

# Magnetorresistência colossal em $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$

## (Magnetoresistance in $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ )

S. H. Masunaga, R. F. Jardim

Instituto de Física, Universidade de S. Paulo, C.P. 66318, S. Paulo, SP 05315-970

### Resumo

Amostras policristalinas de  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq y \leq 0,625$ , foram produzidas pelo método da mistura estequiométrica de óxidos e caracterizadas através de medidas resistividade elétrica  $\rho(T, H)$  como função da temperatura  $T$  e do campo magnético aplicado  $H$ . Todas as amostras apresentam uma transição de fase do tipo metal-isolante  $T_{\text{MI}}$  e aquelas com  $y > 0,35$  também mostram uma transição para o estado de ordenamento de carga/orbital  $T_{\text{OC}}$ . Uma análise das medidas de  $\rho(T, H)$  sugere a coexistência de pelo menos duas fases distintas nesses materiais: uma ferromagnética-metálica FMM e uma segunda, com ordenamento de carga/orbital e comportamento isolante OCI. Os resultados também permitem concluir que as frações volumétricas dessas fases podem ser manipuladas, alterando-se parâmetros termodinâmicos como  $T$  e  $H$ . A magnetorresistência  $MR(T)$ , determinada através das medidas de  $\rho(T, H)$ , foi observada ocorrer em uma larga faixa de temperatura e em todas as amostras pertencentes à série. Amostras ricas em Pr ( $y > 0,35$ ) revelam um efeito de magnetorresistência colossal amplificado devido à coexistência e competição das FMM e OCI cujas frações volumétricas podem ser alteradas via mudança da temperatura e aplicação de um campo magnético externo.

**Palavras-chave:** manganitas,  $(\text{La,Pr})\text{CaMnO}_3$ , magnetorresistência colossal.

### Abstract

Polycrystalline samples of  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ;  $0 \leq y \leq 0.625$ ; were synthesized by the solid-state reaction method and studied by several techniques including electrical resistivity  $\rho(T, H)$  measurements. The occurrence of an insulator-to-metal transition was observed for all samples at a temperature  $T_{\text{MI}}$  and for samples with  $y \geq 0.35$  a transition to a charge and orbital-ordered state was also observed. The  $\rho(T, H)$  data analyses suggest the coexistence of at least two ordered phases in these samples: a ferromagnetic metallic phase FMM and a charge and orbital-ordered insulating COI phase. The data also indicate that the volume fraction of these phases can be changed by the variation of thermodynamic parameters like temperature  $T$  and magnetic field  $H$ . The magnetoresistance  $MR(T)$  determined from  $\rho(T, H)$  data were observed in a large temperature range for all samples. In addition, samples with  $y \geq 0.35$  were found to display a pronounced colossal magnetoresistance effect due to a severe competition between FMM and COI coexisting phases.

**Keywords:** manganites,  $(\text{La,Pr})\text{CaMnO}_3$ , colossal magnetoresistance.

## INTRODUÇÃO

Óxidos de manganês com valência mista de Mn,  $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$  ( $A$  = íons de terra-rara de valência +3,  $A'$  = íons alcalinos terrosos de valência +2), comumente chamados de manganitas, são de grande interesse científico por apresentarem um rico e complexo diagrama de fases magnéticas, eletrônicas e estruturais como função da temperatura  $T$ , campo magnético  $H$  aplicado, nível de dopagem  $x$ , pressão hidrostática e raio iônico médio do sítio  $A$   $\langle r_A \rangle$ . Esses materiais exibem o chamado efeito de magnetorresistência colossal MRC, fenômeno caracterizado por um pronunciado decréscimo na resistividade elétrica  $\rho(T)$  com a aplicação de um campo magnético  $H$  [1].

