

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**

**Localização de Corrente e Efeito Joule em Manganitas
com Ordenamento de Carga**



SBI-IFUSP

Alessandro de Souza Carneiro

Orientador: Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de
Doutor em Ciências na área de Física.

Comissão examinadora:

Renato de Figueiredo Jardim
Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim – IFUSP

Prof. Dr. Armando Paduan Filho – IFUSP

Prof. Dr. Fernando Manuel Araujo Moreira – UFSCar

Prof. Dr. Jair Carlos Checon Freitas – UFES

Prof. Dr. Tito Jose Bonagamba – IFSC/USP



São Paulo

2005

Celso Luiz Lima
Prof. Celso Luiz Lima
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

def. 19/10/05.

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

Carneiro, Alessandro de Souza

Localização de Corrente e Efeito Joule em Manganitas
com Ordenamento de Carga.
São Paulo, 2006

Tese (Doutorado) – 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

Unitermos:

1. Física da Matéria Condensada;
2. Manganitas;
3. Mudança de Fase – Transição de Fase Metal Isolante;
4. Fenômenos de Transporte – Eletroresistência;
5. Efeito Joule.

USP/IF/SBI-002/2006

Dedico à minha esposa Elenizia

RESUMO

Este trabalho contempla um estudo sistemático das propriedades elétricas de óxidos cerâmicos à base de manganês. Ênfase foi dada a sistemas onde uma correlação forte entre os graus de liberdade de carga, spin e rede com ordenamento orbital resultam em um estado fundamental heterogêneo, devido a uma separação de fases. Com esse objetivo, foram preparadas amostras policristalinas e monocristalinas de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $0,0 \leq x \leq 0,07$. A caracterização destas amostras, via medidas de transporte elétrico $\rho(T)$ e de susceptibilidade magnética $\chi(T)$, revelou a ocorrência de uma temperatura de ordenamento de carga CO em $T_{\text{CO}} \approx 250$ K e que uma substituição pequena de Mn por Cr resulta na supressão desse estado CO, induzindo uma transição de fase do tipo metal-isolante (MI) no sistema. Concomitantemente a esta transição MI observa-se uma transição de fase do estado paramagnético PA isolante para um estado ferromagnético FM metálico em $T_{\text{MI}} \sim T_{\text{C}} \sim 140$ K. A análise combinada dos resultados experimentais de resistividade elétrica $\rho(T,H)$, magnetização $\chi(T)$ e de espectroscopia de impedância $Z(\omega,T)$ revelaram uma coexistência e competição entre fases na determinação do estado fundamental dessas manganitas. Tal competição foi observada ocorrer em uma larga faixa de temperatura, ou seja, abaixo da temperatura $T_{\text{CO}} \approx 250$ K até a mais baixa temperatura estudada de 1,4 K. Os dados também permitiram concluir que a natureza do estado fundamental desses materiais compreende uma mistura de fases isolantes entre as temperaturas $T_{\text{CO}} \approx 250$ K e $T_{\text{MI}} \sim T_{\text{C}} \sim 140$ K. Por outro lado, e abaixo de T_{MI} , o estado fundamental do sistema pode ser visualizado como sendo composto de uma fina mistura de duas fases: uma com ordenamento de carga e orbital (CO/OO) e de caráter isolante e uma outra ordenada ferromagneticamente FM e com características metálicas.

A natureza deste estado fundamental heterogêneo foi confirmada através de medidas de relaxação da resistência elétrica $\rho(T,t)$ obtidas nas duas regiões

de temperatura acima citadas. Os dados de $\rho(T,t)$ ainda permitiram concluir que o estado fundamental desses materiais além de heterogêneo é dinâmico, como esperado em um cenário de separação de fases. Uma outra característica desse estado heterogêneo, notadamente abaixo de T_{MI} , é que o mesmo responde de forma não convencional a estímulos diversos, incluindo grandes excitações de corrente elétrica aplicada I . Nesse contexto, a natureza heterogênea do estado CO para $T < T_{CO}$, bem como da coexistência de fases CO e FM em $T < T_{MI}$ foi provada via um estudo sistemático das propriedades de transporte e magnetização usando diferentes intensidades de corrente elétrica aplicada em medidas de $\rho(T,I)$, $M(T,I)$ e através de curvas características V-I. A observação de fenômenos não lineares, principalmente em curvas características V-I, indicou que os mesmos são precursores de transições de fase abruptas, quando altas densidades de corrente são aplicadas nos materiais. Os dados também permitiram concluir que a corrente elétrica não é distribuída homogeneamente neste estado fundamental heterogêneo. Isto implica em uma localização de corrente e conseqüente efeito Joule dentro do material. A dissipação devida ao efeito Joule é responsável por um auto-aquecimento do material e pode ser suficiente para induzir transições de fase devido ao aumento de temperatura da amostra. A aplicação de um modelo simples de dissipação de calor aplicado aos dados experimentais indica que o fenômeno de localização de corrente e o efeito Joule são fundamentais para o entendimento de transições de fase induzidas por corrente elétrica nessas manganitas.

ABSTRACT

A systematic study of the electrical properties in doped manganese oxides is presented. Special attention was given to compositions where the strong correlation between charge, spin, and lattice degrees of freedom with orbital ordering resulting in a heterogeneous ground state leads to phase separation. To do this work, polycrystalline and monocrystalline $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $0,0 \leq x \leq 0,07$ samples were prepared. The results obtained through electrical transport $\rho(T)$ and, magnetic susceptibility $\chi(T)$ have revealed the occurrence of charge ordering at $T_{\text{CO}} \approx 250$ K. A small partial substitution of Mn by Cr results in a suppression of the long range charge ordering state and induces both a magnetic from paramagnetic PA to ferromagnetic FM and a electronic from insulating to metallic phase transition at $T_{\text{MI}} \sim T_{\text{C}} \sim 140$ K. A combined analysis of the experimental results performed through $\rho(T,H)$, $\chi(T)$, and impedance spectroscopy $Z(\omega,T)$ revealed the coexistence of competing phases in the ground state of these manganites. Such a competition has been found in a large temperature range, from $T_{\text{CO}} \approx 250$ down to 1,4 K. In addition, it is suggested that the ground state comprises a delicate mixture of insulating phases between $T_{\text{CO}} \approx 250$ K e $T_{\text{MI}} \sim T_{\text{C}} \sim 140$ K. On the other hand, below T_{MI} , the ground state can be visualized as comprised of two phases: (1) insulating charge orbital ordering (CO/OO) and (2) ferromagnetic metallic phases.

The nature of this heterogeneous ground state was confirmed through relaxation measurements $\rho(T,t)$ performed in both temperature intervals cited above. The data indicated that besides to be heterogeneous this ground state is dynamical, as expected in the phase separation scenario. Moreover, this ground state responds in an unconventional fashion when the system is stimulated by electrical current, notably below T_{MI} .

Within this context, the heterogeneous nature of the CO state for $T < T_{CO}$, and the coexistence of CO and FM phases for $T < T_{MI}$, were studied through magnetic and electrical measurements using electrical current of different magnitude $\rho(T,I)$, $M(T,I)$ and characteristic V-I curves. The non-linear phenomena are precursors of the very sharp transition when high electrical current density is applied. The data also allows to conclude that the electrical current is not homogeneously distributed throughout the sample in this ground state. Differently, the electrical current is localized in thin channels bringing about a large self-heating Joule effect. We argue that the dissipation due to Joule effect is responsible for the self-heating which in turn is large enough to induce phase transition due to the temperature raise. The application of a simple heat dissipation model to the experimental data reveals that both the electrical current localization phenomenon and the Joule effect are very important to the understanding of the current-induced phase transition in these manganites.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim pela orientação e dedicação, com um toque de paciência que muito contribuiu para o término deste trabalho;

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

Ao Dr. Fabio Coral Fonseca pela constante colaboração nos trabalhos;

Ao Dr. Valmir Chiita pela utilização do criostato “cold finger” e o eletroímã para as medidas de curvas características de tensão \times corrente elétrica;

Não poderia deixar de agradecer a toda minha família meus avós, mãe, irmãos e sobrinhos e a minha nova família com sogros, cunhados e sobrinhos já grandes que me apoiaram e incentivaram mesmo a distancia;

A todos os amigos que conheci ao longo da vida e que me acompanharam e apoiaram no desenrolar deste trabalho;

Aos colegas do laboratório: Dr. Ernesto, Dra. Márcia, Solange, Suely, Vinicius e Zulmara pela amizade e cordialidade no local de trabalho;

Agradeço especialmente aos colegas: Jose Antonio pelas discussões sobre a Física destas manganitas, ao Dr. Alcione Jurelo pelo incentivo e gentilezas e ao Dr. Vagner Barbeta pelo auxílio nas medidas e pelas inúmeras vezes que me auxiliaram nos meus trabalhos;

Aos colegas Dr. John Mantila, Dr. Ricardo, Dra. Luciana, e Dr. Mauricio pela convivência na sala 112 do Edifício Mario Schenberg Departamento de Física dos Materiais e Mecânica;

Aos técnicos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica pela ajuda e pela amizade;

Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, fundamental na execução deste trabalho e pela oportunidade do magistério;

Finalmente, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro neste projeto, processo No. 01/01454-8.

Artigos científicos publicados

Anexo 1

136

A. S. Carneiro, F. C. Fonseca, R. F. Jardim, and T. Kimura.

“Phase coexistence in Cr-doped $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ compounds”, *Journal of Applied Physics* **93**, 8074 (2003).

Anexo 2

137

F. C. Fonseca, A. S. Carneiro, R. F. Jardim, J. R. O'Brien and T. Kimura.

“Magnetization steps in the phase separated Cr-doped $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ compounds”, *Journal of Applied Physics* **95**, 7085 (2004).

Anexo 3

138

A. S. Carneiro, F. C. Fonseca, and R. F. Jardim.

“Current localization and Joule self-heating effects in Cr doped $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ manganites”, *Aceito para publicação no Brief Report do Physical Review B* (2005).

Sumário

CAPÍTULO 1 Introdução	1
1.1- Introdução	1
1.2- Revisão bibliográfica	8
1.2.1- Estrutura cristalina	9
1.2.2- Características eletrônicas do íon Mn	12
1.2.3- Teoria da dupla troca.....	17
1.2.4- Ordenamento de carga, spin e orbital.....	21
1.2.5- Separação de fases e percolação	26
1.3- Objetivos do trabalho	39
CAPÍTULO 2 Procedimento Experimental.....	41
2.1- Preparação dos compostos de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	41
2.1.1- Método de precursores sol-gel.....	41
2.1.2- Método de reação no estado sólido.....	43
2.1.3- Síntese de amostras monocristalinas.....	44
2.2- Caracterizações físicas das amostras	47
2.2.1- Medidas de difração de Raios-X.....	47
2.2.2- Transporte elétrico	48
2.2.2.1- Medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$	49
2.2.2.2- Termômetro de Platina.....	50
2.2.3- Magnetização	51
2.2.3.1- Medidas de magnetização	52
2.2.3.2- Medidas de relaxação da resistência elétrica $R(t)$	53
2.2.3.3- Medidas de $M(T,I)$ e $\rho(T,I)$	54
2.2.4- Medidas de tensão \times corrente elétrica.....	55
2.2.4.1- Sistema de fluxo fechado de He.....	56
2.3- Referencias Bibliográficas	57

CAPÍTULO 3 Resultados e Discussões.....	60
3.1- Relaxação de resistividade elétrica $\rho(t)$	60
3.2- Eletrorresistência em manganitas.....	76
3.2.1- Efeito de ER na amostra policristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	79
3.2.2- Efeito de ER em amostras monocristalinas com $x = 0,04$ e $0,07$	83
3.2.3- Discussão dos resultados de ER	94
3.3- Efeito Joule em medidas de V-I.....	98
3.3.1- Medidas de V-I em banho de NL.....	99
3.3.2- Modelo térmico – “Joule self-heating”	105
3.3.3- Variação de temperatura nas medidas de $\rho(T,I)$	110
3.3.4- Evidência experimental do ordenamento orbital via medidas de transporte	111
3.4- Medidas de V-I com o dedo frio	115
3.4.1- Variação de temperatura com o dedo frio	116
3.4.2- Modelo térmico – “Joule self-heating”	126
CAPÍTULO 4 Conclusões	131
4.1- Trabalhos Futuros.....	135
Anexo 1	136
Anexo 2	137
Anexo 3	138
4.2- Referencias Bibliográficas.....	139

Lista de Figuras

CAPÍTULO 1 Introdução

Figura 1.1 1. Resistividade elétrica como função da temperatura e campo magnético aplicado $\mu_0 H = 0, 1$ e 12 T (adaptada da Ref. 11). _____ 3

Figura 1.1 2. Resultado da simulação MC do modelo de Ising de campo aleatório. As regiões pretas, cinzas e brancas apresentam uma resistência elétrica baixa, média e alta, respectivamente (a) resultado com $H = 0$, (b) com $H \neq 0$, as regiões cinzas foram transformadas em FM. Esta forte dependência da resistência elétrica com o campo magnético aplicado resulta em um grande efeito de MR [23]. _____ 6

Figura 1.2 1. Duas perspectivas de uma estrutura cristalina do tipo perovskita - LnMnO . A esquerda, o sítio-Ln está localizado nos vértices da cela unitária cúbica e os oxigênios, formando um octaedro envolvendo o íon de Mn. A figura à direita mostra o sítio Ln no centro do cubo formado por íons de Mn (figura extraída da Ref. 3). _____ 10

Figura 1.2 2. Esquema representando uma estrutura cúbica ideal, fator de tolerância 1, e uma estrutura cúbica distorcida devido a variação do raio iônico médio do sítio Ln [3]. _____ 11

Figura 1.2 3. Diagrama ilustrativo dos níveis de energia eletrônicas dos íons de Mn^{4+} e Mn^{3+} : (a) os níveis são degenerados no caso do íon livre (simetria esférica); (b) os íons Mn^{4+} e Mn^{3+} sujeitos a um campo cristalino com simetria octaédrica, levando a uma dupla degenerescência do nível e_g e tripla do nível t_{2g} ; (c) O Mn^{3+} apresenta o efeito Jahn-Teller, que é evidenciado através da separação dos níveis de energia e_g e conseqüentemente distorção local da rede cristalina ocorrendo no octaedro Mn^{3+}O_6 (adaptado das Refs. 2 e 29). _____ 13

Figura 1.2 4. Diagrama de fases dos compostos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ obtido através de medidas de resistividade elétrica e suscetibilidade magnética. As siglas presentes são definidas como: FM ferromagnético metálico, FI ferromagnético isolante, PAI paramagnético isolante, AF antiferromagnético, e CO ordenamento de carga (adaptado da Ref. 2). _____ 16

Figura 1.2 5. Esquema da interação de "Double Exchange". (a) Ordenamento paralelo dos spins para $T < T_C$, resultando na interação forte de DE. (b) Conceito de DE – a amplitude de transferência dos elétrons e_g como função do alinhamento dos spins. (c) Configuração aleatória em $T \sim T_C$, resultando em interação fraca da DE. (d) Composto não dopado LaMnO_3 com ordenamento AF. _____ 19

Figura 1.2 6. (a) Diagrama de um ordenamento de carga entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} (buraco) para um cristal com $x = 0,5$. (b) Diagrama complexo envolvendo a combinação de um ordenamento de carga, Mn^{4+} , dos orbitais $3d_z^2$ do íon Mn^{3+} e AF dos momentos magnéticos de spin do tipo-CE entre os íons de Mn. _____ 23

Figura 1.2 7. Dependência da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ (eixo esquerdo) e do transporte elétrico $\rho(T)$ (eixo direito) como função da temperatura para uma amostra policristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$. _____ 30

Figura 1.2 8. Criação de regiões FM na estrutura magnética do tipo CE por “doping” de Cr. (a) Estrutura magnética AF do tipo-CE. As setas escuras na figura (b) correspondem ao spins que foram invertidos dentro de uma mesma camada (zig-zag). Os círculos abertos correspondem aos sítios do Mn^{4+} enquanto os orbitais e_g marcam as posições dos sítios do Mn^{3+} . Extraída da Ref. 54. _____ 31

Figura 1.2 9. Dependência da resistividade elétrica como função da temperatura e campo magnético, $\mu_0 H = 0; 3; 5$ e 7 Tesla, para a amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,93}Cr_{0,07}O_3$. _____ 33

Figura 1.2 10. Dependência da resistividade elétrica da amostra monocristalina $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ (a) sob a aplicação de vários campos magnéticos e (b) sob a aplicação de diferentes pressões. Uma histerese térmica é mostrada nos ciclos para $\mu_0 H = 7$ T e $P = 1,5$ GPa respectivamente. Figuras adaptadas das Refs. 4 e 57. _____ 35

Figura 1.2 11. Dependência da resistência elétrica ou resistividade elétrica (eixos esquerdo e direito, respectivamente) como função da temperatura e da voltagem aplicada ($V = 10, 300$ e 700 V) através do circuito mostrado no detalhe para uma amostra monocristalina de $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ (figura adaptada da Ref. 44). _____ 37

Figura 1.2 12. (a) Dependência da resistência elétrica com a temperatura antes e depois da fotoexcitação em $T = 20$ K para o sistema $Pr_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. (b) Ampliação da região ao redor de 20 K destacada na figura (a) (figura adaptada da Ref.45). _____ 38

Figura 1.2 13. Dependência da intensidade da reflexão de Bragg $(2,1,5,0)$ característica do estado CO (eixo esquerdo) e da condutividade elétrica em $T = 4$ K (eixo direito) no composto $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ como função do tempo de exposição aos raios-X (figura adaptada da Ref.46). _____ 38

CAPÍTULO 2 Procedimento Experimental

Figura 2.1 1. Ilustração do sistema de crescimento de amostras monocristalinas. _____ 45

Figura 2.2 1. (a) Amostra preparada para medidas de transporte elétrico através do método denominado de quatro pontas e (b) haste metálica com bloco de Cu onde são apoiados a amostra e um termômetro platina (Pt – 1000) para controle de temperatura. _____ 48

Figura 2.2 2. Partes de um termômetro de platina. Termômetro usado em medidas de $\rho(T)$, como mostrado na Figura 2.2 1(b). _____ 51

Figura 2.2 3. Diagrama esquemático de um magnetrômetro tipo SQUID. _____ 52

Figura 2.2 4. Montagem experimental do bloco de Cu para medidas de $\rho(T,I)$ e de $V-I$ em que são usados dois termômetros de Pt. Esta configuração permite monitorar a temperatura da amostra durante a obtenção de dados de transporte elétrico. _____ 55

CAPÍTULO 3 Resultados e Discussões

Figura 3.1 1. (eixo esquerdo) Curvas de susceptibilidade magnética como função da temperatura $\chi(T)$ mostrando os dados nas condições “Zero Field Cooling” ZFC e “Field Cooling” FC e (eixo direito) curvas de transporte elétrico $\rho(T)$ como função da temperatura para as amostras monocristalinas com: (a) $x = 0,02$ e (b) $x = 0,07$. As setas indicam os sentidos de aumento/decréscimo de T e algumas temperaturas de transições. _____ 63

Figura 3.1 2. Evolução temporal da resistividade elétrica normalizada $\rho(t)/\rho_0$ da amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,98}Cr_{0,02}O_3$ em diferentes temperaturas. ρ_0 é a resistividade elétrica medida em $t \sim 100$ s, assumido aqui como $t = 0$. As curvas contínuas foram obtidas de ajustes, como descrito no texto. _____ 65

Figura 3.1 3. Evolução temporal da resistividade elétrica normalizada $\rho(t)/\rho_0$ da amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,93}Cr_{0,07}O_3$ em diferentes temperaturas. As curvas contínuas foram obtidas de ajustes, como descrito no texto. _____ 68

Figura 3.1 4. Dependência da temperatura dos parâmetros s (eixo esquerdo) e ρ_f (eixo direito) para a amostra $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,98}Cr_{0,02}O_3$ obtidos via Eq. 3.1.1. As linhas horizontais tracejadas indicam $s = 0$ e $\rho_f = 0$. O detalhe na figura mostra o tempo de relaxação característico $\tau(T)$. _____ 70

Figura 3.1 5. Dependência da temperatura dos parâmetros s (eixo esquerdo) e ρ_f (eixo direito) para a amostra $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,93}Cr_{0,07}O_3$ obtidos via Eq. 3.1.1. As linhas horizontais tracejadas indicam $s = \rho_f = 0$. O detalhe na figura mostra o tempo de relaxação característico τ . _____ 71

Figura 3.1 6. Diferença normalizada entre as curvas FC e ZFC obtidas com baixos campos magnéticos ($H = 100$ Oe – Figura 3.1 1 (pág. 63)) como função da temperatura para a amostra com $x = 0,02$. _____ 75

Figura 3.2 1. (a) Imagem diferencial magneto-óptica (MO) local para $I = \pm 15$ mA em $T = 33$ K. As partes brilhantes e escuras correspondem às regiões com campos magnéticos positivos e negativos induzidos por I . A direção média da corrente elétrica é mostrada pela seta. (b) Cálculo da distribuição de I com base na imagem em (a). As regiões amarelas correspondem à área onde a intensidades de I é maior. (c) Imagem diferencial MO para $I = \pm 15$ mA em $T = 146$ K. (d) Imagem diferencial MO para $I = \pm 25$ mA em $T = 33$ K. Figura extraída da Ref. 47. _____ 79

Figura 3.2 2. Resistividade elétrica como função da temperatura para uma amostra policristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$. As curvas foram obtidas empregando-se diferentes excitações de corrente elétrica. O detalhe mostra o comportamento não linear da $\rho(T)$ a partir de um valor crítico, $I_{CR} \sim 0,1$ mA como função de I em banho de NL. _____ 81

Figura 3.2 3. Resistividade elétrica como função da temperatura para a amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0,04$). As curvas foram obtidas empregando-se diferentes excitações de I . As curvas mostram o sistema sendo resfriado (linha preta) e aquecido (vermelha). _____ 84

Figura 3.2 4. Medidas de transporte elétrico e de magnetização sob diferentes magnitudes de corrente elétrica de excitação e $\mu_0 H = 10$ mT: (a) $\rho(T, I)$ para a amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0,07$). Os dados foram tomados durante o decréscimo de T (curva preta) e com o aumento de T (linha vermelha); (b) Curvas de $M(T, I)$ obtidas nas condições FC (símbolos

sólidos) e FW (símbolos abertos). O detalhe em ambas as figuras $\rho(T,I)$ e $M(T,I)$ evidenciam os dados nas vizinhanças de T_{CO} e T_{MI} . _____ 87

Figura 3.2 5. Fração volumétrica das fases FM metálicas (círculos sólidos) e da fase CO/OO isolantes (círculos abertos) em $T = 30$ K e como função da concentração de Cr para amostras monocristalinas de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$. Dados extraídos de médias de difração de raios-X em amostras monocristalinas similares às usadas neste trabalho. Figura adaptada da Ref. 59. _____ 91

Figura 3.2 6. Resistividade elétrica como função da temperatura para a amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,93}Cr_{0,07}O_3$ e, obtidas para diferentes excitações de I . Os dados foram tomados durante o decréscimo de T (curvas contínuas) e com o aumento de T (símbolos). No detalhe são mostradas as curvas para $I = 50$ e 80 mA. _____ 93

Figura 3.2 7. Estrutura de Voronoi (a) com diferentes distribuições de corrente elétrica em uma cela de estrutura de Voronoi com um pequeno grau de desordem (b, c e d). (b) No regime ôhmico a distribuição uniforme de I ocorre por toda a estrutura. (c) Efeito de "breakdown" gerando um único caminho. (d) Dois caminhos de "breakdown" adaptado da Ref. 63. _____ 95

