

# Breve Introdução à Magnetoresistência Colossal e outros Efeitos Correlacionados

J. López\*, P. N. Lisboa Filho, W. A. C. Passos,  
W. A. Ortiz e F. M. Araujo-Moreira

*Grupo de Supercondutividade e Magnetismo,  
Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos,  
Cx. Postal 676, São Carlos, SP, 13565-905, BRASIL,*

*\*pjlopez@iris.ufscar.br*

Recebido em 15 de Janeiro, 2000. Aceito em 15 de Junho, 2000

Neste trabalho apresentamos uma breve descrição do efeito de Magnetoresistência Colossal. Como comparação apresentamos também o efeito de Magnetoresistência Gigante e o fenômeno do Ordenamento de Cargas. Estes são temas atuais na pesquisa de novos materiais magnéticos, não só pela física fundamental que governa os fenômenos, e que ainda está por ser entendida completamente, como também pelo enorme potencial que estes materiais apresentam para a aplicação na indústria eletrônica.

In this work we present a brief description of the Colossal Magnetoresistance effect. For the sake of comparison, we also describe the Giant Magnetoresistance and the Charge Ordering phenomena. These are among the most important research topics in magnetic materials nowadays, not only for the fundamental physics governing the phenomena, which is still to be completely understood, but also for its potential use in the electronic industry.

## I Introdução

A tecnologia de gravação magnética representa o maior mercado de investimentos tecnológicos das próximas décadas. Em todo o mundo, aproximadamente US\$ 100 bilhões são movimentados no comércio e pesquisa de discos rígidos e de outros dispositivos de gravação. A necessidade mundial em 1998 de armazenamento de informações era da ordem de 1000 terabytes (aproximadamente  $10^{15}$  bytes) e há uma previsão de que por volta do ano 2005 esta necessidade já esteja em algo como 6000 terabytes [1]. Neste mercado, a tecnologia das MRAM (magnetoresistive random-access memory) já é uma realidade, competindo com as memórias integradas de estado sólido. Dentro desta perspectiva, o estudo das propriedades físicas fundamentais dos compostos utilizados nestas memórias é de fundamental importância para o progresso da ciência e tecnologia de gravação magnética.

A Magnetoresistência (MR), princípio utilizado nas MRAM, é a variação do valor da resistividade elétrica sob a aplicação de um campo magnético. A influência deste no transporte de carga elétrica já era bastante conhecida nos metais simples, agora chamada de Magnetoresistência Normal. Neste trabalho discutiremos de maneira breve as características fundamentais da Mag-

netoresistência em novos materiais: Magnetoresistência Gigante (GMR), Magnetoresistência Colossal (CMR) e o fenômeno do Ordenamento de Cargas (CO).

## II Magnetoresistência Gigante (GMR)

Em 1986 Peter Grünberg, em Jülich, Alemanha, construiu um dispositivo com duas camadas de ferro separadas por uma fina camada de cromo [2], conforme mostra a Fig. 1. Se a voltagem permanece constante, ele mostrou ser possível variar a corrente através do dispositivo apenas com a aplicação de um campo magnético externo. Este primeiro experimento apresentou uma pequena MR. Dois anos mais tarde, Albert Fert e seu grupo, no qual participava o brasileiro M. N. Baibich, da Universidade Paris-Süd, conseguiram uma variação no valor da resistividade em torno de 50 %. Isto foi para um sistema de 40 camadas de ferro alternadas com camadas finas de cromo [3]. No anos seguintes, a pesquisa em MR cresceu rapidamente em todo o mundo. Em 1996, Yvan Bryunseraede e seu grupo, da Universidade de Leuven na Bélgica, estabeleceram um recorde de 220 % de variação no valor inicial da resistividade em uma multicamada de 50 camadas finas alternadas

de ferro e cromo, a uma temperatura de 1.5 K. A este fenômeno deu-se o nome de Magnetoresistência Gigante (do inglês Giant MagnetoResistance, ou GMR).