Uma das propriedades físicas mais importantes destes óxidos, e que é mais pronunciada para concentrações  $x \sim 0,3$ , é a ocorrência de uma transição de fase do tipo metal-isolante MI, caracterizada por um valor máximo nas curvas de  $\rho(T)$  em uma temperatura  $T_{\text{MI}}$ . O máximo em  $\rho(T)$  em  $T_{\text{MI}}$  também distingue duas regiões de comportamentos diferentes sob o

ponto de vista eletrônico e magnético: uma fase isolante, que se manifesta em altas temperaturas  $T > T_{\text{MI}}$ , e uma fase metálica que domina o estado fundamental em baixas temperaturas, ou mais apropriadamente em  $T < T_{\text{MI}}$ . Em geral, essa transição de fase é acompanhada por uma outra transição, de origem magnética, a partir de uma fase ferromagnética FM em baixas  $T$  para uma fase paramagnética PM em altas  $T$ , sendo esta transição demarcada pela temperatura de Curie  $T_C \sim T_{\text{MI}}$ .

As formas mais convencionais para a alteração de  $T_{\text{MI}}$  são feitas através da mudança na proporção entre os pares  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  e da redução de  $\langle r_A \rangle$ . A primeira introduz portadores de carga para a condutividade elétrica, via variação de  $x$ , e a segunda, induz a fase isolante no sistema através de uma pressão química interna, via, por exemplo, a introdução de íons terra-rara trivalentes com diferentes raios iônicos [2]. A presença simultânea de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  resulta no ordenamento de várias fases como, por exemplo, a ferromagnética-metálica FMM, uma fase de ordenamento de carga/orbital com comportamento isolante OCI e uma

fase paramagnética-isolante PMI.

Compostos pertencentes ao sistema  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  são particularmente interessantes dentro das famílias dessas manganitas pois aquelas composições ricas em La apresentam propriedades FM e as ricas em Pr apresentam majoritariamente uma fase OCI. Portanto, a variação na proporção relativa de La/Pr resulta diretamente na variação dos valores de  $T_{\text{MI}}$  e na coexistência dessas fases. Neste trabalho, o efeito de MRC foi estudado em compostos pertencentes ao sistema  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  variando-se a proporção de La e Pr. Amostras com valores de  $y = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4$  e  $0,625$ ; foram preparadas e caracterizadas através de diversas técnicas físicas. Os resultados combinados dessas técnicas indicam que a coexistência das fases FMM e OCI desempenha papel importante no efeito de MRC.

## EXPERIMENTAL

Amostras policristalinas de  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ;  $y = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4$  e  $0,625$ ; foram produzidas através da mistura de óxidos e a partir de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,999%),  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (99,9%),  $\text{CaO}$  (99,9%) e  $\text{MnO}$  (99%). Os óxidos foram cuidadosamente pesados em uma balança e misturados em um almofariz de ágata por aproximadamente 15 min. Posteriormente, os pós foram calcinados a 1100 °C ao ar por 12 h. A seguir, a mistura foi moída em um almofariz e submetida a outro tratamento térmico a 1200 °C por 12 h, sendo esta etapa repetida três vezes. O último tratamento térmico, na forma de pó, foi realizado a 1250 °C por 12 h. Após os vários tratamentos térmicos descritos acima, as amostras foram moídas por aproximadamente 10 min e conformadas na forma de partilhas (carga de 1,5 ton/cm<sup>2</sup>) com diâmetros de ~ 15 mm e espessuras de ~ 2 mm. Essas pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico a 1250 °C por 30 h. As pastilhas foram então cortadas em pequenas barras de aproximadamente 2 mm<sup>2</sup> de área de seção transversal e tiveram tratamentos térmicos adicionais a 1300, 1350 e 1400 °C por 30 h cada. Os resultados das análises dos diagramas de raios X indicaram que todas as amostras são de fase única e que houve uma substituição efetiva do La por Pr no sítio A ao longo da série [3].

Medidas de resistividade elétrica como função da temperatura e do campo magnético aplicado  $\rho(T, H)$  foram realizadas através do método de quatro pontas dc. Nessas medidas, correntes de excitação dc de 1 mA ou 0,1 mA foram usadas de acordo com a magnitude da queda de tensão medida sobre as amostras e a temperatura foi variada no intervalo de  $5 \leq T \leq 350$  K. As medidas de  $\rho(T, H)$  foram realizadas nos processos de aquecimento e de resfriamento das amostras sob campo magnético aplicado de  $H = 0$  e 50 kOe.