Figura 3.3 1. Montagem experimental do bloco de Cu para medidas de $\rho(T,I)$ e de $V-I$ em que são usados dois termômetros de Pt. _____ 98

Figura 3.3 2. Resistividade elétrica $\rho(T)$ (eixo direito) e magnetização $M(T)$ (eixo esquerdo) como função da temperatura para a amostra policristalina $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. As setas em $\rho(T)$ mostram os ciclos de resfriamento e aquecimento bem como a temperatura de transição T_{MI} enquanto que na curva de $M(T)$ a transição T_{CO} . _____ 100

Figura 3.3 3. Curva característica de tensão como função da corrente elétrica $V-I$ obtida em banho de NL ($T_{NL} \sim 77$ K) para a amostra policristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. A corrente elétrica foi aplicada fazendo uma varredura de 0 a 100 mA e retornando a zero com passo de 0,5 mA. A curva anti-simétrica obtida entre 0 e -100 mA utilizando o mesmo procedimento também mostrado em vermelho. As setas indicam os sentidos crescente e decrescente de aplicação de I bem como a corrente I_{CR} em cada sentido. _____ 101

Figura 3.3 4. Variação de temperatura ΔT como função da corrente de excitação I (a) para o bloco de Cu da haste de medidas e (b) para a amostra policristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. ΔT é definido no texto. As setas indicam o sentido de aplicação de I (crescente e decrescente) bem como a corrente I_{CR} em cada sentido. _____ 103

Figura 3.3 5. (a) Curva de V/I como função da excitação de I aplicada (curva obtida em banho de NL) para a amostra policristalina $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. (b) $\rho(T,I)$ como função da temperatura obtidas para $I = 0,01, 10$ e 20 mA nos processos de resfriamento e aquecimento. _____ 104

Figura 3.3 6. Variação de temperatura ΔT como função da intensidade de I aplicada para a amostra policristalina $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$ e variação calculada de $\Delta T(T,I)$ através da Eq. 3.3-3. A amostra permanece constantemente imersa em banho de NL durante a realização dos experimentos. _____ 107

Figura 3.3 7. Medidas de transporte elétrico e da variação da temperatura para uma amostra policristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. (a) Resistividade elétrica como função da temperatura para $I = 0,01$ mA; e (b) para $I = 10$ mA, tomados durante o resfriamento e aquecimento. As curvas mostram $\rho(T,I)$ para o termômetro T_a (símbolos) enquanto que as linhas para o termômetro T_b . A

figura (c) exibe a diferença $\Delta T = T_a - T_b$ como função de T_a . O detalhe na curva (c) mostra a variação de ΔT nas vizinhanças de T_{CO} . _____ 112

Figura 3.3 8. Diferença de temperatura entre termômetros ($\Delta T = T_a - T_b$) como função de T_a para a amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,93}Cr_{0,07}O_3$. _____ 114

Figura 3.4 1. Resistência elétrica $R = V/I$ como função da temperatura para a amostra policristalina $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. As setas em $\rho(T)$ mostram os ciclos de resfriamento e aquecimento bem como as temperaturas de transição T_{MI} e T_{CO} . As temperaturas destacadas 152 K e 180 K são descritas no texto. _____ 116

Figura 3.4 2. Tensão (eixo direito) e temperatura da amostra T_a (eixo esquerdo) como função de I para a amostra policristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. A medida foi realizada na câmara criogênica do dedo frio inicialmente com a amostra a 50 K. A corrente elétrica foi aplicada fazendo uma varredura de 0 a 100 mA e retornando a zero com passo de 0,5 mA. As setas indicam o sentido de aplicação de I bem como as correntes linear I_L e crítica I_{CR} . _____ 118

Figura 3.4 3. Curvas de tensão versus I tomadas em várias temperaturas e para a amostra policristalina $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. O detalhe mostra as curvas obtidas em altas temperaturas e nas vizinhanças de $T_{CO} \sim 250$ K. _____ 120

Figura 3.4 4. Dependência da corrente elétrica crítica I_{CR} como função da temperatura inicial do dedo frio T . Os símbolos cheios representam a corrente elétrica no sentido crescente enquanto que os abertos decrescente. _____ 121

Figura 3.4 5. Dependência da corrente elétrica linear I_L como função da temperatura inicial do dedo frio T . Os símbolos quadriculados representam a I aplicada no sentido crescente enquanto que os círculos decrescendo. A região hachurada marca o espaço de I em que ocorre fenômeno de localização de I , de acordo com o texto. _____ 122

Figura 3.4 6. Aumento da temperatura da amostra $\Delta T = T_a - T_b$ como função de I . A temperatura inicial do dedo frio em que cada curva de $V-I$ foi obtida é mostrada ao lado da respectiva curva. O detalhe mostra as variações de ΔT quando as curvas de $V-I$ são tomadas nas vizinhanças de T_{CO} . As setas indicam o sentido de aplicação de I . _____ 124

Figura 3.4 7. Temperatura da amostra T_a como função de I . A medida foi realizada na câmara criogênica do dedo frio inicialmente com a amostra a 50 K. Em $T = 50$ K os ciclos de I foram realizados com a aplicado de $\mu_0 H = 0, 0,6$ e $1,2$ T. _____ 126

Figura 3.4 8. Variação da temperatura obtida em $T = 30$ K (símbolo aberto) e o auto-aquecimento por efeito Joule calculado (linha + símbolo). O detalhe mostra o calor específico $C_p(T)$ de $M = 5$ mg de uma amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. _____ 128

CAPÍTULO 1 Introdução

1.1- Introdução

Uma classificação conveniente e familiar de grande parte dos materiais pode ser feita entre materiais metálicos e isolantes. No entanto, alguns poucos compostos exibem a propriedade de transformar-se um no outro em condições moderadas de pressão e temperatura: isso é chamado de transição metal-isolante MI. Entre estes compostos destacam-se os óxidos de manganês, conhecidos como manganitas, que cristalizam-se em uma estrutura cristalina do tipo perovskita e apresentam fórmula geral LnMnO_3 , onde Ln \equiv elemento de terra-rara (Ln = La, Pr, Nd e Sm) com valência +3 ou alcalino-terroso (T = Ca, Sr, Ba e Pb) com valência +2. O estudo destes óxidos teve início com os trabalhos pioneiros de Jonker e Van Santen em 1950, quando foram apresentados os primeiros resultados obtidos em amostras policristalinas de $\text{Ln}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ [1] (ver pág. 57ⁱ). A mistura de valência neste sistema implica na coexistência aleatória de duas estruturas perovskitas. Uma descrita por $(1-x)(\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-})$ e a outra por $x(\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-})$ que, devido à neutralidade de carga, resulta na presença dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} em cada uma das estruturas perovskitas, respectivamente. As frações relativas de Mn^{3+} e Mn^{4+} dependem de x . Posteriormente, Wollan e Koehler (1955) tiveram sucesso na

ⁱ As referências dos capítulos I e II são mostradas ao final do capítulo II na pág. 57.

determinação das estruturas magnética e cristalográfica da série $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ através de um estudo completo dos dados de difração de nêutrons e raios-X como função da concentração x , ou mais especificamente falando, da concentração de Mn^{4+} [2,3]. Neste estudo, os materiais foram caracterizados quanto às estruturas magnéticas antiferromagnética (AF) e ferromagnética (FM), sendo descoberto um novo arranjo AF do tipo-CE não trivial, envolvendo as concentrações ao redor de $x = 0,5$.

São muitos os modos de manipular esta transição metal-isolante (MI) nas manganitas. Uma rotina comum é através da substituição parcial do elemento trivalente como, por exemplo, La^{3+} por Ca^{2+} ou Sr^{2+} ($0,2 < x < 0,5$), e assim variando-se a proporção de Mn^{3+} e Mn^{4+} no sistema [2,4]. Por outro lado, substituindo o La^{3+} , que possui um raio iônico médio de (1,36 Å) [5] por outro elemento trivalente de raio iônico médio menor, como o Pr^{3+} (1,29 Å), altera-se os parâmetros da rede cristalina, como o comprimento das ligações Mn–O e/ou o ângulo entre íons vizinhos Mn–O–Mn, produzindo um tipo de pressão química induzida. A alteração na valência do íon Mn adiciona portadores livres ao sistema, ou seja, aumenta a largura de banda W dos elétrons de condução, ao passo que cátions menores induzem um comportamento mais isolante. Em medidas de transporte elétrico $\rho(T)$, a transição MI pode ocorrer como função da *temperatura* sendo acompanhada de um aumento expressivo da condutividade elétrica do sistema e caracterizada por um máximo na curva da resistividade elétrica $\rho(T)$ em T_{MI} , como pode ser visto na . O máximo em $\rho(T)$ também separa duas regiões bem definidas: isolante, que ocorre em altas temperaturas $T > T_{\text{MI}}$ e metálica, em baixas temperaturas $T < T_{\text{MI}}$. Essa transição de fase nas manganitas é acompanhada por uma transição magnética a partir de uma fase paramagnética (PA) em altas T para uma fase FM em baixas T , caracterizada pela temperatura de Curie T_{C} [6].

A coexistência de Mn com valência mista nestes sistemas pode resultar em várias fases ordenadas como, por exemplo, FM-metálico, ordenamento de carga “charge ordering” isolante (COI) e, em altas temperaturas, ou seja, para $T > T_{\text{MI}}$ em um estado fracamente condutor e paramagnético (PA). No estado

FM os elétrons e_g do Mn^{3+} são itinerantes e o alinhamento dos spins dos íons de Mn de diferentes valências resulta em um estado FM, devido à interação de dupla troca “Double Exchange” (DE) [7]. Alternativamente, a segregação de cargas, preferencialmente entre sítios diferentes com valências nominais Mn^{3+} e Mn^{4+} , produz um estado de ordenamento de carga isolante COI abaixo de uma temperatura característica T_{CO} . Então, para $T < T_{CO}$, o sistema torna-se menos condutor do que o estado desordenado acima de T_{CO} , onde os elétrons podem, via “hopping”, saltar ou “tunelar” de um cátion para o sítio mais próximo. Também os cupratos e niquelatos, além das manganitas, exibem o fenômeno de CO [8]. Por outro lado, relacionado aos orbitais do íon Mn^{3+} pode ocorrer um ordenamento orbital “orbital ordering” (OO), que é associado a uma distorção cooperativa da rede cristalina e prevista por Jahn-Teller (JT) em 1937 [9]. Estes efeitos aumentam substancialmente a anisotropia da rede, como observado, por exemplo, no sistema $LaMnO_3$ [10].

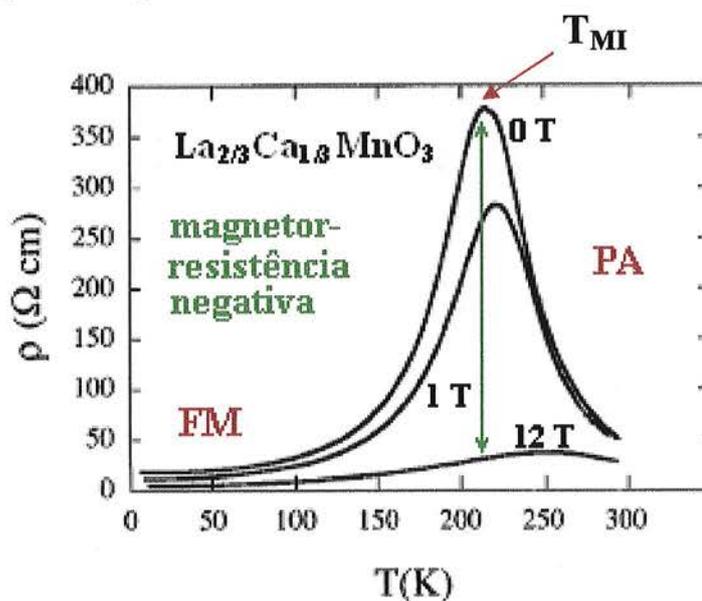


Figura 1.1 1. Resistividade elétrica como função da temperatura e campo magnético aplicado $\mu_0 H = 0, 1$ e 12 T (adaptada da Ref. 11).

A variação/aplicação de um parâmetro termodinâmico pode influenciar as propriedades de um material nas vizinhanças de uma transição MI. O efeito da magnetorresistência (MR), um grande decréscimo da resistividade elétrica como função de um *campo magnético aplicado* (H), nas manganitas próximo

de $T_C \approx T_{MI}$ é conhecido há muito tempo [2,3,8]. Um exemplo típico de MR pode ser observado na no composto policristalino $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 1/3$) [11]. A magnitude da resistividade elétrica $\rho(T)$ decresce com a aplicação de H , sendo que o efeito é muito mais pronunciado para H robustos. O efeito de MR é devido à alta resistência elétrica da fase PA-isolante resultante de um forte acoplamento elétron – rede e dos momentos magnéticos dos átomos estarem aleatoriamente alinhados. O campo magnético pode alinhar alguns destes momentos e reduzir este acoplamento elétron – rede, convertendo o sistema a uma baixa resistência elétrica, via um aumento das regiões condutoras do sistema. Isso indica fortemente a relação entre as propriedades de transporte e magnéticas, uma vez que a fase ordenada FM apresenta caráter metálico. O decréscimo de $\rho(T)$ na presença de um campo magnético H é denotado de MR negativa. Em 1969, Searle and Wang [12] apresentaram estudos detalhados da resistividade elétrica como função de H em monocristais de $La_{1-x}Pb_xMnO_3$. Foi constatada uma magnitude de MR muito grande próximo de T_C . Alguns anos depois, Kubo e Ohata [13] descreveram esse efeito teoricamente usando uma Hamiltoniana da DE que inclui os fatores essenciais do mecanismo previamente elaborado por Zener [7], Anderson e Hasegawa [15] e de Gennes [16]. O aparente sucesso da teoria da DE naquela época resultou em um desenvolvimento modesto da área nos anos subsequentes.

A aplicação de *pressão hidrostática* externa (P), de modo similar à pressão química nas manganitas com estrutura do tipo perovskita, induz variações estruturais, tendo efeitos significativos nas propriedades magnéticas e de transporte elétrico. O efeito de P é mediado por uma variação dos parâmetros estruturais, relacionados com a largura de banda W . Basicamente, a aplicação de P estabiliza a fase FM via uma contração das ligações Mn–O ou aproximando de 180° o ângulo entre as ligações Mn–O–Mn, o que, em ambos os casos, implica em um alargamento da banda W [4]. Sendo assim, o efeito observado em curvas de $\rho(T,P)$, por exemplo, em sistemas como o $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0,35 < x < 0,5$) assemelha-se bastante com os efeitos de MR em medidas de $\rho(T,H)$ [4]. No entanto, há exceções a este caso geral, onde P

estabiliza o estado CO-isolante como, por exemplo, na manganita $(\text{Nd}_{0,125}\text{Sm}_{0,875})_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ [17]. Comparada à pressão química, a P externa é uma perturbação limpa, livre do potencial aleatório introduzido na rede cristalina pela substituição química. Por outro lado, a variação obtida na largura da banda W através de P parece ser menos eficiente do que a obtida com a substituição química [4,18].

Entretanto, houve um renovado interesse científico e tecnológico nesses materiais no início dos anos 90, devido à descoberta do efeito de magnetorresistência colossal (MRC) [19]. Mais recentemente um grande número de resultados experimentais mostraram a coexistência de “clusters” com dimensões micrométricas em $(\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ [20]. Investigações teóricas revelaram que o estado fundamental das manganitas, e outros materiais apresentando estados magnéticos bem definidos, não é homogêneo, isto é, é composto por uma mistura de fases, particularmente na presença de desordem [3,21]. Neste contexto, abaixo e nas vizinhanças de T_{MI} o sistema teria o seu estado fundamental heterogêneo e composto de uma mistura de fases isolante e metálica.

Neste sentido, uma possível explicação para os resultados de MRC foi recentemente proposta por Moreo *et al.* [21,22], na qual uma desordem induzida ou separação de fase estrutural poderia ocorrer nesses compostos. Neste caso foram feitas simulações Monte Carlo (MC) usando o modelo de Ising de campo aleatório. Resultados típicos são mostrados na Figura 1.1 2. Neste modelo uma rede de resistores aleatórios tenta mimicar as complicadas regiões isolantes e metálicas de tipologia fractal como encontrado em estudos experimentais. Uma aproximação da rede de resistores aleatórios usada nestes cálculos resulta na coexistência de pelo menos três tipos de “clusters” indicados na Figura 1.1 2: (1) com “spin up” (regiões pretas), que representam regiões de baixa resistência elétrica e conectadas; (2) “spin down” (regiões + claras) de resistência elétrica infinita e; (3) (regiões cinzas) de resistência elétrica intermediária mas compostas de regiões FM e PA [23]. O resultado da Figura 1.1 2 (a) corresponde a simulações efetuadas em baixas temperaturas e campo magnético $H = 0$, sendo os “clusters” representados no

estado fundamental e distribuídos de forma aleatória. Quando um campo magnético externo é aplicado (Figura 1.1 2 (b)), um caráter percolativo entre as regiões desconexas emerge: as regiões cinzas são de “spin down” que foram alteradas para “up” na presença de H , ou seja, o campo magnético altera a fração volumétrica das regiões metálicas fazendo com que elas se conectem, ocorrendo a percolação. Este é um ponto muito importante visto que características percolativas aparecem em sistemas reais como as manganitas.

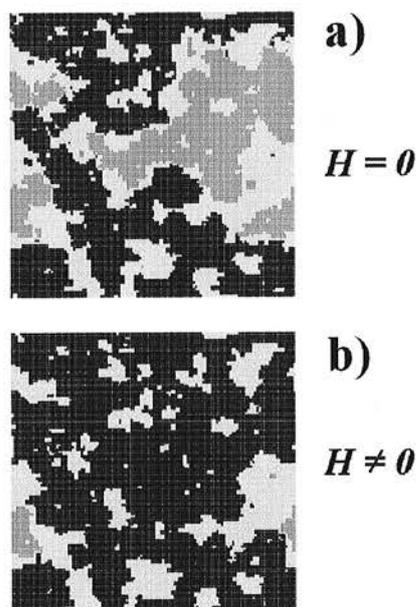


Figura 1.1 2. Resultado da simulação MC do modelo de Ising de campo aleatório. As regiões pretas, cinzas e brancas apresentam uma resistência elétrica baixa, media e alta, respectivamente (a) resultado com $H = 0$, (b) com $H \neq 0$, as regiões cinzas foram transformadas em FM. Esta forte dependência da resistência elétrica com o campo magnético aplicado resulta em um grande efeito de MR [23].

Ainda como consequência desta coexistência de fases, alterações marcantes nas propriedades estruturais, elétricas, magnéticas e ópticas foram medidas em diferentes classes de manganitas devido a alterações nos parâmetros internos da estrutura cristalina, ou induzidas por variações de parâmetros termodinâmicos como T , H além de pressão externa P [25,27,28]. Isto parece ocorrer nos sistemas em que os graus de liberdade de spin, carga e/ou orbital e a rede cristalina são simultaneamente importantes e

correlacionados, um atributo de sistemas óxidos com elétrons 3d de modo geral [29]. Estas correlações provocam fenômenos interessantes como a MRC e parecem ser fundamentais para o entendimento dos supercondutores de alta temperatura crítica. A complexidade eletrônica e magnética resultante destas correlações eletrônicas fortes gera expectativa de aplicações tecnológicas não apenas ligadas ao grau de liberdade de carga (eletrônica dos semicondutores), ou carga e spin (spintrônica), mas também para os orbitais e a rede cristalina que estão relacionados a respostas gigantes do sistema quando o mesmo é submetido a pequenas perturbações [29].

Por outro lado, a fragilidade apresentada por estes sistemas de coexistência ou separação de fases sugere, a princípio, que outras perturbações, além das mencionadas acima, como “stress”, campo elétrico (E), irradiações diversas e corrente elétrica (I) também apresentam potenciais condições para induzir *respostas não convencionais do sistema*. A existência simultânea e ativa de vários graus de liberdade (spin, carga, rede e orbital) nestes sistemas óxidos conspira para uma multiplicidade de estados quase degenerados, de estados que podem coexistir com níveis de energia muito próximos e em configurações eletrônicas facilmente modificadas por perturbações externas. Este contexto complexo, onde vários efeitos são simultaneamente importantes, impede uma descrição física simples desses materiais.

Baseado no descrito acima, os compostos de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ materializam uma boa oportunidade para o estudo das propriedades estruturais, elétricas e magnéticas devido a ocorrência da separação de fases (SF). No composto com $x = 0$, devido ao raio médio da combinação do sítio terra-rara + alcalino-terroso, $\text{Nd}_{0,5}^{3+}\text{Ca}_{0,5}^{2+}$ (1,30 Å), ser menor do que o do La (1,36 Å), é esperado um comportamento isolante em medidas elétricas [2,3]. Reforça este comportamento isolante o fato da razão de pares de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 1$ também ser favorável ao estabelecimento da fase CO, fundamentalmente isolante. O sistema torna-se mais interessante e a oportunidade para o estudo da SF se apresenta quando é feita uma substituição química parcial do Mn^{3+} por Cr^{3+} . Isto resulta em dramáticas alterações nas propriedades destes compostos, tanto

estruturais quanto elétricas e magnéticas. De fato, a física envolvida com esta substituição parcial é relativamente bem compreendida na literatura com base na competição entre duas interações: uma devido à repulsão de Coulomb (CO-isolante) e outra devido a “Double Exchange” (FM-metálica). Contudo, apenas as alterações devidas às perturbações química e termodinâmica são mais bem esclarecidas [25,30,31,32,33]. Neste sentido, os fenômenos envolvidos com perturbações específicas, de natureza diferente das termodinâmicas, são temas atuais ainda em discussão e com pontos de divergência, principalmente quanto ao mecanismo relacionado às respostas destes estímulos.

Neste contexto, as manganitas $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ são estudadas aqui empregando-se diferentes magnitudes de corrente elétrica de excitação (I). Além disso, foram investigados os comportamentos de relaxação da resistividade elétrica $\rho(t)$ em varias temperaturas, abaixo e acima da temperatura de transição metal-isolante. Para um melhor entendimento dos resultados experimentais obtidos nestes sistemas e os possíveis mecanismos relacionados com os fenômenos observados em medidas de transporte elétrico $\rho(T,I)$, de magnetização $M(T,I)$ e de relaxação da resistividade elétrica $\rho(t)$, alguns pontos de interesse são apresentados a seguir.

1.2- Revisão bibliográfica

Para fundamentar o estudo das manganitas e em particular do sistema $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,07$), neste capítulo são consideradas algumas características fundamentais no estudo das propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas das manganitas. No capítulo 2 serão abordados os métodos usados na síntese dos compostos citados acima e as técnicas empregadas na caracterização dos mesmos. Os resultados experimentais obtidos são apresentados no capítulo 3 juntamente com suas análises e

discussões. Por último, no capítulo 4, é apresentada a conclusão geral deste trabalho.

