σ) interagindo com outro spin AFM . Teremos então $-J_{AFM}\sigma_i\sigma_j$, finalmente (3) interação entre S e σ da forma: $-J_{FM/AFM}S\sigma$. Assim, considerando o modelo escolhido o Hamiltoniano da camada FM deve conter interações dos tipos (1) e (3):

$$H_{FM} = -\sum_{(ij)} I_{ij} - \sum_i \left[K_{FM}\eta_i S_i^2 + K_{FM}(1-\eta_i)\sigma_i^2 \right] - h \sum_i [\eta_i S_i + (1-\eta_i)\sigma_i] \quad (5.11)$$

O primeiro termo corresponde à interação de primeiro vizinhos entre os spins da camada. O segundo se relaciona com as anisotropias, onde K_{FM} e K_{AFM} são as anisotropias uniaxiais e o terceiro é a energia Zeeman como campo externo, h . A variável η_i foi introduzida para indicar o

tipo de spin do sítio i . η pode assumir valores 1 para spins FM e 0 para spins AFM . A interação entre spins no interior da camada FM é dada por:

$$I_{ij} = J_{FM}\eta_i\eta_j\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j + J_{AFM}(1-\eta_i)(1-\eta_j)\sigma_i\sigma_j + J_{FM/AFM}[(1-\eta_i)\eta_j\sigma_i\mathbf{S}_j + \eta_i(1-\eta_j)\mathbf{S}_i\sigma_j] \quad (5.12)$$

Na camada AFM teremos apenas interações do tipo (3), de modo o termo do Hamiltoniano é dado por:

$$H_{AFM} = -\sum_{ij} J_{AFM}\sigma_i\sigma_j - K_{AFM} \sum_i \sigma_i^2 - h \sum_i \sigma_i \quad (5.13)$$

E, para o termo da interface:

$$H_{FM/AFM} = -\sum_{ij} [J_{FM/AFM}\eta_i\mathbf{S}_i\sigma_j + J_{AFM}\sigma_i\sigma_j] \quad (5.14)$$

Onde o somatório é feito na interface e os sítios i e j correspondem a átomos adjacentes da camada FM e da AFM na interface.

No cálculo na magnetização foi utilizada a aproximação de campo médio, onde a média da magnetização é dada por:

$$M_i^\mu = \frac{\sinh(\beta\phi_i^\mu)}{\left[\cosh(\beta\phi_i^\mu) + \frac{1}{2}e^{(-\beta K_\mu)} \right]} \quad (5.15)$$

onde :

$$\phi_i^\mu = \sum_\mu \sum_{ij} (J_{ij}M_j^\mu + h) \quad (5.16)$$

Onde μ indica a camada onde se está fazendo o somatório e $\beta = \frac{1}{T}$. Além disso, o somatório é feito apenas sobre os primeiros vizinhos. Assim, pode-se calcular a magnetização total do sistema com a sua evolução fortemente dependente das condições anteriores de forma que na simulação deve-se mudar interativamente h e T levando-se em conta a história magnética da amostra, escolhendo o mínimo da energia livre mais próximo do mínimo anterior.

As simulações numéricas usando esse modelo do ciclo de histerese apresentaram H_{eb} que diminuía com a temperatura. Na figura vemos o resultado das simulações com uma boa equivalência qualitativa com os resultados experimentais. Na *Fig. 5.17* temos simulação da magnetização da camada *AFM* em função da temperatura seguindo os procedimentos ZFC e FC. Podemos observar uma mudança de comportamento da curva FC, porém sem o cruzamento observado nos experimentos, como a figura apresenta a magnetização do antiferro, podemos concluir que o aumento da magnetização em baixas temperaturas está associada à camada ferromagnética. Porém há uma boa reprodução dos resultados experimentais.