A magnetorresistência como função da temperatura  $MR(T)$  foi obtida pela relação abaixo:

$$MR(T) = \frac{\rho(T, H = 0) - \rho(T, H = 50 \text{ kOe})}{\rho(T, H = 50 \text{ kOe})} \quad (\text{A})$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de  $\rho(T, H = 0)$  para todas as amostras da série  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ;  $y = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4$  e  $0,625$ ; são mostradas na Fig. 1. A primeira observação de interesse aqui é a presença de uma transição de fase do tipo metal-isolante que ocorre em uma dada temperatura  $T_{\text{MI}}$ . Tal transição é observada em todas as amostras da série e tem sua assinatura nas curvas de susceptibilidade magnética  $\chi(T)$  (não mostradas aqui), onde ocorre uma transição do estado paramagnético PM para o ferromagnético FM. Portanto, compostos pertencentes a essa família são caracterizados pela presença de uma fase PMI, que é majoritária em altas  $T$  e outra FMM, predominante em baixas  $T$ . Adicionalmente, os compostos com  $y \geq 0,35$  exibem também uma outra transição de fase para o estado de ordenamento de carga/orbital OC dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . Essa transição de fase é caracterizada pelo aumento da taxa de crescimento de  $\rho(T, H = 0)$  e ocorre em  $T_{\text{OC}} \sim 195$  K com o decréscimo de  $T$ , onde se estabelece o ordenamento de carga/orbital e a fase OCI desenvolve-se. Em geral, compostos com valores pequenos de  $\langle r_A \rangle$ , correspondente às amostras com  $y \geq 0,35$ , apresentam distorções acentuadas dos octaedros  $\text{MnO}_6$ . A consequência dessas distorções é a redução da largura de banda devido ao fator de tolerância, que resulta em um estado eletrônico onde as cargas são localizadas nos sítios do Mn e, portanto, o material apresenta um valor maior de resistividade elétrica.

Os resultados da Fig. 1 também indicam a presença de irreversibilidade térmica entre as curvas obtidas nos processos de aquecimento e resfriamento das amostras, corroborando a tese de as fases FMM e OCI coexistem na faixa de temperatura onde a irreversibilidade ocorre. A coexistência de fases nas manganitas tem sido bastante estudada na literatura e pode ser encontrada tanto em estudos de caráter experimental quanto teórico, inclusive para compostos de composições químicas similares às descritas aqui [4, 5].

De maneira geral, observa-se também na Fig. 1 que o efeito mais pronunciado da aplicação de um campo magnético  $H = 50$  kOe é o de deslocar  $T_{\text{MI}}$  para temperaturas mais altas e de diminuir a magnitude da resistividade elétrica em toda a série. O maior decréscimo na resistividade elétrica ocorre nas vizinhanças de  $T_{\text{MI}}$ , devido ao seu deslocamento para altas  $T$  com a aplicação de  $H$ . Esse deslocamento ( $\Delta T_{\text{MI}} = T_{\text{MI}, 50} - T_{\text{MI}, 0}$ ) pode ser melhor visualizado nos dados descritos na Tabela I, onde os valores de  $T_{\text{MI}, 0}$  e  $T_{\text{MI}, 50}$  foram determinados a partir das curvas de  $\rho(T, H = 0)$  e  $\rho(T, H = 50 \text{ kOe})$  obtidas durante o processo de resfriamento das amostras. Outros dados importantes desses materiais também são mostrados na Tabela I, como as resistividades elétricas residuais  $\rho_{0,0}$  e  $\rho_{0,50}$ , definidas como  $\rho(T = 10 \text{ K}, H)$  e as resistividades elétricas máximas  $\rho_{\text{Máx}, 0}$  e  $\rho_{\text{Máx}, 50}$ , definidas como  $\rho(T_{\text{MI}}, H)$ . Por outro lado, o menor decréscimo da resistividade elétrica ocorre em altas  $T$  e é essencialmente zero em uma faixa de temperatura acima de  $T_{\text{MI}, 50}$ , como pode ser visualizado nas Figs. 1a-h. Através das curvas pertencentes à Fig. 1 e dos dados da Tabela I nota-se também que a aplicação de um campo magnético de  $H = 50$  kOe é suficiente para deslocar

