

Estudo de ressonância de spin de elétrons de manganitas otimamente dopadas com Pr em função da temperatura e de voltagem aplicada

Palavras-Chave: Ressonância de spin de elétrons, manganitas, voltagem

Autores(as):

Gabriel Barbiero Fagundes Gomide, IFGW - Unicamp
Prof. Dr. Diego Muraca (orientador), IFGW - Unicamp

INTRODUÇÃO:

Materiais com propriedades atreladas, em que estímulos magnéticos, elétricos, e/ou ópticos geram respostas na resistividade, magnetização ou algum outro parâmetro são promissores para a computação neuromórfica [1]. Dessa maneira, o estudo de fenômenos magnéticos-elétricos, magneto-óticos, electro-óticos de óxidos complexos constituídos por elementos de transição, em sua escala massiva e/ou nanométrica (nanopartículas e filmes finos) está em amplo crescimento nas últimas décadas [1, 2]. Alguns desses materiais são conhecidos como isolantes de Mott. Os isolantes de Mott são materiais que exibem uma transição abrupta entre um estado isolante e um estado metálico sob vários estímulos, juntamente com fases eletrônicas complexas que não são explicadas pela teoria de bandas tradicional [2]. A transição para o estado metálico muitas vezes está associada a rearranjos nos graus de liberdade eletrônicos, magnéticos e estruturais [2]. Essa transição abrupta e suas fases eletrônicas são propriedades interessantes que motivam o seu estudo.

Nesse trabalho de Iniciação Científica, é investigado principalmente a manganita, $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x = 0,40$) (LPCMO). Manganitas costumam ter uma fase única em temperaturas altas, acima da temperatura ambiente, mas, possuem separação de fase espontânea quando resfriados abaixo dessa temperatura, com a mistura de duas ou mais fases, que diferem em estrutura cristalina, estrutura eletrônica, e propriedades magnéticas [3]. A separação de fase é fortemente correlacionada com a existência do ordenamento de carga (CO). CO é o termo usado para descrever a situação em que íons de um cristal se transformam de um estado homogêneo de valência-intermediário (homogeneous intermediate-valence state) em um estado ordenado de valência mista (mixed-valence state). Em manganitas, o CO se refere a estrutura de localização dos íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, nessa amostra, esse estado é associado com um comportamento antiferromagnético (AFM) e paramagnético (PI) isolante. Transições para CO tem como característica um pulso em resistência, um pico em magnetização, e observação de uma transição estrutural [4]. Ao resfriar abaixo da temperatura de ordenamento de carga (T_{CO}), assume-se a coexistência de de uma fase CO de baixa temperatura com uma fase residual de desordenamento de carga, após mais resfriamento, os domínios CO de carga se tornam AFM enquanto a fase residual é estabilizada e se torna ferromagnética metálica (FM) [3].

Assim, o diagrama de fases desse isolante de Mott é complexo, apresentando coexistência de fases AFM com CO e FM [5]. O comportamento e dinâmica destas fases é uma função da temperatura, campo aplicado e concentração de Pr[5]. Para altas temperaturas $T > 250\text{K}$ o material é majoritariamente paramagnético. Para temperaturas intermediárias as fases magnéticas se comportam de forma fluída, i.e. baixos valores de campos são capazes de alterar suas distribuições e fronteiras entre os ordenamentos magnéticos. Para valores menores de temperatura a coexistência da separação das fases citadas passam a se comportar de forma estática, i.e., são necessários campos elevados para alterar suas distribuições. Já para temperaturas ainda menores ($< 10\text{K}$), as fases começam a apresentar um comportamento de vidro (glass), onde permanecem “congeladas”.