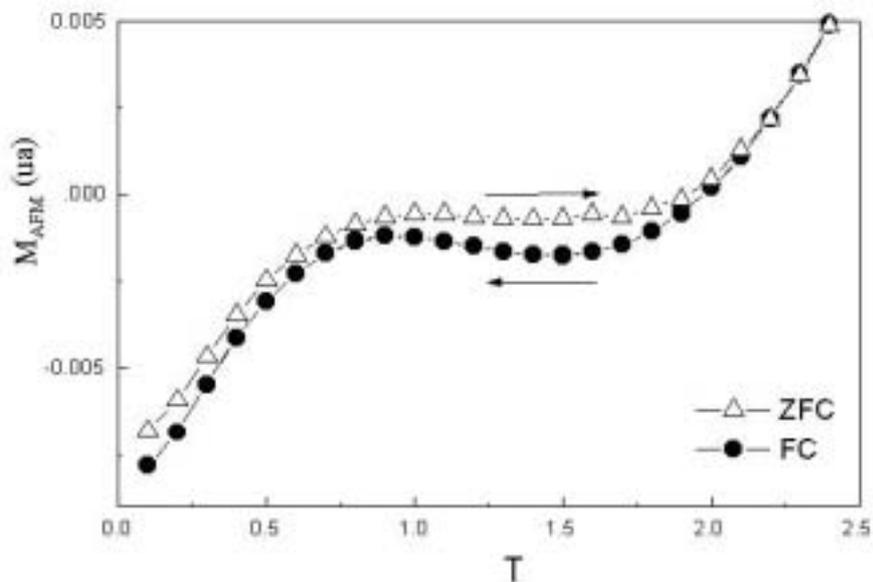


Figura 5.17 - Simulação numérica usando formalismo de campo médio com o modelo de uma interface AF/AFM rugosa.

5.3 – Análises e discussões

Os resultados comprovam a existência de fases magnéticas metaestáveis oriundas de desordem magnética. Detectamos dois tipos distintos de comportamento na amostra (110) quando na configuração paralela e perpendicular entre H e H_{ann} . Enquanto que na configuração paralela as curva FC vem por baixo da curva ZFC que é a situação de equilíbrio, já que as medidas de relaxação temporal demonstraram que é a magnetização FC que relaxa temporalmente. Na configuração perpendicular acontece justamente o contrário: para temperaturas abaixo da irreversibilidade a magnetização FC é maior que a ZFC e as medidas de relaxação demonstram que ela relaxa na direção da FC que representa a situação de equilíbrio. Essas diferenças nos resultados demonstram que dependendo da direção relativa entre H e H_{eb} , teremos comportamento tipo vidro de spin e de campo aleatório. Uma outra evidência desse tipo de comportamento é a obtenção do expoente crítico ϕ característico de uma curva tipo de Almeida-Thoules.

Em um vidro de spin canônico a magnetização do estado fundamental é nula, devido a frustração entre os spins. A medida que aquecemos a mostra com um campo externo aplicado, a agitação térmica faz com que surja uma magnetização líquida. Ao se resfriar a amostra com ainda com o campo aplicado esta seguirá para um estado diferente do estado fundamental, alcançando uma fase meta-estável com magnetização maior que a anterior. Sendo assim, a curva FC sempre virá por cima da ZFC. Para temperaturas abaixo da irreversibilidade, a aplicação do campo faz com que o sistema evolua na direção de aumentar sua magnetização. Isto ocorre devido a ativação térmica pode quebrar a frustração de alguns spins que vão se orientar com o campo externo. Essa mudança de estados no sistema resulta numa relaxação da magnetização ZFC na direção da curva FC.

Para um sistema com campo aleatório, cujo efeito é o aparecimento de domínios descrito por Imry Ma terá um outro cenário. Nesse caso a aplicação do campo externo supera o efeito do campo aleatório deixando os domínios livres para se orientarem segundo as anisotropias cristalinas. Com isso, quando resfriamos a amostra com campo aplicado este faz com que haja uma diminuição da magnetização no *AFM* pois a desordem na magnetização dos domínios que era a fonte da magnetização perde em relação a interação AFM que tende a diminuí-la.

Esse foi o primeiro sistema onde encontramos comportamentos tipo VS e CA num único sistema.

Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas

6.1 – Conclusões

Nosso trabalho dividiu-se em três partes bem distintas: Estudo de propriedades magnéticas em manganitas, magneto-impedância em altas frequências e estudo das propriedades de desordem magnética induzida pela rugosidade na interface em bicamadas magnéticas.

As medidas magnéticas foram feitas em um magnetômetro SQUID desenvolvido em parte durante o período do doutoramento. Nessa etapa conseguimos expandir a sua faixa de operação até 1T. Além disso, montamos um sistema para medidas de impedância com analisador de redes na faixa de frequências de microondas.