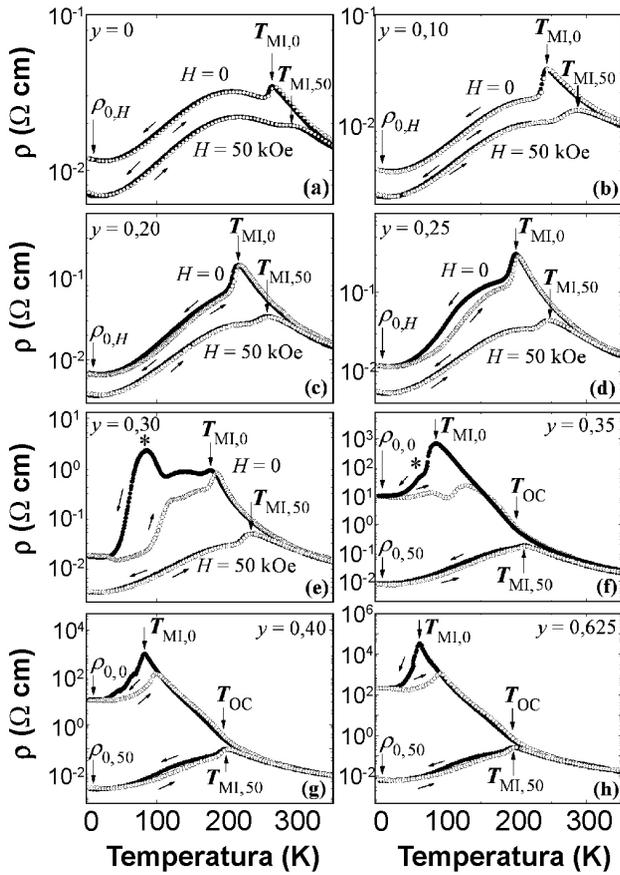


Figura 1: Curvas de resistividade elétrica como função da temperatura obtidas nos processos de aquecimento (símbolo aberto) e resfriamento (símbolo fechado) das amostras, indicados pelas setas, e sob a aplicação de um campo magnético externo  $H$ , indicado na figura. As setas verticais indicam a resistividade elétrica residual  $\rho_{0,H}$  definida como  $\rho(T = 10 \text{ K}, H)$  e as temperaturas de transição de fase metal-isolante  $T_{MI,0}$  e  $T_{MI,50}$  e de transição para o estado de ordenamento de carga/orbital  $T_{OC}$ .

[Figure 1: Temperature dependence of the electrical resistivity under an applied magnetic field  $H$  of  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  samples for heating (open symbols) and cooling (solid symbols) processes, identified here by arrows. The vertical arrows indicate the residual electrical resistivity  $\rho_{0,H}$  defined as  $\rho(T = 10 \text{ K}, H)$ , the metal-to-insulator transition temperatures  $T_{MI,0}$  and  $T_{MI,50}$ , and the charge and orbital-ordered temperature  $T_{CO}$ .]

$T_{MI}$  de todas as amostras para temperaturas superiores a  $\sim 196 \text{ K}$  e reduzir a resistividade elétrica residual  $\rho_0$  para valores da ordem de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ .

Um fato importante a ser evidenciado aqui é o deslocamento de  $T_{MI}$  para temperaturas mais elevadas, resultado de interesse para a discussão de toda a série. Nota-se que nas amostras com alta fração volumétrica da fase FM ( $y \leq 0,30$ ), o aumento de  $T_{MI}$  reflete um alinhamento maior dos domínios FM nas vizinhanças de  $T_{MI}$  devido à aplicação de  $H$ . Esse deslocamento de  $T_{MI}$  para altas  $T$  está intimamente relacionado com a interação magnética entre os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , chamada de interação de dupla troca DT [6-8]. Esse tipo de interação considera o acoplamento magnético entre

