



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA



ESTUDO DA TRANSIÇÃO METAL-ISOLANTE EM ÓXIDOS DE TERRA-RARA E NÍQUEL

SBI-IFUSP



305M810T3628

Márcia Tsuyama Escote

Tese de Doutorado apresentada
ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Doutor
em Física.

Comissão examinadora:

Dr. Renato de Figueiredo Jardim (orientador) – IF/USP

Dr. Adalberto Fazzio – IF/USP

Dr. Elson Longo da Silva – IQ/UFSCar

Dr. José Arana Varela – IQ/UNESP-Araraquara

Dr. Reginaldo Muccillo - IPEN

Renato de Figueiredo Jardim

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo:

3628
ex. 1

Trabalho financiado pela FAPESP

São Paulo

2002

Armando Corbani Ferraz
Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

def. 06/02/02

530.9

E74e

D

ex. I

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Escote, Marcia Tsuyama

Estudo da Transição de Fase Metal-isolante em Óxidos
de Terra Rara e Níquel. São Paulo 2002.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Transição Metal-isolante;
2. Perovskita; 3. $RNiO_3$; 4. Transferência de Carga;
5. Óxidos.

USP/IF/SBI-006/2002

Dedico este trabalho a minha mãe,
ao Guilherme e a minha família pelo
apoio e carinho

RESUMO

Esta tese apresenta um estudo sistemático da síntese e das propriedades físicas de amostras policristalinas de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$, $0 \leq x \leq 1$. Estes materiais apresentam uma transição de fase metal-isolante MI em temperaturas $200 \leq T_{MI} \leq 400$ K. As amostras foram produzidas a partir do método de precursores sol-gel, sinterizadas a 1000 °C e sob pressões de O_2 de até 80 bar. O estudo da influência da substituição de R^{3+} na matriz de NdNiO_3 foi realizado a partir das caracterizações através de medidas de difração de raios-X DRX, difração de neutrons como função da temperatura DRN, transporte elétrico $\rho(T)$, transporte térmico $\kappa(T)$, coeficiente Seebeck $S(T)$, calorimetria diferencial e susceptibilidade magnética $\chi(T)$. Os resultados de DRX revelaram que as amostras são monofásicas e cristalizam-se na estrutura perovskita distorcida ortorrômbicamente, grupo espacial $Pbnm$. As medidas de DRN realizadas nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ mostraram a evolução dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária V como função da temperatura. Estas caracterizações revelaram que, em $T \approx T_{MI}$, ocorre uma expansão em V , assim como um aumento do ângulo de ligação Ni-O e uma diminuição do ângulo de “superexchange” θ . Medidas de $\rho(T)$ revelam a ocorrência da transição MI em um amplo intervalo de temperatura $200 \leq T_{MI} \leq 400$ K. Através destas medidas verificou-se também a presença de histerese térmica nas curvas tomadas durante os processos de aquecimento e resfriamento. Entretanto, foi observado que o intervalo de temperatura no qual esta histerese térmica ocorre decresce continuamente com o aumento de x , até anular-se em $x > 0,5$ e em $x > 0,35$, para $\text{R} = \text{Sm}$ e Eu , respectivamente. Este resultado foi confirmado através das medidas de $\kappa(T)$ e $S(T)$. Além disso, verificou-se a importância da contribuição da rede na $\kappa(T)$. As medidas de $S(T)$ indicam que os portadores de carga são elétrons e que a densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ foi estimada ser da ordem de $10^{23} (\text{eVcm}^3)^{-1}$. Os valores de T_{MI} e a presença ou não de histerese térmica foram verificados

através das medidas de DSC. Um estudo foi feito para verificar qual a maneira mais precisa de subtrair a contribuição dos íons terras-raras nas medidas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$. Após estas correções foi possível verificar o ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} na região de temperatura $T_N \sim 200$ K para as amostras com $x < 0,4$ e $x < 0,25$ para $\text{R} = \text{Sm}$ e Eu , respectivamente. Ajustes lineares feitos em $\chi(T)$ acima de temperaturas $T > 200$ K revelaram valores de momentos magnéticos efetivos μ_{eff} variando de 1,7 a 1,8 μ_B , o que está em concordância com o valor esperado de $\mu_{\text{eff}} \sim 1,76 \mu_B$ do íon livre de Ni^{3+} . Adicionalmente, uma separação precisa do termo independente da susceptibilidade magnética foi efetuada e a susceptibilidade de Pauli dos materiais foi encontrada. Foi possível então obter uma estimativa da densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$, que gerou valores similares aos obtidos via medidas do coeficiente Seebeck. Entretanto, o comportamento de $\chi(T)$ corrigido abaixo de T_N revelou características de um antiferromagneto não convencional devido a um aumento monotônico de $\chi(T)$ com o decréscimo da temperatura e a presença de irreversibilidade nas curvas resfriadas a campo magnético zero ZFC e resfriadas com campo magnético aplicado FC. A partir dos resultados obtidos do refinamento de estrutura estimou-se que a valência do Ni nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3 \sim 3$. Estimativas grosseiras da largura de banda W do O 2p e da energia de transferência de carga Δ para a série de compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ revelaram valores compatíveis com aqueles encontrados na literatura. De maneira geral, as caracterizações das propriedades estruturais, de transporte e magnéticas sugerem que os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ podem ser classificados como sistemas onde correlações eletrônicas e flutuações dessas correlações ocorrem. Foram discutidas algumas limitações acerca da aplicabilidade dos modelos vigentes para a explicação da transição metal-isolante nos niquelatos aqui estudados.

ABSTRACT

This work reports a systematic study on the synthesis and general physical properties of polycrystalline samples of $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$, $0 \leq x \leq 1$. These compounds exhibit a metal-insulator MI phase transition in a broad range of temperature $200 \leq T_{MI} \leq 400$ K. The samples were prepared through sol-gel precursors and sintered at extreme conditions: high temperatures ~ 1000 °C and under oxygen pressures up to 80 bar. These samples were characterized by several techniques including X-ray powder diffraction XRD, neutron diffraction as a function of temperature NRD, electrical resistivity $\rho(T)$, thermal conductivity $\kappa(T)$, Seebeck coefficient $S(T)$, differential scanning calorimetry DSC, and magnetic susceptibility $\chi(T)$. The results of XRD revealed that all samples are single phase and crystallize in an orthorhombic structure, space group $Pbnm$. The NRD data, combined with the Rietveld analysis, indicated small changes in the lattice parameters a , b , and c and in the volume V of the unit cell at T_{MI} . Such a small change in these parameters is accompanied by either a little decrease of the superexchange angle θ and a small expansion of the Ni-O bond-length. The $\rho(T)$ data exhibit interesting features such as: (1) a metallic-like behavior of $\rho(T)$ at high temperatures; (2) a huge increase of the magnitude of $\rho(T)$ at T_{MI} ; and (3) a thermal hysteresis occurring just below T_{MI} in a temperature interval as large as 100 K. Such a thermal hysteresis is characteristic of a first order MI transition and was found to vanish with increasing substitution of x . This strongly suggests that increasing x modify the character of this transition to second order. Thermal properties were carried out and confirmed the change of this MI transition with increasing x . In addition, an analysis of the $\kappa(T)$ data indicate that phonons are the major thermal carriers in these nickelates. Also, the Seebeck coefficient $S(T)$ data revealed features of a conventional metal at higher temperatures with electrons as carriers. An accurate analysis of the $S(T)$ data based on simple band structure arguments indicate a density

of states at the Fermi level of $\sim 10^{23} \text{ (eVcm}^3\text{)}^{-1}$ and energy gaps in the insulating regime close to 20 meV. The character of the first order transition in lightly substituted samples at T_{MI} was also inferred from the DSC data. The $S(T)$ data confirmed the occurrence of the metal-insulator transition and the already observed change from first to second order character with increasing x . The magnetic susceptibility $\chi(T)$ data have been precisely corrected by a systematic subtraction of the R^{3+} -ion contribution of the measured $\chi(T)$. Linear adjusts of the corrected curves above 150 K were found to fit the Curie-Weiss law with effective magnetic moment of $\mu_{eff} \sim 1.75 \mu_B$, which is close to the free-ion value of $\mu_{eff} \sim 1.76 \mu_B$ (Ni^{3+}). These results indicate that the NiO_3 array displays an antiferromagnetic ordering below a well defined temperature T_N , which is close to T_{MI} for $NdNiO_3$ and lightly substituted samples. However, the evolution of the susceptibility of the NiO_3 array displays features which are fingerprints of unconventional antiferromagnet state. These features, observed mostly below T_N , include a field independent irreversibility of $\chi(T)$ and a systematic increase of $\chi(T)$ with decreasing temperature, resembling that of a paramagnet. An analysis of the electronic contribution to $\chi(T)$ resulted in a density of states at the Fermi level close to the one estimated from the $S(T)$ data. These results are discussed within the context of recent experimental results and theories employed to explain the origin of the metal-insulator transition in these nickelates.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim pela orientação e paciência, que muito contribuiu para o término deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Brian Maple e ao Dr. Shi Li pela colaboração e auxílio na realização do estágio na University of California, San Diego, CA, EUA.

Ao Dr. Neil Dilley (Quantum Design) pela colaboração na realização das medidas de transporte elétrico e térmico.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pela colaboração na realização das medidas de difração de raios-X.

Ao Dr. Javier Campo pela colaboração na realização das medidas de difração de neutrons como função da temperatura, assim como pelo auxílio nas análises dos dados obtidos via método de Rietveld.

Ao pessoal do LMM pela amizade e ajuda na preparação de filmes finos via rf Sputtering.

Ao pessoal da Cristalografia: a Profa. Márcia Fantini e ao Técnico Antônio Carlos pela colaboração na realização das medidas de difração de raios-X.

Aos colegas do laboratório: Alessandro, Fábio, José Antônio, Pedro, Solange e Vinícius pela amizade e apoio.

Aos técnicos do departamento de Física dos Materiais e Mecânica pela ajuda e pela amizade.

Aos amigos que conheci ao longo da vida e que me acompanharam e apoiaram no desenrolar deste trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro nos projetos Nos. 99/10798-0, 96/09604-9 e pela bolsa de doutoramento processo No. 97/11369-0.

INDICE

CAPITULO 1

Introdução	1
1.1 Síntese dos compostos RNiO_3	3
1.2 Estrutura cristalina dos compostos RNiO_3	4
1.3 Substituições químicas na estrutura cristalina dos compostos RNiO_3	8
1.4 Propriedades de transporte dos compostos RNiO_3	10
1.5 Histerese térmica nos compostos RNiO_3	12
1.6 Propriedades magnéticas dos compostos RNiO_3	14
1.7 Propriedades eletrônicas dos compostos RNiO_3	16
1.8 Abertura do “gap” de energia	19
1.9 Objetivos deste trabalho	23
1.10 Referências	24

CAPITULO 2

Descrição experimental	28
2.1 Preparação das amostras	29
2.1.1 Tratamentos térmicos	29
2.2 Caracterização por difração de raios-X	32
2.2.1 Refinamento da estrutura cristalina através do método Rietveld	32
2.3 Caracterização através de difração de neutrons	37
2.4 Caracterização das propriedades de transporte	39
2.4.1 Medidas de resistividade elétrica	39
2.4.2 Medidas de transporte térmico	40
2.5 Medidas de calorimetria diferencial	42
2.6 Medidas de magnetização	42
2.7 Preparação dos compostos padrões: RAIO_3 e RScO_3	44
2.8 Referências	45

CAPITULO 3

Resultados e discussões	47
3.1 Compostos padrões: RAIO_3 e RScO_3	47
3.1.1 Compostos RAIO_3	48
3.1.2 Compostos RScO_3	53
3.1.3 Escolha do composto	57
3.2 Compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$	59
3.2.1 Caracterizações através de difração de raios-X	59
3.2.1.1 Refinamento Rietveld para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$	64
3.2.1.2 Refinamento Rietveld para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$	69
3.2.1.3 Propriedades cristalográficas combinadas de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$	71
3.2.2 Difração de neutrons para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$	74
3.3 Propriedades de transporte dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$	90
3.3.1 Caracterizações através de medidas de resistividade elétrica	90
3.3.1.1 Medidas de $\rho(T)$ nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$	92
3.3.1.2 Medidas de $\rho(T)$ nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$	98
3.3.2 Caracterizações através de medidas de transporte térmico nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$	102
3.3.2.1 Resistividade elétrica	102
3.3.2.2 Condutividade térmica	104
3.3.2.3 Efeito Seebeck	109
3.4 Medidas de calorimetria diferencial	119
3.4.1 Medidas de calorimetria diferencial nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$	119
3.4.2 Medidas de calorimetria diferencial nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$	123
3.5 Caracterizações através de medidas de magnetização	126
3.5.1 Medidas de $M(T)$ nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$	126
3.5.2 Medidas de $M(T)$ nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$	137
3.6 Estudo da transição metal-isolante no compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$	145

3.6.1	Estrutura cristalina dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$	146
3.6.2	Propriedades de transporte e magnéticas dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$	153
3.7	Referências	166

CAPITULO 4

4.1	Conclusões	169
4.2	Próximas atividades e trabalhos futuros	173
4.3	Lista de publicações	174
4.4	Anexos	175

Lista de Figuras

CAPITULO 1 - Introdução	Pág.
Figura 1.1 - (a) Dependência da resistência elétrica como função da temperatura; (b) evolução térmica do volume da cela unitária; e (c) fração paramagnética como função da temperatura para os compostos de $RNiO_3$; $R = La, Pr, Nd, Sm$. ^{1,1}	2
Figura 1.2 - Estrutura cristalina perovskita ABX_3 , onde o cátion A é representado pelo círculo amarelo, o B está localizado no centro do octaedro, isto é, nos vértices do cubo, e X é representado por círculos vermelhos.	5
Figura 1.3 - Estrutura cristalina do composto de $PrNiO_3$, onde os círculos cheios correspondem ao átomo de Pr e os vértices são os octaedros de NiO_6 .	7
Figura 1.4 - Valores dos parâmetros de rede como função do fator de tolerância t dos compostos $RNiO_3$; $R =$ terra-rara. ^{1,2}	8
Figura 1.5 – Temperatura de transição metal-isolante T_{MI} como função do raio iônico médio r ($r = r_{Nd} \cdot (1-x) + r_R \cdot (x)$) para os compostos $Nd_{1-x}R_xNiO_3$; $R = Sm, Eu, Gd$; $0 \leq x \leq 1$. Os círculo, triângulos e o quadrados representam $R = Sm, Gd, Eu$. O detalhe mostra a região de temperatura próxima a $T \sim 300$ K.	9
Figura 1.6 – Medidas do coeficiente Seebeck como função da temperatura obtidas durante os processos de aquecimento e resfriamento para o composto $NdNiO_3$. ^{1,11}	11
Figura 1.7 – Medidas de $\rho(T)$ como função da temperatura obtidas durante os processos de aquecimento e resfriamento para o composto $NdNiO_3$. As setas indicam a temperatura de transição metal-isolante T_{MI} ; o ponto de encontro de encontro das curvas de aquecimento e resfriamento na região metálica T_{CM} e na região isolante T_{CI} .	13
Figura 1.8 – Diagrama de fase das temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} e da temperatura de ordenamento magnético T_N para a família de compostos $RNiO_3$	15
Figura 1.9 – Representação esquemática do ordenamento dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$ proposto para os compostos $RNiO_3$.	16
Figura 1.10 – Representação esquemática da densidade de estados de uma partícula para os isolantes: (a) com “gap” de energia do tipo Mott-Hubbard e (b) com “gap” do tipo transferência de carga.	17
Figura 1.11 – Esquema da transição de fase metal-isolante para um “gap” de energia do tipo transferência de carga.	18
CAPITULO 2 – Descrição Experimental	Pág.
Figura 2.11 – Fotos do arranjo experimental montado para o tubo utilizado no forno para tratamentos térmicos sob pressão de O_2 .	31
Figura 2.3.1 - Arranjo experimental do equipamento D20 utilizado para as medidas de difração de neutrons nas amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$.	38

CAPITULO 3 – Resultados e Discussões	Pág.
Figura 3.1.1 – Diagramas de raios-X dos compostos de $RAIO_3$ onde: (a) $R = Nd$; (b) $R = Sm$ e (c) $R = Eu$.	49
Figura 3.1.2 – Curvas de suscetibilidade magnética como função da temperatura obtidas para os compostos de $RAIO_3$ onde: (a) $R = Eu$; e (b) $R = Nd$.	51
Figura 3.1.3 – Diagramas de raios-X obtidos para os compostos de $RScO_3$ onde: (a) $R = Nd$, (b) $R = Sm$ e (c) $R = Eu$. Reflexões pertencentes a radiação K_β foram identificadas e são indicadas pela seta.	54
Figura 3.1.4 – Medidas de magnetização como função da temperatura obtidas para os compostos de $RScO_3$; onde (a) $R = Eu$ e (b) $R = Nd$.	55
Figura 3.1.5 - Medidas de suscetibilidade magnética como função da temperatura para os compostos de $NdNiO_3$, $NdAlO_3$ e $NdScO_3$. T_N corresponde a temperatura de ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Ni^{3+} .	58
Figura 3.2.1 - Diagramas de raios-X obtidos para os compostos de: (a) $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ e (b) $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$. O asterisco representa o MgO e a seta indica o pico resultante da radiação K_β .	60
Figura 3.2.2 - Detalhe dos diagramas de raios-X obtidos para os compostos de: (a) $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ e (b) $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$.	62
Figura 3.2.3 - Detalhe dos diagramas de raios-X obtidos para os compostos de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ onde:(a) região de $2\theta \sim 54^\circ$; e (b) região de $2\theta \sim 70^\circ$.	63
Figura 3.2.4 - Perfil do diagrama de raios-X calculado (linha preta) pelo programa Fullprof e o obtido experimentalmente (círculos vermelhos) para o composto $Nd_{0,8}Sm_{0,2}NiO_3$. A diferença entre os dois difratogramas é mostrada na parte inferior do gráfico em azul.	65
Figura 3.2.5 - Parâmetros de rede: (i) a , (ii) b e (iii) c ; e (iv) o volume da cela unitária como função da concentração de Sm nos compostos $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ obtidos a partir: da Ref. 3.13 (círculos); e do refinamento Rietveld para os compostos $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ (quadrados). Todos os resultados foram obtidos a $T = 300$ K.	66
Figura 3.2.6 - Perfil do diagrama de raios-X calculado (linha preta) pelo programa Fullprof e o obtido experimentalmente (círculos) para o composto $Nd_{0,6}Eu_{0,4}NiO_3$. A diferença entre os dois difratogramas é mostrada na parte inferior do gráfico em azul.	71
Figura 3.2.7 - Gráfico do grau de ortorrombicidade Γ como função do raio iônico médio para as amostras: (a) $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ (quadrados) e (b) $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ (círculos).	72
Figura 3.2.8 - (a) distância $Ni-O$ d_{Ni-O} e (b) ângulo de ligação $Ni-O-Ni$ θ como função do raio iônico médio dos íons $Nd_{1-x}R_x$, sendo $R = Sm$ (quadrados) e $R = Eu$ (círculos).	74
Figura 3.2.9 – Diagramas de difração de neutrons obtidos para uma amostra de $NdNiO_3$ em diferentes temperaturas T : (a) $T = 51,7$ K; (b) $T = 101,8$ K; (c) $T = 150,2$ K; (d) $T = 204,2$ K; (e) $T = 253,5$ K; e (f) $T = 300,8$ K.	76

Figura 3.2.10 – Parâmetros de rede a , b e c e os valores do volume da cela unitária como função da temperatura obtidos para a amostra de NdNiO ₃ .	79
Figura 3.2.11 - Valores da variação do volume da cela unitária como função da temperatura para os compostos Nd _{1-x} Eu _x NiO ₃ com: (a) $x = 0,30$ e (b) $x = 0,35$.	81
Figura 3.2.12 – Valores da expansão volumétrica $\Delta V/V_0$ ao redor de T_{MI} como função do raio iônico dos compostos RNiO ₃ .	82
Figura 3.2.13 – Relação entre o coeficiente de expansão volumétrica α_V e o raio iônico médio dos íons (Nd _{1-x} Eu _x) ³⁺ $\langle r \rangle$. Círculos pretos correspondem aos valores de α_V listados na Ref. 3.10 para os compostos RNiO ₃ e triângulos azuis aos valores de α_V obtidos neste trabalho para as amostras de Nd _{1-x} Eu _x NiO ₃ com $x = 0,30$ e $0,35$.	84
Figura 3.2.14 – Valores calculados das distâncias Ni-O como função da temperatura obtidos para as amostras de Nd _{1-x} Eu _x NiO ₃ onde: (a) $x = 0$, (b) $x = 0,30$ e (c) $x = 0,35$.	86
Figura 3.2.15 – Relação entre os valores do ângulo Ni-O-Ni θ e do fator de tolerância t .	87
Figura 3.3.1 – Curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura obtidas durante os processos de aquecimento e resfriamento de uma amostra de NdNiO ₃ . No detalhe é mostrada a curva de $d\rho(T)/dT$ versus temperatura. As setas indicam a temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} em ambas as curvas.	91
Figura 3.3.2 – Curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura obtidas durante o processo de aquecimento para as amostras de Nd _{1-x} Sm _x NiO ₃ .	94
Figura 3.3.3 – Curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura obtidas durante os processos de aquecimento e resfriamento para as amostras de Nd _{1-x} Sm _x NiO ₃ . O detalhe mostra uma ampliação das curvas de $\rho(T)$ revelando a histerese térmica para a amostra com $x = 0,4$	97
Figura 3.3.4 – Medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura para os compostos Nd _{1-x} Eu _x NiO ₃ ; $0 \leq x \leq 0,5$.	99
Figura 3.3.5 – Curvas de $\rho(T)$ versus temperatura durante os processos de aquecimento e resfriamento das amostras de Nd _{1-x} Eu _x NiO ₃ com $x = 0$; $0,15$ e $0,50$. As setas indicam os processos térmicos	100
Figura 3.3.6 – Curvas de curvas de $d\rho(T)/dT$ como função da temperatura para os compostos Nd _{1-x} R _x NiO ₃ sendo: (a) R = Sm $x = 0,2$; $0,8$; e (b) R = Eu e $x = 0,15$	101
Figura 3.3.7 - Medidas de resistividade elétrica como função da temperatura para os compostos de Nd _{1-x} Sm _x NiO ₃ .	103
Figura 3.3.8 - Medidas de condutividade térmica como função da temperatura para os compostos de Nd _{1-x} Sm _x NiO ₃ : (a) $x = 0$, (b) $x = 0,2$, (c) $x = 0,4$ e (d) $x = 0,5$.	106
Figura 3.3.9 - Medida de calor específico a volume constante como função da temperatura para uma amostra de Nd _{0,75} Eu _{0,25} NiO ₃ . A seta indica a transição metal-isolante em T_{MI} .	107

Figura 3.3.10 - Curvas de $\kappa(T)$ da amostra de NdNiO_3 onde: (a) curva experimental $\kappa(T)$ e (b) a curva esperada de κ_{el} na aproximação de partículas não-interagentes ou gás de elétrons livres.	109
Figura 3.3.11 - Medidas do coeficiente Seebeck como função da temperatura para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$.	111
Figura 3.3.12 - Diagrama da temperatura de transição de fase metal-isolante como função do raio iônico médio para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$: quadrados representam $\text{R} = \text{Sm}$ e círculos $\text{R} = \text{Eu}$.	118
Figura 3.4.1 - Medidas de calorimetria diferencial como função da temperatura durante os processos de aquecimento e resfriamento para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ com: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,6$; e (d) $x = 1$. As setas indicam a temperatura T_{MI} .	120
Figura 3.4.2 - Medidas de calorimetria diferencial como função da temperatura durante os processos de aquecimento e resfriamento para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ com: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,15$; (c) $x = 0,35$; e (d) $x = 0,40$.	124
Figura 3.5.1 - Medidas de susceptibilidade magnética como função da temperatura, com campo externo de 1 kOe, para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ onde: (a) $x = 0$, (b) $x = 0,5$ e (c) $x = 1$. O detalhe mostra uma ampliação da região próxima ao ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} .	127
Figura 3.5.2 - Curvas de $\chi(T)$ para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ obtidas durante os processos ZFC e FC. O detalhe mostra a região de irreversibilidade para a amostra de NdNiO_3 na curva de $1/\chi(T)$ versus T .	129
Figura 3.5.3 - Medidas de $\chi(T)$ para o composto NdNiO_3 (quadrados), curva calculada para o compostos NdAlO_3 (círculos) e a curva resultante da subtração dos íons terra-rara. No eixo a direita é mostrada a curva de $1/\chi(T)$ após a subtração.	131
Figura 3.5.4 - Curvas de $\chi(T)$ após a subtração para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$; $0 \leq x \leq 1$. No detalhe são mostradas as curvas de $1/\chi(T)$ para alguns destes compostos. A seta indica a temperatura de ordenamento magnético T_N da sub rede do Ni^{3+} .	133
Figura 3.5.5 - Curvas de $\chi(T)$ após a subtração para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$; $0 \leq x \leq 0,5$. No detalhe são mostradas as curvas de $1/\chi(T)$ para alguns destes compostos. A seta indica a temperatura de ordenamento magnético T_N da sub-rede do Ni^{3+} .	138
Figura 3.5.6 - Curvas de $\chi(T)$ para o composto de $\text{Nd}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{NiO}_3$ obtidas durante os processos ZFC e FC.	141

Lista de Tabelas

CAPITULO 2

Tabela 2.2.1 – Valores dos parâmetros de rede a , b e c , posições atômicas, distância média entre as ligações Ni-O, R-O e dos ângulos Ni-O-Ni θ listados na literatura para os compostos $RNiO_3$; $R = Nd, Sm, Eu$; e $Nd_{0,5}Sm_{0,5}NiO_3$ onde: (1) dados estimados da literatura e (2) dados obtidos do refinamento feito neste trabalho.

Pág.
35

Tabela 2.2.2 – Exemplo típico do arquivo criado para realização do refinamento Rietveld. A introdução dos índices abaixo dos parâmetros a serem ajustados revelam a ordem sequencial com que eles foram refinados.

36

CAPITULO 3

Tabela 3.1.1 - Parâmetros de rede listados na literatura e os valores obtidos para os compostos de $RAIO_3$ produzidos neste trabalho.

Pág.
51

Tabela 3.1.2 - Valores $1/C$ e θ obtidos no ajuste linear e os valores calculados da constante de Curie C , fator de Landé g e do momento magnético efetivo μ_{eff} .

52

Tabela 3.1.3 - Parâmetros de rede listados na literatura e os valores calculados para os compostos de $RScO_3$ produzidos neste trabalho.

54

Tabela 3.1.4 - Valores $1/C$ e θ obtidos no ajuste linear e os valores calculados da constante de Curie C , fator de Landé g e do momento magnético efetivo μ_{eff} para as amostras de $RScO_3$.

56

Tabela 3.2.1 - Valores dos parâmetros de rede a , b e c , posições atômicas, distância entre as ligações Ni-O, R-O e dos ângulos de “superexchange” θ encontrados para os compostos $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ utilizando o programa Fullprof.

67

Tabela 3.2.2 - Valores dos parâmetros de rede a , b e c , posições atômicas, distância entre as ligações Ni-O, R-O e dos ângulos de “superexchange” θ encontrados para os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ utilizando o programa Fullprof.

70

Tabela 3.2.3 - Valores dos parâmetros de rede a , b e c , posições atômicas, distância entre as ligações Ni-O, R-O e dos ângulos de “superexchange” θ calculados através dos refinamento dos diagramas de difração de neutrons obtidos em diferentes temperaturas para a amostra de $NdNiO_3$. Na tabela são listados também resultados de medidas semelhantes realizadas neste composto e listados na Ref. 3.10 (indicados com *).

77

Tabela 3.2.4 – Valores dos coeficientes de expansão térmica linear obtidos nas direções dos parâmetros de rede a , b e c para as amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$.

83

Tabela 3.3.1 - Valores da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} , dos parâmetros ρ_0 e A estimados a partir das curvas de $\rho(T)$ no estado metálico das amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$. As energias de ativação E_g calculadas na região de $\rho(T)$ semicondutora também são mostradas.

96

Tabela 3.3.2 - Valores da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} , dos parâmetros ρ_0 e A estimados a partir das curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura obtidas durante o processo de aquecimento para as amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$. As energias de ativação E_g calculadas através de $\log(\rho(T))$ versus $1/T$.	100
Tabela 3.3.3 - Valores da derivada de $S(T)$ como função da temperatura, da energia de Fermi E_F , da temperatura de transição de fase T_S e valor de $S(T)$ quando $T \sim T_S$ calculados para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$.	113
Tabela 3.3.4 - Valores de n , $N(E_F)$, E_F^0 , $N^0(E_F)$, m^*/m e γ estimados para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ a partir das medidas de $S(T)$.	116
Tabela 3.4.1 – Valores das temperaturas de transição de fase T_{MI1} , T_{MI2} , das variações de entalpia ΔH_1 e ΔH_2 , nos processos de aquecimento e resfriamento, e a largura da histerese ΔT_{MI} para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$. ΔH^* são os valores de entalpia listados na Ref. 3.13.	121
Tabela 3.4.2 – Valores das temperaturas de transição de fase T_{MI1} , T_{MI2} , das variações de entalpia ΔH_1 e ΔH_2 , nos processos de aquecimento e resfriamento, e a largura da histerese ΔT_{MI} para as amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$.	125
Tabela 3.5.1 – Valores de suscetibilidade magnética independente da temperatura χ_0 , constante de Curie C , temperatura de Curie θ e momento magnético efetivo μ_{eff} estimados para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$.	134
Tabela 3.5.2 - Valores calculados da χ^{Pauli} e $N(E_F)$ para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$.	137
Tabela 3.5.3 – Valores de suscetibilidade magnética independente da temperatura χ_0 , constante de Curie C , temperatura de Curie θ e momento magnético efetivo μ_{eff} estimados para as amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$.	139
Tabela 3.5.4 - Valores calculados da χ^{Pauli} e $N(E_F)$ para as amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$.	141
Tabela 3.6.1 - Valores do número de coordenação (N), valência do íon Ni (V_i), erro associado a V_i e o parâmetro “bond-valence” calculado para os compostos $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$.	147
Tabela 3.6.2 - Valores do número de coordenação (N), valência do íon Ni (V_i), erro associado a V_i e o parâmetro “bond-valence” calculado para os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$.	148
Tabela 3.6.3 – Valores da largura de banda W obtidos para os compostos $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$.	151
Tabela 3.6.4 - Valores da largura de banda W obtidos para os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$.	152
Tabela 3.6.5 - Valores estimados do livre caminho médio l para os compostos de $Nd_{1-x}R_xNiO_3$ na região de temperatura $T > T_{MI}$.	156

CAPITULO 1

Introdução

Os óxidos com estrutura perovskita distorcida ortorrombicamente e de fórmula geral $RNiO_3$; $R =$ terra-rara; começaram a ser mais estudados depois da descoberta dos supercondutores de alta T_c .^{1.1-1.11} Este interesse ocorreu principalmente por estes niquelatos apresentarem interessantes propriedades magnéticas e de transporte.^{1.3-1.11} Além do mais, estes compostos permitem estudos relacionando suas propriedades físicas com possíveis alterações estruturais.^{1.2,1.3}

Talvez a propriedade física mais interessante observada nos compostos $RNiO_3$; $R \neq La$; seja a ocorrência de uma transição de fase do tipo metal-isolante MI.^{1.1-1.9} Experimentalmente falando, a transição MI nos compostos $RNiO_3$ pode ser detectada através de medidas de resistividade elétrica como função da temperatura (veja Fig. 1.1(a)). Os resultados destas medidas revelaram que para $R = Pr, Nd, Sm$ e Eu , a transição de fase ocorre nas temperaturas $T_{MI} \sim 135, 200, 400$ e 460 K, respectivamente.^{1.1,1.2,1.6} Isto é um indicativo de que o valor de T_{MI} aumenta com a diminuição do raio iônico da terra-rara, o que evidencia também um aumento da distorção ortorrômbica com a diminuição do íon.^{1.1,1.2,1.3} Como nestas perovskitas a distância entre os átomos de Ni e O (d_{Ni-O}) é praticamente constante, esta distorção é diretamente relacionada ao ângulo de ligação Ni-O(1)-Ni (e/ou Ni-O(2)-Ni), também denominado ângulo de “superechange”.^{1.2, 1.3}

Estudos detalhados da estrutura cristalina dos compostos $RNiO_3$ realizados através de difração de nêutrons de alta resolução como função da temperatura são discutidos nas Refs. 1.2, 1.3 e 1.8. Eles revelaram uma pequena alteração estrutural que coincide com a temperatura de transição MI (veja Fig. 1(b)). Esta variação ocorre devido a um pequeno aumento da distância Ni-O, assim como deslocamentos dos ângulos Ni-O-Ni, que acontecem exatamente em T_{MI} . Parece que nesta temperatura a rede

estrutural reage estericamente de maneira a compensar o aumento de $d_{\text{Ni-O}}$, resultando em uma distorção da estrutura.^{1,3}

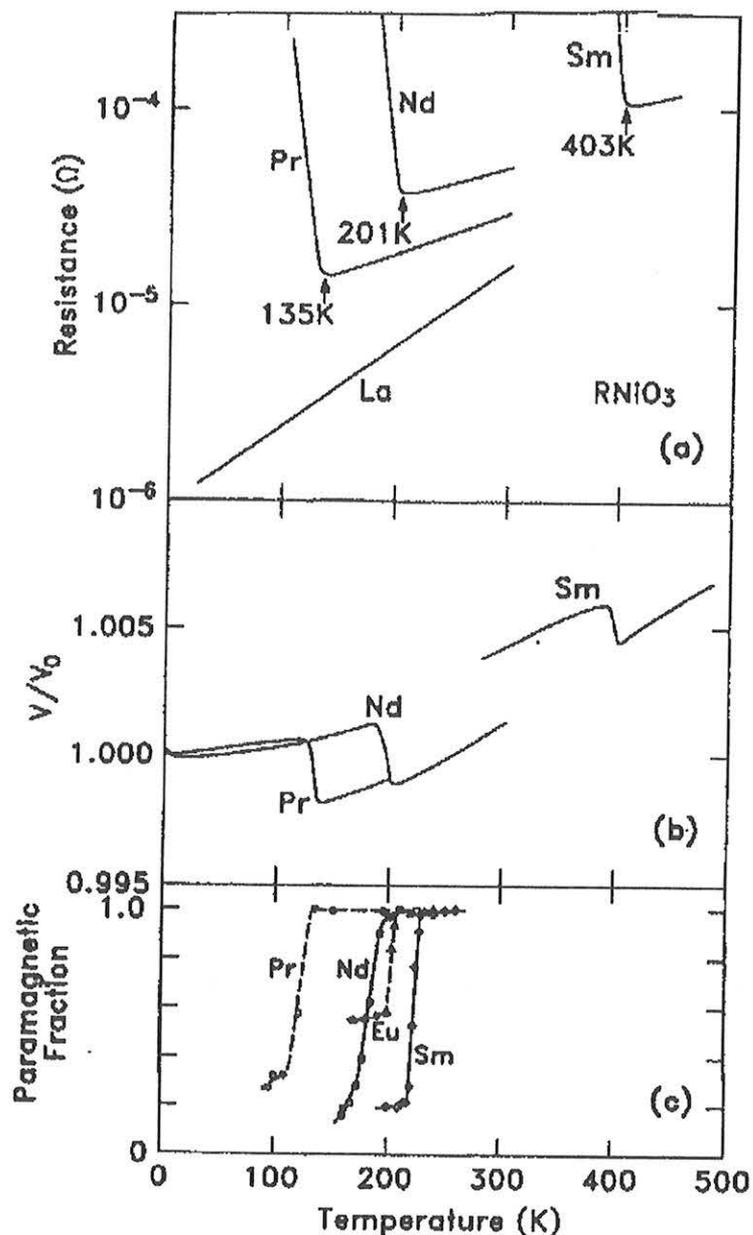


Figura 1.1 - (a) Dependência da resistência elétrica como função da temperatura; (b) evolução térmica do volume da cela unitária; e (c) fração paramagnética como função da temperatura para os compostos de RNiO_3 ; $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$.^{1,1}

Adicionalmente às propriedades estruturais e de transporte, medidas de magnetização revelam nos compostos de PrNiO_3 e NdNiO_3 um ordenamento antiferromagnético da sub-rede dos íons de Ni^{3+} em $T_N \approx T_{MB}$, porém com uma estrutura magnética não convencional (veja Fig.

1(c)). No caso dos compostos SmNiO_3 e EuNiO_3 a sub-rede dos íons de Ni^{3+} apresenta ordem magnética em temperaturas $T_N < T_{MI}$.^{1.2,1.12}

Uma explicação teórica acerca da transição MI é baseada na teoria desenvolvida por Zaanen, Sawatzky e Allen (ZSA).^{1.13} Esta sugere que os compostos RNiO_3 possuem “gaps” de energia do tipo transferência de carga,^{1.12, 1.14} apesar de que até os dias de hoje não existe consenso acerca do tipo de “gap” de energia que aparece abaixo de T_{MI} .^{1.15,1.16} Isto ocorre porque os estudos acerca da estrutura eletrônica destes compostos são controversos, principalmente devido ao fato do sistema RNiO_3 ser um sistema que apresenta correlações eletrônicas.^{1.15-1.17}

A seguir são descritas em detalhes as principais propriedades destes compostos e, em seguida, serão descritos os principais objetivos deste trabalho.

1.1 Síntese dos compostos RNiO_3

Os compostos RNiO_3 ; $R = \text{Y, La, Sm, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu}$; foram inicialmente sintetizados por Demazeau *et al.*^{1.18} em 1971 e só voltaram a ser estudados em 1989 por Lacorre *et al.*^{1.1} Isto provavelmente ocorreu devido a dificuldade na preparação destas amostras, que envolve altas temperaturas ($T \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) e pressões de oxigênio ($P_{\text{O}_2} > 100 \text{ bar}$).^{1.1-1.3} Estas condições são necessárias para favorecer a presença do Ni^{3+} nestes compostos.

Apesar disto, um estudo realizado por Vassiliou *et al.*^{1.19} descreve a produção do material NdNiO_3 a partir de tratamentos térmicos a 800°C em atmosfera de O_2 . Entretanto, o material cristaliza-se em uma estrutura cristalina distorcida romboedricamente, o que resultou em propriedades de transporte elétrico ligeiramente diferentes das observadas nos mesmos compostos com estrutura ortorrômbica. Além disso, nestas condições de temperatura e pressão de O_2 , foi possível apenas a produção do composto com $R = \text{Nd}$. Um trabalho desenvolvido por nós recentemente relata a preparação dos compostos de RNiO_3 ; $R = \text{Pr, Nd, Sm}$; utilizando temperaturas da ordem de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressões de oxigênio $P_{\text{O}_2} \sim 70 \text{ bar}$.^{1.20}

Neste caso, os compostos foram produzidos através do método de precursores sol-gel. As caracterizações revelaram propriedades estruturais e de transporte próximas àquelas descritas na Ref. 1.1.

Uma outra alternativa para a síntese destes compostos tem sido o crescimento de filmes finos.^{1.21-1.26} Estes podem ser muito interessantes para o entendimento de algumas propriedades de transporte, principalmente abaixo de T_{MI} quando os niquelatos apresentam um comportamento isolante. Além disso, futuramente podem servir para aplicações tecnológicas. Entretanto, neste trabalho a produção de filmes finos de $RNiO_3$ não será discutida, muito embora um trabalho preliminar tenha sido feito (veja Apêndice I).

1.2 Estrutura cristalina dos compostos $RNiO_3$

Os compostos policristalinos de $RNiO_3$; R = terra-rara; cristalizam-se na estrutura cristalina conhecida como perovskita. Acerca desta estrutura, sabe-se que, em geral, é descrita através da fórmula ABX_3 , onde A , B e X são três elementos químicos distintos. Os átomos A e B podem ser cátions metálicos e X são ânions não-metálicos, geralmente oxigênio. O cátion A localiza-se no centro da cela unitária (na posição $(1/2, 1/2, 1/2)$) e os octaedros BX_6 em um arranjo tridimensional que estão nos vértices do cubo (veja, por exemplo, a Figura 1.2).^{1.2, 1.16}

Para a estabilidade mecânica desta estrutura são necessárias duas condições:

- (a) as distâncias entre o elemento A e o elemento X , d_{A-X} e entre B e X , d_{B-X} devem obedecer a seguinte relação:

$$d_{A-X} = d_{B-X} \sqrt{2} ; \quad (1.1)$$

- (b) o cátion B deve apresentar coordenação octaédrica.

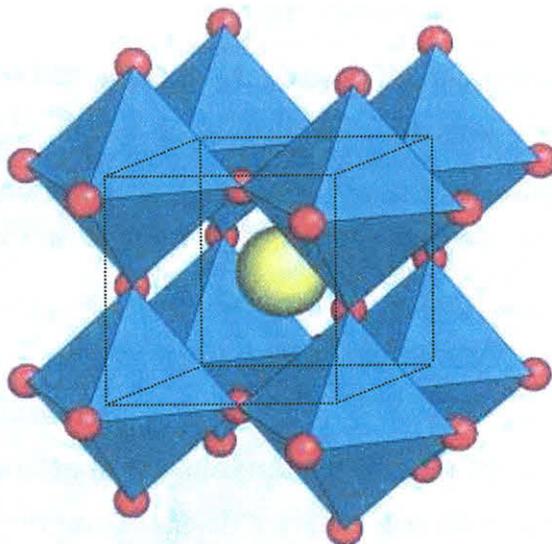


Figura 1.2 - Estrutura cristalina perovskita ABX_3 , onde o cátion A é representado por círculo amarelo, o B está localizado no centro do octaedro, isto é, nos vértices do cubo, e X é representado por círculos vermelhos.

No caso dos compostos $RNiO_3$, o cátion terra-rara é muito pequeno e não satisfaz a condição (a). Sendo assim, o octaedro NiO_6 sofre pequenas rotações de maneira a preencher o espaço intersticial extra. Isto resulta em celas unitárias menores e mais distorcidas do que a cela cúbica da perovskita ideal. A magnitude destas distorções pode ser inferida através do chamado fator de tolerância, que neste caso é definido como:^{1.1-1.2}

$$t = \frac{d_{R-O}}{d_{Ni-O}\sqrt{2}}, \quad (1.2)$$

onde d_{R-O} é a distância terra-rara-oxigênio e d_{Ni-O} é a distância Ni-O. Quando t aproxima-se da unidade, a estrutura perovskita apresenta uma distorção romboédrica, com simetria $R-3c$, que é o caso dos compostos $LaNiO_3$. Para $R \neq La$, os valores de t são menores e a estrutura apresenta uma distorção ortorrômbica do tipo $GdFeO_3$, grupo espacial $Pbnm$. Um exemplo desta estrutura pode ser visto na Fig. 1.3, que ilustra a estrutura perovskita distorcida ortorrômbicamente para o composto $PrNiO_3$. Nela, os átomos de Pr e o O(1) localizam-se no sítio $4c$ ($x,y,1/4$), o Ni no sítio $4b$ ($1/2,0,0$) e o O(2) no sítio $8d$ (x,y,z). Uma comparação entre as Figs. 1.2 e 1.3 mostra a distorção dos octaedros NiO_6 , que é decorrente de uma

pequena rotação deste octaedro (como indicado pelo ângulo ϕ) e evidenciada pela diminuição do ângulo de ligação Ni-O-Ni (θ_1 ou θ_2).

A introdução de íons R^{3+} de raio iônico r menor na estrutura $RNiO_3$ promove maiores rotações de ϕ e aumenta as distâncias R-O. Por outro lado, o octaedro NiO_6 e as distâncias Ni-O ($d_{Ni-O} \sim 1,94 \text{ \AA}$) permanecem praticamente inalterados ao longo desta série de compostos. Isto resulta em um aumento da distorção da cela unitária, assim como uma diminuição do ângulo de ligação Ni-O-Ni.^{1.1-1.6} Uma das maneiras de observar este comportamento é através do comportamento dos parâmetros de rede a , b e c como função do fator de tolerância t desses compostos, como mostrado na Fig. 1.4.^{1.1} A figura mostra, de maneira clara, o aumento na diferença dos valores de a e b com a diminuição de t , ou seja, do tamanho do íon terra-rara, que evidencia este aumento da distorção ortorrômbica da cela unitária.

Ainda, um estudo recente feito por J. A. Alonso *et al.*^{1.27} revelou que a diminuição progressiva de r promove um pequeno aumento da distância Ni-O, cujos valores variaram de $d_{Ni-O} \sim 1,936$ a $1,986 \text{ \AA}$ para os compostos de $SmNiO_3$ e $DyNiO_3$, respectivamente. Este comportamento sugere que com a diminuição de r as ligações R-O ficam cada vez mais covalentes, enfraquecendo as ligações Ni-O, sendo que isto resulta em valores maiores de d_{Ni-O} . Além disso, no limite de íons R com raio iônicos menores do que o Dy, como, por exemplo, compostos com Y e Ho, foi observado uma alteração na simetria cristalográfica. Na fase metálica, estes compostos apresentaram simetria ortorrômbica (grupo espacial Pbnm) e, abaixo de T_{MI} , a simetria passa a ser monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$). Nesta região de temperatura ocorre uma reorganização estrutural dando origem a um octaedro de NiO_6 contraído e outro expandido, que se alternam ao longo das três direções da rede cristalina. Este resultado indicou que um sítio simples de Ni da fase metálica separa-se em duas sub-redes na abertura do “gap” de energia, evidenciando uma desproporção de carga, que seria responsável pela alteração da simetria cristalográfica que ocorre exatamente em T_{MI} .^{1.27,1.28}

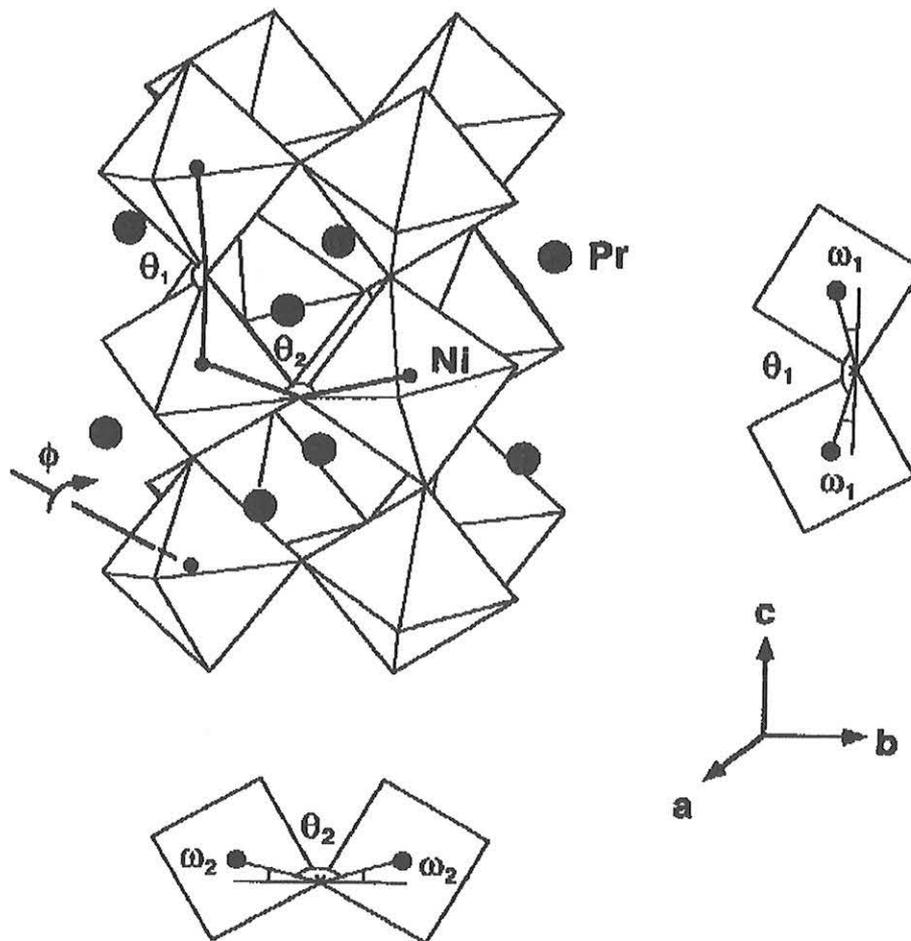


Figura 1.3 - Estrutura cristalina do composto de PrNiO_3 , onde os círculos cheios correspondem ao átomo de Pr e os vértices são os octaedros de NiO_6 .^{1,9}

Um outro ponto importante a ser ressaltado é que a temperatura de transição metal-isolante T_{MI} aumenta com a diminuição do raio iônico do íon terra-rara.^{1,1,1,2} Este aumento é controlado pela rotação do ângulo ω do octaedro NiO_6 (veja Fig. 1.3), cujo cosseno, em primeira aproximação, é uma função linear de T_{MI} . Adicionalmente, estudos da evolução térmica do volume da cela unitária para os compostos RNiO_3 ; $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; revelam uma pequena expansão da mesma ($\sim 0,2\%$), que ocorre próxima a temperatura de transição de fase MI.^{1,3} Esta variação é o resultado de um pequeno aumento da distância Ni-O ($\sim 0,2\%$) e um simultâneo decréscimo do ângulo de “superexchange” ($\sim -0,4^\circ$). Isto ocorre como se algum mecanismo produzisse, em T_{MI} , um súbito aumento da distância Ni-O e a estrutura reagisse a este aumento, aumentando a variação do ângulo do octaedro NiO_6 . Através de análises de Rietveld nos diagramas de difração

de nêutrons e de raios-X foram feitas correlações com os parâmetros estruturais e observou-se que a variação do ângulo de “superexchange” $\Delta\theta$ é de $\approx -0,46^\circ$, que corresponde ao valor esperado quando efeitos estéricos dominam as alterações observadas no ângulo de Ni-O-Ni.^{1,3} Este resultado sugere que as transições de fase metal-isolante nos compostos $RNiO_3$ podem ocorrer devido a efeitos de localização eletrônica, que resultam em alterações estéricas da estrutura cristalina de forma a compensar o aumento da distância Ni-O.^{1,3}

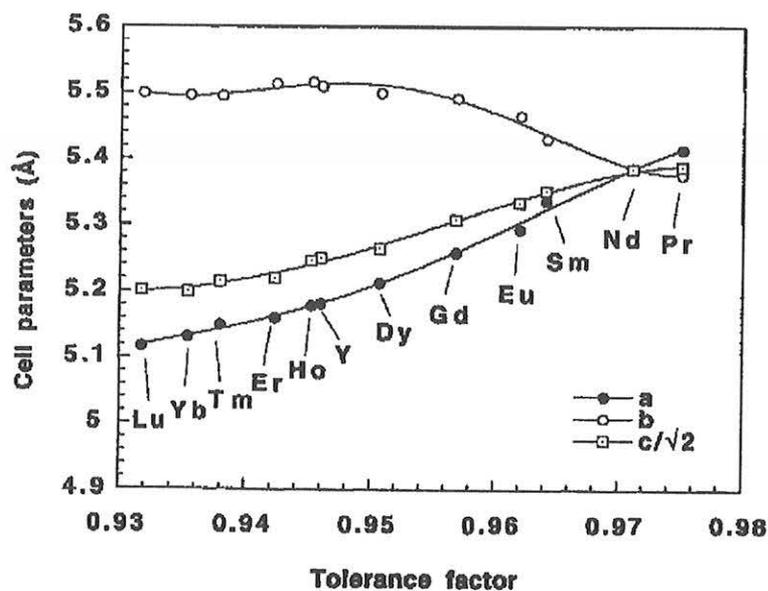


Figura 1.4 - Valores dos parâmetros de rede como função do fator de tolerância t dos compostos $RNiO_3$; R = terra-rara.^{1,2}

1.3 Substituições químicas na estrutura cristalina dos compostos $RNiO_3$

Como discutido inicialmente, a introdução de íons terras-raras menores na estrutura cristalina dos compostos $RNiO_3$ promove o deslocamento de T_{MI} para temperaturas maiores.^{1,29-1,37} Dentro deste contexto, alguns estudos foram feitos substituindo os íons R^{3+} ou Ni^{3+} por elementos químicos distintos.^{1,29,1,30}

Por exemplo, a partir das substituições parciais em compostos $La_{1-x}Eu_xNiO_3$, verificou-se o aparecimento da transição MI para

concentrações de Eu^{3+} maiores que 40 %. Os compostos com concentrações menores apresentaram um comportamento metálico até temperaturas da ordem de 70 K, de maneira análoga à observada no composto LaNiO_3 .^{1.1,1.31} Nas soluções sólidas com $R \neq \text{La}$, verifica-se que o valor de T_{MI} desloca-se para temperaturas maiores com o decréscimo do tamanho do íon terra-rara.^{1.1-1.3} Esta dependência é praticamente linear (veja Fig. 1.5), o que sugere que os valores de T_{MI} podem ser controlados através da introdução de íons menores na estrutura RNiO_3 , como, por exemplo, a substituição parcial de R por Nd; $R = \text{Sm, Eu, Gd}$; nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$.^{1.29}

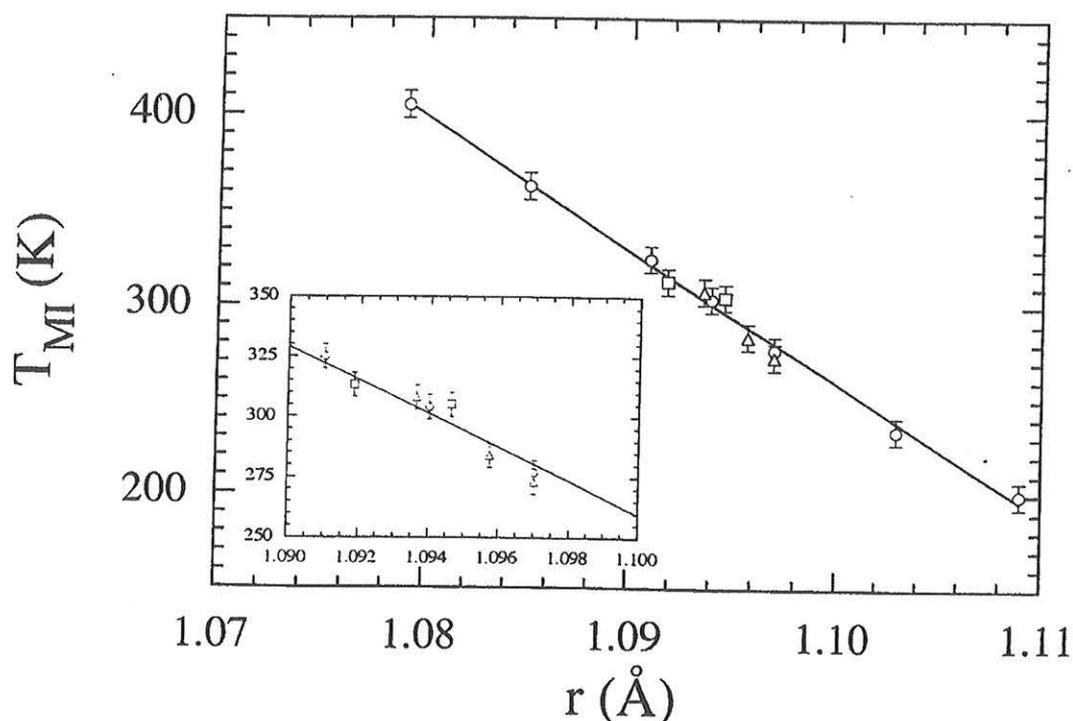


Figura 1.5 – Temperatura de transição metal-isolante T_{MI} como função do raio iônico médio r ($r = r_{\text{Nd}}(1-x) + r_{\text{R}}(x)$) para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $R = \text{Sm, Eu, Gd}$; $0 \leq x \leq 1$. Os círculos, triângulos e quadrados representam $R = \text{Sm, Gd, Eu}$, respectivamente. O detalhe mostra a região de temperatura próxima a $T \sim 300$ K.^{1.29}

Para estudar a variação das propriedades dos compostos RNiO_3 com a introdução de portadores do tipo elétrons ou buracos no sistema foi produzida uma série de amostras do tipo $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$; $A = \text{Mg, Ca, Sr, Th}$ e

Ce.^{1.32,1.33} Nestes trabalhos, verificou-se que T_{MI} desloca-se para valores menores de temperatura e para concentrações de A maiores do 10 % a transição MI desaparece. De maneira geral, o aumento do número de portadores produziu uma deficiência de oxigênio no sistema, além de promover a formação de uma mistura dos estados de valência Ni^{3+}/Ni^{2+} .^{1.33}

Uma outra característica interessante foi observada nas soluções sólidas $RNi_{1-x}Co_xO_3$. Medidas das propriedades de transporte e magnéticas dos compostos $RNi_{0,3}Co_{0,7}O_3$; $R = La, Sm, Nd$;^{1.34-1.37} sugeriram que a substituição parcial de Co^{+3} por Ni^{+3} pode afetar tanto as propriedades de transporte quanto as magnéticas.^{1.36} Os resultados obtidos revelaram que estes compostos apresentam um comportamento do tipo vidro de spin em baixas temperaturas. Este estado de vidro de spin foi atribuído a uma competição entre as interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas devido a presença simultânea dos íons Ni^{+3} e Co^{+3} . Entretanto, este ponto também não será discutido neste trabalho, apesar de que um estudo preliminar das propriedades físicas dos compostos $RNi_{0,3}Co_{0,7}O_3$ tenha sido feito (veja Anexo II).

1.4 Propriedades de transporte dos compostos $RNiO_3$

Como mencionado anteriormente, os compostos $RNiO_3$; $R \neq La$; apresentam uma transição de fase do tipo metal-isolante MI. Uma das maneiras de verificar esta transição é através das propriedades de transporte. Apesar deste tipo de caracterização não fornecer informações adicionais acerca da abertura do “gap” de energia que ocorre em temperaturas abaixo de T_{MI} , elas permitem verificar a temperatura T_{MI} , a energia de ativação no estado não metálico e a ocorrência ou não de histerese térmica. Sendo assim, nesta seção serão descritas as propriedades de transporte dos compostos $RNiO_3$ obtidas via medidas do coeficiente Seebeck e resistividade elétrica.