Apresentamos uma generalização para o modelo dos canais de condução em manganitas. Encontramos que os parâmetros de ajuste correspondentes aos canais ferro e paramagnéticos tem uma estreita relação com a magnetização. Além disso verificou-se que próximo a temperatura de transição metal isolante os dois tem mesma ordem de grandeza, mostrando que o processo de condução nessa região tem as duas contribuições.

As medidas da magnetização demonstraram fases congeladas em baixas temperaturas. O que pode estar relacionado com aglomerados ferromagnéticos. A presença e a forma desses aglomerados ainda não são bem compreendidas. Porém a histerese na resistividade acompanhada de um mínimo na resistência do H_0 pode ser uma indicação que o mecanismo de espalhamento em paredes de domínios pode estar contribuindo para as propriedades nessa faixa de temperatura.

Trabalhos recentes tem mostrado que existe uma mudança na configuração de domínios nessa região de temperatura, com um aumento na densidade de paredes de domínios. Essa transição poderia explicar tanto alto valor da CMR quanto o mínimo na resistividade.

A associação da GMI com a FMR em fitas foi uma importante contribuição do nosso trabalho, já que essas medidas praticamente completaram toda a faixa de frequências de zero até 12 GHz..

6.3 – Sugestão de Trabalhos Futuros

- 1 – Para o SQUID operar em valores ainda mais altos de campo, há a necessidade de maior diminuição dos ruídos mecânicos oriundos tanto do movimento da amostra dentro do gradiômetro, quanto um melhor isolamento de ruídos ambientais.

- 2 – Atualmente o magnetômetro está configurado para medida da magnetização longitudinal, existe a possibilidade de se construir um outro gradiômetro para medida da magnetização transversal ao campo dc.

- 2 – Em face da dinâmica observada através da relaxação na magnetização das manganitas e devido à própria natureza dos mecanismos de transporte, é interessante medir-se a magnetoimpedância nesses materiais. Trabalhos preliminares já foram iniciados.

- 3 – Para entender melhor os efeitos da desordem no exchange-bias, é necessário o uso de modelos mais realistas que leve em conta mais camadas atômicas. Para tanto, há a necessidade do desenvolvimento de simulações utilizando a técnica de Monte Carlo.

Apêndice 1

A1. Cálculo do fluxo em uma espira devido a um momento m

Na *Fig A1.1* Temos uma espira de raio R na posição z_c , com um momento magnético, m , na posição z_d . Vamos calcular o fluxo em um elemento de área da no plano da espira devido ao momento m .

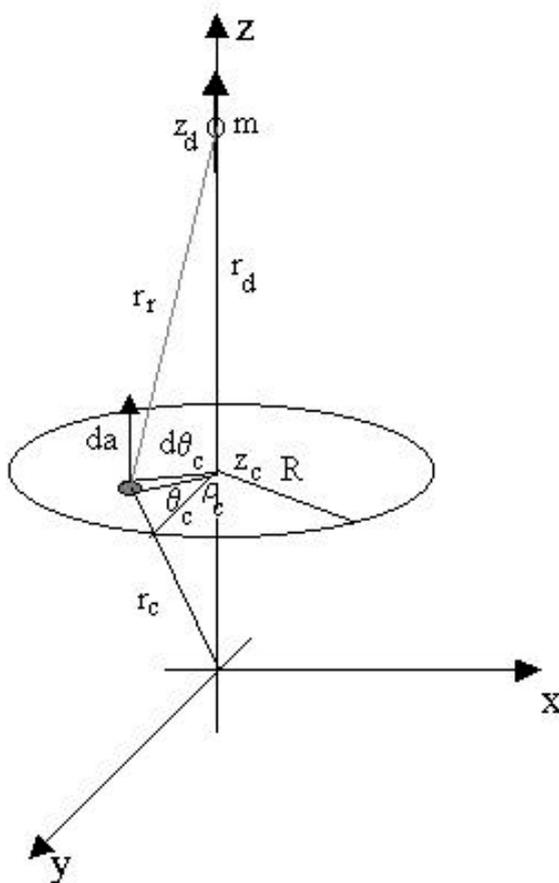


Figura A1.1 – Esquema utilizado no cálculo do fluxo magnético gerado por um momento m através de uma espira de raio R .