1.2.1- Estrutura cristalina

A maioria dos compostos com fórmula geral ABO_3 cristaliza-se na estrutura conhecida como perovskita. Exemplos são as manganitas $LnMnO_3$, os titanatos $CaTiO_3$, os zirconatos $SrZrO_3$ entre vários outros [34,35]. Uma estrutura perovskita cúbica ideal do tipo $LnMnO_3$ é ilustrada na Figura 1.2 1 (à esquerda), onde um íon metálico de raio iônico grande, Ln , forma uma rede cúbica simples com 6 íons de oxigênio no centro das faces laterais do cubo, gerando um octaedro MnO_6 com um íon metálico de raio iônico pequeno, Mn , no centro [2]. A figura à direita mostra uma outra perspectiva desta mesma estrutura perovskita. A estrutura perovskita ocasionalmente apresenta distorções da estrutura cúbica. Uma das possíveis origens destas distorções da rede é devido à deformação do octaedro MnO_6 proveniente do efeito Jahn-Teller (JT) [9]. Outra fonte de distorções é a mistura de íons de tamanhos iônicos diferentes, o que eletronicamente induz deformações com vários tipos de distorções na rede [2,3,6,8]. Por outro lado, a mistura de íons é um dos fatores que permite o controle de vários dos fenômenos encontrados nestes compostos. Alguns destes novos e intrigantes fenômenos como fases exibindo ordens de longo alcance, incluindo FM e ordenamento de carga CO, ocorrem quando o sítio Ln é parcialmente ocupado por dois átomos diferentes: uma terra-rara e um metal alcalino-terroso [2,6,10,36]. Este tipo de substituição parcial, devido à neutralidade de carga, resulta no seguinte composto estequiométrico final $(Ln^{3+}_{1-x}T^{2+}_x)(Mn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_x)O^{2-}_3$, onde a substituição de x íons de Ln^{3+} por x de íons divalente T^{2+} implica na ocorrência de x íons Mn^{4+} . Sendo assim, coexistirão no material e alternando-se na estrutura cristalina os íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} [1]. Neste contexto, é possível fazer três suposições quanto à substituição química do *íon trivalente* \rightarrow *íon divalente*: (1) a ocorrência de distorções cristalográficas, devido a mudanças no raio iônico médio Ln da estrutura perovskita; (2) alterações na densidade de portadores

de carga, ou seja, na razão de pares Mn^{3+}/Mn^{4+} ; e (3) aumento de desordem na rede cristalina.

As distorções na rede da perovskita $LnMnO_3$ podem ser avaliadas pelo fator de tolerância t de Goldschmidt [2,34] definido como:

$$t = \frac{r_{Ln} + r_o}{(2)^{1/2}(r_{Mn} + r_o)}, \quad (1.2-1)$$

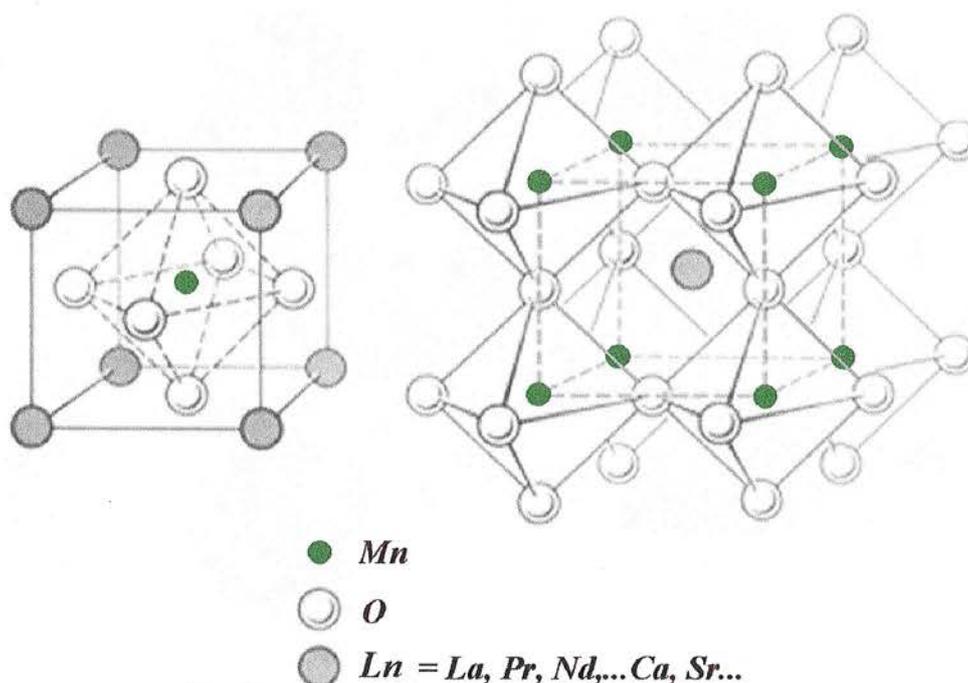


Figura 1.2 1. Duas perspectivas de uma estrutura cristalina do tipo perovskita - $LnMnO$. A esquerda, o sítio-Ln está localizado nos vértices da cela unitária cúbica e os oxigênios, formando um octaedro envolvendo o íon de Mn. A figura à direita mostra o sítio Ln no centro do cubo formado por íons de Mn (figura extraída da Ref. 3).

onde r_{Ln} é o raio iônico médio do lantanídeo e do íon divalente, r_o é o raio iônico do O^{2-} , e r_{Mn} é o raio iônico médio do Mn^{3+} e Mn^{4+} (0,59 Å) [5]. O fator de tolerância t compara a separação dos átomos de Mn–O com a separação entre o oxigênio e o sítio ocupado Ln. Quando $t = 1$ a estrutura perovskita consiste de um cubo perfeito em que o ângulo de ligação θ (entre os íons vizinhos de Mn^{+3} e Mn^{+4} incluindo o oxigênio (Mn–O–Mn)) é de 180° , como

mostrado na Figura 1.2 2. Qualquer desvio neste ângulo implica em distorções na rede cristalina. Para os valores $0,96 < t < 1$ a estrutura apresenta simetria romboédrica e, para $t < 0,96$, apresenta simetria ortorrômbica [2,3,6,8]. Estudos realizados variando-se o raio iônico médio do sítio Ln indicaram que o parâmetro relevante na determinação da temperatura de transição ferromagnética T_C não é a distância entre os íons de manganês, mas o ângulo de ligação Mn–O–Mn, como ilustrado na Figura 1.2 2. Este pode ser caracterizado pelo fator de tolerância t .

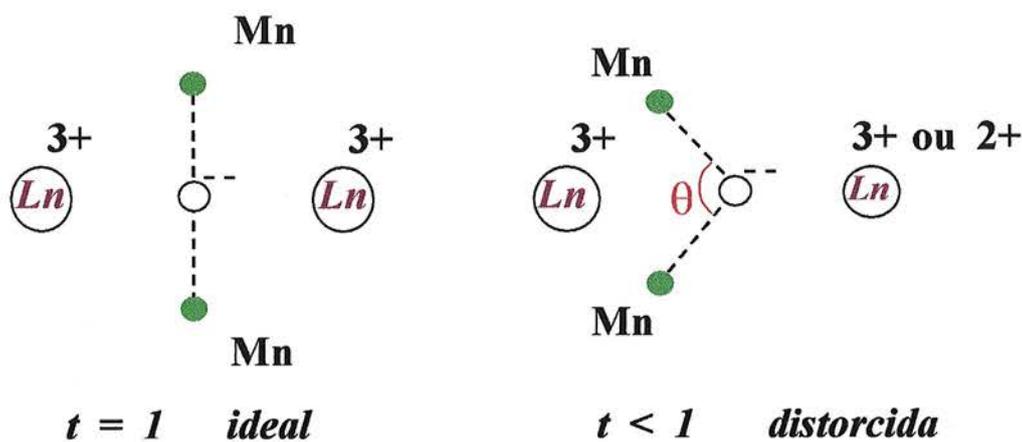


Figura 1.2 2. Esquema representando uma estrutura cúbica ideal, fator de tolerância 1, e uma estrutura cúbica distorcida devido a variação do raio iônico médio do sítio Ln [3].

É importante salientar que as manganitas também apresentam distorções devidas à interação do tipo elétron-fônon, além de distorções devidas a efeitos elásticos que se manifestam, por exemplo, em medidas da relaxação da resistividade elétrica. Outra característica importante da estrutura perovskita, e relacionada com alterações na estrutura cristalina, é o controle de dopagem de portadores. Isto ocorre pois a estrutura é muito rígida a uma modificação química no sítio Ln. Por exemplo, no $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ a solução sólida é completa, ou seja, x pode variar de 0 até 1. No entanto, se o alcalino-terroso for o Sr, x pode assumir valor máximo $\sim 0,7$ sob condições normais de síntese. Em caso de síntese sob altas pressões, o limite de solubilidade pode chegar a 1 [8].

A presença simultânea de íons Mn^{3+} e Mn^{4+} é responsável pelo estabelecimento de várias fases ordenadas nesses materiais como, por exemplo, FM, CO e AF do tipo-CE. Sendo assim, é necessário entender melhor as estruturas eletrônicas destes íons. Neste sentido, algumas discussões relevantes acerca desse ponto são descritas abaixo.

1.2.2- *Características eletrônicas do íon Mn*

Um elétron em um sólido, ligado ou quase localizado em uma posição atômica específica tem três atributos: carga, spin e momento orbital. O orbital representa a forma da densidade eletrônica no sólido. Em temperaturas ditas altas, os graus de liberdade de carga, spin e orbital estão aleatoriamente não acoplados. Com o decréscimo de T, nos óxidos de metais de transição e devido à ocorrência de uma forma anisotrópica dos orbitais dos elétrons 3d, a interação de Coulomb entre os elétrons (forte efeito de correlação eletrônica) é fundamental para o entendimento das transições de fase do tipo metal-isolante e outras propriedades como supercondutividade em altas temperaturas críticas e o efeito de magnetorresistência colossal. Estes fenômenos, em geral, são associados ao grau de liberdade orbital e às transições de ordem/desordem através de um acoplamento dinâmico do orbital com a carga, o spin e a rede cristalina [29].

Sendo assim, no caso do metal de transição manganês, o íon de Mn^{2+} apresenta uma configuração estável de energia com os 5 orbitais d ($3d^5$) semi-preenchidos e degenerados, resultando em uma densidade eletrônica de simetria esférica, como indica a Figura 1.2 3 (a). Por outro lado, o íon de Mn nas manganitas é cercado por seis íons de oxigênio O^{2-} ($2p^6$), formando um octaedro MnO_6 . Deste modo, os orbitais 3d do sítio de Mn, que pode estar nos estados de valências +3 ou +4, estão sujeitos a efeitos do campo cristalino eletrostático deste octaedro. Devido a esta perturbação, os orbitais do sistema são separados em dois níveis de energia também degenerados: um estado tripleto (t_{2g}), que pode acomodar três elétrons de energia mais baixa, e um estado dubleto (e_g), que pode acomodar dois elétrons com energia maior. O

Mn^{3+} apresenta configuração eletrônica $3d^4$, 4 elétrons no orbital d, sendo representado por $t_{2g}^3 e_g^1$ [2,3,29]. Na média, três spins se encontram no orbital t_{2g} e um spin no orbital e_g , enquanto que o Mn^{4+} ($3d^3$) apresenta 3 elétrons no orbital d e um buraco (“hole doping”), sendo representado por $t_{2g}^3 e_g^0$. De acordo com a regra de Hund, S é máximo se todos os spins forem orientados paralelamente tal que $S = 2$ (Mn^{3+}) e $S = 3/2$ (Mn^{4+}). A Figura 1.2 3 (b) exibe esta configuração para os dois íons de Mn com suas respectivas valências. Além disso, de acordo com o teorema de Jahn-Teller JT, essa configuração de simetria octaédrica ao redor do íon Mn^{3+} não é estável [9]. A estabilidade é obtida via rotação e distorção interna do octaedro formado pelos oxigênios devido às tensões elásticas que ocorrem na estrutura entre as ligações Mn–O.

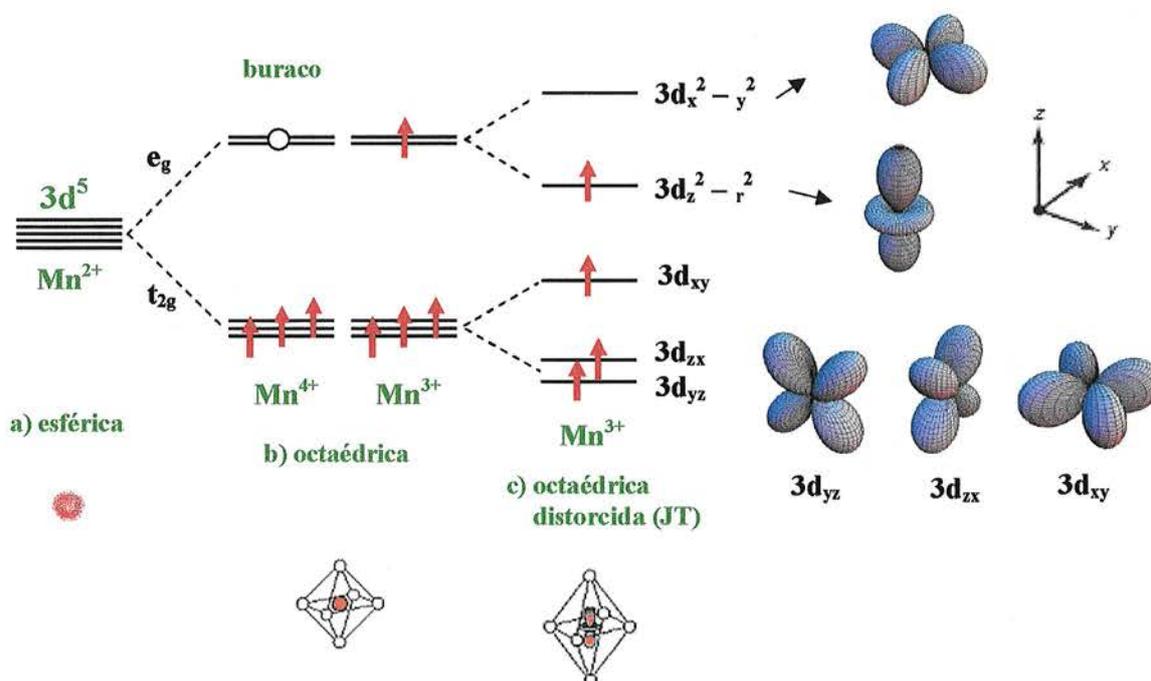


Figura 1.2 3. Diagrama ilustrativo dos níveis de energia eletrônica dos íons de Mn^{4+} e Mn^{3+} : (a) os níveis são degenerados no caso do íon livre (simetria esférica); (b) os íons Mn^{4+} e Mn^{3+} sujeitos a um campo cristalino com simetria octaédrica, levando a uma dupla degenerescência do nível e_g e tripla do nível t_{2g} ; (c) O Mn^{3+} apresenta o efeito Jahn-Teller, que é evidenciado através da separação dos níveis de energia e_g e conseqüentemente distorção local da rede cristalina ocorrendo no octaedro $Mn^{3+}O_6$ (adaptado das Refs. 2 e 29).

A distorção de JT não ocorre independentemente em cada sítio de Mn^{3+} , sendo observado um efeito JT cooperativo. A Figura 1.2 3 (c) também ilustra o

efeito JT ocorrendo no Mn^{3+} , que é evidenciado através da separação dos níveis de energia e_g . Como os octaedros são todos conectados entre si, é intuitivamente claro que esta distorção é coletiva. Ao lado são mostradas as formas geométricas das funções de onda dos orbitais na forma de densidades eletrônicas. Indiferente ao efeito JT, os níveis de energia do Mn^{4+} permanecem imutáveis perante a presença desta distorção.

Nos compostos não dopados, baseados em Mn^{3+} como o $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{-2}$, os elétrons t_{2g}^3 são localizados pelo efeito JT do campo cristalino. Resultados experimentais revelam que neste sistema a distorção JT é observada ocorrer abaixo de $T_{JT} \approx 780 \text{ K}$ [37]. Além disso, o princípio de exclusão de Pauli restringe a um único elétron de cada spin nas regiões de superposição das funções de ondas dos orbitais $3d_z^2$ ($3d_{z^2-r^2}$) dos íons vizinhos de Mn^{3+} ($3d_z^2 - 2p_z - 3d_z^2$), incluindo o oxigênio dos vértices dos octaedros. Assim, somente o acoplamento antiparalelo de spins é permitido nos extremos das ligações Mn–O–Mn, localizando também os elétrons do nível e_g . Esse tipo de configuração resulta em uma ordem AF de longo alcance dos momentos magnéticos de spin (ordenamento orbital antiferromagnético), acoplamento este chamado de supertroca “super-exchange” (SE), levando o material a um comportamento isolante, ou seja, um isolante de Mott. Esta transição do tipo AF é observada experimentalmente em $T_N \approx 140 \text{ K}$ para o LaMnO_3 . Por razões de simetria não ocorre uma superposição entre os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $2p_z$. Sendo assim, quando o estado $3d_{x^2-y^2}$ é ocupado a transferência eletrônica dos elétrons e_g não é observada [29].

Entretanto, os elétrons e_g podem ganhar mobilidade e desempenhar papel importante na condutividade elétrica quando buracos (Mn^{4+}) são introduzidos nos níveis e_g do material. Neste contexto, um exemplo desta transição pode ser dado pelo sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. A transição do composto LaMnO_3 isolante para o estado condutor é obtida por meio de uma substituição química parcial, $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, (raios iônicos de 1,36 Å e 1,34 Å, respectivamente), resultando em uma mudança na valência do íon de manganês: $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. O íon de Mn com valência +4 perde seu elétron e_g

para o sistema, implicando no aparecimento de um buraco, como mostrado na Figura 1.2 3 (b).

O resultado desta substituição é bem conhecido na literatura sendo geralmente apresentado na forma de um diagrama de fases eletrônicas e magnéticas, como pode ser visto na Figura 1.2 4. Os dois compostos extremos, $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{-2}$ ($x = 0$) e $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{-2}$ ($x = 1$) são ambos isolantes, assim como os compostos resultantes formados nas vizinhanças de $x = 0$ ou 1 *com baixa concentração de buracos ou portadores, respectivamente*. Uma interpretação física simples sugere que cada buraco ou portador de carga distribuído aleatoriamente pela rede continua sendo localizado na cela unitária devido ao efeito do campo cristalino. No entanto, aumentando-se a concentração de buracos a partir de $x \approx 0,18$, e com o decréscimo de T, ocorre uma transição do estado paramagnético isolante (PAI) para o estado FM na temperatura de Curie $T_C \approx 180$ K. Além disso, aumentando-se x , ou a concentração de Mn^{4+} , a fase FM cresce continuamente, sendo otimizada para $x = 3/8$ ($\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$) onde o sistema é FM abaixo de $T_C \approx 270$ K [3]. Com a presença simultânea dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} ocorre um acoplamento FM nos extremos da ligação $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ ou das funções de onda ($3d_{eg}^1-2p_z-3d_{eg}^0$). Neste caso, os elétrons outrora localizados no nível e_g passam a ter um caráter itinerante abaixo da temperatura de ordenamento FM. Esse acoplamento FM entre átomos de valências diferentes é descrito por uma teoria denominada de interação de dupla troca ou DE, que será descrita a seguir.

Continuando o aumento da substituição de La^{3+} por Ca^{2+} , em $x \approx 0,5$ (ou $4/8$) ocorre uma brusca mudança no estado fundamental de FM para AF e uma marcante assimetria em relação à densidade de buracos. Nesta região de $x \approx 0,5$ a razão de pares $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 1$ é a que otimiza o estado CO-isolante e o mesmo é preservado com o aumento da concentração de Mn^{4+} até $x \sim 0,88$ (razão de pares $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 1:7$). Ainda nesta região ($0,5 < x < 0,88$) é prevista, com o decréscimo de T, uma transição do tipo AF na temperatura de Néel T_N . Notadamente esta região de $x \approx 0,5$ também é acompanhada de um ordenamento orbital OO [38], resultando aqui em um novo grau de liberdade para o spin e a carga, levando a esta complexa quebra na simetria. A

concentração de $(1-x)$ íons de Mn^{3+} alternando-se com x íons de Mn^{4+} na rede cristalina favorece uma periodicidade da mesma, refletindo-se em uma bem definida característica de comensurabilidade da concentração dos portadores de carga descrita por $x = N/8$ ($N = 1, 3, 4, 5$ e 7), como evidenciado no diagrama de fases.

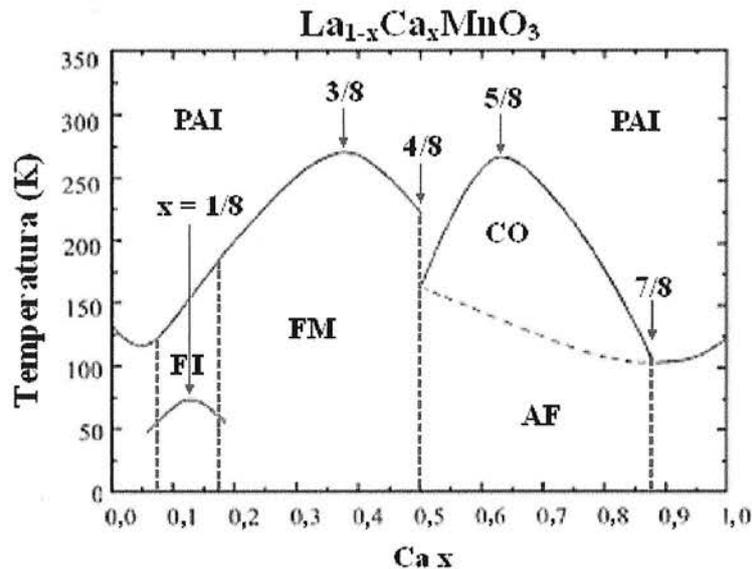


Figura 1.2 4. Diagrama de fases dos compostos de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ obtido através de medidas de resistividade elétrica e suscetibilidade magnética. As siglas presentes são definidas como: FM ferromagnético metálico, FI ferromagnético isolante, PAI paramagnético isolante, AF antiferromagnético, e CO ordenamento de carga (adaptado da Ref. 2).

Através de técnicas de microscopia eletrônica foi observado que o estado isolante CO/OO induz na rede cristalina estruturas do tipo tiras “stripes” nos compostos com $x > 0,5$ como no $La_{0,33}Ca_{0,67}MnO_3$ ($x = 2/3$) e no $La_{0,25}Ca_{0,75}MnO_3$ ($x = 3/4$) [40]. Estas “stripes” são formadas na fase isolante quando a distribuição dos íons de valências diferentes se torna anisotrópica. Para finalizar esta rápida análise deste diagrama de fases, conclui-se que uma região onde existe uma forte tendência a uma coexistência de fases ou de estados ordenados (FM-metálicos e CO/OO-isolantes) e, portanto, de potencial competição entre as mesmas, é aquela ao redor de $x = 0,5$. Baseado nestas

possibilidades foi escolhido o sistema $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ como objeto de estudo neste trabalho [30].

Um dos fatores que definem a ordem magnética de longo alcance nas manganitas dopadas é a competição entre as interações de supertroca (isolante) e DE (metálica). Os elétrons t_{2g} são localizados pelo efeito Jahn-Teller do MnO_6 e por um forte efeito de correlação eletrônica apresentando um spin local $S = 3/2$. No entanto, é o caráter itinerante/localizado dos elétrons e_g que define o comportamento FM ou AF do sistema. Abaixo é discutida a interação de dupla troca que é um excelente ponto de partida para o entendimento destas manganitas.

1.2.3- Teoria da dupla troca

O conceito do mecanismo da teoria de dupla troca DE foi introduzido por Zener (1951), logo depois da descoberta das manganitas [14]. Nos sólidos, o arranjo periódico dos íons resulta em dois aspectos importantes: interações magnéticas, isto é, interações de troca entre os spins e a possibilidade da formação de uma banda de condução metálica dos elétrons.