Uma técnica experimental que permite o melhor entendimento das propriedades atreladas magnéticas, ópticas e eletrônicas se inter-relacionam e melhor compreender a física desse material, é a Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR). O EPR fornece informações sobre a estrutura

ocupacional dos orbitais eletrônicos, características relacionadas com o tempo de relaxamento transversal e longitudinal e dados sobre a estrutura fina e hiperfina do material [6]. Uma vantagem significativa da técnica EPR é uma boa sensibilidade tanto para a magnética e estrutural não-homogeneidade. Ela nos permite estudar o estado multifásico magnético, o que nem sempre é possível com outras técnicas [3].

Assim, neste trabalho estudou-se algumas propriedades da manganita $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x = 0,40$) principalmente utilizando-se de medidas de EPR em função da temperatura e da voltagem aplicada à amostra. Para ser possível realizar as medições foi feito um trabalho de instrumentação e modificação do aparelho.

METODOLOGIA:

Primeiramente, construiu-se em auxílio do corpo técnico da oficina mecânica do Departamento de Eletrônica Quântica (IFGW) e da vidraria do IFGW, um dewar para possibilitar o sistema de resfriamento da amostra. Além disso, foi feito um sistema de aquecimento utilizando filamento de níquel-cromo (heater) para controle mais preciso da temperatura. A cerâmica $\text{La}_{0,225}\text{Pr}_{0,4}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ foi

preparada pela reação de estado sólido seguindo o procedimento de [7]. Os estudos de ESR foram feitos em 108K - 300K em um espectrômetro não comercial na banda X ($f = 9.14$ GHz). As medidas foram feitas de 0.5 kOe até 6.5 kOe a uma taxa de 80 Oe/s. As medidas de resistência em função da temperatura foram realizadas em um Physical Property Measurement System (PPMS) da Quantum Design. Para possibilitar medidas aplicando corrente e voltagem na amostra, foram feitos contatos utilizando tinta de prata. A distância entre os contatos foi de 2 mm. Os contatos foram ligados a um Keithley 2400 com fios de cobre.



Fig 1: Dewar e sistema de aquecimento. O Dewar foi feito de quartzo e selado a vácuo. O heater foi feito usando um filamento de níquel-cromo e ligado a um sensor de temperatura PT-100

O procedimento experimental foi dividido em três etapas: 1) Foram feitas 20 medidas de EPR variando a temperatura, para servir como um mapa de referência. 2) Para cada temperatura, foram realizadas medidas de corrente em função de voltagem para se ter uma referência do comportamento eletrônico da amostra. 3) Medidas de EPR, em temperatura fixa, variando a voltagem aplicada (108K, 130K, 170K). Por motivos de segurança da amostra, limitou-se a corrente em 10mA, usando a ferramenta de “compliance” do instrumento.

Tabela 1: Valores das voltagens e corrente das medidas de EPR em função da voltagem.

Voltagens a 108K					
#	Volt	I (μ A)	#	Volt	I (mA)
1	3V	0.43	7	21V	0.15
2	6V	1.05	8	24V	10
3	9V	1.05	9	21V	10
4	12V	1.05	10	18V	10
5	15V	38.7	11	15V	10
6	18V	77.8	12	5V	0

Voltagens a 130K		
#	Volt	I
1	10V	0.12
2	12V	0.27
3	15V	10
4	12V	10
5	9V	10
6	6V	0.083

Voltagens 170K		
#	Volt	I
1	3	0.044
2	7	0.30
3	9	0.75
4	12	10
5	9	0.77
6	6	0.2

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Figura 2a mostra alguns exemplos de curvas de EPR em diferentes temperaturas. As Figuras 1 (b, c, d), mostram os parâmetros de fitting; campo de ressonância, a intensidade (dupla integral) e a largura de linha em função da temperatura. O processo de fitagem foi feito utilizando a derivada de uma Lorentziana com um termo de assimetria [3].