Nessa configuração vamos ter:

$$\vec{m} = m\hat{z} \quad (A.1)$$

$$\vec{r}_d = z_d\hat{z} \quad (A.1)$$

$$\vec{r}_c = \rho_c\hat{\rho} + z_c\hat{z} \quad (A.1)$$

$$\vec{r}_r = \vec{r}_c - \vec{r}_d = \rho_r\hat{\rho} - z_r\hat{z} \quad (A.1)$$

$$d\vec{a} = \rho d\theta_c d\rho\hat{z} \quad (A.1)$$

O potencial magnético devido ao momento m é dado por:

$$\Phi = \frac{1}{4\pi} \frac{\vec{m} \cdot \vec{r}_r}{r_r^3} = \frac{1}{4\pi} \frac{mz_r}{(\rho_r^2 + z_r^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (A.1)$$

O campo magnético B pode ser calculado a partir de Φ :

$$\vec{B} = -\mu_0 \nabla \Phi \quad (A.1)$$

Utilizando sistema de coordenadas cilíndricas com simetria em ϕ : $\nabla_{cilind} = \frac{\partial}{\partial \rho} \hat{\rho} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z}$,

vamos encontrar:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 m}{4\pi} \frac{1}{(\rho_r^2 + z_r^2)^{\frac{5}{2}}} [3\rho_r z_r \hat{\rho} + (2z_r^2 - \rho_r^2) \hat{z}] \quad (A.1)$$

Podemos agora calcular o fluxo que atravessa a espira:

$$\varphi = \int \vec{B} \cdot d\vec{a}_c = \int \vec{B} \cdot \hat{z} \rho_c d\rho_c d\theta_c \quad (A.1)$$

Pela simetria : $\rho_r = \rho_c$ e portanto:

$$\varphi = \frac{\mu_0 m}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{(2z_r^2 - \rho_c^2)}{(z_r^2 + \rho_c^2)^{\frac{5}{2}}} \rho_c d\rho_c d\theta_c \quad (A.1)$$

Resolvendo para θ vamos ficar com uma integral do tipo:

$$\int \frac{(2a - x^2)}{(a^2 + x^2)^{\frac{5}{2}}} x dx = \frac{x^2}{(a^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (A.1)$$

Com isso,

$$\int_0^R \frac{(2z_r^2 - \rho_c^2)}{(z_r^2 + \rho_c^2)^{\frac{5}{2}}} \rho_c d\rho_c = \left. \frac{\rho_c^2}{(z_r^2 + \rho_c^2)^{\frac{3}{2}}} \right|_0^R \quad (A.1)$$

Portanto o fluxo devido a um momento m , com sentido axial, em uma posição z sobre o eixo da espira é dado por:

$$\varphi(z) = \frac{\mu_0 m R^2}{2} \frac{1}{[R^2 + (z - d)^2]^{\frac{3}{2}}} \quad (A.1)$$

Apêndice 2

A2.1 Teoria básica de linha de transmissão

A Fig. Representa uma parte de uma linha de transmissão com uma impedância por unidade de comprimento z admitância por unidade de comprimento y . $I(l)$ e $V(l)$ a corrente e a tensão respectivamente na posição l ao longo da linha. Assim, temos as seguintes relações:

$$\begin{aligned} I_l - I_{l+\delta l} &= Y\delta l V_l & V_l - V_{l+\delta l} &= z\delta l I_l \\ \frac{I_l - I_{l+\delta l}}{\delta l} &= YV_l & \frac{V_l - V_{l+\delta l}}{\delta l} &= ZI_l \\ \frac{dI}{dl} &= -YV_l & \frac{dV}{dl} &= -ZI \\ \frac{d^2 I}{dl^2} &= -Y \frac{dV}{dl} & & \\ \frac{d^2 I}{dl^2} &= ZYI & \frac{d^2 V}{dl^2} &= ZYV \end{aligned}$$