Um exemplo típico das medidas do coeficiente Seebeck como função da temperatura $S(T)$ é mostrado na Fig. 1.6, correspondendo à curva obtida para uma amostra de $NdNiO_3$.^{1.10} De maneira geral, as curvas de $S(T)$

obtidas na literatura para os compostos de PrNiO_3 e NdNiO_3 , evidenciam o aparecimento da transição de fase MI em temperaturas da ordem de 130 e 195 K, respectivamente.^{1,10,1,31} A magnitude de $S(T)$ na região de temperatura $T > T_{MI}$ é pequena e negativa ($\sim -22 \mu\text{V/K}$), o que caracteriza um estado metálico com elétrons como portadores de carga. Abaixo de T_{MI} , a magnitude de $S(T)$ decresce consideravelmente com a diminuição da temperatura mas continua sendo negativa ($\sim -450 \mu\text{V/K}$). Este comportamento indica que os portadores de carga também são elétrons no estado dito isolante.^{1,10,1,31}

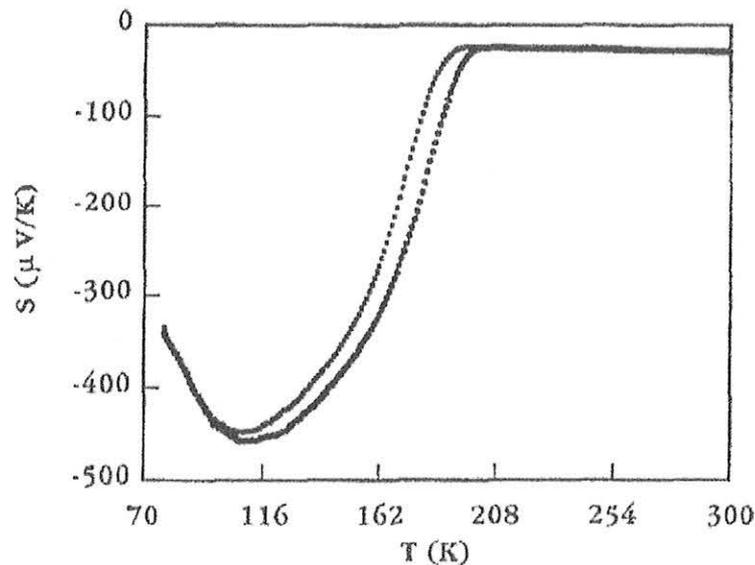


Figura 1.6 – Medidas do coeficiente Seebeck como função da temperatura obtidas durante os processos de aquecimento e resfriamento para o composto NdNiO_3 .^{1,11}

Com relação as medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ pode-se observar alguns exemplos das curvas de $\rho(T)$ obtidas para os compostos RNiO_3 na Fig. 1(a) (pág. 2). Basicamente, as curvas de $\rho(T)$ podem ser divididas em duas regiões: (a) $T > T_{MI}$, onde $\rho(T)$ cresce linearmente com o aumento da temperatura, o que é típico de um estado metálico; (b) $T < T_{MI}$, onde a magnitude de $\rho(T)$ aumenta com o decréscimo de T , comportamento este característico de um semiconductor. A Fig. 1(a) mostra também que os valores da temperatura onde a transição MI ocorre, variam em um amplo

intervalo de temperatura $135 \leq T_{MI} \leq 403$ K, dependendo do raio iônico do íon terra-rara.^{1.1,1.2}

Adicionalmente aos resultados de $\rho(T)$, pode-se estimar a energia de ativação E_a apresentada pelos compostos $RNiO_3$. Esta E_a é calculada a partir de ajustes das curvas de $\rho(T)$ na região de baixas temperaturas, considerando um comportamento termicamente ativado de maneira análoga a observada em semicondutores convencionais. As energias de ativação calculadas para os compostos $RNiO_3$; $R = Pr, Nd$; mostraram-se ser da ordem de $E_a \sim 22$ e 25 meV, respectivamente.^{1.11} Estes valores foram muito menores do que aqueles estimados teoricamente ou através de medidas espectroscópicas que variam entre $E_a \sim 100$ a 200 meV.^{1.38,1.39} Por outro lado, ambos são muito menores do que aqueles obtidos para outros óxidos de Ni listados na literatura, como, por exemplo, o composto La_2NiO_4 com $E_a \sim 4$ eV.^{1.40}

1.5 Histerese térmica nos compostos $RNiO_3$

Um outro resultado importante observado em alguns membros da família $RNiO_3$ é o aparecimento de uma histerese térmica na região de temperatura próxima a T_{MI} . Devido ao caráter de primeira ordem da transição de fase metal-isolante, espera-se que nesta região de temperatura as fases metálica ($T > T_{MI}$) e isolante ($T < T_{MI}$) coexistam. Isto pode ser observado por meio das medidas das propriedades de transporte durante os processos de aquecimento e resfriamento. De fato, esta histerese térmica foi observada através de medidas de $\rho(T)$ e do coeficiente Seebeck (veja Fig. 1.6, na pág. 11) nos compostos de $PrNiO_3$, $NdNiO_3$ e algumas soluções sólidas.^{1.10,1.11} Um exemplo deste comportamento histerético pode ser visto na Fig. 1.7 para o composto $NdNiO_3$. Nesta figura, verifica-se três regimes distintos que descrevem: (1) um estado metálico em temperaturas acima de T_{CM} ; (2) uma região de histerese térmica ($T_{CI} \leq T \leq T_{CM}$), onde existe a coexistência entre as fases metálica e isolante; e (3) para $T < T_{CI}$, onde o material é isolante. As temperaturas T_{CI} e T_{CM} são indicadas na figura. Se for considerado que no primeiro intervalo exista somente a fase metálica e

no último a fase isolante, o material pode ser entendido na região de histerese como um compósito de duas fases com diferentes condutividades elétricas σ_1 e σ_2 . Estas duas fases combinadas podem ser aproximadas através de uma condutividade efetiva σ^* . Com isso, considera-se que as fases ocorram em partículas esféricas envolvidas em um meio efetivo simétrico e o volume de cada fase como função da temperatura pode ser quantificado através da teoria de Bruggeman.^{1.41}

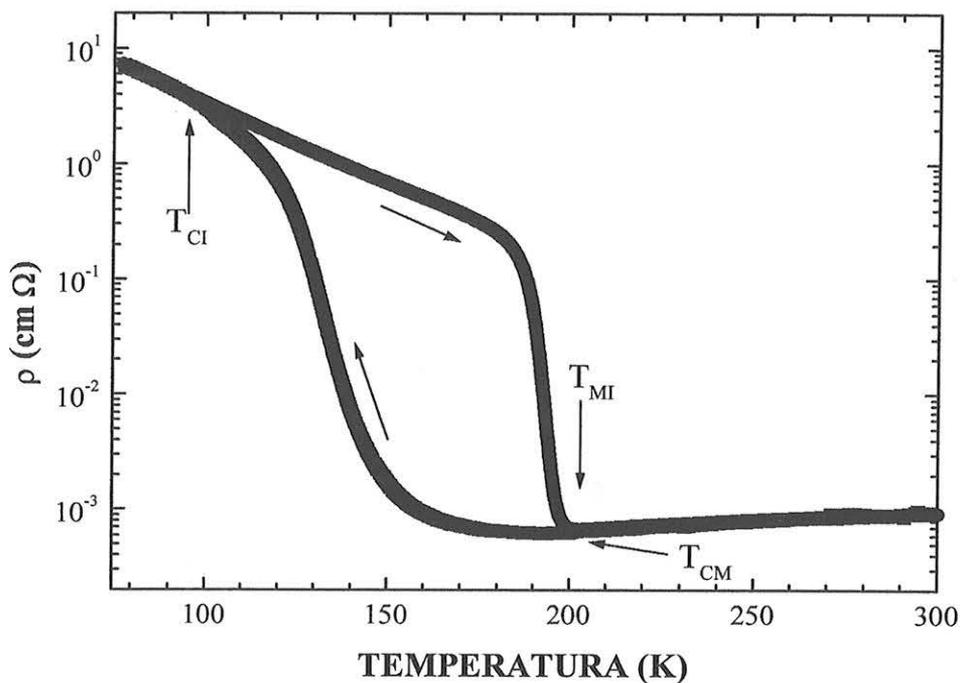


Figura 1.7 – Medidas de $\rho(T)$ como função da temperatura obtidas durante os processos de aquecimento e resfriamento para o composto NdNiO_3 . As setas indicam a temperatura de transição metal-isolante T_{MI} ; o ponto de encontro de encontro das curvas de aquecimento e resfriamento na região metálica T_{CM} e na região isolante T_{CI} .^{1.5}

Utilizando este procedimento, foi estimada a fração volumétrica das fases metálica e isolante na região de temperatura $T_{CI} \leq T \leq T_{CM}$ para os compostos PrNiO_3 e NdNiO_3 , como descrito nas Refs. 1.5, 1.10 e 1.11. Estes resultados revelam que a temperatura na qual a percolação entre a fase metálica e isolante anula-se, corresponde a temperatura T_{CI} observada

nas curvas de $\rho(T)$. Sendo assim, pode-se dizer que a fase metálica coexiste com a isolante em um amplo intervalo de temperatura abaixo de T_{MI} . Isto foi também verificado através de análises análogas realizadas em curvas de coeficiente Seebeck e calorimetria diferencial.^{1,11}

O comportamento histerético abaixo de T_{MI} foi também verificado através de medidas de difração de nêutrons como função da temperatura.^{1,42} Estas medidas indicaram que a razão com que as alterações estruturais ocorrem, em $T \sim T_{MI}$, depende de parâmetros associados aos processos de aquecimento e resfriamento.

1.6 Propriedades magnéticas dos compostos RNiO₃

Resultados de difração de nêutrons nos compostos RNiO₃ revelam em T_{MI} o aparecimento de pequenos picos abaixo de 153, 200, 225 e 220 K para os compostos de Pr, Nd, Sm e Eu, respectivamente.^{1,3, 1.9} Estes picos indicam a ocorrência de um ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Ni³⁺ que é observado para os dois primeiros compostos em $T_N \approx T_{MI}$, e para o Sm e Eu em $T_N < T_{MI}$ (veja Fig. 1(c), pág. 2). Isto sugere que os compostos RNiO₃ apresentam duas transições de fase: uma transição metal-isolante em T_{MI} e um ordenamento antiferromagnético abaixo de $T_N \leq T_{MI}$. A partir destes resultados Torrance *et al.*^{1,12} construíram o diagrama de fases para estes sistemas, como pode ser visto na Fig. 1.8. É importante observar que o ordenamento magnético da sub-rede do Ni³⁺ ocorre apenas no regime dito isolante.

Outras caracterizações magnéticas revelam também que o ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Ni³⁺ ocorre em uma estrutura magnética não convencional. Nesta estrutura, cada momento magnético de Ni é acoplado com três de seus primeiros vizinhos através de interações antiferromagnéticas, enquanto que os outros três são acoplados ferromagneticamente.^{1,2} Esta estrutura magnética complexa foi interpretada em termos de uma onda de densidade de spin SDW com vetor de onda [$k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$]. A origem desta estrutura magnética é, até os dias de hoje, desconhecida, embora alguns estudos indiquem fortemente a

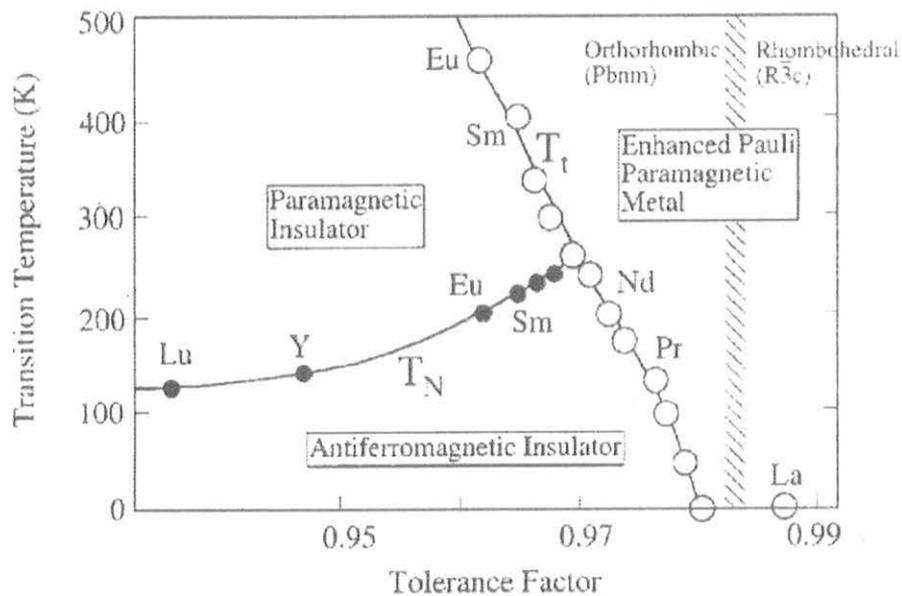


Figura 1.8 – Diagrama de fase das temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} e da temperatura de ordenamento magnético T_N para a família de compostos $RNiO_3$.^{1,1}

existência do ordenamento dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$ do Ni^{3+} (veja Fig. 1.9). Se este ordenamento orbital existe, ele deve promover uma pequena, mas significativa, distorção do octaedro NiO_6 , que poderia ser detectada através do aparecimento de reflexões pertencentes a uma super-estrutura com periodicidade $k = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ nos padrões de difração de nêutrons. Um mecanismo que pode ser responsável pelo ordenamento do orbital é o efeito Jahn-Teller, que ocorre de forma análoga nos compostos $LaMnO_3$.^{1,35} Entretanto, experimentos de difração de nêutrons realizados nos compostos $RNiO_3$ revelam que, se as distorções Jahn-Teller existem, as reflexões associadas a super-estrutura formada devido ao ordenamento orbital seriam de, pelo menos, 10^4 vezes menores do que os picos nucleares. Este resultado sugere que o mecanismo responsável pela abertura do “gap” de energia que ocorre em $T \sim T_{MI}$ não deveria ter origem magnética.

Para uma discussão mais detalhada acerca dos mecanismos envolvidos na transição de fase metal-isolante é necessário uma pequena introdução sobre a estrutura eletrônica proposta inicialmente para os compostos $RNiO_3$, que é apresentada na próxima seção.

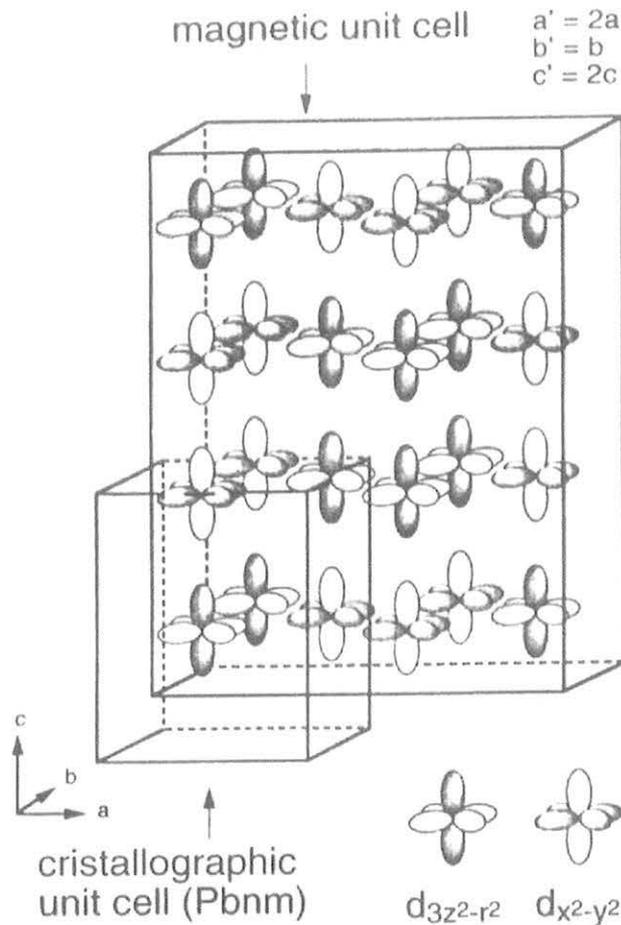


Figura 1.9 – Representação esquemática do ordenamento dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$ proposto para os compostos $RNiO_3$.^{1.42}

1.7 Propriedades eletrônicas dos compostos $RNiO_3$

Uma teoria geral que é usada para entender o comportamento da transição metal-isolante nos compostos $RNiO_3$; R = terra-rara; é aquela desenvolvida por Zaanen, Sawatzky e Allen (ZSA).^{1.13} Esta teoria prevê que os “gaps” de energia, bem como as estruturas eletrônicas de óxidos, haletos, cloretos, etc, podem ser descritos como função da largura de banda de condução (W), da interação Coulombiana (U), da energia de transferência de carga (Δ) e da interação de hibridização na região próxima ao nível de Fermi. Nesta teoria dois tipos de “gap” de energia são importantes:

- 1) o “gap” de energia do tipo Mott-Hubbard, devido essencialmente a repulsão Coulombiana e com energia U ;
- 2) o “gap” de energia do tipo transferência de carga, que é caracterizado por Δ .

Para um melhor entendimento, uma representação esquemática destes “gaps” de energia pode ser vista na Fig. 1.10.

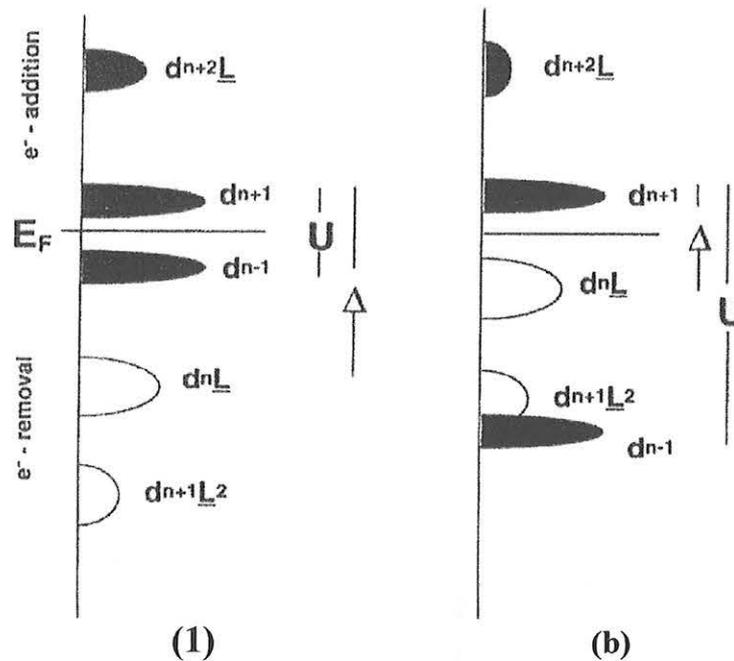


Figura 1.10 – Representação esquemática da densidade de estados de uma partícula para os isolantes: (a) com “gap” de energia do tipo Mott-Hubbard; e (b) com “gap” do tipo transferência de carga.^{1,2}

Quando estes dois tipos de “gap” de energia aproximam-se de zero, a transição de fase metal-isolante ocorre. Neste caso, tem-se dois tipos de compostos na fase metálica: metal de baixo valor de U ($U < W$) e metal com baixo valor de Δ . Segundo o diagrama de fases de Δ versus U ,^{1,13} construído a partir desta teoria, os compostos $RNiO_3$ situam-se no limite entre os metais com baixos valores de Δ e os isolantes do tipo transferência de carga. Neste último o menor “gap” de energia está associado com a energia de transferência de carga Δ , que é a energia necessária para mover um elétron dos estados do oxigênio $2p$ para um estado $3d$ do Ni. Acredita-se que a banda de valência derivada do O $2p$ é resultante da sobreposição

dos orbitais do Ni 3d e O 2p na fase isolante. É importante observar que no caso dos compostos RNiO₃ esta sobreposição é termicamente ativada e, acredita-se, isto ocorra de maneira análoga a mostrada na Fig. 1.11. O esquema sugere que a diminuição do ângulo de “superexchange” produz um estreitamento da banda de valência O 2p abaixo de T_{MI} , devido a uma menor sobreposição dos orbitais O 2p e Ni 3d.

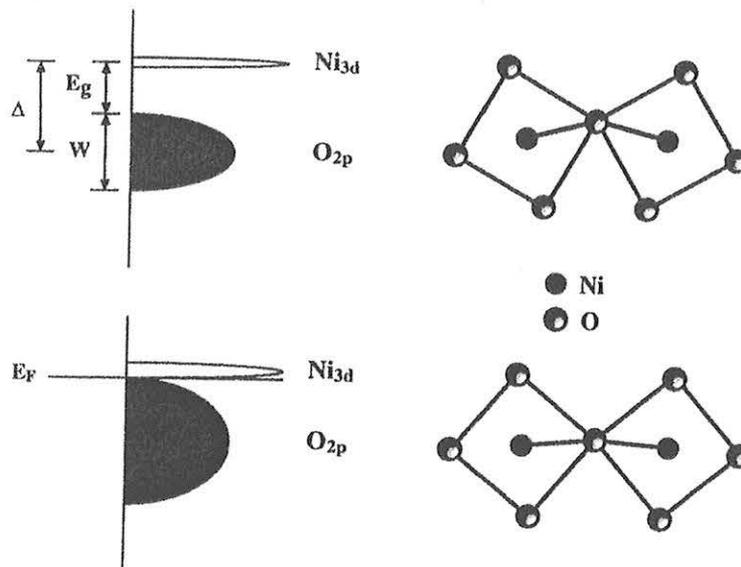


Figura 1.11 – Esquema da transição de fase metal-isolante para um “gap” de energia do tipo transferência de carga.^{1,2}

Medidas de espectroscopia de fotoemissão e absorção de raios-X sugerem que o estado fundamental dos compostos RNiO₃ pode ser descrito a partir de uma mistura das configurações puramente iônicas e hibridizadas entre O 2p e Ni 3d.^{1,2} Desta forma, a auto-função do estado fundamental deste sistema poderia ser descrita como:

$$|\psi\rangle = \alpha |3d^7 2p^6\rangle + \beta |3d^8 \underline{L}\rangle + \gamma |3d^9 \underline{L}^2\rangle, \quad (1.4)$$

onde, $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$, com $\gamma \ll \beta < \alpha$. Estes valores poderiam ser estimados através da combinação de resultados de vários tipos de espectroscopia de raios-X. Entretanto, a presença dos orbitais 4f e 5d do íon R não permite a correta normalização de α , β e γ simultaneamente. Por outro lado, estes podem ser estimados a partir da dependência entre as

integrais de transferência do Ni $3d$ -O $2p$, t_{pd} , e as distâncias Ni-O. De acordo com a Ref. 1.44 o valor de t_{pd} pode ser escrito como $t_{pd} \sim \beta \sim (1/d_{\text{Ni-O}})^{3,5}$. Uma comparação pode ser feita através da configuração eletrônica do óxido de níquel. Esta prevê para o NiO um estado fundamental do tipo $|\psi\rangle = \alpha|3d^8 2p^6\rangle + \beta|3d^9 \underline{L}\rangle + \gamma|3d^{10} \underline{L}^2\rangle$, onde os átomos de Ni são rodeados por seis oxigênios com a distância Ni-O de $d_{\text{Ni-O}} \sim 2,09 \text{ \AA}$. Neste caso, verifica-se que para o NiO a configuração é essencialmente iônica, enquanto que nos compostos RNiO_3 a proporção da hibridização β é cerca de 30 %. Isto parece razoável, uma vez que no NiO a distância atômica é muito próxima do valor estimado a partir dos raios iônicos de Ni e O ($d_{\text{Ni-O}} \sim 2,02 \text{ \AA}$). Por outro lado, para os compostos RNiO_3 o valor médio de $d_{\text{Ni-O}}$ encontrado foi menor ($d_{\text{Ni-O}} \sim 1,94 \text{ \AA}$), o que é um indicativo de que nestes compostos a hibridização Ni $3d$ -O $2p$ é muito mais forte do que no óxido simples NiO. Acerca desta discussão é importante ressaltar que ainda não existe consenso sobre o valor de β para os compostos RNiO_3 . Isto ocorre porque outras análises teóricas e resultados experimentais revelaram proporções entre as configurações $3d^7 2p^6$ e $3d^8 \underline{L}$ de 60 e 40 % ou 24 e 76 % para as constantes de α e β , respectivamente.^{1.45,1.46,1.47}

Dentro deste contexto, verifica-se que as investigações acerca da estrutura eletrônica dos compostos RNiO_3 são controversas e até os dias de hoje não existe consenso acerca do real estado fundamental destes compostos. Acredita-se que vários fatores podem estar influenciando neste estudo, como, por exemplo, o fato do sistema RNiO_3 ser altamente correlacionado eletronicamente.^{1.15-1.17,1.45}

1.8 Abertura do “gap” de energia

De maneira geral, os resultados experimentais obtidos através das caracterizações estruturais, das propriedades de transporte, magnéticas e eletrônicas para a família de compostos RNiO_3 , pelo menos para os compostos PrNiO_3 e NdNiO_3 , podem ser resumidos da seguinte forma (veja Fig. 1.1, pág. 2):

- (1) Há uma pequena alteração no volume da cela unitária em temperaturas próximas a transição MI;
- (2) A magnitude de $\rho(T)$ aumenta de \sim quatro ordens de grandeza e de maneira brusca ao redor de T_{MI} ;
- (3) Ocorre um ordenamento da sub-rede do Ni^{3+} em $T \approx T_{MI}$ e a estrutura magnética aparentemente é não convencional.

Estes resultados indicam que, pelo menos para os compostos $PrNiO_3$ e $NdNiO_3$, ocorrem três diferentes fenômenos com origens próprias em temperaturas próximas a T_{MI} . Isto sugere que vários mecanismos podem ser responsáveis pela abertura do “gap” de energia em $T < T_{MI}$. A primeira origem sugerida foi a magnética. No entanto, esta foi descartada quando verificou-se que o ordenamento magnético em $T_N = T_{MI}$ ocorre apenas para os compostos $PrNiO_3$ e $NdNiO_3$, e que nos compostos isomórficos $SmNiO_3$ e $EuNiO_3$ este ordenamento ocorre em temperaturas $T_N < T_{MI}$.

No caso da origem ser devido a distorções estruturais do tipo Jahn-Teller, como discutido anteriormente, verificou-se que se estas distorções existirem, as reflexões da superestrutura devem ser muito menores do que a maior reflexão nuclear. Sendo assim, dentro da precisão dos experimentos realizados, acredita-se que as mudanças estruturais que ocorrem abaixo de T_{MI} sejam resultantes de um aumento da distorção ortorrômbica já existente em $T > T_{MI}$.

Estas conclusões iniciais acerca da abertura do “gap” de energia, sugerem que o mecanismo responsável pela transição MI pode ser simplesmente devido a correlações eletrônicas. Por outro lado, uma série de estudos sugeriram que os compostos $RNiO_3$ representam sistemas correlacionados eletronicamente, como pode ser visto no trabalho desenvolvido recentemente por Medarde *et al.*^{1,45} Ele descreve a produção de uma série de compostos $RNiO_3$; $R = Sm, Eu$; onde o ^{16}O é substituído pelo isótopo ^{18}O . Este estudo mostrou que estes compostos com ^{18}O apresentam, através de medidas de calorimetria diferencial, um deslocamento na temperatura de transição de fase metal-isolante de até 10,3 K. Entretanto, não foi observada nenhuma alteração na temperatura da

transição estrutural, da fase ortorrômbica para romboédrica, observada para os compostos NdNiO_3 e PrNiO_3 . Portanto, esta variação de T_{MI} provocada pelo isótopo ^{18}O certamente deveria estar relacionada apenas com a transição metal-isolante. Estes resultados, juntamente com a desproporção de carga observado nos compostos de YNiO_3 , são indicativos de que o mecanismo responsável por esta transição deveria envolver fortes interações do tipo elétron-rede.^{1,17,1.45} Este conjunto de resultados indica que a transição de fase MI possa ocorrer devido a efeitos de Jahn-Teller, juntamente com a formação de polarons.

Como uma alternativa para estudar a origem da transição metal-isolante I. Vobornik *et al.*^{1.17} realizaram uma série de medidas de fotoemissão de alta resolução PES nos compostos RNiO_3 ; $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu . Nas medidas foram estudadas as propriedades eletrônicas destes compostos através da transição de fase metálica (paramagnética) para isolante (antiferromagnética). As propriedades espectrais sugerem diferentes regimes eletrônicos para os compostos com $T_{MI} \approx T_N$ e $T_{MI} > T_N$. Isto sugere que nos compostos de RNiO_3 a transição de fase metal-isolante pode ser de primeira ordem para $\text{R} = \text{Pr}$ e Nd ($T_{MI} \approx T_N$) e de segunda ordem para $\text{R} = \text{Sm}$ e Eu ($T_{MI} > T_N$). Além disso, a combinação destes resultados com aqueles descritos na literatura de magnetoresistência, medidas de transporte e magnetização, sugere fortemente que os compostos RNiO_3 onde $T_{MI} = T_N$ são sistemas altamente correlacionados eletronicamente com uma concomitante formação de estados magnéticos ordenados.

Outros trabalhos desenvolvidos por J.-S. Zhou *et al.*^{3.1,3.25} apresentaram diferentes discussões acerca dos mecanismos envolvidos nas transições MI. Eles sugerem que os compostos RNiO_3 ; $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Nd}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}$; apresentam um “gap” de energia do tipo Mott-Hubbard, diferentemente do “gap” de energia de transferência de carga proposto inicialmente. Neste caso, o ordenamento magnético é visto como a estabilização da onda de densidade de carga/onda de densidade de spin (CDW/SDW), na qual os elétrons itinerantes são confinados nos orbitais hibridizados Ni-O σ^* juntamente com as bi-camadas ferromagnéticas (111)

do Ni. Sendo assim, os autores propõem que, nos compostos $RNiO_3$, a fase acima de T_{MI} não corresponde a de um metal convencional, mas uma fase que apresenta flutuações fortemente correlacionadas. Estas flutuações se ordenam em uma CDW acima de T_{MI} e em uma CDW/SDW abaixo de T_{MI} , resultando na mudança do comportamento de $\rho(T)$ de metálica para isolante em $T = T_{MI}$, como observado nestes compostos.

Ambos os modelos para a abertura do “gap” de energia em $T = T_{MI}$ propostos por Medarde *et al.*^{1.45} e J.-S. Zhou *et al.*^{1.15,1.16} possuem pontos que necessitam de melhor esclarecimento. Por exemplo, a falta de evidência da desproporção de carga em compostos $RNiO_3$ com $R = Nd, Sm, Eu$. Neste caso, o modelo sugerido na Ref. 1.45 ficaria comprometido, já que para a formação de polarons é necessário a presença de Ni^{2+} e Ni^{3+} . Sendo assim, acredita-se que o estudo da série de compostos $Nd_{1-x}R_xNiO_3$; $R = Sm, Eu$; pode ser importante para um melhor entendimento também dos mecanismos envolvidos na transição de fase metal-isolante.

1.9 Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como objetivo principal estudar as propriedades físicas dos compostos $RNiO_3$ e suas soluções sólidas. A partir das discussões mostradas acima, acredita-se que substituições de terra-rara na matriz de $NdNiO_3$ possam fornecer informações importantes a respeito da transição de fase metal-isolante nesses niquelatos. Para isso foram produzidos uma série de compostos de $Nd_{1-x}R_xNiO_3$; $R = Sm$ e Eu , $0 \leq x \leq 1$. Espera-se que as caracterizações das propriedades físicas destas amostras possibilite:

- (a) Estudar as variações estruturais com o aumento da concentração de R^{3+} na matriz de $NdNiO_3$;
- (b) Verificar o comportamento da transição metal-isolante com a diminuição do ângulo de “superexchange” θ através das propriedades de transporte;
- (c) Verificar o aparecimento da histerese térmica nas medidas de transporte e de calorimetria diferencial;
- (d) Estudar o comportamento do ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} nos compostos $RNiO_3$ e suas soluções sólidas;
- (e) A partir dos resultados obtidos em (a), (b), (c) e (d), inferir acerca das possíveis alterações na estrutura eletrônica destes sistemas. Isto pode ser útil para um melhor entendimento da abertura do “gap” de energia que ocorre abaixo de T_{MI} nessa família de óxidos.

1.10 Referências

- 1.1 P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang, T. C. Huang e R. L. Siemens, *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991).
- 1.2 M. L. Medarde, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).
- 1.3 J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre e J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992).
- 1.4 J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal e P. Lacorre, *Europhys. Lett.* **20**, 241 (1992).
- 1.5 M. T. Escote, dissertação de Mestrado, IFUSP concluída em 12/1997.
- 1.6 G. Frand, O. Bohnke, P. Lacorre, J. L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J. G. Théobald, A. Gire, *J. Solid State Chem.* **120**, 157 (1995).
- 1.7 J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal e P. Lacorre, *Phys. Rev. B* **50**, 978 (1994).
- 1.8 J. L. García-Muñoz, P. Lacorre e R. Cywinski, *Phys. Rev. B* **51**, 15197 (1995).
- 1.9 M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Fischer e K. Gobrecht, *Phys. Rev. B* **52**, 9248 (1995).
- 1.10 X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors e J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 15683 (1992).
- 1.11 X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, L. Mañosa e J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, 11666 (1993).
- 1.12 J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo e Ch. Wiedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- 1.13 J. Zaanen, G. A. Sawatzky e J. W. Allen, *J. Mag. Magn. Mat.* **54**, 607 (1986); J. Zaanen e G. A. Sawatzky, *J. Solid State Chem.* **88**, 8 (1990).

- 1.14 J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai e R. M. Metzger, *Physica C* **182**, 351 (1991).
- 1.15 J. -S. Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, P. W. Klamut e Z. Bukowski, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 526 (2000).
- 1.16 J. -S. Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, P. W. Klamut e Z. Bukowski, *Phys. Rev. B* **61**, 4401 (2000).
- 1.17 I. Vobornik, L. Perfetti, M. Zacchigna, M. Grioni e G. Margaritondo, *Phys. Rev. B* **60**, R8426 (1999).
- 1.18 G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard e P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.* **3**, 358 (1971).
- 1.19 J. Vassiliou, M. Hornbostel, R. Ziebarth e F. J. Disalvo, *J. Solid State Chem.* **90**, 168 (1991).
- 1.20 M. T. Escote, A. M. da Silva, J. R. Matos e R. F. Jardim, *J. Solid State Chem.* **151**, 298 (2000).
- 1.21 J. F. De Natale e P. H. Kobrin, *J. Mater. Res.* **10**, 2992 (1995).
- 1.22 G. Catalan, R. M. Bowman e J. M. Gregg, *J. Appl. Phys.* **87**, 606 (2000).
- 1.23 M. A. Novojilov, O. Yu. Borbenko, I. E. Graboy, A. R. Kaul, H. W. Zandbergen, N.A. Babushkina e L. M. Belova, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2041 (2000).
- 1.24 G. Catalan, R. M. Bowman e J. M. Gregg, *Phys. Rev. B* **62**, 7892 (2000); G. Catalan, R. M. Bowman e J. M. Gregg, *J. Appl. Phys.* **87**, 606 (2000).
- 1.25 J. F. DeNatale e P. H. Kobin, *J. Mater. Res.* **10**, 2992 (1995); P. Laffez, M. Zaghrioui, I. Monot, T. Brousse e P. Lacorre, *Thin Solid Films* **354**, 50 (1999).
- 1.26 R. M. Hazen, *Scientific American* **258**, 52 (1988).

- 1.27 J. A. Alonso, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, M. A. G. Aranda, M. J. Martínez-Lope e M. T. Casais, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3871 (1999).
- 1.28 J. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, M. A. G. Aranda e M. T. Fernández-Díaz, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4754 (1999).
- 1.29 M. T. Escote e R. F. Jardim, *Rad. Effec. and Def. in Sol.* **147**, 101 (1998).
- 1.30 R. D. Sánchez, M. T. Causa, A. Seoane, J. Rivas, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, J. J. Pérez-Cacho, J. Blasco e J. García, *J. Solid State Chem.* **151**, 1 (2000).
- 1.31 X. Q. Xu, J. L. Peng, Z. Y. Li, H. L. Ju e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **48**, 1112 (1993).
- 1.32 J. L. García-Muñoz, M. Suaaidi, M. J. Martínez-Lope e J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **52**, 13563 (1995).
- 1.33 S. Fujihara, G. Murakami e T. Kimura, *J. Alloys Comp.* **243**, 70 (1996).
- 1.34 J. Blasco e J. García, *Phys. Rev. B* **51**, 3569 (1995).
- 1.35 J. Pérez, J. García, J. Blasco e J. Stankiewicz, *Phys. Rev. B* **29**, 14424 (1999).
- 1.36 Veja, por exemplo: R. R. Heikes, R. C. Miller e R. Mazelsky, *Physica (The Hague)* **30**, 1600 (1964); G. H. Jonker, *J. Appl. Phys.* **34**, 1424 (1966); P. M. Raccah e J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
- 1.37 M. T. Escote, C. H. Westphal e R. F. Jardim, *J. Appl. Phys.* **87**, 5908 (2000).
- 1.38 D. D. Sarma, N. Santhi e P. Mahadevan, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10467 (1994).
- 1.39 M. Medarde, D. Purie, M. Grioni, M. Hengsberger, Y. Baer e P. Lacorre, *Europhys. Lett.* **37**, 483 (1997).

- 1.40 Veja, por exemplo: H. Eisaki, S. Ushida, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, J. Van Elp, P. Kuiper, A. G. Sawatzky, S. Hosoya e H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **45**, 12513 (1992).
- 1.41 K. Yoshida, *Philos. Mag. B* **53**, 55 (1986).
- 1.42 M. Medarde, J. L. García-Muñoz, S. Rosenkranz, P. Lacorre e P. Fischer, *Physica B* **194-196**, 367 (1994).
- 1.43 J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard e A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).
- 1.44 “Electronic Structure and Properties of Solids”, W. A. Harrison (Freeman, San Francisco, 1981).
- 1.45 M. Medarde, P. Lacorre, K. Conder, F. Fauth e A. Furrer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2397 (1998)
- 1.46 J. García, J. Blasco e M. G. Proietti, *Phys. Rev. B* **52**, 15832 (1995).
- 1.47 T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Arima, Y. Tokura, N. Mori e J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **52**, 13865 (1995).

CAPITULO 2

Descrição experimental

Os compostos RNiO_3 ; R = terra-rara; foram sintetizados pela primeira vez por Demazeau *et al.*^{2.1} em 1971 e voltaram a ser estudados somente por volta de 1989, com a descoberta das propriedades magnéticas e de transporte de compostos do tipo RMO_3 ; R = terra-rara, M = metal de transição.^{2.2} Dentre estas propriedades estão a supercondutividade, o efeito de magnetorresistência gigante e a transição do tipo metal-isolante. Esta última ocorre nos niquelatos estudados neste trabalho.^{2.3-2.5} Um outro ponto interessante é que estes compostos pertencem a classe daqueles poucos que permitem relacionar suas propriedades físicas com alterações estruturais. Isto ocorre pois é possível estudar a evolução das propriedades de transporte ou magnéticas com a introdução de distorções na estrutura cristalina, que podem ser causadas por pressões internas (substituições químicas) ou externas.

Os compostos RNiO_3 são produzidos apenas em condições extremas de temperatura e pressão de O_2 .^{2.3,2.4} Estas condições de elevadas temperaturas e altas pressões são desejadas porque é necessário favorecer a presença do Ni^{3+} nos compostos RNiO_3 . O estado de valência Ni^{3+} ocorre apenas quando os precursores utilizados são submetidos simultaneamente a altas temperaturas e pressões de oxigênio ($P_{\text{O}_2} > 100$ bar). Uma maneira de minimizar estas condições extremas foi obtida no estudo realizado na Ref. 2.5, que mostra uma comparação entre três métodos distintos de preparação dos compostos RNiO_3 ; R = Pr, Nd, Sm. Desta forma, foi possível verificar qual método permitiu obter compostos de alta qualidade em condições de menores temperatura e pressão de O_2 . Os métodos utilizados foram: (1) mistura de óxidos simples; (2) precipitação de hidróxidos de R^{3+} e Ni^{3+} ; e (3) precursores sol-gel. A partir deste estudo, verificou-se que o método de precursores sol-gel foi o que possibilitou a produção de amostras de RNiO_3 e suas soluções sólidas de melhor qualidade. Para um melhor

entendimento, o método empregado na síntese desses compostos é descrito a seguir, em conjunto com as caracterizações realizadas nos mesmos.

2.1 Preparação das amostras

Com o objetivo de estudar as propriedades estruturais, de transporte, térmicas, magnéticas e eletrônicas foram preparados compostos de estequiometria $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$. As amostras que foram produzidos são listadas a seguir:

- $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$, $x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$ e 1 ;
- $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$, $x = 0; 0,10; 0,15; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40$ e $0,50$.

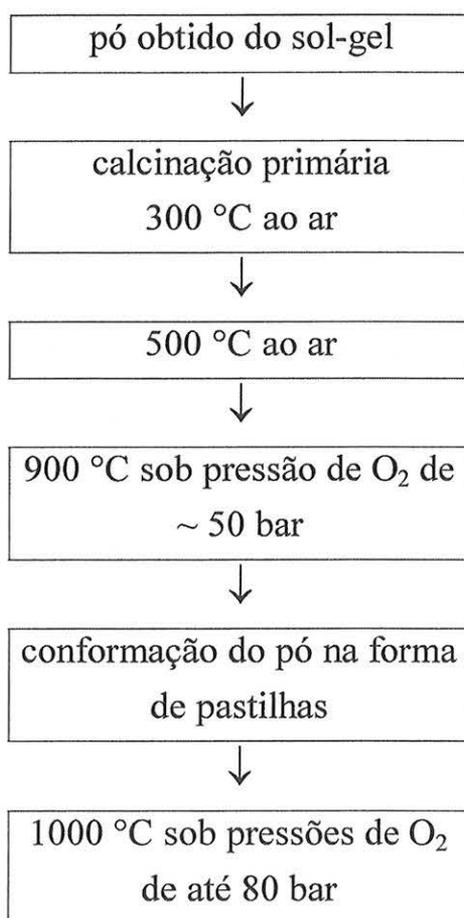
Todas as amostras foram preparadas através do método de precursores sol-gel.^{2,6} Este consiste da mistura estequiométrica dos nitratos de Ni e de R; $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; em uma solução aquosa. À esta solução foram adicionados o ácido cítrico e, em seguida, o etileno glicol, ambos com 50 % em excesso. Esta solução, geralmente de coloração verde, foi levada a um agitador magnético, misturada e aquecida em temperaturas de até $100\text{ }^\circ\text{C}$ por ~ 2 h. Após a formação do gel, o material foi transferido para um cadinho de alumina para uma secagem inicial em placa quente e, depois, o material resultante foi submetido a diversos tratamentos térmicos, como descrito a seguir. Detalhes adicionais e vantagens em relação a outros métodos podem ser encontrados na Ref. 2.5.

2.1.1 Tratamentos térmicos

Os compostos produzidos foram inicialmente tratados termicamente a 300 e a $500\text{ }^\circ\text{C}$, para calcinação primária. Em seguida, eles foram tratados termicamente em forno resistivo tubular Lindberg no intervalo de temperatura $650 \leq T \leq 1000\text{ }^\circ\text{C}$ e sob pressões de O_2 de até 80 bar por intervalos de tempo de ~ 48 h. Este forno é equipado com um controlador/programador de temperatura e um tubo de Inconel 600, este último possibilitando os tratamentos térmicos em altas temperaturas e

pressões de O_2 . O arranjo experimental montado inicialmente para este forno tubular é mostrado na Fig. 2.1.1. Para sua construção utilizou-se um forno tubular Lindberg, um tubo de Inconel 600 e duas flanges de resfriamento. Este sistema é de fácil operação e oferece segurança em tratamentos térmicos envolvendo altas temperaturas e pressões de O_2 , atingindo temperaturas de até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e pressões de $\sim 100\text{ bar}$.

Após os tratamentos térmicos, todas as amostras foram conformadas em prensa isostática, utilizando-se carga entre 5 e 10 ton/cm^2 , na forma de pastilhas com diâmetros de 10 a 15 mm e $\sim 3\text{ mm}$ de espessura. Em seguida, estas pastilhas foram submetidas a outros tratamentos térmicos à temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e sob pressões de até 80 bar de O_2 para as diversas caracterizações físicas. Um exemplo do procedimento realizado para a produção destes compostos é mostrado a seguir:



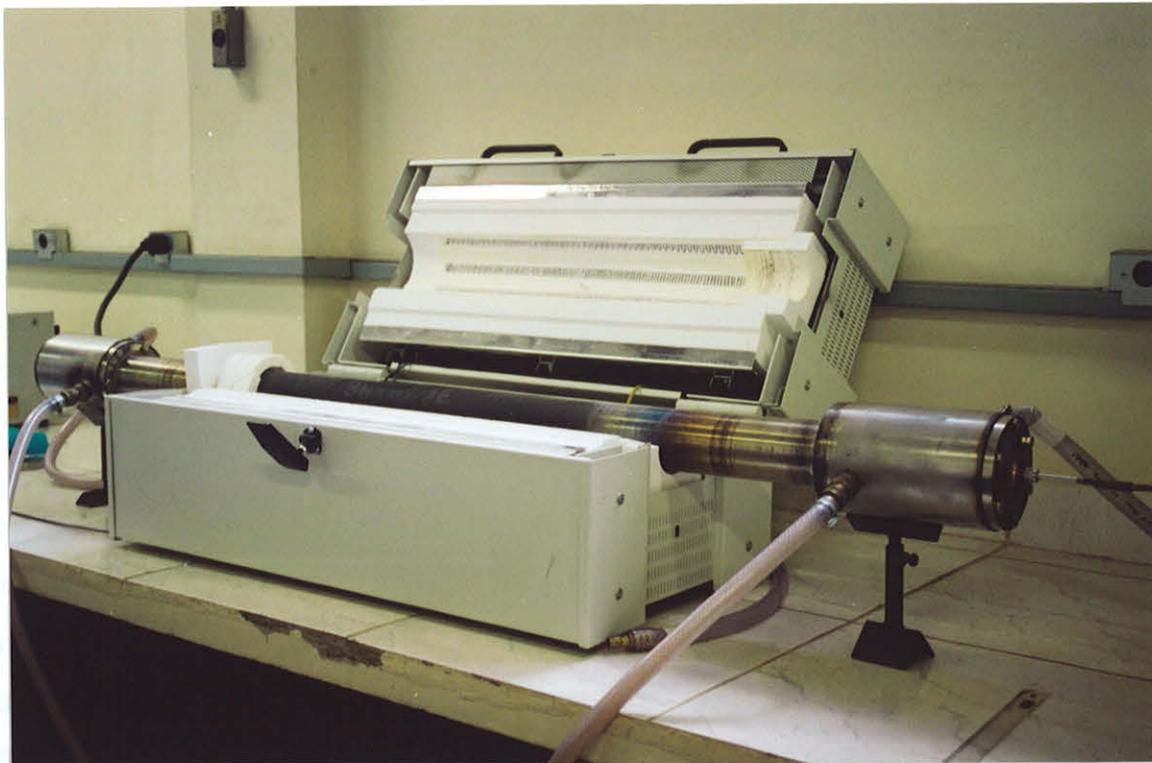


Figura 2.1.1 – Fotos do arranjo experimental montado para o tubo utilizado no forno para tratamentos térmicos sob pressão de O_2 .

2.2 Caracterização por difração de raios-X

Após cada tratamento térmico todas as amostras produzidas foram caracterizadas por difração de raios-X. Estas caracterizações foram realizadas em dois equipamentos:

(i) Difratômetro Bruker-AXS modelo D8 Advance (Projeto FAPESP no. 96/09604-9) pertencente ao laboratório de materiais GCE do IPEN;

(ii) Difratômetro Rigaku pertencente ao laboratório de Cristalografia, IF-USP.

A radiação utilizada foi a do $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de ondas $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ e $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$. As medidas foram feitas no intervalo angular de $20 \leq 2\theta \leq 100^\circ$, com passo angular de $0,02^\circ$ e $0,05^\circ$ e com tempos de exposição de até 10 s. É importante ressaltar que todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente ($T \sim 300 \text{ K}$). Nestas condições, foi utilizado o MgO como padrão interno para possíveis correções nas reflexões de Bragg presentes nos diagramas de raios-X.

A identificação das fases cristalográficas presentes nos difratogramas obtidos foi feita através da comparação dos diagramas de raios-X obtidos a temperatura ambiente com padrões dos óxidos de terras-raras, NiO e das fases RNiO_3 ; R = Nd, Sm, Eu; descritos na literatura.^{2,7} Além disso, os dados obtidos nas medidas de difração de raios-X foram analisados através de refinamento Rietveld.^{2,8} Este método é descrito em detalhes a seguir.

2.2.1 Refinamento da estrutura cristalina através do método Rietveld

No início dos anos 60 houve uma grande preocupação em desenvolver um método no sentido de obter informações mais detalhadas acerca das estruturas cristalinas a partir de padrões de difração, ou seja, refinar sistematicamente a estrutura. Em 1969, H. M. Rietveld foi o primeiro a desenvolver procedimentos computacionais de maneira a obter maior número de informações contidas em dados de difração de nêutrons, que hoje em dia é conhecido como o método de Rietveld. A partir destes

procedimentos foram desenvolvidas versões de programas de computador para refinamentos de estruturas cristalinas. Uma das mais conhecidas foi a desenvolvida para dados de difração de raios-X ou nêutrons feita por Young *et al.*^{2,9}, que foi denominada DBWS. Este programa vem sofrendo implementações até os dias atuais e uma das versões mais recentes é a DBWS-9807A^{2,10} atualizada pelo Dr. C. O. Paiva-Santos (UNESP – Araraquara). Paralelamente a isto, um outro programa de refinamento foi desenvolvido por J. Rodríguez-Carvajal e é denominado de Fullprof.^{2,11} Este, de maneira análoga, originou-se de uma versão DBWS3.2s. Entretanto, ao longo dos anos foram feitas uma série de implementações e hoje possui alguns recursos a mais como, por exemplo, modelos de anisotropia cristalográfica, ajustes de estruturas magnéticas e refinamentos de monocristais.

O método Rietveld utiliza a técnica de mínimos quadrados para ajustar o perfil de um diagrama de raios-X. Ele é baseado no refinamento simultâneo da estrutura cristalina, difração de efeitos óticos, fatores instrumentais e parâmetros estruturais (posições atômicas, parâmetros de rede, etc). O ajuste é feito até que seja obtida a menor diferença entre o difratograma obtido experimentalmente e o calculado, que pode ser inferido a partir dos índices de concordância fornecidos pelo programa. Para um melhor entendimento estes índices são definidos como: R_{wp} , R_{Bragg} e R_{esp} , que são definidos como:

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i (y_{io})^2} \right\}^{1/2}, \quad (2.1)$$

$$R_{Bragg} = 100 \left\{ \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}} \right\} \quad (2.2)$$

e

$$R_{esp} = 100 \left\{ \frac{(N - P + C)}{\sum w_i (y_{io})^2} \right\}^{1/2}, \quad (2.3)$$

onde y_{io} é a intensidade observada, y_{ic} é a intensidade calculada, w_i é a fração ponderada das intensidades, N é o número total de pontos experimentais, P é o número de parâmetros ajustados e C é o número de vínculos. Os valores destes índices são fornecidos pelo programa ao final de cada refinamento. Em geral, o programa é executado até o valor da

razão S [$S = R_{wp} / R_{esp}$] estar compreendido entre 1 e 1,5. Uma outra maneira de inferir acerca da qualidade do refinamento é através do índice R_{Bragg} , que para um bom ajuste fornece valores da ordem de 3.

Neste trabalho foram utilizados os programas para microcomputador DBWS-9807A e Fullprof. Para a execução destes programas foi necessário usar uma série de parâmetros iniciais característicos da medida e do material que está sendo analisado. Os parâmetros fixos utilizados são: ângulo inicial e final da medida, valores de 2θ e intensidades obtidas experimentalmente, número de fases cristalinas, grupo espacial e o tipo de função que ajusta a forma dos picos, que no caso utilizou-se a pseudo-Vogt. Outros parâmetros iniciais são aqueles que serão ajustados, isto é, os valores iniciais dos parâmetros de rede a , b e c , e os valores iniciais para as posições atômicas x , y e z , que em geral são listados na literatura (veja Tab. 2.2.1).^{2,4,2,12,2,13} Para as soluções sólidas os parâmetros iniciais foram estimados a partir da média ponderada dos dados listados nesta tabela. Um exemplo destes dados e daqueles obtidos nos refinamentos para o composto $Nd_{0,5}Sm_{0,5}NiO_3$ ou $(NdNiO_3)_{1/2}(SmNiO_3)_{1/2}$ são mostrados na mesma tabela.

A partir dos parâmetros iniciais foram realizados vários refinamentos para calcular o perfil do diagrama teórico. Um exemplo da tabela de dados utilizada neste refinamento é mostrado na pág. 36. Esta mostra os valores dos parâmetros de rede, posições atômicas e os parâmetros do equipamento que foram ajustados. Um outro procedimento a ser destacado aqui é que existe uma sequência de passos para a realização dos refinamentos e que é indicada através dos índices logo abaixo de cada parâmetro ajustado. Por exemplo, o índice 11,0 indica o primeiro parâmetro ajustado, no caso o fator de escala ("scale"), com o peso de 1,0 e assim por diante.

Os refinamentos foram feitos nos diagramas de raios-X medidos no intervalo de 2θ de 20 a 100°, com passo angular de 0,02° e tempo de exposição de 10 s. Nas primeiras análises utilizou-se o MgO como padrão interno para possíveis correções nas reflexões de Bragg presentes nos diagramas de raios-X. Os resultados obtidos permitiram a obtenção de reflexões com pelo menos 10 pontos experimentais acima da largura a meia

altura. Esta é uma das condições necessárias para a realização de um bom refinamento Rietveld.

Composto	NdNiO ₃ *	SmNiO ₃ ⁺	EuNiO ₃ [°]	Nd _{0,5} Sm _{0,5} NiO ₃ (1)	Nd _{0,5} Sm _{0,5} NiO ₃ (2)
<i>a</i> (Å)	5,3891(3)	5,3283(1)	5,2938(1)	5,3587	5,3603
<i>b</i> (Å)	5,3816(2)	5,4374(1)	5,4560(1)	5,4095	5,4012
<i>c</i> (Å)	7,6101(3)	7,5675(1)	7,5359(2)	7,5888	7,5894
V (Å ³)	220,71	219,25	217,66	219,98	219,73
<i>x</i>	0,9941(8)	0,9894(2)	0,9861(2)	0,9917	0,9928
R <i>y</i>	0,0343(3)	0,0514(1)	0,0569(1)	0,0428	0,0445
<i>z</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>x</i>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ni <i>y</i>	0	0	0	0	0
<i>z</i>	0	0	0	0	0
<i>x</i>	0,070(1)	0,0951(16)	0,0913(18)	0,0825	0,08103
O(1) <i>y</i>	0,4921(7)	0,4813(13)	0,4828(15)	0,4867	0,4913
<i>z</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>x</i>	0,7150(6)	0,7119(12)	0,7101(16)	0,7134	0,7092
O(2) <i>y</i>	0,2842(6)	0,2890(12)	0,2901(15)	0,2866	0,2817
<i>z</i>	0,0378(4)	0,0426(8)	0,0422(10)	0,0402	0,0388
$\langle d_{Ni-O} \rangle$ (Å)	1,942(3)	1,955(6)	1,949(6)	1,948	1,9459
$\langle d_{R-O} \rangle$ (Å)	2,615(2)	2,719(8)	2,459(8)	2,667	2,4521
θ (°)	157,1(6)	154,2(4)	152,3(9)	155,6	155,051

* - Dados listados na Ref. 2.12;

+ - Dados listados na Ref. 2.4;

° - Dados listados na Ref. 2.13

Tabela 2.2.1 – Valores dos parâmetros de rede *a*, *b* e *c*, posições atômicas, distância média entre as ligações Ni-O, R-O e dos ângulos Ni-O-Ni θ listados na literatura para os compostos RNiO₃ (R = Nd, Sm, Eu) e Nd_{0,5}Sm_{0,5}NiO₃ onde: (1) dados estimados da literatura e (2) dados obtidos do refinamento feito neste trabalho.

```

COMM Nd(1-x)Eu(x)NiO3 (x = 0.15)                22.05.01
! Files => DAT-file: FPNDEU15, PCR-file: FPNDEU15
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0  5  1  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
!
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  1  1  1  0  0  1  3  0  1  1  1  1  0  1
!
! lambda1 Lambda2      Ratio      Bkpos      Wdt      Cthm      muR      AsyLim      Rpolarz ->Patt# 1
1.540500 1.544300  0.5580  90.000 15.5000  0.0000  0.0000  70.00  0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl      Thmin      Step      Thmax      PSD      Sent0
  2  0.01  0.80  0.80  0.80  0.80      20.0000      0.0200      100.0000  0.000  0.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
      29.50      30.40
!
!
      28      !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.02519 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
  879.44 42.844 526.19 911.09 105.45 -130.02
      31.000 41.000 51.000 61.000 71.000 81.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 3.62
!-----
Name: NdSmNiO3
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  5  0  0  2.0 0.0 0.0 0  0  0  0  0  0  0.00  0  5  0
!
P b n m      <--Space group symbol
!Atom Typ      X      Y      Z      Biso      Occ      In Fin N_t Spc /Codes
Nd ND      0.99410 0.03767 0.25000 1.74066 0.42500 0  0  0  0
      121.00 131.00 0.00 221.00 0.00
Eu EU      0.99410 0.03767 0.25000 1.74066 0.07500 0  0  0  0
      121.00 131.00 0.00 221.00 0.00
Ni NI      0.50000 0.00000 0.00000 1.37803 0.50000 0  0  0  0
      0.00 0.00 0.00 231.00 0.00
O1 O      0.06709 0.49571 0.25000 4.33352 0.50000 0  0  0  0
      141.00 151.00 0.00 241.00 0.00
O2 O      0.73091 0.29492 0.03895 2.38298 1.00000 0  0  0  0
      161.00 171.00 181.00 251.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shap1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.60061E-03 0.6492 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
      11.00000 211.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.09791 -0.03818 0.02160 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
261.00 271.00 281.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma
5.379444 5.385704 7.602573 90.000000 90.000000 90.000000
91.00000 101.00000 111.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 -0.03469 0.01061 0.00000 0.00000
0.00 0.00 191.00 201.00 0.00 0.00

```

Tabela 2.2.2 – Exemplo típico do arquivo criado para a realização do refinamento Rietveld. A introdução dos índices abaixo dos parâmetros a serem ajustados revelam a ordem sequencial com que eles foram refinados.

Os ajustes realizados nos diagramas de raios-X dos compostos $Nd_{1-x}R_xNiO_3$; $R = Sm, Eu$; permitiram a obtenção dos valores dos parâmetros

de rede a , b e c , e as posições atômicas dos átomos terra-rara $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x$ e $\text{O}(1)$ no sítio $4c$ e do $\text{O}(2)$ no sítio geral $8d$. A partir destes resultados as distâncias entre as ligações $(\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x)\text{-O}$, Ni-O e também os ângulos de ligação Ni-O-Ni e O-Ni-O foram calculados através do programa de microcomputador POWERCELL. De maneira geral, uma comparação entre os resultados obtidos através do DBWS e do Fullprof para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ revelou que o último forneceu valores dos parâmetros de rede a , b e c e dos demais parâmetros iniciais mais próximos daqueles listados na literatura (valores listados na Tab. 2.2.1). Por isso, neste trabalho serão apresentados apenas os parâmetros estruturais encontrados a partir do programa Fullprof. É importante ressaltar que isto não significa que este seja melhor do que o DBWS. Acredita-se que este programa possa fornecer resultados semelhantes, mas para isso seria necessário desenvolver um estudo mais aprofundado dos procedimentos utilizados durante o refinamento. Sendo assim, os dados de difração de raios-X das amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ também foram refinados utilizando-se o programa Fullprof.

2.3 Caracterização através de difração de nêutrons

Para ampliar os estudos acerca da estrutura cristalina dos compostos RNiO_3 , amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$; $x = 0$; 0,30 e 0,35; foram caracterizadas através de difração de nêutrons DRN como função da temperatura. As caracterizações foram realizadas através de uma colaboração com o Dr. Javier Campo Ruiz, do ILL, Grenoble, França. Para isso foi utilizado o difratômetro D20 de média resolução e alto fluxo pertencente ao Instituto Max Von Laue - Paul Langevin, Grenoble, França. O equipamento possui um detetor PSD (position-sensitive detector) com uma grande área curvada (veja Fig. 2.3.1).

Além disso, a região do porta amostra deste sistema pode ser adaptada para medidas de DRN como função da temperatura (câmaras de alta e baixa temperatura), da pressão e de campos magnéticos. No caso, as amostras foram medidas utilizando o comprimento de onda $\lambda = 1,2913 \text{ \AA}$,

no intervalo angular $1 \leq 2\theta \leq 155^\circ$ e como função da temperatura no intervalo compreendido entre 50 e 325 K. A aquisição de dados foi feita em intervalos de tempos longos e com alta estatística devido ao fato dos íons Eu^{3+} serem muito absorventes aos nêutrons.

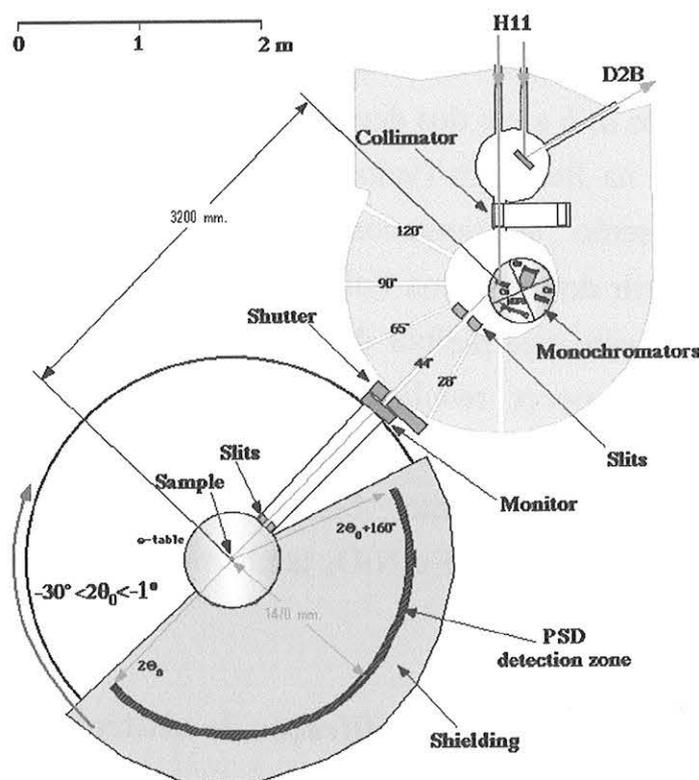


Figura 2.3.1 - Arranjo experimental do equipamento D20 utilizado para as medidas de difração de nêutrons nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$.

Os dados foram analisados através do método Rietveld utilizando um recurso de refinamento sequencial do programa Fullprof. Este inicia-se a partir de uma tabela de dados com os parâmetros estruturais iniciais, semelhante àquela descrita na seção anterior (veja pagina 36) e, de forma sequencial, segue refinando os diagramas tomados em temperaturas diferentes e crescentes. Os refinamentos sequenciados foram feitos para cada medida de DRN tomadas em diferentes temperaturas para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$. Os principais resultados serão mostrados nas próximas seções.

2.4 Caracterização das propriedades de transporte

As amostras produzidas neste trabalho apresentam propriedades de transporte de interesse. A característica mais interessante que pode ser destacada é a transição de fase do tipo metal-isolante MI. Esta pode ser observada através de medidas de resistividade elétrica e de transporte térmico (condutividade térmica e coeficiente Seebeck). Para um melhor entendimento destas caracterizações, as mesmas são descritas em detalhes a seguir.

2.4.1 Medidas de resistividade elétrica

Todas as amostras produzidas neste trabalho foram caracterizadas por medidas de resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ utilizando-se o método de quatro pontas dc. Para isto, as pastilhas, previamente descritas, foram cortadas em paralelepípedos regulares de $\sim 2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$, nos quais foram afixados paralelamente quatro fios de cobre, utilizando-se para isto tinta de prata. A curagem da tinta foi feita em $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ao ar por poucos minutos.