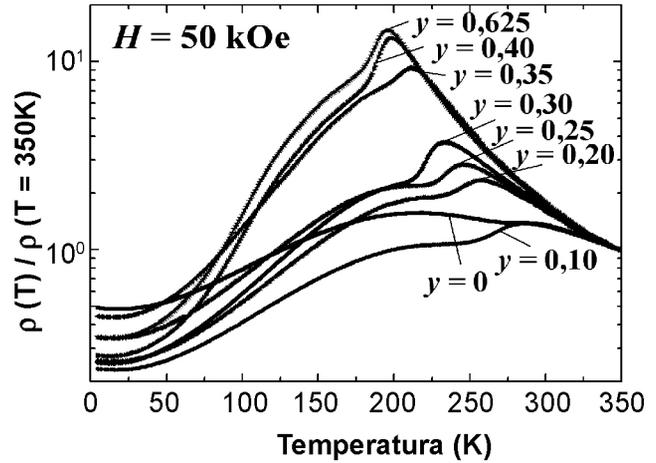


Figura 2: Curvas de resistividade elétrica normalizadas via  $(\rho(T)/\rho(T = 350 \text{ K}))$  como função da temperatura obtidas durante o processo de resfriamento das amostras de  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  e sob a aplicação de um campo magnético externo de  $H = 50 \text{ kOe}$ . [Figure 2: Temperature dependence of the normalized electrical resistivity  $\rho(T)/\rho(T = 350 \text{ K})$  in polycrystalline samples of  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ . The figure displays the data taken during the cooling run and under  $50 \text{ kOe}$ .]

Tabela I - Parâmetros físicos obtidos das curvas de resistividade elétrica  $\rho(T, H)$  para  $H = 0$  e  $H = 50 \text{ kOe}$  nas amostras de  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ .  $T_{MI,H}$  denota a temperatura de transição de fase MI,  $\rho_{0,H}$  denota a resistividade residual e  $\rho_{\text{Máx},H}$  a resistividade elétrica máxima.  $\Delta T_{MI}$  é a diferença estimada entre  $T_{MI,0}$  e  $T_{MI,50}$ .

[Table I - Physical parameters determined from the electrical resistivity data  $\rho(T, H)$  for  $H = 0$  and  $H = 50 \text{ kOe}$  taken in polycrystalline samples of  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ .  $T_{MI,H}$  is the MI transition temperature MI,  $\rho_{0,H}$  is the residual resistivity, and  $\rho_{\text{Máx},H}$  is the maximum electrical resistivity.  $\Delta T_{MI}$  is defined as the difference between  $T_{MI,0}$  and  $T_{MI,50}$ .]

$y$	$T_{MI,0}$ (K)	$T_{MI,50}$ (K)	$\Delta T_{MI}$ (K)	$\rho_{0,0}$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	$\rho_{0,50}$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	$\rho_{\text{Máx},0}$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	$\rho_{\text{Máx},50}$ ( $\Omega \text{ cm}$ )
0	264	292	28	$9,0 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$
0,10	244	288	44	$3,0 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$
0,20	216	257	41	$7,0 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-2}$
0,25	200	248	48	$2,3 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-1}$	$4,4 \times 10^{-2}$
0,30	177	234	57	$1,7 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^0$	$4,6 \times 10^{-2}$
0,35	86	211	125	$3,2 \times 10^0$	$8 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^2$	$1,8 \times 10^{-2}$
0,40	83	199	116	$5,6 \times 10^2$	$2 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^4$	$9,1 \times 10^{-2}$
0,625	63	196	133	$7,9 \times 10^2$	$6 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^4$	$2,6 \times 10^{-1}$

os pares de íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , responsáveis pelo movimento eletrônico entre as duas camadas parcialmente preenchidas dos íons Mn. Em baixas  $T$  ( $T \ll T_C$ ), o alinhamento espontâneo dos spins de Mn delocaliza os elétrons  $e_g$ , resultando na baixa resistividade elétrica da fase FM. Se a temperatura do composto está próxima ou acima de  $T_C$ , a configuração de spins está dinamicamente desordenada e,

portanto, a amplitude de transferência de carga é reduzida, resultando no aumento da resistividade elétrica nessa região de temperatura. O alinhamento dos spins pode ser induzido pela aplicação de  $H$  no caso de  $T \geq T_C$  ou amplificado no caso de  $T \leq T_C$ . Sendo assim, valores grandes de  $MR$  nas vizinhanças de  $T_C$  são esperados, pois os spins locais são relativamente fáceis de serem alinhados quando da aplicação de um campo magnético externo e a transferência de elétrons  $e_g$  não é mais esperada ocorrer ocasionalmente.