A intensidade do sinal é diretamente proporcional a temperatura até $T \sim 200K$, a altura do pico também é diretamente proporcional até um valor de $T \sim 220K$ e ambos começam a diminuir após mais aquecimento. Há um progressivo estreitamento da sua largura de linha até por volta da $T \sim 210K$, voltando a alargar após passar por essa temperatura. Esse máximo está nas imediações da $T_{CO} \sim 212K$. Nesta temperatura, há um pequeno, porém, íngreme aumento da suscetibilidade magnética, sendo esse aumento usualmente tratado como a explicação para o pico de intensidade[7]. Além disso, o sinal apresenta uma forte assimetria, sendo atribuído a alguns fatores: efeitos de dispersão causados pela presença de regiões condutivas, a coexistência de diversas fases magnéticas que alteram as características da ressonância e o chamado "skin effect" [3]. Assim, pode se identificar três distintos comportamentos nas medidas de ESR: 1) Um largo de baixa intensidade com baixa assimetria, com $T < T_{CO}$, 2) Um estreito de alta intensidade e alta assimetria $T \sim T_{CO}$, 3) Um de largura, intensidade média e alta assimetria com $T > T_{CO}$. Com isso temos um mapeamento do comportamento magnético que pode ser usado como referência posteriormente.

O segundo bloco de medidas de referência, Figura 3, são curvas de corrente em função da voltagem em diferentes temperaturas. Em uma mesma temperatura ao incrementar a voltagem, a corrente pouco se altera até que se atinja uma voltagem limite V_t , ao decrescer a voltagem temos um comportamento de saturação, levando a histerese. Assim, temos indícios de uma transição eletrônica, em que a aplicação de voltagem mudou as propriedades de transporte da amostra.

Assim, com o objetivo de averiguar se a mudança de comportamento eletrônico altera as propriedades magnéticas da amostra, foram tomados espectros de EPR, aplicando diferentes voltagens enquanto se mede, mantendo a temperatura fixa, Figura 4. O resultado a ser discutido será o de $T = 108K$. Nessa temperatura, espera-se a existência majoritária de domínios ferromagnéticos, com uma disputa de domínios AFM - CO, assim o sinal de EPR é largo, pouco intenso e simétrico

Ao aumentar gradativamente a voltagem, com $V < V_t$, não há aparente alteração no sinal. Ao atingir V_t , observamos uma mudança repentina no sinal, as características magnéticas da amostra parecem mudar completamente, possuindo agora um sinal tipicamente AFM-CO intercalado com domínios paramagnéticos, ou seja, um espectro típico de $T \sim T_{CO}$. Após a transição, decresceu a voltagem e voltou-se ao espectro anterior em uma voltagem diferente, novamente observando um comportamento de saturação, levando a histerese.