Para a realização das medidas, as amostras foram acopladas a um arranjo experimental montado no laboratório. Este arranjo é composto de um “dewar” de aço inox, onde a amostra é inserida juntamente com um termômetro de platina. Duas fontes de corrente Keithley, um nanovoltímetro e um multímetro digital são utilizados na montagem externa. A este aparato foi montado um sistema de aquisição de dados através de um microcomputador com interface GPIB, que registra as tensões referentes à amostra e ao termômetro com a variação da temperatura.

Nas medidas realizadas nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$; correntes de excitação dc com magnitude $1 \leq I_{ex} \leq 10 \text{ mA}$ na amostra e de 1 mA no termômetro foram usadas e a temperatura foi variada no intervalo de $77 \leq T \leq 450 \text{ K}$.

A partir destes dados obtém-se a variação da resistência elétrica $R(T)$ das amostras como função da temperatura usando a lei de Ohm

$$V(T) = R(T)I \quad , \quad R(T) = V(T)/I. \quad (2.4)$$

Conhecida a geometria das amostras, a resistividade elétrica $\rho(T)$ é determinada através da relação:

$$\rho(T) = R(T)A/l \quad (2.5)$$

onde A é a seção transversal da amostra sujeita a corrente de excitação I e l o comprimento da amostra de onde extrai-se a diferença de potencial. Analogamente, determina-se a temperatura do termômetro através de um ajuste realizado para valores de $R(T)$ na temperatura do N_2 , do gelo e na temperatura ambiente.

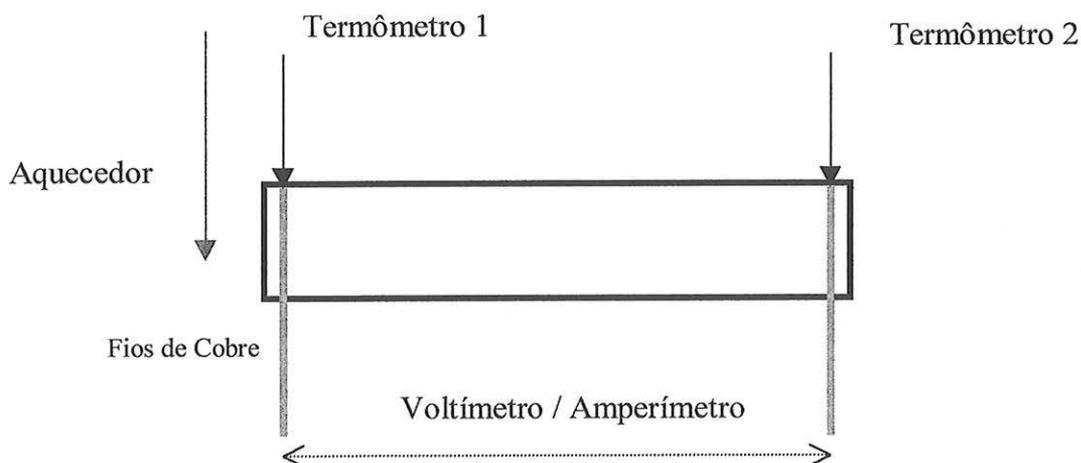
2.4.2 Medidas de transporte térmico

As caracterizações através de transporte térmico são interessantes pois permitem obter uma série de informações sobre os compostos de $RNiO_3$; $R =$ terra-rara. A primeira delas é a obtenção dos valores da temperatura de transição metal-isolante MI, de forma a verificar se estão em concordância com os resultados de transporte elétrico. Elas também possibilitam estudar a natureza, a densidade e o comportamento dos portadores envolvidos no transporte térmico dos compostos. Por último, pode-se verificar também a ordem desta transição MI através da possível histerese térmica observada nas curvas obtidas nos processos de aquecimento e resfriamento. Desta forma, pode-se obter informações importantes acerca dos mecanismos envolvidos na transição metal-isolante via esse tipo de medida.

As caracterizações de transporte térmico foram feitas nas amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0,5$; através de medidas simultâneas de resistividade elétrica $\rho(T)$, efeito Seebeck $S(T)$ e condutividade térmica $\kappa(T)$. Para isso, as amostras foram cortadas na forma de paralelepípedo com tamanho de

aproximadamente $8 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$, sendo que nestas foram colados dois fios de cobre com diâmetro de $\sim 0,1 \text{ mm}$, utilizando epóxi de prata.

As medidas foram feitas usando uma opção de transporte térmico do sistema de medidas das propriedades físicas (PPMS), recentemente desenvolvida pela companhia Quantum Design, San Diego, CA, EUA. Os dados foram obtidos usando uma técnica de “square-wave dynamic heat pulse” com a colaboração do Dr. Neil Dilley, na própria Quantum Design (San Diego, EUA). Este sistema é composto de um conjunto de voltímetros, fontes de corrente ac, 2 termômetros e um aquecedor. Os dois primeiros são usados nas medidas da variação da resistência da amostra e da voltagem dos termômetros 1 e 2. A aplicação de um gradiente de temperatura na amostra é detectado pelos termômetros colocados próximos a amostra, como mostrado a seguir:



Sabendo-se a geometria das amostras e a corrente de excitação aplicada determina-se a resistividade elétrica $\rho(T)$ das mesmas. A resposta térmica a pulsos de calor aplicados pelo aquecedor, medida pelos dois termômetros, e a variação da voltagem são medidas. A partir destas determina-se a condutividade térmica $\kappa(T)$ e o coeficiente Seebeck $S(T)$. Desta forma, efetuou-se as medidas simultâneas de $\rho(T)$, $S(T)$ e $\kappa(T)$. As curvas foram obtidas no intervalo de temperatura de $2 \leq T \leq 350 \text{ K}$, durante os processos de aquecimento e resfriamento das amostras analisadas.

2.5 Medidas de calorimetria diferencial

As caracterizações de calorimetria diferencial foram feitas nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$, $0 \leq x \leq 1$. Estas foram realizadas pela equipe da Netzsch do Brasil. O equipamento utilizado foi o *DSC 204 Phoenix* da Netzsch. As medidas foram feitas com amostras na forma de pó, com cerca de 20 mg, acondicionadas em cadinhos de alumínio com tampas furadas. Utilizou-se nesses experimentos taxas de aquecimento e resfriamento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, no intervalo de temperatura de 100 a 500 K.

As caracterizações através do *DSC* permitiram a verificação das temperaturas de transição de fase MI, a observação da presença de histerese térmica nas medidas feitas durante os processos de aquecimento das amostras e resfriamento e, também, para estimativas de grandezas calorimétricas associadas a essa transição.

2.6 Medidas de magnetização

As medidas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ para os compostos RNiO_3 ; $\text{R} = \text{Pr}$ e Nd ; apresentadas na literatura revelam o aparecimento de um súbito decréscimo, que é acompanhado de um aumento de $\chi(T)$, próximo a T_{MI} . Tal alteração em $\chi(T)$ foi interpretada como sendo devido ao ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Ni^{3+} , que para os compostos com Nd e Pr ocorre em temperaturas $T_N \sim T_{MI}$.^{2,3} Entretanto, a magnitude do aumento é da ordem de 1×10^{-4} emu/mol Oe para a amostra de NdNiO_3 , sendo, em outros compostos dessa família, praticamente inexistente. Por isso, para observar de forma detalhada o comportamento do ordenamento magnético dos octaédros de NiO_6 nestas amostras, é necessário a subtração da contribuição magnética dos íons terra-raras nesses compostos. Uma das maneiras de se fazer esta subtração é obter $\chi(T)$ em compostos com estruturas cristalinas com simetria similares, porém sem ordenamento magnético do metal de transição. Dois bons exemplos que vem sendo utilizados na literatura são os compostos RAlO_3 e RScO_3 ; $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu .^{2,15,2,16}

A partir das curvas obtidas dessa subtração pretende-se ampliar os conhecimentos acerca do ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} ao longo das séries de amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}$ e Eu ; $0 \leq x \leq 1$. Para isso, esses compostos foram caracterizados através de medidas de magnetização como função da temperatura. Foi utilizado para isso o sistema de medidas magnéticas SQUID, modelo XL-200 da Quantum Design, com campo magnético externo variando de 1 e 10 kOe e no intervalo de temperatura de 5 a 350 K. Estas medidas foram realizadas no Instituto de Física-USP e durante um estágio na University of California, San Diego, CA, EUA.

A partir destes resultados obteve-se os valores da susceptibilidade magnética das amostras usando a seguinte relação:

$$\chi(T) = \frac{M(T)mm}{Hm}, \quad (2.6)$$

onde mm é a massa molecular do composto e m é a massa do material medido.

O principal objetivo destas medidas foi o de separar as contribuições magnéticas da sub-rede do Ni^{3+} e do R^{3+} nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$. O ordenamento da sub-rede do Ni^{3+} ocorre nas temperaturas de ~ 198 , 225 e 205 K para os compostos NdNiO_3 , SmNiO_3 e EuNiO_3 , respectivamente.^{2,18} Entretanto, para a observação da evolução do ordenamento da sub-rede do Ni^{3+} ao longo destas séries são necessárias subtrações da contribuição magnética dos íons Nd^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} . Para isso, foi preparada uma série de compostos padrões que não apresentam ordem magnética do tipo RMO_3 ; $\text{R} = \text{Nd}$, Sm e Eu ; $\text{M} = \text{Al}$ e Sc . A produção e caracterização destes compostos são discutidas abaixo.

Acerca destas correções, foi considerada a susceptibilidade magnética medida $\chi_{medida}(T)$ dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ como sendo a soma de algumas susceptibilidades magnéticas, ou seja:

$$\chi_{medida}(T) = (1-x)\chi_{\text{Nd}^{3+}}(T) + x\chi_{\text{R}^{3+}}(T) + \chi_{\text{Ni}^{3+}}(T) \quad (2.7)$$

onde x é a porcentagem da substituição e os valores de $\chi_{Nd^{3+}}(T)$ e $\chi_{R^{3+}}(T)$; $R = Sm$ e Eu ; foram obtidos através das medidas de magnetização dos compostos padrões.

A contribuição magnética dos íons $(Nd_{1-x}R_x)^{3+}$ foi subtraída através de ajustes lineares feitos na região de temperatura $T > 200$ K para os compostos $RAIO_3$, $R = Nd, Sm$ e Eu . A partir destes fez-se as subtrações da contribuição magnética proveniente dos íons terra-raras nas amostras de $Nd_{1-x}R_xNiO_3$. Os ajustes obtidos e os principais resultados gerados nesses ajustes serão discutidos nas próximas seções.

2.7 - Preparação dos compostos padrões: $RAIO_3$ e $RScO_3$

Os compostos de $RAIO_3$; $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$; foram preparados através do método convencional de mistura de óxidos que envolve a mistura estequiométrica dos óxidos simples de R_2O_3 e Al_2O_3 . Estes foram pesados e misturados manualmente em almofariz de ágata. Este procedimento foi feito até obter-se misturas bem homogêneas. Eles foram, então, moídos em moinho de bolas, do tipo "ball-mill", por ~ 1 h. Os pós foram tratados termicamente no intervalo de temperatura de 750 a 1300 °C, fazendo-se moagens intermediárias no "ball-mill". Os compostos resultantes foram caracterizados através de difração de raios-X e medidas de magnetização como função da temperatura. Estas medidas foram feitas de maneira análoga à descrita para os compostos da série $Nd_{1-x}R_xNiO_3$.

Os compostos de $RScO_3$; $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$; foram preparados e caracterizados de maneira análoga no laboratório do Prof. Brian Maple, na Universidade da Califórnia, San Diego, CA, EUA. As amostras foram tratadas termicamente em temperaturas $750 \leq T \leq 1600$ °C, utilizando-se moagens intermediárias de 30 min. Estes compostos também foram caracterizados através de difração de raios-X e medidas de magnetização, ambas realizadas em San Diego.

2.8 Referências

- 2.1 G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard e P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **3**, 358 (1971).
- 2.2 Veja, por exemplo: J. G. Bednorz e K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986); R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz e K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- 2.3 M. L. Medarde, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).
- 2.4 P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang, T. C. Huang e R. L. Siemens, *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991).
- 2.5 M. T. Escote, A. M. da Silva, J. R. Matos e R. F. Jardim, *J. Solid State Chem.* **151**, 298 (2000); M. T. Escote, dissertação de Mestrado, IFUSP concluída em 12/1997.
- 2.6 Veja, por exemplo: R. F. Jardim, L. Ben-Dor e M. B. Maple, *J. Alloys Compounds* **199**, 105 (1993); P. A. Suzuki e R. F. Jardim, *Physica C* **267**, 153 (1996).
- 2.7 Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1995): NiO, Nd O , Sm O , Eu O , MgO.
- 2.8 Veja, por exemplo: “The Rietveld Method”, R. A. Young, International Union of Crystallography – Oxford University Press (1996).
- 2.9 R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss e C. O. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.* **28**, 366 (1995).
- 2.10 R. A. Young, A. C. Larson e C. O. Paiva-Santos, Curso “O método de Rietveld - 2000” - Araraquara, São Paulo.
- 2.11 J. Rodríguez-Carvajal, *CPD Newsletters* **20**, 35 (1998).
- 2.12 J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre e J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992).
- 2.13 J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope e I. Rasines, *J. Solid State Chem.* **120**, 170 (1995).
- 2.14 M. O’Keeffe, *Struc. Bonding* **71**, 162 (1989); N. E. Brese e M. O’Keeffe, *Acta Cryst.* **B47**, 192 (1991); “Struct. Bonding in

Crystals”, I. D. Brown editado por M. O’Keeffe e A . Nevrotsky (Academic, NY – 1981).

- 2.15 J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, P. W. Klamut e Z. Bukowski, Phys. Rev. Lett. **84**, 526 (2000).
- 2.16 J. Pérez-Cacho, J. Blasco, J. García, M. Castro e J. Stankiewicz, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 405 (1999).

CAPÍTULO 3

Resultados e discussões

Os resultados obtidos das caracterizações realizadas nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ e RMO_3 ; $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}$; são mostrados e discutidos a seguir. Para um melhor entendimento do texto, inicialmente serão apresentadas as caracterizações realizadas nos compostos RMO_3 . Em seguida, serão mostrados os resultados de difração de raios-X, das propriedades de transporte, calorimetria diferencial e magnetização obtidos para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$.

3.1 Compostos padrões: RAlO_3 e RScO_3

As caracterizações através de medidas magnéticas em compostos do tipo RNiO_3 revelam contribuições magnéticas provenientes da sub-rede da R^{3+} e da sub-rede do Ni^{3+} , isto é, dos octaédros de NiO_6 . No estudo em questão, pretende-se investigar o comportamento da sub-rede do Ni^{3+} nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$. Para isso, é necessário subtrair a contribuição magnética dos íons R^{3+} nestas amostras. Um dos procedimentos utilizados na literatura é a subtração através de medidas de magnetização realizadas em compostos isomórficos de RMO_3 , onde $\text{M} = \text{metal de transição não-magnético}$.^{3.1,3.2} Dois bons exemplos que vem sendo utilizados são os compostos RMO_3 ; $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}$.^{3.3} A escolha desses compostos foi feita baseada em três motivos:

- (a) Nos compostos RMO_3 apenas a sub-rede do R^{3+} contribui magneticamente, uma vez que tanto o Al^{3+} como o Sc^{3+} podem ser considerados íons não-magnéticos;
- (b) A maioria destes compostos apresenta estrutura cristalina do tipo perovskita distorcida ortorrômbicamente, grupo espacial Pbnm . Isto pode permitir também a subtração de possíveis contribuições

magnéticas provenientes do campo elétrico cristalino destes compostos;^{3.3}

- (c) Dados recentes da literatura revelam resultados interessantes a partir da utilização destes compostos para a subtração da contribuição magnética dos íons terra-rara.^{3.1,3.2}

Sendo assim, uma série de compostos do tipo RMO_3 , onde $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}$; foi produzida. Para uma melhor compreensão desta seção, serão inicialmente discutidos os resultados obtidos para os compostos de RAlO_3 . Em seguida, serão apresentados os referentes aos compostos RScO_3 .

3.1.1 Compostos RAlO_3

Os compostos RAlO_3 ; $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; foram caracterizados através de difração de raios-X e medidas de magnetização $M(T)$ como função da temperatura. Resultados da primeira caracterização podem ser vistos na Fig. 3.1.1, que mostra os diagramas de difração de raios-X obtidos para os compostos: (a) NdAlO_3 , (b) SmAlO_3 e (c) EuAlO_3 . Estes resultados revelaram que todas as amostras apresentaram fase única e elevado grau de cristalinidade. As reflexões foram indexadas através da comparação com as fichas padrões do JCPDS (1995).^{3.4}

Um ponto importante a ser observado nesses diagramas é que as reflexões parecem deslocar-se para ângulos maiores com a diminuição do raio iônico do íon terra-rara ($\text{Nd} \rightarrow \text{Eu}$). Isto pode ser visto mais claramente no detalhe desta figura, que mostra um deslocamento evidente da reflexão que ocorre na posição angular $2\theta \sim 33,6^\circ$ para ângulos maiores. Esta reflexão pertence aos planos (110)/(104) da amostra de NdAlO_3 e (020)/(200) das amostras de SmAlO_3 e EuAlO_3 . Além disso, verifica-se o desdobramento de várias reflexões e o surgimento de pequenos picos, como, por exemplo, aquele que ocorre em $2\theta \sim 26^\circ$. Isto é um indicativo de que, com a introdução de íons com raios iônicos menores nos compostos RAlO_3 , ocorre uma alteração da simetria do composto. De fato, uma

comparação das fichas padrões JCPDS revela que os compostos de NdAlO_3 apresentam estrutura romboédrica, enquanto que, para $R = \text{Sm}$ e Eu , que são elementos com raios iônicos menores do que o Nd , a estrutura cristalina experimenta uma transição para a simetria ortorrômbica, grupo espacial Pbnm . Esses resultados estão de acordo aqueles obtidos por Geller *et al.*^{3.3}, onde foi observada uma estrutura romboédrica para NdAlO_3 e ortorrômbica para o SmAlO_3 .

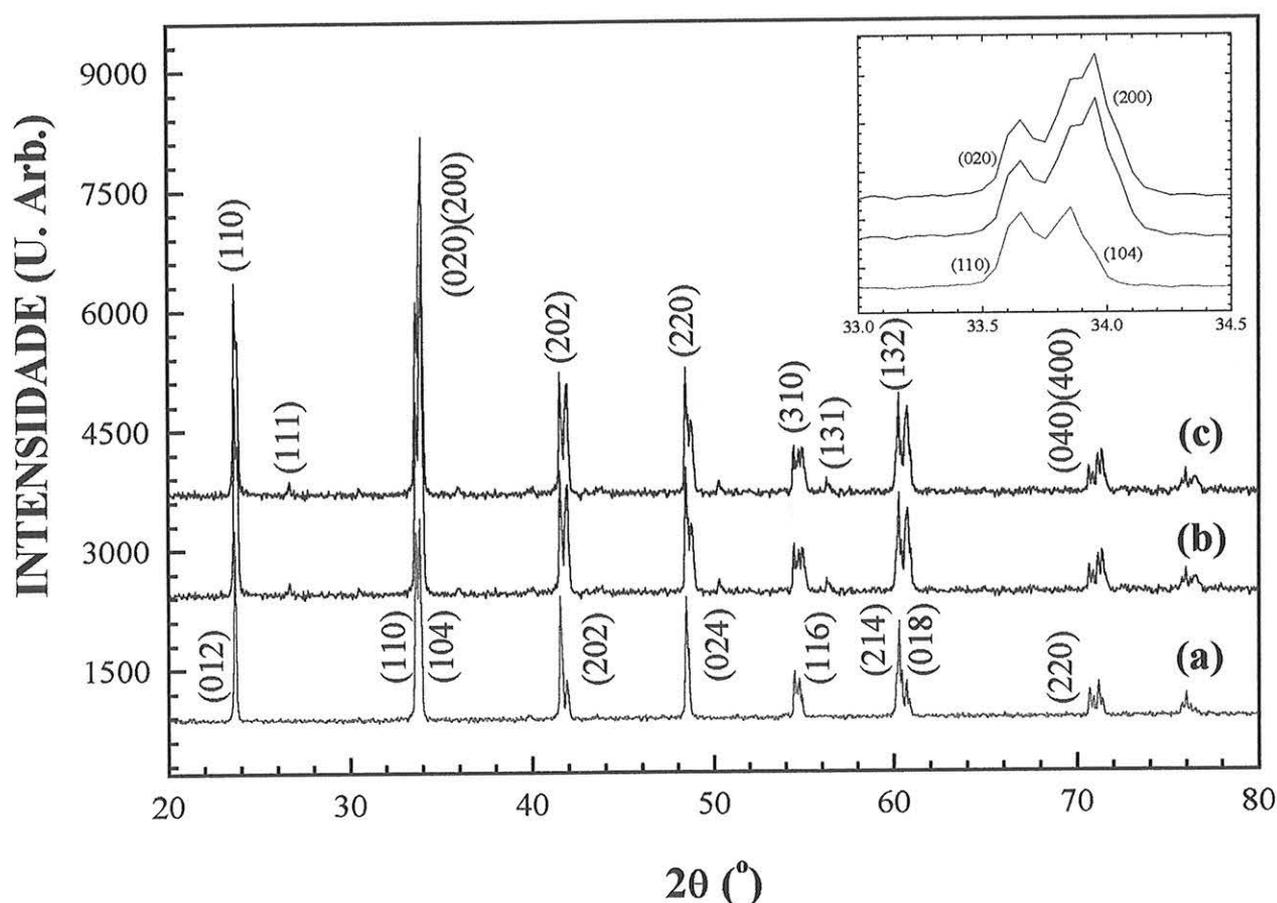


Figura 3.1.1 – Diagramas de raios-X dos compostos de RAlO_3 onde: (a) $R = \text{Nd}$; (b) $R = \text{Sm}$ e (c) $R = \text{Eu}$.

Os picos de difração dos difratogramas de raios-X dos compostos RAlO_3 foram indexados e em seguida os parâmetros de rede a , b e c foram obtidos. Os resultados desses cálculos são listados na Tabela 3.1.1. Nesta tabela pode-se verificar que os valores dos parâmetros de rede a , b e c

calculados para os compostos RAlO_3 são muito próximos àqueles listados na literatura.^{3,4} No caso particular do composto SmAlO_3 , verificou-se a presença de reflexões pertencentes à fase ortorrômbica, grupo espacial Pbnm , e também uma fase hexagonal de mesma estequiometria. Isto indica a ocorrência de uma mistura dessas duas fases cristalinas no composto analisado.

As medidas de magnetização como função da temperatura foram feitas utilizando-se campos externos de $H = 1$ e 10 kOe. A partir destes resultados foram calculadas as susceptibilidades magnéticas $\chi(T)$, como descrito no capítulo anterior. De uma maneira geral, os compostos de RAlO_3 ; $R = \text{Nd}, \text{Sm}$; apresentaram um comportamento paramagnético, como pode ser verificado na curva obtida para o composto NdAlO_3 e mostrada na Fig. 3.1.2(a). Entretanto, uma comparação entre esta curva e aquela obtida para o composto de EuAlO_3 revela um comportamento diferente. Isto pode ser atribuído a uma maior contribuição do campo elétrico cristalino no composto com $R = \text{Eu}$. Uma comparação que pode ser feita é através de uma curva calculada teoricamente para o íon Eu^{3+} . De acordo com estudo realizado por A. Frank^{3,5}, a contribuição teórica do íon Eu^{3+} pode ser calculada por meio do modelo de Van Vleck. Neste modelo a expressão para a susceptibilidade do Eu^{3+} pode ser expressa como:

$$\chi_{\text{Eu}^{3+}}(T) = \chi_{\text{Núcleo}}(T) + \chi_{\text{VV}}^{\text{Eu}^{3+}}(T), \quad (3.1)$$

onde $\chi_{\text{núcleo}}(T)$, para as perovskitas, é da ordem de -68×10^{-6} emu/mol e o $\chi_{\text{VV}}^{\text{Eu}^{3+}}(T)$ corresponde a susceptibilidade de Van Vleck para os íons paramagnéticos de Eu. Segundo a Ref. 3.5 a completa descrição do comportamento paramagnético deste íon é dada por:

$$\chi_{\text{VV}}^{\text{Eu}^{3+}}(T) = \frac{0,1241 \left[24 + (13,5y - 5)e^{-y} + (67,5y - 2,5)e^{-3y} + (189y - 3,5)e^{-6y} + \dots \right]}{yT \left[1 + 3e^{-y} + 5e^{-3y} + 7e^{-6y} + \dots \right]} \quad (3.2)$$

onde $y = 418/T$. Os valores de $\chi_{\text{Eu}^{3+}}(T)$, calculados a partir da expressão (3.2), como função da temperatura forneceram uma curva similar àquela observada experimentalmente para o composto de EuAlO_3 .

COMPOSTO		Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)
NdAlO ₃	Ref. 3.4	R-3m	5,3211(2)	-	12,9147 (8)
	Este trabalho	R-3m	5,318(3)	-	12,939(9)
SmAlO ₃	Ref. 3.4	Pbnm	5,285	5,287	7,484
	Este trabalho	Pbnm	5,288(6)	5,290(9)	7,51(4)
EuAlO ₃	Ref. 3.4	Pbnm	5,267	5,281	7,450
	Este trabalho	Pbnm	5,274(3)	5,283(3)	7,47(2)

Tabela 3.1.1 - Parâmetros de rede listados na literatura e os valores obtidos para os compostos de RAlO₃ produzidos neste trabalho.

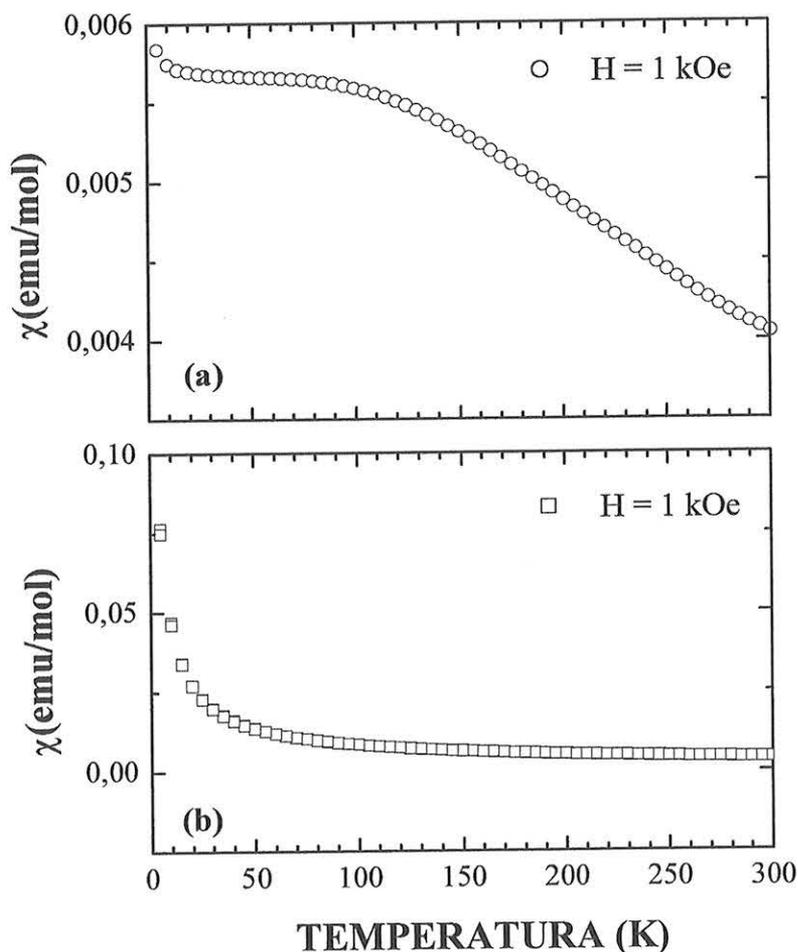


Figura 3.1.2 – Curvas de susceptibilidade magnética como função da temperatura obtidas para os compostos de RAlO₃ onde: (a) R = Eu; e (b) R = Nd.

Uma outra informação obtida das curvas de $\chi(T)$ foi a estimativa do momento magnético efetivo μ_{eff} dos íons terras-raras Nd^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} nesses compostos. Isto foi feito através de um ajuste linear na região de temperatura acima de 100 K, de acordo com a lei de Curie-Weiss:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{\theta}{C} \quad (3.3)$$

onde C é definida como a constante de Curie e θ a temperatura de Néel. A partir dos valores de C encontrados utilizou-se as relações (3.4) e (3.5), descritas abaixo, para uma estimativa dos valores do momento magnético efetivo μ_{eff} e do fator de Landé g , também chamado de razão giromagnética:

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 [J(J+1)]}{3K_B}, \quad (3.4)$$

e

$$\mu_{eff} = g[J(J+1)]^{1/2}, \quad (3.5)$$

onde N_A é o número de Avogadro, μ_B é o magneton de Bohr e k_B é a constante de Boltzmann. Os valores obtidos de C , g e μ_{eff} são listados na Tab. 3.1.2, que é mostrada a seguir.

Amostra	C	g	μ_{eff}	$1/C$	θ
$NdAlO_3$	1,547 (1)	0,707 (2)	3,52 (1)	0,646 (4)	-52,7 (6)
$SmAlO_3$	0,4019 (1)	0,606 (2)	1,08 (5)	2,488 (4)	-401,8 (4)
$EuAlO_3$	2,331 (1)	0,868 (2)	3,36 (1)	0,429 (1)	-118,5 (7)

Tabela 3.1.2 - Valores $1/C$ e θ obtidos no ajuste linear e os valores calculados da constante de Curie C , fator de Landé g e do momento magnético efetivo μ_{eff} .

Os valores dos momentos magnéticos listados nesta tabela estão em boa concordância com aqueles listados na literatura, que são 3,62, 1,5 e 3,4 μ_B para os íons livres de Nd^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente.^{3,6} Estes

resultados serão úteis na subtração das contribuições magnéticas dos íons R^{3+} nos compostos de $Nd_{1-x}R_xNiO_3$; $R = Sm, Eu$; $0 \leq x \leq 1$.

3.1.2 Compostos $RScO_3$

Os compostos de $RScO_3$; $R = Pr, Nd, Sm, Eu$; também foram produzidos com o intuito de subtrair a contribuição magnética dos íons terra-raras R^{3+} das curvas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ dos compostos $RNiO_3$ e suas soluções sólidas. A idéia é fazer uma comparação dos resultados obtidos nestas amostras com aquelas de $RAIO_3$, de forma a poder verificar quais compostos permitem obter uma subtração mais precisa dos valores $\chi_R(T)$ nas curvas de $\chi(T)$. Estes compostos também foram caracterizados através de difração de raios-X e medidas de magnetização, como discutido a seguir.

Na Fig. 3.1.3 são mostrados os difratogramas de raios-X obtidos para os compostos de $RScO_3$. As amostras aparentemente apresentaram fase única, com exceção do composto de $EuScO_3$, que apresenta uma reflexão adicional que ocorre em $2\theta \sim 28^\circ$. Esta reflexão foi identificada como pertencente ao óxido de Eu. Assim como nos compostos de $RAIO_3$, observa-se um deslocamento para ângulos maiores das reflexões da fase $RScO_3$ com a diminuição do raio iônico do íon terra-rara. Todos os compostos apresentam estrutura cristalina perovskita distorcida ortorrombicamente e grupo de simetria $Pbnm$, exceção feita aos compostos de $NdScO_3$, que revelaram ter simetria do tipo $Pnma$.

A partir destes diagramas de raios-X foram calculados para estes compostos os valores dos parâmetros de rede a , b e c . Esses valores estão próximos àqueles listados na Ref. 3.6, como pode ser verificado na Tab. 3.1.3. A partir destes resultados iniciou-se a caracterização desses compostos através de medidas de magnetização $M(T)$.

As medidas de $M(T)$ foram feitas utilizando-se campos magnéticos externos de 1, 10 e 50 kOe, no intervalo de temperatura de $5 \leq T \leq 300$ K. Exemplos das curvas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ como função da

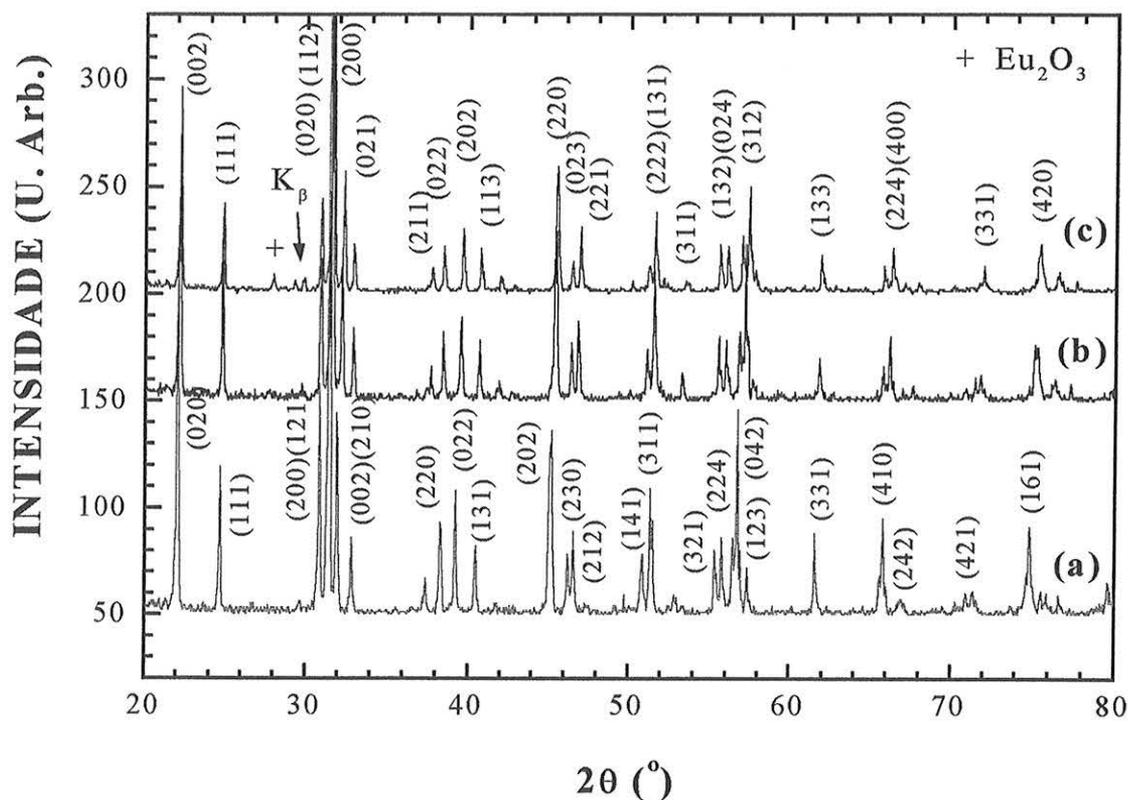


Figura 3.1.3– Diagramas de raios-X obtidos para os compostos de $RScO_3$ onde: (a) $R = Nd$; (b) $R = Sm$; e (c) $R = Eu$. Reflexões pertencentes a radiação K_β foram identificadas e são indicadas pela seta.

COMPOSTO		Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$NdScO_3$	Ref. 3.6	Pnma	5,770	7,999	5,579
	Este trabalho	Pnma	5,578(2)	8,06(3)	5,61(3)
$SmScO_3$	Ref. 3.6	Pbnm	5,524(3)	5,750(3)	7,953(4)
	Este trabalho	Pbnm	5,525(4)	5,755(4)	7,988(8)
$EuScO_3$	Ref. 3.6	Pbnm	5,498(3)	5,746(3)	7,940(3)
	Este trabalho	Pbnm	5,54(4)	5,74(5)	8,0(1)

Tabela 3.1.3 - Parâmetros de rede listados na literatura e os valores calculados para os compostos de $RScO_3$ produzidos neste trabalho.

temperatura para as amostras de EuScO_3 e NdScO_3 são mostrados na Fig. 3.1.4. As curvas obtidas apresentam comportamentos semelhantes àqueles observados para os compostos RAlO_3 . Na região de altas temperaturas, $T \geq 100$ K, as curvas de $\chi(T)$ foram ajustadas linearmente a partir da relação (5). Com os valores de $1/C$ e θ/C , os valores de C , g e μ_{eff} foram calculados e são mostrados na Tab. 3.1.4.

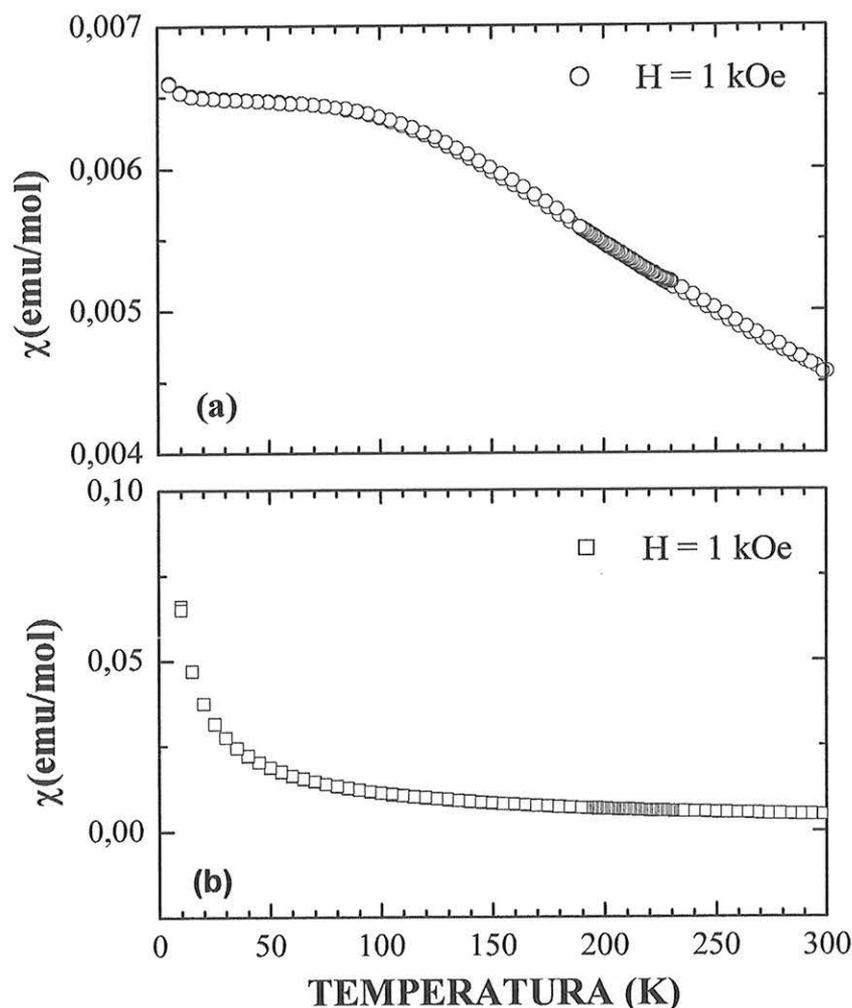


Figura 3.1.4— Medidas de magnetização como função da temperatura obtidas para os compostos de RScO_3 ; onde (a) $R = \text{Eu}$ e (b) $R = \text{Nd}$.

De maneira geral, os valores de C , g e μ_{eff} , estão em boa concordância com aqueles listados na seção anterior. Entretanto, é preciso considerar que nem todos os compostos apresentaram fase única. Neste

caso é possível que a contribuição magnética medida seja proveniente não apenas da fase cristalina desejada, mas também das fases adicionais presentes no composto. Acerca deste ponto, convém salientar que uma nova medida de difração de raios-X nas amostras de NdScO₃, após um intervalo de tempo, revelou a presença de reflexões pertencentes ao hidróxido de Nd. Acredita-se, então, que uma parcela do Nd₂O₃ de partida não tenha reagido completamente, que tenha absorvido H₂O do ambiente e formado o hidróxido de Nd. Nestes compostos não foi observada a presença de fase única nem quando os mesmos foram submetidos a tratamentos térmicos em 1600 °C por vários dias. Desta forma, é possível que as medidas de magnetização nestes compostos revelem valores de $M(T)$ diferentes dos esperados para um composto de fase única.

Um outro ponto importante, e que deve ser mencionado aqui, é a contribuição do campo elétrico cristalino de cada composto. Isto ocorre porque nem todas as amostras de RScO₃ e RAlO₃ apresentam estrutura perovskita distorcida ortorrômbicamente, com simetria Pbnm. Desta forma, o campo cristalino destes compostos pode resultar em diferentes contribuições para $\chi(T)$ do que aquelas observadas nos compostos RNiO₃. Sendo assim, as amostras de RAlO₃ apresentaram resultados mais confiáveis para subtrações de $\chi(T)$ do que os observados para os compostos de RScO₃. Este ponto será discutido mais detalhadamente a seguir.

Amostra	C	g	μ_{eff}	$1/C$	θ
NdScO ₃	1,536 (1)	0,705 (2)	3,505 (1)	0,651 (4)	-41,56 (6)
SmScO ₃	0,469 (1)	0,655 (2)	1,936 (1)	2,133 (5)	-532,30 (6)
EuScO ₃	1,279 (1)	0,643 (2)	3,198 (1)	0,782 (1)	-312,17 (7)

Tabela 3.1.4 - Valores $1/C$ e θ obtidos no ajuste linear e os valores calculados da constante de Curie C , fator de Landé g e do momento magnético efetivo μ_{eff} para as amostras de RScO₃.

3.1.3 Escolha do composto

A escolha do melhor composto para a subtração da contribuição magnética do íon R^{3+} foi feita através de uma comparação entre as curvas de susceptibilidade magnética obtidas para cada um dos compostos. Um exemplo desse procedimento pode ser visto na Fig. 3.1.5, que mostra os resultados obtidos para os compostos $NdAlO_3$, $NdScO_3$ e $NdNiO_3$. A figura mostra que os valores de $\chi(T)$ do $NdAlO_3$ são menores do que os da amostra de $NdNiO_3$ em toda faixa de temperatura medida. Isto era um resultado esperado, já que estas amostras apresentaram fase única e a contribuição magnética do $NdAlO_3$ importante no nosso estudo deve ser apenas originária dos íons Nd^{3+} . No caso do composto $NdScO_3$, na região de temperatura abaixo de 180 K, os valores de $\chi(T)$ são maiores do que aqueles observados para o $NdNiO_3$. Isto pode estar relacionado a fases adicionais na amostra, ou então pode ser que ocorra uma maior contribuição do campo elétrico cristalino para este composto. Desta forma, o melhor composto para a realização da subtração da contribuição magnética do íon Nd^{3+} nos compostos de $NdNiO_3$ é o $NdAlO_3$.

Resultados similares foram observados para os compostos de $EuMO_3$ e $SmMO_3$. A magnitude de $\chi(T)$ nos compostos de $RScO_3$; $R = Sm, Eu$; foi maior que as medidas no $RAlO_3$. Este aumento, porém, não excedeu a curva de $\chi(T)$ para o composto mais substituído de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $x = 0,5$. Mesmo assim, esse aumento pode estar relacionado a fase adicional observada nesta amostra. Desta forma, acredita-se que as melhores correções deveriam ser feitas com os compostos do tipo $RAlO_3$.

Para uma comparação precisa desses resultados, o momento magnético efetivo do íon Eu^{3+} no $EuAlO_3$ foi calculado. O valor obtido de $\mu_{eff} \sim 3,36 \mu_B$ está muito próximo do esperado para o íon livre de $3,4 \mu_B$.^{3,6} Para o composto com $M = Sc$ o valor encontrado para o momento do Eu^{3+} foi de $\mu_{eff} \sim 3,2 \mu_B$, que é ligeiramente menor do que aquele esperado $\mu_{eff} \sim 3,4 \mu_B$. Sendo assim, acredita-se que a melhor maneira de corrigir a contribuição magnética dos íons Eu^{3+} é através do composto $EuAlO_3$. No caso dos íons Sm^{3+} , os valores de μ_{eff} encontrados são ligeiramente

inferiores do que o valor esperado de $\mu_{eff} \sim 1,5 \mu_B$.^{3.6} Entretanto, uma subtração da contribuição magnética do íon Sm na curva de $\chi(T)$ revelou bons resultados, que serão descritos em detalhes na seção 3.5.

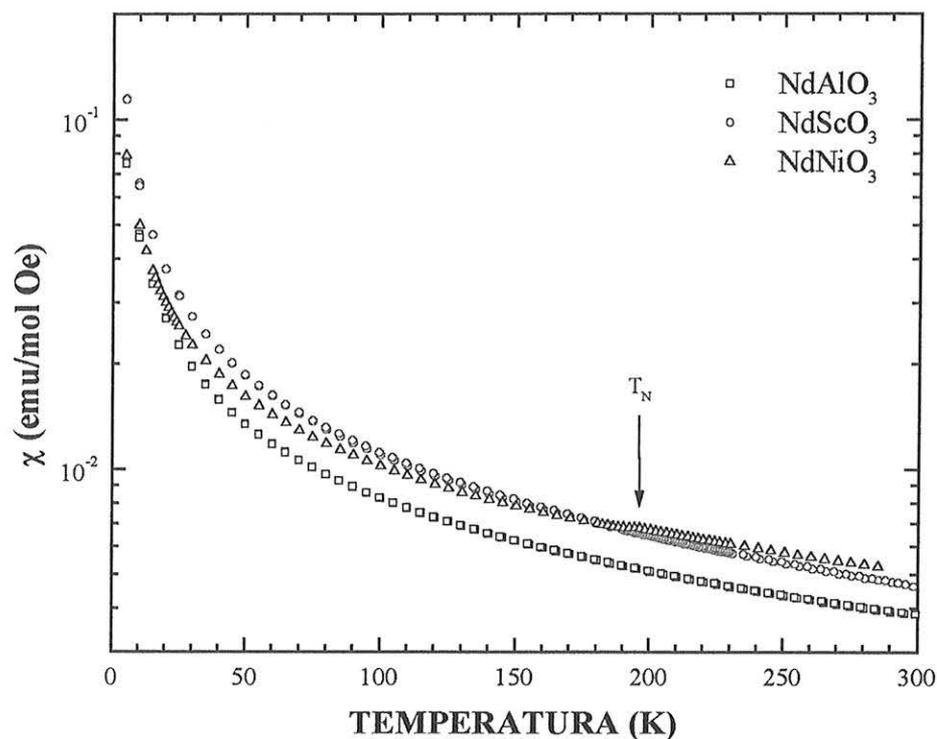


Figura 3.1.5 - Medidas de susceptibilidade magnética como função da temperatura para os compostos de NdNiO_3 , NdAlO_3 e NdScO_3 . T_N corresponde a temperatura de ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Ni^{3+} .

3.2 Compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$

Esta parte do trabalho tem como objetivo estudar o comportamento da estrutura cristalina, propriedades de transporte, magnéticas e térmicas com o aumento da concentração de R^{3+} ; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$; na matriz de NdNiO_3 . Este estudo pode fornecer uma contribuição importante para um melhor entendimento das propriedades gerais destes sistemas.

Como pode ser visto na parte introdutória, a transição de fase metal-isolante T_{MI} apresentada nestes compostos depende fortemente do tamanho do íon terra-rara R^{3+} , de tal forma que T_{MI} pode variar de 135 a 450 K quando R^{3+} decresce na direção do $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ na série dos lantanídeos.^{3.8-3.11} Isto possibilita controlar a temperatura de transição T_{MI} a partir do tamanho do raio iônico do íon terra-rara. Um exemplo disso pode ser visto nas Refs. 3.12 e 3.13, que mostram a variação de T_{MI} no intervalo de temperatura $100 \leq T \leq 450$ K em soluções sólidas $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$; $0,5 \leq x \leq 1$; e de $200 \leq T \leq 400$ K nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. Isto, associado ao fato de que o composto NdNiO_3 pode ser obtido em condições menos extremas de temperatura e pressão de O_2 ,^{3.14} foi o fator principal para a escolha dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$; $0 \leq x \leq 1$; a serem investigados neste estudo. Sendo assim, amostras destes compostos foram preparadas a partir do método de precursores sol-gel e caracterizadas através de várias técnicas.

Os principais resultados obtidos nas caracterizações através de difração de raios-X, difração de nêutrons como função da temperatura, medidas de transporte, calorimetria diferencial e magnetização são descritos e discutidos a seguir.

3.2.1 Caracterizações através de difração de raios-X

Para iniciar esta discussão são apresentados alguns dos diagramas de raios-X obtidos para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$, como pode ser visto na Fig. 3.2.1 onde: (a) $\text{R} = \text{Sm}$; e (b) $\text{R} = \text{Eu}$; $0 \leq x \leq 1$. É importante ressaltar

que os compostos descritos em (b) foram sintetizados pela primeira vez neste trabalho.

Uma análise das reflexões pertencentes aos diagramas permitiu concluir que todos os compostos são de fase única.^{3,9} Todas as reflexões foram indexadas como pertencentes a estrutura cristalina perovskita do tipo GdFeO_3 (grupo de simetria Pbnm), exceção feita a uma reflexão espúria e

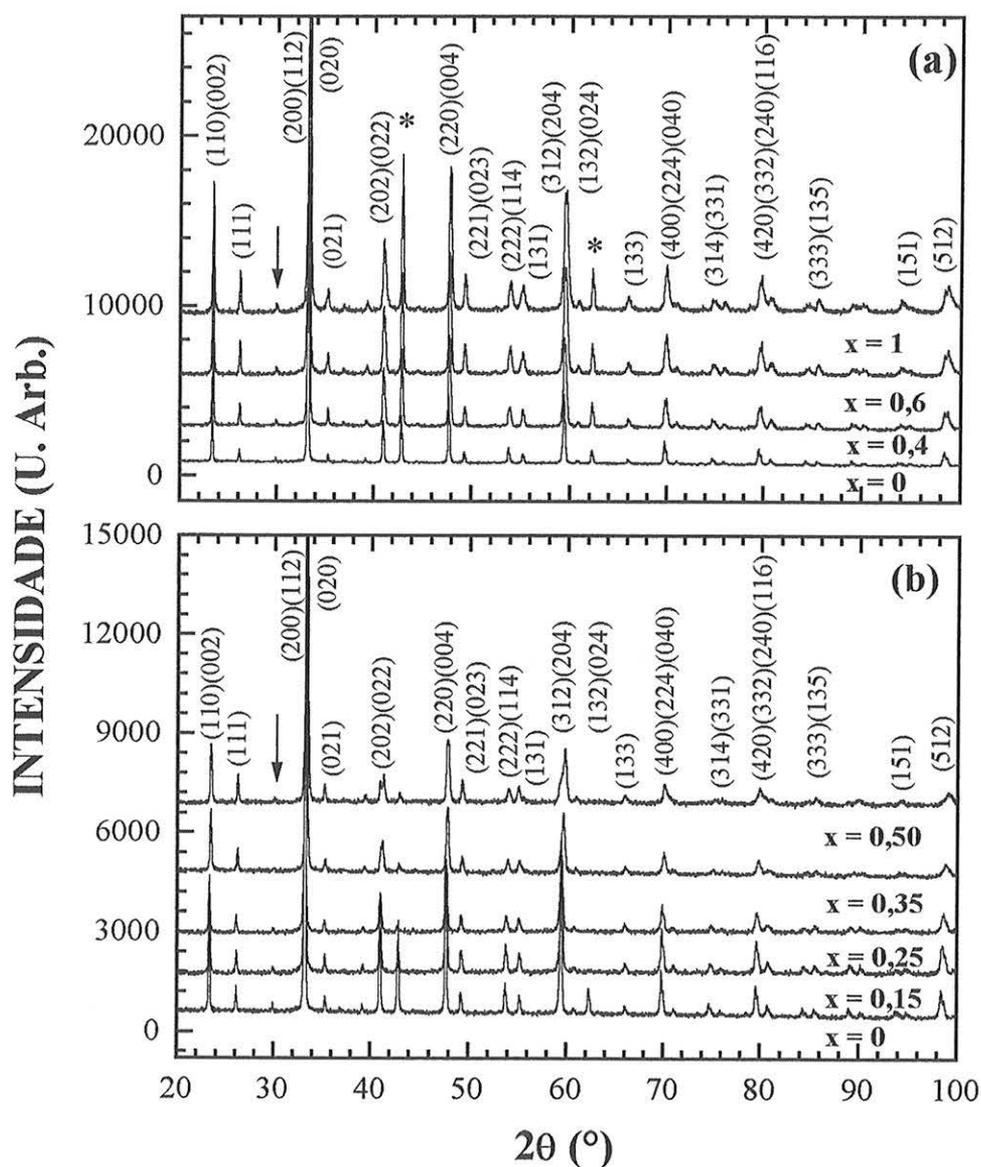


Figura 3.2.1 - Diagramas de raios-X obtidos para os compostos de: (a) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ e (b) $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$. O asterisco representa o MgO e a seta indica o pico resultante da radiação $\text{K}\beta$.

de baixa intensidade observada em $2\theta \sim 29^\circ$. Uma análise cuidadosa desta reflexão revelou que ela não pertence aos óxidos e nem a possíveis carbonatos ou hidróxidos de Nd, Sm, Eu ou Ni. O pico foi, então, identificado como pertencente a difração da radiação K_β ($\lambda_{K\beta} = 1,3922 \text{ \AA}$) do Cu correspondente ao conjunto de planos (002)/(112)/(020), que para a radiação K_α ocorre em $2\theta \sim 33^\circ$. Apesar das medidas de difração serem feitas com filtro de Ni, a radiação K_β pode ocorrer, principalmente no caso das amostras apresentarem um elevado grau de cristalinidade. Este resultado indica que os compostos produzidos neste trabalho não só apresentam fase única, mas elevado grau de cristalinidade. Além disso, é importante salientar que a esperada substituição de Nd^{3+} por R^{3+} pode ser também verificada através da inversão de alguns planos de Bragg, como, por exemplo, os planos (202) e (022) que ocorrem na região angular de $40 \leq 2\theta \leq 42^\circ$ (veja a Fig. 3.2.2). No caso, os índices de Miller indicados na Fig. 3.2.1 são aqueles encontrados para as amostras de NdNiO_3 .

Uma observação cuidadosa da Fig. 3.2.1 mostra também pequenas mudanças nos diagramas de raios-X, que evidenciam alterações nos valores dos parâmetros de rede a , b e c destes compostos. Isto pode ser visto nas duas séries de amostras, como, por exemplo, para o conjunto de reflexões em $2\theta \sim 40^\circ$ pertencente aos planos (202)/(022) (ver Fig. 3.2.2). Nota-se que a reflexão transforma-se em duas com o aumento da concentração de R^{3+} . Isto é um indicativo de alterações perceptíveis nos valores dos parâmetros de rede a e b . Outros exemplos destas alterações podem ser observados na Fig. 3.2.3, que mostra alguns detalhes dos diagramas de raios-X dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. Nesta figura fica claro os deslocamentos para altos ângulos do pico que ocorre em $2\theta \sim 54^\circ$ e para baixos ângulos da reflexão em $2\theta \sim 55^\circ$ com o aumento de x . Isto resultou em uma diminuição da distância $\Delta 2\theta$ entre as reflexões. No caso do composto com $\text{R} = \text{Sm}$ e $x = 0$, a distância diminui de $\Delta 2\theta \sim 1,4^\circ$ para $\Delta 2\theta \sim 0,9^\circ$ em relação a amostra com $x = 1$. As reflexões correspondem aos planos cristalinos (222)/(114) e (131)/(113) e estes deslocamentos resultam das alterações nos valores dos parâmetros de rede a , b e c com o

aumento do valor de x . Isto sugere também a ocorrência de um aumento da distorção ortorrômbica da estrutura cristalina perovskita com o aumento da

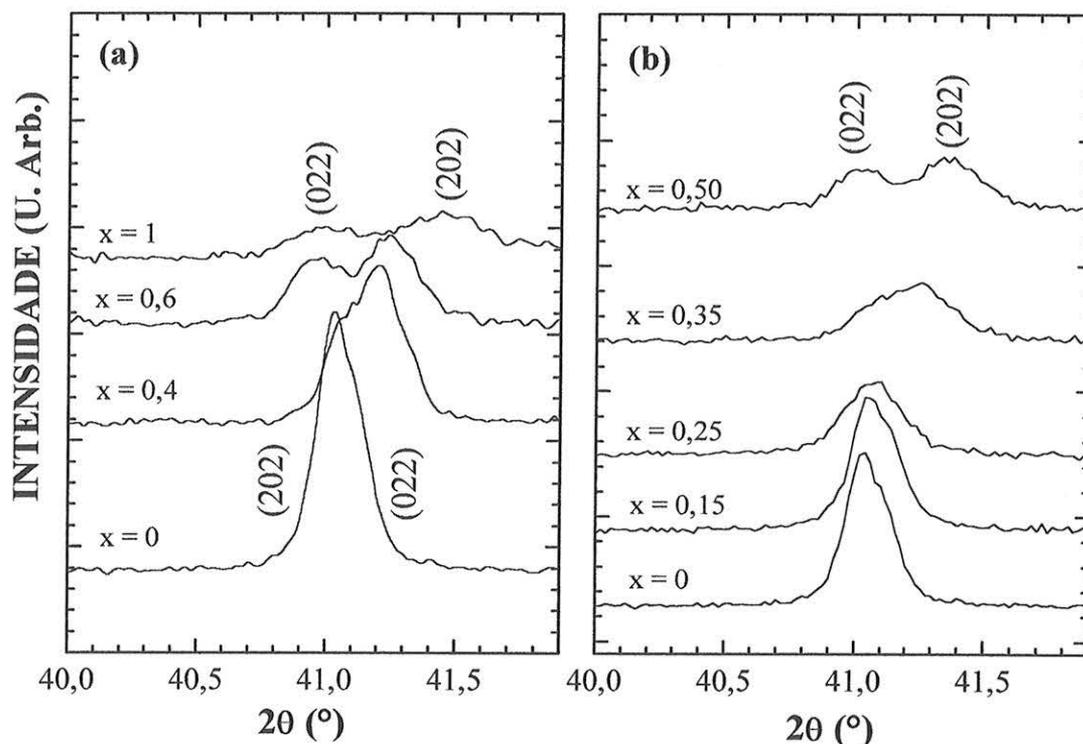


Figura 3.2.2 - Detalhe dos diagramas de raios-X obtidos para os compostos de: (a) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ e (b) $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$.

concentração de R^{3+} . Acredita-se que um aumento significativo desta distorção possa resultar em uma alteração na simetria cristalina do sistema. De fato, um estudo feito por J. A. Alonso *et al.*^{3,15} revelou que compostos de YNiO_3 , em que o Y tem um raio iônico pequeno $r \sim 1,019 \text{ \AA}$, apresentam uma mudança de simetria na estrutura cristalina ortorrômbica (grupo espacial Pbnm) para monoclínica (grupo espacial $\text{P}2_1/n$). Esta alteração ocorre em temperaturas logo abaixo da transição de fase MI ($T_{MI} \sim 582 \text{ K}$). A mudança de simetria cristalina foi relacionada a uma desproporção de carga, que se desenvolve com a abertura do “gap” de energia concomitantemente com a mudança de simetria do sistema. Uma das maneiras de verificar esta mudança de simetria é através do desdobramento da reflexão pertencente ao plano (224) em duas: (224) e

(22-4). O pico referente a este plano cristalográfico ocorre na posição angular de $2\theta \sim 70^\circ$ para a radiação de Cu K_α . Como pode ser visto na Fig. 3.2.3(b), há um claro alargamento angular desta reflexão, assim como um deslocamento para valores de 2θ maiores com o aumento da concentração de R = Sm na matriz de NdNiO_3 . Isto pode ser um indicativo de que uma mudança de simetria poderia estar ocorrendo também nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$. Entretanto, parece difícil argumentar nesse sentido pois

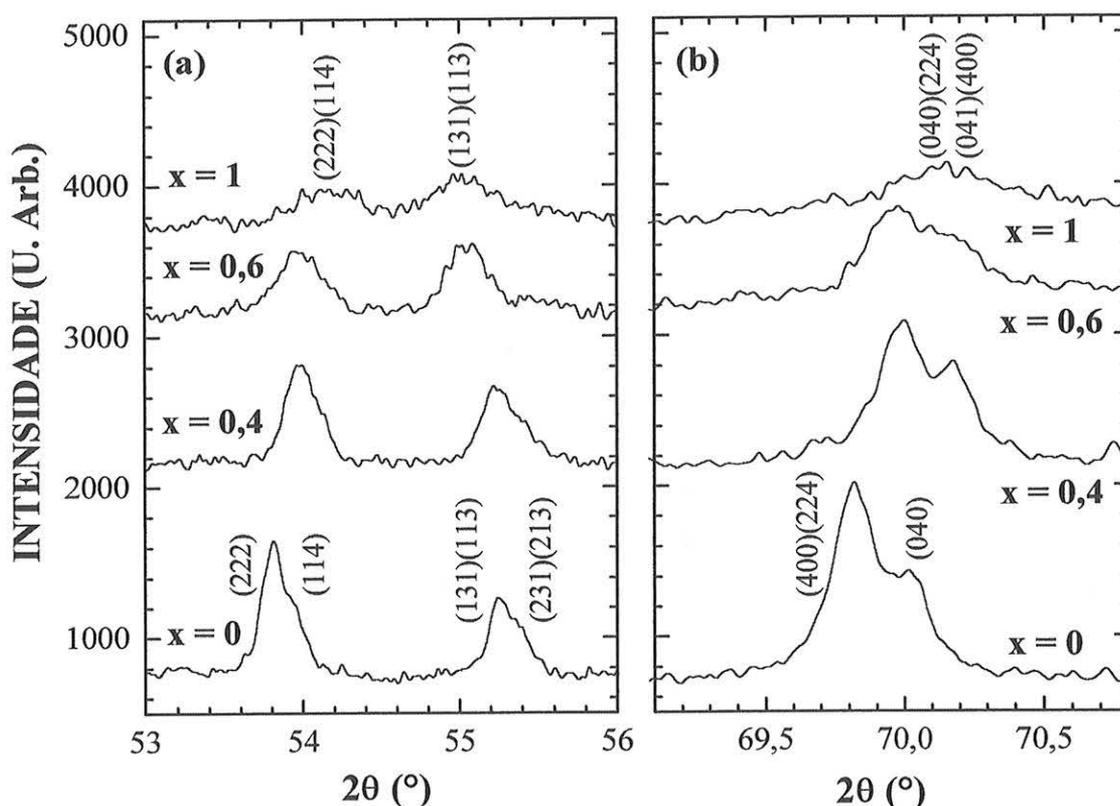


Figura 3.2.3 - Detalhe dos diagramas de raios-X obtidos para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ onde: (a) região de $2\theta \sim 54^\circ$; e (b) região de $2\theta \sim 70^\circ$.

outras reflexões pertencentes a fase cristalina estão presentes nessa região de 2θ , como os planos (400), (224), (040) e (041). É possível, portanto, que o alargamento angular observado possa ser associado a desordem catiônica introduzida pelos íons Sm^{3+} na rede. É também razoável afirmar que a mesma substituição resulta em um decréscimo nos parâmetros de

rede a , b e c , podendo ser responsável pelo deslocamento das reflexões para 2θ maiores e possível desdobramento das mesmas.