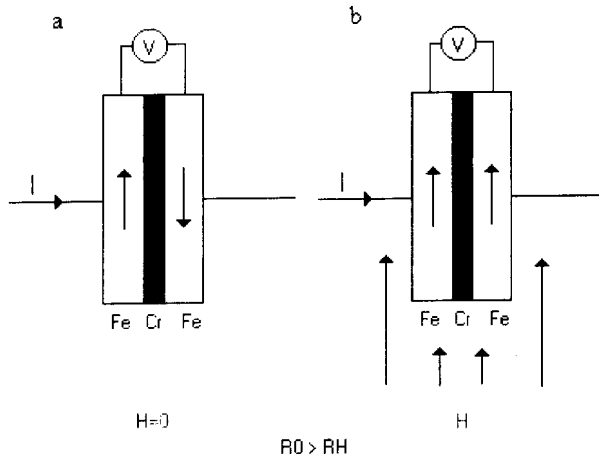


Figura 1. Representação da corrente elétrica através de uma multicamada de Fe-Cr-Fe em presença (b) ou não (a) de um campo magnético externo. O campo magnético força os spins do Fe a se alinharem na mesma direção, pelo que decresce a resistência elétrica da multicamada.

Esta variação muito grande na resistividade com um campo magnético abriu novas possibilidades de aplicações na indústria eletrônica, principalmente na fabricação de cabeças leitoras de discos rígidos de computadores e gravadores de vídeo. A vantagem comparativa na utilização deste fenômeno é a capacidade de transformar rapidamente a informação magneticamente gravada em um sinal elétrico. Além disso, tendo-se um detector mais sensível, pode-se construir domínios magnéticos menores e aumentar a densidade de armazenamento de informação.

A chave para se entender o fenômeno da GMR pode ser observada na Fig. 1a, e se baseia na natureza magnética dos metais utilizados na multicamada. Cada átomo de ferro tem um momento magnético intrínseco, e todos se alinham na mesma direção, efeito conhecido como ordenamento ferromagnético. Mas, quando aproximamos duas camadas de ferro, somente separadas por uma fina camada de um material não magnético, por exemplo o cromo, os momentos magnéticos podem-se alinhar em direções contrárias para minimizar a energia, no chamado acoplamento antiferromagnético. Portanto, quando construímos uma estrutura multicamadas, ou seja, camadas de ferro e cromo alternadas, os momentos magnéticos em cada camada de ferro podem apontar em direção oposta às das camadas de ferro vizinhas. Tal dispositivo tem uma resistividade elétrica alta porque os elétrons de condução dos metais possuem momento magnético, e portanto têm maior probabilidade de ser espalhados por átomos de ferro com momento magnético em direção oposta. Entretanto, quando aplicamos um campo magnético externo suficientemente intenso, a fim de forçar os momentos

magnéticos nas camadas de ferro vizinhas a alinhar-se na mesma direção (Fig. 1b), a probabilidade de espalhamento decresce e a resistência elétrica diminui.

### III Magnetoresistência Colossal (CMR)

Um fenômeno mais intenso de MR pode ser observado nos óxidos de metais de transição. A família de compostos mais estudada se baseia na fórmula  $A_{1-x}B_xMnO_3$ , onde A é um íon de terra-rara com valência 3+ (como La, Pr, Nd, etc) e B é um íon de um metal alcalino com valência 2+ (como Ca, Sr, Ba). Devido à substituição parcial da terra-rara por um elemento alcalino, coexistem e interagem fortemente dois tipos de íons de Mn:  $Mn^{3+}$  (fração 1-x) e  $Mn^{4+}$  (fração x).

A Fig. 2 mostra as características essenciais das curvas de magnetização e de resistividade em função da temperatura para o composto  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  [4]. A curva de magnetização mostra uma transição de um estado paramagnético a temperaturas altas para um estado ferromagnético a temperaturas baixas. O gráfico de resistividade apresenta em altas temperaturas uma diminuição da resistividade com o aumento da temperatura. Este tipo de comportamento é típico de materiais semicondutores. A baixas temperaturas a resistividade cresce com o aumento da temperatura como nos metais. A transição entre os comportamentos semicondutor e metálico se produz na mesma faixa de temperaturas da transição paramagnética-ferromagnética. Quando se aplica um campo magnético diminui a resistividade, especialmente na faixa próxima da temperatura de transição. É esta sensibilidade da resistividade do material à presença de um campo magnético externo que provoca o efeito conhecido como magnetoresistência colossal (do inglês Colossal Magnetoresistance, CMR).

Os primeiros resultados, publicados em 1950 por G. H. Jonker e J. H. Van Santer, foram praticamente ignorados até 1993, quando outros pesquisadores reportaram mudanças na resistividade elétrica com ordens de magnitude maiores que aquelas observadas no caso dos materiais com GMR [5], [6].