Observa-se também que nas amostras com  $y \geq 0,35$  o decréscimo em  $\rho(T)$  é evidentemente maior quando comparados com os das amostras com  $y \leq 0,30$  (Fig. 1). Adicionalmente ao mecanismo de DT descrito acima, o efeito “colossal” da magnetorresistência está diretamente relacionado com a coexistência e variação volumétrica das fases OCI e FMM, como proposto por Cheong *et al.* [9] para a mesma série de manganitas discutida aqui. Nesse contexto, a aplicação de  $H$  favorece o aumento relativo da fração volumétrica da fase FM metálica e as regiões isolantes podem transformar-se em FM metálicas se  $H$  for suficientemente intenso. Esse processo é denominado de fusão (*melting*) da fase OC e ocorre também quando outro parâmetro termodinâmico, como a pressão hidrostática, é aplicado aos materiais [10].

Observando os valores na Tabela I, nota-se que, para as amostras com  $y \leq 0,30$ , o valor de  $\Delta T_{MI}$  é de algumas dezenas de graus K, mas quando a concentração de Pr é maior que 0,35, o deslocamento de  $T_{MI}$  supera 100 K e valores de  $T_{MI,50}$  são observados em temperaturas ligeiramente maiores que  $T_{OC}$  ( $\sim 195$  K). De fato, para um campo magnético aplicado de  $H = 50$  kOe espera-se a ocorrência da fusão da fase OCI e sua conseqüente transformação em fase FM [11]. A magnitude do campo magnético necessário ou suficiente para que a transição da fase OCI para FMM ocorra (ou colapso da fase OCI) depende de fatores como  $\langle r_A \rangle$  e o quanto a concentração  $x$  está afastada de 0,5 ( $A_{1-x}A_xMnO_3$ ). Esses fatores estão relacionados com a estabilização da fase OC, que é maximizada para  $\langle r_A \rangle$  menores e valores de  $x$  próximos a 0,5. O aumento de  $\langle r_A \rangle$  e o decréscimo de  $x$  a partir de 0,5 torna o estado OC menos estável e, portanto, a aplicação de um determinado  $H$  resulta em um maior decréscimo na magnitude da resistividade elétrica. Esse efeito de MRC também deve estar relacionado com os resultados discutidos na Ref. 4. Foi sugerido que a diferença entre as energias do estado fundamental das fases OC e FM no composto  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ , com valores de  $x = 0, 1/4, 3/2$  e  $1/2$ ; é muito pequena. Portanto, um campo magnético de intensidade relativamente baixa é suficiente para induzir a transição OC-FM, alterando significativamente a fração volumétrica relativa entre as fases isolante e metálica do material. Segundo resultados da literatura [12, 13], campos magnéticos com intensidade da ordem de 90 kOe são necessários para provocar o colapso completo da fase OCI. Portanto, amostras com  $y \geq 0,35$  podem conter ainda uma pequena fração volumétrica de fase OCI, quando submetidas a um campo magnético aplicado de 50 kOe. Entretanto, observando os dados de  $T_{MI,50} \sim 200$  K para as três amostras com altos teores de Pr ( $y = 0,35; 0,40$  e  $0,625$ ), é possível inferir que a fração volumétrica da fase OCI remanescente é muito pequena e que o transporte eletrônico é

dominado pela grande fração da fase FMM devido à fusão da fase OCI. É importante salientar que a redução de várias ordens de magnitude de  $\rho_{0,0}$  para  $\rho_{0,50}$  (veja Tabela I) nas amostras com  $y \geq 0,35$  corrobora o cenário da fusão da fase OCI, pois além do grande decréscimo observado, os valores de  $\rho_{0,50}$  variam muito pouco ao longo de toda a série.

De acordo com a discussão feita na Ref. 13,  $T_{OC}$  desloca-se para menores temperaturas sob campo magnético aplicado, mas a transição do tipo OCI não foi observada nas curvas de  $\rho(T, H = 50$  kOe) para o composto  $Pr_{0,63}Ca_{0,37}MnO_3$ . Nas amostras com  $y \geq 0,35$ , a transição de fase MI ocorre em  $T > 196$  K, temperatura muito próxima de  $T_{OC} \sim 195$  K, sugerindo que a fase OCI foi severamente suprimida e que sua fração volumétrica não é significativa, ou seja, suficiente para se manifestar claramente nas propriedades de transporte eletrônico. Apesar da manganita descrita na Ref. 13 ( $Pr_{0,63}Ca_{0,37}MnO_3$ ) ser muito similar à estudada aqui ( $Pr_{0,625}Ca_{0,375}MnO_3$ ), o efeito de  $H$  parece ser mais efetivo na última, ou seja,  $H$  atua no sentido de converter uma maior fração volumétrica de OC em FM.