De maneira geral, uma grande parcela dos resultados obtidos nessas séries de compostos foi semelhante àqueles observados por G. Frand *et al.*^{3,13} para a série de compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. No caso da série de amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$, eram esperados comportamentos similares, como foi de fato observado. Isto está também em concordância com o aumento da distorção ortorrômbica como função da diminuição do tamanho íon terra-rara observada nos compostos RNiO_3 . Uma análise mais precisa das alterações estruturais introduzidas pela substituição de Nd^{3+} por R^{3+} foi feita através de refinamentos Rietveld. Para uma melhor compreensão, estes resultados de refinamento serão descritos em detalhes para cada série de compostos, como pode ser visto na discussão a seguir, que inicia-se com as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$.

3.2.1.1 Refinamento Rietveld para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$

Os diagramas de raios-X obtidos foram analisados através de refinamento do tipo Rietveld usando o programa Fullprof. Este tipo de análise permitiu obter os parâmetros de rede e as posições atômicas de cada um dos elementos nos compostos estudados. Sendo assim, através dos refinamentos foi possível estudar, de maneira mais precisa, a distorção ortorrômbica da estrutura cristalina, que pode ser útil nas estimativas da largura de banda e da energia do “gap”.

Para os refinamentos utilizou-se como dados iniciais os valores dos parâmetros de rede e das posições atômicas, que foram estimados a partir da média ponderada destes para os compostos de NdNiO_3 e SmNiO_3 (veja Tab. 2.2.1). Um exemplo dos ajustes obtidos pelo Fullprof pode ser visto na Fig. 3.2.4 que mostra um diagrama de raios-X calculado para o composto $\text{Nd}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{NiO}_3$. Os principais resultados obtidos nos refinamentos para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$; $0 \leq x \leq 1$; podem ser vistos na Tab. 3.2.1.

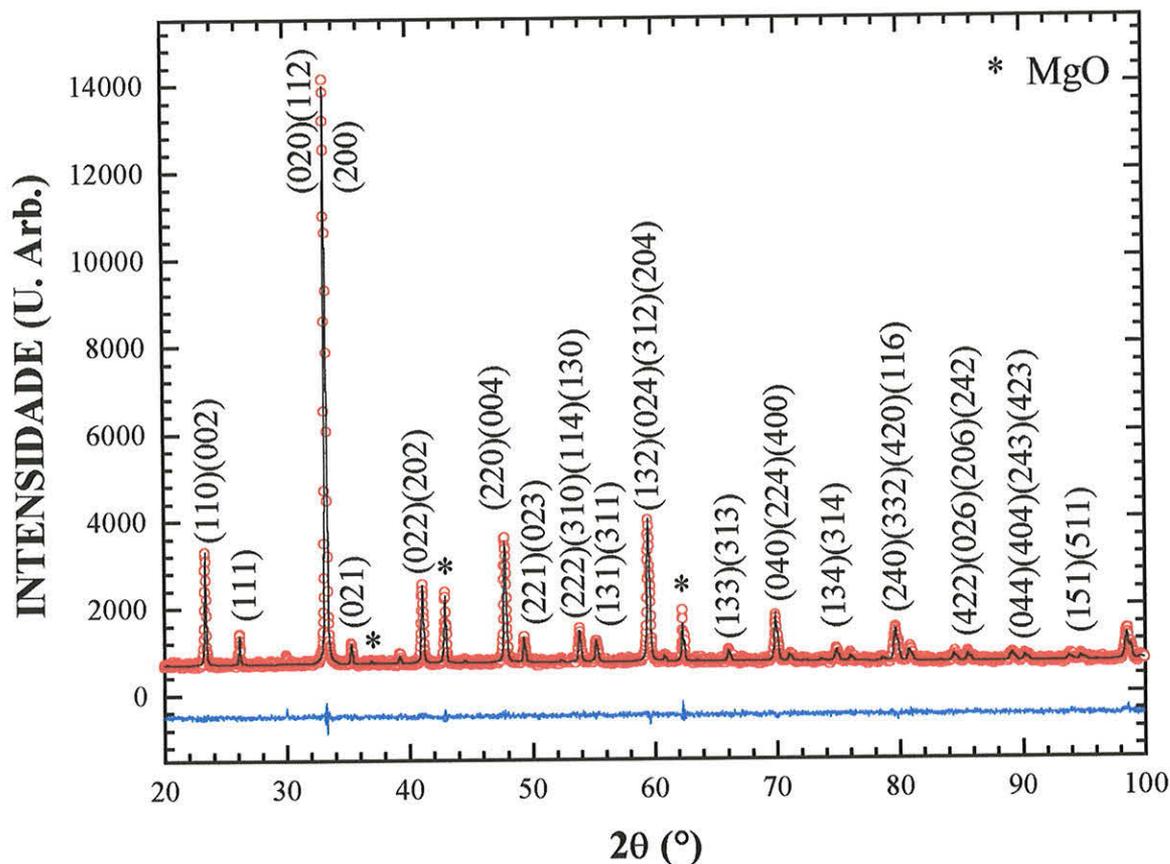


Figura 3.2.4 - Perfil do diagrama de raios-X calculado (linha preta) pelo programa Fullprof e o obtido experimentalmente (círculos vermelhos) para o composto $\text{Nd}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{NiO}_3$. A diferença entre os dois difratogramas é mostrada na parte inferior do gráfico em azul.

De maneira geral, os parâmetros de rede a , b e c obtidos do refinamento foram próximos àqueles estimados e listados na literatura (veja, por exemplo, Tab. 2.2.1).^{3,16} Para uma melhor comparação veja a Fig. 3.2.5, que mostra os valores dos parâmetros de rede listados na Tab. 3.2.1, juntamente com aqueles da Ref. 3.13, como função da concentração de Sm na matriz de NdNiO_3 . Entretanto, os valores de a , b e c da Ref. 3.13 são da ordem de 0,1 % maiores do que aqueles calculados pelo programa Fullprof. Acredita-se que esta diferença possa estar associada a erros nos valores de a , b e c obtidos da figura 5 da Ref. 3.13, para qual foi estimada

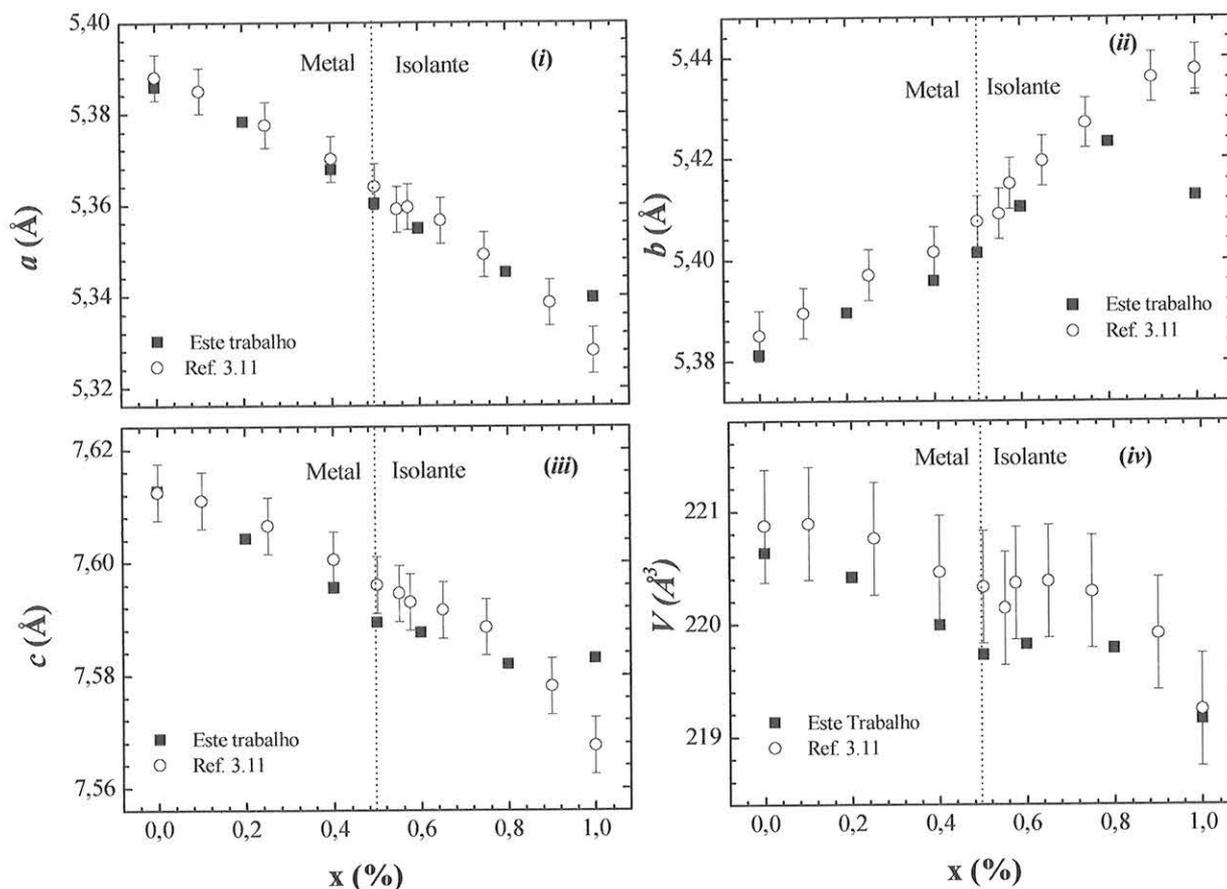


Figura 3.2.5 - Parâmetros de rede: (i) a , (ii) b e (iii) c ; e (iv) o volume da cela unitária como função da concentração de Sm nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ obtidos a partir: da Ref. 3.13 (círculos); e do refinamento Rietveld para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ (quadrados). Todos os resultados foram obtidos a $T = 300$ K.

um erro de 5×10^{-3} Å. Além disso, a figura também mostra que os parâmetros de rede a , b e c da amostra de SmNiO_3 obtidos nesse estudo diferem cerca de 0,5% dos de $a = 5,328$ Å, $b = 5,4375$ Å e $c = 7,5675$ Å descritos na literatura (veja Fig. 3.2.5). Isto foi evidenciado também através dos índices de concordância R_{Bragg} , que para os outros diagramas refinados da série foram de ~ 4 . No caso da amostra de SmNiO_3 , este valor foi da ordem de 6,25, isto é, significativamente maior do que aqueles observados para as demais amostras estudadas. De fato, a incerteza no refinamento destes valores parece aumentar ligeiramente com o aumento da substituição de Nd por Sm, como pode ser verificado na Tab. 3.2.1. Isto

pode ser um dos motivos pelo qual o ajuste para o diagrama de raios-X da amostra de SmNiO_3 não foi tão preciso como os outros. Um outro motivo a ser destacado é que a amostra pode não apresentar um elevado grau de cristalinidade. Isso é possível baseado no fato de que a sintetização de

x (%)	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
<i>a</i> (Å)	5,3860(4)	5,3783(2)	5,3677(2)	5,3603(2)	5,3548(3)	5,3451(2)	5,3396(6)
<i>b</i> (Å)	5,3811(3)	5,3895(2)	5,3958(2)	5,4012(2)	5,4103(3)	5,4232(2)	5,4126(6)
<i>c</i> (Å)	7,6126(6)	7,6043(4)	7,5955(4)	7,5894(3)	7,5876(5)	7,5819(3)	7,5829(8)
<i>V</i> (Å ³)	220,63(2)	220,42(2)	219,98(4)	219,73(2)	219,82(2)	219,78(2)	219,15(5)
<i>x</i>	0,9930(7)	0,9926(9)	0,994(1)	0,993(1)	0,9914(8)	0,9888(8)	1,005(2)
R <i>y</i>	0,0352(2)	0,0379(2)	0,04051(2)	0,0445(3)	0,0454(3)	0,0486(3)	0,0476(5)
<i>z</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>x</i>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ni <i>y</i>	0	0	0	0	0	0	0
<i>z</i>	0	0	0	0	0	0	0
<i>x</i>	0,078(6)	0,079(8)	0,087(6)	0,081(5)	0,065(4)	0,084(5)	0,18(9)
O(1) <i>y</i>	0,494(2)	0,496(3)	0,493(3)	0,491(3)	0,489(3)	0,474(5)	0,41(1)
<i>z</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>x</i>	0,700(4)	0,736(6)	0,737(5)	0,709(4)	0,720(4)	0,715(4)	0,720(7)
O(2) <i>y</i>	0,276(5)	0,302(5)	0,294(4)	0,282(3)	0,282(3)	0,277(4)	0,210(7)
<i>z</i>	0,025(4)	0,030(4)	0,036(3)	0,039(2)	0,051(2)	0,043(2)	0,025(5)
$\langle d_{\text{Ni-O}} \rangle$	1,94(2)	1,94(2)	1,94(2)	1,95(2)	1,94(2)	1,95(2)	2,05(5)
$\langle d_{\text{R-O}} \rangle$	2,55(3)	2,48(3)	2,45(3)	2,45(3)	2,65(3)	2,42(3)	2,37(3)
θ (°)	157,32(6)	157,20(6)	155,81(6)	155,05(6)	155,10(6)	154,77(6)	144,37(6)
R _{Bragg}	3,32	3,04	3,08	4,80	3,61	4,16	6,25

Tabela 3.2.1 - Valores dos parâmetros de rede *a*, *b* e *c*, posições atômicas, distância entre as ligações Ni-O, R-O e dos ângulos de “superexchange” θ encontrados para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ utilizando o programa Fullprof.

compostos RNiO_3 torna-se mais difícil com a diminuição do raio iônico *r* dos íons R^{3+} . De acordo com estudos feitos por J. Alonso *et al.*^{3.17}, para a produção de compostos com pequenos *r*, são necessários tratamentos térmicos em temperaturas da ordem de 900 °C e pressões de O_2 de até 20000 bar. No caso, as amostras de SmNiO_3 foram submetidas a pressões de O_2 bem menores, da ordem de 80 bar, e temperaturas da ordem de ~ 1000 °C. É possível que essas condições de temperatura e pressão não

sejam suficientes para resultar em compostos com excelente grau de cristalinidade, tornando difícil um bom ajuste no refinamento.

A Fig. 3.2.5(vi) mostra também uma pequena descontinuidade nos valores do volume da cela unitária na região de concentração de Sm próxima a $x \sim 0,5$. Para o entendimento deste comportamento deve-se levar em conta dois fatores: (a) as medidas de difração de raios-X foram realizadas a temperatura ambiente ($T \sim 300$ K); e (b) as medidas de difração de nêutrons como função da temperatura em compostos $RNiO_3$; $R = Pr, Nd, Sm$; indicam a ocorrência de um súbito aumento do volume da cela unitária em temperaturas próximas da transição de fase metal-isolante T_{MI} .^{3.10,3.13} No caso da amostra com $x \sim 0,5$, a temperatura T_{MI} é próxima à ambiente (veja Fig. 3.2.5). Sendo assim, a descontinuidade observada nos parâmetros de rede está associada ao súbito aumento do volume da cela unitária que ocorre em T_{MI} . Isto poderá ser visto em detalhe nas caracterizações realizadas através de difração de nêutrons como função da temperatura nos compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$, descritas nas próximas seções.

Os resultados referentes as posições atômicas obtidas através do Fullprof para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ apresentaram valores compreendidos entre aqueles observados para os compostos de $NdNiO_3$ e $SmNiO_3$, que são listados na Tab. 2.2.1. Isto foi refletido nos valores calculados das distâncias Ni-O d_{Ni-O} , R-O d_{R-O} , e nos ângulos de ligação Ni-O-Ni θ , que apresentaram valores comparáveis àqueles obtidos anteriormente. É importante ressaltar ainda que a difração de raios-X não é muito sensível ao oxigênio, o que é evidenciado no aumento da incerteza do refinamento associado às posições atômicas do O(1) e O(2). Nesses casos, foram encontrados erros dez vezes maiores do aqueles referentes as posições atômicas do íon terra-rara e do níquel (veja Tab. 3.2.1).

De maneira geral, o refinamento Rietveld utilizando o programa Fullprof forneceu valores dos parâmetros de rede e das posições atômicas para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ próximos daqueles listados na literatura.^{3.8,3.9,3.10,3.13} Isto é mais um indicativo de que as amostras, exceção feita ao composto $SmNiO_3$, apresentam elevado grau de cristalinidade e

características semelhantes às aquelas descritas em estudos feitos em compostos similares.

3.2.1.2 Refinamento Rietveld para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$

Os refinamentos Rietveld realizados nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$; $x = 0; 0,10; 0,15; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,50$; foram feitos de maneira análoga ao descrito para os compostos com substituições de Sm. Os parâmetros iniciais foram estimados a partir daqueles listados na literatura para os compostos NdNiO_3 e EuNiO_3 .^{3,10,3,15} A Fig. 3.2.6 mostra um exemplo da qualidade do refinamento obtido para a amostra de $\text{Nd}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{NiO}_3$. Os principais resultados obtidos do refinamento da série são mostrados na Tab. 3.2.2.

Os valores dos parâmetros de rede a e c dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ apresentaram um comportamento praticamente linear, diminuindo de magnitude com o aumento da substituição de Nd pelo íon Eu, isto é, com o aumento do valor de x . Por outro lado, o parâmetro de rede b cresce com o aumento da concentração de Eu na série. Este comportamento é muito semelhante àquele observado nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ (veja seção anterior).

Um outro ponto importante a ser mencionado aqui é que os parâmetros de rede calculados para estas amostras devem estar compreendidos entre os valores obtidos para os compostos NdNiO_3 e EuNiO_3 . De fato, os valores de a , b e c listados na literatura para o NdNiO_3 ^{3,10} são $a = 5,389 \text{ \AA}$, $b = 5,3816 \text{ \AA}$ e $c = 7,6101 \text{ \AA}$, e para o EuNiO_3 ^{3,15} são $a = 5,2838 \text{ \AA}$, $b = 5,4560 \text{ \AA}$ e $c = 7,5359 \text{ \AA}$. Desta forma, os valores dos parâmetros de rede obtidos podem ser considerados coerentes com aqueles já obtidos e encontrados na literatura.

x (%)	0	0,10	0,15	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50
a (Å)	5,3860(4)	5,3843(2)	5,3794(3)	5,3708(3)	5,3677(4)	5,3635(3)	5,3611(3)	5,3513(3)
b (Å)	5,3811(3)	5,3834(3)	5,3857(3)	5,3899(3)	5,3908(4)	5,3998(4)	5,4048(4)	5,4147(4)
c (Å)	7,6126(6)	7,6065(4)	7,6026(4)	7,5957(5)	7,5929(6)	7,5920(5)	7,5915(5)	7,5854(5)
V (Å ³)	220,64(2)	220,48(2)	220,26(3)	219,88(2)	219,71(2)	219,88(2)	219,97(3)	219,79(5)
x	0,9930(7)	0,9943(9)	0,9941(9)	0,9907(8)	0,993(1)	0,995(3)	0,992(1)	0,9905(8)
R y	0,0352(2)	0,0373(2)	0,0377(2)	0,0400(2)	0,0408(3)	0,0423(3)	0,0433(3)	0,0467(2)
z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
x	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ni y	0	0	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0	0	0	0
x	0,078(6)	0,069(8)	0,067(6)	0,063(7)	0,053(7)	0,061(8)	0,067(7)	0,081(5)
O(1) y	0,494(2)	0,490(3)	0,496(2)	0,494(3)	0,485(3)	0,482(4)	0,483(4)	0,483(3)
z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
x	0,700(4)	0,686(6)	0,731(4)	0,734(5)	0,713(5)	0,726(4)	0,727(4)	0,714(3)
O(2) y	0,276(5)	0,273(5)	0,295(5)	0,306(4)	0,280(4)	0,287(4)	0,283(3)	0,276(3)
z	0,025(4)	0,028(4)	0,039(3)	0,033(3)	0,044(3)	0,044(3)	0,045(2)	0,041(2)
< d _{Ni-O} >	1,94(2)	1,94(2)	1,94(2)	1,93(2)	1,94(2)	1,94(2)	1,94(2)	1,95(2)
< d _{R-O} >	2,55(3)	2,55(3)	2,51(3)	2,52(3)	2,49(3)	2,48(3)	2,47(3)	2,47(3)
θ (°)	157,32(6)	156,74(6)	157,59(6)	158,43(6)	157,58(6)	157,09(6)	156,65(6)	155,62(6)
R _{Bragg}	3,32	3,28	3,62	3,89	3,82	4,52	3,61	3,60

Tabela 3.2.2 - Valores dos parâmetros de rede a , b e c , posições atômicas, distância entre as ligações Ni-O, R-O e dos ângulos de “superexchange” θ encontrados para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ utilizando o programa Fullprof.

Uma observação cuidadosa dos dados contidos na Tab. 3.2.2 mostra também que outros parâmetros estruturais como o volume da cela unitária e as posições atômicas apresentaram comportamentos análogos àqueles vistos na série de amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. Todos estes podem ser linearmente relacionados com a concentração de Eu na matriz de NdNiO_3 . Um ponto a ser destacado é a descontinuidade nesta linearidade para os compostos que apresentam $T_{MI} \sim 300$ K, isto é, com $x = 0,30$. Ela ocorre pelo mesmo motivo que nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$, ou seja, devido à variação estrutural que ocorre próxima a temperatura de transição MI.

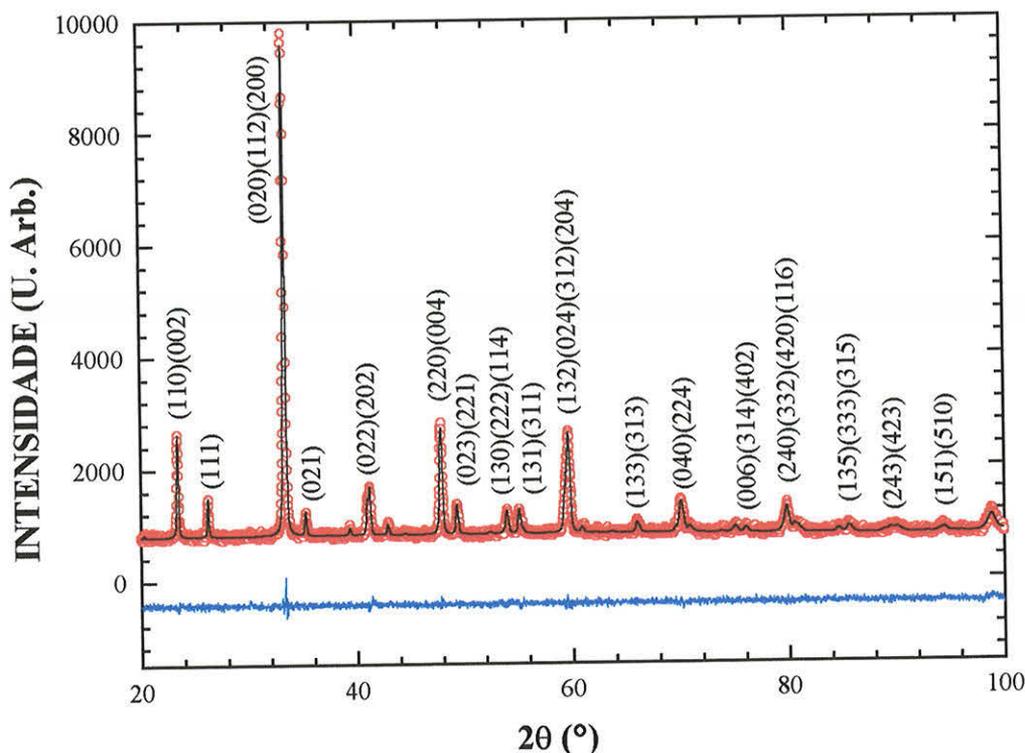


Figura 3.2.6 - Perfil do diagrama de raios-X calculado (linha preta) pelo programa Fullprof e o obtido experimentalmente (círculos) para o composto $\text{Nd}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{NiO}_3$. A diferença entre os dois difratogramas é mostrada na parte inferior do gráfico em azul.

3.2.1.3 Propriedades cristalográficas combinadas de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$

Uma maneira de comparar os resultados estruturais obtidos para as séries de amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ pode ser feita verificando-se a variação destes como função do raio iônico médio $\langle r \rangle$ dos íons terras-raras $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$. Os valores de $\langle r \rangle$ foram calculados a partir da média ponderada dos valores de $\langle r_{\text{Nd}} \rangle \sim 1,109 \text{ \AA}$, $\langle r_{\text{Sm}} \rangle \sim 1,079 \text{ \AA}$ e $\langle r_{\text{Eu}} \rangle \sim 1,066 \text{ \AA}$, que são listados na Ref. 3.15. Para iniciar, verificou-se a variação do grau de distorção de ortorrombicidade Γ da cela unitária como função de $\langle r \rangle$ para todas as amostras (veja Fig. 3.2.7). Os valores de Γ foram calculados a partir da relação:

$$\Gamma = \frac{(b-a)}{a}, \quad (3.6)$$

onde a e b são os parâmetros de rede obtidos do refinamento Rietveld. A figura mostra que o valor de Γ diminui de forma essencialmente linear com o aumento do valor de $\langle r \rangle$. Isto revela claramente que a substituição de Nd por íons de R^{3+} , com raio iônico menor, resulta em um aumento da distorção ortorrômbica nestes compostos. Isto era um resultado esperado, uma vez que estudos anteriores sugeriram que este tipo de substituição promove uma pequena rotação dos octaedros de NiO_6 , resultando em um aumento das distâncias R-O e, conseqüentemente, um aumento da distorção ortorrômbica nestes compostos.^{3.17}

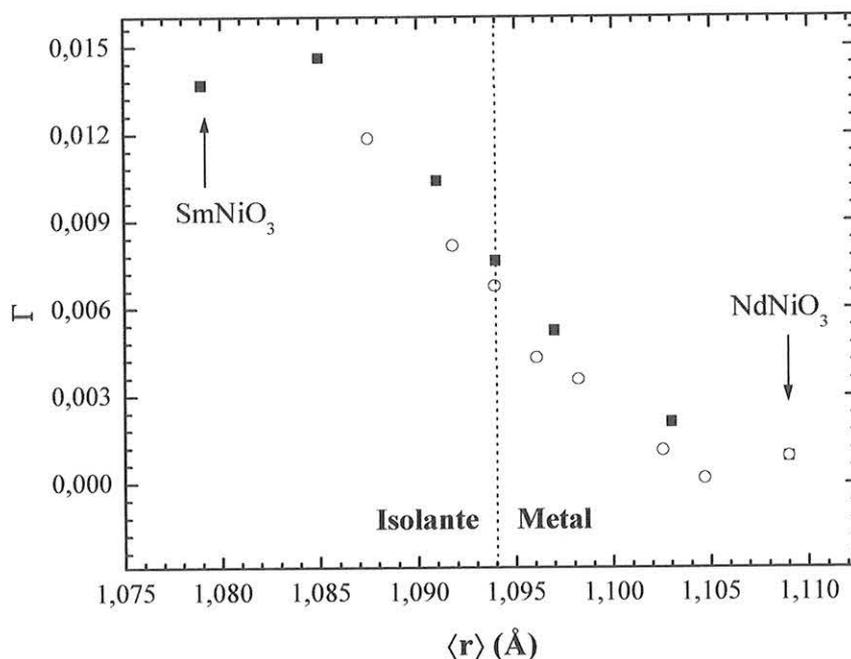


Figura 3.2.7 - Gráfico do grau de ortorrombicidade Γ como função do raio iônico médio para as amostras: (a) $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ (quadrados) e (b) $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ (círculos).

Na Fig. 3.2.8 são mostradas as curvas de d_{Ni-O} e θ como função do raio iônico médio $\langle r \rangle$ de $Nd_{1-x}R_x$. De fato, pode-se observar que as distâncias entre Ni e O variam ao redor de 1,94 - 1,95 Å, o que está em concordância com o valor médio de $d_{Ni-O} \sim 1,94$ Å descrito na literatura.^{3.10} Por outro lado, observa-se que as distâncias d_{Ni-O} parecem diminuir sistematicamente com o aumento do raio iônico médio. Apesar destas

distâncias serem descritas como sendo praticamente constantes, um comportamento semelhante pode ser visto na Ref. 3.8, que lista valores de 1,935, 1,942, 1,942 e 1,949 Å para os compostos de LaNiO_3 , PrNiO_3 , NdNiO_3 e SmNiO_3 , respectivamente. Isto é também um indicativo de que as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ são de qualidade comparável às listadas na literatura.^{3.8-3.10}

Na parte (b) desta figura, verifica-se que o ângulo de “superexchange” θ aumenta linearmente na região de $\langle r \rangle$ compreendida entre 1,085 e 1,109 Å. Este aumento também está em concordância com os valores de θ de 157,5; 154,2 e 152,3° listados na literatura para os compostos NdNiO_3 , SmNiO_3 e EuNiO_3 , respectivamente.^{3.8} Um outro ponto importante a ser destacado aqui é a descontinuidade nesses parâmetros observada nas curvas da Fig. 3.2.8(a) e (b), que para $\text{R} = \text{Sm}$ ocorre a $x \sim 0,5$, correspondendo ao raio iônico $\langle r \rangle \sim 1,094$ Å. Esta descontinuidade já foi observada anteriormente em medidas de difração de nêutrons como função da temperatura realizadas nos compostos RNiO_3 ; $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$.^{3.10} Isto ocorre devido ao aumento do volume da cela unitária que ocorre próximo a T_{MI} . No caso das amostras com $\text{R} = \text{Eu}$, esta expansão ocorre na região de $\langle r \rangle \sim 1,098$ Å, que corresponde a amostra com $x = 0,25$. É esperado que a transição MI ocorra em temperaturas da ordem de 265 K nesse composto, isto é, ligeiramente abaixo da temperatura na qual foram realizadas as medidas ($T = 300$ K).

Acerca da variação estrutural em T_{MI} foram realizadas uma série de medidas de difração de nêutrons como função da temperatura e uma discussão detalhada desses resultados é descrita a seguir.

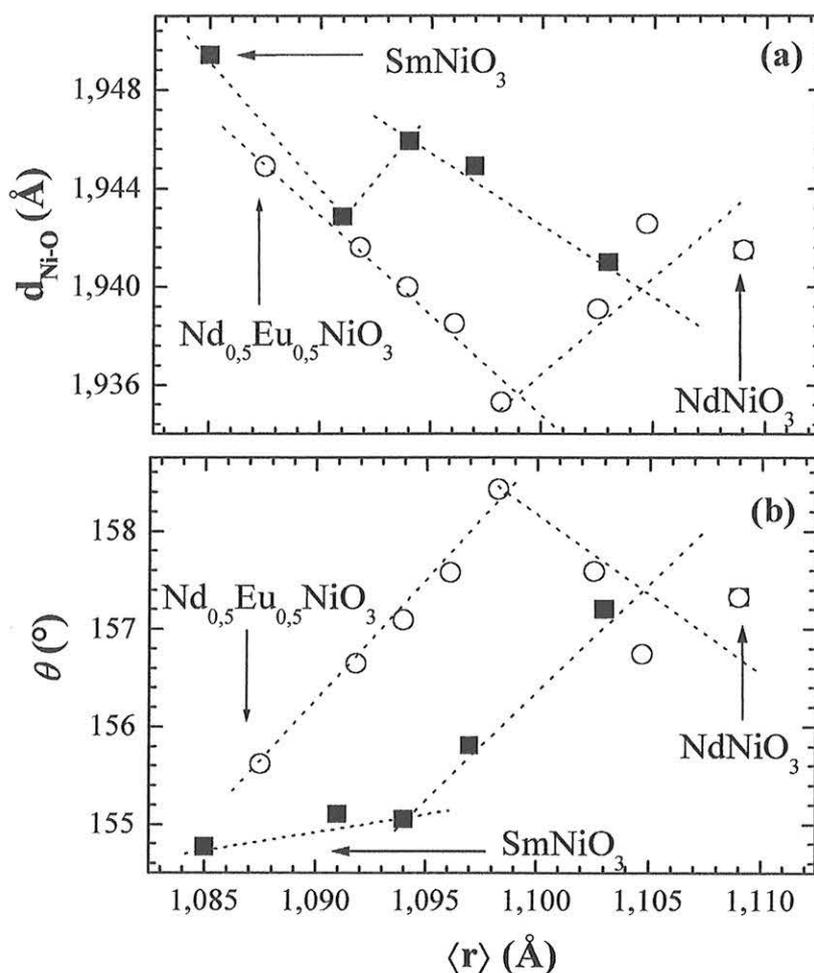


Figura 3.2.8 - (a) distância Ni-O $d_{\text{Ni-O}}$ e (b) ângulo de ligação Ni-O-Ni θ como função do raio iônico médio dos íons $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x$, sendo R = Sm (quadrados) e R = Eu (círculos).

3.2.2 Difração de nêutrons para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$

As caracterizações através de medidas de difração de nêutrons DRN como função da temperatura foram realizadas para complementar os estudos feitos nas seções anteriores, para observar possíveis alterações na simetria dos compostos estudados assim como obter informações acerca da expansão térmica da cela unitária com a variação da temperatura. Essas medidas foram efetuadas em três amostras da série de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$; $x = 0, 0,30$ e $0,35$; no intervalo de temperatura compreendido entre 50 e 350 K. É importante salientar que todas as medidas foram feitas durante o processo de aquecimento. Um exemplo de um conjunto de diagramas de difração de

nêutrons, obtido em diferentes temperaturas para a amostra de NdNiO_3 , é mostrado na Fig. 3.2.9. Os resultados mostram basicamente as reflexões pertencentes a fase NdNiO_3 , sugerindo que o composto é de fase única. Além disso, observa-se poucas alterações nos diagramas com a variação da temperatura: estas consistem em alterações na intensidade, largura de algumas reflexões e pequenos deslocamentos nas posições angulares. Entretanto, é importante ressaltar que estas mudanças podem ser resultantes apenas da variação da temperatura da medida, ou seja, de origem térmica.

Uma análise das reflexões pertencentes aos diagramas de DRN obtidos para os compostos com substituições de Eu; $x = 0,30$ e $0,35$; permitiu concluir que as amostras também apresentam fase única. Todas as reflexões foram indexadas como pertencentes a estrutura perovskita distorcida ortorrômbicamente (grupo espacial $Pbnm$). Um ponto a ser ressaltado é que as reflexões pertencentes à fase desejada nas amostras com substituições de Eu foram menos intensas do que no composto com $x = 0$. Isto se deve ao fato dos átomos de Eu apresentarem uma maior secção de choque aos nêutrons térmicos do que os de Nd. A partir destes resultados, os difratogramas de DRN foram analisados, de maneira mais precisa, através de uma série de refinamentos utilizando o programa Fullprof. Como a variação da temperatura resulta em pequenas alterações dos parâmetros de rede e dos parâmetros estruturais, os dados foram analisados através de refinamentos ditos sequenciais.

Os valores dos parâmetros de rede a , b e c calculados para os diagramas de DRN da amostra de NdNiO_3 obtidos em três temperaturas distintas, juntamente com os listados na Ref. 3.10, são mostrados na Tab. 3.2.3. Uma comparação entre estes resultados mostra que, de maneira geral, os parâmetros a e c obtidos neste trabalho são $\sim 0,1\%$ menores do que aquele listado na literatura e o valor de b foi $0,1\%$ maior do que o já observado. Da forma similar, as posições atômicas calculadas foram comparáveis àquelas listadas na Ref. 3.10, também presentes nesta tabela. Quanto a qualidade dos ajustes, é importante dizer que os índices de concordância R_{Bragg} obtidos nestas análises foram menores do que aqueles

obtidos por J. García-Munoz *et al.*^{3.10} de $R_{\text{Bragg}} > 3,5$ utilizando o mesmo programa de refinamento. Isto é um indicativo da boa qualidade do dados e

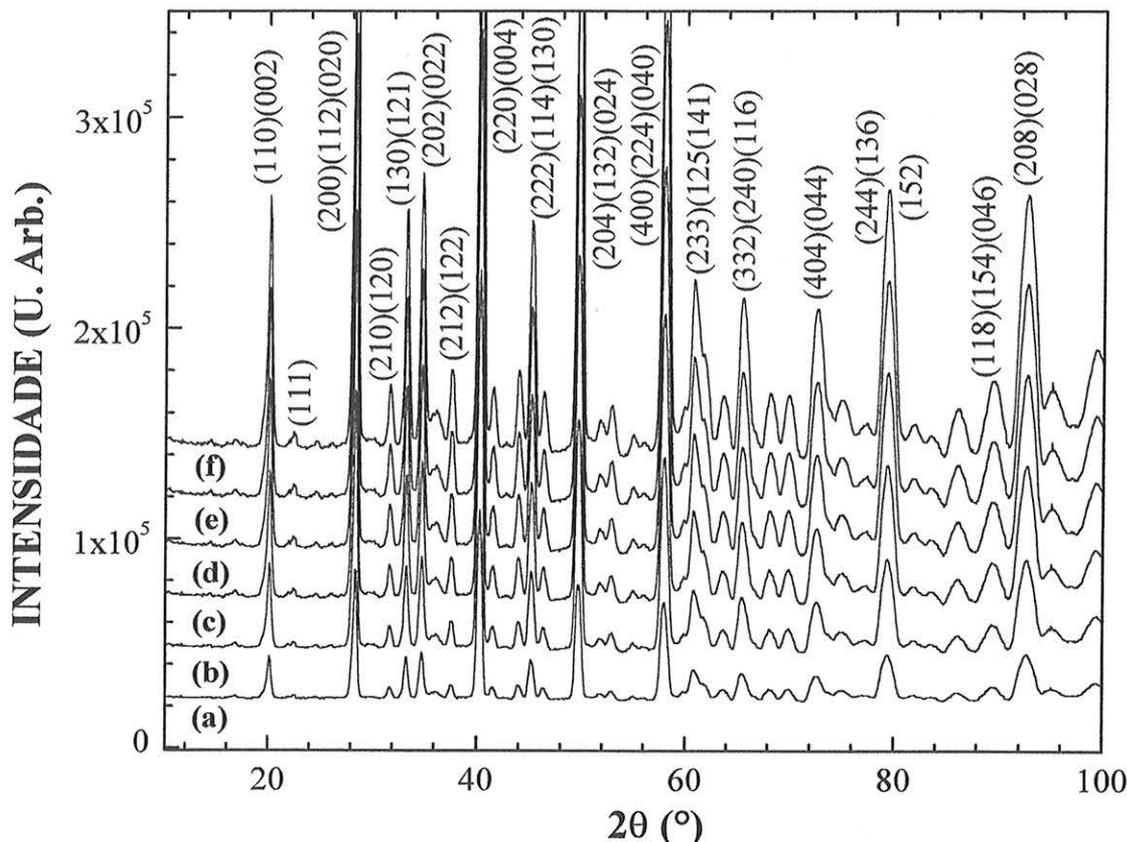


Figura 3.2.9 – Diagramas de difração de nêutrons obtidos para uma amostra de NdNiO_3 em diferentes temperaturas T : (a) $T = 51,7$ K; (b) $T = 101,8$ K; (c) $T = 150,2$ K; (d) $T = 204,2$ K; (e) $T = 253,5$ K; e (f) $T = 300,8$ K.

dos refinamentos via método Rietveld, uma vez que verificou-se que os valores de R_{Bragg} encontrados para os diagramas de DRN da amostra de NdNiO_3 foram da ordem de, no máximo, 3.

A partir destes dados, foram calculados os comprimentos das ligações Ni-O e R-O, assim como os ângulos Ni-O-Ni θ . A Tab. 3.2.3 mostra alguns exemplos destes valores juntamente com alguns dados encontrados na literatura.^{3.10} Uma comparação entre estes resultados revelou que as distâncias $d_{\text{Ni-O}}$, $d_{\text{R-O}}$ e os ângulos θ são próximos aos valores listados na Ref. 3.10. Apesar dos valores $d_{\text{R-O}}$ serem de $\sim 3\%$

menores que os já observados, verificou-se que estes são comparáveis ao valor de $d_{R-O} = 2,516 \text{ \AA}$ listado na Ref. 3.18 para o íon Nd^{3+} com coordenação 8.

Temperatura (K)	170*	215*	300*	170	214	301
a (Å)	5,3836(2)	5,3879(4)	5,3891(3)	5,395(1)	5,394(2)	5,399(2)
b (Å)	5,3863(2)	5,3797(3)	5,3816(2)	5,383(1)	5,377(1)	5,380(1)
c (Å)	7,6078(3)	7,6058(4)	7,6101(3)	7,616(2)	7,612(2)	7,617(2)
V (Å ³)	220,61(2)	220,46(4)	220,71(3)	221,16(1)	220,79(2)	221,25(2)
x	0,9932(8)	0,9972(13)	0,9941(8)	0,997(2)	0,998(2)	0,997(2)
R y	0,0374(3)	0,0360(5)	0,0343(3)	0,0370(6)	0,0349(7)	0,0345(7)
z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
x	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ni y	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0	0
x	0,0711(11)	0,0710(14)	0,070(1)	0,076(2)	0,074(2)	0,075(2)
O(1) y	0,4917(6)	0,4903(9)	0,4921(7)	0,490(1)	0,491(1)	0,491(1)
z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
x	0,7139(6)	0,7120(9)	0,7150(6)	0,715(1)	0,716(1)	0,715(1)
O(2) y	0,2877(6)	0,2850(10)	0,2842(6)	0,289(1)	0,287(1)	0,286(1)
z	0,0390(4)	0,0366(6)	0,0378(4)	0,0353(9)	0,0348(9)	0,0342(9)
< d_{Ni-O}>	1,945(3)	1,942(4)	1,942(3)	1,945(5)	1,943(5)	1,944(5)
< d_{R-O}>	2,610(2)	2,615(2)	-	2,521(5)	2,525(5)	2,528(5)
θ (°)	156,2(5)	156,8(7)	157,1(6)	156,5(1)	157,0(1)	157,1(1)
R_{Bragg}	3,7	7,1	4,2	2,8	2,9	3,0

Tabela 3.2.3 - Valores dos parâmetros de rede a , b e c , posições atômicas, distância entre as ligações Ni-O, R-O e dos ângulos de “superexchange” θ calculados através dos refinamento dos diagramas de difração de nêutrons obtidos em diferentes temperaturas para a amostra de $NdNiO_3$. Na tabela são listados também resultados de medidas semelhantes realizadas neste composto e listados na Ref. 3.10 (indicados com *).

No caso dos compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $x = 0,30$ e $0,35$; os parâmetros de rede e os parâmetros estruturais obtidos à temperatura ambiente ($T \sim 300 \text{ K}$) foram comparados com aqueles calculados através das medidas de difração de raios-X (veja a Tab. 3.2.2). Por exemplo, o difratograma da amostra com $x = 0,30$ forneceu os seguintes parâmetros de rede $a = 5,3626(2) \text{ \AA}$; $b = 5,3955(2) \text{ \AA}$ e $c = 7,6122(2) \text{ \AA}$. Uma comparação com os valores descritos na Tab. 3.2.2 mostra uma diferença

de $\sim 0,1$ % entre os valores de a e b e de $\sim 0,3$ % para o parâmetro c . Resultados análogos foram observados para os parâmetros de rede da amostra com $x = 0,35$. Foi verificado também poucas diferenças entre os valores dos parâmetros estruturais, como a distância Ni-O, R-O ($R = \text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x$) e o ângulo θ obtidos para ambos os compostos. Além disso, os índices de concordância R_{Bragg} foram de ~ 5 , isto é, ligeiramente maiores do que os valores de R_{Bragg} considerados bons. Entretanto, isto pode ser resultante de uma maior absorção dos nêutrons pelo íon Eu^{3+} .

De maneira geral, verificou-se que os valores dos parâmetros de rede e dos parâmetros estruturais são comparáveis àqueles descritos na literatura para o composto isomórfico de NdNiO_3 e, também, com os resultados obtidos a temperatura ambiente para o composto EuNiO_3 .^{3,10,3.15} Com isso, fez-se uma análise mais detalhada da variação destes parâmetros estruturais como função da temperatura. Isto pode ser visto mais claramente, por exemplo, na Fig. 3.2.10. Essa figura mostra o comportamento dos parâmetros de rede e a variação do volume da cela unitária V , como função da temperatura, para a amostra de NdNiO_3 . As quatro curvas mostram um súbito aumento dos valores de a , b , c e V em temperaturas abaixo de ~ 200 K. É importante ressaltar que esta expansão ocorre na mesma temperatura que a transição de fase metal-isolante MI e é atribuída a uma reação estérica do sistema a um aumento da rotação dos octaedros NiO_6 da estrutura perovskita.^{3.10} Por isso, as curvas foram analisadas em três regiões distintas de temperatura: (a) $T > T_M$, denominada de região metálica; (b) $T_I \leq T \leq T_M$, região de expansão volumétrica ΔV ; e (c) $T < T_I$, região isolante; T_I e T_M são indicados na figura. Na primeira e na última região observa-se que os parâmetros de rede diminuíram linearmente com o decréscimo da temperatura. Em $T_M \sim 200$ K os parâmetros de rede a , b e c apresentam um súbito aumento com a diminuição da temperatura. Esses aumentos foram observados ser da ordem de 0,03; 0,06 e 0,1 % para os parâmetros de rede a , c e b , respectivamente. Resultados similares foram descritos para os compostos PrNiO_3 , NdNiO_3 e SmNiO_3 em um estudo feito por J. L. García-Muñoz *et al.*^{3.10}

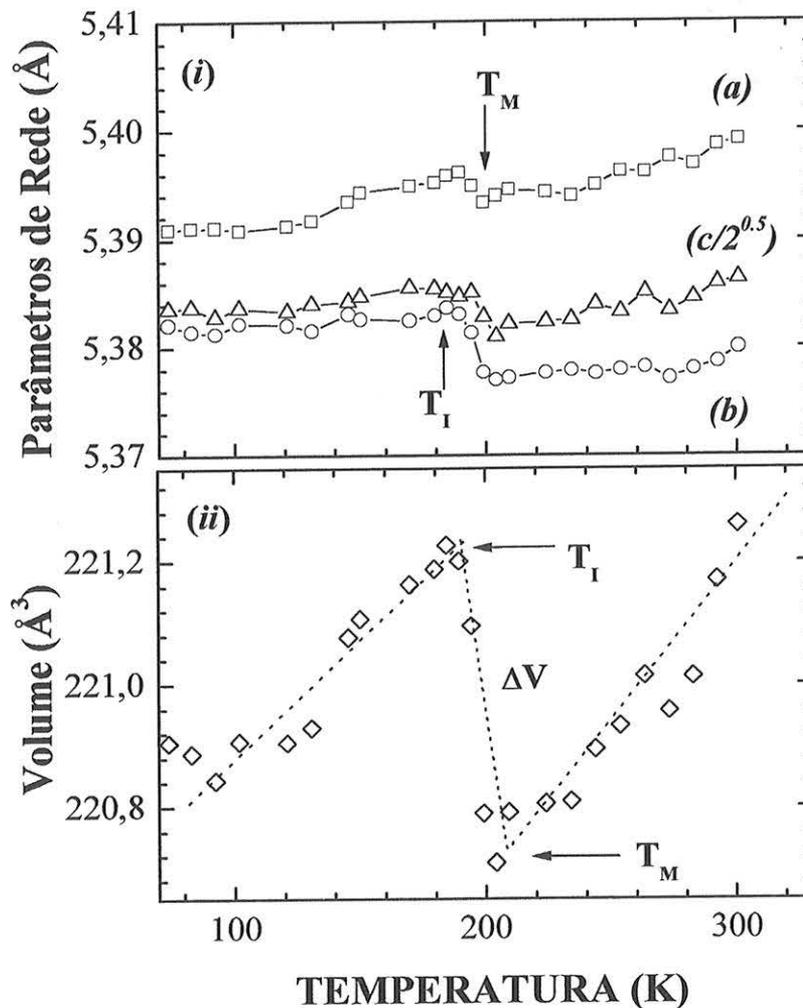


Figura 3.2.10 – Parâmetros de rede a , b e c e os valores do volume da cela unitária como função da temperatura obtidos para a amostra de NdNiO₃.

A variação do volume da cela unitária como função da temperatura pode ser vista na parte (ii) desta figura. Esta mostra de maneira mais evidente o súbito aumento do volume da cela unitária ΔV com o decréscimo da temperatura, que ocorre ao redor de 200 K. Estimativas dessa variação volumétrica $\Delta V/V_0$, onde V_0 é o volume em $T = T_M$, para a amostra de NdNiO₃ revelam valores da ordem de 0,22 %. Isto está de acordo com o resultado descrito na Ref. 3.10, que relata variações de $\Delta V/V_0$ de 0,23 e 0,15 % para os compostos de NdNiO₃ e SmNiO₃, respectivamente.

As amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ com $x = 0,30$ e $0,35$ apresentaram comportamentos semelhantes. Entretanto, como a transição de fase metal-isolante ocorre em diferentes temperaturas T_M , estimativas deste valor sugerem que as expansões do volume da cela unitária devem ocorrer nas temperaturas de $T_M \sim 280$ e 300 K nos compostos com $x = 0,30$ e $0,35$, respectivamente. De fato, em temperaturas abaixo de $T_M \sim 290$ K, foi observado um aumento abrupto dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária para a amostra com $x = 0,30$ (veja Fig. 3.2.11). Esta expansão volumétrica foi da ordem de $\Delta V/V_0 \sim 0,18$ %, o que é compatível com $\Delta V/V_0$ de $\sim 0,22$ e $0,15$ % obtidos para os compostos de NdNiO_3 e SmNiO_3 , respectivamente, na Ref. 3.10. Isto pode ser afirmado pois o raio iônico médio r da amostra de $\text{Nd}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{NiO}_3$ está compreendido entre os valores de r destes compostos. Esta comparação sugere que $\Delta V/V_0$ decresce com a diminuição de r e que a expansão volumétrica desta amostra deve estar contida no intervalo de $0,18 \leq \Delta V/V_0 \leq 0,22$ %, como pode ser, de fato, observado na Fig. 3.2.12. Esta figura mostra uma aproximação linear de $\Delta V/V_0$ versus raio iônico para os compostos RNiO_3 ; $R = \text{Nd}, \text{Sm}$. Uma observação cuidadosa da figura revela que o valor encontrado de $\Delta V/V_0 \sim 0,18$ % para o composto $\text{Nd}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{NiO}_3$ é muito próximo do esperado nessa aproximação linear de $\sim 0,188$ %.

No caso do composto $\text{Nd}_{0,65}\text{Eu}_{0,35}\text{NiO}_3$ não foi possível determinar T_M de forma convincente, pois a expansão volumétrica deve ocorrer em temperaturas maiores do que 320 K. Acredita-se que o valor de T_M não estava compreendido no intervalo de temperatura, $50 \leq T \leq 320$ K, que foi utilizado na realização das medidas de difração de nêutrons. De fato, na parte (ii) da figura nota-se um pequeno aumento dos valores de V até $T_I \sim 300$ K, abaixo desta temperatura a magnitude de V diminui de maneira análoga a observada para as amostras com $x = 0$ e $0,30$. Por isso, acredita-se que o início da expansão volumétrica possa ocorrer em temperaturas maiores do que 320 K.

A combinação desses resultados indica que a substituição parcial de Nd por Eu resulta em um aumento do valor de T_I e T_M e também o intervalo de temperatura ΔT compreendido entre T_I e T_M . A partir das curvas de volume da cela unitária versus temperatura verifica-se os valores de ΔT de ~ 17 e 35 K para as amostras com $x = 0$ e $0,30$, respectivamente. No caso

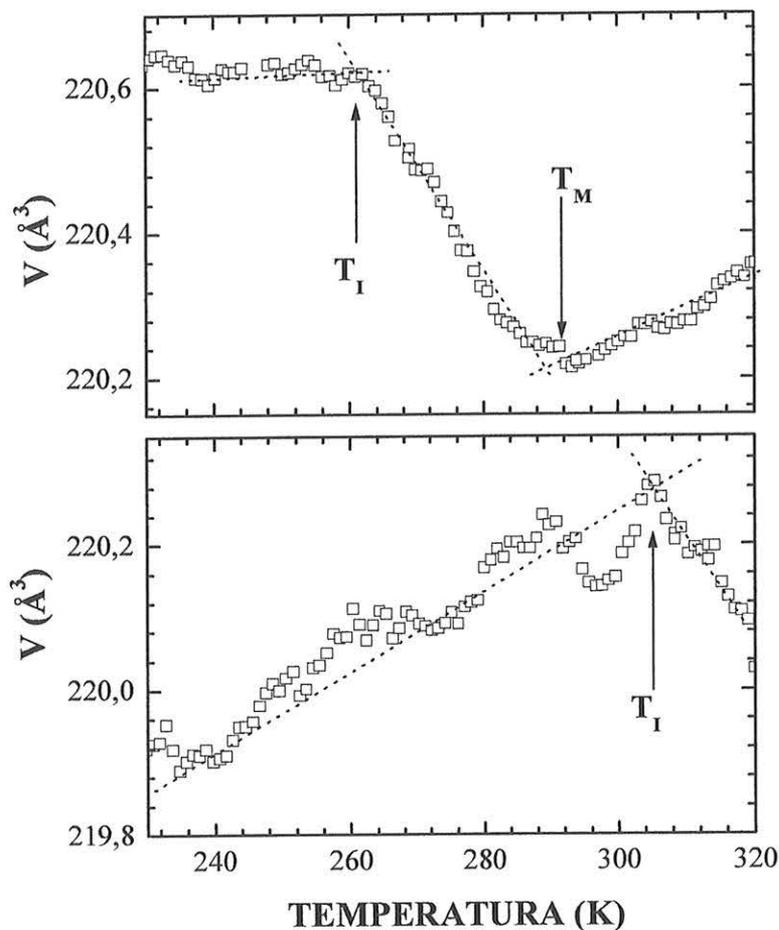


Figura 3.2.11 - Valores da variação do volume da cela unitária como função da temperatura para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ com: (a) $x = 0,30$ e (b) $x = 0,35$.

do compostos com $x = 0,35$, acredita-se que este aumento de ΔT foi tão expressivo que não foi possível observar a alteração estrutural completa no intervalo de temperatura medido. Esses resultados combinados indicam também que a substituição parcial de Eu na matriz de NdNiO_3 deve resultar em desordem na estrutura cristalina destes compostos, o que

foi também sugerido através de alguns resultados nas medidas de difração de raios-X realizadas nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$.

Uma outra análise realizada a partir destas curvas foi a estimativa dos coeficientes de expansão térmica linear α_L e volumétrica α_V nesses compostos. Isto foi feito nas regiões isolantes e metálicas, isto é, em temperaturas abaixo de T_I e acima de T_M , respectivamente. Os coeficientes α_L foram calculados utilizando a seguinte expressão:

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (3.7)$$

onde L_0 é definido como sendo os parâmetros de rede a , b e c obtidos imediatamente antes da expansão térmica e $(\Delta L/\Delta T)$ é o coeficiente angular da dependência linear observada nas regiões metálica e isolante das curvas dos valores de a , b e c como função da temperatura. Os resultados obtidos são listados na Tab. 3.2.4, que mostra os valores dos coeficientes de expansão térmica linear α_L calculados para os compostos

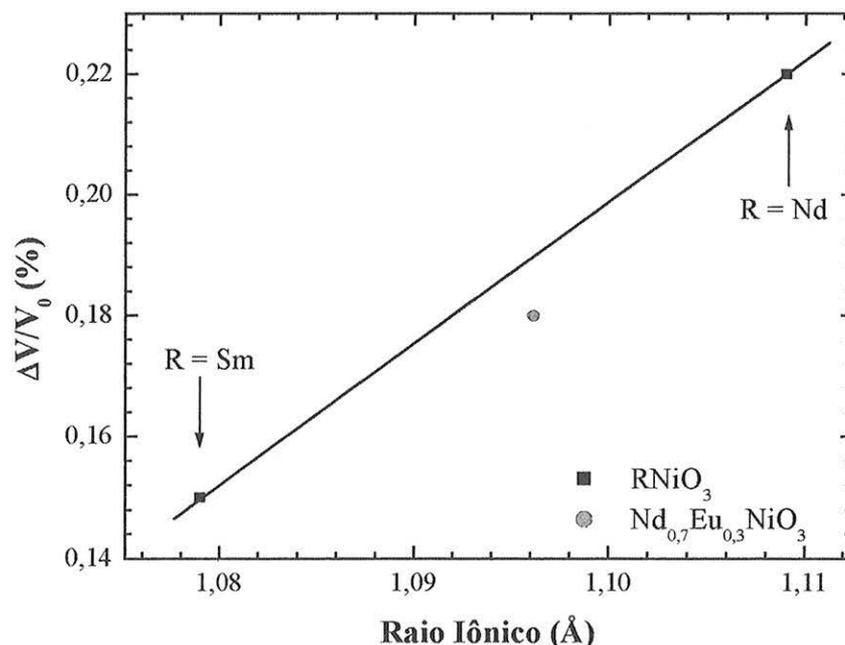


Figura 3.2.12 - Valores da expansão volumétrica $\Delta V/V_0$ ao redor de T_M como função do raio iônico dos compostos RNiO_3 .

$\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ na região metálica. De maneira diferente daquela observada na variação dos parâmetros de rede, verificou-se em todas as amostras que os coeficientes α_L^a do parâmetro de rede a calculados foram maiores do que os encontrados para os parâmetros de rede b e c . Mesmo assim, estes resultados são similares àqueles reportados para os compostos de PrNiO_3 e SmNiO_3 na Ref. 3.10. No caso da amostra com $x = 0,35$, os valores de α_L foram estimados na região isolante.

A partir dos valores de α_L calculou-se os coeficientes de expansão volumétrica α_V utilizando a seguinte relação:

$$\alpha_V = \alpha_L^a + \alpha_L^b + \alpha_L^c. \quad (3.8)$$

Para a amostra de NdNiO_3 foi encontrado um valor de α_V de $\sim 2,62$ ($\times 10^{-5}$) K^{-1} , que é comparável ao valor de $\alpha_V \sim 2,30$ ($\times 10^{-5}$) K^{-1} obtido na Ref. 3.10. Como não existem dados na literatura acerca dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$, foram feitas estimativas dos valores esperados de α_V para estes compostos. Uma das maneiras de fazer estas estimativas foi através do comportamento de α_V como função do raio iônico r dos íons terra-rara, que pode ser visto na Fig. 3.2.13. Para isso foram utilizados os valores de $\alpha_V = 1,57; 2,30$ e $2,87$ ($\times 10^{-5}$) K^{-1} (na região metálica) listados na Ref. 3.10 para os compostos PrNiO_3 , NdNiO_3 e SmNiO_3 , respectivamente. Os valores de r são listados na Ref. 3.18. Um ajuste linear do comportamento de α_V versus raio iônico forneceu a seguinte relação: $\alpha_V = 31,7 - 26,7 r$, que foi usada para estimar os valores esperados de α_V para as amostras com substituições de Eu de $x = 0,30$ e

Composto	α_L^a ($\times 10^{-6}$) K^{-1}	α_L^b ($\times 10^{-6}$) K^{-1}	α_L^c ($\times 10^{-6}$) K^{-1}
$x = 0$	13,2	4,3	8,8
$x = 0,30$	14,7	1,8	12,9
$x = 0,35$	9,5	3,0	9,3

Tabela 3.2.4 – Valores dos coeficientes de expansão térmica linear obtidos nas direções dos parâmetros de rede a , b e c para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$.