Com isso, introduzindo a dependência temporal, vamos encontrar:

$$V = (Ae^{-\gamma l} + Be^{\gamma l})e^{i\omega t}$$

Derivando com relação à l e usando as relações acima, obtemos que:

$$I = \frac{1}{Z_0} (Ae^{-\gamma l} - Be^{\gamma l})e^{i\omega t}$$

Onde Z_0 é a impedância característica da linha e é dada por:

$$Z_0 = \frac{Z}{\gamma}$$

Podemos agora calcular a impedância da linha:

$$Z = \frac{V}{I}$$

Substituindo as expressões de V e I encontradas acima:

$$Z = \frac{Ae^{-\gamma l} + Be^{\gamma l + i\phi}}{\frac{1}{Z_0}(Ae^{-\gamma l} - Be^{\gamma l + i\phi})}$$

Onde o termo ϕ representa uma mudança na fase devido a reflexão.

A2.2 Coeficiente de Transmissão

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{1 + |\Gamma|e^{2\gamma l}}{1 - |\Gamma|e^{2\gamma l}}$$

Onde Γ é o coeficiente de reflexão, podemos reescrever a equação acima:

$$Z = Z_0 \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma}$$

Essa expressão fornece a impedância a partir da impedância característica Z_0 e do coeficiente de reflexão Γ . Tanto Z quanto Γ são complexos podemos reescrever a equação acima da seguinte forma que:

$$Z = x + iy \quad \text{e} \quad \Gamma = u + iv$$

Assim, podemos substituir na equação tal e obter:

$$x + iy = \frac{1 + u + iv}{1 - (u - iv)}$$

Resolvendo esta equação obtemos:

$$x = \frac{1 - (u^2 + v^2)}{(1 - u)^2 + v^2}$$

$$y = \frac{2v}{(1 - u^2) + v^2}$$

A2.3 Carta de Smith

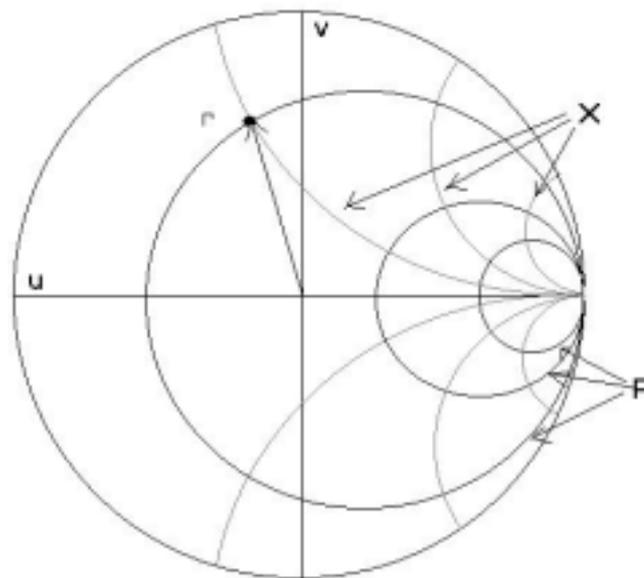


Figura A2.1 – Diagrama de Schmit. Os eixos u e v correspondem as partes real e imaginária do coeficiente de reflexão Γ . As curvas correspondem a valores constantes de X e de R .