As propriedades magnéticas das manganitas são governadas pelas interações de troca entre spins dos sítios do Mn. Essas interações são relativamente fortes entre os dois spins de Mn separados por um íon oxigênio e são controladas pela superposição dos orbitais d do Mn e orbitais p do oxigênio. As correspondentes interações de supertroca (“super-exchange”) dependem da configuração orbital que segue as leis de Goodenough-Kanamori. Geralmente, as interações de $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ são AF, enquanto que as do tipo $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ podem ser AF ou FM [13]. Apesar de muitos autores já concluírem que a interação da DE não seja suficiente para explicar todos os resultados da literatura, essa teoria é a base para o entendimento das propriedades físicas desses materiais.

Zener verificou que a substituição parcial do Ln^{3+} por Ca^{2+} na série do composto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ implica na criação de pares Mn^{3+} e Mn^{4+} e,

conseqüentemente, de portadores livres no sistema. Isto permite que um elétron, antes localizado em um íon Mn^{3+} seja transferido (“hopping”) para a posição do íon vizinho Mn^{4+} . Este “hopping”, também corresponde ao buraco movendo-se na direção oposta. O fenômeno recebe o nome de dupla troca devido à transferência simultânea de elétrons, ou seja, a dupla troca ocorre via transferência de um elétron e_g do Mn^{3+} para o orbital p_z do íon de O^{2-} simultaneamente com a transferência de um elétron deste íon O^{2-} para o orbital vazio (buraco) e_g do Mn^{4+} . A Figura 1.2 5 mostra esquematicamente como a teoria da DE induz o aparecimento do estado FM-metálico e no efeito de magnetorresistência próximo da temperatura de Curie T_C nos compostos dopados. Em baixas T ($T < T_C$), a forte interação de Hund acopla os spins dos elétrons t_{2g} (localizados) dos íons de Mn ($S = 3/2$) com o spin do elétron e_g ($s = 1/2$) resultando em um ganho de energia cinética deste (delocalização do elétron e_g), isto é, o elétron passa ter um caráter itinerante, resultando em um *aumento da condutividade elétrica*, como mostra a Figura 1.2 5 (a). Devido ao caráter itinerante, a função de onda do spin e_g é projetada na direção das funções de onda de cada spin t_{2g} , ocorrendo uma superposição das mesmas. As propriedades magnéticas também são influenciadas por este fenômeno. Caso a interação entre o spin do elétron itinerante e_g e do localizado t_{2g} dos íons de Mn seja paralela, uma magnetização espontânea ocorre no material e, *conseqüentemente, um acoplamento FM*, gerando um estado essencialmente condutor [6,9,14]. De fato, a ocorrência de ferromagnetismo FM devido a DE também depende do número de portadores de carga e do grau de superposição das funções de ondas dos spins, governada por distorções na rede. Neste caso, se os spins dos íons de Mn forem antiparalelos, ou se o ângulo de ligação $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$ é desviado significativamente de π (como ilustrado na Figura 1.2 2), a transferência eletrônica é dificultada entre os sítios e a condutividade elétrica decresce. Este cenário simples descreve qualitativamente a origem do ferromagnetismo nas manganitas e demonstra uma dependência entre as propriedades de transporte (“hopping” de portadores) e o ordenamento FM [29].

Esta é a base da teoria DE, onde o aparecimento de ferromagnetismo é induzido por “hopping” dos elétrons via um íon de camada fechada O^{2-} . Posteriormente, Anderson, Hasegawa e outros generalizaram o mecanismo de DE [15,16]. Nesse contexto, os elétrons e_g de condução são tratados quanticamente, enquanto os elétrons t_{2g} são localizados e considerados classicamente. O resultado fundamental da teoria de dupla troca é representado pela integral de transferência efetiva, que mede a probabilidade (t_p) do elétron e_g ser transferido do íon Mn^{3+} para o Mn^{4+} vizinho, no caso de forte acoplamento Hund:

$$t_{ij} = t_0 \cos(\theta_{ij}/2) \quad (1.2-2)$$

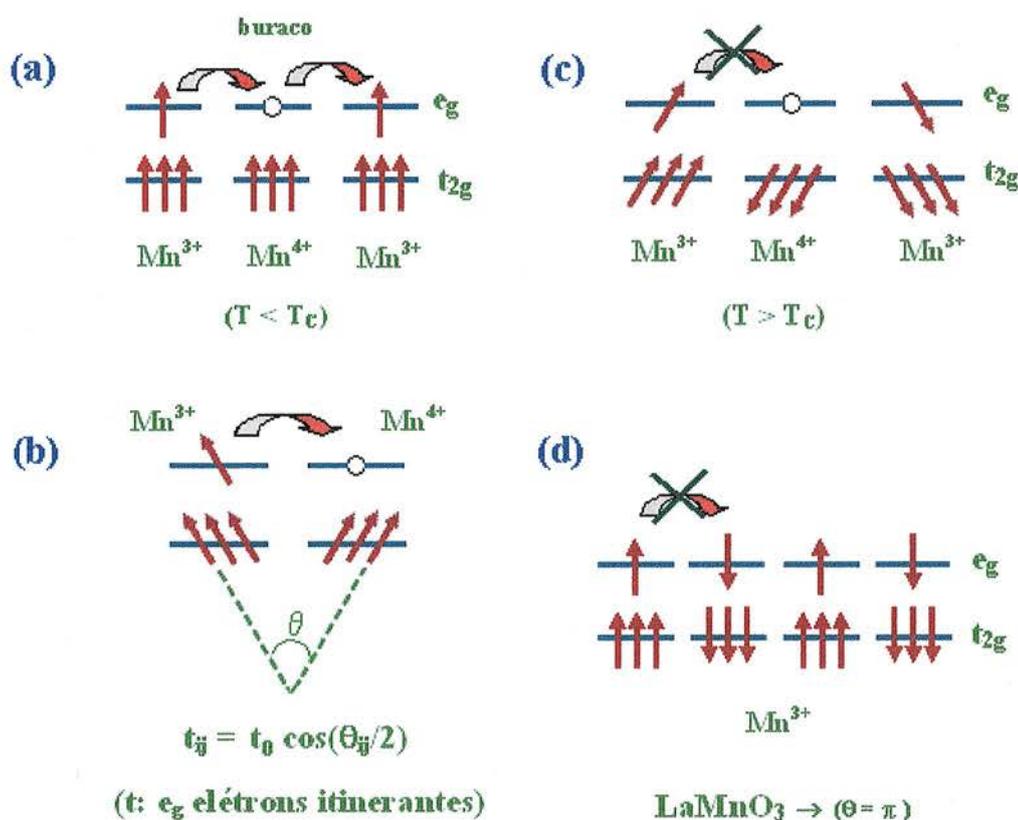


Figura 1.2 5. Esquema da interação de “Double Exchange”. (a) Ordenamento paralelo dos spins para $T < T_c$, resultando na interação forte de DE. (b) Conceito de DE – a amplitude de transferência dos elétrons e_g como função do alinhamento dos spins. (c) Configuração aleatória em $T \sim T_c$, resultando em interação fraca da DE. (d) Composto não dopado $LaMnO_3$ com ordenamento AF.

onde t_0 é a integral de transferência normal, sem espalhamento de spins, que depende da função de onda espacial. O termo $\cos(\theta_{ij}/2)$ é devido a função de onda do spin e θ_{ij} o ângulo entre as direções de dois spins t_{2g} , como pode ser visto na Figura 1.2 5 (b). O processo de transferência resulta na quebra da degenerescência das configurações $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ e $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$ levando-os a dois níveis de energia $E = \pm t_0 \cos(\theta_{ij}/2)$ [2,3,6,15,34]. Observa-se que a dependência angular no mecanismo da DE é $\cos(\theta/2)$, diferente da interação de supertroca usual que é proporcional a $\cos(\theta)$. Essa diferença na dependência angular, em conjunto com a competição entre FM da DE com AF de supertroca, resulta no complexo diagrama de fases magnéticas dessas manganitas como função, por exemplo, do nível de dopagem x (ver Figura 1.2 4). A versão estritamente quântica desse processo foi descrita por Kubo e Ohata em 1972 [13].

Através da criação dos sítios de buracos, o elétron e_g pode migrar dependendo da configuração relativa local dos spins. A ocorrência do estado FM metálico é estabilizada pela maximização da energia cinética de condução dos elétrons ($\theta_{ij} = 0$), ou seja, de spins t_{2g} paralelos. Quando a temperatura é levada próxima ou acima da temperatura de transição ferromagnética T_C , a configuração de spins é dinamicamente desordenada como mostrado na Figura 1.2 5 (c). Como a interação efetiva de transferência “hopping” (Eq. 1.2 2) também é dominada pela desordem, esta é reduzida na média. Isto pode levar a um aumento da resistividade elétrica nas proximidades de T_C . Por outro lado, um grande efeito de magnetorresistência MR pode ser esperado próximo de T_C , desde que os spins locais sejam facilmente alinhados pela aplicação de um campo magnético H , o que reduziria uma interação aleatória de “hopping” dos elétrons e_g . Esta é uma explicação intuitiva do efeito da MR (ver pág. 3) observada nas manganitas, próximo de T_C , em termos do modelo de DE [12,13]. O acoplamento de supertroca do tipo AF é realizado, por exemplo, no composto não dopado $LaMnO_3$ ($\theta = \pi$) como mostra a Figura 1.2 5 (d).

Embora cálculos recentes mostrem que a interação DE por si só não pode explicar o efeito de MR observado experimentalmente, essa teoria é a base para o entendimento de algumas das propriedades físicas desses materiais

[41]. O modelo da DE descrito aqui, baseado em um orbital, estabelece que a concentração de portadores de carga que maximiza T_C é $x \approx 0,5$. No entanto, como visto no diagrama de fases (Figura 1.2 4 (pág. 15)) esta ocorre para $x \approx 3/8$ e neste mesmo valor também para o composto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [10,18]. Diversos trabalhos indicam que outros fatores além da DE são necessários para interpretar aspectos importantes como a MR observada experimentalmente nestes materiais. Por exemplo, a interação elétron-rede mediante o efeito JT, a interação de supertroca entre spins locais, a interação de troca intersítios entre orbitais e_g (tendência ao ordenamento orbital) intra-sítio e intersítio e a interação de Coulomb entre elétrons e_g também são relevantes. Baseado no descrito, é possível concluir que o efeito de MR não é ainda completamente descrito por nenhuma teoria [41,42].

1.2.4- *Ordenamento de carga, spin e orbital*

As propriedades dos óxidos de manganês são fundamentalmente devida à competição entre três graus de liberdade do sistema: a carga, o spin e a rede, incluindo o ordenamento orbital. No entanto, a distorção cooperativa do efeito JT acopla estes graus de liberdade com a rede cristalina, resultando em uma forte correlação entre as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas nestes sistemas [43]. Para a formação do estado de ordenamento de carga CO dois parâmetros, a princípio, são imperativos: (1) raio iônico médio do sítio-Ln da estrutura cristalina; e (2) número de portadores de carga, isto é, a razão de pares $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [2,3]. Embora o estado de ordenamento de carga CO-isolante tenha sido previsto em 1950 por Goodenough [10], os parâmetros que controlam a sua estabilidade via concentração de buracos (Mn^{4+}), induzindo uma fase FM, é algo recente [3,18,29,36].

O ordenamento de carga CO é um fenômeno observado nos sólidos quando íons de diferentes cargas ocupam sítios específicos da rede cristalina e de forma alternada. No caso das manganitas ele é ainda mais interessante porque envolve vários aspectos destes materiais como localização de carga, distorção estrutural, ordenamento orbital OO e interações magnéticas. O

fenômeno possui uma representação simples no espaço real, com os portadores de carga segregados (ordenados) formando uma rede, como resultado de uma predominância da interação repulsiva de Coulomb sobre a energia cinética destes portadores devido a “Double Exchange” ou interação ferromagnética, como mostrado na Figura 1.2 6 (a). De maneira geral, o ordenamento de carga ocorre quando *cátions menores que os do sítio-Ln* da estrutura perovskita (ver Figura 1.2 1 e Figura 1.2 2 (págs. 10 e 11, respectivamente)) são introduzidos na estrutura cristalina [4,18]. A formação de uma banda de energia W de condução metálica dos portadores de carga nas manganitas pode ser controlada através da variação do ângulo de ligação entre os íons vizinhos $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$, alterando-se o raio iônico médio do sítio do Ln na estrutura perovskita. Valores grandes da banda W favorecem uma forte interação de DE dos orbitais ($3d_{e_g}^1-2p_z-3d_{e_g}^0$) e, conseqüentemente, o estado FM. Se a largura da banda é estreitada, como ocorre quando o ângulo de ligação $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ é desviado significativamente de 180° , a energia cinética dos elétrons e_g decresce. Na prática isto pode ser feito substituindo-se a terra-rara ou o cátion divalente. Note que uma substituição como a de Ca^{2+} por Sr^{2+} não altera a razão de pares $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Por outro lado, o raio iônico médio do íon Sr^{2+} (1,44 Å) é muito maior do que o do Ca^{2+} (1,34 Å) [5]. De fato, o sistema $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ exhibe um estado CO abaixo de $T_{\text{CO}} \approx 230$ K [44], enquanto o sistema $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ é FM metálico para $T < 280$ K [36]. Sendo assim, abaixo de uma temperatura característica T_{CO} , como conseqüência de uma distorção na rede cristalina, isto é, um decréscimo no grau de superposição das funções de ondas dos orbitais $3d_z^2$, ocorre um decréscimo na energia cinética dos elétrons e_g do Mn^{3+} . Isto resulta em um desequilíbrio das energias envolvidas, sendo a cinética dos elétrons bloqueada pela de repulsão Coulombiana (“super-exchange”) implicando em um estado localizado (isolante). Uma diferença fundamental entre este isolante e um isolante convencional da teoria de bandas é que neste caso os graus de liberdade internos do spin e de orbital são preservados [29]. Também de forma simples, o fenômeno de CO pode ser entendido como conseqüência de uma redução na integral de transferência t_p (Eq. 1.2-2). A perda de energia cinética dos elétrons e_g é revertida na formação de duas

subredes pseudocúbicas dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} que se interpenetram, como ilustrado na Figura 1.2 6 (b).

A repulsão entre as cargas é otimizada por esta configuração alternada dos íons de Mn, impedindo a transferência de carga e resultando no estado CO. Uma estabilidade maior deste estado de localização é obtida quando a concentração de portadores de carga é comensurável (C) com a periodicidade do vetor da rede recíproca (\mathbf{a}_0). O estado CO é caracterizado estruturalmente por um vetor de onda de uma super-rede $\mathbf{q} = (1/2 - \epsilon)\mathbf{a}_0$, onde $\epsilon \neq 0$ define uma incomensurabilidade (IC), ou seja, um desvio entre a periodicidade do ordenamento de carga (super-rede) com a rede de Bravais no espaço recíproco. De fato, os sistemas que exibem um estado CO e ordenamento orbital OO podem apresentar uma transição estrutural de IC para C em valores definidos de T, que, em geral, é vinculada às transições de fases magnéticas e eletrônicas [25,27,32,33]. Sendo assim, torna-se importante a razão de pares Mn^{3+}/Mn^{4+} , diretamente relacionada a comensurabilidade da rede cristalina através da concentração x .

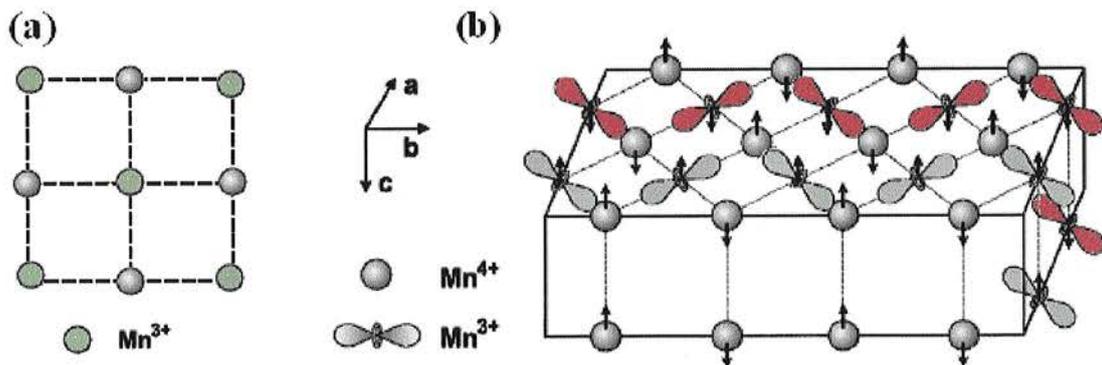


Figura 1.2 6. (a) Diagrama de um ordenamento de carga entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} (buraco) para um cristal com $x = 0,5$. (b) Diagrama complexo envolvendo a combinação de um ordenamento de carga, Mn^{4+} , dos orbitais $3d_{z^2}$ do íon Mn^{3+} e AF dos momentos magnéticos de spin do tipo-CE entre os íons de Mn.

O fenômeno de CO é especialmente favorecido quando esta razão de pares Mn^{3+}/Mn^{4+} é $1/8$, 1 e $3/4$, como descrito no diagrama de fases mostrado na Figura 1.2 4 [2,3,6,18]. Por outro lado, uma característica marcante do

estado CO é que ele pode ser facilmente enfraquecido se os portadores de carga tiverem acréscimo nas suas energias cinéticas.

Além da *substituição química* que vem sendo discutida ao longo deste texto, o estado CO também pode ser desestabilizado através da variação de um *parâmetro termodinâmico* ou se *perturbado via estímulos* como luz, campo elétrico e irradiações diversas [44,45,46,47,48]. A experiência obtida com o sistema $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,07$) revelou também que vibrações ou pequenos choques mecânicos em amostras destes compostos, durante as medidas de transporte elétrico por exemplo, resultaram em variações no comportamento elétrico, especialmente no composto com $x = 0,0$.

A Figura 1.2 6 (b) ilustra um ordenamento complexo envolvendo a carga, o orbital, e o spin quando $x \approx 1/2$. De acordo com a hipótese de Goodenough [10], associado ao fenômeno de CO na série $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ pode ocorrer também um ordenamento dos orbitais (OO) $3d_z^2$ (e_g) do Mn^{3+} com coerência de longo alcance. Muitos óxidos de metais de transição apresentam ordenamento orbital OO [39]. O principal pré-requisito para a ocorrência do ordenamento de orbital é a presença de um estado degenerado e_g , e parcialmente preenchido, como observado no íon Mn^{3+} . Outros exemplos típicos de óxidos de metais de transição que apresentam este ordenamento são Ni, Cu, Co e Cr. Esses íons apresentam um forte efeito de distorção Jahn-Teller JT devido ao fato que os orbitais em questão apontam diretamente no sentido do ligante e são hibridizados com os orbitais do ânion oxigênio (ver Figura 1.2 3). De acordo com a teoria de JT, tal estado (e_g) é inerentemente instável e, em baixas temperaturas, uma distorção da coordenação local quebra a degenerescência deste orbital levando a uma transição de fase conhecida como efeito JT cooperativo ou ordenamento de orbital OO [9]. A repulsão eletrostática entre os orbitais e_g é reduzida pelo acoplamento com os ânions ao longo do eixo z . O resultado disto é um ordenamento dos orbitais, uma forte anisotropia da rede e um ganho de energia elástica [9,29].

O ordenamento orbital resultante pode ser visto como um zig-zag entre os orbitais do Mn^{3+} ao longo do plano ab , como mostra a Figura 1.2 6 (b). Continuando o decréscimo de T , para $T < T_{\text{CO/OO}}$, também pode ocorrer um

ordenamento do tipo AF, em uma temperatura T_N , entre os spins dos momentos orbitais dos íons de Mn, resultando em um novo estado localizado de spins. De modo geral, para $x \approx 0,5$ a estrutura magnética resultante do ordenamento dos spins é do tipo-CE. Esta estrutura se forma a partir de duas subredes magnéticas AF e de um ordenamento de carga entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} . Nesta estrutura magnética do tipo-CE os spins ao longo dos zig-zags (eixo b) apresentam um ordenamento FM e, entre duas cadeias paralelas de zig-zags o acoplamento realizado é do tipo AF, como revela uma observação cuidadosa da Figura 1.2 6 (b). Ainda nesta figura pode ser visualizado, ao longo do eixo c , a ocorrência de um acoplamento AF entre os spins [18]. Neste sentido, acredita-se que existam pelo menos dois possíveis mecanismos que poderiam originar o ordenamento de orbitais: (1) ordenamento de spins do tipo-CE em T_N ; e/ou (2) ordenamento de carga, que é estabelecido abaixo de T_{OC} . Ambos estariam associados ao efeito JT cooperativo.

Os resultados encontrados na literatura evidenciam que, de maneira geral, estes estados ordenados FM, CO/OO e AF podem ocorrer simultaneamente nestes óxidos, gerando uma forte competição pelo estado fundamental. Por exemplo, ambos os efeitos, JT e de CO, favorecem o comportamento AF e isolante que compete com a DE, que favorece o estado FM e metálico. Por outro lado, a distorção cooperativa do tipo Jahn-Teller do MnO_6 acopla a rede cristalina com a carga, o orbital e o spin dos elétrons, resultando em propriedades fortemente correlacionadas. Estas competições e correlações fazem surgir nas manganitas uma rica variedade de fenômenos físicos.

Como apresentado na introdução deste trabalho, um estado fundamental não homogêneo composto de fases magnéticas e eletrônicas impera nestes compostos e tem grande aceitação por parte da comunidade científica. Uma vez que a separação de fases SF é compatível com a descrição de uma grande quantidade de resultados experimentais e consistente com previsões teóricas, esse parece ser um bom ponto de partida para o entendimento dessas manganitas. A próxima seção é dedicada a este tema.

1.2.5- *Separação de fases e percolação*

A mistura de diferentes valências em óxidos de metais de transição e outros compostos relacionados revela propriedades fascinantes, resultantes de uma forte correlação entre os graus de liberdade da carga, orbital, spin e rede. A mais intrigante é a existência de um estado de separação de fases SF e de diferentes tipos de ordenamentos envolvendo estes graus de liberdade. Os dois exemplos mais relevantes são as manganitas no regime de magnetorresistência MR e os cupratos com pequenas concentrações de buracos. A idéia básica que descreve o cenário da separação de fases SF, de fato, é resultante de uma combinação de modelos teóricos e resultados experimentais. A SF pode ser visualizada de modo simples, como uma segregação de diferentes fases microscópicas resultante da competição entre as interações de “double-exchange” que resulta no comportamento itinerante do portador com uma interação de “super-exchange” que por sua vez promove a localização deste portador em baixas T [21]. Sendo assim, duas fases espacialmente separadas com diferentes dinâmicas de spin coexistem: uma fase ferromagnética metálica e uma fase paramagnética/antiferromagnética isolante.

Recentemente estudos teóricos e experimentais evidenciaram que o estado fundamental das manganitas é intrinsecamente não homogêneo devido à presença de uma forte tendência à separação de fase e que a mesma tem duas origens: (1) separação de fases entre regiões com diferentes densidades eletrônicas, que resulta na coexistência de “clusters” em escala nanométrica; (2) separação de fases induzida por desordem, com características percolativas entre fases de igual densidade.