0,35. Neste caso, os valores do raio iônico médio $\langle r \rangle$ dos íons $(\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x)^{3+}$ foram obtidos de maneira análoga à descrita anteriormente. Com estes dados foram estimados os valores esperados de $\alpha_V \sim 2,48(2)$ e $2,53(2)$ ($\times 10^{-5}$) K^{-1} para as amostras com $x = 0,30$ e $0,35$, respectivamente. Estes valores são ligeiramente diferentes do que aqueles obtidos experimentalmente de $\alpha_V \sim 2,94$ e $2,17$ ($\times 10^{-5}$) K^{-1} para ambos os compostos, como pode ser melhor visualizado na Fig. 3.2.13. É importante salientar que o valor de α_V da amostra com $x = 0,35$ foi estimado na região isolante ($T < T_I$) da Fig. 3.2.11(iv).

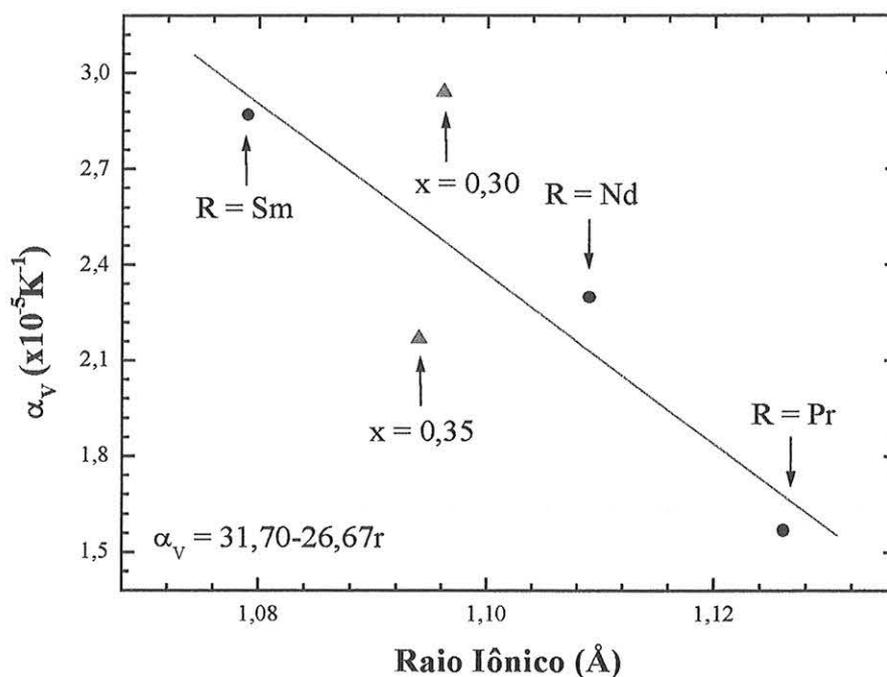


Figura 3.2.13 - Relação entre o coeficiente de expansão volumétrica α_V e o raio iônico médio dos íons $(\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x)^{3+}$ $\langle r \rangle$. Círculos correspondem aos valores de α_V listados na Ref. 3.10 para os compostos RNiO_3 e triângulos aos valores de α_V obtidos neste trabalho para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ com $x = 0,30$ e $0,35$.

Acerca destas mudanças na estrutura cristalina, outros dois fatores importantes são as variações das distâncias Ni-O ($d_{\text{Ni-O}}$) e dos ângulos de “superexchange” θ como função da temperatura. Por isso, eles foram calculados a partir dos parâmetros de rede e das posições atômicas dos

átomos de Ni e O obtidos através do refinamento Rietveld. De acordo com a literatura, espera-se observar que com o decréscimo da temperatura: (a) ocorra um aumento da $d_{\text{Ni-O}}$ em temperaturas próximas T_{MI} ; e (b) uma diminuição do ângulo da ligação Ni-O-Ni nesta mesma região de temperatura.^{3.8,3.10}

Na Fig. 3.2.14 são mostradas as curvas de $d_{\text{Ni-O}}$ como função da temperatura para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$. Através desta figura é possível visualizar claramente o súbito aumento da distância Ni-O com o decréscimo da temperatura, que ocorre em temperaturas da ordem de 200 e 290 K para as amostras com $x = 0$ e 0,30, respectivamente. No caso do composto $\text{Nd}_{0,65}\text{Eu}_{0,35}\text{NiO}_3$, não foi possível observar este aumento de $d_{\text{Ni-O}}$ pelos motivos já expostos. No entanto, em temperaturas acima de 300 K, os valores de $d_{\text{Ni-O}}$ tendem a diminuir, indicando que a alteração possa ocorrer acima desta temperatura. As estimativas da variação dos comprimentos das ligações Ni-O ao redor de T_{MI} revelaram valores de $\Delta d_{\text{Ni-O}}$ da ordem de 0,003 Å para ambas as amostras, que é muito próximo do valor de $\Delta d_{\text{Ni-O}} \approx 0,0035$ Å encontrado para os compostos de PrNiO_3 e NdNiO_3 .^{3.10} As curvas de $d_{\text{Ni-O}}$ versus temperatura apresentaram comportamentos análogos àqueles observados nos gráficos do volume da cela unitária versus temperatura. Elas mostraram também que o intervalo de temperatura no qual ocorre o aumento de $d_{\text{Ni-O}}$ foi maior e da ordem de 30 K para o composto com $x = 0,30$ que para o com $x = 0$ (~ 10 K). Isto, como no caso do volume da cela, pode ser atribuído a um aumento da desordem na estrutura cristalina criada pela substituição parcial de Nd por Eu.

No caso do ângulo θ , verifica-se para as três amostras que este decresce com a diminuição da temperatura. Observa-se também uma diminuição brusca da magnitude de θ abaixo de $T \sim 200$ e 290 K nas amostras com $x = 0$ e 0,30, respectivamente. A variação do ângulo de “superexchange” na transição MI foi de cerca de $\Delta\theta \sim -0,5$ e $-0,4^\circ$ para ambos os compostos, respectivamente. Uma outra estimativa dos valores de $\Delta\theta$ pode ser feita relacionando, de maneira essencialmente estérica, o fator de tolerância t e θ . Isto pode ser feito pois o decréscimo de ambos

está relacionado a um aumento da distorção ortorrômbica nos compostos RNiO_3 ; $\text{R} \neq \text{La}$. Para isso é necessário assumir que:

- (i) a distorção estrutural é causada essencialmente por efeitos estéricos, isto é, nenhum efeito de localização de carga interfere na transição;
- (ii) os valores dos parâmetros t e θ são calculados no regime de temperatura T onde os compostos apresentam comportamento metálico, ou seja, escolhidos em T ao redor de 300 K.

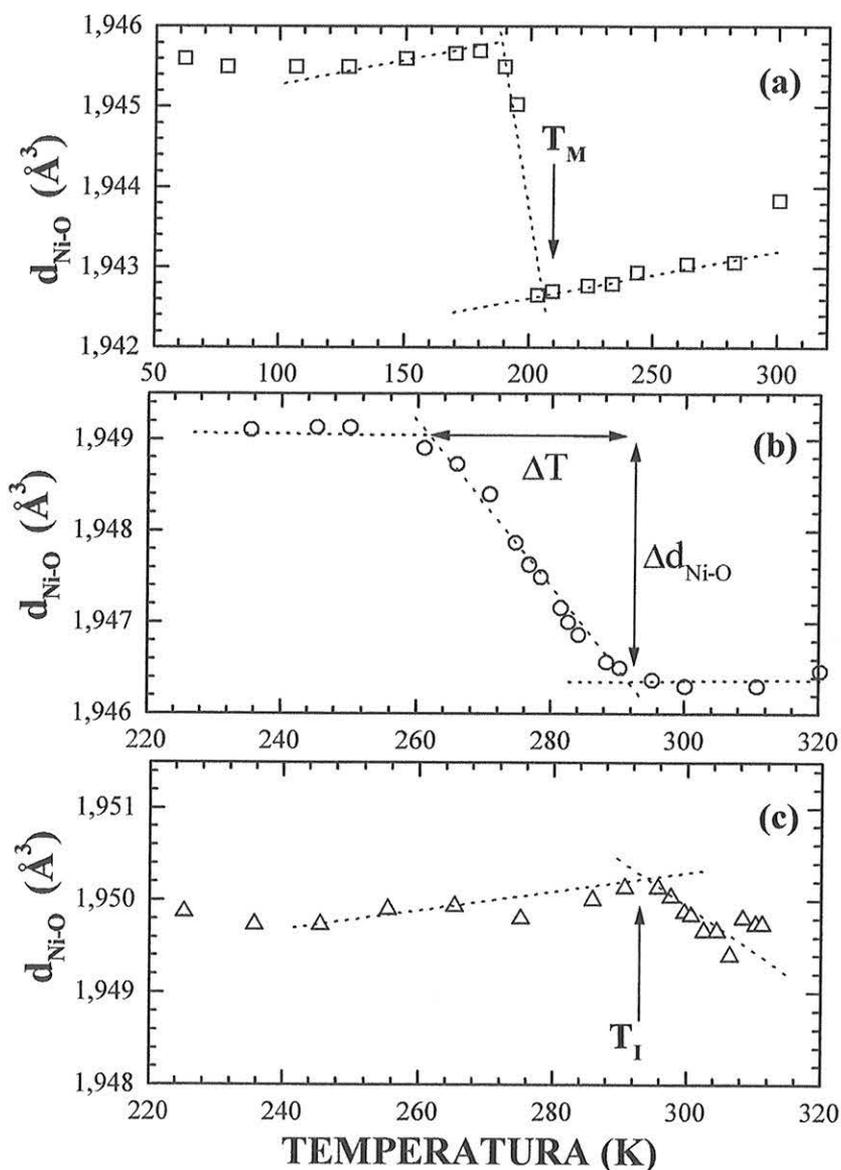


Figura 3.2.14 - Valores calculados das distâncias Ni-O como função da temperatura obtidos para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ onde: (a) $x = 0$, (b) $x = 0,30$ e (c) $x = 0,35$.

Como discutido no Capítulo 1, o fator de tolerância t é definido como:

$$t = \frac{d_{R-O}}{d_{Ni-O}\sqrt{2}}, \quad (3.9)$$

onde d_{R-O} é distância R-O, que foi extraída da Ref. 3.18 para cátions terras-raras com número de coordenação 8. No caso do comprimento da ligação Ni-O foram utilizados os valores obtidos através do refinamento Rietveld: $d_{Ni-O} \sim 1,943$ e $1,946 \text{ \AA}$ para as amostras com $x = 0$ e $0,30$, respectivamente. Com esses valores de t e os ângulos θ destes compostos, fez-se uma aproximação linear para a obtenção de uma relação entre estes dois parâmetros. Para isso, fez-se um gráfico de θ como função de t (Veja Fig. 3.2.15) e assumindo que a relação entre este dois parâmetros é linear, obtém-se a seguinte relação entre θ e t :

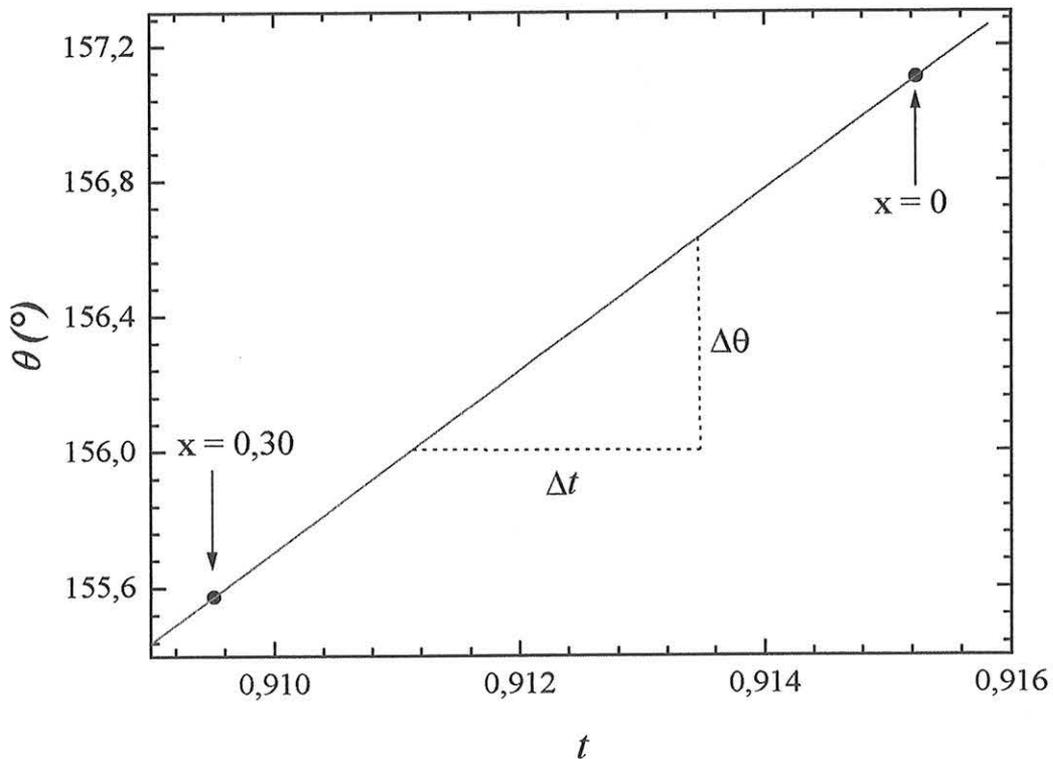


Figura 3.2.15 - Relação entre os valores do ângulo Ni-O-Ni θ e do fator de tolerância t .

$$\theta(t) \approx 267,30t \quad (3.10)$$

Se a expressão (3.9) for derivada em relação a distância Ni-O e substituída na relação (3.10), obtém-se a seguinte expressão:

$$\Delta\theta \approx -267,30 \left(\frac{d_{R-O}}{d_{Ni-O}^2 \sqrt{2}} \right) \Delta d_{Ni-O} . \quad (3.11)$$

A partir desta relação, os valores de $\Delta\theta$ foram calculados e encontrados ser de $\Delta\theta \sim -0,38$, para a amostra com $x = 0$, e $-0,32^\circ$, para a amostra com $x = 0,30$. Esses valores são ligeiramente menores do que $\Delta\theta \sim -0,46^\circ$ obtido para os compostos PrNiO_3 e NdNiO_3 por J. García-Muñoz *et al.*^{3,10} Entretanto, a equação (3.11) foi obtida utilizando-se os resultados do composto NdNiO_3 , que pode ser considerado um composto canônico, e do composto com $x = 0,30$, em que as propriedades estruturais estão sendo estudadas pela primeira vez. Desta forma, acredita-se que esta diferença entre os valores de $\Delta\theta$ calculados e aquele listado na literatura possa estar relacionada aos erros associados a esta aproximação. Isto pode ser verificado se adicionarmos na curva de θ versus t os valores encontrados para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}$ e Eu ; nas quais a transição de fase metal isolante ocorre abaixo de 300 K. Um novo ajuste linear resultou no valor de $\theta(t) \approx 269,62t$, que substituindo em (3.11) forneceu valores de $\Delta\theta \sim -0,39^\circ$. Isto é um indicativo de que a linearização realizada pode ser uma boa aproximação na determinação de $\Delta\theta$. Além disso, a contração angular observada na Fig. 3.2.14 apresenta valores $\Delta\theta$ comparáveis a estas estimativas.

De uma maneira geral, as caracterizações através de DRN nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ confirmaram alguns resultados como:

- (1) Todas as amostras analisadas apresentaram fase única;
- (2) A ocorrência de uma expansão volumétrica da cela unitária em temperaturas próximas a T_{MI} ;
- (3) A variação angular resultante desta expansão $\Delta V/V_0$ foi estimada ser da ordem de $\Delta\theta \sim -0,4^\circ$.

Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos inicialmente via DRX. Além disso, são comparáveis àqueles obtidos na literatura para compostos isomórficos de PrNiO_3 , NdNiO_3 e SmNiO_3 . A partir destes resultados foram feitas estimativas dos valores de $\Delta\theta$ que foram da ordem de $\sim -0,4^\circ$. No caso dessa expansão volumétrica, em $T \sim T_{MI}$, ser devido a efeitos estéricos o valor de $\Delta\theta$ esperado é de $\approx -0,38$. A pequena diferença entre este valor e aquele obtido experimentalmente pode estar associada a efeitos de localização que certamente devem ocorrer em $T \sim T_{MI}$.

3.3 Propriedades de transporte dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$

Após as caracterizações através de difração de raios-X, foram estudadas as propriedades de transporte elétrico e térmico das amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}$ e Eu ; $0 \leq x \leq 1$. Este estudo foi feito via três caracterizações distintas como função da temperatura: (a) medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$; (b) condutividade térmica $\kappa(T)$; e (c) coeficiente Seebeck $S(T)$. Os resultados obtidos e as discussões pertinentes a essas caracterizações são descritos em detalhes a seguir.

3.3.1 Caracterizações através de medidas de resistividade elétrica

Uma das propriedades mais interessantes apresentadas pelos compostos RNiO_3 ; $\text{R} =$ terra-rara; pode ser observada em curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura. Vários estudos mostram que, enquanto o composto LaNiO_3 apresenta um comportamento metálico até temperaturas da ordem de 2 K, os demais membros da série; $\text{R} = \text{Pr}$, Nd , Sm e Eu ; revelam a ocorrência de uma transição de fase do tipo metal-isolante MI em uma larga faixa de temperatura compreendida entre 135 e 460 K.^{3,8,3.9} A transição MI é caracterizada por um brusco aumento na magnitude de $\rho(T)$ quando o sistema atinge uma temperatura denominada aqui T_{MI} . Abaixo de T_{MI} , os compostos RNiO_3 ; $\text{R} \neq \text{La}$; apresentam um comportamento isolante e acima desta um comportamento metálico. Esse comportamento é consistente com a abertura de um “gap” de energia em T_{MI} na estrutura de banda desses compostos.

Um gráfico típico de $\rho(T)$ obtido para o NdNiO_3 pode ser visto na Fig. 3.3.1. A figura mostra que, acima da temperatura T_{MI} , $\rho(T)$ cresce linearmente com o acréscimo da temperatura, o que caracteriza o estado metálico do sistema. Abaixo de T_{MI} , a magnitude de $\rho(T)$ experimenta um aumento de até quatro ordens de grandeza em um intervalo de temperatura de ~ 100 K, revelando características típicas de um semicondutor convencional. O valor de T_{MI} foi definido a partir da derivada de $\rho(T)$ como função da temperatura (veja detalhe na Fig. 3.3.1). Como pode ser visto no

detalhe da figura, os valores encontrados de $d\rho(T)/dT$ acima de T_{MI} são constantes e a uma temperatura bem definida T_{MI} , a curva $d\rho(T)/dT$ versus T apresenta uma mudança abrupta de comportamento, a partir da qual $d\rho(T)/dT$ começa a decrescer. Esta temperatura onde a mudança de comportamento de $d\rho(T)/dT$ ocorre foi definida como sendo T_{MI} .

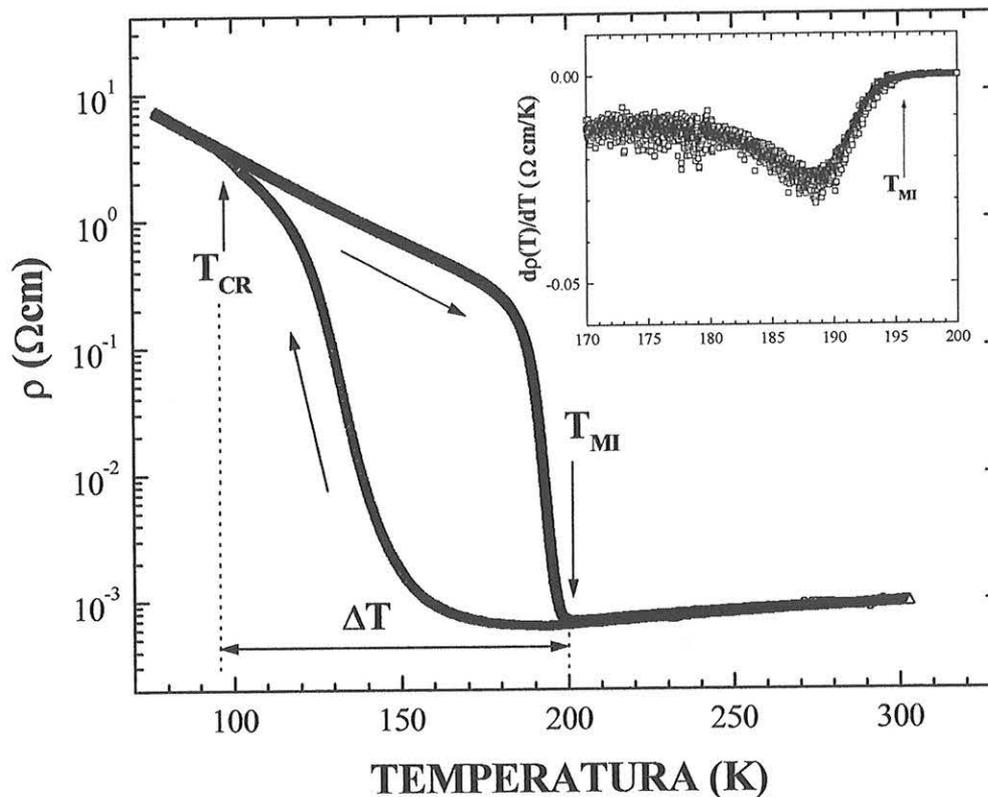


Figura 3.3.1 - Curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura obtidas durante os processos de aquecimento e resfriamento para uma amostra de NdNiO_3 . No detalhe é mostrada a curva de $d\rho(T)/dT$ versus temperatura. As setas indicam a temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} em ambas as curvas.

As curvas de $\rho(T)$ do NdNiO_3 revelam também o aparecimento de uma histerese térmica a partir das medidas realizadas durante os processos de aquecimento e resfriamento da amostra. A presença de histerese térmica é um indicativo do caráter de primeira ordem da transição de fase metal-isolante. Baseado nisso, acredita-se que no intervalo de temperatura ΔT ,

compreendido entre T_{MI} e T_{CR} , no qual esta histerese térmica ocorre, as fases metálica e isolante coexistam.^{3,19}

Acerca deste ponto, um estudo feito por Granados *et al.*^{3,19} em curvas de $\rho(T)$, $S(T)$ e calorimetria diferencial obtidas para o composto NdNiO_3 revelou, nesta região de temperatura ΔT , a coexistência entre as duas fases metálica e isolante, o que é também um indicativo de uma transição de fase MI de primeira ordem nestes compostos. Um outro ponto a ser ressaltado é que esta histerese térmica não é observada nos compostos de SmNiO_3 e EuNiO_3 ,^{3,3} sugerindo que, nestas amostras, a transição de fase possa ser de segunda ordem.

Diversas medidas revelaram que os valores de T_{MI} dos compostos RNiO_3 não apresentam nenhuma dependência com a corrente de excitação aplicada em medidas de transporte, nem com a aplicação de campos magnéticos externos tão altos quanto 18 T.

Os resultados obtidos das medidas de $\rho(T)$ para as séries de amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$; $0 \leq x \leq 1$; serão mostrados e discutidos a seguir. Para uma melhor compreensão, as medidas realizadas para cada série de compostos serão elaboradas separadamente. A discussão será iniciada pelos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ e, em seguida, serão apresentados os resultados das medidas realizadas nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$. Na última parte, serão descritos os principais resultados obtidos da caracterização por meio de transporte térmico realizada nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$.

3.3.1.1 Medidas de $\rho(T)$ nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$

As medidas de $\rho(T)$ para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$; $0 \leq x \leq 1$; foram feitas durante o aquecimento e resfriamento, no intervalo de temperatura $80 \leq T \leq 450$ K. Na Fig 3.3.2 são mostradas as curvas obtidas durante o processo de aquecimento para estas amostras. De uma maneira geral, as curvas apresentaram um comportamento análogo ao observado para os compostos de NdNiO_3 . Entretanto, na região isolante, foi verificado que a variação de $\rho(T)$ com a temperatura para estas amostras

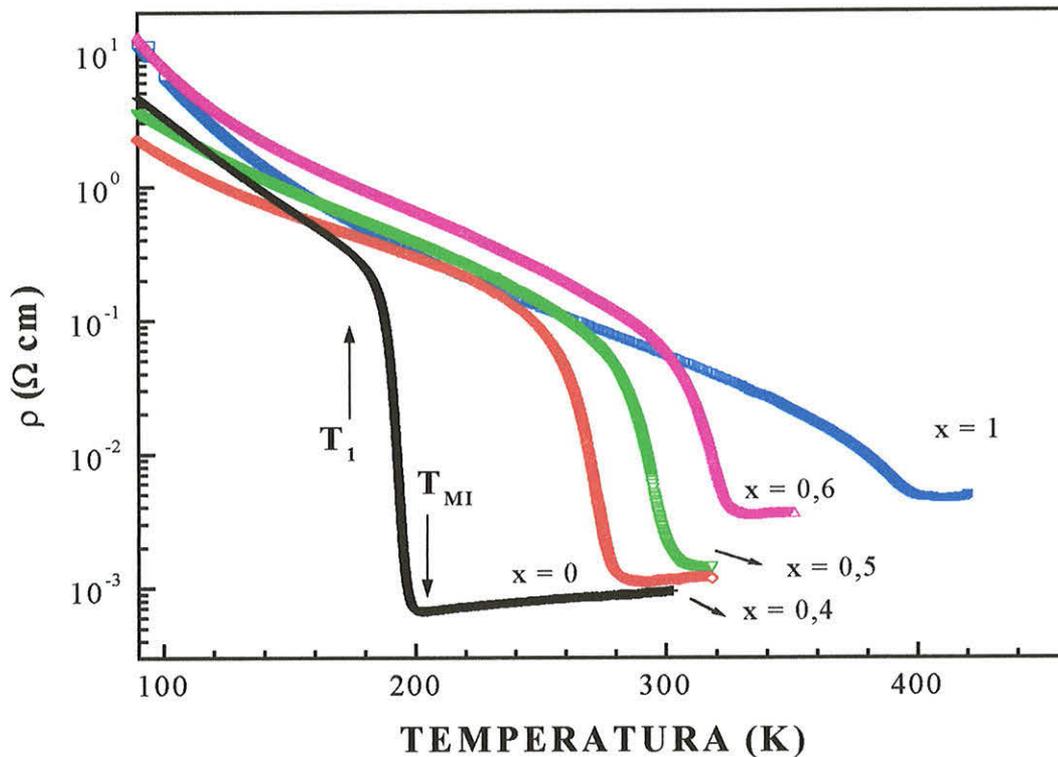


Figura 3.3.2 - Curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura obtidas durante o processo de aquecimento para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$.

Na região metálica das curvas de $\rho(T)$, $T > T_{MI}$, observa-se, de maneira geral, que a magnitude de $\rho(T)$ cresce com o aumento da concentração de Sm. Isto pode ser entendido ao considerar-se que a resistividade elétrica obedece a relação linear dada por: $\rho(T) = \rho_0 + AT$, onde ρ_0 é a resistividade residual do composto, que está relacionada a defeitos mecânicos e impurezas químicas intrínsecas da amostra, e A uma constante relacionada com o espalhamento elétron-fônon. Neste caso, o aumento da substituição de Nd por Sm pode resultar em aumento da desordem na estrutura cristalina destas amostras. Isto deve ser refletido em um aumento da magnitude de ρ_0 e, conseqüentemente, da resistividade elétrica $\rho(T)$ acima de T_{MI} . De fato, uma observação cuidadosa da Fig. 3.3.2 mostra que a magnitude dos valores de $\rho(T)$ cresce sistematicamente com o aumento de x . A partir deste resultado foram feitos ajustes lineares nesta região de temperatura para toda a série de compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$.

apresenta dois regimes distintos: (a) no intervalo de temperatura $T_I \leq T \leq T_{MI}$; e (b) para valores de temperatura $T < T_I$, onde T_I e T_{MI} são indicados na Fig. 3.3.2. No primeiro intervalo, observa-se na amostra com $x = 0$ um aumento maior na magnitude de $\rho(T)$ e este aumento em $\rho(T)$ decresce com a crescente concentração de Sm de forma sistemática. Além disso, o intervalo de temperatura compreendido entre T_I e T_{MI} aumenta de forma acentuada com o aumento de x . Estes comportamentos podem estar relacionados a coexistência entre os estados metálico e isolante, que ocorre na região de histerese térmica. É ainda importante salientar que eventos similares foram observados na região isolante ($T < T_{MI}$) através de medidas de $\rho(T)$ em outras soluções sólidas, como, por exemplo, os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$; $0 \leq x \leq 0,10$.^{3.19} Isto sugere, por outro lado, que estes comportamentos podem estar relacionados a desordem causada no sistema pela substituição parcial de Nd por elementos químicos com diferentes raios iônicos.

A partir das derivadas de $\rho(T)$ como função da temperatura foram determinados os valores de T_{MI} , que estão compreendidos no intervalo de temperatura de $200 \leq T_{MI} \leq 400$ K e são listados na Tab. 3.3.1. Uma comparação com o estudo feito por G. Frand *et al.*^{3.13} em soluções sólidas similares revela valores de T_{MI} , obtidos a partir de medidas de DSC, muito próximos aos listados nesta tabela. Para um melhor entendimento os valores observados nesta referência também foram listados na Tab. 3.3.1. Como pode ser visto, os valores encontrados neste trabalho como, por exemplo $T_{MI} \sim 309$ K obtido para a amostra com $x = 0,5$, é de aproximadamente 2,5 % maior do que o valor listado nesta referência para compostos com a mesma concentração de Sm. Entretanto, eles são da mesma ordem e a pequena diferença observada em T_{MI} pode estar relacionada, por exemplo, a erros na calibração do termômetro usado nestas medidas.

Os valores encontrados são listados na Tab. 3.3.1. Os valores de ρ_0 estão compreendidos entre $1,15 \times 10^{-4}$ e $23,9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ para concentrações de Sm variando entre 0 e 1, respectivamente.

Os valores de A listados nesta tabela para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ variaram no intervalo de $\sim 1,5 \times 10^{-6}$ a $3,5 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm K}^{-1}$. No caso da amostra de NdNiO_3 observou-se valores de $\rho(300 \text{ K}) \sim 9,25 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ e A da ordem de $2,744 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm K}^{-1}$. Ambos resultados são comparáveis aos valores de $\rho(300 \text{ K}) \sim 1,2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ e de $A \sim 4,2 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm K}^{-1}$ obtidos em um estudo feito por X. Granados *et al.*^{3.20} Isto indica que estes resultados obtidos para toda a série de amostra estão em boa concordância com aqueles listados na literatura.^{3.2,3.20,3.21} Adicionalmente, o valor de A obtido para a amostra de SmNiO_3 foi de $\sim 2,94 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm K}^{-1}$, que também é próximo ao valor de $A \sim 2,7 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm K}^{-1}$ encontrado por J. Pérez-Cacho *et al.*^{3.2} No entanto, o ρ_0 obtido foi cinco vezes maior do que o valor de $\rho_0 \sim 4,6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ encontrado nesta mesma referência. Acredita-se que esta diferença possa estar associada ao grau de cristalinidade desta amostra. Como discutido na seção anterior, os resultados das caracterizações estruturais do composto SmNiO_3 sugerem que as condições de temperatura e pressão de O_2 para sua preparação não foram suficientes para a produção deste composto com elevado grau de cristalinidade. Portanto, este resultado também indica que as amostras de SmNiO_3 discutidas neste trabalho apresentam baixa cristalinidade.

Apesar de alguns autores descartarem o uso do modelo de um semicondutor clássico com uma energia de ativação bem definida para descrever a região de temperatura abaixo de T_{MI} ,^{3.22} estimativas dessa energia foram feitas para cada amostra nesta região de temperatura. No caso, as estimativas foram feitas no intervalo de temperatura abaixo da ocorrência de histerese térmica (veja Fig. 3.3.3), pois acredita-se que nesta região de temperatura uma maior fração volumétrica do sistema esteja no estado isolante. Para estas estimativas utilizou-se a expressão de $\rho(T)$ de um semicondutor clássico:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right), \quad (3.12)$$

onde E_g é a energia de ativação do “gap” de energia e k_B a constante de Boltzmann. Os valores de E_g calculados para a série de amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ são mostrados na Tab. 3.3.1. Pode-se verificar que os valores obtidos de E_g variam de 19 a 46 meV para as concentrações de Sm compreendidas entre $0 \leq x \leq 1$. Eles foram observados ser da mesma ordem de grandeza do que aqueles listados na literatura de $E_g \sim 22$ e 25 meV obtidos para os compostos de PrNiO_3 e NdNiO_3 , respectivamente.^{3,8}

x	T_{MI} K	ρ_0 ($\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	A ($\times 10^{-6} \Omega \text{ cm/K}$)	E_g meV	T_{MI}^* K
0	200	1,15(1)	2,744(6)	32,8	189,6
0,2	238	0,51(9)	2,53(4)	19,9	-
0,4	283	7,05(2)	1,50(6)	29,0	-
0,5	309	7,54(3)	2,431(9)	34,0	301,4
0,6	333	9,97(4)	3,50(2)	45,9	314,8
0,8	365	13,1(3)	1,05(8)	46,4	-
1	402	23,9(5)	2,94(5)	46,9	404,6

Tabela 3.3.1 - Valores da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} , dos parâmetros ρ_0 e A estimados a partir das curvas de $\rho(T)$ no estado metálico das amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. As energias de ativação E_g calculadas na região de $\rho(T)$ semicondutora também são mostradas. Os valores de T_{MI}^* são listados na Ref. 313.

Um outro ponto importante a ser ressaltado aqui é acerca da histerese térmica em curvas de $\rho(T)$ medidas durante os processos de aquecimento e resfriamento (veja Fig. 3.3.3). Análises realizadas em curvas de $\rho(T)$ de compostos PrNiO_3 e NdNiO_3 revelam a coexistência entre as fases metálica e isolante em um intervalo de temperatura de $T_C \leq T \leq T_{MI}$. As curvas de $\rho(T)$ das amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ revelaram que o intervalo térmico no qual a histerese térmica ocorre decresce com o aumento de Sm, até desaparecer para a concentração de $x \sim 0,50$. Apesar da diferença entre a curva obtida para a amostra com $x = 0,4$ durante o aquecimento e o

resfriamento ser muito pequena, esta diferença torna-se mais evidente no detalhe mostrado na Fig. 3.3.3. O desaparecimento da histerese térmica com o aumento de x era esperado, pois estudos recentes nos compostos de SmNiO_3 revelaram que estes compostos não apresentam esta histerese térmica.^{3,2} Os resultados aqui mostrados indicam que o aumento da concentração de Sm, ou propriamente do fator de tolerância da estrutura perovskita, resulta na transformação do caráter da transição MI de primeira para segunda ordem. Em uma primeira análise, tal alteração na natureza da transição deveria ser resultado da desordem causada no sistema pela

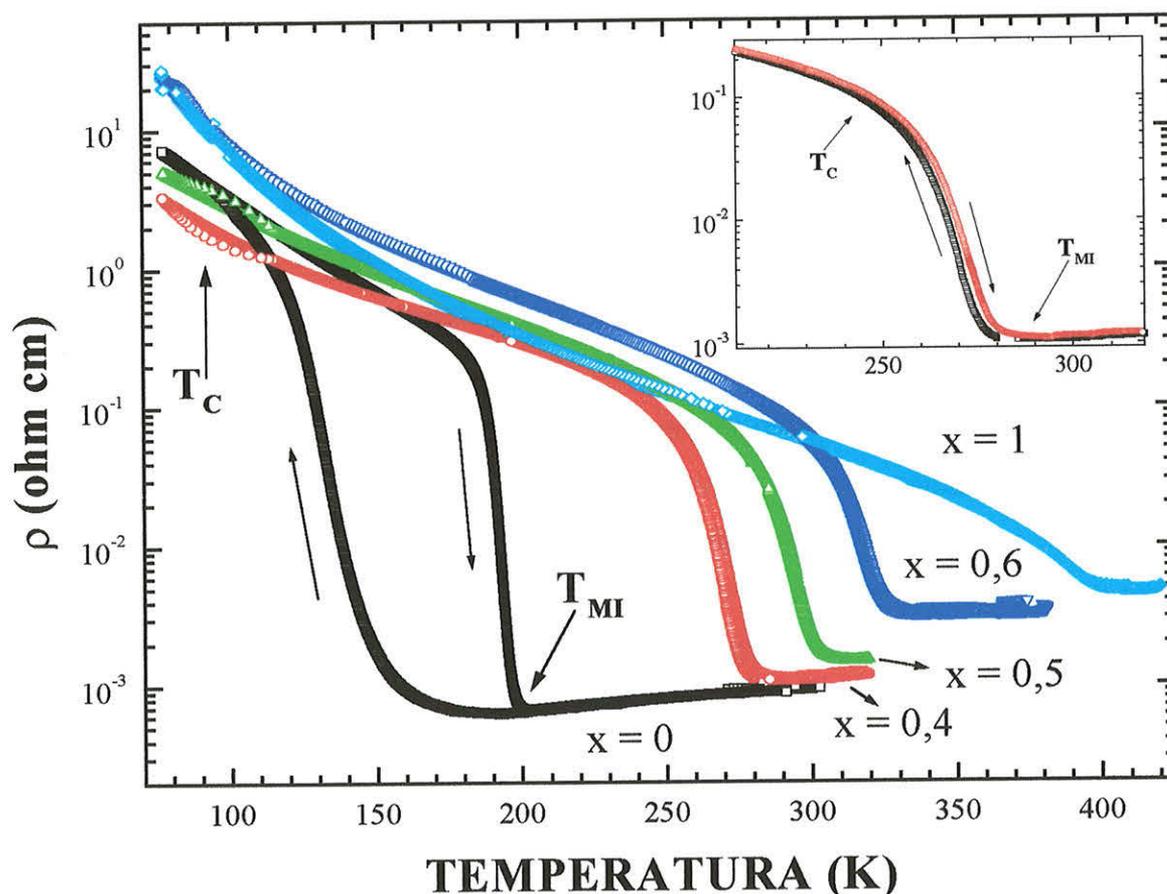


Figura 3.3.3 – Curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura obtidas durante os processos de aquecimento e resfriamento para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. O detalhe mostra uma ampliação das curvas de $\rho(T)$ revelando a histerese térmica para a amostra com $x = 0,4$.

substituição parcial de Nd por Sm. Isto foi verificado também para os compostos isomórficos de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{NiO}_3$ e EuNiO_3 .^{3.1,3.12,3.13} Parece, entretanto, que o caráter da transição metal-isolante nesses compostos não depende apenas do fator de tolerância nos compostos estudados, onde uma dada região de ângulo Ni-O-Ni favorece transições de primeira ordem e que estas, na presença de desordem, são transformadas em transições de segunda ordem. Uma tentativa de entender melhor este ponto, será feita na próxima seção onde são mostradas as medidas de calorimetria diferencial realizadas nestes compostos.

3.3.1.2 Medidas de $\rho(T)$ nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$

As caracterizações através das medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$; $0 \leq x \leq 0,5$; são mostradas na Fig. 3.3.4. Esta ilustra as curvas de $\rho(T)$, obtidas durante o processo de aquecimento. De uma maneira geral, elas apresentaram comportamentos similares aos observados nos compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ (veja Fig. 3.3.1). Na região abaixo de T_{MI} , a magnitude de $\rho(T)$ cresce cerca de cinco ordens de grandeza até 77 K, valores maiores do que os verificados para os compostos com substituições parciais de Sm. Uma observação cuidadosa das curvas obtidas mostra claramente que T_{MI} desloca-se para valores maiores de temperatura com o aumento da concentração de Eu na matriz de NdNiO_3 . Isto também era um resultado esperado e está em concordância com a variação de T_{MI} devido a substituição de Sm descrita acima. Os valores de T_{MI} encontrados ocorrem na região de temperatura $200 \leq T_{MI} \leq 350$ K e são listados na Tab. 3.3.2.

A partir destes resultados, as curvas foram analisadas de maneira análoga aos compostos com $R = \text{Sm}$. Para isso, foram feitos ajustes lineares na região de temperatura $T > T_{MI}$ para a determinação dos valores de ρ_0 e A . Em seguida, na região isolante, os valores de E_g foram calculados e são listados juntamente com os valores de ρ_0 e A na Tab. 3.3.2. Nesta região de temperatura $T < T_{MI}$, verifica-se que a magnitude de $\rho(T)$ experimenta um aumento maior para as amostras com $R = \text{Eu}$ do que para

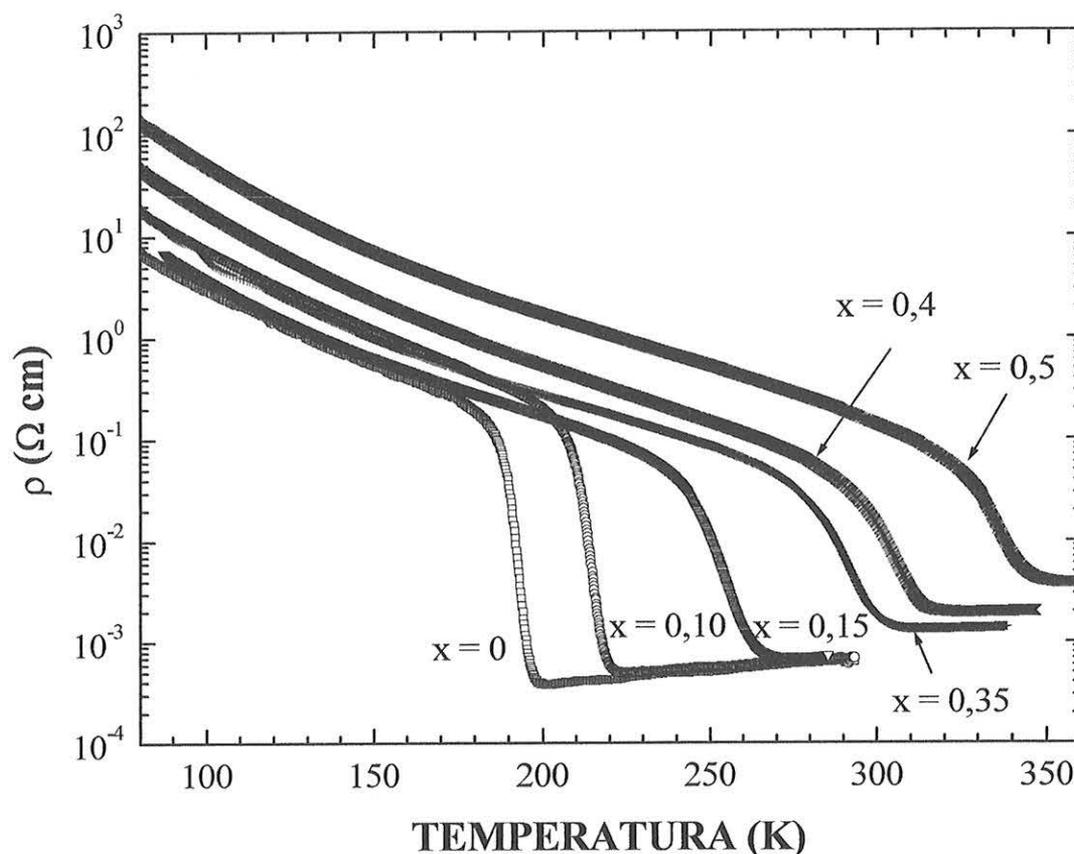


Figura 3.3.4 – Medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$).

os compostos com $R = \text{Sm}$. Entretanto, é importante salientar que, como estas medidas são dinâmicas, as taxas de aquecimento e resfriamento podem influenciar a magnitude de $\rho(T)$. Sendo assim, os valores de $\rho(T)$ mais robustos podem ser resultantes do uso de diferentes rampas de aquecimento/resfriamento durante o processo de medida.

Estas amostras também apresentaram histerese térmica em $\rho(T)$ durante os processos de aquecimento e resfriamento. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Fig. 3.3.5, que mostra as curvas obtidas para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$; $x = 0$; 0,15 e 0,50. Verifica-se também uma diminuição na largura da histerese térmica com o aumento da concentração de Eu na matriz de NdNiO_3 , assim como o desaparecimento desta histerese térmica para valores de $x > 0,30$.

x	T_{MI} K	ρ_0 ($\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	A ($\times 10^{-6} \Omega \text{ cm/K}$)	E_g meV
0,00	200	0,81(7)	1,70(3)	44,5
0,10	220	1,04(4)	1,30(5)	46,02
0,15	232	0,97(2)	2,32(1)	48,0
0,25	265	1,47(5)	1,37(5)	44,3
0,30	281	3,28(2)	2,45(4)	72,6
0,35	306	4,76(5)	2,59(3)	45,8
0,40	320	7,88(6)	3,54(2)	51,1
0,50	352	20,2(2)	5,42(6)	56,4

Tabela 3.3.2 - Valores da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} , dos parâmetros ρ_0 e A estimados a partir das curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura obtidas durante o processo de aquecimento para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$. As energias de ativação E_g foram calculadas através de $\log(\rho(T))$ versus $1/T$.

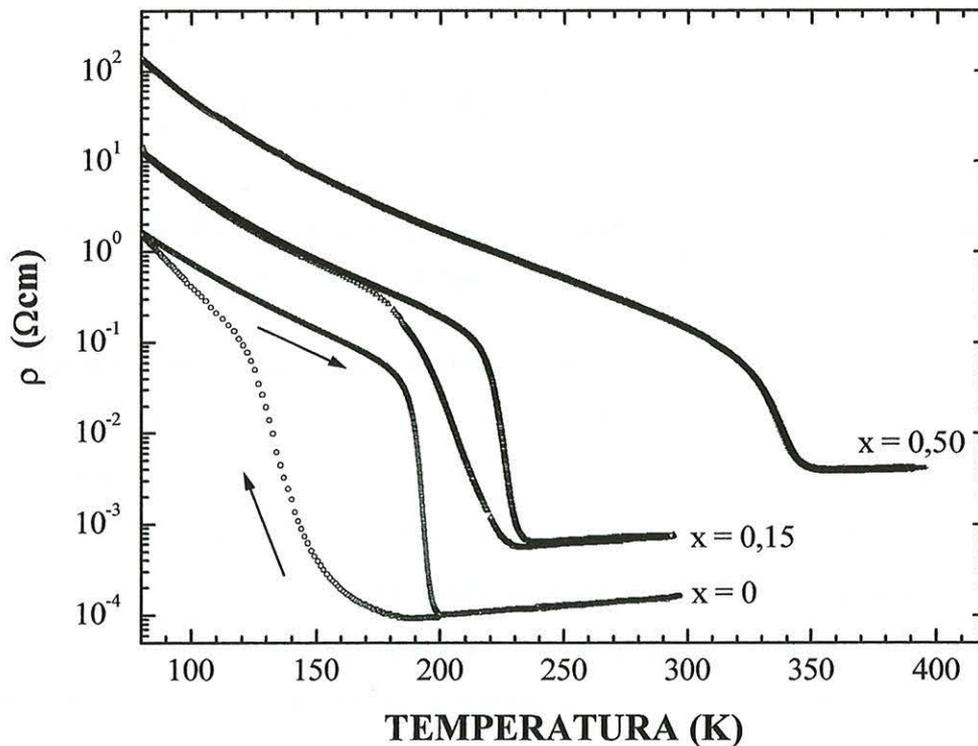


Figura 3.3.5 – Curvas de $\rho(T)$ versus temperatura durante os processos de aquecimento e resfriamento das amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ com $x = 0; 0,15$ e $0,50$. As setas indicam os processos térmicos de aquecimento e resfriamento.

Uma informação importante que pode ser extraída das curvas de $d\rho(T)/dT$ de algumas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ é acerca do aparecimento de um pico anômalo próximo a temperatura de transição MI, como indicado por T_c na Fig. 3.3.6. Os resultados dessa figura mostram a ocorrência de um pico na temperatura $T_c \sim 220$ K para a amostra de $\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,8}\text{NiO}_3$.

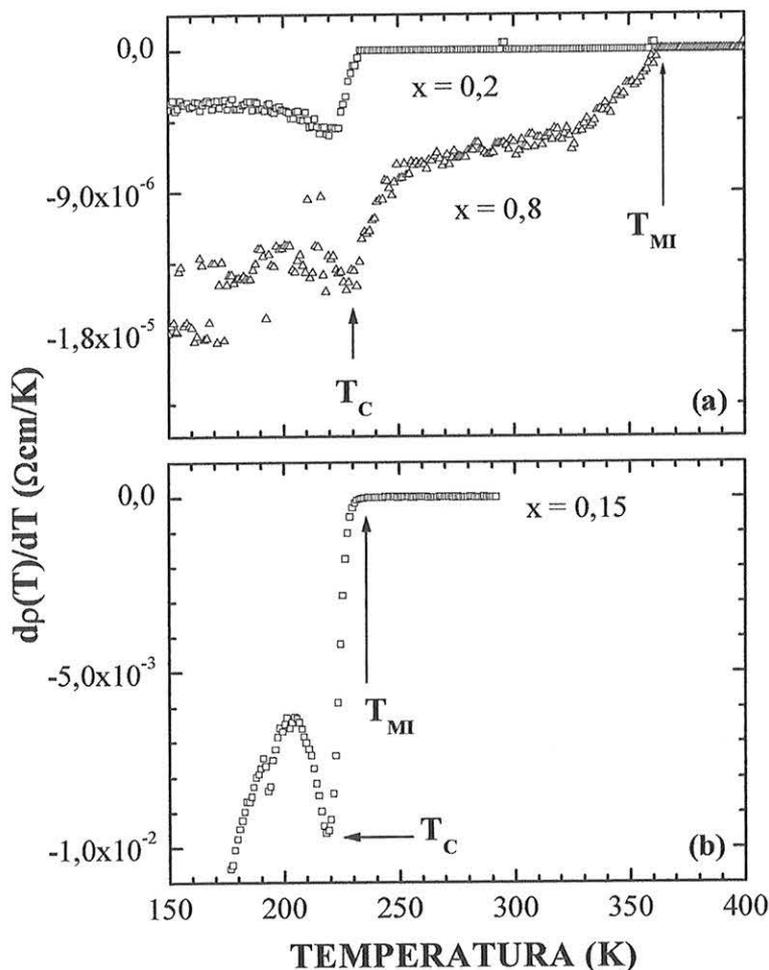


Figura 3.3.6 – Curvas de curvas de $d\rho(T)/dT$ como função da temperatura para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ sendo: (a) $\text{R} = \text{Sm}$ $x = 0,2; 0,8$; e (b) $\text{R} = \text{Eu}$ e $x = 0,15$.

Uma anomalia semelhante foi também verificada por J. Pérez-Cacho *et al.*^{3.2} na temperatura de $T_c \sim 225$ K para o composto de SmNiO_3 . O aparecimento deste pico em curvas do tipo $d\rho(T)/dT$ pode ser atribuído ao ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Ni^{3+} , que para o composto SmNiO_3 ocorre em $T_N \sim 225$ K. No caso de compostos com $\text{R} = \text{Eu}$ e $x = 0,15$, este pico do ordenamento magnético foi observado em

$T_C \sim 200$ K. Entretanto, como estas anomalias não foram observadas em todas as amostras, acredita-se que o aparecimento ou não desta anomalia pode depender de alguns parâmetros experimentais como, por exemplo, a taxa de aquecimento/resfriamento da amostra durante as medidas de $\rho(T)$.

3.3.2 Caracterizações através de medidas de transporte térmico nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$

As medidas de transporte térmico foram feitas para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$; $x = 0; 0,2; 0,4$ e $0,5$. Os demais compostos da série não foram medidos devido a limitação da faixa de temperatura do equipamento utilizado. Estas caracterizações envolveram medidas simultâneas de resistividade elétrica $\rho(T)$, condutividade térmica $\kappa(T)$ e efeito Seebeck $S(T)$. Para um melhor entendimento vamos discutir cada conjunto de medidas separadamente, como mostrado a seguir.

3.3.2.1 Resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$; $x = 0; 0,2; 0,4$ e $0,5$ descritas nesta seção tem como objetivos: (a) comparar os resultados previamente obtidos na estação de medidas montadas no laboratório de Supercondutividade e Transição de Fase do IFUSP; (b) acompanhar as medidas de condutividade térmica e coeficiente Seebeck realizadas nestas amostras.

Na Fig. 3.3.7 são ilustradas as curvas de $\rho(T)$ como função da temperatura para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. A figura mostra que todos os compostos apresentam uma transição de fase do tipo MI que ocorre nas temperaturas de $T_{MI} \sim 202, 255, 300$ e 312 K para concentrações $x = 0; 0,2; 0,4$ e $0,5$, respectivamente. Estes valores de T_{MI} foram observados ser ligeiramente maiores do que aqueles descritos na seção 3.3.1.1.

As curvas de $\rho(T)$, em geral, apresentam comportamento muito semelhante aos descritos anteriormente, isto é, acima de T_{MI} , estes compostos apresentam um comportamento típico de um metal e, abaixo

desta, a magnitude de $\rho(T)$ aumenta cerca de quatro ordens de grandeza. Histerese térmica também foi observada nas medidas de $\rho(T)$ realizadas durante os processos de aquecimento e resfriamento. Como pode ser visto nesta figura, esta histerese apresenta um comportamento análogo ao mostrado na Fig. 3.3.3, ou seja, no composto com $x = 0$ a histerese térmica ocorre em um intervalo de temperatura $\Delta T \sim 100$ K. Com o aumento da concentração de Sm, o valor de ΔT decresce sistematicamente até o seu desaparecimento para valores de $x = 0,5$.

A partir destes resultados serão discutidos os resultados obtidos de medidas simultâneas de condutividade térmica e efeito Seebeck, que são descritos a seguir.

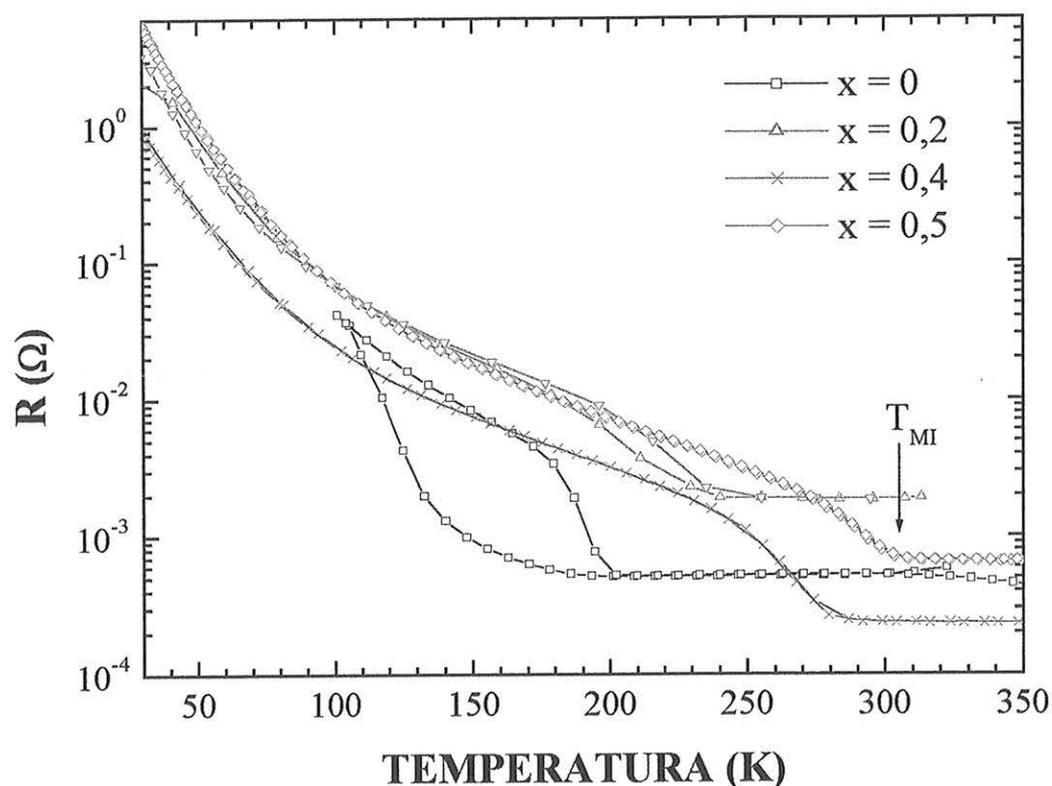


Figura 3.3.7 - Medidas de resistividade elétrica como função da temperatura para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$.

3.3.2.2 Condutividade térmica

Medidas de condutividade térmica $\kappa(T)$ como função da temperatura constituem uma maneira adicional de verificar a ocorrência da transição de fase metal-isolante nesses compostos e o comportamento dos portadores responsáveis pelo transporte térmico. Sendo assim, as caracterizações através de $\kappa(T)$ foram feitas no intervalo de temperatura compreendido entre 5 e 400 K, durante os processos de aquecimento e resfriamento. As medidas obtidas para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ podem ser vistas na Fig. 3.3.8. Uma observação cuidadosa dos resultados mostrados nessa figura revela, pelo menos, duas características importantes:

- (i) analogamente aos dados de $\rho(T)$, há uma alteração clara no comportamento de $\kappa(T)$ nas vizinhanças onde a transição de fase metal-isolante ocorre. Ainda mais, essa alteração ocorre nas temperaturas de $\sim 200, 250, 280$ e 300 K, ou seja, em temperaturas muito próximas daquelas observadas nas medidas de $\rho(T)$ para as amostras com $x = 0, 0,2, 0,4$ e $0,5$, respectivamente;
- (ii) observa-se a presença de histerese térmica em $\kappa(T)$. Essa histerese pode ser facilmente vista nas amostras com $x = 0$ e $0,2$. Além disso, o intervalo de temperatura onde essa histerese ΔT ocorre decresce com o aumento da concentração de Sm, similarmente aos resultados observados nas curvas de $\rho(T)$.