O resultado geral das discussões realizadas até o momento é resumido nas curvas da Fig. 2, onde são mostradas as curvas normalizadas de  $\rho(T, H = 50$  kOe) para toda a série. Essas curvas evidenciam que a transição MI de todas as amostras ocorre em temperaturas  $T_{MI,50} > 196$  K. Portanto, o comportamento de  $\rho(T, H = 50$  kOe) para a série é essencialmente metálico abaixo de 196 K e não é possível observar nenhuma característica com assinatura da transição de fase com ordenamento de carga/orbital. A mudança mais significativa no comportamento do transporte eletrônico ocorreu para as amostras com altas concentrações  $y$  de Pr. Isso pode ser verificado através de uma comparação dos valores de  $\rho_{0,0}$  e  $\rho_{0,50}$  e  $\rho_{Máx,0}$  e  $\rho_{Máx,50}$  mostrados na Tabela I.

Efeitos tão pronunciados de  $MR$ , como os mostrados aqui, não foram observados na literatura em amostras com altas concentrações de Pr. Esse fato pode estar relacionado aos tratamentos térmicos realizados em altas temperaturas e por um longo intervalo de tempo. Esses dois fatores favorecem o crescimento do tamanho médio de grãos e aparentemente resulta em um aumento da fração metálica

Tabela II - Valores estimados de magnetorresistência para a temperatura  $T = T_{MI,50}$ .

[Table II - Magnetoresistance values determined at temperatures close to  $T_{MI,50}$ .]

$y$	MR ( $T_{MI,0}$ )
0	$7,5 \times 10^{-1}$
0,10	$2,0 \times 10^0$
0,20	$4,3 \times 10^0$
0,25	$8,3 \times 10^0$
0,30	$3,8 \times 10^1$
0,35	$3,5 \times 10^4$
0,40	$1,1 \times 10^5$
0,625	$3,3 \times 10^6$

do material, efeito este similar ao observado no composto  $\text{La}_{0,25}\text{Pr}_{0,375}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$  e descrito na Ref. 14. Sendo assim, se as amostras estudadas aqui contêm maior fração volumétrica de fase FMM quando comparadas com as da literatura, então elas seriam mais sensíveis aos efeitos da aplicação de um campo magnético, como observado experimentalmente.

O efeito de MR como função da temperatura pode ser mais bem visualizado nas curvas de  $MR(T)$  mostradas nas Figs. 3(a) e (b), obtidas utilizando-se os dados tomados durante o processo de resfriamento das amostras e a definição de MR descrita pela Eq. (A) mostrada acima. Essas curvas estão separadas apenas para uma melhor visualização, devido às diferenças nas magnitudes de  $MR(T)$ . Como dito anteriormente, o valor máximo de MR ocorre próximo de  $T_{\text{MI}}$ , resultando em curvas muito similares às obtidas em campo magnético nulo, ou seja, curvas de  $\rho(T, H = 0)$ . A magnitude de MR entre os extremos da série ( $y = 0$  e  $0,625$ ) varia aproximadamente sete ordens de magnitude, como pode ser visto na Tabela II. O valor máximo de MR para a amostra com  $y = 0$  é de  $0,75$  e naquela com  $y = 0,625$  é  $3,3 \times 10^6$ . Outra característica de interesse é o grande efeito de MR, mesmo em baixas  $T$ , efeito esse evidente nas amostras com  $y \geq 0,35$ . Esses compostos são aqueles que apresentam valores elevados de  $\rho_0$ . Portanto, tem-se um efeito de MR muito interessante para as amostras com altas concentrações de Pr, ou seja, a MRC

ocorre em uma larga faixa de  $T$ , abrangendo até mesmo baixas temperaturas. Para a amostra com  $y = 0,30$ , o maior efeito de MRC é observado em temperaturas próximas de 92 K, onde ocorre uma anomalia, indicada pelo asterisco (\*) na curva de  $\rho(T, H = 0)$  da Fig. 1(e). Observa-se, na curva de  $\rho(T, H = 50 \text{ kOe})$ , que essa anomalia foi suprimida completamente pela aplicação de  $H$ , sendo que o mesmo ocorreu para  $y = 0,35$ , na Fig. 1(f). Desta forma, o maior efeito de MR é observado, para as amostras com  $y \geq 0,30$ , onde a competição entre as fases FMM e OCI é muito mais severa.