O primeiro trabalho experimental de impacto mostrando a separação de fase foi realizado usando essencialmente técnicas de difração de elétrons em $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ [20]. Os resultados obtidos mostraram claramente que o estado fundamental do sistema era composto de duas regiões diferentes com tamanhos micrométricos: uma do tipo CO-isolante e outra FM-metálica, em uma larga região de temperatura. Ainda, que o balanço e a competição entre estas duas regiões com propriedades elétricas distintas podiam ser

influenciados pela variação de parâmetros termodinâmicos como temperatura, campo magnético e pressão química, produzindo vários efeitos. Vários resultados de outros experimentos como ressonância magnética nuclear RMN [49], resultaram nas mesmas conclusões acima citadas. Ainda mais, resultados combinados de medidas de magnetização, transporte elétrico/térmico e de microscopia eletrônica [18,27,28,50,51] concordam que todas as propriedades de transporte são dominadas por uma condução percolativa através de regiões FM metálicas misturadas com regiões CO isolantes [21].

A primeira evidência teórica de separação de fases foi apresentada por Yunoki *et al.* [52]. Vários resultados inesperados foram observados neste trabalho. Em particular, quando a densidade de elétrons e_g , $\langle n \rangle = (1-x)$, foi calculada variando-se o potencial químico μ , observou-se que algumas densidades eletrônicas eram instáveis, ou seja, $\langle n \rangle$ variava de maneira descontínua para um valor especial de μ . A partir deste cálculo, e de outros, foi observado que as densidades eletrônicas instáveis o estado fundamental não era homogêneo, ou seja, era mais bem descrito através da coexistência de pelo menos duas fases ou “clusters” no sistema com diferentes densidades eletrônicas. Fenômenos que envolvem diferentes densidades eletrônicas podem ser associados a uma separação de fases, cuja origem pode estar nas diferentes densidades eletrônicas, mas também na desordem, como discutido abaixo [21].

Desordem, como já descrito, é um ingrediente fundamental no cenário de separação de fases SF. Resultados experimentais recentes mostraram a coexistência de “clusters” com dimensões micrométricas em $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ [20]. Ainda, revelaram também a presença intrínseca de não homogeneidade mesmo em monocristais. Uma possível explicação para estes resultados foi recentemente proposta por Moreo *et al.* [22,53], na qual uma desordem induzida ou separação de fases estrutural poderia ocorrer nesses compostos.

A idéia é baseada na influência da desordem sobre a transição de fase de primeira ordem do tipo metal-isolante (ou FM-AF), e que não existem estados intermediários, ou seja, o estado fundamental é formado por “clusters” FM ou AF dependendo dos parâmetros iniciais. O tipo de desordem levado em conta

por este grupo é baseado na influência dos diferentes raios iônicos de vários elementos que compõem as manganitas. Dependendo da vizinhança do sítio Ln, a ligação Mn–O–Mn pode ter ângulo de ligação igual a 180° ou pode ser distorcida com ângulo menor que o do caso ideal, como mostrado na Figura 1.2. Um caráter aleatório da distribuição do íon Ln leva a uma concomitante distribuição aleatória de “hopping” (t_p) (Eq. 1.2-2) e os acoplamentos aleatórios de Heisenberg J_{AF} , entre os spins localizados t_{2g} , também são influenciados pelo ângulo Mn–O–Mn.

Para estudar este efeito, Moreo *et al.* [22,24] utilizaram o modelo de um e dois-orbitais para as manganitas, incluindo uma pequena componente aleatória para o “hopping” t_p e J_{AF} [3,21]. Estas pequenas componentes não influenciam as fases FM ou AF em suas transições fundamentais. Entretanto, nas vizinhanças da transição de primeira ordem, estas aleatoriedades tanto no acoplamento magnético como na transferência de carga são muito importantes. De fato, os resultados dos cálculos numéricos e simulações de Monte Carlo MC mostram que a transição é contínua com “clusters” FM e AFM coexistindo em uma região próxima da transição FM-AFM. O tamanho destas regiões é regulado pelo comprimento da desordem: pequena desordem implica em grandes regiões FM e/ou AF. Ainda, observa-se que o maior efeito de MR ocorre na mesma região de temperatura onde a coexistência de fases é mais pronunciada.

Assim também é o estado fundamental das manganitas, intrinsecamente composto por fases diferentes, ou seja, heterogêneo, exibindo “clusters”, multidomínios, coexistência de fases AF e FM e em uma larga faixa de temperatura. O resultado disto é um balanço energético delicado entre estas fases, onde pequenas alterações na composição, ou perturbações como campo magnético, levam a grandes variações nas propriedades destes materiais. Um dos objetivos primários deste trabalho é estudar este balanço delicado através de uma pequena substituição química, de excitação da corrente elétrica e um processo dinâmico que parece evoluir para o equilíbrio.

Neste contexto, as manganitas estudadas aqui $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,07$) podem ser consideradas como protótipos para o estudo da SF. De

fato, para os compostos fracamente substituídos ($x < 0,02$) o estado isolante e antiferromagnético é predominante. A Figura 1.2 7 mostra curvas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ (eixo esquerdo) e de transporte elétrico $\rho(T)$ (eixo direito) de uma amostra policristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ($x = 0$). Sendo assim e com o decréscimo da temperatura, um aumento na taxa de crescimento da curva de $\rho(T)$, $(d\rho/dT)$ e uma redução na curva de $\chi(T)$ indicam o início de uma interação AF abaixo da temperatura de ordenamento de carga $T_{\text{CO}} \approx 250$ K, devido a localização dos portadores de carga. Também tem início nesta temperatura, de forma parcial, o ordenamento orbital OO. Continuando o decréscimo de T , ocorre o ordenamento AF dos momentos de spin (ordenamento do tipo-CE), que adquire ordem de longo alcance em $T_{\text{N}} \sim 170$ K. Em T_{N} o efeito da distorção de JT é ampliado, sendo o estado OO completamente estabelecido com os orbitais e_g dos íons Mn^{3+} formando um arranjo do tipo zig-zag [42]. Estas transições estão em excelente concordância com dados de difração de nêutrons obtidos nestes sistemas [25,42]. O comportamento isolante deste sistema é evidenciado pelo aumento sistemático no valor de $\rho(T)$ medido de mais de seis ordens de magnitude para um decréscimo de T de 300 K para ~ 80 K. Realizando as medidas para T crescendo observa-se a ocorrência de uma irreversibilidade térmica nas curvas de $\rho(T)$ e $\chi(T)$ abaixo de $T_{\text{CO}} \approx 250$ K, sugerindo uma inomogeneidade do estado CO.

As observações descritas acima não são apenas observadas em amostras de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$. De fato, outras manganitas revelam comportamento isolante resultante de um ordenamento de carga-orbital-spin. Acerca deste ponto, Raveau e colaboradores [30,31] encontraram que uma pequena substituição do íon de Mn por metais de transição como Co, Ni e Cr, além do Ru, tem grande influência sobre as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas dos composto $\text{Ln}_{0,5}\text{T}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$ e Ru) que apresentam o estado CO. Em particular, nos compostos $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ foi observado que uma substituição parcial de Mn^{3+} por Cr^{3+} ($> 3\%$) suprime em parte o estado de CO/OO – AF, induzindo uma transição do regime isolante para um estado metálico e FM em $T_{\text{C}} \sim T_{\text{MI}} \sim 150$ K. A supressão do

estado CO e conseqüente aparecimento de uma fase FM-metálica, com o decréscimo de T , é visto como um resultado direto desta acirrada competição entre as fases envolvidas [21,30]. Neste contexto, é possível fazer três *suposições* quanto a este tipo de substituição: (1) ocorrência de distorções cristalográficas, devido ao raio iônico do Cr^{3+} (0,62 Å) [5] ser ligeiramente menor do que o do Mn^{3+} (0,65 Å) e bem maior do que o do Mn^{4+} (0,53 Å); (2) alterações na densidade de portadores de carga, ou seja, a razão de pares $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ deve diminuir; e (3) aumento de desordem na rede. Para um melhor entendimento do efeito desta substituição $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ algumas características do íon Cr^{3+} são descritas a seguir.

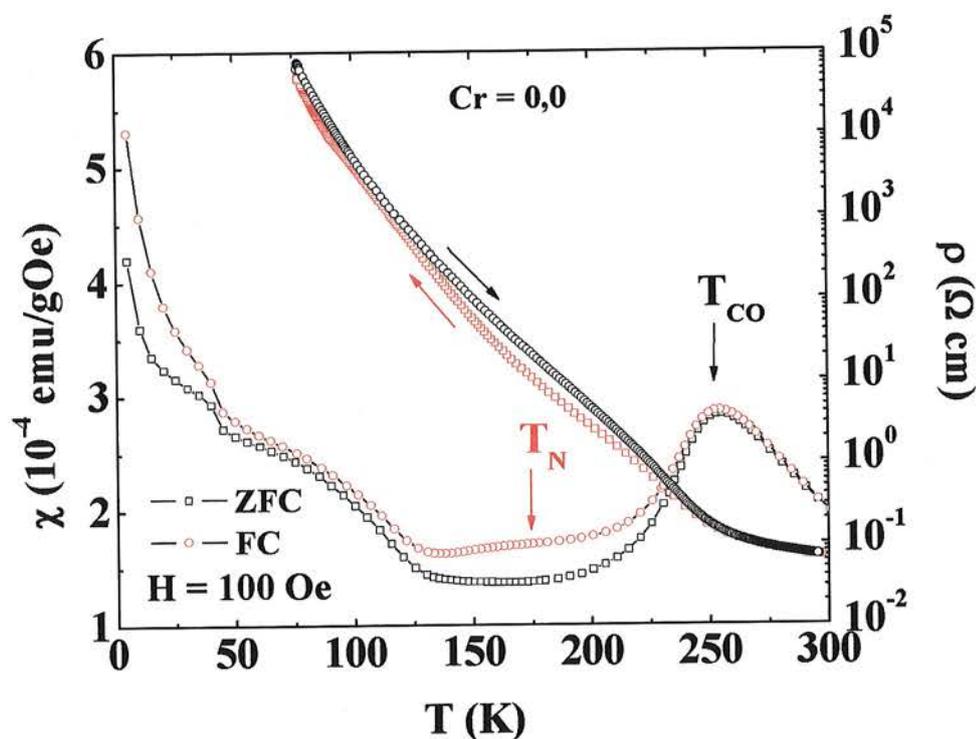


Figura 1.2 7. Dependência da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ (eixo esquerdo) e do transporte elétrico $\rho(T)$ (eixo direito) como função da temperatura para uma amostra policristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$.

O íon Cr^{3+} apresenta a configuração eletrônica $t_{2g}^3 e_g^0$, sendo posicionado na estrutura perovskita no centro de um octaedro CrO_6 . Portanto, a interação DE deveria ser possível entre os íons de Cr^{3+} e Mn^{3+} . Entretanto, o campo eletrostático do octaedro sobre os níveis de energia dos íons de Mn^{4+} e Cr^{3+}

induz uma localização destes na rede. Neste caso, a interação de supertroca entre o íon Cr^{3+} com todos os seus primeiros vizinhos, $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ e $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$, são do tipo AF, não contribuindo assim para o transporte de carga na rede cristalina.

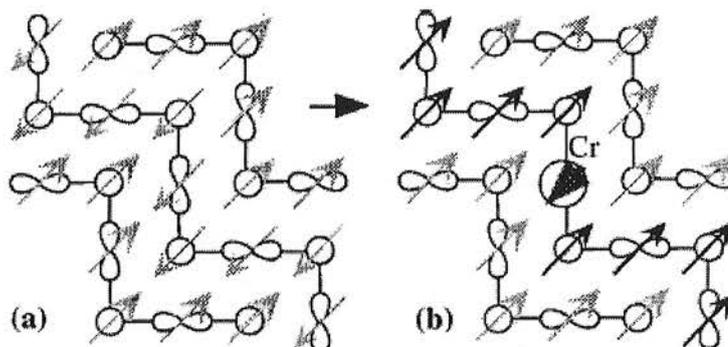


Figura 1.2 8. Criação de regiões FM na estrutura magnética do tipo CE por “doping” de Cr. (a) Estrutura magnética AF do tipo-CE. As setas escuras na figura (b) correspondem aos spins que foram invertidos dentro de uma mesma camada (zig-zag). Os círculos abertos correspondem aos sítios do Mn^{4+} enquanto os orbitais e_g marcam as posições dos sítios do Mn^{3+} . Extraída da Ref. 54.

No sentido de favorecer o entendimento de como este íon perturba o comportamento isolante e a ordem de longo alcance do estado CO no sistema $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, a Figura 1.2 8 (a) mostra uma estrutura magnética do tipo-CE em 2D. Esta estrutura consiste de cátions $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ acoplados FM ao longo das cadeias em zig-zag e por um acoplamento entre cadeias paralelas de zig-zags, do tipo AF. Neste caso, o íon Cr^{3+} que substitui o Mn^{3+} , aloja-se em uma destas cadeias em zig-zags, sem perturbar a orientação dos spins dos primeiros vizinhos nos zig-zags das cadeias laterais. Isto ocorre devido ao fato de que o spin do Cr^{3+} é oposto ao dos íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, como esquematizado na Figura 1.2 8 (b). Sendo assim, a orientação dos spins dos dois primeiros vizinhos (ambos Mn^{4+}) e no mesmo zig-zag deve ser invertida, para manter o estado AF na presença de Cr^{3+} . Finalmente, os spins de outros elementos $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, no mesmo zig-zag do Cr^{3+} , serão invertidos, para manter o estado FM que se forma em cada zig-zag, como mostram as setas escuras na Figura 1.2 8 (b). Sendo assim, para cada íon de Cr^{3+} introduzido na rede, os spins dos

Mn^{3+}/Mn^{4+} nas proximidades podem ser invertidos como em um “efeito dominó”, induzindo regiões do sistema com configuração FM. Naturalmente, ao longo do zig-zag a orientação original dos spins pode ser restaurada [54]. Deste modo, uma pequena concentração de Cr^{3+} produz um potencial aleatório na rede que, por sua vez, induz uma grande *desordem* na simetria de longo alcance dos estados CO/OO. Isso resulta na formação de “clusters”, regiões de coerência diminutas com características FM-metálicas (da ordem de 100 Å) [40].

Com o decréscimo de T, a fração volumétrica (FV) destes “clusters” tende a aumentar gradativamente, resultando em uma competição significativa entre as fases FM e AF. Finalmente, acima de uma dada FV de fase FM, ocorre uma conexão (*percolação*) entre estes “clusters” e a resistência elétrica do sistema decresce significativamente [55]. Em 3D o volume necessário para a percolação ocorrer é $\sim 16\%$ de fase FM [55]. Devido ao forte efeito de correlação eletrônica entre carga e spin, simultaneamente à transição metal-isolante (MI), uma transição do estado AF para o FM também ocorre. As aproximações que são levantadas para fundamentar o conceito de percolação implicam que o sistema deve ser intrinsecamente heterogêneo, como sugerido por Uehara *et al.* [20] e mostrado qualitativamente na Figura 1.1 2 (pág. 6). Aparentemente, a SF parece ser uma característica geral de sistemas fortemente correlacionados, como é o caso das manganitas. O conceito da SF como um fator importante no efeito de MR foi sugerido pioneiramente por Von Helmont em 1993 [19].

Como um exemplo típico desta transição percolativa e o efeito de MR negativa são mostrados na Figura 1.2 9, onde os resultados obtidos de resistividade elétrica $\rho(T,H)$ como função da temperatura e campo magnético para a amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,93}Cr_{0,07}O_3$ estão presentes. As curvas pretas foram obtidas durante o processo de resfriamento, enquanto as vermelhas foram obtidas durante o aquecimento, como indicam as setas na figura. A curva de $\rho(T)$ obtida a campo zero evidencia que, com o decréscimo de T, a resistividade elétrica $\rho(T)$ aumenta e ao redor de $T_{MI} \approx 140$ K ocorre uma transição percolativa do tipo MI, resultando em um decréscimo apreciável

da resistividade elétrica do sistema. A curva obtida no processo de aquecimento revela ainda a ocorrência de histerese térmica entre as curvas obtidas em um mesmo ciclo de T. Este fato é indicativo de que a transição MI seja de primeira ordem e que há coexistência de fases no intervalo térmico onde a histerese ocorre. A redução da magnitude de $\rho(T,H)$ como função do aumento de H aplicado, aliada ao deslocamento de T_{MI} para valores mais altos de T com o aumento de H, suportam a idéia de que H induz um aumento relativo da FV da fase FM em relação a FV da fase AF-CO nas vizinhanças de T_{MI} . Portanto, a percolação pode ocorrer em uma temperatura maior, como observado experimentalmente nas curvas onde $H \neq 0$.

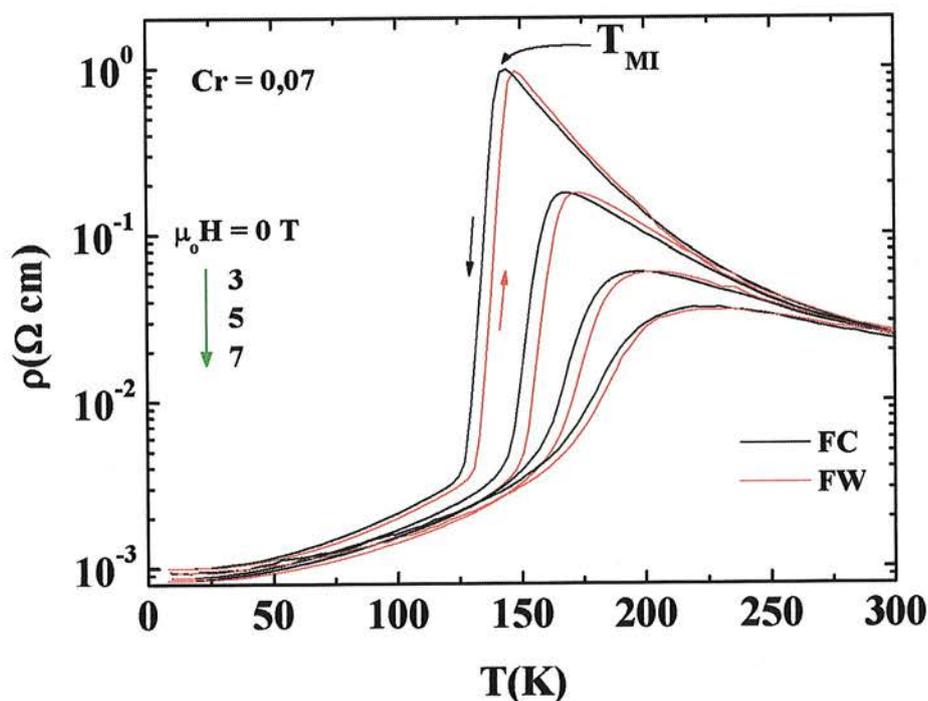


Figura 1.2 9. Dependência da resistividade elétrica como função da temperatura e campo magnético, $\mu_0 H = 0$; 3; 5 e 7 Tesla, para a amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,93}Cr_{0,07}O_3$.

No regime de coexistência de fases (FM-metálicas e CO-isolantes) ou no estado CO que ocorre no sistema $Nd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$, pequenas perturbações como desordem na rede cristalina e a aplicação de um parâmetro termodinâmico como T, H [56], e P [4] pode ter conseqüências drásticas, induzindo respostas gigantes do sistema. Um exemplo típico destes efeitos

dramáticos induzidos por H e P ocorre com o sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ que exhibe um estado CO heterogêneo, fortemente instável no intervalo de concentração de Mn^{4+} dado por $0,3 \leq x \leq 0,7$ [57].

Neste sentido, é mostrado na Figura 1.2 10 (a) a dependência da resistividade elétrica como função da temperatura e campo magnético $\rho(T,H)$ para uma amostra monocristalina de $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Na ausência de H aplicado, a $\rho(T)$ deste sistema revela um comportamento isolante e $\rho(T)$ cresce monotonicamente com o decréscimo de T, sendo este comportamento isolante preservado, quando T tende a zero. De fato, os compostos com $0,3 \leq x \leq 0,7$ são todos isolantes na ausência de H aplicado [56,57]. Além disso, com o decréscimo de T, a curva $\rho(T)$ do composto com $x = 0,3$ em questão, mostra uma pequena, mas perceptível alteração na taxa de crescimento de $\rho(T)$ ao redor de 200 K, que corresponde ao início do estado CO. Como já mencionado, em geral, uma combinação de cátions com raios atômicos pequenos no sítio Ln induz uma grande inclinação dos octaedros de MnO_6 , resultando em uma distorção da estrutura perovskita e em uma redução na largura da banda de condução dos elétrons, favorecendo assim o estado isolante observado.

Este comportamento CO-isolante é drasticamente alterado com a aplicação de um campo magnético tido como moderado. Com a aplicação de H e conseqüente decréscimo de T, ocorre uma redução na magnitude de $\rho(T,H)$, que acentua-se para $T < T_{\text{CO}} \approx 200$ K com o aumento de H. Com o contínuo decréscimo de T há a ocorrência de uma queda brusca na magnitude de $\rho(T,H)$ de mais de sete ordens de magnitude em uma dada temperatura $T < \sim 100$ K. Isto caracteriza uma transição MI induzida por H que é descrita como uma transição do estado CO-isolante para o estado FM-metálico. A aplicação de H induz um colapso do estado de CO em baixas temperaturas. Além disso, esta transição pode ser acompanhada de uma histerese térmica, como exemplificado nas curvas obtidas no ciclo térmico com $\mu_0 H = 7$ T.

Outra alteração igualmente considerada drástica nas propriedades de transporte elétrico deste cristal ocorre quando o mesmo é submetido a uma pressão externa P, como mostrado na Figura 1.2 10 (b). Neste caso a aplicação

de pressão hidrostática também induz uma transição MI. Note que $P = 0,5$ GPa resulta em uma queda na $\rho(T)$ de mais de oito ordens de magnitude ao redor de 50 K,. Ainda, de modo semelhante aos efeitos induzidos por H, o ciclo térmico obtido com $P = 1,5$ GPa revela a ocorrência de uma histerese térmica.

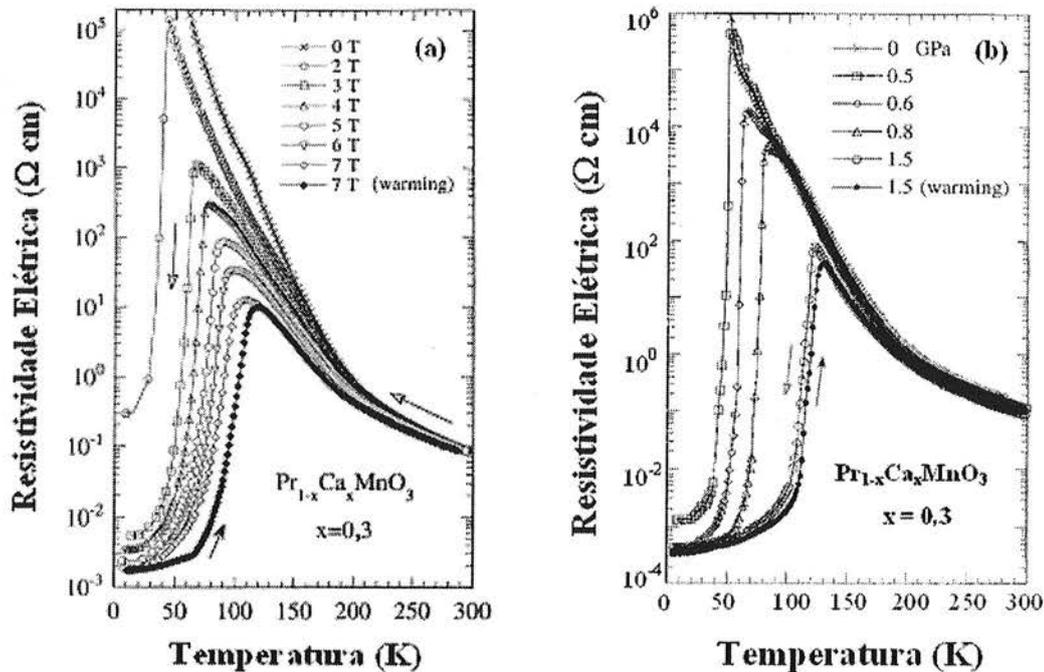


Figura 1.2 10. Dependência da resistividade elétrica da amostra monocristalina $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (a) sob a aplicação de vários campos magnéticos e (b) sob a aplicação de diferentes pressões. Uma histerese térmica é mostrada nos ciclos para $\mu_0 H = 7$ T e $P = 1,5$ GPa respectivamente. Figuras adaptadas das Refs. 4 e 57.