Na região de temperatura $T \ll T_{MI}$, as curvas de $\kappa(T)$ apresentam um comportamento típico de um sólido cristalino comum, ou seja, a magnitude de $\kappa(T)$ cresce monotonicamente com o aumento da temperatura até atingir um valor máximo próximo de $T_{Pd} \sim 80$ K, acima da qual os valores de $\kappa(T)$ diminuem até atingir a temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} . A ocorrência de um máximo em $T \approx T_{Pd}$ tem sido observada em várias famílias de óxidos e sua presença é atribuída a interações do tipo “phonon-drag”, muito embora, até os dias de hoje, isto é um ponto de controvérsia e aberto na literatura.^{3,23}

Na região de temperatura onde o sistema apresenta caráter metálico, $T > T_{MI}$, as curvas de $\kappa(T)$ revelam uma dependência linear crescente com a

temperatura. Os valores de $d\kappa(T)/dT$ parecem aumentar com o aumento da concentração de Sm. Entretanto, para $x = 0,5$, $d\kappa(T)/dT$ assume valores negativos. Uma discussão destes resultados de $\kappa(T)$ requer considerações importantes acerca do processo de transporte térmico em óxidos. Para um melhor entendimento do comportamento geral das curvas de $\kappa(T)$, considerou-se as propriedades de transporte destes compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ como um sistema de partículas não-interagentes. Desta forma, a condutividade térmica $\kappa(T)$ pode ser expressa da seguinte forma:

$$\kappa(T) = \kappa_L(T) + \kappa_{el}(T) \quad , \quad (3.13)$$

onde κ_L é a condutividade elétrica devido contribuições da rede cristalina, ou fônons, e κ_{el} é a condutividade térmica resultante dos portadores de carga. Da teoria cinética dos gases, sabe-se que o primeiro termo pode ser aproximado para:^{3,24}

$$\kappa_L(T) = \left(\frac{1}{3}\right) c_v v_s l_{ph} \quad , \quad (3.14)$$

onde c_v é o calor específico a volume constante, v_s é a média da velocidade do som e l_{ph} é o livre caminho médio dos fônons. A partir desta relação, acredita-se que o comportamento monotonamente crescente das curvas de $\kappa(T)$, em temperaturas $T > T_{MI}$, pode estar relacionado com o aumento da contribuição de κ_L . Isto é esperado pois a contribuição do calor específico cresce monotonamente com o aumento da temperatura. Por outro lado, acredita-se que o livre caminho médio dos fônons l_{ph} , nesta região de temperatura, varie muito pouco com T , portanto pode ser assumido que l_{ph} seja aproximadamente constante. Além disso, ajustes lineares de $\kappa(T)$ para $T > T_{MI}$ revelaram que os coeficientes angulares $d\kappa(T)/dT$ das curvas de $\kappa(T)$ das amostras com $x = 0,2$ e $0,4$ foram maiores do que o encontrado para a amostra com $x = 0$. Este resultado sugere que o valor de l_{ph} diminui com o aumento da substituição parcial de Sm na matriz de NdNiO_3 , que, como visto nas caracterizações iniciais, parece ser resultante de um aumento da desordem cristalina do sistema. No caso da amostra com

$x = 0,5$ acredita-se que esta desordem é muito grande, resultando em uma alteração do sinal de $d\kappa(T)/dT$: de positivo para negativo. Para um melhor entendimento acerca deste ponto, foram feitas estimativas qualitativas do valor de l_{ph} para estes compostos. A partir de uma medida de calor específico a volume constante feita para uma amostra de $Nd_{0,75}Eu_{0,25}NiO_3$ (veja Fig. 3.3.9), foi estimado o livre caminho médio dos fônons para

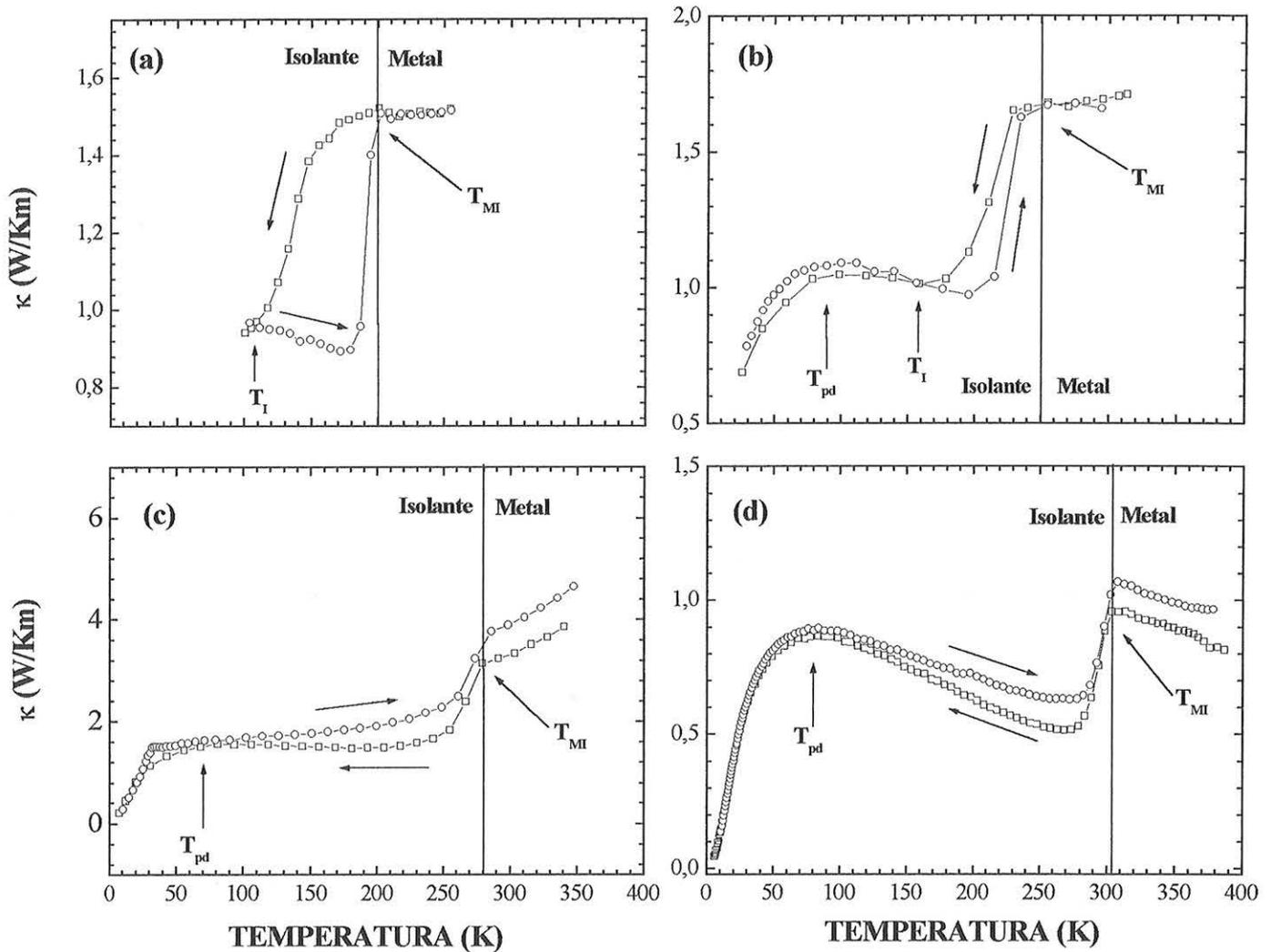


Figura 3.3.8 - Medidas de condutividade térmica como função da temperatura para os compostos de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$: (a) $x=0$, (b) $x=0,2$, (c) $x=0,4$ e (d) $x=0,5$.

as amostras com $x = 0$ e $0,5$ na temperatura de $T = 300$ K. Os valores encontrados foram de $45,7$ e $31,0$ Å, o que indica uma diminuição

significativa de l_{ph} com o aumento da concentração de Sm no sistema. É importante observar que estes valores de l_{ph} são muito menores do que os valores de $5 \mu\text{m}$ listados na literatura para os compostos LaAlO_3 .^{3,25} Por outro lado, estimativas a $T \sim 273 \text{ K}$ de l_{ph} revelam valores de ~ 40 e 23 \AA para os cristais de quartzo e NaCl .^{3,24} Isto sugere que a estimativa grosseira de l_{ph} forneceu valores comparáveis com aqueles obtidos em sistemas similares.

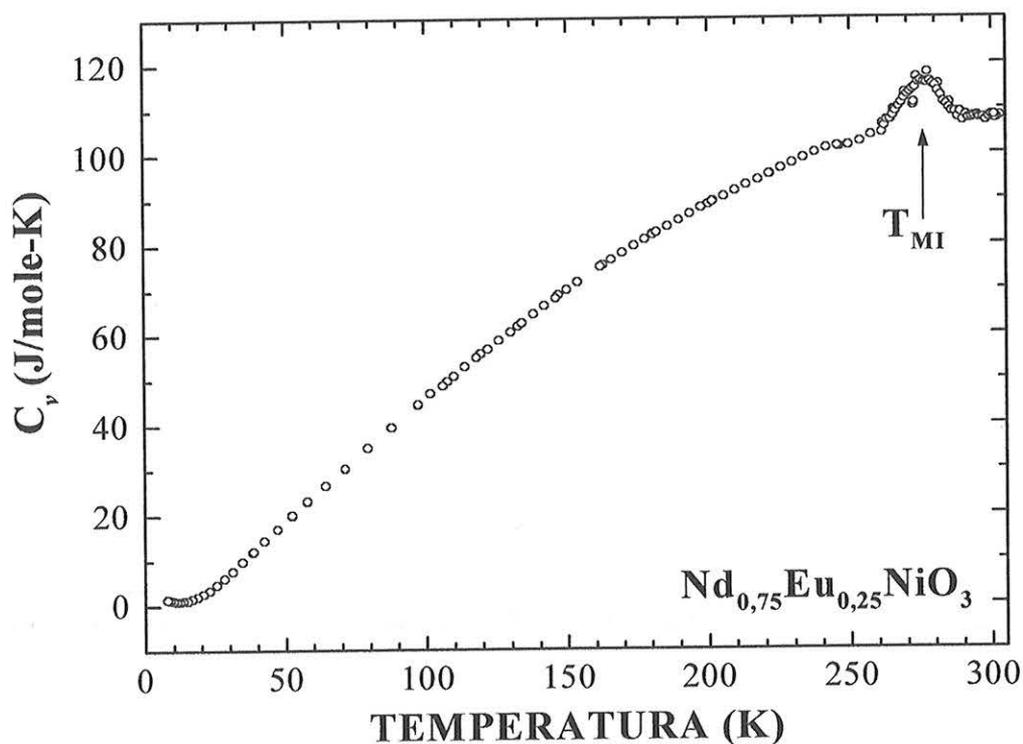


Figura 3.3.9 - Medida de calor específico a volume constante como função da temperatura para uma amostra de $\text{Nd}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{NiO}_3$. A seta indica a transição metal-insulante em T_{MI} .

Quanto a parte eletrônica da condutividade térmica κ_{el} das amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$, ela foi analisada através da aplicação da lei de Wiedermann-Franz WF. Esta lei relaciona a condutividade elétrica $\sigma(T)$ com a condutividade térmica κ_{el} em um sistema de fermions não interagentes da seguinte forma.^{3,24}

$$\frac{\kappa_{el}}{\sigma} = L T \quad , \quad (3.15)$$

onde L é definido como sendo a constante de Lorentz, que para metais convencionais assume o valor de $L_0 = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$. Através desta equação, na região de temperatura $T > T_{MI}$, foram feitos ajustes lineares nas curvas de κ/σ como função da temperatura para todas as amostras. Os coeficientes angulares L foram encontrados ser aproximadamente uma ou duas ordens de grandeza maiores do que o valor de L_0 obtido na literatura. Este resultado sugere que: (a) a massa efetiva m^* dos portadores pode ser maior do que a massa m_0 considerada no modelo gás de elétrons livres, uma vez que $\kappa_{el}/\sigma = [(c\sqrt{m_0}v^2/3)/ne^2]$; ^{3,24} ou (b) o sistema não obedece a lei de WF, uma vez nem todos os compostos obedecem tal lei. Entretanto, estimativas da massa efetiva, que serão apresentadas e discutidas na próxima seção, revelam que nestes compostos $m^* \approx 10m_0$. Ao se considerar que o sistema obedece a lei de WF e utilizando o fato de que $\kappa_{el}/\sigma = [(c\sqrt{m_0}v^2/3)/ne^2]$, ^{3,24} pode-se estimar, de maneira grosseira, que a constante de Lorentz do sistema é $L \sim 10L_0$. Levando em conta essa aproximação, fez-se uma comparação entre a curva de $\kappa(T)$ medida e a calculada a partir da aproximação, como pode ser visto na Fig. 3.3.10.

Nesta figura verifica-se que a contribuição de κ_{el} é muito pequena nesses compostos, sugerindo que a contribuição da rede para $\kappa(T)$ nos compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ é predominante. Embora a alteração na cela unitária desses compostos ocorra na mesma temperatura que a transição MI e o comportamento original de $\kappa(T)$ tenha sugerido que grande parcela dos portadores de carga poderiam ser elétrons, este resultado sugere que nas medidas de $\kappa(T)$ os portadores térmicos é que determinam a transição de fase do sistema. Os resultados mostrados na Fig. 3.3.10 também indicam que a variação de $\kappa(T)$ na transição MI é determinada pela componente da rede. Isso indica que o papel da rede e/ou de interações do tipo elétron-rede devem ser importantes no mecanismo responsável pela abertura do “gap” de energia em T_{MI} .

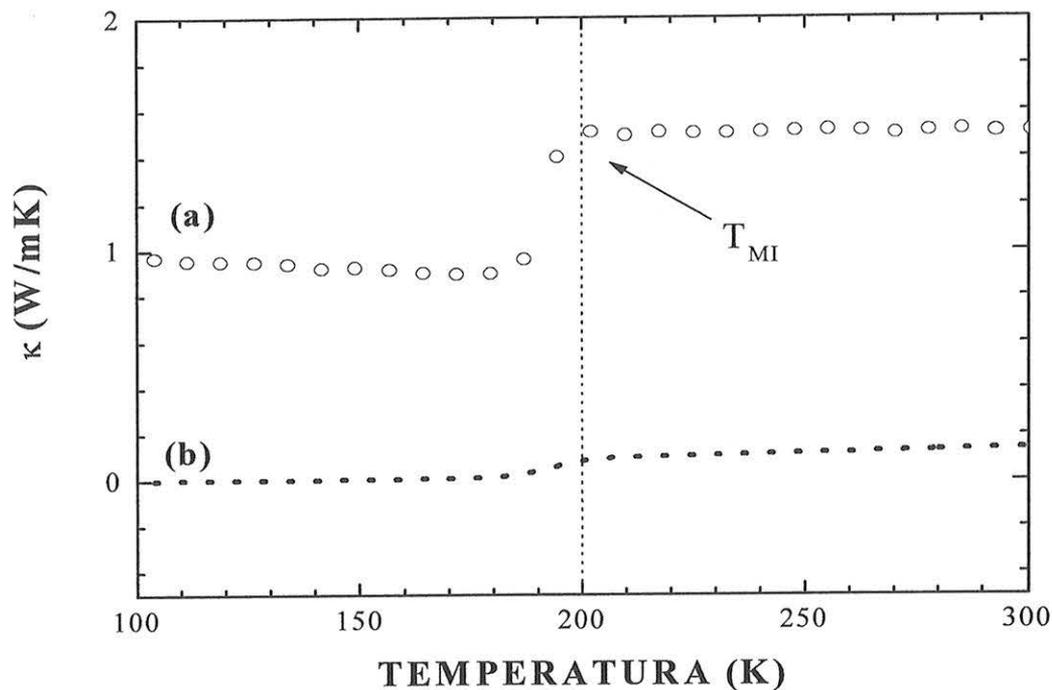


Figura 3.3.10 - Curvas de $\kappa(T)$ da amostra de NdNiO_3 onde: (a) curva experimental $\kappa(T)$ e (b) a curva esperada de κ_{el} na aproximação de partículas não-interagentes ou gás de elétrons livres.

3.3.2.3 Coeficiente Seebeck

As amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$; $x = 0; 0,2; 0,4$ e $0,5$; foram caracterizadas através do coeficiente Seebeck $S(T)$ como função da temperatura. As medidas tomadas durante o processo de aquecimento e resfriamento, no intervalo de temperatura entre 5 e 400 K, são mostradas na Fig. 3.3.10. A figura mostra dois regimes distintos nas curvas de $S(T)$ para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$: (a) em temperaturas $T > T_S$, observa-se um decréscimo linear de $S(T)$ com o aumento da temperatura, que caracteriza um sistema dito metálico; e (b) em temperaturas $T < T_S$, os valores de $S(T)$ decrescem com a diminuição da temperatura, comportamento típico de um sistema semiconductor, passam por um valor mínimo e voltam a crescer em magnitude com o decréscimo de T . No primeiro regime, verifica-se que a dependência com a temperatura é pequena em magnitude e negativa, com valores de $S(T)$ da ordem de $\sim -20 \mu\text{V/K}$. Isto é característico de um

sistema metálico e de portadores de carga do tipo elétrons. Adicionalmente, observa-se que o coeficiente angular da reta é muito similar para todas as amostras. Na região de temperatura $T < T_S$, os valores de $S(T)$ diminuem até valores da ordem de $\sim -300 \mu\text{V/K}$. Este decréscimo de $S(T)$ deve estar associado a diminuição na densidade de portadores de carga no sistema devido a abertura do “gap” de energia e caracteriza um estado semicondutor. Estes comportamentos observados das curvas de $S(T)$ refletem claramente a transição de fase metal-isolante, que neste caso ocorre em T_S .

As amostras com $x = 0; 0,2; 0,4$ e $0,5$; apresentaram valores de T_S de $\sim 202, 256, 286$ e 304 K, respectivamente. Estas temperaturas são próximas dos valores de T_{MI} obtidos para os mesmos compostos através de medidas de resistividade elétrica (veja seção anterior). Além disso, o comportamento geral das curvas é análogo aos observados nas Refs. 3.20, 3.21 e 3.26. No entanto, não existe consenso acerca do valor mínimo de $S(T)$ encontrado nestas referências. Nos compostos de NdNiO_3 os valores de $S(T)$ medidos variam de ~ -60 a $-450 \mu\text{V/K}$, enquanto que o mesmo composto produzido neste trabalho apresenta $S(T) \sim -100 \mu\text{V/K}$. Acredita-se que este valor mínimo de $S(T)$ esteja relacionado a qualidade das amostras, assim como são verificadas diferentes magnitudes de $\rho(T)$ na região $T < T_{MI}$.^{3,14}

Na Fig. 3.3.11 pode-se observar também uma histerese térmica nas curvas de $S(T)$ tomadas durante os processos de aquecimento e resfriamento. O intervalo de temperatura em que ocorre esta histerese térmica diminui com o aumento da substituição de Sm^{3+} na matriz de NdNiO_3 . De maneira geral, as curvas de $S(T)$ são similares àquelas poucas mostradas na literatura.^{3,8,3,9,3,20} Entretanto, nas curvas dos compostos com $x > 0$, a largura e a magnitude do pico em $S(T)$ são maiores do que o observado no composto puro. No caso da amostra com $x = 0,5$, o sinal de $S(T)$ é oposto ao que foi observado nas medidas de poder termoelétrico relatado por J.-S. Zhou *et al.*,^{3,27} embora as curvas de resistividade elétrica obtidas para essa amostra são semelhantes àquelas relatadas na Ref. 3.1 do mesmo autor. Eles atribuíram a alteração no sinal de $S(T)$ a mudança do

caráter de primeira ordem para segunda ordem desta transição de fase metal-isolante.

O comportamento linear de $S(T)$ observado na região de temperatura $T > T_S$ nas medidas de $S(T)$ e para $T > T_{MI}$ nas medidas de $\rho(T)$ dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ sugere que estes compostos podem ser estudados em analogia com um metal convencional. Isto pode ser feito pois o valor de $dS(T)/dT \sim -0,05 \mu\text{V}/\text{K}^2$ encontrado para a amostra de NdNiO_3 , é comparável aos listados para um bom metal, como por exemplo o Cu, cuja energia de Fermi E_F é de $\sim 7 \text{ eV}$ e $dS(T)/dT \sim -0,011 \mu\text{V}/\text{K}^2$.^{3,6} Assim sendo, o mecanismo de espalhamento e a densidade de portadores podem ser considerados constantes no intervalo de temperatura $T > T_S$. Este tipo de similaridade entre os compostos estudados aqui e os metais pode ser útil na obtenção de diversas grandezas dessas séries. Para iniciar uma determinação mais quantitativa desses sistemas é necessário usar a aproximação do tempo de relaxação dos portadores de carga como sendo

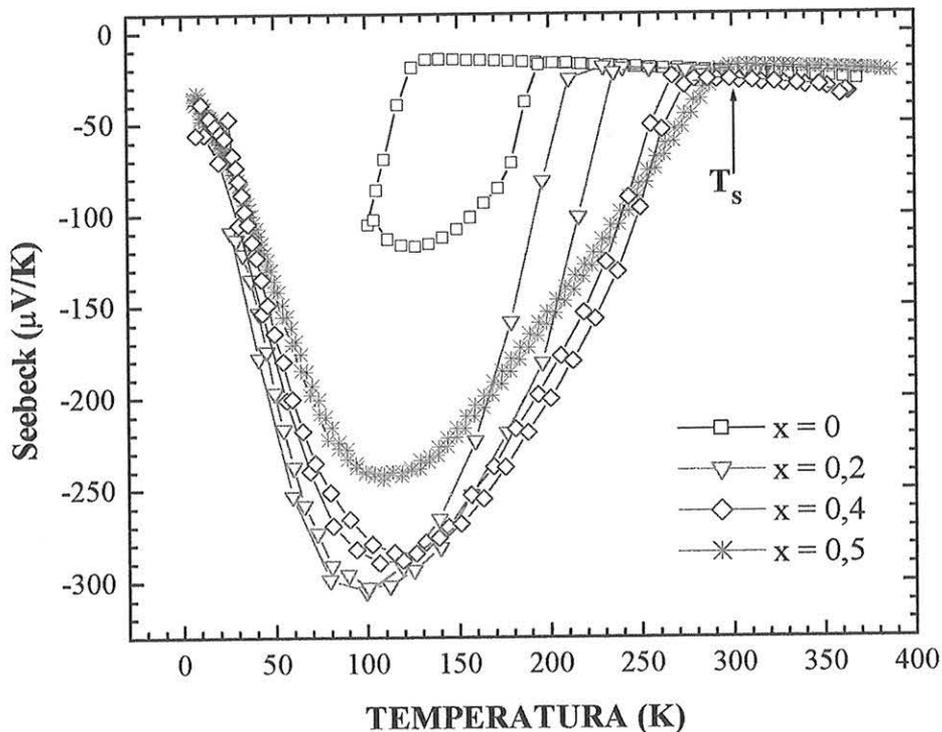


Figura 3.3.11 - Medidas do coeficiente Seebeck como função da temperatura para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$.

dependente da energia $\tau(\varepsilon)$. Sendo assim, o coeficiente de Seebeck pode ser escrito como:

$$S(T) = - \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left[\frac{N(\varepsilon)}{n} + \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln[\tau(\varepsilon)] \right]_{\varepsilon=E_F}, \quad (3.16)$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi, n é a densidade de portadores de carga e E_F é a energia de Fermi. O parâmetro $\tau(\varepsilon)$ é o tempo de relaxação dependente da energia, que, em geral, pode ser escrito como $\tau(\varepsilon) \sim \varepsilon^\alpha$, sendo α o expoente relacionado ao mecanismo de espalhamento eletrônico. Assumindo uma banda parabólica e para o caso particular de $\alpha \approx -1$, a expressão de Drude fornece uma descrição formal para o termo de Seebeck:

$$S(T) = - \frac{\pi^2 k_B^2}{6e} \frac{T}{E_F}. \quad (3.17)$$

Através desta equação é possível estimar a energia de Fermi E_F do sistema, utilizando o coeficiente linear das curvas de $S(T)$ na região de temperatura $T > T_S$, pois $dS(T)/dT \propto -1/E_F$. Os valores encontrados de E_F estão listados na Tab. 3.3.3. A partir dos dados contidos nesta tabela, verifica-se que os valores de E_F são da mesma ordem que aqueles $E_F \sim 0,4$ e $0,41$ eV obtidos na literatura para o composto de PrNiO_3 e NdNiO_3 , respectivamente.^{3.21,3.22} Similarmente, os valores de $dS(T)/dT$ e $S(T_S)$ são próximos àqueles de $dS(T)/dT \sim -0,06$ e $-0,029 \mu\text{V}/\text{K}^2$ obtidos para os mesmos compostos nas Refs. 3.21 e 3.22, respectivamente. É importante ressaltar que existem poucos resultados na literatura acerca destas caracterizações, e que, de uma maneira geral, os valores obtidos através desta análise estão em boa concordância com eles.^{3.20}

Composto	$dS(T)/dT$ $\mu\text{V}/\text{K}^2$	E_F eV	T_S K	$S(T_S)$ $\mu\text{V}/\text{K}$	E_A meV
x = 0,0	-0,0502	0,24	200,7	-17,25	32
x = 0,2	-0,0431	0,28	254,9	-19,97	43
x = 0,4	-0,0362	0,33	308,0	-18,40	24
x = 0,5	-0,0634	0,19	286,3	-25,74	41
LaNiO ₃ *	-0,0526	0,23	-	-	-
PrNiO ₃ *	-0,0571	0,21	~ 130	~ -15	-
NdNiO ₃ *	-0,05714	0,21	~ 200	~ -20	-
Nd _{0,5} Sm _{0,5} NiO ₃ *	-0,0682	0,175	~ 300	~ -20	-

* valores estimados a partir da referência de J.-S. Zhou *et al.*^{3,27}

Tabela 3.3.3 - Valores da derivada de $S(T)$ como função da temperatura, da energia de Fermi E_F , da temperatura de transição de fase T_S e valor de $S(T)$ quando $T \sim T_S$ calculados para as amostras de Nd_{1-x}Sm_xNiO₃.

Uma outra análise que pode ser feita com os dados de $S(T)$ consiste na estimativa da energia do “gap” que desenvolve-se abaixo da transição MI, ou seja, na região semicondutora das curvas de $S(T)$ ($T < T_S$). Isto pode ser feito se for assumido que o composto seja um semicondutor convencional. Neste caso, o coeficiente Seebeck pode ser escrito como:^{3,21}

$$S(T) = \left(\frac{k_B}{e} \right) \left(\frac{E_A}{k_B T + B} \right), \quad (3.18)$$

onde E_A é a energia de ativação, e é carga fundamental do elétron e B é uma constante de ordem $\text{Ln}2$, que está relacionada a entropia dos portadores. As estimativas foram feitas considerando-se os valores de $S(T)$ e da temperatura ($T < T_S$), sendo que o valor de T foi escolhido imediatamente após a transição MI. Os valores de E_A encontrados são também listados na Tab. 3.3.3. Entretanto, os valores encontrados dependem da região de temperatura ($\Delta T = T_S - T$) considerada para a estimativa de E_A . Isto sugere que os valores de E_A são muito sensíveis a dependência de $S(T)$ abaixo de T_S . Um resultado análogo é descrito na literatura onde verifica-se, através de medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$, que a magnitude do valor de $\rho(T)$

nos compostos RNiO_3 ; $R = \text{Pr, Nd, Sm}$; pode depender da qualidade da amostra. Apesar disto, verificou-se que os valores de E_A calculados são ligeiramente maiores do que aqueles de $E_g \sim 20$ a 25 meV obtidos na literatura via medidas de resistividade elétrica.^{3,8,3.20,3.21} Por outro lado estes valores de E_A são comparáveis aos de E_g encontrados neste estudo através das curvas de $\rho(T)$ nos mesmos compostos (veja seção 3.3.1.1, pág. 92).

De uma maneira geral, acredita-se que os resultados obtidos das caracterizações estruturais, de resistividade elétrica e do coeficiente Seebeck revelaram resultados muito semelhantes aos descritos na literatura. Isto sugere que as amostras produzidas, assim como as análises realizadas neste trabalho, são de boa qualidade. Além disso, as curvas de $S(T)$ na região de temperatura $T > T_{MI}$ indicam um comportamento característico de um metal comum. Sendo assim, pode-se utilizar uma aproximação de banda parabólica e combinar a E_F calculada com a densidade eletrônica n . Através desta análise pode-se estimar a relação entre a massa de repouso do elétron m_0 e a massa efetiva m^* . Através desta aproximação, calculou-se a densidade eletrônica do sistema n a partir da expressão:

$$n = \frac{N}{V} . \quad (3.19)$$

Sabendo-se que cada cela unitária possui quatro íons de Ni e considerando-se um elétron por átomo de Ni, $N = 4$, e V é o volume da cela unitária V , que foi calculado a partir dos parâmetros de rede listados na Tab. 3.2.1.^{3.6}

Com o valor de n conhecido, pode-se estimar a densidade de estados eletrônicos $N(E_F)$ através da seguinte relação:

$$N(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} . \quad (3.20)$$

Os resultados obtidos para n e $N(E_F)$ estão listados na Tab. 3.3.4. A relação entre m_0 e m^* pode ser obtida comparando-se esta densidade de estados com a obtida para uma aproximação de gás de elétrons livres $N^0(E_F)$. Isto

pode ser feito estimando-se o valor de $N^0(E_F)$ a partir do n obtido. Para isso, foi calculado o valor de k_F utilizando a seguinte relação:

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi} . \quad (3.21)$$

Com o valor de k_F pode-se obter a energia de Fermi E_F utilizando-se a relação:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_0} , \quad (3.22)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . A partir do valor de E_F calculou-se a densidade de estados $N^0(E_F)$ através da expressão (3.18). A razão entre $N(E_F)$ e $N^0(E_F)$ fornece uma estimativa de m^*/m_0 . Os valores encontrados são listados na Tab. 3.3.4 mostrada a seguir. Nesta tabela verifica-se que o valor de $m^*/m_0 \sim 9,6$ estimado para o NdNiO_3 é um pouco maior do que o $m^*/m_0 \sim 6$ obtido por X. Granados *et al.*^{3.20} Entretanto, todas as razões m^*/m_0 encontradas para as amostras da série foram observadas ser da mesma ordem, variando de 7 a 12. Valores de m^*/m_0 da ordem de 10 sugerem que efeitos de correlação eletrônica podem estar ocorrendo nestes sistemas. Isso, de outra forma, indica que as aproximações feitas no contexto de sistemas não-interagentes devem ser vistas apenas como aproximações iniciais e que a introdução de correlação eletrônica é necessária em qualquer análise mais realística desses sistemas.

Uma outra grandeza que pode ser estimada a partir desses dados é o coeficiente do termo linear do calor específico γ , ou a constante de Sommerfeld. Este pode ser obtido usando o modelo de Brinkman e Rice de elétrons correlacionados.^{3.28} Próximo a transição metal-isolante, pode-se escrever a razão m^*/m como:

$$m^*/m = \gamma/\gamma_0 \quad (3.23)$$

onde γ_0 é o coeficiente eletrônico do calor específico considerando um sistema de gás de elétrons livres. Por outro lado, γ_0 pode ser obtido a partir da expressão:

$$\gamma_0 = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) \quad . \quad (3.24)$$

Os resultados destas estimativas de γ são listados na Tab. 3.3.4. A tabela mostra valores de γ ligeiramente maiores que $\gamma \sim 8,2$ mJ/mol K² obtido para o NdNiO₃. Por outro lado, eles estão próximos do valor de $\gamma \sim 13,8$ mJ/molK² atribuído ao LaNiO₃ por K. Sreedhar *et al.*^{3,29} Uma outra comparação pode ser feita através do valor de γ obtido via medidas de calor específico $c_v(T)$ feita por nós em compostos de PrNiO₃ e Nd_{0,65}Eu_{0,25}NiO₃. A Fig. 3.3.8 ilustra uma curva de $c_v(T)$ versus temperatura para a amostra de Nd_{0,65}Eu_{0,25}NiO₃. Neste caso, os valores de γ foram obtidos a partir de um ajuste linear abaixo de 20 K para a curva $C_v/T = \gamma + DT^2$. A constante D é característica do composto, sendo definida como a soma das contribuições da rede. Os ajustes revelaram valores de $\gamma \sim 8,2$ e 20 mJ/mol K² para o PrNiO₃ e Nd_{0,65}Eu_{0,25}NiO₃, respectivamente. Isto revelou também que a aproximação descrita acima fornece valores das massas efetivas m^* e de γ muito próximos dos obtidos a partir de medidas de calor específico. Uma discussão mais detalhada acerca deste ponto será feita nas próximas seções.

x	n (x10 ²² cm ⁻³)	N(E _F) (x10 ²³ eV ⁻¹ cm ⁻³)	E _F ⁰ (eV)	N ⁰ (E _F) (x10 ²² eV ⁻¹ cm ⁻³)	m [*] /m	γ mJ/mol K ²
0,0	1,81	1,13	2,31	1,1756	9,6	14.7
0,2	1,81	0,97	2,31	1,1760	8,3	12.6
0,4	1,82	1,43	2,32	1,1767	12,2	18.6
0,5	1,82	0,83	2,32	1,1772	7,0	10.7

Tabela 3.3.4 - Valores da derivada de n, N(E_F), E_F⁰, N⁰(E_F), m^{*}/m e γ estimados para as amostras de Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ a partir das medidas de S(T).

De maneira geral, os resultados provenientes das caracterizações feitas via propriedades de transporte térmico e elétrico para estas duas séries de compostos Nd_{1-x}R_xNiO₃ com R = Sm e Eu podem ser combinadas em função do raio iônico médio $\langle r \rangle$ dos íons terra-raras (Nd_{1-x}R_x)³⁺. É

importante lembrar que $\langle r \rangle$ decresce com o aumento da concentração de R, devido a contração dos lantanídeos. Esta combinação permite algumas conclusões preliminares que são listadas a seguir:

- (a) Verificou-se a presença da transição de fase metal-isolante MI em uma ampla região de temperatura; $200 \leq T_{MI} \leq 400$ K; nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; R = Sm, Eu; $0 \leq x \leq 1$;
- (b) Verificou-se a presença de histerese térmica nos compostos com raios iônicos médios dos íons terra-raras maiores que $\langle r \rangle > 1,096$ Å, que correspondem a $x > 0,4$, para R = Sm e $\langle r \rangle > 1,098$ Å, $x > 0,3$, para R = Eu. Esta observação indica uma transição de fase MI de primeira ordem nestes compostos;
- (c) Uma análise preliminar dos resultados obtidos das medidas de transporte térmico permite concluir que as características básicas encontradas nas medidas de transporte eletrônico como a transição MI e a histerese térmica também estão presentes nas medidas térmicas;
- (d) Análises das curvas de $\kappa(T)$ revelaram que os portadores que apresentam maior contribuição para o transporte térmico são os do tipo fônons;
- (e) As estimativas da massa efetiva através das curvas de $S(T)$ forneceram valores de $m^* \sim 10 m_0$. Isto sugere que o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ deve ser entendido com a introdução de correlação eletrônica.

A partir dos valores de T_{MI} obtidos das medidas de $\rho(T)$ pode-se também construir um diagrama de fases combinando os resultados de T_{MI} e $\langle r \rangle$, que pode ser visto na Fig. 3.3.12. O diagrama foi construído a partir dos valores de T_{MI} encontrados para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; R = Sm, Eu; $0 \leq x \leq 1$. A figura mostra que T_{MI} possui uma dependência linear com o raio iônico médio dos íons terras-raras para ambas as séries. Entretanto, estas dependências lineares não são coincidentes, ou seja, há a presença de duas retas: uma para os compostos com R = Sm e outra para R = Eu. Mesmo assim cada reta divide o sistema em dois regimes distintos: (a) acima da reta, no qual os compostos apresentam um comportamento dito metálico; e (b) abaixo da reta, que corresponde ao estado isolante dos compostos aqui estudados. Além disso, o estudo do comportamento da

histerese térmica sugere também que existem duas classes de compostos: (i) abaixo de $\langle r \rangle < 1,097 \text{ \AA}$, onde a transição de fase é de segunda ordem; e (ii) acima de $\langle r \rangle < 1,10 \text{ \AA}$, que corresponde aos compostos com transição de fase de primeira ordem. Acerca da ordem destas transições MI será feita uma discussão mais detalhada a partir das medidas de calorimetria diferencial, que são descritas a seguir.

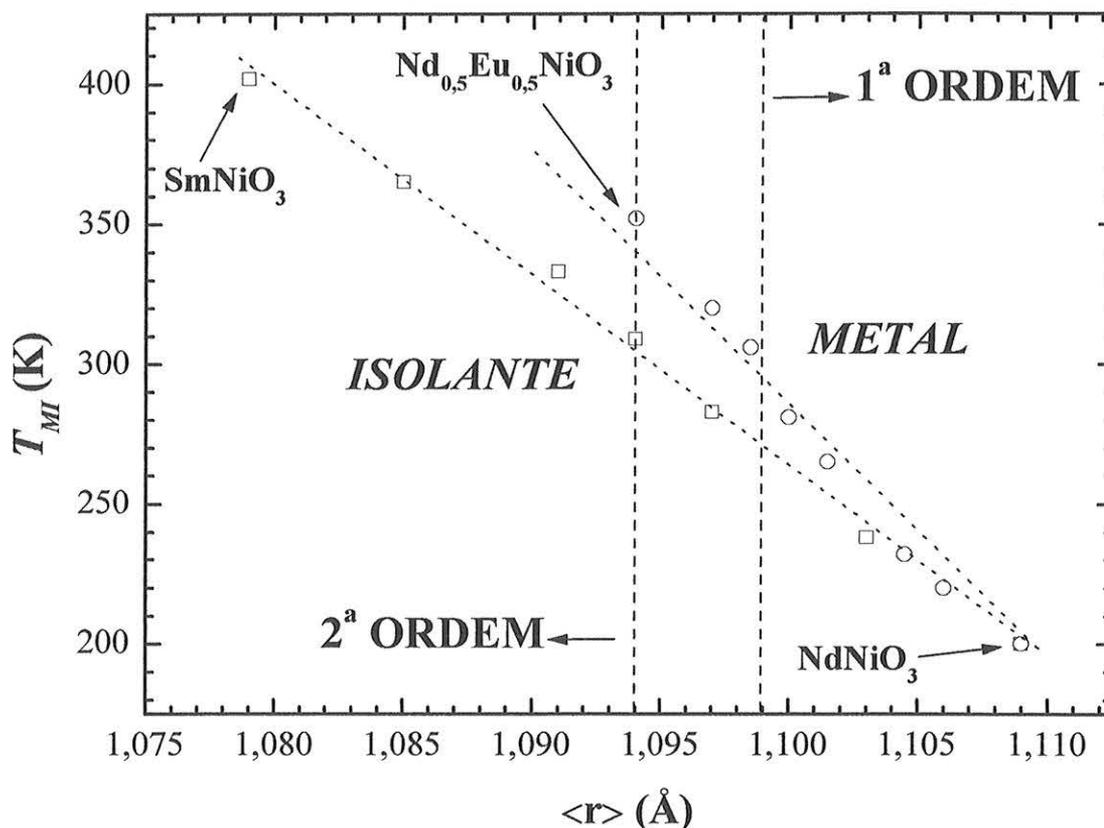


Figura 3.3.12 – Diagrama da temperatura de transição de fase metal-isolante como função do raio iônico médio para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$: quadrados representam $\text{R} = \text{Sm}$ e círculos $\text{R} = \text{Eu}$.

3.4 Medidas de calorimetria diferencial

As medidas de calorimetria diferencial *DSC* foram feitas para a verificação das temperaturas de transição de fase metal-isolante, assim como o caráter de primeira ordem desta transição. De uma maneira geral, espera-se que as curvas de *DSC* apresentem um pico endotérmico no processo de aquecimento e um pico exotérmico no resfriamento. Adicionalmente, medidas calorimétricas podem ser úteis na determinação das variações de entalpia que o sistema experimenta através da transição. Esses dados de entalpia podem também ser utilizados para estimativas do calor específico desses compostos. Sendo assim, todas as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$; $0 \leq x \leq 1$; foram caracterizadas através deste método. Elas foram medidas no intervalo de temperatura de $100 \leq T \leq 500 \text{ K}$, durante os processos de aquecimento e resfriamento.

Para iniciar a discussão serão apresentados os resultados obtidos das medidas de *DSC* como função da temperatura para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. Em seguida, serão mostrados os resultados encontrados para a série de compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$.

3.4.1 - Medidas de calorimetria diferencial nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$

Alguns exemplos das curvas de *DSC* obtidas nos processos de aquecimento e resfriamento para as amostras de $x = 0$; 0,4; 0,6 e 1 são mostradas na Fig. 3.4.1. As curvas de *DSC* revelam um pico endotérmico durante o processo de resfriamento e outro exotérmico no aquecimento no intervalo de temperatura de $100 \leq T \leq 500 \text{ K}$. Como dito acima, estes picos são característicos de uma transição de fase de primeira ordem. Eles ocorrem em temperaturas T_{MI} próximas aquelas observadas previamente nas medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ e os valores de T_{MI} obtidos são listados na Tab. 3.4.1. Estes apresentam valores de temperatura ligeiramente maiores do que aqueles listados por G. Frand *et al.*^{3,13}, que obtiveram valores menores de T_{MI} (de aproximadamente 10 K) do que

aqueles obtidos através das medidas de $\rho(T)$ e *DSC* obtidos neste trabalho (veja também a Tab. 3.3.1, pág. 96).

A figura revela também um evidente aumento da largura e diminuição da intensidade destes picos com o aumento da substituição parcial de Nd. Isto pode ser mais um indicativo de que a introdução de íons com raios iônicos menores na estrutura $RNiO_3$ pode gerar aumento da desordem interna do sistema, o que também foi observado através das caracterizações feitas através de difração de raios-X e resistividade elétrica.

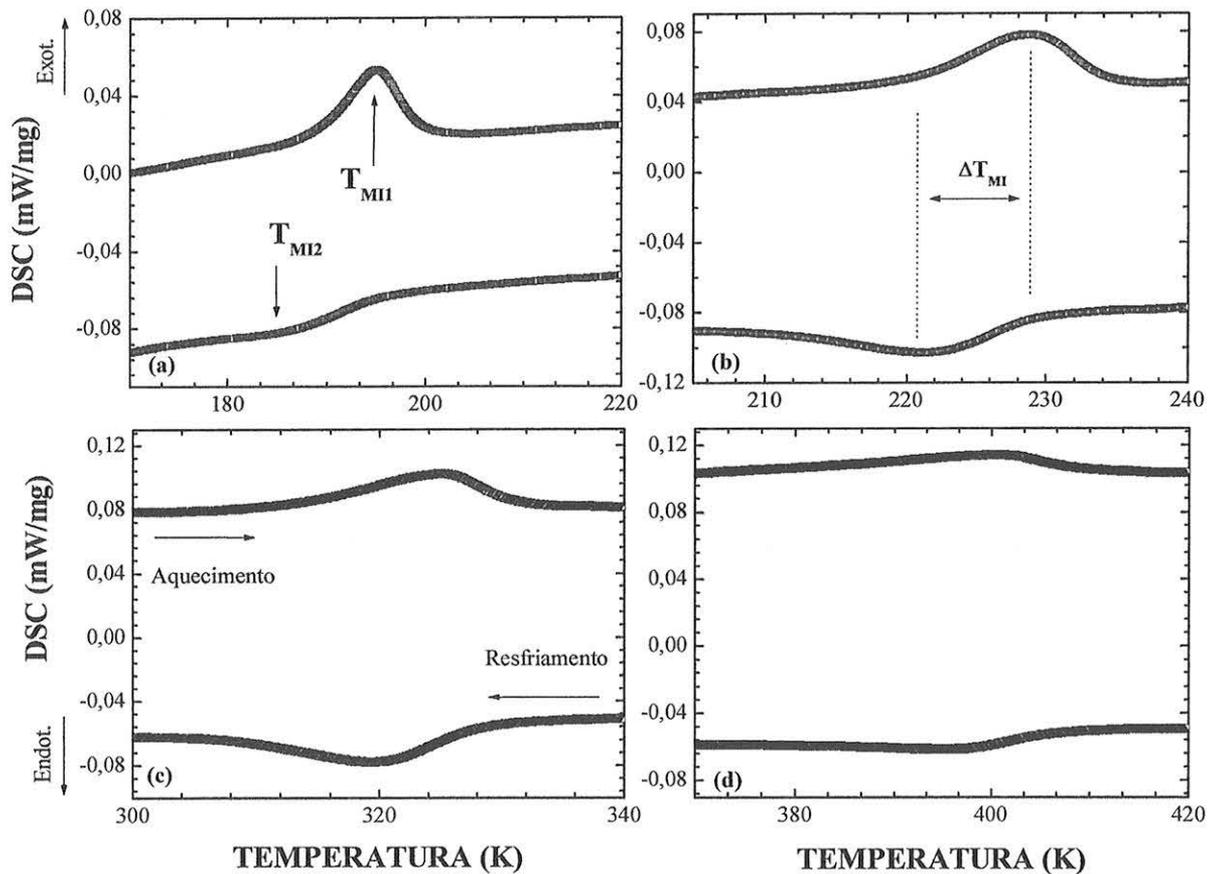


Figura 3.4.1 – Medidas de Calorimetria diferencial como função da temperatura durante os processos de aquecimento e resfriamento para os compostos $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ com: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,6$; e (d) $x = 1$. As setas indicam a temperatura T_{MI} .

Um comportamento análogo foi observado no estudo feito na Ref. 3.13, que mostra medidas de *DSC* em amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$

submetidas a diferentes tempos de moagem. Esta moagem resulta em uma amorfização superficial dos grãos, que é espelhada no alargamento e diminuição do pico referente a transição MI.

Um outro ponto importante observado nas curvas de *DSC* é o caráter de primeira ordem da transição de fase MI nos compostos com $x < 0,5$. Isto pode ser verificado através da diferença de temperatura entre os picos endotérmico e exotérmico observados nas curvas obtidas durante os processos de resfriamento e aquecimento. Esta diferença de temperatura ΔT_{MI} entre o pico do aquecimento T_{MI1} e do resfriamento T_{MI2} decresce sistematicamente com o aumento de x até ser aproximadamente constante e ~ 5 K nos compostos com $x \geq 0,5$. Sabendo-se que nesta região de temperatura o valor de ~ 5 K está dentro do erro experimental do equipamento, esta diferença ΔT_{MI} pode ser considerada como sendo praticamente nula. Isto sugere fortemente que para concentrações de $Sm < 0,5$ a transição de fase MI é de primeira ordem, enquanto que para valores de $x > 0,5$ o caráter desta torna-se de segunda ordem. Este ponto pode ser melhor entendido através de uma comparação entre as curvas de *DSC* e aquelas obtidas via medidas de $\rho(T)$. Como discutido anteriormente, no intervalo de temperatura no qual ocorre a histerese térmica, as fases metálica e isolante coexistem. No caso das curvas de $\rho(T)$, o caráter de segunda ordem da transição de fase está relacionado ao desaparecimento desta região de coexistência das duas fases. Sendo assim, acredita-se que nas amostras em que o intervalo ΔT_{MI} é pequeno e a histerese térmica em $\rho(T)$ desaparece, ou seja, para $x > 0,5$ a transição de fase torna-se de segunda ordem. De fato, estudos descritos nas Refs. 3.1 e 3.2 mostram que nos compostos $Nd_{0,5}Sm_{0,5}NiO_3$ e $SmNiO_3$ a transição de fase MI é de segunda ordem. Adicionalmente ao decréscimo de ΔT_{MI} com o aumento de x na transição de primeira ordem, a linha base da curva de *DSC* não sofre alterações de comportamento com o aparecimento do pico endo/exotérmico. Isto ocorre porque o pico em T_{MI} é resultante de uma alteração do calor latente do sistema. De maneira diferente na transição de segunda ordem, a curva de *DSC* versus T , em $T < T_{MI}$ varia com um coeficiente angular diferente da curva para $T > T_{MI}$. Uma observação

cuidadosa da Fig. 3.4.1 mostra diferentes comportamentos da linha base para diferentes concentrações de Sm.

Um outro resultado mostrado na Tab. 3.3.6 é a variação de entalpia dos sistema ΔH , juntamente com os valores de ΔH^* obtidos através de medidas de *DSC* da Ref. 3.13. Os valores numéricos de ΔH são estimados a partir da integral das áreas dos picos. Eles representam a quantidade de calor envolvida na transição de fase, quantidade esta diretamente relacionada a variação de entalpia do sistema durante a transição. Os valores encontrados de ΔH neste trabalho são ligeiramente maiores do que os listados na Ref. 3.13, o que pode ser resultante de uma menor definição na área do pico com o aumento do valor de x nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. Isto ocorre pois, como observado na Fig. 3.4.1, o aumento da concentração de Sm^{3+} na matriz de NdNiO_3 resulta em um alargamento e diminuição da intensidade dos picos endo- e exotérmico, o que dificulta a determinação precisa de ΔH .

x	T_{MI1} (K)	T_{MI2} (K)	ΔH_1 (J/g)	ΔH_2 (J/g)	ΔT_{MI} (K)	ΔH^* (J/g)
0,0	195,1	186,0	2,03	-0,48	9,1	2,4
0,2	228,7	221,2	1,72	-1,6	7,5	~1,5
0,4	277,4	271,3	3,60	-1,90	6,1	~1,4
0,5	300,2	295,2	2,88	-1,89	5,0	0,8
0,6	325,0	319,3	3,76	-1,72	5,7	0,8
0,8	366,8	362,3	5,73	-2,25	4,5	~1,6
1	400,4	395,3	2,37	-1,3	5,1	1,1

Tabela 3.4.1 – Valores das temperaturas de transição de fase T_{MI1} , T_{MI2} , das variações de entalpia ΔH_1 e ΔH_2 , nos processos de aquecimento e resfriamento, e a largura da histerese ΔT_{MI} para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. ΔH^* são os valores de entalpia listados na Ref. 3.13.

Uma outra comparação foi feita entre os valores de $\Delta H \sim 557,02$ e -131 J/mol encontrados para a amostra de NdNiO_3 durante os processos de aquecimento e resfriamento, respectivamente, e aqueles de $\Delta H \sim 353$ e

-237 J/mol listados para o mesmo composto na Ref. 3.20. Nota-se que os valores de ΔH obtidos são $\sim 40\%$ maiores do que aqueles listados nesta referência. Além disso, as diferenças entre os valores de ΔH obtidos nos processos de aquecimento e resfriamento são associadas a diferenças na variação da entalpia como função da temperatura. Estas diferenças são originárias de alterações no calor específico entre as fases metálica e isolante e são dadas por $\partial\Delta H/\partial T = \Delta C_p$. De fato, os valores de ΔC_p encontrados foram de 25,1 e 6,0 J/mol K nos processos de aquecimento e resfriamento, respectivamente, que são também da mesma ordem que os valores de $\Delta C_p \sim 13$ e 12 J/mol K listados na literatura.^{3.20} No caso da amostra de SmNiO_3 o valor de ΔH encontrado durante o aquecimento foi de 657 J/mol, que é muito próximo ao valor de $\Delta H \sim 650$ J/mol descrito por J. Pérez-Cacho *et al.*^{3.2} para o mesmo composto. De uma maneira geral, estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos nas medidas de resistividade elétrica e os listados na literatura. Além disso, sugerem também que para compostos com $x > 0,5$ o caráter da transição de fase MI torna-se de segunda ordem.

3.4.2 - Medidas de calorimetria diferencial nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$

Alguns resultados de *DSC* obtidos durante os processos de aquecimento e resfriamento para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$, com $x = 0$; 0,15; 0,35 e 0,50 podem ser vistos na Fig. 3.4.2. Esta mostra claramente o pico endotérmico durante o aquecimento e outro exotérmico no resfriamento no intervalo de temperatura $100 \leq T \leq 500$ K. Os picos exotérmicos nos compostos com $x = 0$ e 0,15 mostram-se largos e pouco intensos. Neste caso, os valores de T_{MI} e da variação de entalpia ΔH foram estimados através da área entre a curva de *DSC* e a linha tracejada (veja Fig. 3.4.2 (a) e (b)). Os valores obtidos de T_{MI} são mostrados na Tab. 3.4.2. No caso, os valores de ΔH encontrados para todas as amostras também são listados nesta tabela.

De maneira geral, os valores de T_{MI} encontrados são ligeiramente menores do que aqueles obtidos nas medidas de resistividade elétrica e

mostrados na Tab. 3.3.2. Entretanto, é importante observar que no processo de resfriamento os picos são menos intensos e mais largos do que aqueles observados para os compostos com $R = \text{Sm}$. Acredita-se que no estágio de preparação das amostras no qual as medidas de DSC foram realizadas, estas apresentavam um grau de cristalinidade menor do que os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$.

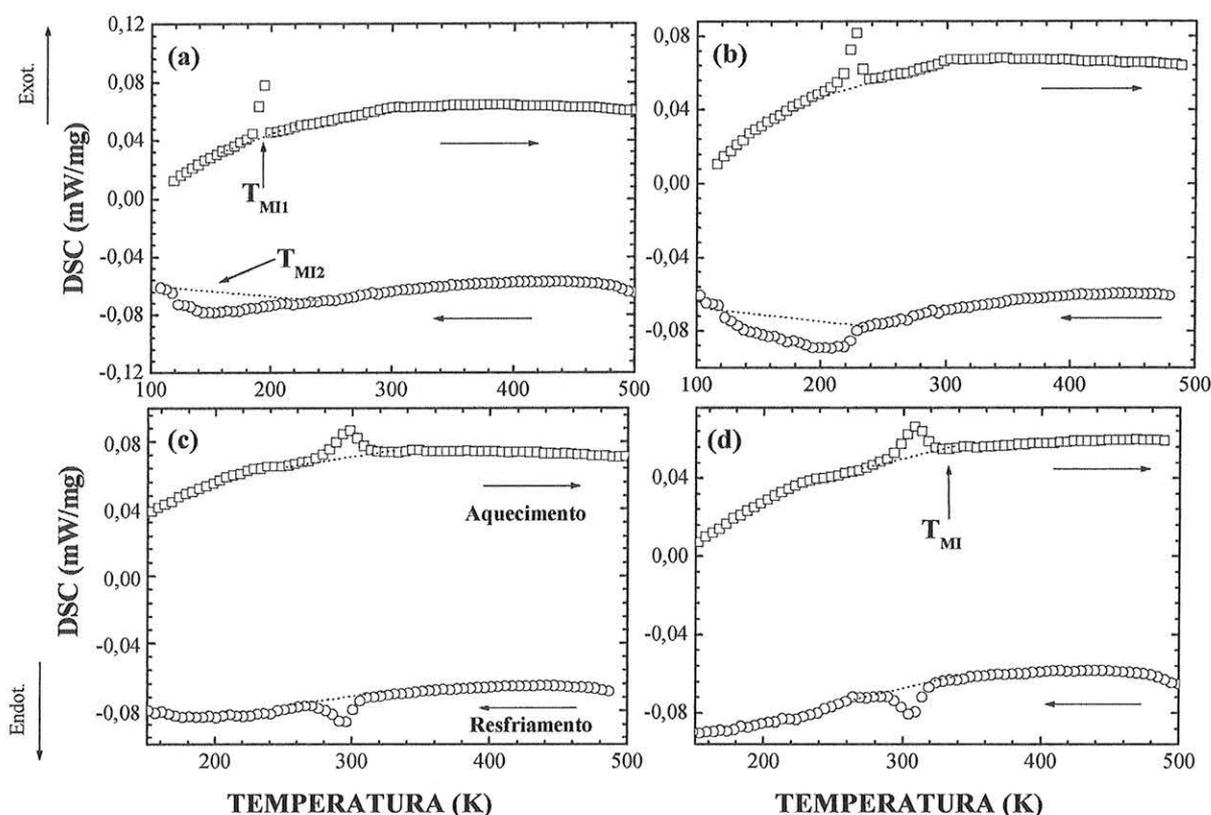


Figura 3.4.2 – Medidas de Calorimetria diferencial como função da temperatura durante os processos de aquecimento e resfriamento para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ com: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,15$; (c) $x = 0,35$; e (d) $x = 0,40$.

Os valores de ΔT_{MI} foram calculados através das diferenças entre as temperaturas T_{MII} e T_{MI2} dos picos máximos obtidos durante os processos de aquecimento e resfriamento das amostras, respectivamente. De maneira análoga a observada para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$, nas amostras com $R = \text{Eu}$ os valores de ΔT_{MI} diminuíram com o aumento do valor de x , similarmente a diminuição do intervalo de temperatura da histerese térmica

observada nas medidas de resistividade elétrica. Isto sugere também que para concentrações de Eu^{3+} maiores do que 30 %, o caráter da transição MI de primeira ordem torna-se de segunda ordem.

Na Tab. 3.4.2 foram listados os valores de ΔH_1 e ΔH_2 calculados para os picos endotérmicos e exotérmico, respectivamente. Estes são da mesma ordem dos valores de $\Delta H \sim 315$ J/mol obtidos para o composto NdNiO_3 e de $\Delta H \sim 650$ J/mol para o SmNiO_3 listados por J. Pérez-Cacho *et al.*^{3.2} As diferenças entre ΔH_1 e ΔH_2 podem ser também associadas a diferentes valores de ΔC_p das fases metálica e isolante presentes nos processos de aquecimento e resfriamento.

x	T_{MI1} (K)	T_{MI2} (K)	ΔH_1 (J/mol)	ΔH_2 (J/mol)	ΔT_{MI} (K)
0,00	193,4	145,4	454,22	- 464,25	48
0,10	215,4	177,8	473,23	- 440,51	37,6
0,15	226,8	203,5	461,35	- 423,54	23,3
0,25	257,6	248,2	303,24	- 262,81	9,4
0,30	271,6	263,8	273,53	- 243,13	7,8
0,35	297,4	293,3	360,18	- 347,50	4,1
0,40	309,3	305,6	490,29	- 353,11	3,7
0,50	342,9	340,2	468,85	- 451,01	2,7

Tabela 3.4.2 – Valores das temperaturas de transição de fase T_{MI1} , T_{MI2} , das variações de entalpia ΔH_1 e ΔH_2 , nos processos de aquecimento e resfriamento, e a largura da histerese ΔT_{MI} para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$.

De maneira geral, verificou-se os valores de T_{MI} obtidos para todas as amostras das série $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; R = Sm e Eu; através das medidas de DSC estão em concordância com aqueles encontrados via $\rho(T)$, $\kappa(T)$ e $S(T)$. Além disso, comparações com as caracterizações de $\rho(T)$ sugerem que nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ com R = Sm; $x > 0,5$; e R = Eu; $x > 0,3$; as transições MI apresentam características de uma transição de fase de segunda ordem.

3.5 Caracterizações através de medidas de magnetização

Nesta seção serão apresentados e discutidos primeiramente os resultados das caracterizações através de medidas de magnetização $M(T)$ realizadas nos compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ e, em seguida, aqueles obtidos para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$. Um ponto que será enfatizado é a subtração da contribuição magnética dos íons $(\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x)^{3+}$ ao longo destas séries.

3.5.1 Medidas de $M(T)$ nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$

As amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$; $x = 0 \leq x \leq 1$; foram caracterizadas através de medidas de $M(T)$ utilizando-se campos magnéticos externos de $H = 1$ a 10 kOe. A partir destes dados, calculou-se a susceptibilidade magnética $\chi(T)$ utilizando a expressão (2.6) (veja pág. 43). Alguns exemplos das curvas obtidas para os compostos com $x = 0, 0,5$ e 1 são mostradas na Fig. 3.5.1. De uma maneira geral, elas apresentam um comportamento paramagnético na região de altas temperaturas ($T > 200$ K), sendo que abaixo de uma dada temperatura T_N espera-se a ocorrência do ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Ni^{3+} .^{3.1,3.8} No caso dos compostos NdNiO_3 e SmNiO_3 este ordenamento ocorre nas temperaturas de $T_N \sim 200$ e 225 K, respectivamente. De fato, na região próxima a 200 K, a amostra com $x = 0$ apresentou uma pequena variação em $\chi(T)$ ao redor de $T_N \sim 192$ K, que certamente está relacionada ao ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} (veja o detalhe da Fig. 3.5.1). Na amostra SmNiO_3 , observa-se uma sutil mudança de comportamento na curva de $\chi(T)$ próximo de $T \approx 222$ K, evidenciando a presença de um pequeno máximo, que pode estar relacionado a este ordenamento magnético também. Resultados semelhantes são descritos na literatura para os compostos de RNiO_3 ; $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{La}_{1-x}\text{Eu}_x$ e Eu .^{3.1,3.2,3.25} Entretanto, na maioria destas amostras o aparecimento do

ordenamento magnético é muito pouco pronunciado, devido a contribuição magnética dos íons terras-raras. Por isso, e para um melhor entendimento do ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} nesta série, a contribuição magnética dos íons terras-raras foi subtraída dos dados de $M(T)$, como descrito abaixo.

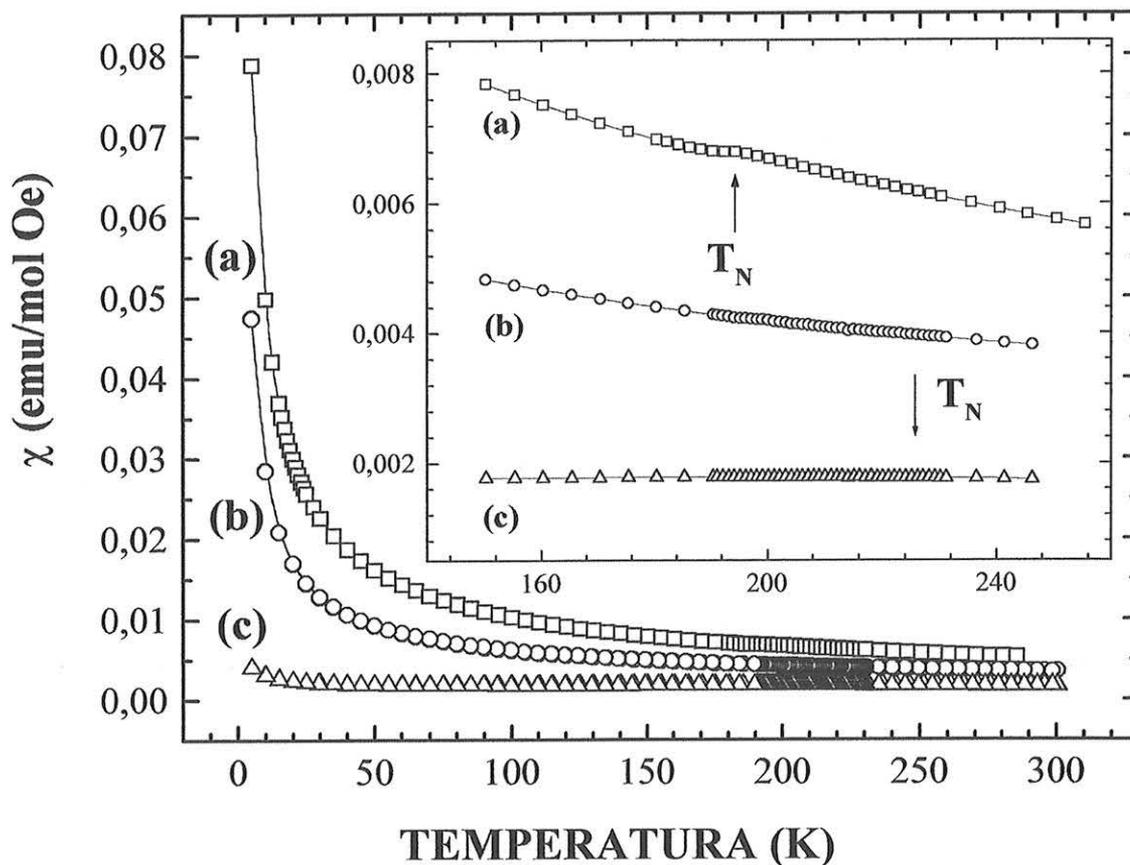


Figura 3.5.1 - Medidas de susceptibilidade magnética como função da temperatura, com campo externo de 1 kOe, para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ onde: (a) $x = 0$, (b) $x = 0,5$ e (c) $x = 1$. O detalhe mostra uma ampliação da região próxima ao ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} .

Um outro ponto importante observado nestas medidas foi uma pequena diferença nas curvas de $\chi(T)$, no intervalo de temperatura compreendido entre

$100 \leq T \leq 200$ K, obtidas para as amostras com $x = 0$ e $0,2$ durante os processos ZFC e FC. Este processo “zero-field cooled” ZFC consiste em resfriar a amostra em campo zero de temperaturas tão altas como 300 K até 5 K. Depois disso, aplica-se um campo $H \sim 1$ kOe e, durante o aquecimento do composto, as medidas de $\chi(T)$ são tomadas. O processo “field-cooled” FC consiste em, depois de seguido o passo anterior até 300 K, decrescer a temperatura e efetuar as medidas com o campo inalterado. Exemplos deste comportamento são mostrados na Fig. 3.5.2 para algumas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$, que ilustra as curvas de $\chi(T)$ obtidas durante os processos de ZFC e FC. Nesta figura verifica-se que esta diferença é mais pronunciada para o composto puro e no SmNiO_3 , sendo que nos demais membros da série a diferença observada é da ordem da precisão da medida feita.