A interpretação dos fenômenos relacionados ao efeito de CMR ainda não está completamente estabelecida, embora acredite-se sejam similares aos de GMR, agora em escalas atômicas. Assim no fenômeno de GMR, a função de onda eletrônica, responsável por transportar a informação do alinhamento magnético preferencial, tem penetração de dezenas de nanômetros (10 nm) de uma camada a outra. Já nos materiais que apresentam CMR, os fenômenos se dão em escala atômica, ou seja, na ordem de 0.1 nm.

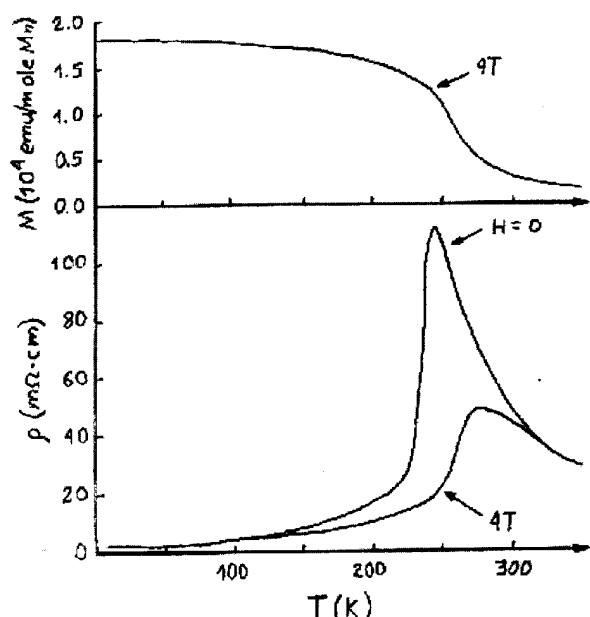


Figura 2. Características essenciais das curvas de magnetização e de resistividade elétrica em função da temperatura para o composto  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Há uma transição paramagnética-ferromagnética na curva de magnetização, e na mesma faixa de temperaturas, uma mudança de comportamento semicondutor a metálico na curva de resistividade elétrica. A aplicação um campo magnético diminui a resistividade elétrica, especialmente na região de transição.

O mecanismo de interação entre os spins nos CMR é de troca indireta, ou seja, os elétrons de condução do material se movem de um átomo de manganês a outro através dos átomos de oxigênio. Estes elétrons de condução interagem fortemente com os momentos magnéticos dos átomos de manganês. Este tipo de transporte eletrônico é facilitado quando os momentos magnéticos do manganês estão alinhados paralelamente aos dos elétrons de condução. Contudo, como os momentos dos átomos de manganês se alinham naturalmente em direções aleatórias, a aplicação de um campo magnético provoca um alinhamento dos momentos e a condutividade elétrica cresce. Este efeito, embora seja bastante importante na compreensão do fenômeno, não é suficiente para explicar a CMR.

Nestes materiais a interação entre elétrons e os modos de oscilação da rede cristalina, conhecidos como fônons, é muito forte. Este efeito torna-se mais evidente com a modificação da temperatura de ordenamento magnético, quando se substituem os isótopos de  $\text{O}^{16}$  pelos de  $\text{O}^{18}$  [7], [8]. Nestes experimentos, a massa dos íons de oxigênio é alterada, mas não a estrutura eletrônica, uma vez que o aumento de massa do isótopo se dá no núcleo atômico. Para o composto  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ , a diferença nas temperaturas de Curie ( $T_c$ , temperatura de transição de comportamento paramagnético para ferromagnético) antes e depois de ser alterado isotópicamente, chega a 10 K [9].

Uma vantagem importante na pesquisa destes

óxidos de manganês é o fato destes compostos possuírem uma estrutura cristalográfica conhecida como perovskita, similar àquelas dos óxidos de cobre descobertos em 1986, os chamados supercondutores de alta temperatura crítica (do inglês, High Critical Temperature Superconductors, ou HTcS). Assim sendo, muito daquilo que se conhece dos efeitos da estrutura cristalográfica nos HTcS, tem sido utilizado nos CMR.

Cabe lembrar que a interação entre elétrons e fônons, fundamental na interpretação teórica dos supercondutores tradicionais, ainda é controversa nos HTcS. Em contraste com os supercondutores, nos CMR os fônons tendem a criar regiões onde os elétrons permaneçam presos, ou seja, tornem-se elétrons localizados. É esta competição entre a tendência dos elétrons de saltar de um átomo de manganês a outro e a tendência dos fônons de localizar os elétrons, que parece ser crucial para se entender os mecanismos de transporte de carga elétrica.