Nestas manganitas, um campo magnético externo apresenta um efeito similar ao da aplicação de uma pressão externa. De acordo com a teoria da DE, [14] o aumento da condutividade elétrica neste sistema obedece a integral de transferência efetiva $t_p = t_0 \cos(\theta_{ij}/2)$ expressa pela Eq. 1.2-2. De acordo com esta teoria, P atua principalmente sobre a superposição das funções de onda espacial, induzindo um aumento taxa de transferência normal t_0 , via uma contração do volume da cela. Por outro lado, H força um alinhamento entre os spins locais t_{2g} ($\theta \rightarrow 0$) e aumentando t_p via uma redução do espalhamento de spins, que é, também parte importante da origem do efeito de MR negativa.

Além disso, é esperado que um aumento em t_p devido a aplicação de H, afete o estado CO.

Por outro lado, a natureza heterogênea destas manganitas devido a competição entre fases de ordenamento de carga-orbital-spin, basicamente estados CO/OO-isolante e FM-metálica sugere, a princípio, que outras perturbações, além das mencionadas acima possam induzir respostas gigantes do sistema.

Neste sentido, recentemente têm-se discutido a sensibilidade dos estados FM e CO/OO a perturbações e estímulos de natureza diferente das termodinâmicas como, por exemplo, campo elétrico (E) [44], irradiações de fótons [45], de raios-X [46], e de elétrons [47], além de corrente elétrica (I) [48]. Como exemplos do efeito destas perturbações sobre o estado CO e da coexistência de fases, são mostrados alguns resultados da literatura e na seqüência são expostos os objetivos deste trabalho.

Na Figura 1.2 11 é mostrado o efeito do aumento do campo elétrico E sobre a resistência elétrica (R) do sistema $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Com o decréscimo de T e sob a aplicação de um campo elétrico pequeno, $E = 10 \text{ V}$, a exemplo das curvas anteriores, $R(T)$ (ou $\rho(T)$) exhibe um comportamento isolante no intervalo de $0 < T < 300 \text{ K}$. Entretanto, observa-se que um aumento na tensão aplicada na amostra de 300 V altera o sistema em baixas T, induzindo flutuações entre estados de altas e baixas resistência elétrica. Um aumento adicional na tensão para 700 V resulta em uma redução na resistência elétrica do sistema de mais de quatro ordens de magnitude em baixas T [44]. Neste caso, foi sugerido que a aplicação de um campo elétrico é responsável pela indução de uma transição de fase CO-isolante em metálica em $T < \sim 120 \text{ K}$, como mostrado na figura.

Na linha das radiações é mostrado na Figura 1.2 12 (a) uma curva de $R(T)$ de um filme fino de $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. De fato, como discutido na Figura 1.2 10, o sistema precursor ($\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$) deste filme é um isolante. Entretanto, a substituição parcial de Cr por Mn neste sistema resultou em uma transição MI, observada ao redor de $T_{\text{MI}} \approx 90 \text{ K}$. Para $T < T_{\text{MI}}$ foi observado neste filme fino de $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$ um decréscimo no valor de $R(T)$ em

$T = 20$ K após o mesmo ser excitado com um laser de alta potência. Uma ampliação da área destacada na Figura 1.2 12 (a) é mostrada na Figura 1.2 12 (b), revelando que o filme após ser excitado por um laser com 210 mW de potência exibe um aumento na condutividade elétrica de 43 % em 20 K [45]. Este fato sugere que para $T < T_{MI}$ o sistema apresenta pelo menos duas fases coexistindo, sendo que uma delas exibe menor resistência elétrica.

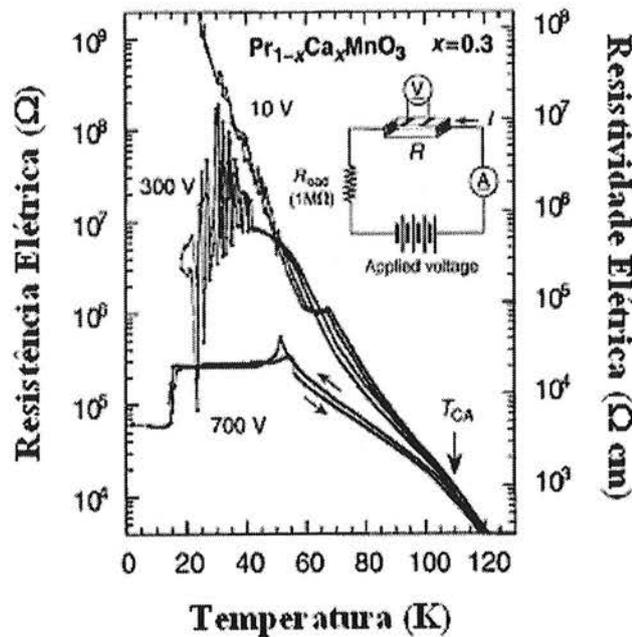


Figura 1.2 11. Dependência da resistência elétrica ou resistividade elétrica (eixos esquerdo e direito, respectivamente) como função da temperatura e da voltagem aplicada ($V = 10, 300$ e 700 V) através do circuito mostrado no detalhe para uma amostra monocristalina de $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (figura adaptada da Ref. 44).

No regime de coexistência de fases, as transições de fase induzidas por parâmetros termodinâmicos, como a observada ao redor $T_{MI} \approx 90$ K na Figura 1.2 12 (a), apresentam um caráter contínuo. Apesar de também ocorrer neste estado de coexistência de fases, transições induzidas pela excitação com um laser são extremamente abruptas, revelando características mais marcantes que as transições induzidas por parâmetros termodinâmicos como P e H . Alterações nas propriedades elétricas bem como nos parâmetros da rede cristalina nestas manganitas foram obtidos também ao expor estes materiais a radiações de raios-X, como pode ser visto na Figura 1.2 13 [45]. No eixo

direito desta figura foi obtida a condutividade de uma amostra de $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, semelhante a da Figura 1.2 10, e que apresenta um comportamento isolante em $T = 4$ K. Note que expondo a amostra aos raios-X durante intervalos de tempos curtos, são observados aumentos significativos na condutividade elétrica do sistema, entre o início e o fim da exposição e a condutividade elétrica aumenta de $\sim 10^{-7}$ (Ω^{-1}) para $\sim 10^{-1}$ (Ω^{-1}).

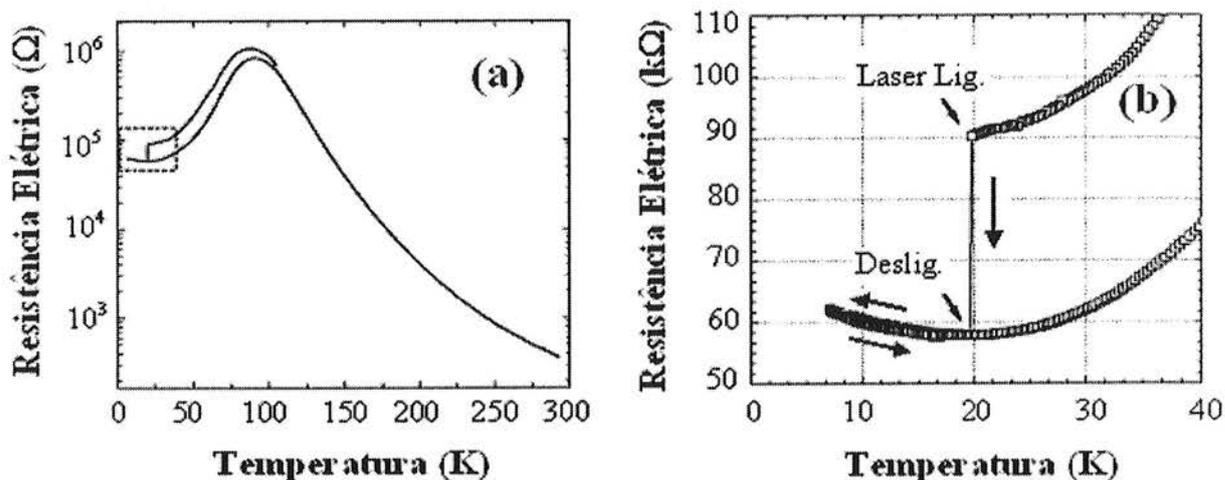


Figura 1.2 12. (a) Dependência da resistência elétrica com a temperatura antes e depois da fotoexcitação em $T = 20$ K para o sistema $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. (b) Ampliação da região ao redor de 20 K destacada na figura (a) (figura adaptada da Ref.45).

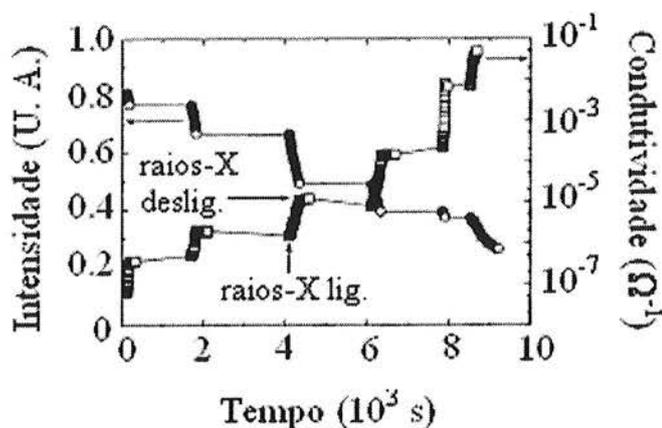


Figura 1.2 13. Dependência da intensidade da reflexão de Bragg (2, 1,5, 0) característica do estado CO (eixo esquerdo) e da condutividade elétrica em $T = 4$ K (eixo direito) no composto $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ como função do tempo de exposição aos raios-X (figura adaptada da Ref.46).

De modo geral, a desestabilização das fases isolantes neste estado de coexistência de fases é detectada como um aumento da condutividade elétrica do sistema ou como um decréscimo em uma reflexão de Bragg, característica do estado isolante. Como estas características também são observadas nos mesmos sistemas para temperaturas mais altas, há uma certa ambigüidade entre os possíveis mecanismos físicos relacionados com este aumento de condutividade elétrica ou variações nos parâmetros cristalográficos. Neste contexto, pouco ou quase nada é atribuído ao efeito de aquecimento do material resultante do estímulo ou perturbação aplicada ao sistema. É neste contexto que se insere o trabalho apresentado aqui.

1.3- Objetivos do trabalho

O trabalho apresentado aqui insere-se neste contexto de desestabilização de um estado CO/OO via excitação externa. Para isso foram produzidas amostras dos compostos de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,07$). Como mencionado acima, as manganitas podem apresentar um comportamento instável a um grande número de perturbações externas. Em uma primeira etapa foi estudado o comportamento da relaxação da resistência elétrica como função da temperatura. Os resultados obtidos permitem uma avaliação precisa do cenário que envolve o fenômeno de separação de fases nesta família de manganitas. Foi enfatizado também o uso sistemático da corrente elétrica de excitação I como perturbação ao sistema, aliada à temperatura e a uma pequena substituição química feita no sistema precursor. Os resultados foram obtidos principalmente através de medidas de transporte elétrico e magnetização. Foi observado que altas densidades de I podem induzir um aumento na condutividade elétrica no estado CO-isolante, porém não foi observado um aumento da fração volumétrica da fase FM, relativa à fase PA-COI. Na tentativa de compreender os fenômenos observados e os possíveis mecanismos associados com os mesmos, foram realizadas medidas sistemáticas e em configurações experimentais diferentes. A combinação dos resultados obtidos em medidas de transporte elétrico, magnetização e de curvas características de

tensão \times corrente elétrica permite concluir que efeitos de localização de corrente estão presentes nesses materiais. Ainda, essa localização de corrente associada ao efeito Joule produzido pela mesma são ingredientes fundamentais para o entendimento de vários fenômenos observados nestes compostos e diversos outros estudados na literatura.

CAPÍTULO 2 Procedimento Experimental

2.1- Preparação dos compostos de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

Neste trabalho foram empregadas amostras mono e policristalinas de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,02; 0,04$ e $0,07$). As amostras policristalinas foram preparadas através de dois métodos: precursores sol-gel e mistura de óxidos simples. As amostras monocristalinas dos mesmos compostos, com $x = 0,02, 0,04$ e $0,07$, foram crescidas empregando o método da zona quente (“floating zone method”) e foram cedidas pelo Dr. T. Kimura (Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New México, USA) [25]. Os métodos utilizados para a preparação dessas amostras são sucintamente discutidos abaixo.

2.1.1- *Método de precursores sol-gel*

A produção de materiais cerâmicos tem como objetivo primário a formação de compostos que sejam densos, homogêneos e com propriedades físicas otimizadas. O processo de síntese de materiais cerâmicos envolve várias etapas de processamento, que varia de acordo com o método empregado. Dentre os diversos métodos empregados na síntese de óxidos, o método sol-gel é tido como vantajoso pois promove uma mistura catiônica homogênea em

nível atômico e resulta em materiais com tamanho médio de grão muito pequeno ($\ll 1 \mu\text{m}$) [60]. Isto permite que suas microestruturas possam ser convenientemente “controladas” apenas através da temperatura, atmosfera e tempo de tratamento térmico, que neste processo são bem menores quando comparados com o método de mistura de óxidos [58,59]. Através deste processo foram obtidas amostras de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,02; 0,04$ e $0,07$) a partir dos nitratos de terra-rara $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de cálcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e do sal de manganês $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, juntamente com óxido de cromo Cr_2O_3 , os quais foram pesados estequiometricamente. Após a mistura, os mesmos são dissolvidos em uma solução aquosa juntamente com 50 mol % em excesso de ácido cítrico, propiciando uma mistura homogênea dos cátions metálicos. Enquanto a solução é mantida a $T \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob agitação magnética usando uma chapa quente (“Hot Lab”), adiciona-se etileno glicol, também em excesso de 50 mol %, necessário para a polimerização. Observa-se a evaporação da água e em seguida, ocorre a formação do gel. Este gel, ao ser aquecido, reage quimicamente formando um pó de granulação muito fina, chamado de precursor sol-gel. A reação química entre estes pequenos grãos é favorecida pelo pequeno tamanho das partículas, que possuem uma maior relação superfície-volume, requerendo menor tempo e temperatura para a completa reação. Sendo assim, a temperatura de formação da fase cristalina tende a ser menor do que a necessária no método de mistura de óxidos. A partir deste ponto a fase cristalina desejada é obtida submetendo o material a uma determinada temperatura, por um intervalo de tempo longo o suficiente para formação e estabilização da fase cristalina desejada. Quando necessário, faz-se a sinterização do material. Esta consiste na formação de um corpo mecanicamente íntegro e contínuo a partir de um compactado de pós, por meio de difusão em temperaturas elevadas. A sinterização pode ocorrer apenas no estado sólido ou então juntamente com a presença de uma fase líquida, que favorece a difusão dos constituintes [60].

Apesar das qualidades descritas acima, medidas de resistividade elétrica revelaram que as manganitas produzidas pelo método sol-gel não apresentaram os fenômenos observados nas amostras produzidas pelo método de mistura de

óxidos que constam da literatura. Por exemplo, os compostos em que foram feitas as substituições parciais de Mn^{3+} por Cr^{3+} não apresentaram a transição metal-isolante nas vizinhanças de $T_{\text{MI}} \sim 150$ K e o composto não substituído ($x = 0,0$) também não apresentou a transição de ordenamento carga/orbital ao redor de $T_{\text{CO}} \sim 250$ K.

Desta forma, amostras com as mesmas estequiometrias foram preparadas via mistura de óxidos, como descrito abaixo.

2.1.2- *Método de reação no estado sólido*

Amostras de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,02; 0,04$ e $0,07$) preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos foram obtidas a partir de reagentes de alta qualidade (99,9 %) de CaCO_3 , Nd_2O_3 , MnO , e Cr_2O_3 . Para obter uma dada substituição de Mn^{3+} por Cr^{3+} é feito um cálculo estequiométrico, que define a quantidade necessária de cada um dos reagentes para a obtenção dos compostos. Sendo assim, os reagentes são pesados em uma balança eletrônica nas proporções estequiométricas (precisão $\sim 0,0005$ mg). A seguir será detalhado o procedimento para a obtenção de 3 g de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3$. A Tabela 2.1 mostra as quantidades de reagentes usadas para preparar esta estequiometria.

Após a mistura estequiométrica dos óxidos, estes são moídos manualmente em um almofariz de ágata. A mistura é colocada em um cadinho de alumina e segue para o primeiro tratamento térmico, que é feito à temperatura de 500 °C por 12 h para a calcinação primária do material. Depois disto, o composto resultante é moído em moinho de bolas por aproximadamente 30 min. Entre os tratamentos térmicos usa-se o moinho de bolas para garantir uma boa homogeneidade à mistura. O próximo tratamento térmico foi realizado à temperatura de 1000 °C por 24 h. O processo de resfriamento foi feito até atingir à temperatura de ~ 800 °C, a qual foi mantida por 1 h. Em seguida, a amostra foi retirada do forno para atingir rapidamente a temperatura ambiente, como sugerido na literatura [30,31,42]. Procedimento este utilizado em todos os tratamento térmicos realizados. O material obtido é

então submetido a um novo tratamento térmico à temperatura de 1200 °C por 12 h. Após isto, o material foi prensado em forma de pastilha com diâmetro de 15 mm e ~ 2 mm de altura utilizando uma carga de aproximadamente 1,5 ton/cm². Então, a pastilha foi sinterizada a 1400 °C por 24 h, seguindo os mesmos detalhes dos tratamentos anteriores. É importante observar que foram feitas moagens intermediárias aos tratamentos térmicos e que todos eles foram realizados em ar.

Tabela 2.1. Reagentes usados na preparação de 3 g de Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,98}Cr_{0,02}O₃.

reagentes	quantidade (g)
CaCO ₃	1,3790
Nd ₂ O ₃	0,8204
MnO	1,1397
Cr ₂ O ₃	0,0249

O objetivo, a formação de fase única nas amostras, foi alcançado. Constata-se isto através das medidas de difração de raios-X (DRX). Além disso, algumas características foram evidenciadas em testes iniciais como T_{CO} e T_{MI}, em concordância com a literatura consultada.

2.1.3- Síntese de amostras monocristalinas

Minerais monocristalinos e pedras preciosas são formados naturalmente sob condições extremas de T, P e normalmente empregando-se tempos longos. No entanto, para sintetizar em laboratório amostras monocristalinas com alto grau de pureza de interesse como manganitas, cupratos supercondutores e níquelatos é necessário recriar dentro de um ambiente artificial estas condições ótimas para a formação de amostras monocristalinas. A Figura 2.1 1 ilustra o método da zona quente (“the floating zone method”) empregado no crescimento das amostras monocristalinas estudadas neste trabalho [61].

O forno de zona quente é equipado com uma câmara (tubo) de quartzo lacrada que permite controlar o crescimento de amostras monocristalinas em condições de T, P e atmosferas pré-determinadas. Este ambiente também elimina a possibilidade de contaminação da amostra. A pureza da amostra monocristalina resultante é, pelo menos, tão boa quanto à da amostra empregada no seu crescimento.

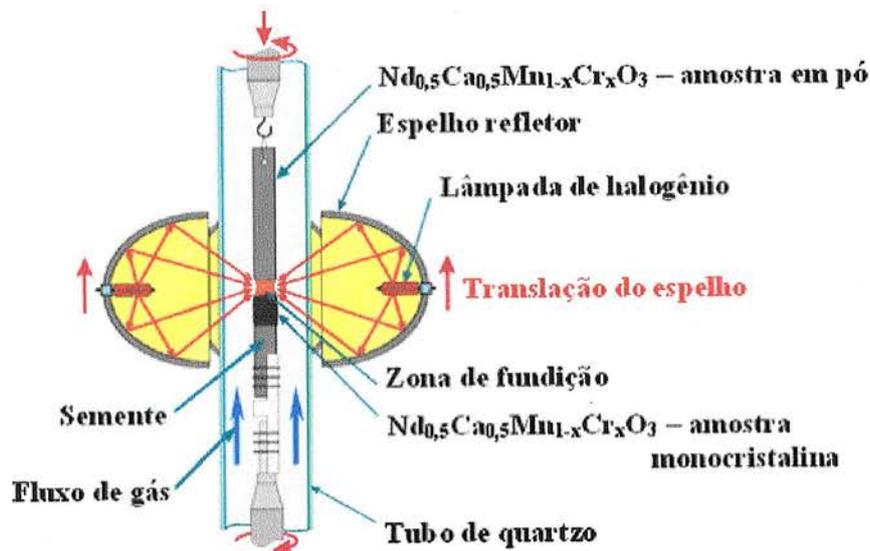


Figura 2.1 1. Ilustração do sistema de crescimento de amostras monocristalinas.

O material policristalino do qual se parte para obter as amostras monocristalinas é normalmente produzido por um dos métodos já descritos. Sendo assim, o pó é colocado dentro de um invólucro de látex e hidrostáticamente prensado na forma de um bastão. Depois de prensado o envoltório de látex é removido e o bastão segue para ser sinterizado. Após esta etapa, o bastão é suspenso pelo lado de cima por um fio de platina, como ilustrado na Figura 2.1 1. Outro pedaço deste bastão é preso pelo lado de baixo e usado como semente. O ideal é que esta semente seja um cristal de composição idêntica e possua o eixo de crescimento desejável. Se não houver uma semente cristalina, um segundo bastão do material policristalino pode ser usado.

Iniciando o processo, os espelhos na forma elipsoidal refletem a luz produzida pelas lâmpadas de halogênio focalizando o calor em uma pequena região do bastão até que a mesma fique incandescente. Nesta região o material se funde, juntando os dois bastões. Durante o processo, os bastões são mantidos em movimento circular em direções opostas, favorecendo uma mistura uniforme da amostra. Descendo os bastões simultaneamente, ou equivalentemente elevando o arranjo de espelhos, gradualmente são depositadas camadas cristalinas sobre a semente [2]. O crescimento acontece na região limite entre o bastão que serve como semente e a zona de fundição, onde a preferência microscópica do material ao ser resfriado é crescer com a mesma simetria do cristal usado como semente. O equipamento deve ser monitorado constantemente para assegurar que os bastões estejam girando e descendo a velocidades satisfatórias para garantir o crescimento cristalino, e que o mesmo se desenvolva ao longo de um eixo de crescimento desejável. O crescimento de um monocristal grande (~10 cm) leva tipicamente entre 8 horas e várias semanas dependendo da taxa de crescimento pretendida.