## CONCLUSÕES

Magnetorresistências denominadas colossais foram observadas em uma ampla faixa de temperatura e em toda a série de amostras pertencentes ao sistema  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq y \leq 0,625$ . Esse efeito mostrou ser muito mais pronunciado em amostras ricas em Pr, ou seja, para concentrações de Pr maiores que  $0,35$ , onde a competição entre as fases coexistentes FMM e OCI é mais severa. Efeitos tão pronunciados foram observados devido ao grande deslocamento de  $T_{\text{MI}}$  para altas temperaturas e a supressão da fase OCI e conseqüente transformação em FMM com a aplicação de um campo magnético de  $H = 50 \text{ kOe}$  nas medidas de  $\rho(T)$ .

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, *Science* **264** (1994) 413.
- [2] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 914.
- [3] S. H. Masunaga, Diss. Mestrado, IFUSP, SP (2005) 43.
- [4] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S. W. Cheong, *Nature* **399** (1999) 560.
- [5] S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 845.
- [6] C. Zener, *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.
- [7] Kubo, N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** (1972) 21.
- [8] P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100** (1955) 67.
- [9] S. W. Cheong, P. A. Sharma, N. Hur, Y. Horibe, C. H. Chen, *Physica B* **318** (2002) 39.
- [10] Y. Tokura, *Colossal magnetoresistive oxides*, Gordon & Breach Science Publishers (2000) 281.
- [11] A. Anane, J. P. Renard, L. Reversat, C. Dupas, P. Veillet, M. Viret, L. Pinsard, A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 77.
- [12] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 5259.
- [13] K. S. Nagapriya, A. K. Raychaudhuri, B. Bansal, V. Venkataraman, S. Parashar, C. N. Rao, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 024426.
- [14] I. G. Deac, S. V. Diaz, B. G. Kim, S. W. Cheong, P. Schiffer, *Phys. Rev. B.* **65** (2002) 174426. (Rec. 03/03/2007, Ac. 27/04/2007)

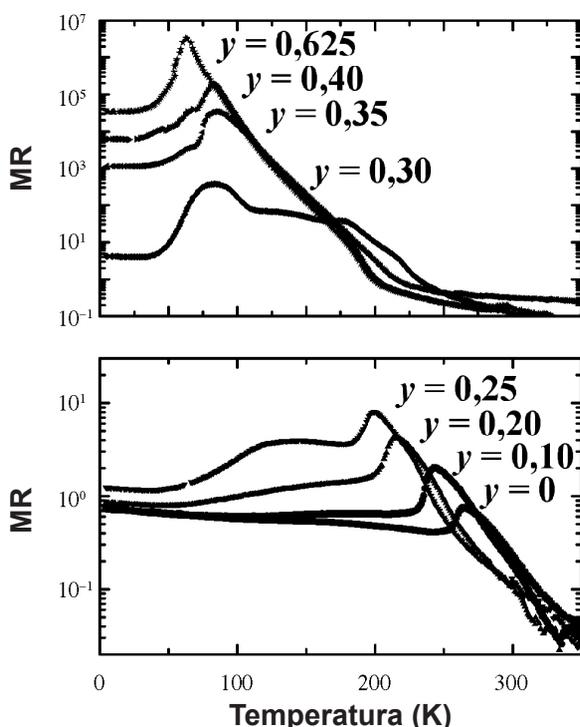


Figura 3: Curvas de magnetorresistência, definida pela Eq. (A), como função da temperatura para a série  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ . Os dados foram obtidos das curvas referentes ao processo de resfriamento das amostras.

[Figure 3: Temperature dependence of the magnetoresistance, obtained by using Eq. (A), for  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  samples (cooling data).]