Referências Bibliográficas

- [1] – Awschalom D.D., Rozen J.R., Ketchen M.B., Gallager W.J., Kleinsasser A.W., Sandstrom R.L. and Bumble B.; *Appl. Phys. Lett.*; **53**, 2108; (1989).
- [2] – J.C. Gallop, “*SQUIDS, The Josepson Effects and Superconducting Electronics*”; *The Adam Hilger Series on Measurement Science and Tecnology*, (1990).
- [3] - J.C. Genna et all, 1991 *Rev. Sci. Instrum.* **62** (7), 1824 july, (1991).
- [4] – K.C. Gupta, Ramesh Garg, I.J. Bahl, *Microstrip Lines and Slotlines*, Artech House, 1979.
- [5] Gayle F. Miner, *Lines and Electromagnetic Fields for Engineers*, Oxford University Press, 1996.
- [6] J.H. Van Santen and G.H. Jonker; *Physica*, **13** (3) 599 (1950).
- [7] G.H. Jonker and J.H. Van Santen; *Physica*, **16** (3) 337 (1950); G.H. Jonker; *Physica*, **22** 707 (1956).
- [8] J. Volger; *Physica*, **20** 49 (1954).
- [9] C. Zener; *Phys. Rev.*; **82** (3), 403, (1951).
- [10] P.W. Anderson and H. Hasegawa; *Phys. Rev.*, **100**, 675 (1955).
- [11] E.O. Wollan and W.C. Koehler; *Phys. Rev.*, **100** (2) 545 (1955).
- [12] J.B. Goodenough; *Phys. Rev.*, **100** (2) 564 (1955).
- [13] P.G. de Gennes; *Phys. Rev.*, **118** (1) 141 (1960).
- [14] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N.V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas; *Phys. Rev. Lett.*; **61**, 2472 (1988).
- [15] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer; *Phys. Rev. Lett.*, **71** (14) 2331 (1993).
- [16] S.S.P. Parkin, Z.G. Li and D.J. Smith; *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2710 (1991).
- [17] J.Q. Xiao, J.S. Jiang and C.L. Chien; *Phys. Rev. B*, **43**, 8089 (1991).
- [18] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin; *Solid State Physics*, (1976).
- [19] K. Ghosh, S.B. Ogale, S.P. Pai, M. Robson, Eric Li, I. Jin, Zi-when Dong, R.L.Greene, R.Ramesh and T.Venjatsan; *Appl. Phys. Lett.*, **73** (5), 689 (1998).
- [20] R. Valenzuela; *Magnetic Ceramics*, (London: Cambridge University Press) (1994).
- [21] A.H. Morrish, B.J. Evans, J.A. Eaton and L.K.Leung; *Can. J. Phys.*, **47**, 2691 (1969).

- [22] J.M.D. Coey, M. Viret and S. von Molnar; *Advances in Physics*, **48** (2) 167 (1999).
- [23] J. Topfer and J.B. Goodenough; *J. Solid State Chem.*, **130** 117 (1997).
- [24] L.E. Gontchar, A.E. Nikiforov, S.E. Popov; *J. Mag. Mag. Mater.*, **223** 175 (1991).
- [25] C. Kittel; *Introduction to Solid State Physics*, 7^o edition (1996).
- [26] A. Lanzara, N.L. Saini, M. Brunelli, F. Natali, A. Bianconi, P.G. Radaelli and S.W. Cheong; *Phys.Rev. Lett.*, **81** (4) 878 (1998).
- [27] Shufeng Zhang; *J. Appl. Phys.*, **79** (8) 4542 (1996).
- [28] C.L. Canedy, K.B. Ibsen, Gang Xiao, J.Z. Sun, A. Gupta, and J. Gallagher; *J. Appl. Phys.*, **79** (8) 4546 (1996).
- [29] P. Raychaudhuri, T.K. Nath, P. Sinha, C.Mitra, A.K. Nigam, S.K. Dhar and R. Pinto; *J.Phys.: Condens. Matter*, **9** 10919 (1997).
- [30] P. Raychaudhuri, K. Sheshadri, P. Taneja, S. Bandyopadhyay, P. Ayyub, A.K. Nigam, R. Pinto, Sujeet Chaudhary and S.B. Roy; *Phys. Rev. B*, **59** (5) (1999).
- [31] J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Pinol, J. L. Garcia-Munoz and X. Obradors; *Phys. Rev. Lett.*, **76** 1122 (1996).
- [32] A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert and B. Raveau; *Z. Phys. B*, **99** 305 (1996).
- [33] R.S. Freitas, L. Ghivelder, F. Damay, F. Dias and L.F. Cohen; *Phys. Rev. B*, **64** 144404 (2001).
- [31] R.von Helmholt, J. Wecker, T. Lorentz and K. Samwer; *Appl. Phys. Lett.*, **67** (14) 2093 (1995).
- [32] William D. Callister, Jr., *Materials Science and Engineering an introduction*, John Wiley & Sons, (2000).
- [33] - F.L.A. Machado , B. L. da Silva, S.M. Rezende and C.S. Martins, *J. Appl. Phys.*; **75**, (1), 6563, (1994).
- [34] – L.V. Panina and K. Mohri, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, No.9, 1189 (1994).
- [35] – K.R. Pirota, L. Kraus, H. Chirac, M. Knobel, *J. Magn. Magn. Mater.*, **221** L243-L247 (2000).
- [36] J.D. Livingston and W.G. Moris, *J. Appl. Phys*, **57** (1) 3555 (1985).
- [37] – F.L.A. Machado, A.E.P. de Araújo, A.A. Puça, A.R. Rodrigues and S.M. Rezende, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **173**, 135 (1999).
- [38] – K.C. Mendes and F.L.A. Machado, *J. Magn. Magn. Mater.*, (1998)