De maneira geral, a diferença nas curvas de $\chi(T)$ indica irreversibilidade, o que sugere a presença de mais de uma fase termodinâmica nestas amostras no intervalo de temperatura onde a irreversibilidade acontece. De fato, para a amostra de NdNiO_3 , essa possível coexistência de fases ocorre na mesma região de temperatura ($100 \leq T \leq 200$ K) que a histerese térmica é observada nas caracterizações via $\rho(T)$, $\kappa(T)$, $S(T)$ e *DSC*. As discussões anteriores sugerem que nesta região de histerese térmica as fases metálica e isolante coexistem na amostra. Além disso, é importante ressaltar que somente a fase isolante ordena-se antiferromagneticamente. Portanto, a irreversibilidade observada nas curvas de $\chi(T)$ pode estar associada a coexistência entre uma fase paramagnética (metálica) e outra antiferromagnética (isolante) no intervalo de temperatura entre 100 e 200 K. Dos resultados de $\rho(T)$, verificou-se que o intervalo de temperatura onde a histerese térmica ocorre decresce com o aumento da concentração de Sm. Baseado nisso, espera-se que o sinal desta irreversibilidade magnética também diminua com o aumento de x . Como este sinal é muito pequeno, acredita-se que o mesmo seja desprezível e que seja difícil de ser detectado para $x \geq 0,2$. No caso do composto de SmNiO_3 , as caracterizações através de difração de

raios-X sugeriram que esta amostra apresenta um menor grau de cristalinidade. Estas caracterizações mostraram, por exemplo, que os valores dos parâmetros de rede a , b e c obtidos para esta amostras foram ligeiramente diferentes daqueles listados na literatura para compostos de SmNiO_3 (veja seção 3.2.1.1). Isto é um indicativo de que a amostra produzida neste trabalho é menos cristalina do que aquela obtida nas Refs. 3.9 e 3.10. Sendo assim, a irreversibilidade magnética sugerida pelas curvas de $\chi(T)$ pode estar associada a existência de regiões cristalograficamente diferentes no grão.

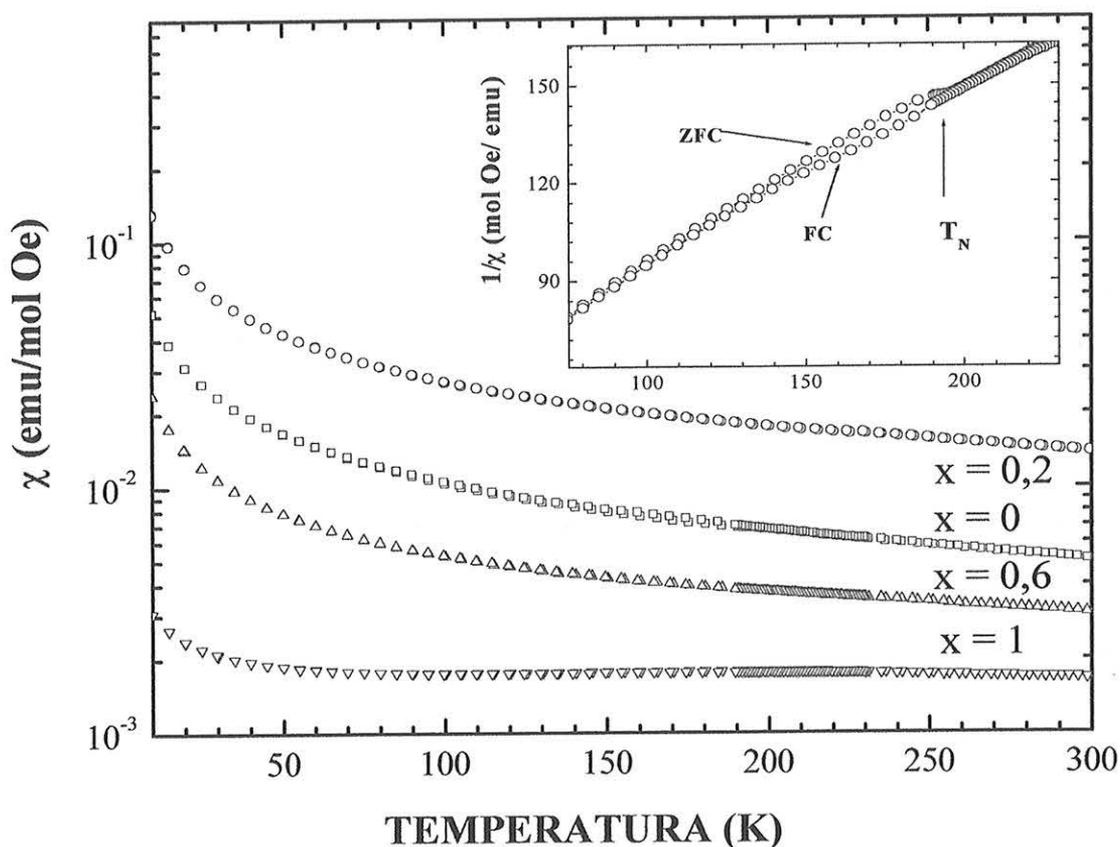


Figura 3.5.2 - Curvas de $\chi(T)$ para o composto de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ obtidas durante os processos ZFC e FC. O detalhe mostra a região de irreversibilidade para a amostra de NdNiO_3 na curva de $1/\chi(T)$ versus T .

Além disso, verificou-se que a irreversibilidade magnética observada em diversas amostras aparentemente independe do campo magnético externo aplicado. De maneira análoga, verificou-se nas medidas de $\rho(T)$ nessas amostras que o comportamento da transição de fase metal-isolante e o valor de T_{MI} não sofrem alterações quando submetidas a campos magnéticos tão altos quanto 18 T.

Acerca das subtrações provenientes da contribuição magnética dos íons R^{3+} nestes compostos, estas foram feitas através de medidas de magnetização realizadas nos compostos padrões $NdAlO_3$ e $SmAlO_3$. As curvas obtidas para estes compostos foram ajustadas de acordo com a lei de Curie-Weiss na região de temperatura $T > 150$ K (veja detalhes na seção 3.1.1). As subtrações foram feitas calculando-se os valores das susceptibilidades magnéticas destes compostos a partir dos valores de temperatura de cada curva obtida para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 1$. Em seguida, subtraiu-se os valores $\chi(T)$ correspondentes a cada íon terra-rara do valor medido nas amostras considerando-se que $\chi(T)$ medida seja:

$$\chi(T) = \chi^{Ni^{3+}} + \chi^{Nd^{3+}}(1-x) + \chi^{Sm^{3+}}(x) \quad , \quad (3.25)$$

onde $\chi^{Ni^{3+}}$ é a contribuição magnética da sub-rede do Ni^{3+} , χ^{Nd} e χ^{Sm} são as susceptibilidades magnéticas dos íons terra-rara. Estas duas últimas foram estimadas a partir dos ajustes descritos acima para os compostos de $NdAlO_3$ e $SmAlO_3$. Para um melhor entendimento, um exemplo da curva medida para a amostra de $NdNiO_3$, calculada para o $NdAlO_3$ e a resultante desta subtração são mostradas na Fig. 3.5.3. No caso desta amostra de $NdNiO_3$ a curva de $\chi^{Ni^{3+}}$ resulta da subtração das curvas:

$$\chi^{Ni^{3+}} = \chi(T) - \chi^{Nd^{3+}} \quad . \quad (3.26)$$

Usando este procedimento, espera-se subtrair das curvas de $\chi(T)$ não só a contribuição magnética dos íons terra-rara, mas também alguma contribuição do campo elétrico cristalino, visto que os compostos $NdAlO_3$ apresentam

também uma estrutura perovskita distorcida ortorrômbicamente. De fato, nesta figura fica claro, na curva de $\chi^{Ni^{3+}}(T)$, o pico referente ao ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} , que ocorre na temperatura $T_N \sim 200$ K. O fenômeno pode ser visto de maneira mais pronunciada na curva de $1/\chi^{Ni^{3+}}(T)$ mostrada na Fig. 3.5.3. Esta curva ilustra também o comportamento linear observado em temperaturas acima de T_N , que caracteriza um comportamento paramagnético. Sendo assim, esta dependência linear, em $T > 200$ K, dos valores de $1/\chi^{Ni^{3+}}(T)$ foram ajustados através da lei de Curie-Weiss e o momento magnético efetivo obtido foi de $\mu_{eff} \sim 1,77 \mu_B$. O valor encontrado

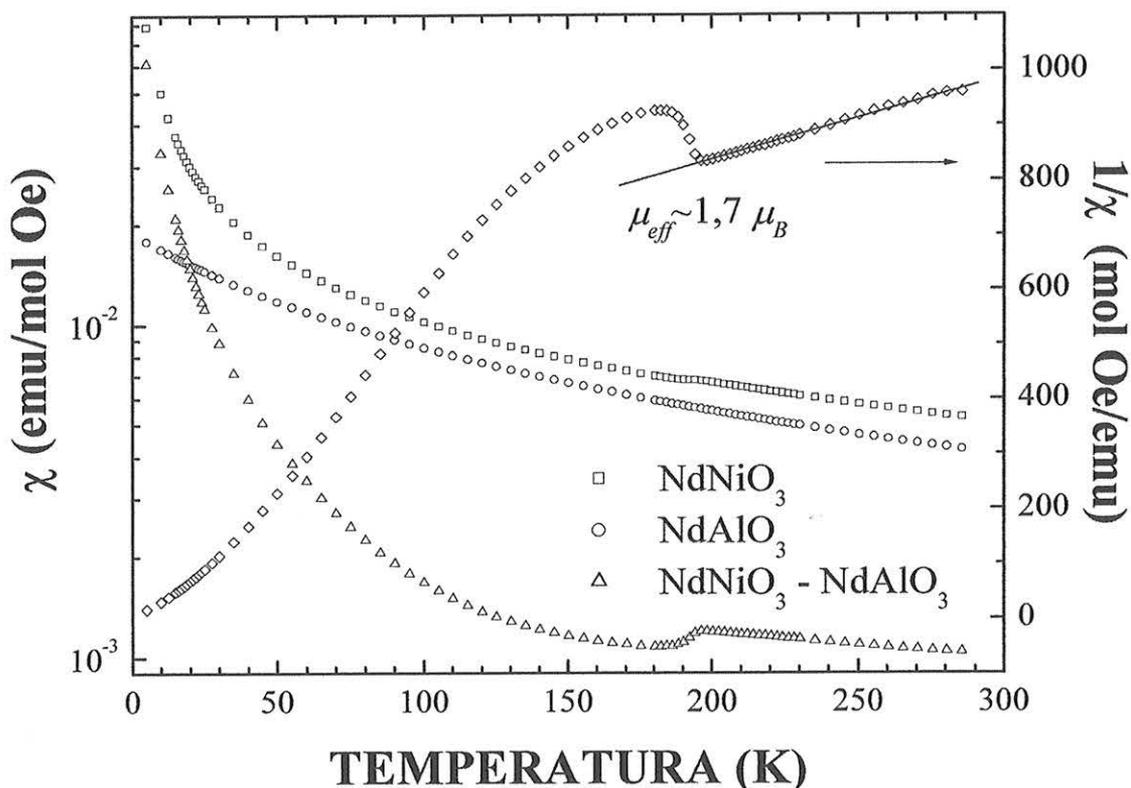


Figura 3.5.3 – Medidas de $\chi(T)$ para o composto $NdNiO_3$ (quadrados), curva calculada para o compostos $NdAlO_3$ (círculos) e curva resultante da subtração dos íons terra-rara. No eixo a direita é mostrada a curva de $1/\chi(T)$ após a subtração.

está muito próximo ao valor de $\mu_{eff} \sim 1,76 \mu_B$ esperado teoricamente para a contribuição magnética do íon livre Ni^{3+} . A partir deste resultado, o mesmo procedimento foi utilizado para a subtração da contribuição magnética dos íons terra-rara em toda a série de amostras $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 1$.

Alguns exemplos das curvas obtidas após esta correção para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ são mostrados na Fig. 3.5.4. Na figura pode-se observar a ocorrência de um pico próximo a temperatura de $T_N \sim 200$ K para a amostra com $x = 0$ e em $T_N \sim 230$ K para $x > 0,2$. Este último valor de T_N corresponde ao observado para a sub-rede do Ni^{3+} em compostos $SmNiO_3$. Isto pode ser visto claramente no detalhe desta figura, que mostra as curvas de $1/\chi^{Ni^{3+}}(T)$ como função da temperatura obtidas para alguns desses compostos. Os picos evidenciam o ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} nestas amostras. No caso das amostras com $x > 0,5$, verifica-se a presença de um máximo na região de temperatura compreendida entre $150 \leq T \leq 270$ K. Um comportamento similar foi observado em medidas de $\chi(T)$ para o composto $SmNiO_3$ realizadas por J. Pérez-Cacho *et al.*^{3.2}

Após a subtração descrita acima, as curvas obtidas de $\chi^{Ni^{3+}}(T)$ foram ajustadas de acordo com a lei de Curie-Weiss:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{(T - \theta)}, \quad (3.27)$$

onde χ_0 é a suscetibilidade independente da temperatura, C é a constante de Curie e θ é a temperatura de Curie. Os valores encontrados são listados na Tab. 3.5.1 juntamente com os valores de μ_{eff} estimados para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$. De maneira geral, verifica-se que os valores de χ_0 crescem monotonicamente com o aumento da concentração de Sm. Entretanto, para concentrações maiores de $x = 0,5$ os valores de χ_0 começam a diminuir com o aumento de x . Da mesma forma verifica-se uma clara mudança de comportamento de C e θ para valores de $x > 0,5$. Isto pode ser esperado se esse tipo de comportamento refletisse a transição MI da série de compostos,

uma vez que compostos com $x > 0,5$ apresentam um comportamento essencialmente isolante abaixo de 300 K. Ainda, a coexistência entre as fases I e M ocorre em um pequeno intervalo de temperatura no qual os ajustes

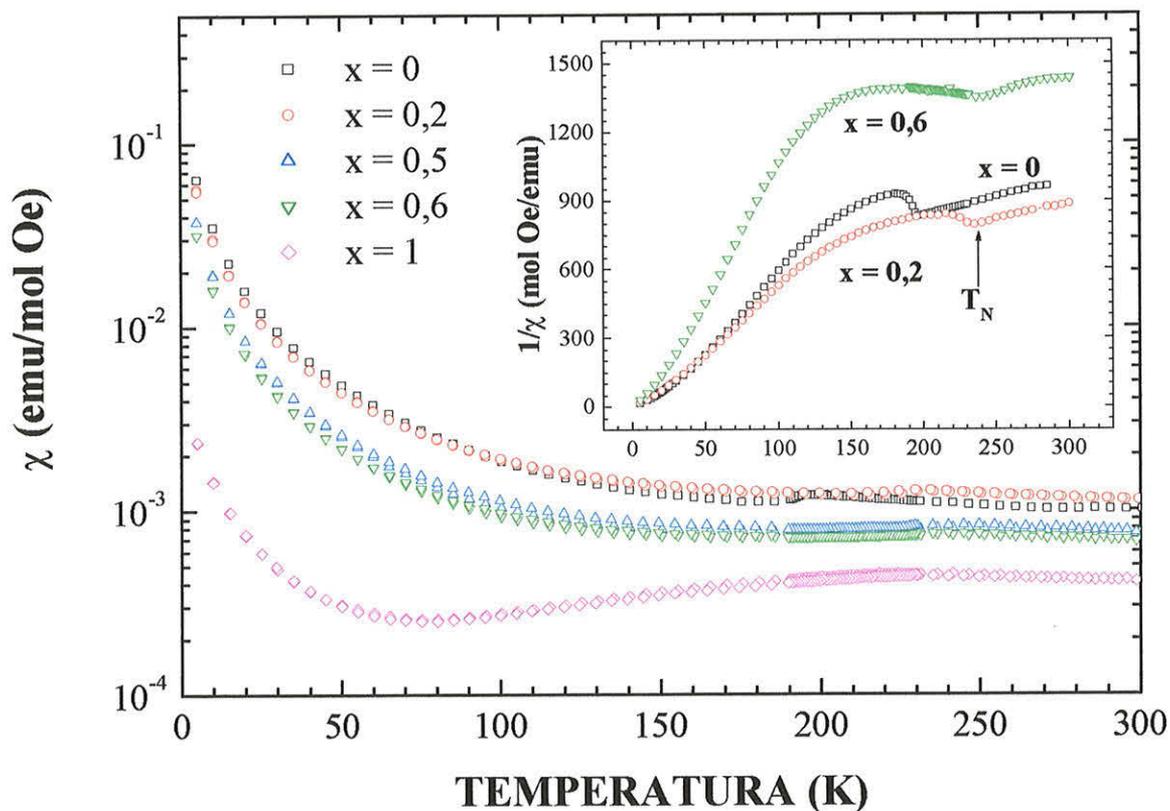


Figura 3.5.4 - Curvas de $\chi(T)$ após a subtração para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$; $0 \leq x \leq 1$. No detalhe são mostradas as curvas de $1/\chi(T)$ para alguns destes compostos. A seta indica a temperatura de ordenamento magnético T_N da sub-rede do Ni^{3+} .

foram feitos. Todos esses fatores devem contribuir para um desvio no comportamento esperado de C , θ e do próprio μ_{eff} do Ni^{3+} . Além disso, é importante ressaltar que o máximo em $\chi^{\text{Ni}^{3+}}(T)$ ocorre em um amplo intervalo de temperatura (~ 100 K). Sendo assim, é possível que a ocorrência desse

máximo possa estar contribuindo para a variação nos valores dos parâmetros ajustados de χ_0 , C e θ , para $T > 220$ K.

x	$\chi_0 \times 10^{-4}$ (emu/molOe)	C (emu/mol Oe K)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B)
0	2,406	0,3936	-210,8	1,67
0,2	3,358	0,3672	-160,8	1,71
0,4	4,404	0,1483	-270,1	1,10
0,5	5,517	0,2127	-230,0	1,30
0,6	1,466	0,2952	-247,4	1,54
0,8	0,959	0,4122	-327,7	1,82
1	0,262	0,3290	-495,9	1,62

Tabela 3.5.1 – Valores de suscetibilidade magnética independente da temperatura χ_0 , constante de Curie C , temperatura de Curie θ e momento magnético efetivo μ_{eff} estimados para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$.

Acerca destes resultados, é importante evidenciar que, para concentrações de Sm de ~ 50 % o sistema já experimente o limite de percolação. Desta forma, acredita-se que em amostras com substituições parciais maiores do que esta os íons terras-raras interajam entre si, resultando em valores maiores de $\chi(T)$. A subtração que considera apenas o peso ponderado de cada elemento não corrige esta interação entre Nd^{3+} e R^{3+} .

O caráter antiferromagnético do ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} foi evidenciado pelo valor negativo encontrado para o parâmetro θ . Os valores ajustados nos compostos com $x < 0,5$ variaram de $\theta \sim -250$ a -160 K. Eles são comparáveis à temperatura de ordenamento magnético do octaedro NiO_6 de $T_N \sim 200$ e 225 K observadas experimentalmente para os compostos $NdNiO_3$ e $SmNiO_3$, respectivamente.

Uma outra análise foi feita considerando a susceptibilidade magnética independente da temperatura χ_0 . Para isto, a mesma foi escrita como:

$$\chi_0 = \chi^{\text{núcleo}} + \chi^{\text{Pauli}} + \chi^{\text{Landau}} + \chi^{\text{VV}} , \quad (3.28)$$

onde $\chi^{\text{núcleo}}$ é termo correspondente ao diamagnetismo do núcleo, χ^{Pauli} é o paramagnetismo de Pauli devido aos elétrons de condução, χ^{Landau} é a contribuição diamagnética orbital devido aos elétrons de condução e χ^{VV} é a susceptibilidade de Van Vleck. A partir dos resultados de $\chi(T)$ discutidos acima, acredita-se que na curva de $\chi^{\text{Ni}^{3+}}(T)$ a maior parte da contribuição do campo elétrico cristalino já tenha sido subtraída. Desta forma, pode-se assumir que o termo de χ^{VV} é muito pequeno e pode ser desprezado. O valor de $\chi^{\text{núcleo}}$ foi estimado dos valores tabelados para o Ni^{2+} de $\chi_{\text{Ni}^{2+}}^{\text{núcleo}} \sim -12 \times 10^{-6}$ emu/mol de e O^{2-} de $\chi_{\text{O}^{2-}}^{\text{núcleo}} \sim -12 \times 10^{-6}$ emu/mol, assumindo que o $\chi^{\text{núcleo}}$ do Ni^{2+} é igual ao do Ni^{3+} .^{3.30} Com isso, o valor de $\chi^{\text{núcleo}}$ encontrado para NiO_3 foi de $\chi^{\text{núcleo}} = -68 \times 10^{-6}$ emu/mol. No caso da contribuição de χ^{Landau} deve-se levar em conta a representação da banda de condução dos elétrons que relaciona a χ^{Landau} com χ^{Pauli} da seguinte forma:^{3.31}

$$\chi^{\text{Landau}} = -\frac{1}{3} \left[\frac{m_0}{m^*} \right]^2 \chi^{\text{Pauli}} . \quad (3.29)$$

Sabendo-se que a massa efetiva dos portadores do sistema foi estimada ser de $m^* \approx 10m_0$ (veja seção 3.3.2.3), o termo de χ^{Landau} foi também desprezado. Portanto, a equação (3.28) resume-se a:

$$\chi_0 = \chi^{\text{núcleo}} + \chi^{\text{Pauli}} , \quad (3.30)$$

ou ainda,

$$\chi^{\text{Pauli}} = \chi_0 - \chi^{\text{núcleo}} . \quad (3.31)$$

Por outro lado, a χ^{Pauli} de um sistema metálico com densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$, pode ser expressa como:^{3.31}

$$\chi^{Pauli} = \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 N(E_F), \quad (3.32)$$

onde $g \cong 2$ é a razão giromagnética, μ_B é o magneton de Bohr e $N(E_F)$ é a densidade de estados. Desta forma, pode-se determinar a densidade de estados experimental das amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ utilizando os valores obtidos de χ_0 . É importante ressaltar que esta aproximação restringe-se às amostras em que a temperatura T_{MI} seja menor que 300 K, ou seja, as amostras com $0 \leq x \leq 0,5$. Os valores de χ^{Pauli} e $N(E_F)$ calculados a partir desta aproximação são listados na Tab. 3.5.2.

Acerca dos valores de χ^{Pauli} verifica-se que estes são muito próximos daqueles de $\chi^{Pauli} \sim 8,7$ e $9,5 \times 10^{-4}$ emu/mol obtidos para o composto de PrNiO_3 e NdNiO_3 nas Refs. 3.21 e 3.22, respectivamente. As mesmas referências mostram valores de $N(E_F)$ de $\sim 2,8$ e $0,725 \times 10^{23}$ eV $^{-1}$ cm $^{-3}$ para ambos os compostos, que são da mesma ordem do que aqueles listados na Tab. 3.5.2. Os valores de $N(E_F)$ mostrados na tabela são também comparáveis com os obtidos através das medidas de Seebeck (veja Tab. 3.3.4). Entretanto, verifica-se que enquanto que nas medidas de $S(T)$ os valores de $N(E_F)$ são aproximadamente constantes ($\sim 1 \times 10^{23}$ eV $^{-1}$ cm $^{-3}$), aqueles encontrados através de χ_0 cresceram com o aumento de x . De fato, esperava-se que os valores de $N(E_F)$ fossem aproximadamente constantes já que substituições parciais de Sm, a princípio, não deveriam alterar o número de portadores do sistema. Neste caso, acredita-se que o aumento de $N(E_F)$ possa estar relacionado a desvios do comportamento do $\chi(T)$ inicial. Isto pode ser resultante da subtração da contribuição magnética dos íons R^{3+} realizada para $T > 250$ K, uma vez que esta subtração considera apenas a média ponderada entre a contribuições de $\chi^{Nd^{3+}}$ e $\chi^{Sm^{3+}}$. Um outro fator pode ser a influência de uma possível coexistência das fases metálicas (paramagnética) e isolantes (antiferromagnéticas) nesta região de temperatura.

Quanto aos valores dos momentos magnéticos μ_{eff} calculados através das relações (3.4) e (3.5), verificou-se que, de maneira geral, eles foram de

$\mu_{eff} \leq 1,7 \mu_B$ para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$. Eles estão em concordância com o $\mu_{eff} \sim 1,76 \mu_B$, esperado teoricamente para a contribuição magnética do íon livre Ni^{3+} . É importante observar também que estes valores de μ_{eff} são bem menores do que o $\mu_{eff} \sim 2,83 \mu_B$ esperado para o íon livre do Ni^{2+} . Sendo assim, os resultados indicam que as amostras são de fato estequiométricas, uma vez que os valores de μ_{eff} sugerem a presença apenas de íons Ni^{3+} nos compostos analisados. Além disso, isto pode ser um indicativo de que o efeito de desproporção de carga observado na região isolante dos compostos $YNiO_3$ não ocorre, a priori, nestas amostras. Se, de fato, isso ocorresse, uma pequena quantidade de Ni^{2+} deveria ser detectada via medidas de $\chi(T)$, resultando em um aumento do μ_{eff} .

X	$\chi^{Pauli} \times 10^{-4}$ (emu/mol)	$N(E_F) \times 10^{23}$ (eV ⁻¹ cm ⁻³)
0	3,09	1,60
0,2	4,04	2,09
0,4	5,08	2,62
0,5	6,20	3,18

Tabela 3.5.2 - Valores calculados da χ^{Pauli} e $N(E_F)$ para as amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$.

3.5.2 Medidas de $M(T)$ nos compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$

A partir dos resultados obtidos na seção anterior, a mesma análise foi feita para as amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0,5$ utilizando os ajustes feitos para os compostos de $NdAlO_3$ e $EuAlO_3$. As subtrações foram executadas calculando-se os valores das susceptibilidades magnéticas destes compostos a partir dos valores de temperatura de cada curva obtida para as amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$. Em seguida, subtraiu-se os valores $\chi(T)$ correspondentes a cada íon terra-rara do valor medido das amostras, conforme equação (3.25) descrita acima. Neste caso os valores de $\chi^{Sm^{3+}}$ são substituídos por $\chi^{Eu^{3+}}$, que

foram calculados a partir das curvas de $\chi(T)$ do composto EuAlO_3 , e x que corresponde a concentração dos íons Eu^{3+} na matriz de NdNiO_3 .

A Fig. 3.5.5 mostra algumas curvas de $\chi(T)$ obtidas após esta subtração para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$; $0 \leq x \leq 0,5$. As amostras com $x = 0$; 0,10 e 0,15 apresentam claramente um pico $\chi(T)$ correspondente ao ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} . Estas curvas revelam também um comportamento linear acima deste pico em $1/\chi(T)$ versus T , obedecendo a lei de Curie-Weiss. Ajustes feitos para a expressão (3.27) nessas regiões de

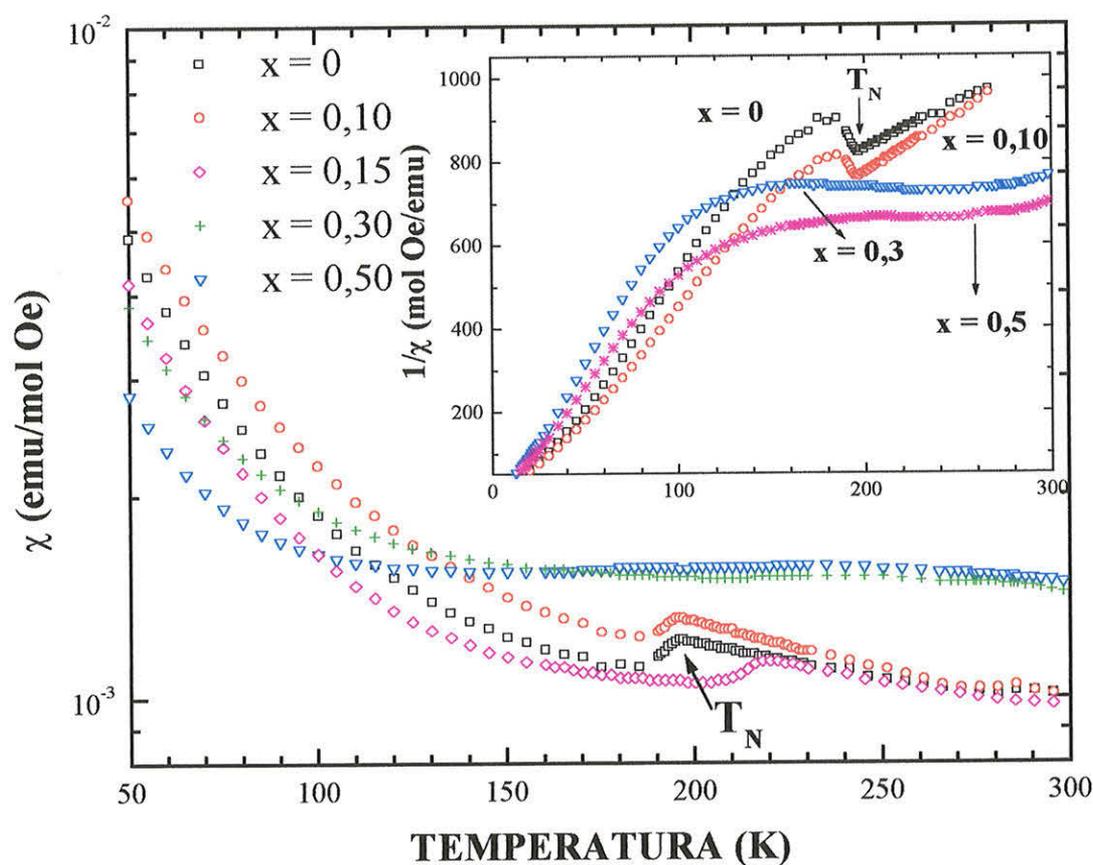


Figura 3.5.5 - Curvas de $\chi(T)$ após a subtração para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$; $0 \leq x \leq 0,5$. No detalhe são mostradas as curvas de $1/\chi(T)$ para alguns destes compostos. A seta indica a temperatura de ordenamento magnético T_N da sub-rede do Ni^{3+} .

temperatura revelaram valores de momentos efetivos do Ni^{3+} de 1,7 a 1,8 μ_B , que estão em concordância com o valor de $\mu_{eff} \sim 1,76 \mu_B$ obtido teoricamente para o íon livre de Ni^{3+} . Para uma melhor comparação estes valores são listados na Tab. 3.5.3. A tabela mostra que nos compostos com $x = 0,25$ e $0,3$ os valores de μ_{eff} são da ordem de $2\mu_B$, nos demais membros da série os mesmos são da ordem de $1,7 \mu_B$. No caso dos compostos com substituições maiores não foi possível a verificação deste pico nem do máximo que caracteriza o ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} . Uma explicação para a ausência do comportamento esperado seria, que acima de 15 % de substituição de Eu, os efeitos do campo elétrico cristalino CEF das fases NdNiO_3 e EuNiO_3 sejam robustos, resultando em valores maiores de $\chi(T)$ e mascarando a presença deste ordenamento magnético. Além disso, é importante ressaltar que a contribuição magnética do CEF do íon Eu^{3+} é maior do que aquela observada para os íons de Nd^{3+} e Sm^{3+} (veja Fig. 3.1.2). Portanto, acredita-se que no caso dos compostos com substituições parciais de Eu este tipo de subtração não seja muito simples de ser efetuada.

x	$\chi_0 \times 10^{-4}$ (emu/molOe)	C (emu/mol Oe K)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B)
0	2,522	0,384	-205,5	1,75
0,1	2,092	0,375	-191,5	1,73
0,15	2,070	0,403	-187,1	1,79
0,25	7,1675	0,570	-141,5	2,14
0,30	8,2582	0,615	-200,5	2,22
0,35	4,7934	0,392	-186,8	1,77
0,50	6,657	0,381	-171,9	1,75

Tabela 3.5.3 – Valores de suscetibilidade magnética independente da temperatura χ_0 , constante de Curie C, temperatura de Curie θ e momento magnético efetivo μ_{eff} estimados para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$.

Os outros parâmetros listados nesta tabela mostram que para substituições menores do que 15 % os valores de χ_0 , C e θ estão em concordância com aqueles obtidos nos compostos com $R = \text{Sm}$. Entretanto, para $x > 0,25$ os parâmetros ajustados apresentaram variações significativas nos seus valores. Em analogia com a discussão feita para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$, acredita-se que este comportamento seja devido a coexistência das fases paramagnética e antiferromagnética. Isso ocorre pois as curvas de $\chi(T)$ realizadas nas amostras com $x = 0, 0,10$ e $0,15$, durante os processos de ZFC e FC, com campo magnético externo de 1 kOe, indicam a presença de irreversibilidade magnética. Um exemplo deste comportamento é mostrado na Fig. 3.5.6 através das curvas de $\chi(T)$ obtidas para a amostra com $x = 0,15$. Além da coexistência de fases, esta alteração nos parâmetros ajustados pode ter ocorrido devido a contribuição do campo cristalino do Eu^{3+} ser muito robusta e também porque a concentração de 0,15 % está muito próxima ao limite de percolação do sistema. Estes dois fatores combinados podem ter contribuído para uma alteração do momento magnético em $\chi(T)$.

Através dos valores de χ_0 obtidos nas amostras com $R = \text{Eu}$ e $x < 0,3$ estimou-se os valores da susceptibilidade magnética de Pauli χ^{Pauli} e da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi $N(E_F)$ utilizando a mesma aproximação usada na obtenção destes valores para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. Os valores de χ^{Pauli} e $N(E_F)$ obtidos para estas amostras são listados na Tab. 3.5.4. A tabela mostra valores da mesma ordem do que aqueles obtidos para as amostras com $R = \text{Sm}$ (veja Tab. 3.5.2). Os valores de $N(E_F)$ são também compatíveis com os obtidos através da mesma aproximação e daqueles estimados via medidas de $S(T)$ para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ discutidas na seção anterior (veja Tab. 3.3.4, na pág. 112)

De maneira geral, os resultados das subtrações das contribuições magnéticas de R^{3+} nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ foram similares aos obtidos nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. A subtração foi melhor para os compostos

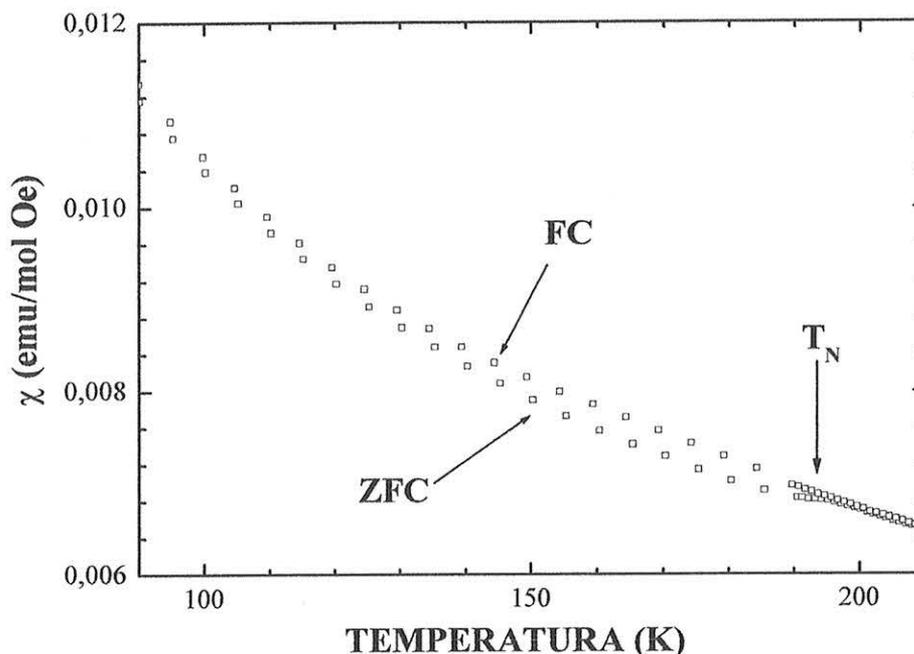


Figura 3.5.6 - Curvas de $\chi(T)$ para o composto de $\text{Nd}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{NiO}_3$ obtidas durante os processos de resfriamento sem a aplicação de campo magnético externo ZFC e com a aplicação de campo magnético externo FC.

x	$\chi^{Pauli} \times 10^{-4}$ (emu/mol)	$N(E_F) \times 10^{23}$ ($\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$)
0	3,20	1,66
0,10	2,77	1,44
0,15	2,75	1,42
0,25	7,85	4,05

Tabela 3.5.4 - Valores calculados da χ^{Pauli} e $N(E_F)$ para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$.

com valores de x menores, sendo que para valores maiores de x não foi possível observar o ordenamento da sub-rede do Ni^{3+} . Apesar disso, os ajustes utilizando a lei de Curie-Weiss mostraram $\mu_{eff} \sim 1,7 \mu_B$ em quase todas as amostras, exceção àquelas com R = Eu e x = 0,25 e 0,30. Como os valores de μ_{eff} obtidos estão muito próximos do $\mu_{eff} \sim 1,76 \mu_B$ para o íon livre do Ni^{3+} e,

fazendo-se uma analogia com a discussão feita na seção anterior, acredita-se que a maioria das amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ são estequiométricas. Além disso, este resultado sugere também que o fenômeno de desproporção de carga observada na região de temperatura isolante de compostos de YNiO_3 não ocorre nestes compostos.^{3.15}

Um resultado importante de ser enfatizado foi a irreversibilidade magnética observada nas curvas de $\chi(T)$ ZFC e FC obtidas nas amostras com baixa concentração de R^{3+} . Como discutido para as amostras com $\text{R} = \text{Sm}$, esta irreversibilidade indica a coexistência das fases paramagnética/metálica e antiferromagnética/isolante no seu intervalo de temperatura de ocorrência.

De maneira geral, verificou-se que as aproximações feitas por meio da susceptibilidade magnética independente da temperatura forneceram valores experimentais da susceptibilidade de Pauli χ^{Pauli} e da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi $N(E_F)$ dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$. Os valores encontrados estão em boa concordância com os poucos listados na literatura e, mais do que isso, com os estimados via medidas do coeficiente de Seebeck.

Por outro lado, os resultados corrigidos de $\chi(T)$ mostrados nas Figs. 3.5.4 (pág. 133) e 3.5.5 (pág. 183) merecem um comentário extra. Eles indicam que esses compostos não podem ser entendidos dentro do contexto de antiferromagnetos convencionais, ou seja, que apresentam elétrons localizados no estado ordenado. Isso pode ser afirmado baseado no fato de que a magnitude de $\chi(T)$ abaixo de T_N cresce quase que monotonicamente com o decréscimo da temperatura, revelando características básicas de um paramagneto de Pauli. Logo, esse aumento de $\chi(T)$ abaixo de T_N deve ser justificado.

Uma alternativa para o aumento de $\chi(T)$ seria a existência de uma componente ferromagnética fraca associada a sub-rede do Ni^{3+} . Isso seria possível baseado no chamado “canted-spin ferromagnetism”, onde a magnetização líquida da sub-rede é aumentada abaixo de T_N devido ao não alinhamento perfeito entre os spins vizinhos da sub-rede. De fato, a detecção

de irreversibilidade em $\chi(T)$ proveniente das curvas ZFC e FC seria um indicativo de ferromagnetismo fraco. Por outro lado, a observação de que essa irreversibilidade aparentemente independe do campo magnético praticamente descarta esse tipo de explicação. Por ser fraco, a componente ferromagnética nessas situações é suprimida facilmente pela aplicação de modestos campos magnéticos, o que não foi observado em campos magnéticos de até 70 kOe.

Sendo assim, parece que outra explicação deve ser procurada. Uma segunda alternativa requer considerações mais microscópicas e envolve uma separação de fase em sistemas nas vizinhanças de uma transição de fase de primeira ordem. Nesse contexto, abaixo de T_N , o sistema em questão deveria apresentar spins localizados, que levariam a uma susceptibilidade magnética dependente da temperatura. Esses seriam provenientes de flutuações de fortes correlações eletrônicas que resultariam em uma segregação de fase dinâmica ao redor de uma transição de fase de primeira ordem.^{3,32} De maneira simples, esses compostos poderiam ser visualizados como compósitos formados de duas fases: uma antiferromagnética, onde a suscetibilidade magnética da sub-rede decresce com o decréscimo da temperatura; e uma outra paramagnética (ou com spins localizados) que contribui com um aumento em $\chi(T)$ com o decréscimo da temperatura. Situação similar parece ocorrer em manganitas do tipo $R_{1-x}Ca_xMnO_3$.^{3,32} Nesses compostos, acredita-se que o estado ordenado ferromagnético coexista com outro ordenado antiferromagneticamente em uma larga faixa de temperatura ao redor de uma transição de fase de primeira ordem. As propriedades macroscópicas desses compostos são então determinadas através de processos percolativos e dependem fortemente da temperatura (ou de outro parâmetro termodinâmico) que altera as frações volumétricas dessas fases. Situação parecida pode ser inferida dos nossos dados que envolvem irreversibilidade independente do campo magnético aplicado e aumento de $\chi(T)$ abaixo de T_N .

A partir das discussões e resultados mostrados nesta seção, e nas anteriores, acredita-se que as caracterizações estruturais, de resistividade elétrica, medidas de transporte térmico, calorimetria diferencial e

magnetização sugerem que as amostras produzidas, assim como as análises dos resultados, realizadas neste trabalho são de alta qualidade. Desta forma, parece possível fazer uma análise mais detalhada que envolve um pouco da estrutura eletrônica dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ através da combinação desses resultados. Esta será descrita em detalhes a seguir.

3.6 Transição metal-isolante nos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$

Nas seções anteriores foram apresentados os resultados das caracterizações estruturais, de transporte, calorimétricas e magnéticas dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, 0 \leq x \leq 1$. A partir destes resultados combinados pretende-se obter algumas informações acerca da estrutura eletrônica das amostras produzidas e também do mecanismo fundamental e responsável pela transição de fase metal-isolante nesses níquelatos. Para um melhor entendimento deste ponto é necessário uma pequena introdução acerca da estrutura eletrônica dos compostos RNiO_3 . Como discutido inicialmente no Capítulo 1, os compostos RNiO_3 situam-se no limite entre os metais com baixos valores de Δ e os isolantes do tipo transferência de carga. Nesse cenário, acredita-se que a banda de valência derivada do O $2p$ é resultante da sobreposição dos orbitais do Ni $3d$ e O $2p$ na fase isolante. Essa é conhecida como tipo de banda σ^* e estados de ondas de densidade de carga CDW podem ser entendidos como originários de regiões de flutuações de fortes correlações eletrônicas. Nesse contexto, flutuações de fortes correlações eletrônicas correspondem a “clusters” com fracas hibridizações dentro de uma matriz onde fortes hibridizações ocorrem.

Independentemente dessa configuração, o estado fundamental para os compostos RNiO_3 foi sugerido a partir de medidas de espectroscopia de fotoemissão e absorção de raios-X.^{3,10} Estas indicaram que o grau de hibridização entre os orbitais Ni $3d$ e O $2p$ é extremamente alto. Neste caso, o estado fundamental poderia ser descrito como uma mistura de configurações puramente iônica $3d^7 2p^6(\text{Ni}^{3+}\text{O}^{2-})$ e hibridizada $3d^8 \underline{L}(\text{Ni}^{2+}\text{O}^{2-})$. A proporção sugerida para esta configuração $3d^8 \underline{L}$ foi de 30 a 70 %.

Baseado nestas informações, algumas considerações sobre a estrutura eletrônica dos compostos RNiO_3 podem ser feitas através de uma relação direta entre suas propriedades estruturais e físicas.^{3,33} Sendo assim, nesta seção serão apresentadas algumas discussões acerca da estrutura cristalina e da relação entre características estruturais e eletrônicas ao longo das séries de

compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$. Por último, será feita uma discussão combinando os resultados das caracterizações realizadas nestas amostras e dados presentes na literatura.

3.6.1 Estrutura cristalina dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$

Acerca das caracterizações estruturais, a primeira observação relevante é que todas as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ produzidas nesse trabalho apresentam fase única e, exceção feita a amostra de SmNiO_3 , elevado grau de cristalinidade. Isto, de certa forma, sugere a presença de compostos com a totalidade de íons Ni^{3+} nas suas celas unitárias. Por outro lado, estudos em compostos do tipo $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ e $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ revelaram que a dopagem, ou mesmo uma pequena ausência de estequiometria, pode gerar buracos na banda p do oxigênio, resultando em uma mistura entre os estados de valência do $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$.^{3,34} Isto parece causar sérias dúvidas sobre o real estado de valência do íon Ni nesses compostos. Sendo assim, o cálculo da valência formal do Ni é imperativo e pode gerar informações sobre seu estado eletrônico em toda série de compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$.

Nesse sentido, estimativas da valência formal dos íons de Ni foram feitas para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$. Para não ser diferente das outras seções, inicialmente serão apresentados os resultados obtidos para as amostras com $\text{R} = \text{Sm}$ e, em seguida, para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$.

Este estudo pode ser feito através dos dados oriundos da análise da estrutura cristalina dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. Uma maneira empírica e macroscópica de verificar a valência formal dos íons nestes compostos pode ser feita utilizando-se o método chamado de “valence-bond” VBM, como descrito nas Refs. 3.10 e 3.35. O VBM utiliza medidas experimentais dos comprimentos das ligações atômicas para calcular as valências dos átomos V_i . O valor de V_i é definido como:

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad , \quad (3.33)$$

onde v_{ij} é a valência de uma ligação entre um átomo i e outro átomo j . A expressão mais usada para relacionar v_{ij} com o comprimento de ligação d_{ij} é descrita como:

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{(R_{ij} - d_{ij})}{b}\right], \quad (3.34)$$

onde b é uma constante universal ($b = 0,37$) e R_{ij} corresponde ao parâmetro de ligação-valência, que é uma constante característica do par cátion-ânion. A partir das expressões (3.33) e (3.34) foram calculados os valores de R_{ij} e V_i para a série de amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$. Para isso, os átomos de Ni foram considerados ter coordenação octaédrica e as distâncias Ni-O foram obtidas experimentalmente através das análises estruturais via refinamento Rietveld.

A princípio, os valores da constante R_{ij} foram verificados, considerando-se o valor de V_i do Ni como sendo 3+. Através das expressões (3.33) e (3.34) os valores de R_{ij} foram calculados para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$. Estes valores são listados na Tab. 3.6.1, como pode ser visto a seguir.

x (%)	N	V_i	σV_i	R_{ij} (Å)
0,0	6	3,04	0,01	1,675
0,2	6	3,14	0,05	1,663
0,4	6	3,06	0,02	1,672
0,5	6	2,93	0,02	1,688
0,6	6	2,91	0,03	1,691
0,8	6	2,91	0,03	1,691
1,0	6	3,23	0,08	1,806

Tabela 3.6.1 - Valores do número de coordenação (N), valência do íon Ni (V_i), erro associado a V_i e o parâmetro “bond-valence” calculado para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$.

Nesta tabela pode-se verificar que os valores de R_{ij} variaram com a proporção de Sm na matriz de NdNiO₃. Entretanto, estas variações estão dentro do erro estimado para este cálculo que é de ~ 2 %. Entretanto, na média, foi encontrado um valor de $R_{ij} \sim 1,68 \text{ \AA}$. Este valor está em completa concordância com aquele de $R_{ij} \sim 1,685 \text{ \AA}$ esperado para uma configuração Ni³⁺-O²⁻ e encontrado na Ref. 3.10. A partir deste resultado, calculou-se a valência v_{ij} entre cada ligação Ni-O e, com este valor, determinou-se V_i para o íon Ni. Como pode ser visto na Tab. 3.6.1 os valores encontrados são muito próximos de 3, que seria o resultado esperado para uma configuração R³⁺Ni³⁺O₃²⁻. Uma discussão mais detalhada e que considera a configuração R³⁺Ni²⁺O_{2,5}²⁻ pode ser vista na mesma referência, que lista os valores previstos de $R_{ij} = 1,654 \text{ \AA}$ e da distância Ni-O de $d_{ij} = 2,06 \text{ \AA}$ para uma coordenação octaédrica. Uma comparação entre os valores obtidos e a média de $R_{ij} = 1,68 \text{ \AA}$ e daqueles de $d_{ij} = 1,94 \text{ \AA}$ da série Nd_{1-x}Sm_xNiO₃, sugerem que os íons Ni nessa série de compostos possuem realmente o estado de valência 3+.

Através da mesma aproximação foram calculados os valores de R_{ij} e V_i para as amostras com R = Eu. Eles são listados na Tab. 3.6.2. De maneira geral, os valores médios obtidos de $V_i \sim 3,03$ e $R_{ij} \sim 1,676 \text{ \AA}$ estão muito próximos daqueles encontrados para as amostras com R = Sm e dos listados

x (%)	N	V_i	σV_i	$R_{ij} (\text{\AA})$
0,0	6	3,04	0,01	1,675
0,10	6	3,12	0,03	1,665
0,15	6	3,05	0,02	1,674
0,25	6	3,17	0,03	1,659
0,30	6	2,99	0,03	1,681
0,35	6	2,99	0,03	1,681
0,40	6	2,97	0,03	1,684
0,50		2,94	0,03	1,687

Tabela 3.6.2 - Valores do número de coordenação (N), valência do íon Ni (V_i), erro associado a V_i e o parâmetro “bond-valence” calculado para os compostos Nd_{1-x}Eu_xNiO₃.

na Ref. 3.10 para os compostos de PrNiO_3 e NdNiO_3 . Sendo assim, os valores de $V \sim 3$ encontrados a partir do VBM sugerem que o estado de valência Ni^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^1$), com um único elétron degenerado, é uma boa aproximação para ambas as séries de amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}$ e Eu . Portanto, estes resultados indicam que o estado eletrônico do Ni nestas amostras corresponde ao “low spin state” do Ni, isto é, ao estado de valência 3+. Adicionalmente a este resultado, a presença do Ni^{3+} nestes compostos foi também confirmada através das medidas do momento magnético efetivo μ_{eff} , que apresentou valores muito próximo ao $\mu_{\text{eff}} \sim 1,76 \mu_B$ do íon livre do Ni^{3+} (veja seção 3.5, pág. 123) pelo menos em altas temperaturas.

Uma vez que há fortes evidências de que o estado de valência do Ni é +3, os resultados obtidos via caracterizações estruturais podem ser utilizados para uma estimativa da largura de banda W desses compostos, como descrito a seguir.

- Estimativa da largura de banda

Como discutido na parte introdutória, os compostos RNiO_3 são dos poucos compostos que permitem correlacionar suas propriedades estruturais com as demais propriedades físicas. De fato, a partir dos parâmetros estruturais, mostrados nas seções 3.2.1.1 e 3.2.1.2 (veja seção 3.2 pág. 59), e dos valores da energia de ativação E_g , listados nas Tabs. 3.3.1 e 3.3.2, (veja seção 3.3, pág. 90) pode-se estimar, de maneira grosseira, a energia de transferência de carga Δ das amostras estudadas. Isto pode ser feito considerando-se que estes compostos são isolantes de transferência de carga, cujo “gap” de energia é caracterizado pela energia de transferência de carga Δ . Como discutido anteriormente, a energia do “gap” de banda na fase isolante pode ser aproximada como (veja desenho esquemático da pág. 18):^{3,33}

$$E_g \sim \Delta - \frac{W}{2} \quad , \quad (3.35)$$

onde W é a largura de banda do tipo $O 2p$. As estimativas de W foram feitas através das caracterizações estruturais mostradas na seção 3.1. No caso dos compostos $Nd_{1-x}R_xNiO_3$; $R = Sm, Eu, 0 \leq x \leq 1$; o estudo da largura de banda W (em $T \sim 300$ K) poderá fornecer resultados interessantes, uma vez que a variação de x compreende compostos desde o estado metálico até o isolante.

Em primeira aproximação, e assumindo que a variação da largura de banda ΔW pode ser escrita apenas como função da distorção da rede nessas perovskitas, W pode ser expressa como:

$$W \approx W_0 - \Delta W \quad , \quad (3.36)$$

onde W_0 corresponde a largura de banda na perovskita não distorcida e ΔW é a variação da largura de banda devido a distorção da rede. ΔW pode ser aproximada por:

$$\Delta W \approx W_0 \cos \omega \quad , \quad (3.37)$$

se for considerado que o ângulo ω é pequeno, onde ω é definido como $((\pi - \theta)/2)$ e θ é o ângulo de “superexchange” (veja Fig. 1.3).

A análise aqui descrita foi desenvolvida inicialmente para as amostras com $R = Sm$ utilizando-se a expressão (3.36) e os valores de θ listados na Tab. 3.2.1 (pág. 67). Os resultados obtidos destas estimativas são listados na Tab. 3.6.3, que apresenta os valores de W como função de x , assumindo que W_0 é da ordem de 1,8 eV, como descrito nas Refs. 3.36 e 3.37. Na tabela verifica-se que os valores W apresentam um suave decréscimo com o aumento de x , sendo que para $x = 0,5$ observa-se uma pequena descontinuidade. Esta descontinuidade certamente está associada ao aumento do volume da cela unitária que ocorre próximo a T_{Mb} , analogamente ao que foi observado para os valores dos parâmetros de rede a , b e c . Entretanto, o suave decréscimo de W com o aumento de x está de acordo com a discussão feita por M. Medarde *et al.*,^{3.33} que prevê que a diminuição do ângulo de “superexchange” θ leva a

uma concomitante diminuição do valor de W . Se considerarmos a discussão feita na Ref. 3.33, de que o valor de Δ é aproximadamente constante na série $RNiO_3$, pode-se dizer que, através da expressão (3.35), a diminuição de W resulta em um ligeiro aumento da energia do "gap" de banda do estado isolante E_g .

Os valores de W obtidos para as amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ apresentaram comportamento similar. Para uma comparação do comportamento de W nestas amostras veja os valores listados na Tab. 3.6.4.

	x	W (eV)
$Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$	0	1,765
	0,2	1,764
	0,4	1,760
	0,5	1,757
	0,6	1,758
	0,8	1,756

Tabela 3.6.3 - Valores das larguras de banda obtidos para os compostos $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$.

Nesta tabela verifica-se que os valores de W diminuíram suavemente com o aumento de x . Entretanto, uma alteração abrupta de W das amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ é observada ao redor de $x = 0,25$, enquanto que para os compostos com $R = Sm$, a descontinuidade é observada para valores $x = 0,5$. Esta pequena mudança pode estar relacionada ao fato de que os parâmetros estruturais utilizados nestas estimativas foram obtidos a partir dos padrões de raios-X medidos a temperatura ambiente. Sendo assim, este comportamento relaciona-se ao aumento do volume da cela unitária que ocorre em temperaturas $T \sim T_{MI}$.

A partir destes valores de W , fez-se estimativas da energia de transferência de carga Δ . Para isso, considerou-se inicialmente os valores das energias do "gap" de banda E_g de 200 a 250 meV obtidos via medidas de fotoemissão e absorção de raios-X listados na literatura para os compostos de

PrNiO₃ e NdNiO₃, respectivamente.^{3.36,3.37,3.38} Empregando estes valores espectroscópicos estima-se que Δ é da ordem de $\sim 1,1$ eV.^{3.39,3.40} Por outro lado, um outro estudo teórico feito através de LMTO (linearized muffintin orbital) por D. D. Sarma *et al.*^{3.36} revelou valores de Δ de ~ 700 meV para a estrutura eletrônica dos compostos RNiO₃; R= La, Pr, Nd, Sm e Ho; que é ligeiramente menor do que o valor estimado da análise estrutural feita aqui.

	x	W (eV)
Nd _{1-x} Eu _x NiO ₃	0	1,765
	0,1	1,763
	0,15	1,766
	0,25	1,768
	0,3	1,766
	0,35	1,764
	0,4	1,763
	0,5	1,760

Tabela 3.6.4 - Valores das larguras de banda obtidos para os compostos Nd_{1-x}Eu_xNiO₃.

Por outro lado, os valores usados de E_g nessa primeira estimativa são uma ordem de grandeza maiores do que aqueles obtidos através das medidas de resistividade elétrica, ou seja, E_g de 10 a 50 meV (veja Tabs. 3.3.1 e 3.3.2).^{3.8,3.20} No caso da utilização dos valores da energia do “gap” de banda E_g obtidos via $\rho(T)$ e $S(T)$, e da ordem de ~ 40 meV, obtém-se valores de $\Delta \sim 0,9$ eV. Estes valores são, de fato, comparáveis com os valores de $\Delta \sim 1$ eV obtidos nas Refs. 3.36 - 3.40. As pequenas discrepâncias entre os resultados obtidos teoricamente e aqueles estimados via medidas experimentais requer considerações adicionais que estão além dos objetivos desse trabalho. Porém parece importante salientar que interações eletrônicas fortes e efeitos de outras excitações elementares como fônons ou polarons, que são desprezadas na estimativa de Δ apenas envolvendo parâmetros estruturais,

devem ser relevantes em uma análise mais minuciosa desses compostos. Isso, de certa forma, será discutido a seguir.

Mas, de maneira geral estas análises empíricas da valência formal do íon Ni e da largura da banda W sugerem inicialmente que: (a) as amostras produzidas nestes trabalho são estequiométricas, ou seja, apresentam Ni no estado de valência 3+; (b) as estimativas da largura de banda revelaram que W encontra-se na faixa de energia esperada para estas amostras e diminui levemente com o aumento da substituição parcial de R^{3+} na matriz de $NdNiO_3$. Este último é um resultado esperado, visto que o caráter metálico ou isolante varia ao longo da série de compostos $Nd_{1-x}R_xNiO_3$. A partir destes dados algumas discussões podem ser feitas combinando os resultados das propriedades magnéticas e de transporte, como discutido na próxima seção.

3.6.2 Propriedades de transporte e magnéticas dos compostos



As caracterizações de transporte não fornecem informações diretas acerca da abertura do “gap” de energia que ocorre em T_{MI} . Entretanto, o estudo das propriedades de transporte realizado neste trabalho revela informações importantes acerca da natureza dos portadores de carga envolvidos na transição de fase metal-isolante e suas possíveis correlações eletrônicas com as excitações elementares e/ou dentro do próprio sistema eletrônico.

Alguns resultados importantes verificados a partir das propriedades de transporte podem ser resumidos em: (a) a análise das medidas de condutividade térmica sugere que os portadores importantes, neste caso, parecem ser os fônons; (b) as medidas de coeficiente Seebeck $S(T)$ revelaram que os portadores de cargas envolvidos nestas medidas são elétrons. Além disso, a análise das curvas de $S(T)$ indicou que as amostras aqui estudados possuem uma elevada massa efetiva $m^* \approx 10m_0$ (veja seção 3.3.2.3 pág. 109). Estes resultados atestam que o estudo do comportamento eletrônico assim

como dos fônons da rede cristalina pode esclarecer alguns pontos acerca deste aumento em m^* . Sendo assim, parece importante estudar a relação elétron-fônon para, de certa forma, obter informações acerca das contribuições das excitações térmicas do sistema e sua importância no contexto das propriedades gerais destes compostos, incluindo a transição de fase metal-isolante. Este estudo pode ser feito através dos resultados das medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ realizadas nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$. Para isso, considerou-se inicialmente que, na região $T > T_{MI}$, apenas o espalhamento eletrônico pelas excitações térmicas da rede cristalina seja responsável pela dependência linear de $\rho(T)$ com a temperatura. Desta forma, pode-se estimar, a grosso modo, a interação elétron-fônon através da constante A , que pode ser expressa como:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT \quad . \quad (3.39)$$

Os valores da constante A foram obtidos como discutido na seção 3.3.1 (pág. 90), sendo que estes são listados nas Tabs. 3.3.1 e 3.3.2. Sendo assim, pode-se estimar a constante de acoplamento elétron-fônon λ dessas amostras. Para isso utilizou-se a seguinte expressão:^{3,41}

$$\lambda = \frac{\hbar\omega_p^2}{8\pi^2k_B} A \quad (3.40)$$

onde ω_p é a frequência de plasma, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , k_B é a constante de Boltzmann e a constante A é expressa em $\mu\Omega \text{ cm}$. Dessa forma, a expressão (3.40) pode ser escrita como:^{3,41}

$$\lambda = 0,246(\hbar\omega)^2 A \quad . \quad (3.41)$$

Se for assumido que o valor de $\hbar\omega_p \approx 1 \text{ eV}$ observado no LaNiO_3 seja similar para toda a série de compostos estudados, pode-se estimar os valores de λ . A partir destas aproximações foram calculados então os valores de λ para ambas as séries de amostras. Os valores médios encontrados foram da

ordem de $\lambda \sim 0,59$ e $0,64$ para as amostras com $R = \text{Sm}$ e Eu , respectivamente. Ambos os valores são próximos do valor $\lambda \sim 0,3$ obtido para o composto de PrNiO_3 .^{3,21} Mais do que isso, estes valores de λ indicam que o acoplamento elétron-fônon é fraco nestes sistemas. Isto sugere que apesar de ambos elétrons e fônons contribuírem na condutividade elétrica e térmica, eles não interagem fortemente entre si. Isto é um indicativo que o aumento da massa efetiva eletrônica m^* nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ não deve ser resultante da interação elétron-fônon mas sim de outro mecanismo qualquer.