A seguir são apresentadas as técnicas que foram empregadas na caracterização das amostras de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ investigadas neste trabalho. As técnicas utilizadas de transporte elétrico e de magnetização (M) foram realizadas nos modos convencionais e com algumas particularidades que são apresentadas como pontos importantes deste trabalho. Portanto, foram realizadas medidas de difração de raios-X (DRX), de transporte elétrico $\rho(T,H)$, susceptibilidade magnética $\chi(T) = M/H$, de espectroscopia de impedância $Z(T,\omega)$ e de curvas isotérmicas de $M(T,H)$ e $\rho(T,H)$. Medidas ditas não convencionais também foram realizadas como as de relaxação da resistência elétrica $R(T,t)$, de transporte elétrico $\rho(T,I)$ (para diferentes magnitudes de corrente elétrica aplicada) e magnetização $M(T,I)$. Por último, foram realizadas medidas de curvas características de tensão \times corrente elétrica V-I

2.2- Caracterizações físicas das amostras

Nesta seção serão discutidos os detalhes envolvidos com as caracterizações a que foram submetidas as amostras obtidas de acordo com os processos previamente descritos.

2.2.1- Medidas de difração de Raios-X

As amostras policristalinas foram caracterizadas primeiramente através de difração de raios-X (DRX) em amostras na forma de pó. As medidas de DRX foram obtidas através de um difratômetro Brucker-ASX modelo advanced D8. A configuração usada foi a Bragg-Bretano (θ - 2θ) no intervalo de $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, passo angular de $0,05^\circ$, tempo de exposição de 5 s e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Nestas condições, foi utilizado o óxido de níquel em pó (NiO) como padrão interno para possíveis correções das reflexões de Bragg presentes nos difratogramas de raios-X. A escolha deste se deu por dois motivos: (1) não apresenta sobreposição de picos de difração da fase $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$; e (2) o NiO apresenta poucas e bem definidas reflexões de Bragg no intervalo angular estudado.

A identificação das fases cristalográficas presentes nos difratogramas, obtidos à temperatura ambiente foi feita através da comparação destes com difratogramas de materiais similares encontrados na literatura, como por exemplo, nas Refs. 31, 42 e 62. A estrutura cristalina das amostras foi refinada através do método Rietveld utilizando o programa Fullprof [63]. Foi observado que os parâmetros de rede a , b , e c são quase independentes da concentração de Cr. Isto está em concordância com a pequena diferença entre os raios iônicos do Cr^{3+} (0,61 Å) e Mn^{3+} (0,65 Å) além da baixa concentração de Mn^{3+} substituído.

2.2.2- Transporte elétrico

A resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura foi medida em todas as amostras visando obter informações acerca das suas propriedades de transporte. Para isso, as pastilhas previamente descritas (seção 2.1.2) foram cortadas em paralelepípedos regulares, tipicamente de $\sim 2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$, como ilustrado na Figura 2.2 1 (a). Esta figura esquematiza o método denominado de quatro pontas que necessita na fixação na amostra de quatro fios, o que é feito com uma tinta metálica (epoxy de Ag). Antes, porém, para garantir um bom contato elétrico entre os fios e a amostra, foram depositados ou evaporados quatro camadas finas de ouro, onde os fios de Cu serão afixados posteriormente. As medidas de $\rho(T)$ foram realizadas utilizando-se multímetros e fontes de corrente constante (dc) Keithley e tensão limite de 100 V. A temperatura da amostra é medida com um termômetro de platina (Pt – 1000), como mostra a Figura 2.2 1 (b). As tensões referentes à amostra e ao termômetro são registradas em um sistema de aquisição de dados via microcomputador. A Figura 2.2 1 (a) mostra a área da seção transversal (A) ao fluxo da corrente elétrica e a separação entre os pontos na amostra (l). Portanto, aplicando-se uma corrente elétrica I e medindo-se a tensão entre os terminais internos, a resistência elétrica é dada por $R(T) = V(T)/I$ [Ω].

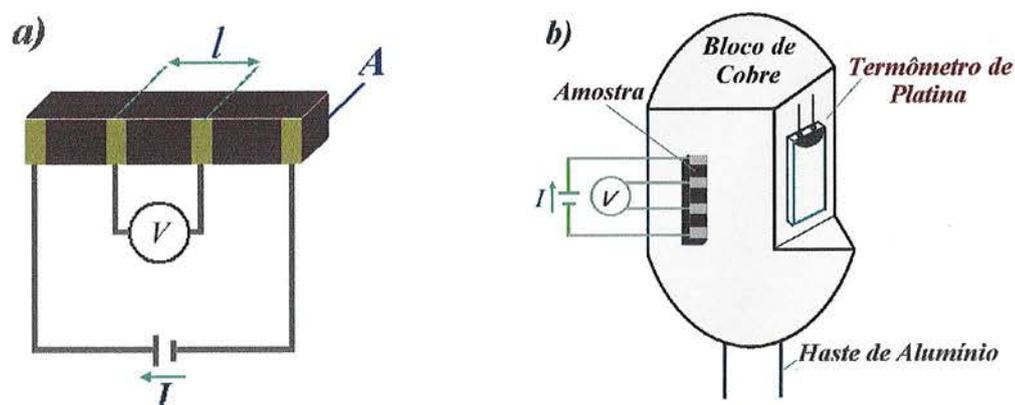


Figura 2.2 1. (a) Amostra preparada para medidas de transporte elétrico através do método denominado de quatro pontas e (b) haste metálica com bloco de Cu onde são apoiados a amostra e um termômetro platina (Pt – 1000) para controle de temperatura.

No entanto, recorre-se às grandezas microscópicas, campo elétrico E , densidade de corrente J e resistividade elétrica $\rho(T)$, quando o interesse é no comportamento elétrico fundamental da matéria. Sendo assim, da densidade de corrente e a tensão constantes na amostra obtêm-se:

$$E = V/l, \quad (2.2-1)$$

$$J = I/A. \quad (2.2-2)$$

Então, da definição de resistividade elétrica: $\rho = E/J$, encontra-se a

$$\rho(T) = AR(T)/l. \quad (2.2-3)$$

2.2.2.1- Medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$

Para a realização das medidas de $\rho(T)$ em baixas temperaturas foi montado um porta amostra, como exibido na Figura 2.2 1(b). Esta figura mostra uma haste metálica de alumínio que suporta na sua extremidade um bloco massivo de Cu. Neste bloco de Cu são afixados a amostra e um termômetro platina (Pt – 1000) para controle de temperatura. Ambos são afixados usando-se uma pasta de pó de cobre para garantir um bom contato térmico. O isolamento elétrico entre a amostra e o Cu foi feito através de uma folha de mica fixada ao bloco metálico com verniz GE. As medidas de $\rho(T)$ foram obtidas com quatro pontas de prova. A haste é inserida em um “dewar” criogênico contendo nitrogênio líquido (NL) e o bloco de cobre entra em contato com o líquido através de um dedo frio de cobre na sua parte inferior. Os dados de $\rho(T)$ são tomados enquanto a temperatura do sistema decresce até $T_{NL} \sim 77$ K e enquanto o sistema retorna à temperatura ambiente. Desta forma foi possível realizar as medidas de $\rho(T)$ entre ~ 77 e 300 K em todas as amostras estudadas.

2.2.2.2- *Termômetro de Platina*

O princípio de medição de temperatura utilizando termômetros de resistência elétrica baseia-se na variação do valor da resistência elétrica de um condutor metálico em função da temperatura, podendo ser representada pela expressão:

$$R(T) = R_0 + aT \quad (2.2-4)$$

$R(T)$: Resistência elétrica à temperatura T ;

R_0 : Resistência elétrica à temperatura de 0 K;

a : Coeficiente de variação da resistência elétrica em função da temperatura, medido em (Ω/K).

A platina para medição de temperatura na faixa de 50 K a 1235 K (-48°C a 962°C) é o metal mais utilizado na construção de termômetros de resistência por sua ampla faixa de utilização, boa linearidade e baixa oxidação. Além destas características, a platina atende também a dois aspectos muito importantes: possui uma grande inércia química e é relativamente fácil de se obter na forma pura [64].

Suas principais características construtivas são:

- a) O elemento sensor é feito com platina apresentando pureza maior que 99,999%;
- b) Sua montagem é feita de modo que a platina não fique submetida a tensões;
- c) São utilizados materiais de alta pureza e inércia química, tais como quartzo, vidro e cerâmica na fabricação dos tubos e mica na confecção do suporte do sensor de platina.

Nos termômetros com bulbos de filmes finos a platina é depositada em um substrato cerâmico proporcionando a fabricação de bulbos com dimensões reduzidas tanto na versão plana, como mostra a Figura 2.2 2, como na cilíndrica (não mostrado). Os sensores de platina de camada fina são adequados para aplicações em série e distinguem-se pela estabilidade a longo prazo, fácil mobilidade e pela alta precisão em uma grande faixa de temperatura.

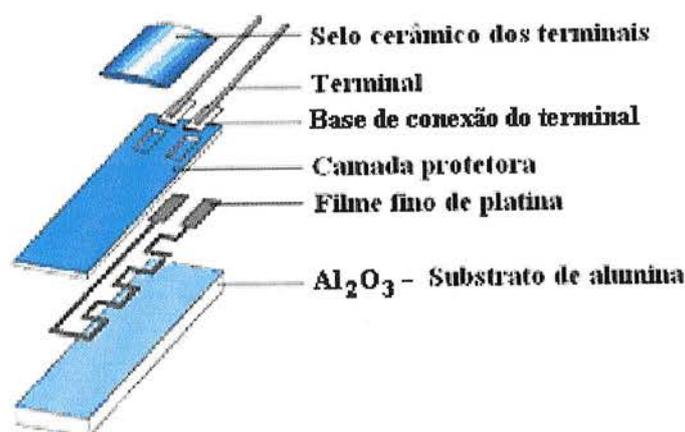


Figura 2.2 2. Partes de um termômetro de platina. Termômetro usado em medidas de $\rho(T)$, como mostrado na Figura 2.2 1(b).

Também foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância $Z(T, \omega)$ usando o método de duas pontas em um analisador de impedância HP4192A LF. Os principais resultados obtidos para as amostras de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,02; 0,04$ e $0,07$) empregando a técnica de $Z(T, \omega)$ foram resumidos em um trabalho que é mostrado na Ref [65]. Para maiores detalhes acerca desta técnica e da faixa de frequência usada ver a Ref. 65 no anexo 1, pág. 137.

2.2.3- Magnetização

As curvas de magnetização foram obtidas através de um magnetômetro do tipo SQUID (“superconducting quantum interference device”). Estes sistemas são atualmente os mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético. Além disso, na amostra podem ser aplicados campos magnéticos estáticos de até 7 T gerados por bobinas supercondutoras. O sensor SQUID compreende um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson (veja a Figura 2.2 3).

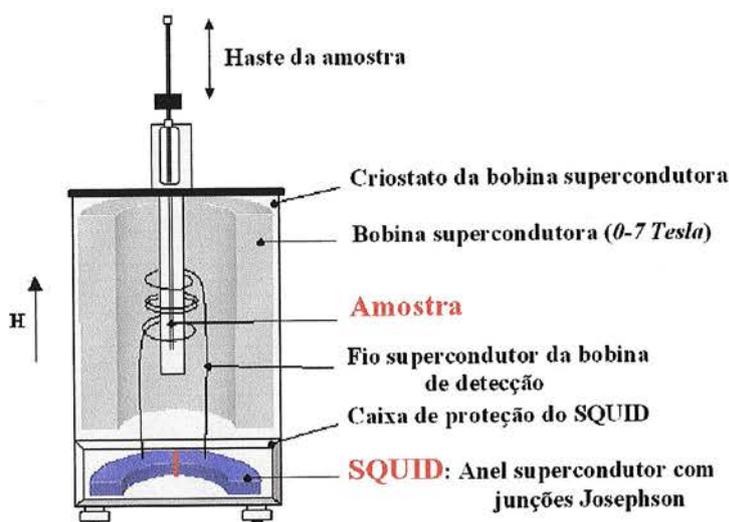


Figura 2.2 3. Diagrama esquemático de um magnetômetro tipo SQUID.

Em uma medida típica a amostra é movimentada suavemente no interior de um conjunto de bobinas de detecção acopladas ao SQUID através de fios supercondutores. O sensor SQUID mede então a variação na corrente dentro do anel supercondutor e envia um sinal de voltagem que é proporcional ao momento magnético da amostra [67].

2.2.3.1- Medidas de magnetização

O procedimento para a realização de medidas de magnetização foi o seguinte: primeiro a amostra é resfriada até uma temperatura de 5 K na ausência de campo magnético, processo este denominado de “Zero Field Cooling” (ZFC). O passo seguinte consiste em aplicar um campo magnético H . As medidas de magnetização do material são obtidas elevando-se a temperatura na presença de H . Após a medida feita em alta temperatura, 300 K, as medidas de magnetização são repetidas mantendo-se o campo magnético aplicado enquanto se reduz a temperatura de 300 até 5 K. Esse processo denomina-se de “Field Cooling” (FC). Este procedimento foi padrão para todas as amostras. Desta forma foi possível verificar o comportamento da magnetização como função da temperatura das amostras estudadas.

Neste mesmo sistema SQUID também foram realizadas medidas de magnetorresistência elétrica $\rho(T,H)$ com H aplicado de $0 \leq \mu_0 H \leq 7$ T e em temperaturas entre ($10 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$). As medidas de $\rho(T,H)$ seguem o procedimento: primeiro mede-se a curva FC, isto é, com H aplicado em 300 K a amostra é resfriada até 10 K e ocorre a tomada dos dados de $\rho(T,H)$. Na seqüência a curva “Field Warming” (FW) é tomada enquanto a amostra é aquecida até 300 K.

Também foram realizadas no SQUID e em uma bobina supercondutora medidas isotérmicas de $M(H,T)$ e $\rho(H,T)$ para campos de até 18 T. Curvas isotérmicas de $M(H,T)$ e $\rho(H,T)$ foram obtidas do seguinte modo: a amostra é resfriada a partir da temperatura ambiente e a campo zero até uma temperatura T desejada, o campo magnético $\mu_0 T$ é aplicado e aumentado em intervalos de 0,2 T. Após atingir um valor máximo em $\mu_0 H$ o campo magnético é diminuído até zero fechando um ciclo de histerese. Este procedimento foi repetido para varias temperaturas entre 250 e 1,4 K.

2.2.3.2- *Medidas de relaxação da resistência elétrica R(t)*

As medidas de relaxação de $R(T,t)$ também foram realizadas no SQUID. No entanto, apenas as funções do criostato, do sistema de controle da temperatura e da taxa de descida desta última, além do sistema de aquisição de dados, é que foram utilizadas. Para estas medidas foi usada uma fonte alternada de corrente elétrica $I = \pm 0,01$ mA.

Nas medidas de relaxação de $R(t)$ o procedimento seguido foi sempre o seguinte: aplicar uma corrente elétrica ac $I = \pm 0,01$ mA em ~ 300 K e resfriar a amostra até uma temperatura desejada utilizando-se uma taxa fixa de resfriamento de -2 K/min. Após a estabilização da temperatura, que ocorre dentro de um intervalo de tempo inferior a dois minutos, espera-se + 100 segundos para a tomada de dados de $R(t)$ em uma temperatura fixa. Os dados de $R(t)$ são tomados por cerca de $t = 4$ h. Inicialmente, os valores de $R(t)$ foram obtidos em intervalos de tempo de 1 s (taxa de medida) por um período de 10 min. Após isto, os valores $R(t)$ foram obtidos a uma taxa de medida de 2

s por um período de 20 min. No restante da medida a taxa de medida bem como o tempo de permanência com esta foram aos poucos sendo aumentados, sendo utilizadas as taxas de 3, 5 e 10 s. Foi observado, através de medidas preliminares, que os primeiros minutos de relaxação da curva é que definem o comportamento desta. Sendo assim, o importante foi obter pontos em intervalos de tempo pequenos no início da medida de relaxação de $R(t)$.

2.2.3.3- *Medidas de $M(T,I)$ e $\rho(T,I)$*

Dentro do nosso interesse em explorar o comportamento das fases metálicas e isolantes devido a perturbações externas, como a própria corrente elétrica I , foram realizadas medidas de $\rho(T,I)$ para vários valores de corrente elétrica aplicada entre 0,01 e 80 mA e $T_{NL} \sim 77 < T < 300$ K usando o porta amostra da Figura 2.2 4. Nesta configuração, T varia continuamente a uma taxa de ~ 3 K/min. Aproveitando a versatilidade do SQUID foram realizadas medidas “simultâneas” de resistividade elétrica $\rho(T,I)$ e de magnetização $M(T,I)$ como função da temperatura ($40 < T < 300$ K) e de uma constante excitação de corrente elétrica ($1 \leq I \leq 80$ mA) e na presença de um pequeno campo magnético aplicado $\mu_0 H = 10$ mT. As curvas de $M(T,I)$ foram obtidas nos casos FC seguido da obtenção da curva de FW, enquanto a amostra é aquecida. Para a obtenção destas curvas a amostra foi resfriada com T sendo estabilizada em intervalos de 2,5 K entre $40 < T < 300$ K. Um tempo aproximado de 0,5–1,5 minutos é gasto para a estabilização da temperatura e outros $\sim 1,5$ minutos para a obtenção dos dados de $M(T,I)$. De fato, as curvas medidas de 300 K \rightarrow 40 K \rightarrow 300 K foram obtidas em um intervalo de tempo de $\sim 10,5$ horas. Portanto, a taxa real usada foi de $\sim \pm 0,8$ K/min. Juntamente com estas medidas de $M(T,I)$ foram realizadas as medidas de $\rho(T,I)$, sendo o dado de $\rho(T,I)$ obtido em seguida ao de $M(T,I)$ cada vez que a temperatura era estabilizada.

2.2.4- Medidas de tensão \times corrente elétrica

Durante a realização das medidas de transporte com diferentes magnitudes de I foi questionada a possibilidade de haver um gradiente de temperatura entre a amostra e o termômetro posicionado a ~ 2 cm desta e embutido no bloco de Cu. Sendo assim, foram realizadas novas medidas de transporte com o cuidado de monitorar a T da amostra durante o processo de medida. Depois de várias tentativas a melhor configuração foi obtida usando-se dois termômetros de platina (Pt – 1000Ω): um dentro de uma cavidade feita no bloco de Cu e o outro posicionado entre o bloco e a amostra, como mostra a Figura 2.2 4. A temperatura medida pelo termômetro colado à amostra foi denominada de T_a . A temperatura do bloco de cobre serve como referência e foi denominada de T_b .

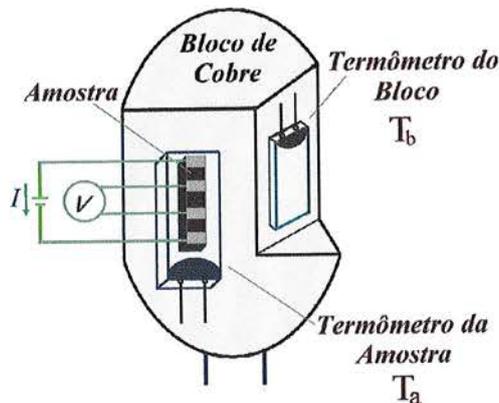


Figura 2.2 4. Montagem experimental do bloco de Cu para medidas de $\rho(T,I)$ e de $V-I$ em que são usados dois termômetros de Pt. Esta configuração permite monitorar a temperatura da amostra durante a obtenção de dados de transporte elétrico.

Com o objetivo de explorar esta questão, foram realizadas medidas de $\rho(T,I)$ (I – constante) e de tensão \times corrente elétrica ($V-I$) com I variando em passos de $0,5$ mA e no intervalo de 0 a 100 mA. Novamente foram usados multímetros e fontes de corrente elétrica dc Keithley. Esta fonte permite a variação da corrente elétrica em taxas e passos pré-definidos, ambos monitorados via microcomputador. Desta forma, curvas de $\rho(T,I)$ foram

realizadas para as amostras estudadas a uma taxa de ~ 3 K/min, da temperatura ambiente até a temperatura do banho de NL e até 30 K usando um dedo frio (sistema descrito a seguir) e, posteriormente, retornando a T ambiente. Ainda foram realizadas medidas de (V-I) em $T_{NL} \sim 77$ K nesta mesma configuração com dois termômetros e a amostra imersa em NL.

2.2.4.1- Sistema de fluxo fechado de He

Para a realização de medidas de V-I em diversas temperaturas fixas e de $\rho(T,I)$, $30 \leq T \leq 300$ K, foi usado um sistema de variação de temperatura através de um fluxo contínuo de gás He. Neste sistema um bloco de Cu, denominado dedo frio ou “cold finger”, é mantido em vácuo dentro de uma camisa de aço inox e fica em contato com um reservatório de He líquido (4,2 K). O controle da temperatura é feito através de um enrolamento de fio resistivo de manganina no bloco de Cu que é utilizado como aquecedor. A amostra é afixada sobre o dedo frio de cobre para garantir um bom contato térmico. No entanto, para a finalidade em questão, a medida de um possível gradiente de temperatura entre a amostra e o dedo frio devido ao efeito Joule através de curvas características V-I e de $\rho(T,I)$, entre a amostra e o dedo frio foi posicionado um termômetro T_a (configuração semelhante à da Figura 2.2 4). Além disso, em todas as medidas realizadas é usada entre o termômetro e o bloco de cobre uma pasta térmica a base de cobre, garantindo um bom contato térmico nessa região. Neste caso, a leitura da temperatura do dedo frio T_b é feita por um termômetro de diodo de Si com precisão melhor do que ~ 10 mK [64] posicionado a ~ 1 cm do sistema amostra-termômetro.

2.3- Referencias Bibliográficas

- 1 G. Jonker and J. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- 2 J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- 3 E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- 4 Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55**, 7549 (1997).
- 5 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- 6 M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- 7 C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- 8 Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Mag. Mag. Mat.* **200**, 23 (1999).
- 9 H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London A* **161**, 220 (1937).
- 10 J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- 11 J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Blasco, J. García, C. Marquina, and P. A. Algarabel, *Phys. Rev. B* **54**, 1187 (1996).
- 12 C. W. Searle and S. T. Wang, *Can. J. Phys.* **47**, 2023 (1969).
- 13 K. Kubo and N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
- 15 P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- 16 P. -G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- 17 A. Kuriki, Y. Moritomo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Y. Ohishi, O Shimomura, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **65**, 7549 (2002).
- 18 Y. Tokura, in *Colossal Magnetoresistance, Charge-Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, edited by C. N. R. Rao and B. Raveau (World Scientific, Singapore, (1998);
- 19 R. von Helmlont, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- 20 M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen and S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- 21 A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
- 22 A. Moreo, M Mayr, A Feiguin, S. Yunoki, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568 (2000).
- 23 E. Dagotto J. Burgy, and A. Moreo, *Solid State Commun.* **126**, 9 (2003).
- 25 T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3940 (1999).
- 27 C.H. Chen, S. Mori, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4792 (1999).
- 28 M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).