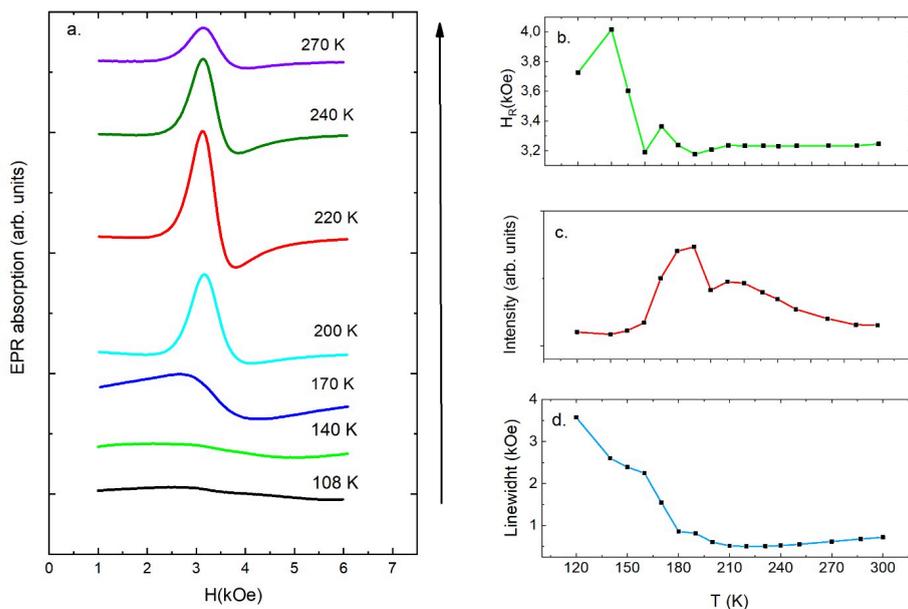


Fig 2: Exemplos de medidas de EPR em função da temperatura. **a)** Alguns espectros exemplificando os três tipos de forma de linha. **b)** Dependência da temperatura do campo de ressonância, **c)** Intensidade, **d)** Largura de linha

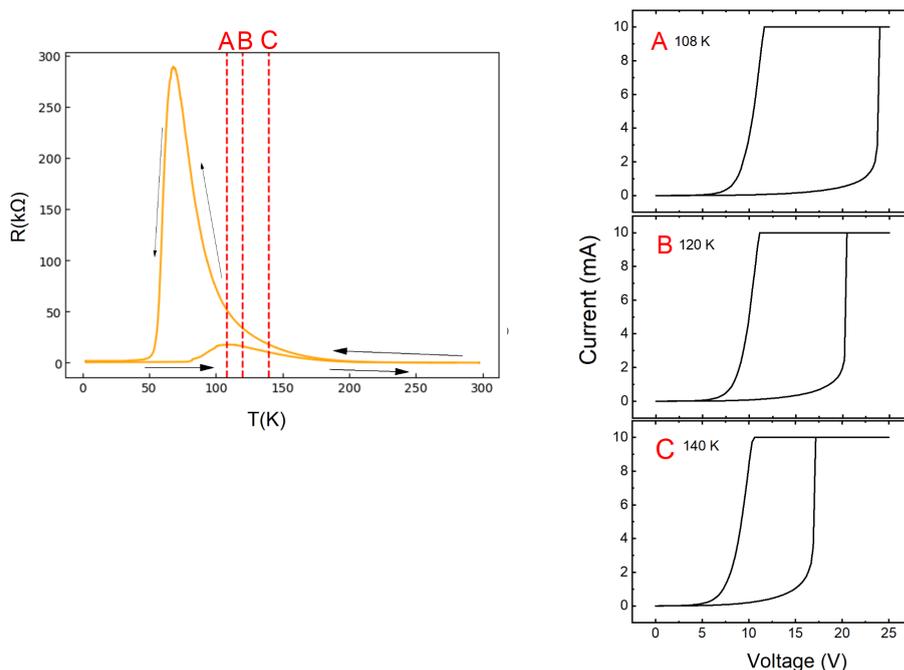


Fig 3: Medidas de $R \times T$ e exemplos de curvas $I \times T$. O comportamento de histerese diminui gradativamente até desaparecer por volta de $T \sim 220$ K.