## IV Ordenamento de Cargas (CO)

Outro fenômeno muito interessante, e que dá origem a valores de MR ainda maiores que nos materiais CMR, é o chamado ordenamento de cargas (do inglês charge ordering, ou CO). Este fenômeno também está presente em várias famílias de compostos óxidos como  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ . No  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  este efeito aparece para valores de  $x$  entre 0.5 e 0.85 [10]. Como exemplo, discutiremos brevemente o caso do  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , onde a concentração de íons de  $\text{Mn}^{3+}$  e de  $\text{Mn}^{4+}$  é igual.

Este composto tem uma transição ferromagnética a uma temperatura de 265 K [11], [12]. Acima da temperatura de ordenamento de cargas ( $T_{CO}$ ), entre 140 e 190 K dependendo do campo magnético aplicado, os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  estão distribuídos aleatoriamente no composto. Mas, abaixo desta temperatura eles se redistribuem em um arranjo periódico. Simultaneamente ao CO se produz um ordenamento antiferromagnético abaixo 160 K [11]. Outro fator importante é que na faixa de temperaturas entre 130 e 230 K, os parâmetros da rede da estrutura cristalina variam consideravelmente [13].

Para o composto  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , se aplicarmos um campo magnético de 10 T, a uma temperatura constante de 4.2 K, a resistividade elétrica do material diminui em mais de oito ordens de grandeza. Isto acontece simultaneamente com uma transição de fase de primeira ordem, forçada pelo campo magnético, de um ordenamento antiferromagnético para outro ferromagnético [14].

O Ordenamento de Cargas foi descoberto como consequência da pesquisa nos materiais com CMR. As pri-

meiras publicações, de 1955 [15], tiveram pouca repercussão até 1995 [4]. Também neste caso de CO não existe ainda uma interpretação teórica completamente aceita. Entretanto, os dados experimentais já indicam que devem ser levadas em conta as interações elétron-elétron e elétron-fônon para se poder descrever adequadamente estes sistemas.

Para finalizar, todos os materiais que evidenciam MR apresentam transporte de carga elétrica parcialmente polarizada. Assim, em determinadas situações, o transporte de carga se dá com a orientação preferencial dos momentos magnéticos de spin. Esta orientação magnética específica da corrente elétrica permitirá, por exemplo, a fabricação de sensores magnéticos muito mais sensíveis que os atuais [16], e também aumentar a eficiência da emissão de luz nos diodos do tipo LED (Light Emission Diode).

## V Conclusões

Neste artigo mostramos, de modo sucinto, as principais características do fenômeno conhecido como Magnetoresistência Colossal. Também ilustramos outros efeitos correlacionados como a Magnetoresistência Gigante e o fenômeno de Ordenamento de Cargas. As pesquisas e as discussões nos chamados materiais magnetoresistivos ainda estão muito longe de estarem concluídas, tornando este tema um dos mais discutidos, controversos e interessantes na área de física da matéria condensada.

## VI Agradecimentos

J. López, P. N. Lisboa Filho W. A. C. Passos, W. A. Ortiz e F. M. Araujo-Moreira, agradecem à FAPESP, CAPES, CNPq e PRONEX pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] P. J. Grundy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, 2975 (1998)
- [2] Alexander Hellemans, *Science* 273, 880 (1996)
- [3] M. N. Baibich et. al., *Phys. Rev. Lett.* 61 (21), 2472 (1988)
- [4] P. Schiffer et. al., *Phys. Rev. Lett.* 75, 3336 (1995)
- [5] R. von Helmolt et. al., *Phys. Rev. Lett.* 71, 2331 (1993)
- [6] S. Jin et. al., *Science* 264, 413 (1994)
- [7] J. S. Zhou et. al., *Nature* 381, 770 (1996)
- [8] N. A. Babushkina et. al., *Nature* 391, 159 (1998)
- [9] J. C. Irwin et. al., *Phys. Rev. B* 59 (14) 9362 (1999)
- [10] A. J. Millis, *Nature* 392, 147 (1998)
- [11] Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, A. Santoro, D. C. Dender, V. N. Smolyaninova, K. Ghosh and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* 61 (13) 8895 (2000)
- [12] J. López et. al., em preparação (2000)
- [13] P. G. Radaelli et. al. *Phys. Rev. B* 55 (5) 3015 (1997)
- [14] Gang Xiao et. al., *J. Appl. Phys.* 81 (8) 5324 (1997)
- [15] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 100, 564 (1955)
- [16] Gary A. Prinz, *Physics Today*, April, 58 (1995)