Dentro deste contexto, parece importante também verificar o comportamento do livre caminho médio l dos portadores de carga nestas amostras. Isto pode ser feito relacionando os valores de resistividade elétrica da seguinte forma:^{3,41}

$$\rho l = \frac{4\pi}{\omega_p^2} v_F = \frac{4,95 \times 10^{-4} v_F}{(\hbar \omega_p)^2}, \quad (3.42)$$

onde a velocidade de Fermi utilizada foi $v_F \sim 2,2 \times 10^7$ cm/s, como assumido para óxidos similares de $\text{La}_{1,825}\text{Sr}_{0,175}\text{CuO}_4$.^{3,41} Considerou-se também $\hbar \omega_p \approx 1$ eV e os valores de ρ utilizados correspondem aqueles imediatamente acima de T_{MI} . Os valores de l obtidos são listados na Tab. 3.6.5. A tabela mostra que os valores de l variaram de 20 a 3 Å. Pode se afirmar que eles são da mesma ordem de grandeza dos parâmetros de rede a , b e c da cela unitária. No caso das amostras com $x = 0$, verificou-se que l variou de 10 a 20 Å, sendo que essa diferença entre eles deve-se apenas as condições do tratamento térmico (tempo, temperatura e pressão de O_2). Além disso, verifica-se que na amostra com $x > 0,5$, para $R = \text{Sm}$, e com $x > 0,30$, para $R = \text{Eu}$, os valores de l parecem ser praticamente constantes e da ordem de ~ 3 Å. De fato, uma observação cuidadosa das Figs. 3.3.2 e 3.3.4 (ver pág. 100 e 116) indica que nestas amostras o coeficiente angular da reta em $T > T_{MI}$ é bem menor do que nos demais membros das séries, o que sugere que os valores de $\rho(T)$ são praticamente independentes da temperatura.

R	x	l (Å)	R	x	l (Å)
Sm	0	11,8	Eu	0	21,5
	0,2	15,3		0,10	19,7
	0,4	8,8		0,15	17,6
	0,5	8,0		0,25	15,3
	0,6	3,4		0,30	3,2
	0,8	3,6		0,35	8,0
	1,0	3,0		0,40	5,4
				0,50	3,0

Tabela 3.6.5 - Valores estimados do livre caminho médio l para os compostos de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ na região de temperatura $T > T_M$.

De maneira geral, verifica-se um decréscimo e conseqüente saturação dos valores estimados de l com o aumento da concentração de R^{3+} na matriz de NdNiO_3 . Este comportamento indica que, para amostras com $x > 0,5$, $\text{R} = \text{Sm}$, e $x > 0,3$ com $\text{R} = \text{Eu}$; ocorre localização eletrônica na cela unitária, já que l é da ordem dos parâmetros de rede a e b (~ 5 Å). A saturação de l em valores comparáveis aos parâmetros de rede pode ser relacionada a diversos fatores. Em uma primeira análise, o efeito de desordem causado pela substituição parcial de Nd por R deve ser considerado. Isso resultaria em uma diminuição crescente de l com o aumento de x , como verificado na análise feita. Obviamente, esse decréscimo ocorreria até um valor limite, ou seja, próximo da dimensão da cela unitária, como também verificado. Efeitos de granularidade e anisotropia também podem resultar em situações similares à observada.

Voltando a discussão inicial, o valor da massa efetiva $m^* \sim 10m_0$, obtido via medidas do coeficiente Seebeck para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$, ainda é um ponto a ser melhor entendido. Uma maneira de confirmar este resultado foi feita calculando-se a razão entre os valores das densidades eletrônicas $N(E_F)$, obtidas através dos valores da susceptibilidade magnética de Pauli

(veja seção 3.5.1 pág. 135) e aqueles $N^0(E_F)$ obtidos anteriormente para algumas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ (veja Tabs. 3.3.4 e 3.5.2). Estas estimativas forneceram valores de m^* da ordem de $20m_0$, que é 2 vezes maior do que aqueles obtidos a partir dos dados de $S(T)$. Entretanto, deve-se considerar que estas aproximações são macroscópicas e, de maneira geral, os valores encontrados e aqueles listados na Tab. 3.3.4 são da mesma ordem.

Acerca deste valor grande de m^* , é importante lembrar que nestas estimativas considerou-se que existe um elétron por átomo de Ni participando no processo de condução. Se o estado metálico destas amostras é alcançado via fechamento do “gap” de energia, pode existir menos do que um elétron por átomo na cela unitária. Isto porque para as amostras estudadas (ou seja com $x \leq 0,5$) as fases metálica e isolante coexistem na região de temperatura imediatamente abaixo de T_{MI} . Sendo assim, o número de portadores envolvidos pode ser menor, o que resultaria em uma diminuição do valor da densidade de estados eletrônicos $N(E_F)$ destes compostos e, conseqüentemente, uma redução de m^* . Mesmo assim, acredita-se que este sistema continue a mostrar fortes correlações eletrônicas. Mas, uma vez que aparentemente esse efeito de forte correlação não está associado a interação do tipo elétron-fônon (devido ao baixo valor de λ), é possível que ela esteja dentro do próprio sistema eletrônico, como descrito abaixo.

Uma explicação imediata para este grande valor de m^* pode ser discutida através do modelo teórico proposto por Brinkman e Rice.^{3,28} Este modelo baseia-se na aproximação de Hubbard para explicar a transição de fase metal-isolante em sistemas eletronicamente correlacionados. Sem entrar em maiores detalhes acerca da teoria, ela relaciona a massa efetiva m^* com a energia de repulsão coulombiana U intra atômica dentro do sistema eletrônico ($T = 0$) da seguinte forma:

$$\frac{m^*}{m_0} = \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{U}{U_0}\right)^2\right]}, \quad (3.43)$$

onde U representa a energia de repulsão coulombiana dentro do sítio entre dois elétrons com spins opostos e U_0 é o valor crítico no qual o sistema experimenta uma transição do estado metálico para um estado isolante com portadores localizados. Sendo assim, o aumento de m^* ocorre quando U aproxima-se de um valor limite U_0 . Neste limite ocorre a abertura de um “gap” de energia no nível de Fermi. De acordo com o modelo há a previsão de que ocorra também um aumento anômalo da susceptibilidade de Pauli χ^{Pauli} e do coeficiente do calor específico γ . Segundo a Ref. 3.42 a razão com que estes aumentos acontecem pode ser expressa da seguinte forma:

$$\gamma = \gamma_0 / \Phi_0 \quad , \quad (3.44)$$

e

$$\chi = \chi_0 / \Phi_0 (1 - S) \quad , \quad (3.45)$$

onde γ_0 e χ_0 são os valores dos coeficientes γ e da susceptibilidade magnética de Pauli χ^{Pauli} para um sistema não interagente, Φ_0 é o fator de estreitamento da banda ($\Phi_0 = (m^*/m_0)^{-1}$) e S é o fator de aumento de Stoner. De fato, todas as amostras estudadas aqui apresentam uma transição de fase metal-isolante em um amplo intervalo de temperatura $200 \leq T_{MI} \leq 400$ K. Além disso, acredita-se que este aumento no valor de χ^{Pauli} refletiria no crescimento de $\chi(T)$ abaixo de T_N . Uma observação cuidadosa das Figs. 3.5.4 e 3.5.5 (pág. 133 e 138) revela claramente este aumento de $\chi(T)$ com a diminuição da temperatura (em $T < T_N$). Estes dois fatores juntamente com os valores altos de m^* , encontrados para as amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$, sugerem que o aumento de massa de Brinkman e Rice pode ser responsável pelo aumento da massa efetiva do sistema e, conseqüentemente, da transição de fase metal-isolante nestes compostos.

Entretanto, para que esta teoria se aplique nestes compostos é necessário verificar o fator de Stoner S para estes compostos. No caso, para anular o

ordenamento antiferromagnético de elétrons livres dos átomos de Ni^{3+} ($T < T_N$) seria necessário o surgimento de uma instabilidade ferromagnética e esta deveria ocorrer apenas quando $S = 1$. Uma das maneiras de estimar o fator S pode ser feito através das relações (3.43) e (3.44). Os autores K. Sreedhar *et al.*^{3.29} e Xu *et al.*^{3.21} fizeram estas estimativas para os compostos LaNiO_3 e PrNiO_3 e obtiveram valores de $S \sim 0,58$ e $0,64$, respectivamente. Com os valores encontrados de $S < 1$, a massa efetiva do sistema foi encontrada ser muito menor do que a obtida via medidas magnéticas e térmicas. Sendo assim, e assumindo que nossas amostras apresentem valores similares de S , acredita-se que a abertura do “gap” de energia nessas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ em $T \sim T_{MI}$ não seja devido ao aumento de massa proposto por Brinkman e Rice.

A partir destas discussões, a questão inicial que é encontrar uma explicação para a origem da transição de fase metal-isolante, adicionalmente ao aumento anômalo de m^* , voltam a ser indagados. De fato, a resposta a essa pergunta parece ser muito difícil no atual estágio das teorias vigentes e resultados experimentais disponíveis. Acredita-se que para a compreensão desses sistemas deve-se levar em conta todos os comportamentos observados através das caracterizações estruturais, de transporte e magnéticas. Para que fique claro eles são resumidos a seguir: (a) os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ possuem correlações eletrônicas que não podem ser desprezadas; (b) caracterizações das propriedades de transporte e magnéticas revelam nestes compostos transições de fase metal-isolante e paramagnética-antiferromagnética; e (c) as amostras podem ser divididas em duas classes de compostos: aqueles com $T_N \approx T_{MI}$ e, os que apresentam $T_N < T_{MI}$, ou ainda, amostras com transições de fase de primeira e de segunda ordem. Como foi discutido nas seções 3.5.1 e 3.5.2, as amostras com pequenas concentrações de R apresentaram $T_N \sim T_{MI}$, enquanto que para as demais amostras verificou-se que $T_N < T_{MI}$.

De fato, estudos recentes realizados em compostos isomórficos de RNiO_3 têm proposto, a partir de resultados semelhantes, alguns mecanismos

para a transição MI. Para um melhor entendimento, nesta seção serão descritos e discutidos os dois mecanismos considerados mais relevantes. O primeiro deles propõe que a abertura do “gap” de energia ocorra devido a fortes interações elétron-rede, ou mais propriamente dito, devido a distorções do tipo Jahn-Teller. O outro sugere uma origem magnética para a abertura do “gap” de energia, ou seja, que esses compostos, no estado metálico, apresentam flutuações fortemente correlacionadas eletronicamente que se ordenam em uma onda de densidade de carga CDW abaixo de T_{MI} e em ondas de densidade carga/spin CDW/SDW abaixo de T_N , que resultam na transição de fase MI e no ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Ni^{3+} , respectivamente. Apesar destes mecanismos terem sido abordados no capítulo introdutório, uma descrição mais detalhada será apresentada a seguir.

1) Transição MI – Distorção Jahn-Teller

Um trabalho recente desenvolvido por Medarde *et al.*^{3.43} aborda o efeito da substituição de ^{16}O pelo isótopo ^{18}O nos compostos $RNiO_3$; $R = La_{0,1}Pr_{0,9}$, Pr, Nd, Sm, Eu. Este estudo revela que não ocorre nenhuma alteração estrutural pronunciada e induzida por esta substituição. Entretanto, foi verificado um deslocamento na temperatura de transição MI para temperaturas mais altas. Tal variação é quantificada aqui por ΔT_{MI} e assume valores de até $\sim 10,3$ K, indicando que o deslocamento de T_{MI} na temperatura de transição MI deveria envolver fortes interações elétron-rede. É importante ressaltar que a evidência da interação elétron-rede foi verificada também neste trabalho através da análise das medidas de condutividade térmica realizadas nas amostras de $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$.

Dentro desse contexto, é importante descrever uma analogia entre os compostos aqui estudados e as manganitas $RMnO_3$; $R =$ terra-rara.^{3.44} Essa analogia pressupõe que a abertura do “gap” de energia em $T \sim T_{MI}$ seja resultado de distorções do tipo Jahn-Teller.^{3.43} Em ambos os compostos o metal de transição (Mn^{3+} e/ou Ni^{3+}) é duplamente degenerado no estado

fundamental ($t^3_{2g}e^1_g$ e $t^6_{2g}e^1_g$, para Mn^{3+} e Ni^{3+} , respectivamente) sendo que os mesmos apresentam também um elétron no orbital degenerado e_g . Uma consequência direta desse fato é que ambos não deveriam apresentar ordenamento antiferromagnético convencional e esperado para íons do tipo $3d$ na estrutura perovskita. Pelo menos no caso das manganitas, com Mn^{3+} e provavelmente para os niquelatos com Ni^{3+} , a estrutura magnética é associada ao ordenamento dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}e_g$, os quais, abaixo de uma dada temperatura denominada de T_{JT} , perdem a degenerescência devido a distorções do tipo Jahn-Teller. A partir disso, o teorema de Jahn-Teller JT afirma que o sistema será energeticamente favorável para a distorção cristalina, diminuindo a simetria local, de maneira a remover essa degenerescência. Isto é de fato observado para os compostos $RMnO_3$.

Por outro lado, a ocorrência de flutuações de carga no regime metálico, originária da transferência eletrônica entre os sítios do Ni e O: $Ni^{3+}O^{2-} \leftrightarrow Ni^{2+}O^{1-}$, poderia anular o efeito JT, quando há espalhamento pela rede cristalina. O efeito deste elétron, somado a distorção JT induzida por este elétron, é conhecido como distorção JT-polaron.^{3,45} A hipótese de que a distorção JT-polaron pode ocorrer nesses compostos foi reforçada por, pelo menos, dois resultados experimentais: (a) a desproporção de carga observada nos compostos $YNiO_3$; e (b) a presença de uma estrutura magnética não convencional abaixo de T_N em $NdNiO_3$. Portanto, a distorção Jahn-Teller pode ser um dos mecanismos responsáveis pela abertura e/ou fechamento do “gap” de energia em T_{MI} , pelo menos, para os compostos $RNiO_3$ com $T_N \approx T_{MI}$.

Por outro lado, até bem recentemente, nenhuma evidência de desproporção de carga Ni^{2+}/Ni^{3+} havia sido verificada nos compostos com $R \neq Y$, o que gerou dúvidas acerca da formação de polarons devido a distorções JT nestes compostos. Entretanto, um estudo recente realizado por M. Zaghrioui *et al.*^{3,46} através de difração de elétrons e espalhamento Raman revelou a presença de desproporção de carga do Ni em filmes finos de $NdNiO_3$. Resultado similar a este não foi verificado nas caracterizações

estruturais e magnéticas feitas nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}$ e Eu ; produzidas neste trabalho. Acredita-se que a manifestação deste fenômeno seja muito difícil de ser detectada através das caracterizações realizadas e aqui discutidas. Isto ocorre, primeiramente, porque este estudo foi feito a partir de amostras policristalinas e também porque as caracterizações realizadas refletem, em geral, as propriedades macroscópicas do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$. Apesar disso, a origem da transição MI proposta por Medarde *et al.*^{3,43} e baseada em efeitos de fortes interações elétron-rede é uma explicação possível para a abertura deste “gap” de energia.

2) Transição MI – Flutuações em sistemas eletronicamente heterogêneos

No caso descrito acima, acredita-se que o mecanismo responsável pela transição de fase MI está relacionado apenas a forte interação elétron-rede verificada experimentalmente nos compostos RNiO_3 . Por outro lado, estudos recentes nestes compostos descrevem a importância também do entendimento das correlações entre as propriedades eletrônicas e magnéticas para o entendimento desta transição de fase.^{3,1,3,27,3,47}

Dentro deste contexto, um estudo feito através de medidas de fotoemissão de alta resolução como função da temperatura nos compostos RNiO_3 mostra a presença de dois regimes distintos, que dependem da relação entre as temperaturas T_N e T_{MI} .^{3,47} Foi verificado uma perda da massa espectral nas vizinhanças do potencial químico abaixo de T_{MI} para os compostos com $T_N \approx T_{MI}$; $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$; diferentemente do comportamento do espectro de fotoemissão observado para aqueles com $T_N < T_{MI}$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$. Esta dependência da massa espectral com a temperatura sugere a presença de uma onda de densidade de carga CDW nesses compostos.^{3,46} Adicionalmente a este resultado, um estudo feito através de difração de neutrons e medidas de relaxação de “muon-spin rotation” revelam que o estado fundamental magnético do composto NdNiO_3 pode ser descrito através de uma onda de densidade de spin SDW com $k = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$.^{3,48} A combinação destes resultados

sugere que a transição de fase MI pode estar relacionada a formação de estados magnéticos ordenados, ou seja, de origem magnética.

Nesse sentido, trabalhos realizados por Zhou *et al.*^{3.1,3.27} propõem que flutuações fortemente correlacionadas eletronicamente no regime metálico ordenam-se em uma onda de densidade de carga CDW, abaixo de T_{MI} , sendo que abaixo de T_N estas se ordenam em um estado magneticamente heterogêneo, ou seja, uma combinação de CDW/SDW. Isto resultaria na transição de fase MI e na presença das fases paramagnética e antiferromagnética observadas nos compostos RNiO₃. Sendo assim, além da transição MI, os compostos RNiO₃ apresentam uma transição de fase paramagnética/antiferromagnética. A partir destas considerações, estes autores estudaram a evolução da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ da sub-rede do Ni³⁺ como função do estreitamento da largura de banda, ou seja, como função da diminuição do tamanho do íon R³⁺. Na região de temperatura $T < T_{MI}$, verificou-se que estas amostras não apresentam um comportamento típico de um antiferromagneto comum, como discutido anteriormente (veja seção 3.5).

Foi verificado que quando $T_{MI} = T_N$, os compostos RNiO₃; R = Pr e Nd; apresentam uma transição metal isolante de primeira ordem. Para R = Nd_{0,5}Sm_{0,5}, $T_{MI} > T_N$, a transição de fase foi observada ser de segunda ordem. De maneira análoga, este resultado também foi observado neste trabalho através das caracterizações das propriedades de transporte, calorimétricas e magnéticas nos compostos Nd_{1-x}R_xNiO₃; R = Sm e Eu. Além disso, estas amostras permitiram o estudo da evolução do caráter de primeira ordem da transição MI para o de segunda ordem, como pode ser visto no diagramas de fases mostrado na Fig. 3.3.11.

Acerca deste ponto o trabalho aqui realizado não fornece informações diretas acerca destes tipos de ondas de densidade de carga ou spin. Por outro lado, dos dados corrigidos de susceptibilidade magnética foram observadas duas características consistentes com estados eletrônicos ditos heterogêneos: (a) um crescimento de $\chi(T)$ anômalo abaixo de T_N ; e (b) a presença de

irreversibilidade abaixo de T_{MI} . Isso, de certa forma, sugere a existência de pelo menos duas fases magnéticas distintas nas amostras estudadas e que mostram transição de fase de primeira ordem, como esperado nesse cenário de separação de fase. Por outro lado, uma crítica a este modelo situa-se no fato de que sistemas que apresentam ondas de densidade de carga CDW, em geral, são de baixa dimensionalidade. Ainda, eles apresentam um estado metálico que desenvolve um “gap” de energia no espectro de excitação a uma dada temperatura crítica, abaixo da qual um estado isolante e ordenado magneticamente de forma convencional é observado. Não existe consenso até o presente momento de que esses compostos apresentam dimensionalidade reduzida, mesmo porque suas estruturas cristalinas são de simetria relativamente alta. Nesse contexto e para uma melhor entendimento deste comportamento, seria interessante a realização de, por exemplo, caracterizações das propriedades dielétricas como função da frequência e da temperatura nestes compostos. Isso pode ser proposto devido ao fato de que sistemas que apresentam CDW desenvolvem uma forte dependência da constante dielétrica no estado ordenado.

Sendo assim, conclui-se que este trabalho acrescentou algumas informações importantes acerca das propriedades físicas dos compostos $Nd_{1-x}R_xNiO_3$; $R = Sm, Eu, 0 \leq x \leq 1$. Entretanto, apesar de serem descritos dois tipos de mecanismos responsáveis pela abertura do “gap” de energia, em $T \approx T_{MI}$, os estudos aqui realizados não permitiram concluir qual dos dois mecanismos é o melhor candidato para explicar a origem da transição metal-isolante MI nesses niquelatos. Para um completo entendimento desta transição nos compostos $RNiO_3$ acredita-se que são necessários estudos mais direcionados a estrutura eletrônica destes compostos, o que está além dos objetivos propostos inicialmente neste trabalho.

3.7 Referências

- 3.1 J. -S. Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, P. W. Klamut e Z. Bukowski, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 526 (2000).
- 3.2 J. Pérez-Cacho, J. Blasco, J. García e J. Stankiewicz, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 405 (1999).
- 3.3 S. Geller e V. B. Bala, *Acta Cryst.* **9**, 1019 (1956).
- 3.4 Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1995): NiO ficha nº 44-1159, Al₂O₃ ficha nº 43-1484, NdAlO₃ ficha nº 39-0487, SmAlO₃ ficha nº 29-0083, EuAlO₃ ficha nº 30-0012, MgO ficha nº 45-0946.
- 3.5 A. Frank, *Phys. Rev.* **39**, 119 (1932).
- 3.6 Veja, por exemplo, “Solid State Physics”, N. W. Arshcroft e N. D. Mermin (Saunders College Publishing, 1976).
- 3.7 Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1995): PrScO₃, ficha no. 26-1353; NdScO₃, ficha no. 26-1275; SmScO₃, ficha no. 27-0586; EuScO₃, ficha no. 27-0218.
- 3.8 M. L. Medarde, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).
- 3.9 P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang, T. C. Huang e R. L. Siemens, *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991).
- 3.10 J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre e J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992).
- 3.11 M. T. Escote e R. F. Jardim, *Rad. Effec. and. Def. in Sol.* **147**, 101 (1998).
- 3.12 R. D. Sánchez, M. T Causa, A. Seoane, J. Rivas, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, J. J. Pérez-Cacho, J. Blasco e J. García, *J. Solid State Chem.* **151**, 1 (2000).

- 3.13 G. Frand, O. Bohnke, P. Lacorre, J. L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J. G. Théobald, A. Gire, *J. Solid State Chem.* **120**, 157 (1995).
- 3.14 M. T. Escote, A. M da Silva, J. R Matos e R. F. Jardim, *J. Solid State Chem.* **151**, 298 (2000).
- 3.15 J. A . Alonso, M. J. Martínez-Lope e I. Rasines, *J. Solid State Chem.* **120**, 170 (1995).
- 3.16 R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- 3.17 J.A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, M. A.G. Aranda e M. T. Fernández-Díaz, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4754 (1999).
- 3.18 P. Poix, *C. R. Acad. Sci. Ser C* **270**, 1852 (1970).
- 3.19 Veja, por exemplo, J. García-Muñoz, M. Suaaidi, M. J. Martínez-Lope e J. A. Alonso, *Phys. Rev.* **52**, 13563 (1995).
- 3.20 X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, Ll. Mañosa e J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, 11 666 (1993).
- 3.21 X. Q. Xu, J. L. Peng, Z. Y. Li, H. L. Ju e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **48**, 1112 (1993).
- 3.22 J. Blasco, M. Castro e J. García, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 5875 (1994).
- 3.23 D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal, L. Forro, J. C. Bryan, B. C. Chakoumakos, L. M. Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman e V. Keppens, *Phys. Rev. B* **63**, 195104 (2001).
- 3.24 “Introdução à Física do Estado Sólido”, C. Kittel (Guanabara Dois, 1978).
- 3.25 W. Schnelle, R. Fischer e E. Gmelin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 846 (2001).
- 3.26 X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors e J. B. Torrance, *Phys. Rev.* **46**, 15683 (1992).
- 3.27 J. -S. Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, P. W. Klamut e Z. Bukowski, *Phys. Rev. B* **61**, 4401 (2000).
- 3.28 W. F. Brinkman e T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **2**, 4302 (1970).

- 3.29 K. Sreedhar, J. M. Honing, M. Darwin, M. McElfresh, P. M. Shand, J. Xu, B. C. Crooker e J. Spalek, *Phys. Rev. B* **46**, 6382 (1992).
- 3.30 “Magnetochemistry”, P. W. Selwood (Interscience Publishers, NY, 1956).
- 3.31 Veja, por exemplo, “Quantum theory of magnetism”, R. M. White (Springer-Verlag Berlin Heidelberg Publishing, NY, 1970).
- 3.32 Veja, por exemplo: A. Moreo, S. Yunoki e E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999); S. Yunoki, T. Hotta e E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3714 (2000); A. Moreo, M. Mayr, A. Feiguin, S. Yunoki e E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568 (2000).
- 3.33 M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Fischer e K. Gobrecht, *Phys. Rev. B* **52**, 9248 (1995).
- 3.34 Veja por exemplo: P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen e G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 221 (1989); P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, M. Grioni, P. J. W. Weijs, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, H. Verweij, L. F. Feiner e H. Petersen, *Phys. Rev. B* **38**, 6483 (1988).
- 3.35 Veja, por exemplo, N. E. Brese e M. O’Keeffe, *Acta Cryst.* **B47**, 192 (1991).
- 3.36 M. Medarde, A. Fontaine, J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, M. de Santis, M. Sacchi, G. Rossi e P. Lacorre, *Phys. Rev B* **46**, 14975 (1992).
- 3.37 D. D. Sarma, N. Santhi e P. Mahadevan, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10467 (1994).
- 3.38 T. Mizokawa e A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **54**, 5368 (1996).
- 3.39 T. Katsufuji, Y. Okimoto, T. Arima, Y. Tokura e J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **51**, 4830 (1995).
- 3.40 M. Medarde, D. Purie, M. Grioni, M. Hengsberger, Y. Baer e P. Lacorre, *Europhys. Lett.* **37**, 483 (1997).
- 3.41 M. Gurvitch e A. T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1337 (1987).
- 3.42 J. Spalek, M. Kokowski e J. M. Honing, *Phys. Rev. B* **39**, 4175 (1989).

- 3.43 M. Medarde, P. Lacorre, K. Conder, J. Rodríguez-Carvajal, S. Rosenkranz, F. Fauth e A. Furrer, *Physica B* **241-243**, 751 (1998).
- 3.44 J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard e A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).
- 3.45 K.-H. Höck, H. Nickish e H. Thomas, *Helv. Phys. Acta* **56**, 237 (1983).
- 3.46 M. Zaghrioui, B. Bulou, P. Lacorre e P. Laffez, *Phys. Rev. B* **64**, R1101 (2001).
- 3.47 I. Vobornik, L. Perfetti, M. Zacchigna, M. Grioni e G. Margaritondo, *Phys. Rev. B* **60**, R8426 (1999).
- 3.48 J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal e P. Lacorre, *Europhys. Lett.* **20**, 241 (1992); J. L. García-Muñoz, P. Lacorre e R. Cywinski, *Phys. Rev. B* **51**, 15197 (1995).

CAPITULO 4

4.1 Conclusões

É possível concluir que amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$; $0 \leq x \leq 1$; podem ser obtidas na forma de fase única, quando preparadas via precursores sol-gel e submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas da ordem de 1000°C sob pressões de O_2 de até 80 bar. Este resultado foi confirmado através das medidas de difração de raios-X e difração de neutrons, revelando na sua maioria compostos com alta cristalinidade.

Os parâmetros de rede a , b e c , juntamente com as posições atômicas das amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ foram determinados através da análise dos diagramas de raios-X realizada via método de Rietveld. A partir destes resultados verificou-se a variação dos parâmetros estruturais, das distâncias $d_{\text{Ni-O}}$ e dos ângulos Ni-O-Ni θ como função da concentração de R. De maneira geral, verificou-se que eles variaram linearmente com x , com uma descontinuidade para valores de $x = 0,5$ para $\text{R} = \text{Sm}$ e $x = 0,25$ para $\text{R} = \text{Eu}$ (veja Figs. 3.2.5 e 3.2.8). Esta descontinuidade acontece devido a expansão do volume da cela unitária que ocorre em $T \sim T_{MI}$, para o caso de amostras que apresentam $T_{MI} \sim 300 \text{ K}$.

Esta expansão volumétrica $\Delta V/V_0$ foi verificada nas amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$; $x = 0, 0,30, 0,35$; através de medidas de difração de neutrons DRN como função da temperatura. Os diagramas de DRN também foram refinados via método Rietveld e os parâmetros estruturais obtidos revelaram, de fato, a presença de uma variação significativa no volume da cela unitária em $T \sim T_{MI}$ e que foi quantificada via $\Delta V/V_0$. Isto pode ser visto claramente nas Figs. 3.2.10 e 3.2.11. Além disso, foi possível verificar que esta expansão ocorre em temperaturas próximas a temperatura de transição metal-isolante MI de $T_{MI} \sim 200$ e 281 K , para amostras com $x = 0$ e $0,30$, como esperado para estes compostos.

Uma análise cuidadosa dos parâmetros estruturais revelou que simultaneamente a esta expansão volumétrica, ocorre uma diminuição do ângulo de ligação Ni-O-Ni $\Delta\theta$. A partir de aproximações foram encontrados valores de $\Delta\theta$ de $\sim -0,4^\circ$ nestas amostras, que é um pouco maior do que o $\Delta\theta$ esperado quando efeitos essencialmente estéricos determinam a variação da cela unitária ($\Delta\theta \sim -0,38^\circ$). Esta pequena diferença pode estar associada a efeitos de localização eletrônica.

As caracterizações através de medidas de resistividade $\rho(T)$ revelaram a presença da transição de fase MI em uma larga faixa de temperatura; $200 \leq T \leq 400$ K. Os valores de T_{MI} foram encontrados variar linearmente como função do raio iônico médio dos íons terras-raras. A partir disso, construiu-se um diagrama de fases mostrado na Fig. 3.3.11, que ilustra a variação de T_{MI} como função do raio iônico médio dos íons terras-raras. As curvas de $\rho(T)$ mostraram também a ocorrência de histerese térmica durante os processos de aquecimento e resfriamento, de maneira análoga àquelas observadas nas curvas de condutividade térmica $\kappa(T)$ e do coeficiente de Seebeck $S(T)$. O intervalo de temperatura ΔT , no qual ocorre a histerese térmica, diminui com o aumento da concentração de R^{3+} na matriz de $NdNiO_3$, até desaparecer para concentrações de x onde há uma mudança no caráter da ordem da transição: de primeira para segunda ordem. Sendo assim, parece que existem duas classes de compostos: aqueles com $T_N = T_{MI}$, cuja a transição de fase foi encontrada ser de primeira ordem; e os compostos com $T_N < T_{MI}$, nos quais a transição de fase é de segunda ordem.

Uma análise simplificada das curvas de transporte térmico revela que nestas medidas os portadores associados a rede cristalina é que aparentemente determinam as alterações observadas em $\kappa(T)$ na transição de fase MI do sistema. Por outro lado, as medidas do coeficiente Seebeck sugerem que nos compostos $Nd_{1-x}R_xNiO_3$ os portadores de carga são os elétrons e que a massa efetiva eletrônica é robusta, $m^* \sim 10 m_0$. Isto indica que os compostos

estudados devem ser entendidos no contexto de sistemas ditos eletronicamente correlacionados.

Através das caracterizações através de DSC verificou-se que os valores de T_{MI} encontrados estão em concordância com aqueles obtidos via $\rho(T)$, $\kappa(T)$ e $S(T)$. As medidas revelam, de maneira clara, a diminuição entre as diferenças dos valores de máximo ΔT_{MI} dos picos exotérmicos e endotérmicos obtidos durante os processos de aquecimento e resfriamento, respectivamente (Veja as Fig. 3.4.1, 3.4.2 e as Tabs. 3.4.1, 3.4.2). Esta diminuição evidencia a mudança do caráter de primeira ou de segunda ordem da transição MI ao longo das séries de amostras aqui estudadas. Além disso, os valores da variação de entalpia ΔH encontrados foram comparáveis àqueles obtidos na literatura para os compostos isomórficos de $NdNiO_3$ e $SmNiO_3$.

Após as subtrações da contribuição magnética dos íons terras-raras, verificou-se o ordenamento da sub-rede do Ni^{3+} nas curvas de $\chi(T)$ para as amostras com baixa concentração de R^{3+} (veja as Fig. 3.5.4 e 3.5.5). Ajustes das curvas de $\chi(T)$ feitos na região de temperatura acima de $T \sim 200$ K revelam um comportamento do tipo Curie-Weiss. Estes ajustes mostram valores de θ da ordem da temperatura do ordenamento antiferromagnético de $T_N \sim 195, 225$ e 205 K, que foram observados para os compostos $NdNiO_3$, $SmNiO_3$ e $EuNiO_3$, respectivamente. Além disso, estimativas do momento magnético efetivo μ_{eff} revelam valores da ordem de $1,7\mu_B$, o que está em concordância com o valor $\mu_{eff} \sim 1,76\mu_B$ encontrado teoricamente para o íon livre do Ni^{3+} . De maneira geral, pode ser observado que as caracterizações magnéticas apresentam três classes distintas de amostras: (1) paramagnético metálico, na região de temperatura $T > T_{MI}$; (2) paramagnético isolante, na região de temperatura $T_N \leq T \leq T_{MI}$; e (3) isolante antiferromagnético, na região de temperatura $T < T_{MI}$. Ainda, um comportamento anômalo de $\chi(T)$ corrigido abaixo de T_N foi observado e discutido.

Estimativas da densidade de estado no nível de Fermi $N(E_F)$ das amostras de $Nd_{1-x}R_xNiO_3$, obtidas a partir do valor da susceptibilidade

magnética de Pauli, χ^{Pauli} , revelaram valores da ordem de $10^{23} (\text{eVcm}^3)^{-1}$, que são muito próximos daqueles obtidos via medidas do coeficiente Seebeck.

A partir dos resultados obtidos do refinamento de estrutura estimou-se a valência do Ni através do método “valence-bond” VBM. O valor médio encontrado para as séries de compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$; R = Sm, Eu; foi de ~ 3 . Isto está em concordância com o que foi discutido por J. García-Muñoz *et al.*,^{3,10} que também obteve um estado de valência formal +3 para o Ni nos compostos RNiO_3 ; R = La, Pr, Nd. Esse resultado indica que os compostos são estequiométricos mesmo em relação ao teor de oxigênio.

Combinando as propriedades estruturais com as energias de ativação E_g obtidas das curvas de $\rho(T)$, foram estimadas a largura de banda W do O $2p$ e a energia de transferência de carga Δ para a série de compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$. Estas apresentaram valores comparáveis com os valores da energia do “gap” de transferência de carga Δ estimados na literatura. Por outro lado, notou-se que o valor de W decresce suavemente com o aumento da substituição de R^{3+} na matriz de NdNiO_3 .

De maneira geral, as caracterizações das propriedades estruturais, de transporte e magnéticas sugerem que os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{NiO}_3$ podem ser classificados como correlacionados eletronicamente. Isso foi confirmado através do valor estimado para a massa efetiva eletrônica que foi de $m^* \sim 10m_0$. A partir deste resultado, alguns modelos foram discutidos no sentido de explicar a origem da transição metal-isolante nestes compostos. Na seção anterior mostrou-se que o aumento da massa efetiva está não ocorre devido a um aumento de massa esperado no modelo de Brinkman e Rice. Por outro lado, dois outros modelos que prevêm a abertura de um “gap” de energia em T_{MI} foram discutidos. Um ocorre devido a distorções do tipo Jahn-Teller e o outro envolve heterogeneidade eletrônica com ordenamento de uma onda de densidade de carga CDW, abaixo de T_{MI} , e ordenamento de uma onda de densidade spin/onda de densidade de carga SDW/CDW, abaixo de T_N . Foram discutidas algumas limitações acerca da aplicabilidade desses modelos para os niquelatos aqui estudados.

É importante salientar que partes importantes e interessantes do trabalho feito durante a tese de doutorado não constam desse manuscrito. Essas parcelas foram transformadas em artigos científicos que foram publicados em revistas internacionais especializadas. Uma lista destas publicações pode ser encontrada na página 174.

4.2 Próximas atividades e trabalhos futuros

Dentro do trabalho descrito nesta tese é possível prever algumas caracterizações a serem feitas nos compostos $RNiO_3$, assim como propor alguns trabalhos futuros. Estes pontos são descritos a seguir:

- 1) Procurar alternativas no sentido de melhorar o forno tubular para tratamentos sob pressão de O_2 , com o objetivo de possibilitar tratamentos térmicos sob pressões de O_2 maiores do que 80 bar. Com isso, acredita-se que será possível a produção de compostos do tipo $SmNiO_3$ e $EuNiO_3$ com elevado grau de cristalinidade;
- 2) Para um melhor entendimento das propriedades físicas dos compostos $RNiO_3$ aqui estudados, seria interessante efetuar nos mesmos medidas da constante dielétrica como função da frequência e temperatura;
- 3) Efetuar caracterizações através de espectroscopia de impedância no sentido de observar, se houver, diferentes fases eletrônicas nestes compostos;
- 4) Fazer uma ampla caracterização, via medidas de resistividade elétrica como função da temperatura e sob pressões de até 1,1 MPa nos compostos já produzidos e estudados;
- 5) Redigir alguns artigos científicos baseados nos resultados aqui descritos.

4.3 Lista de publicações

Nesta seção são listados alguns trabalhos acerca dos compostos RNiO_3 e soluções sólidas que foram feitos ao longo do desenvolvimento do projeto de doutoramento, mas que não foram discutidos neste manuscrito. Por outro lado, eles foram publicados em revistas de circulação internacional, como pode ser verificado abaixo:

- (1) "Structural and Transport Properties of NdNiO_3 Thin Films made by r.f. Sputtering"
M. T. Escote and R. F. Jardim
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226-230**, 249 (2001).
- (2) "Magnetic Properties o Polycrystalline $\text{LnNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ (Ln = La, Pr) Compounds"
M. T. Escote, C. H. Westphal, and R. F. Jardim
Journal of Applied Physics **87**, 5908 (2000).
- (3) "General Properties of Polycrystalline LnNiO_3 (Ln = Pr, Nd, Sm) Compounds Prepared Through Different Precursors"
M. T. Escote, A. M. Da Silva, J. R. Matos e R. F. Jardim.
Journal of Solid State Chemistry **151**, 298 (2000).
- (4) "Metal-Insulator Transition In $\text{Nd}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_3$ Compounds"
M. T. Escote and R. F. Jardim
Radiation Effects & Defects in Solids **147**, 101 (1998).

4.4 Anexos



Structural and transport properties of NdNiO₃ thin films made by RF sputtering

M.T. Escote, R.F. Jardim*

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

Abstract
We have used RF sputtering to produce thin films of NdNiO₃ on glass substrates at different temperatures and atmospheres of deposition. The as-grown films were amorphous and a final treatment at 500°C under oxygen pressure of 60 bar results in their crystallization. Transport measurements on these films revealed the occurrence of a metal–insulator MI transition at different temperatures $150 < T_{MI} < 170$ K. This strongly suggests that the tensile strain of the films is an important parameter to stabilize the high-temperature metallic phase of these films. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Thin films; RF sputtering; Perovskite structure; Metal–insulator transition

Perovskites RMO₃ (R = Pr, Nd, Sm) have been studied due to their interesting magnetic and transport properties, including the occurrence of a metal–insulator transition at temperatures $130 < T_{MI} < 400$ K [1]. The transition of RMO₃ materials involves slanting at high temperatures and oxygen pressures [1]. More recently, temperatures and oxygen pressures [1]. More recently, thin films of NdNiO₃ have been grown on single-crystal substrates (below 250°C) and sintered at temperatures of ~ 900 °C and under oxygen pressure of 170 bar [2–5]. These films showed values of T_{MI} close to 150 K which is lower than $T_{MI} \sim 200$ K observed for the bulk samples [1]. Recent studies on NdNiO₃ grown on silicon substrates revealed the occurrence of T_{MI} close to 200 K, which was related to the increasing of the substrate temperature (600°C) [5]. In this work, we focus on the influence of the substrate temperature and atmosphere on the final properties of NdNiO₃ grown on glass substrates.

Thin films of NdNiO₃ were prepared by using RF magnetron sputtering from a polycrystalline NdNiO₃ ceramic target produced by sol–gel precursors, as discussed elsewhere [6]. Films were grown on Corning 7099 glass substrates with typical thicknesses of ~ 200 Å, as

* Corresponding author. Tel.: +55-11-838-6896; fax: +55-11-838-6984.
E-mail address: rfjardim@dfmp.br (R.F. Jardim).

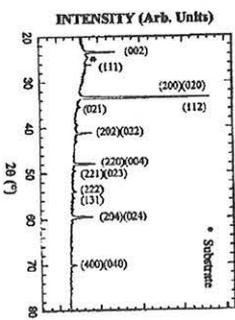


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of NdNiO₃ thin film, sputtered to heat treatment at 600°C under oxygen pressure of ~ 60 bar for 50 h. The film was deposited in Ar atmosphere at 30°C.

Table 1

Computed values of the lattice parameters a , b , and c and the full-width at half-maximum (FWHM) of the contained peak (200)(020)(112) belonging to NdNiO₃ thin films

Thin film	a (Å)	b (Å)	c (Å)	FWHM (°)
S1	3.570	3.572	7.591	0.19
S2	3.381	3.345	7.617	0.23
S3	3.366	3.367	7.290	0.19
S4	3.589	3.595	7.616	0.28

for the four thin films and they are listed in Table 1. An inspection of the values of a , b , and c of samples S2 and S4 deposited at 400°C, reveals that they are very close to those reported for the bulk NdNiO₃ material, which are $a = 3.888$ Å, $b = 3.845$ Å and $c = 7.612$ Å [7]. On the other hand, films grown at 30°C (S1 and S3) resulted in materials with reduced values of a , b , and c . A comparison between the X-ray patterns of these films revealed that the reflections belonging to samples S1 and S3 are more intense and sharper than those belonging to samples S2 and S4 (not shown). Such an observation is mirrored in the full width at half-maximum (FWHM) of the combined (200)(020)(112) peak (see Table 1), which shows smaller values for samples grown with the substrate at 30°C. These features strongly suggest that thin films grown at higher temperatures have a lower degree of crystallinity.

The R(T) measurements performed on samples S1(a) and S4 (b) are shown in Fig. 2. They were performed during the cooling and the heating processes and the results of both curves are shown only for the sample S1 (a). The behavior of R(T) reveals a metal–insulator phase transition occurring at $T_{MI} \sim 170$ K (sample S1) and at $T_{MI} \sim 150$ K (sample S4). These values of T_{MI} are lower than those found in polycrystalline samples of NdNiO₃, which is close to $T_{MI} \sim 200$ K. On the other hand, these results are in complete agreement with the cases of thin

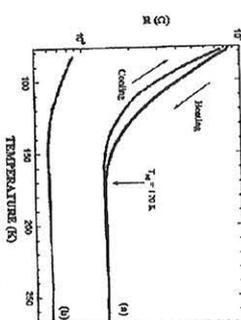


Fig. 2. Temperature dependence of the electrical resistance R(T) of NdNiO₃ thin films grown under different conditions: (a) atmosphere of Ar at room temperature and (b) atmosphere of Ar-25%O₂ at 400°C.

films grown on single-crystal substrates [4,5]. Such a decreasing of T_{MI} has been attributed to effects arising from lattice strains, which promote the stabilization of the metallic phase [4]. In our case, such an effect cannot be disregarded although the films were grown on amorphous glass substrates.

The R(T) curves of the sample S1 exhibit hysteresis in a large range of temperature. As the MI transition is expected to be of first order [1], the hysteresis occurs because of the coexistence of metallic and insulating phases in a large range of temperature. We have observed that the thermal hysteresis appears in temperatures 80 K $< T < T_{MI}$, differently of the corresponding bulk material [6]. The temperature width of this phase coexistence region is mainly related to two features of the films: (a) the degree of crystallinity, and (b) a possible mixture of phases (NdNiO₃ - orthorhombic and NdNiO₃ - rhombohedral [7]). As far as this point is concerned, the X-ray results and the FWHM values showed that our films have a high degree of crystallinity. On the other hand, it is well known that heat-treatment performed at temperatures as low as 600°C result in samples comprised of an intimate mixture of both NdNiO₃ phases [7].

In summary, we have produced NdNiO₃ thin films with thickness of ~ 200 Å under different conditions. The results of X-ray diffraction analysis and temperature dependence of the electrical resistance suggested that films deposited using a partial pressure of argon atmosphere and at 30°C display properties closer to the ones observed in NdNiO₃ bulk materials.

Acknowledgements

This work was supported by the Brazilian agency FAPESP under Grants No. 99/10798-0 and 96/0604-5.

One of us (MTE) is FAPESP fellow under grant No. 97/11369-0 and R.J.F. is CNPq fellow under grant No. 304647/90-0. The authors gratefully acknowledge the assistance of W.S. de Lima, Dr. A. Goreinstein and A. Loutenço.

References

- [1] M.L. Medarde, J. Phys. 9 (1997) 1697.
- [2] J.F. DeNatale, P.H. Kobrin, J. Mater. Res. 10 (1995) 2992.
- [3] P. Lafiz, M. Zaghirou, I. Monot, T. Bo Thin Solid Films 354 (1999) 30.
- [4] G. Catalan, R.M. Browman, J.M. Gregg (2000) 606.
- [5] P. Lafiz, M. Zaghirou, R. Retoux, P. J Magn. Mater. 211 (2000) 111.
- [6] M.T. Escote, A.M.L. da Silva, J.R. Ma J. Sol. State Phys. 158 (2000) 298.
- [7] P. Lacroix, J.B. Torrance, A.I. Nazzal, Huang, J. Sol. State Phys. 91 (1991) 725.

Magnetic properties of polycrystalline $\text{LnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$) compounds

M. T. Escoda, C. H. Wessigfal, and R. F. Jardim
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

Polycrystalline samples of $\text{LnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$) were prepared through solid-gel processes. The samples were subjected to several heat treatments at temperatures ranging from 650 to 1000 °C and under oxygen pressure as high as 70 bar. Characterizations of x-ray powder diffraction XRD and neutron diffraction $M(T)$, and magnetic susceptibility $\chi_e(T)$ were performed on these compounds. The results of XRD showed that samples of $\text{LnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ crystallize in a rhombohedral distorted perovskite structure ($R\bar{3}c$) and that $\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds displayed an orthorhombically distorted structure ($B2c$). The temperature dependence of $M(T)$ revealed the presence of a sharp cusp occurring at temperatures $T_p \sim 60$ and ~ 30 K for $\text{La}=\text{La}$ and Pr , respectively. Below T_p , the $M(T)$ curves taken after different thermal cycles, i.e., field cooled and zero-field cooled processes, are hysteresis dependent on the magnitude of $M(T)$ decreasing with increasing applied magnetic field. We have also observed that T_p decreases with increasing applied magnetic field. Measurements of $\chi_e(T)$ at zero applied magnetic field in all samples studied revealed one peak anomaly occurring at temperatures $T_p \sim 58$ and 30 K for La and Pr , respectively. In fact, increasing frequency over four orders of magnitude results in a shift of the peak anomaly to higher temperatures, as expected for a spin-glass system. Also, a broadening of the peak anomaly is observed with the application of an external magnetic field and it evolves in two peaks at H as high as ~ 500 Oe. Thus the $\chi_e(T)$ curves reveal two well-defined peaks, one which is essentially frequency independent and another that is shifted to higher temperatures with increasing frequency. The origin of these magnetic behaviors is discussed. © 2000 American Institute of Physics.

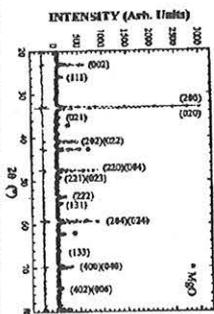


FIG. 1. Observed (circles) and calculated (dash line) patterns for $\text{PrNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ compound. The lower inset (full line at the bottom) is the difference profile.

Within this scenario, one would have expected that substitution of Co^{3+} for Ni^{2+} should affect both the magnetism and the transport properties of LaCoO_3 compounds. In fact, a spin-glass (SG) ground state has been reported for polycrystalline $\text{NdNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.2 < x < 0.7$) and $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{La}=\text{La, Nd, Sm}$) recently.^{10,11} The results of Ref. 11 revealed that $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{La}=\text{La, Nd, Sm}$) compounds exhibit SG behavior at low temperatures. Therefore, the SG state was attributed to competitive ferro- and antiferromagnetic interactions due to the simultaneous presence of Ni^{2+} and Co^{3+} . Moreover, large negative magnetoresistance below the freezing temperature was observed in these compounds and associated with an electronic charge transfer between Ni^{2+} and Co^{3+} ions with ferromagnetic interactions.¹¹

In this article, we focus on the structural and low-temperature magnetic properties of $\text{LnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$) compounds. The results have enabled us to discuss the origin of the SG phase on these compounds. Polycrystalline samples of $\text{LnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$) were prepared through solid-gel processes. Details of this chemical route for producing high-quality samples are discussed elsewhere.¹² The material was studied at temperatures ranging from 650 to 1000 °C and under oxygen pressure as high as 70 bar for at least 48 h. Thus the powders were pressed into pellets and subjected to a final heat treatment at 1000 °C under oxygen pressure of 70 bar for 48 h. X-ray powder diffraction patterns were taken using a Jem-Zetec XRD-6 powder diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Typical 2 θ angular scans, ranging between 20 and 80° in steps of 0.05°, were used in these characterizations. All

the x-ray data were analyzed by the Rietveld method available in the DBWS package.¹³ Magnetization $M(T)$ and ac magnetic susceptibility $\chi_e(T)$ measurements were performed using a commercial MPMS superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer from Quantum Design. Zero-field-cooled and field-cooled measurements were performed in all samples studied from room temperature to 5 K and under the magnetic fields as high as 1000 Oe. Measurements of ac magnetic susceptibility $\chi_e(T)$ (in-phase and out-of-phase components) were carried out from 5 to 70 K. In these experiments we have used external magnetic fields in the range $0 \leq H \leq 17$, modulation field $h_m = 0.5$ and 2 Oe, and frequencies of $f = 0.15, 1.5, 15, 155$ and 997 Hz.

A detailed analysis of the x-ray-diffraction patterns of $\text{LnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$) samples revealed that, both compounds were single-phase materials. The Rietveld structural refinement was performed on diffractograms and the profile of the $\text{LnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compound was indexed in a rhombohedral distorted perovskite structure with a $R\bar{3}c$ symmetry, as found by Perez *et al.*¹⁴ The $\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds along with the calculated profile and all the Bragg reflections belonging to this compound are shown in Fig. 1. The observed Bragg peaks were indexed in the orthorhombic $B2c$ structure with a Pnma group. Similar structure has also been indexed for similar Sm and Nd compounds.¹¹ The refined lattice parameters of both La and Pr compounds are shown in Table I. Thus, for comparison, we have also listed the lattice parameters for La and Nd compounds, as shown in Table I. The refined parameters of La and Nd compounds, as shown in Table I, are in complete agreement with those listed in Ref. 11 and a similar conclusion was obtained for those belonging to the same series.

TABLE I. Lattice parameters a , b , and c of polycrystalline $\text{LnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$) compounds obtained from the Rietveld refinement. Also listed are the lattice parameters belonging to equivalent compounds reported in Ref. 11.

Ln	La	Pr	La*	Nd*
a (Å)	3.860	3.936	3.856	3.864
b (Å)	5.680	5.388	5.887	5.877
c (Å)	13.122	7.601	13.108	7.581

The $M(T)$ data for both compounds at $T > 100$ K were fitted to the Curie-Weiss equation: $M(T) = \chi_c + C/(T - \theta)$, where C is the Curie constant, θ is the Curie Weiss temperature, and χ_c is the temperature-independent term of the magnetic susceptibility. We have found that θ assumes values of ~ 70 and ~ 21 K for La and Pr, respectively. The first value is in agreement with the one found by Perez *et al.*,¹⁴ and that for the $\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compound seems to be smaller than first expected. In fact, one would expect a θ value comprehended between 70 and 51 K, the values found for La and Nd compounds, respectively.¹¹ However, we have not considered in our analysis the magnetic contribution of the rare-earth sublattice to the total magnetic susceptibility of the system. In any event, the Curie temperatures were positive, suggesting development of ferromagnetic interactions close to T_p in these compounds.

The $\text{LnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$) compounds were also investigated through ac magnetic susceptibility χ_e measurements. Typical curves of the temperature dependence of χ_e for different frequencies and applied magnetic fields are shown in Fig. 2 for the compound $\text{PrNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$. This figure displays a typical behavior found in all samples studied, i.e., exemplify the general behavior of the in-phase $\chi_e(T)$ curves for both compounds. In panel (a) are shown curves taken at $H = 0$ Oe in which a peak anomaly occurring close to $T_p \sim 30$ K is observed. Similar peaks in $\chi_e(T)$ at $T_p \sim 58$ K were also found in $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds, in accordance with previous studies.¹¹ The occurrence of T_p at different temperatures may be related to the M-O-M angle, such an angle governs the double exchange ferromagnetic interactions in manganites through the transfer integral between $3d$ (M) and $2p$ (O) orbitals.¹⁵ Indeed, it has been observed that increasing the angle M-O-M results in a systematic increasing of T_p , in agreement with our structural results described above.

We return now to the $\chi_e(T)$ data shown in Fig. 2(b). The curves have a shape that is usually observed in SG sys-

The interest in LaNiO_3 perovskite-type oxides ($\text{La}=\text{rare earth}$; $\text{M}=\text{3d transition metal}$) has been renewed since the discovery of high-temperature superconductivity in manganese cuprates and the colossal magnetoresistance in manganese compounds.¹⁶ A typical example occurs in LaNiO_3 series which have been investigated mainly due to their magnetic and electronic properties.¹⁷ Electrical resistivity measurements performed on these oxides revealed that the compound LaNiO_3 exhibits metallic behavior down to 1.5 K, whereas other members of this series ($\text{La}=\text{Pr, Nd, Sm, Eu}$) exhibit a first-order metal-insulator transition MIT at temperatures T_{MI} ranging from 100 to 400 K.¹⁸ In fact, the occurrence of a MIT in such a large range of temperature was found to be related to the rare-earth ion size and, consequently, with the Ni-O-Ni bond angles.¹⁹ Also, magnetic characterizations on these compounds revealed that the occurrence of the MIT in LaNiO_3 ($\text{La}=\text{Pr, Nd}$) compounds is accompanied by the development of antiferromagnetic ordering of the Ni^{2+} sublattice at $T_N \sim 135$ and 200, respectively.²⁰

On the other hand, Co^{3+} ions of the perovskite-type compound LaCoO_3 exhibit unusual spin state transitions.²¹ Many experimental studies on these oxides have revealed that a transition from a low spin nonmagnetic ground state ($S=0$) to an intermediate spin state ($S=1$) occurs at ~ 100 K.²² In addition, a second spin transition, from the intermediate spin state to a high spin state ($S=2$), takes place at temperatures close to 500 K.²³ In addition, the latter transition is accompanied by a metal-insulator transition and the electrical resistivity follows an Arrhenius law at lower temperatures.²⁴

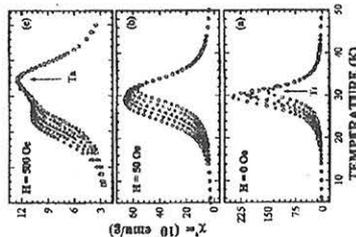


FIG. 2. Temperature dependence of the ac magnetic susceptibility χ_{ac} of $\text{PNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ samples subjected to different applied magnetic fields: $H = 0$ (a), $H = 50$ Oe (b), and $H = 200$ Oe (c). The figure also shows curves obtained in different frequencies: $f = 997$ (squares), 155 (circles), 15 (up triangles), 15 (down triangles), and 0.15 Hz (diamonds).

tems, displaying a sharp cusp at $T_f \sim 30$ K. The increase in the magnitude of $\chi_{ac}(T)$ close to T_f is believed to occur due to the large ferromagnetic spin fluctuation of the system. With decreasing temperature, the fluctuation is suppressed to a finite extent due to antiferromagnetic interactions. Under this circumstance, the spin-glass freezing occurs instead of long-range magnetic order. This figure also shows that the increasing frequency results in a shift of T_f to higher temperatures, as expected in a SG system. The hypothesis of a SG state in these compounds was also supported by the behavior of the out-of-phase magnetic susceptibility (not shown), which also shows a peak at T_f .

A discussion involving the SG phase requires consideration of both the randomness of both the position of the spins and the signs of the magnetic coupling, and competition between different interactions leading to magnetic frustration. Let us assume that such a SG phase is related to the transition metal (TM) sublattice which has a certain degree of structural and electronic disorder among (Ni/Co) sites. Such a sublattice is nonfrustrated, it being impossible for a spin-glass state to be observed by assuming only the competition between superexchange antiferromagnetic interactions of Ni^{2+} - O - Ni^{2+} and Co^{3+} - O - Co^{3+} .¹¹ Thus the SG phase is believed to occur due to the competition between ferromagnetic and antiferromagnetic interactions. The ferromagnetism of the TM sublattice originates from the Co^{3+} - Co^{3+} interactions since the presence of a Ni^{2+} low-spin state is responsible for a charge transfer $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} + \text{Co}^{2+}$ (Ref. 11). Such a mechanism is similar to the double exchange interaction but between different TM ions, giving rise to the SG phase. This mechanism seems to occur in our samples since they were subjected to heat treatments at high oxygen pressures and the presence of Co^{2+} is rarely expected.

The results shown in Figs. 2(b) and 2(c) reveal a drastic decrease of the magnitude of $\chi_{ac}(T)$ with increasing external magnetic field. These results suggest that the antiferromagnetic interaction responsible for the SG freezing is relatively weak in these compounds. Also, such a decrease in the magnitude of $\chi_{ac}(T)$ is sufficient to reveal a second peak occurring at higher temperatures $T_{p2} \sim 59$ and ~ 35 K for La and Pr, respectively. The $\chi_{ac}(T)$ results also show that T_{p2} is frequency independent. It is important to notice that the peak at T_{p2} is only observed due to both the drastic decrease and the broadening of the magnitude of $\chi_{ac}(T)$ at 500 Oe. The origin of the peak at T_{p2} may be related to the development of antiferromagnetism arising from the superexchange interactions of both Ni^{2+} - O - Ni^{2+} and Co^{3+} - O - Co^{3+} bonds. It occurs at different temperatures in La and Pr compounds due to different M-O-M angles described above. On the other hand, the $\chi_{ac}(T)$ data in applied magnetic fields reveal that the lower temperature peak T_f seemingly appears at the same temperature, ~ 30 K for both Pr and La samples. This point is now being explored.

In summary, we have produced polycrystalline samples of $\text{LnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm}$) under extreme conditions of sintering, i.e., temperatures as high as 1000 °C and oxygen pressure of ~ 70 bar. X-ray powder diffraction and Rietveld analysis revealed that both compounds are single phase and exhibit a high degree of crystallization. A careful analysis of $M(T)$ and $\chi_{ac}(T)$ data revealed a peak feature in both compounds. Magnetization experiments and the frequency dependence of the peak anomaly in $\chi_{ac}(T)$ exhibited magnetic relaxation processes, indicative of a spin-glass-like SG transition. The origin of the SG phase in these compounds was briefly discussed.

We have benefited from the technical assistance of Walter Soares de Lima. This work was supported by the Brazilian Agency FAPESP under Grant Nos. 9608614-4 and 9609604-9. One of us (M.T.E.) is a FAPESP fellow under Grant No. 9711569-0 and R.E.J. is a CNPq fellow under Grant No. 30464790-0.

¹J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B: Condens. Matter **64**, 189 (1985).

²R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).

³M. L. Meléndez, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1679 (1997).

⁴P. Lacour, J. B. Termuzo, J. F. P. de Azevedo, A. J. Nazzari, P. W. Wang, and C. Wang, J. Solid State Chem. **91**, 124 (1991).

⁵J. B. Sousa, R. F. de Azevedo, F. J. Azevedo, and C. Niedermyer, Phys. Rev. B **45**, 8209 (1992).

⁶J. L. Garcia-Molina, J. Rodriguez-Carvajal, and P. Lacour, Europhys. Lett. **20**, 241 (1992).

⁷R. R. Heikes, R. C. Miller, and R. Mueckley, Physica (The Hague) **39**, 1670 (1964).

⁸J. L. Garcia-Molina, Appl. Phys. **37**, 1474 (1984).

⁹P. M. P. de Souza, J. B. Termuzo, Phys. Rev. **155**, 972 (1987).

¹⁰J. Blasco and J. Garcia, Phys. Rev. B **51**, 3549 (1995).

¹¹J. Perez, J. Garcia, J. Blasco, and J. Santambrogio, Phys. Rev. Lett. **68**, 2401 (1992).

¹²R. F. Jardim, L. Ben Dui, and M. B. Maple, J. Alloy Compd. **179**, 105 (1992); R. F. Jardim and R. F. Jardim, Physica C **267**, 133 (1996).

¹³A. A. Sampaio, R. F. Jardim, T. S. Moys, and C. O. Favre-Sauter, J. Appl. Phys. **82**, 365 (1987).

¹⁴J. Perez-Castro, J. Blasco, J. Garcia, and J. Santambrogio, Phys. Rev. B **59**, 1424 (1999).

¹⁵J. Fernandez, B. Martinez, A. Seiffert, S. Pfiffel, J. L. Garcia-Molina, and X. Obradors, Phys. Rev. Lett. **76**, 1123 (1996).