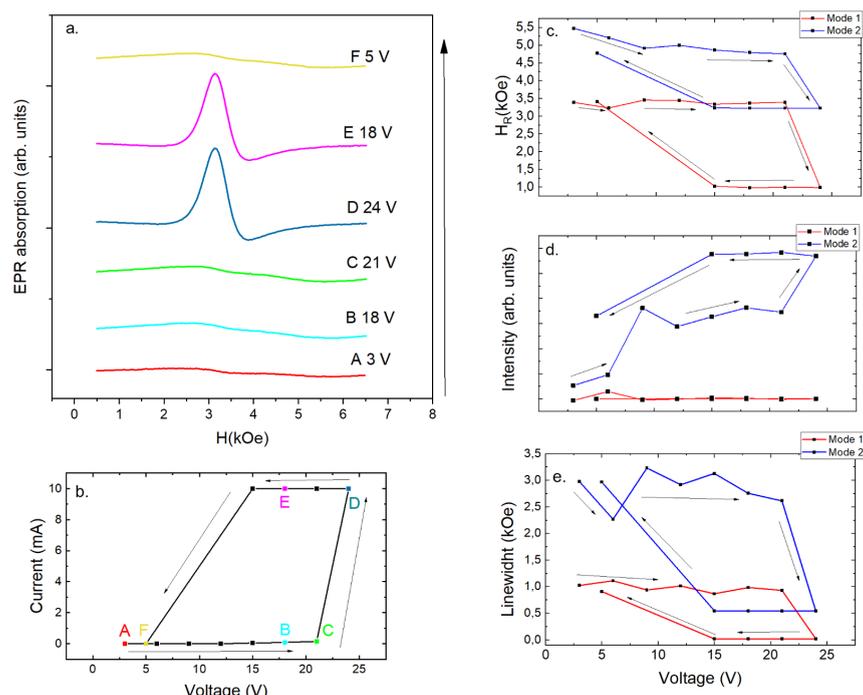


Fig 4: Comportamento do EPR a 108K em função da voltagem. **a)** Alguns exemplos de espectros e sua localização no diagrama $I \times V$ a 108K (**b**). **c), d), e).** Parâmetros do fitting, para esse experimento, foi utilizado dois modos, em baixas voltagens, apesar do comportamento geral semelhante a sem voltagem, havia a presença de uma irregularidade (Modo 1), então para melhor exatidão, utilizou-se uma linha dupla

CONCLUSÕES:

Sabe-se a partir do trabalho de [8], que é possível induzir domínios AFM-CO para FM aplicando campos magnéticos, e as medições indicam que voltagem consegue induzir domínios paramagnéticos e/ou AFM-CO, a partir de domínios FM. Apesar dos indícios promissores, o trabalho não está completo, e por isso não é possível realizar conclusões enfáticas. Dessa maneira, mais medidas em diferentes técnicas experimentais devem ser feitas. Além disso, cálculos teóricos e simulações estão sendo realizados para verificar e averiguar as hipóteses que explicam esse comportamento.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Danijela Markovic et al. Physics for Neuromorphic Computing. Mar. de 2020.
- 2) You Zhou e Shriram Ramanathan. "Mott Memory and Neuromorphic Devices". Em: Proceedings of the IEEE 103.8 (2015), pp. 1289–1310. doi: 10.1109/JPROC.2015.2431914.
- 3) D.M. Polishchuk et al. "Charge ordering in Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃: ESR and magnetometry study". Em: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 410 (2016), pp. 109–115.issn: 0304-8853.doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.03.022
- 4) Anuradha, K., Rao, S., Sharma, A. et al. EPR Evidence for Premonitory Charge-Ordering Fluctuations in Nanomanganite Pr_{0.57}Ca_{0.41}Ba_{0.02}MnO₃. *Appl Magn Reson* **33**, 127–136 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00723-008-0049-0>
- 5) D. Carranza-Celis et al. "Magnetism dynamics driven by phase separation in Pr-doped manganite thin films: A ferromagnetic resonance study". Em: Phys. Rev. Mater. 5 (12 dez. de 2021), p. 124413. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.5.124413.
- 6) Gareth R. Eaton e Sandra S. Eaton. "Electron Paramagnetic Resonance". Em: Characterization of Materials. John Wiley Sons, Ltd, 2012
- 7) Diego Carranza-Celis et al. "Low-temperature paramagnetic phase reentrance in praseodymium-doped manganites". Em: Phys. Rev. Mater. 8 (5 mai. de 2024), p. 054401. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.8.054401
- 8) Wu, W., Israel, C., Hur, N. et al. Magnetic imaging of a supercooling glass transition in a weakly disordered ferromagnet. *Nature Mater* **5**, 881–886 (2006). <https://doi.org/10.1038/nmat1743>