- [39] - K.C. Mendes, F.L.A. Machado, L.G. Pereira, S.M. Rezende, F.C. Montenegro, M.V.P. Altoé and F.P. Missel, *J. Appl. Phys.* **79** (8), 6555 (1998).
- [40] – F.L.A. Machado, A.R. Rodrigues, A.A. Puça and A.E.P. de Araújo, *Materials Science Fórum*, **302-303**, 202 (1999).
- [41] – D.P. Makhnovskiy, L.V. Panina and D.J. Mapps, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, (1) 121 (2000).
- [42] – J.D. Jackson; *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons (1975).
- [43] – F.L.A. Machado, S.M. Rezende, *J. Appl. Phys.*, **79**, No. 8, 6558 (1996).
- [44] – A. Yelon, D. Mánard, M. Britel, P. Ciureanu, *Appl. Phys. Lett.*, **69** 3084 (1996).
- [45] – A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, John Wiley & Sons (1965).
- [46] – Landau and Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press (1960).
- [47] – P.Ciureanu, M. Britel, D. Menard, C. Akyel, A. Yelon, M. Rouabhi and R.W. Cochrane, *J. Magn. Magn. Mater.*, **196-197**, 391 (1999).
- [48] - W.H. Meiklejohn and C.P. Been; *Phys. Rev.*, **102** (5) 1413 (1956).
- [49] - W.H. Meiklejohn and C.P. Been; *Phys. Rev.*, **105** (3) 904 (1957).
- [50] - V.I. Nikitenko, V.S. Gornakov, L.M. Dedukh, Yu. P. Kabanov, A.F. Khapikov, A.J.Shapiro, R.D. Shull, A. Chaiken and R.P. Michel; *Phys. Rev. B*, **57** (14) R8111 (1998).
- [51] - J. Nogués, D. Lederman, T.J. Moran, Ivan K. Schuller; *Phys.Rev. Lett.*; **76** 4624 (1996).
- [52] - J.S. Kouvel; *J. Phys. Chem. Sol.*, **24** 795 (1963).
- [53] - R. Jungblut, R. Coehoorn, M.T. Johnson, J. aan de Stegge, A. Reinders; *J. Appl. Phys.*, **75** 6659 (1994).
- [54] - T.Ambrose and C.L. Chien; *J. Appl. Phys.*; **83** (11) 6822 (1998).
- [55] - W.H. Meiklejohn; *J. Appl. Phys.*, **33** (3) 1328 (1962).
- [56] - A.E. Berkowitz, J.H. Greiner; *J. Appl. Phys.*, **36** 3330 (1965).
- [57] - N.Nishioka, C. Hou, H. Fujiwara, R.D. Metzger; *J.Appl. Phys.*, **80** 4528 (1996).
- [58] - L. Néel, *Ann. Phys.*, **1** 61 (1967).
- [59] - Y.S. Sanoyan, K.A. Yegian; *Phys. Met. Metall.* **38** 63 (1974).
- [60] - A.S. Yerukhimov, V.A. Seregin, V.Y. Yakovchuk; *Phys. Met. Metall.*, **52** 45 (1981).
- [61] - D. Mauri, H.C. Siegmann, P.S. Bagus and E. Kay; *J. Appl. Phys.*, **62** (7) 3047 (1987).

- [62] - A.P. Malozemoff; ; *Phys. Rev. B*, **35** (7) 3679 (1987).
- [63] - A.P. Malosemoff; *Phys. Rev. B*, **37** (13) 7673 (1988).
- [64] - A.P. Malosemoff; *J. Appl. Phys.*, **63** (8) 3874 (1988).
- [65] – Patrick Bruno, *J. Appl. Phys.*, **64** (6) 3153 (1988).
- [66] – Dora Altbir, Miguel Kiwi, Ricardo Ramírez and Ivan Schüller, *J. Mag. Mag. Mater*, **149** L246-L250 (1995).
- [67] - Miguel Kiwi; *J. Mag. Mag. Mater.*, **234** 584 (2001).
- [68] - M.A. Lucena, A. Azevedo, A.B. Oliveira, F.M. Aguiar and S.M. Rezende; *J. Mag. Mag. Mater*, (2000).
- [69] - Yoseph Imry and Shang-Keng Ma; *Phys. Rev. Lett.*, **35** (21) 1399 (1975).
- [70] - M.T. Hutchings and E.J. Samuelsen; *Phy. Rev. B*, **9** (6) 3447 (1972).
- [71] - C. de Graaf, F. Illas, R. Broer and W.C. Niewpoort; *J. Chem. Phys.*, **106** 3287 (1997).
- [72] - J.R.L. de Almeida and S.M.Rezende, *Phys. Rev.B* (2002).
- [73] - J. Nougues, Ivan K. Schuller; *J. Mag. Mag. Mater*, **92** 203 (1999).
- [74] - J.R.L. de Almeida and D.J. Thouless, *J. Phys.*, **A-11**, 983, (1978).
- [75] – A.P. Ramirez, *J.Phys.: Consens. Matter*, **9**, 8171 (1997).
- [76] – L. Granja, E. Indelicato, P. Levy, G. Polla, D. Veja and F. Parise, *Physica B* (2002).
- [77] – J.Z. Sun, L. Krusin-Elbaum, A. Gupta, Gang Xiao and S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (7) 1002 (1996) .
- [78] – J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, J. Garcia, J. Blasco, C. Ritter, P.A. Algarabel, C. Marquina and A. Del Moral, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (18) 3392 (1996).
- [79] – M.G. Blamire, B.-S. Teo, J.H.Durrell, N.D. Mathus, Z.H. Barder, J.L. MacManus Driscoll, L.F. Cohen and J. E. Evetts, *J. Mag. Mag. Mater*, **191**, 359 (1999).
- [80] – F. Parisi, P. Levy, L. Ghivelder, G.Polla and D. Vega, *Phys. Rev. B.*, **63**, 144419 (2001).
- [81] - T.J. Moran, J.M. Gallego and Ivan K. Shuller; ; *J. Appl. Phys*, **78** (3) 1887 (1995).
- [82] - V.I. Nikitenko, V.S. Gornakov, L.M. Dedukh, Yu. P. Kabanov, A.F. Khapikov, A.J.Shapiro, R.D. Shull, A. Chaiken and R.P. Michel; *Phys. Rev. B*, **57** (14) R8111 (1998).
- [83] - N.B. Weber, C. Bethke and F.U. Hillebrecht; *J. Mag. Mag. Mater*, **226-230** 1573 (2001).

-
- [84] - P.A.A. van der Heijden, T.F.M.M. Maas, W.J.M. de Jonge, J.C.S. Kools, F. Rooseboom and P.J. van der Zaag; *Appl. Phys. Lett.*, **72** (4) 492 (1998).
- [85] - U. Nowak, A. Misra, K.D. Usadel; ; *J. Mag. Mag. Mater* (2001).
- [86] - N.C. Koon; *Phys. Rev. Lett.*; **78** (25) 4865 (1997).
- [87] - T.Ambrose and C.L. Chien; *J. Appl. Phys.*; **83** (11) 6822 (1998).
- [88] - A.D. Alvarenga, F. Garcia, L.C. Sampaio, C. Giles, F. Yokaichiya, C.A. Achete, R.A. Simão and A.P. Guimarães; *J. Mag. Mag. Mate.*, **233** 74 (2001).
- [89] - J. Nogués, D. Lederman, T.J. Moran, Ivan K. Schuller, K.V. Rao; *Appl. Phys. Lett.*; **68** (22) 3186 (1996).
- [90] – A.D. Santos et al., *J. Appl. Phys*, **79** (8) 6546 (1996).
- [91] – Gerd Bergmann, *Phys. Reports*, **107** (1) 1 (1984).
- [92] – H. Asano, J. Hayakawa and M.Matsui, **56** (9) 5395 (1997).
- [93] – M. Viret, L. Ranno and J.M.D. Coey, *Phys. Rev. B*, **55**(13) 8067 (1997).