- 29 Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000).
- 30 B. Raveau, A. Maignan, and C. Martin, *J. Solid State Chem.* **130**, 162 (1997)
- 31 A. Barnabé, A. Maignan, M. Hervieu, F. Damay, C. Martin, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3907 (1997).
- 32 S. Mori, R. Shoji, N. Yamamoto, A. Machida, Y. Moritomo, and T. Katsufuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1280 (2002).
- 33 Y. Moritomo, A. Machida, T. Nonobe and K. Okoyana, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1626 (2002).
- 34 S-W. Cheong, H. Y. Hwang, in *Colossal Magnetoresistance Oxides* (ed. Y. Tokura) Gordon and Breach, London (1999).
- 35 S. Francis, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, Galasso, Pergamon Press (1969).
- 36 Z. Jiráček, S. Krupicka, S. Simsa, M. Dlouhá, and S. Vratilav, *J. Mag. Mag. Mat.* **53**, 153 (1985).
- 37 J. Rodrigues-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).
- 38 Kugel K I and Khomskii D I, *Sov. Phys.-Usp.* **25**, 231 (1982).
- 40 S. Mori, C.H. Chen and S.-W. Cheong, *Nature* **393**, 473 (1998).
- 41 S. de Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau, P. Lejay, P. Radaelli, and C. Chailout, *Phys. Rev. B* **59**, 1304 (1999).
- 42 F. Millange, S. de Brion, and G. Chouteau, *Phys. Rev. B* **62**, 5619 (2000).
- 43 J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- 44 A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997).
- 45 H. Oshima, M. Nakamura, and K. Miyano, *Phys. Rev. B* **63**, 075111 (2001).
- 46 V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Nature (London)* **386**, 813 (1997).
- 47 M. Hervieu, A. Banabe, C. Martin, A. Maignan, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **60**, R726 (1999).
- 48 V. Ponnambalam, S. Parashar, A. R. Raju, and C.N.R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 206 (1999); C.N.R. Rao, A. R. Raju, V. Ponnambalam, S Parashar, and N. Kumar, *Phys. Rev. B* **61**, 594 (2000).
- 49 Cz. Kapusta, P. C. Riedi, M. Sikora e M. R. Ibarra, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4216 (2000).
- 50 L. Zhang, C. Israel, A. Biawas, R.L. Greene, and A. de Lozanne, *Science* **298**, 805 (2002).
- 51 C. Renner, G. Aeppli, B.-G. Kim, Y.-A. Soh, and S.-W. Cheong, *Nature* **416**, 518 (2002).
- 52 S. Yunoki, J. Hu, A. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa e E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 845 (1998).

-
- 53 M. Mayr, A. Moreo, J. Verges, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 135 (2001).
- 54 C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, C. Auret, B. Raveau and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. B* **63**, 174402 (2001).
- 55 I. Webman, J. Jortner, and M. H. Cohen, *Phys. Rev. B*, **14**, 4737 (1976).
- 56 H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Morimoto, and Y. Tokura, *Science* **270**, 961 (1995).
- 57 Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Physics of Manganites*, edited by T. A. Kaplan and S. D. Mahanti. Plenum Pub. Corp. Singapore, pp. 155–176 (1999).
- 58 B. Martínez, L. Balcells, J. Fontcuberta, X. Obradors, C. H. Cohenca, and R.F. Jardim, *J. Appl. Phys.* **83**, 7058 (1998).
- 59 J. Fontcuberta, B. Martínez, V. Laukhin, L. Balcells, X. Obradors, C. H. Cohenca, and R. F. Jardim, *Philos. T. Roy. Soc. A* **356**, 1577 (1998).
- 60 M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **6**, 7 (1996).
- 61 D. Prabhakaran, P. Isla and A.T. Boothroyd, *J. Cryst. Growth* **237** 815 (2002).
- 62 T. Vogt, A. K. Cheetham, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, R. Mahesh, and C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B*, **54**, 15303 (1996).
- 63 J. Rodrigues-Carvajal (1997); FULLPROF; Reference Guide, V 3.5. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- 64 LakeShore Cryotronics, Inc. "Temperature Measurement and Control Catalog" (2004).
- 65 A. S. Carneiro, F. C. Fonseca, R. F. Jardim, and T. Kimura, *J. Appl. Phys.* **93**, 8074 (2003).
- 67 M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, Quantum Design, (1994).

CAPÍTULO 3 Resultados e Discussões

3.1- Relaxação de resistividade elétrica $\rho(t)$

Entre as manganitas com mistura de valências, os sistemas com concentração intermediária de portadores Mn^{3+}/Mn^{4+} como os $Ln_{0,5}T_{0,5}MnO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd$ e Sm e $T = Sr$ e Ca) são de interesse. Isto ocorre, pois eles exibem, além de ordenamentos de carga, orbital e de spin, vários outros fenômenos relacionados à competição entre o ordenamento de carga-orbital CO/OO-AF devido a interações de “super-exchange” e a “double-exchange”, que gera uma fase ferromagnética FM [1,2] (ver pág. 139ⁱ). A existência de um regime com uma pronunciada separação de fases (SF) é responsável por fenômenos como a magnetorresistência (MR) e pode resultar em uma coexistência dinâmica de fases com diferentes propriedades [3]. Uma possibilidade interessante nestes sistemas pode ser a de estudar este regime de competição entre as fases envolvidas como função, por exemplo, do tempo [4,5,6,7].

Nesse contexto, por exemplo, Anane *et al.* [5] descreveram que o estado metálico induzido por um campo magnético H no sistema $Pr_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$

ⁱ As referências dos capítulos III e IV são mostradas ao final do capítulo IV na pág. 139.

(efeito semelhante ao mostrado na Figura 1.2 10, ver pág. 35) é instável. Os resultados indicaram que a resistividade elétrica varia temporalmente e mostra saltos abruptos de um estado de baixa resistividade elétrica para um de alta resistividade elétrica, após a remoção de $\mu_0 H$. Trata-se de uma transição isotérmica, que ocorre como função do tempo e está associada a um aumento temporal da fração volumétrica FV da fase isolante CO dentro de uma matriz FM-metálica com a evolução do tempo. Mais recentemente, imagens de microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução (TEM), combinadas com experimentos de relaxação da resistividade elétrica $\rho(T,t)$ no sistema $\text{La}_{0,23}\text{Ca}_{0,77}\text{MnO}_3$, evidenciaram a ocorrência de uma competição dinâmica entre uma fase CO e outra FM em baixas T [8]. Os resultados sugeriram um crescimento lento da fase FM ao custo da fase CO. Além disso, os dados também indicaram claramente uma relação entre os fenômenos dinâmicos das fases envolvidas e as transições magnéticas neste composto, sugerindo efeitos magneto-elásticos como responsáveis pelo fenômeno. Entretanto, o entendimento de alguns aspectos macroscópicos do estado de separação de fases SF, incluindo um comportamento dinâmico das fases envolvidas, ainda não foi completamente entendido e a verdadeira natureza deste estado continua sendo objeto de estudo.

Dentro deste contexto, medidas de relaxação em curvas de transporte elétrico foram efetuadas nos sistemas $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Os resultados de relaxação de resistividade elétrica $\rho(T,t)$ evidenciaram que esses materiais apresentam um estado fundamental heterogêneo em uma ampla faixa de temperatura. A competição entre as fases envolvidas nestes materiais sugere fenômenos interessantes como um estado dinâmico de separação de fases, onde $\rho(T,t)$ foi observada variar entre dois regimes distintos, dependendo da temperatura de medida. A combinação dos resultados obtidos de susceptibilidade magnética $\chi(T) = M/\mu_0 H$, de relaxação da resistividade elétrica $\rho(T,t)$ e de dados estruturais descritos na literatura [9,10,11] foi suficiente para indicar a forte correlação entre os graus de liberdade da carga, spin e rede com o ordenamento orbital nessas manganitas.

Entre as manganitas estudadas nos últimos anos, sistemas como $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,07$) são de interesse pois há muitas evidências experimentais de uma coexistência entre os estados CO/OO e FM em uma larga faixa de $T < T_{\text{MI}}$ [1,11,12,13]. O comportamento da relaxação de resistividade elétrica $\rho(T,t)$ aqui foi estudado na ausência de campo magnético. A discussão é concentrada nos resultados obtidos nas amostras monocristalinas com $x = 0,02$ e $0,07$, onde os efeitos são mais pronunciados.

Uma caracterização destes sistemas em relação aos comportamentos magnético e de transporte elétrico favorece o entendimento dos fenômenos envolvidos com a SF. Nesse sentido, nas Figuras 3.1 1 (a) e (b) são mostradas a susceptibilidade magnética $\chi(T)$ (eixo esquerdo) e a resistividade elétrica $\rho(T)$ (eixo direito) de amostras monocristalinas com $x = 0,02$ e $0,07$. Com o decréscimo de T , o sistema $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3$ exhibe uma transição do estado PA para o estado CO/OO em $T_{\text{CO}} \approx 250$ K, temperatura esta inferida nas curvas através do aumento na taxa de crescimento da curva de $\rho(T)$, $(d\rho/dT)$. Isto indica o início de uma interação AF abaixo de $T_{\text{CO}} \approx 250$ K, devido à localização dos portadores de carga e uma redução na magnitude de $\chi(T)$. Também tem início nesta temperatura, de forma parcial, o estado de OO [1,14,15,16]. Com o contínuo decréscimo de T , ocorre o ordenamento AF dos momentos de spin (ordenamento do tipo-CE), que adquire ordem de longo alcance em $T_{\text{N}} \sim 170$ K. Em T_{N} o efeito da distorção de JT é ampliado, sendo o estado OO completamente estabelecido com os orbitais e_g dos íons Mn^{3+} formando um arranjo do tipo zig-zag [14]. Estas transições estão em excelente concordância com dados de difração de nêutrons obtidos nestes sistemas [1,15]. Abaixo de $T \approx 60$ K, $d\rho/dT \geq 0$, indicando, de forma tímida, uma transição de fase do tipo metal-isolante MI. Para $T < 50$ K, o crescimento observado nas curvas de $\chi(T)$ é descrito na literatura como devido a uma contribuição paramagnética da subrede dos íons de Nd^{3+} [14,17]. Uma marcante irreversibilidade térmica entre as curvas de um ciclo é observada em ambas as curvas para $T < 210$ K, sugerindo um estado fundamental heterogêneo do sistema, ou seja, da fase ordenada CO.

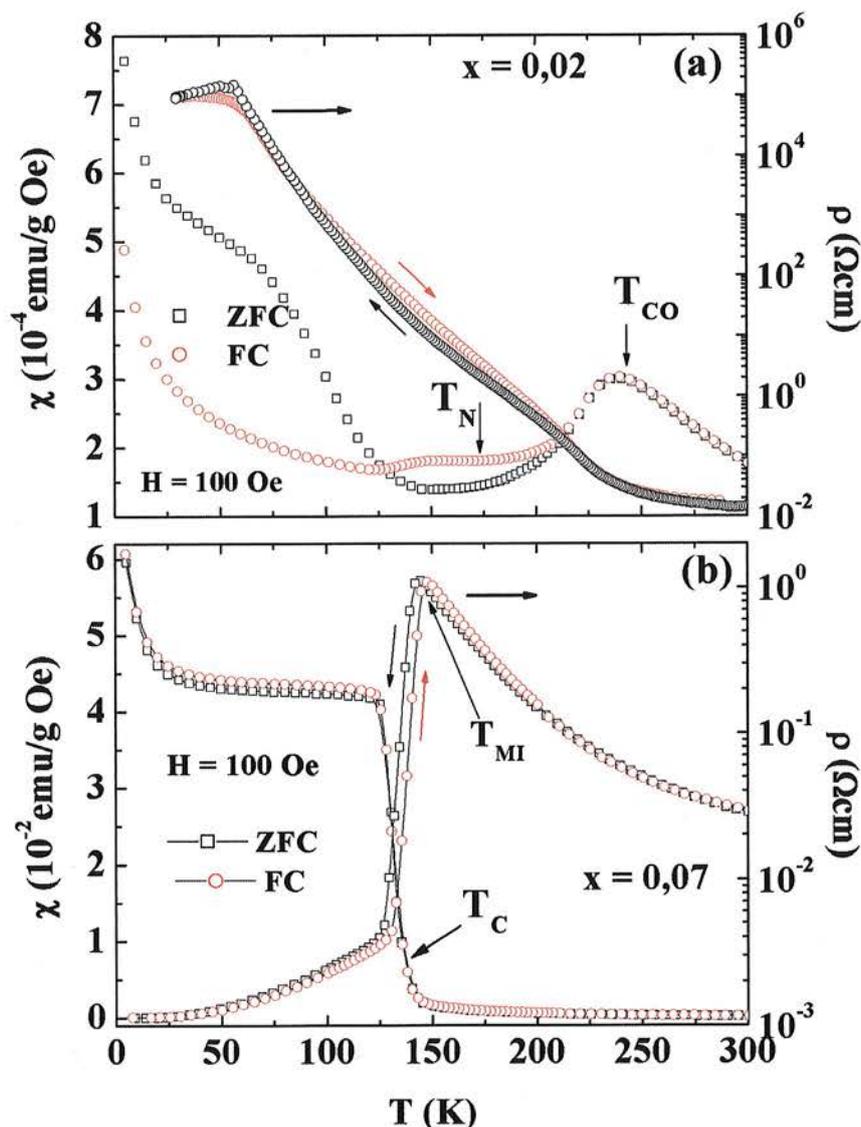


Figura 3.1 1. (eixo esquerdo) Curvas de susceptibilidade magnética como função da temperatura $\chi(T)$ mostrando os dados nas condições “Zero Field Cooling” ZFC e “Field Cooling” FC e (eixo direito) curvas de transporte elétrico $\rho(T)$ como função da temperatura para as amostras monocristalinas com: (a) $x = 0,02$ e (b) $x = 0,07$. As setas indicam os sentidos de aumento/decréscimo de T e algumas temperaturas de transições.

Para a amostra monocristalina com $x = 0,07$, como mostrado na Figura 3.1 1 (b), a desestabilização do estado CO/OO é relacionada a uma transição FM em $T_C \approx 140$ K, que é acompanhada por uma transição estreita do tipo metal-isolante MI nas curvas de $\rho(T)$ em T_{MI} . A irreversibilidade térmica em ambas as curvas de $\chi(T)$ e de $\rho(T)$ para $T < T_{MI}$ sugere uma coexistência das fases CO/OO e FM nesta faixa de T [1,13,14]. De fato, através de microscopia

de Lorentz foi encontrado que os sistemas substituídos por Cr^{3+} são constituídos, para $T < T_{\text{MI}}$, de uma mistura fina de nanodomínios de fases FM e CO com dimensões de 100 – 300 Å [18].

No presente momento a possibilidade de relacionar a presença simultânea de fases consistindo de regiões nanométricas FM e de CO em manganitas é através do fenômeno de separação de fases (SF) [3]. Sendo assim, na tentativa de explorar possíveis detalhes desta coexistência de fases é que foram propostas as medidas de relaxação da resistividade elétrica $\rho(T,t)$. Pelo que foi dito acima é razoável supor a ocorrência desses efeitos de relaxação na região de temperatura onde ocorrem os fenômenos de irreversibilidade térmica ($T < T_{\text{CO}}$).

Sendo assim, medidas de $\rho(t)$ como função do tempo foram tomadas durante um intervalo de tempo $t > 10^4$ s. A Figura 3.1 2 mostra um conjunto de curvas de relaxação de $\rho(t)$ para uma amostra monocristalina com $x = 0,02$ em uma larga faixa de T . Os dados são apresentados como uma relaxação da resistividade elétrica normalizada $\rho(t)/\rho_0$, onde ρ_0 é a resistência elétrica no momento inicial da contagem desse tempo, $t = 0$ (após uma espera de ~ 100 s). De modo geral, foi observado que a $\rho(t)$ varia entre dois regimes distintos, dependendo da temperatura de medida. Em todos os casos foi observado que a relaxação normalizada $\rho(t)/\rho_0$ decresce/cresce rapidamente em um intervalo de tempo dito pequeno ($t < 300$ s). Por outro lado, para tempos considerados longos nesta escala, as curvas $\rho(t)/\rho_0$ exibem um comportamento quase linear, com uma taxa de crescimento ou decréscimo (s) suave da resistividade elétrica.

Os resultados na Figura 3.1 2 (a) mostram que na região de temperatura compreendida entre $\sim 190 \text{ K} < T < \sim 290 \text{ K}$, as curvas de relaxação de $\rho(t)$ (ou de $\rho(t)/\rho_0$) exibem um decréscimo sistemático como função do tempo, ou seja, $\rho(t)/\rho_0 < 1$. Contudo, dois comportamentos podem ser distinguidos nesta região de T . Um aumento da relaxação $\rho(t)/\rho_0$ com o decréscimo de T para $T > \sim 230 \text{ K}$, resultando em um valor mínimo em $\rho(t)/\rho_0 \approx 0,75$ para $T = 230 \text{ K}$. Este resultado mostra um decréscimo de $\sim 25 \%$ na magnitude da ρ_0 após alguns minutos para a curva obtida em $T = 230 \text{ K}$. Para $T < \sim 230 \text{ K}$, as curvas

tomadas em $T = 210$ K e em $T = 190$ K revelam que $\rho(t)$ exhibe sistematicamente um decréscimo menor, respectivamente de $\sim 22\%$ e $\sim 10\%$ de ρ_0 . Esta alteração no regime de relaxação é certamente relacionada com a transição para o estado *CO-isolante* esperada ocorrer em $T_{CO} \approx 250$ K.

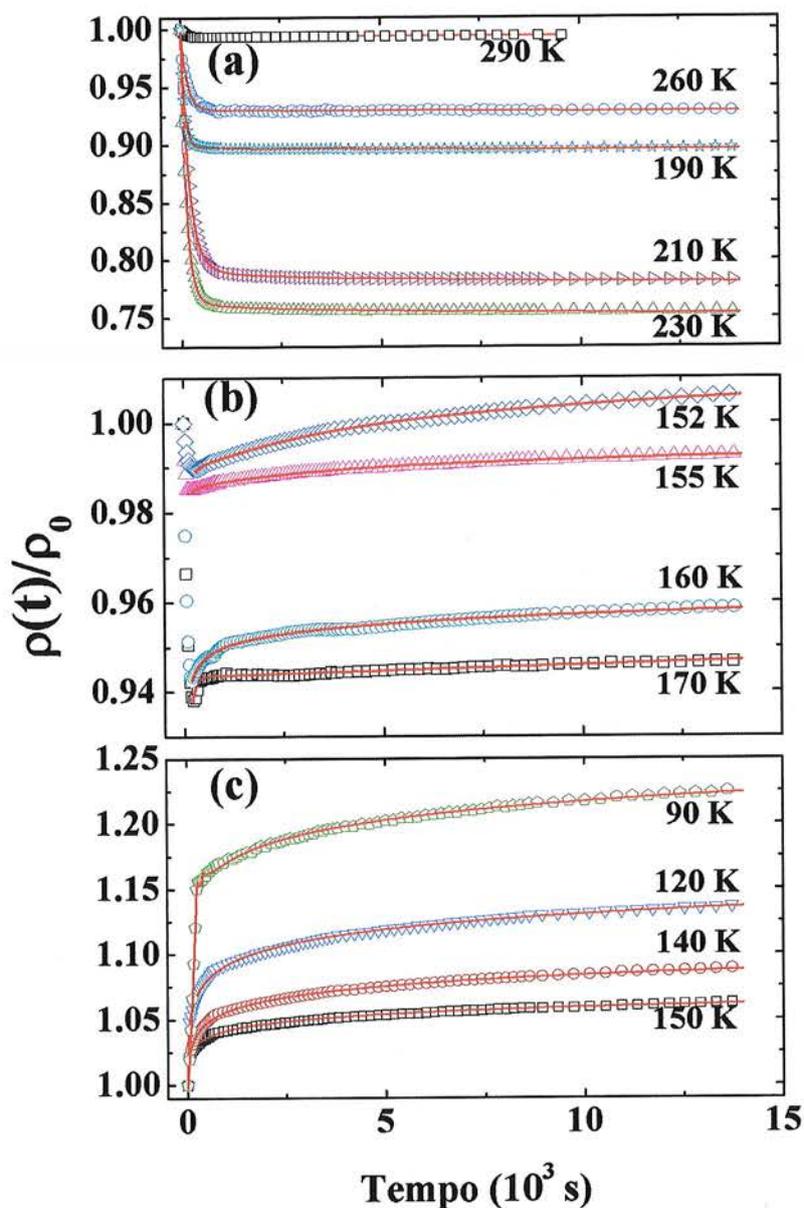


Figura 3.1 2. Evolução temporal da resistividade elétrica normalizada $\rho(t)/\rho_0$ da amostra monocristalina de $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$ em diferentes temperaturas. ρ_0 é a resistividade elétrica medida em $t \sim 100$ s, assumido aqui como $t = 0$. As curvas contínuas foram obtidas de ajustes, como descrito no texto.

Os dados na Figura 3.1 2 (b) também mostram um decréscimo em $\rho(t)$ de 170 K para 152 K, para tempos considerados como pequenos ($t < 300$ s). Além disso, ocorre uma drástica redução na variação da relaxação $\rho(t)/\rho_0 > 0,94$. Neste intervalo de T, os dados indicam claramente que a $\rho(t)/\rho_0$ primeiro decresce rapidamente e, após ~ 2 min, uma taxa de crescimento suave nas curvas de $\rho(t)/\rho_0$ é observada. Este aumento de $\rho(t)$, inicialmente observado para a curva obtida em $T = 170$ K, após uma queda brusca, é certamente relacionado com o *ordenamento de spin* que ocorre nestes sistemas em $T_N \sim 170$ K [1,14,16]. Este comportamento não monotônico de $\rho(t)/\rho_0$ é qualitativamente diferente das curvas obtidas para $T > \sim 190$ K e também para $T < \sim 150$ K, como mostra a Figura 3.1 2 (c).

É interessante notar que a alteração no sentido da relaxação para $\rho(t)/\rho_0 > 1$, que ocorre ao redor de $T_{CR} \sim 150$ K, coincide com o intervalo de T (130 K – 150 K) onde foi observado, em compostos semelhantes, uma transição estrutural [9,11]. Esta transição é evidenciada por um aumento no comprimento de coerência das regiões CO. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão TEM em amostras monocristalinas de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ ($0,02 < x < 0,07$) revelam que estes sistemas são heterogêneos para $T < T_{CO} \sim 250$ K e formados de micro-domínios com tamanhos entre 200 – 500 Å. Nos sistemas substituídos com Cr (> 3 %) é encontrada uma mistura fina de “clusters” com tamanhos entre 100 – 300 Å das fases ordenadas CO e FM para $T < T_{MI}$ [9,10,18]. As imagens de TEM da Ref. 9 revelaram também que o estado CO em uma amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Cr_{0,02}Mn_{0,98}O_3$ exibe uma transição de fase estrutural de incomensurável para comensurável (IC-C) no intervalo $T_{IC-C} \sim 130 - 150$ K. Abaixo desta temperatura T_{IC-C} , o estado CO do sistema com Cr = 2 % exibe um comprimento de coerência de longo alcance (> 1000 Å).

Com o contínuo decréscimo de T foi encontrada uma temperatura crítica $T_{CR} \sim 150$ K, abaixo da qual $\rho(t)/\rho_0 > 1$, ou seja, a resistividade elétrica aumenta como função do tempo. Para $T < T_{CR}$, $\rho(t)$ cresce sistematicamente no intervalo de T medido. Os resultados experimentais do conjunto da Figura 3.1

2 indicaram que um aumento em $\rho(t)$ ocorre para $T_N \sim 170$ K, evidenciando que o sistema evolui para um estado mais isolante como função do tempo. Este resultado sugere uma relação com a ocorrência do estado CO/OO na sua completude, induzido por um ordenamento de spin AF tipo-CE [1,13]. Efeito semelhante a este foi observado, por exemplo, no composto isolante $Nd_{0,5}Ca_{0,5-y}Sr_yMnO_3$ para $y = 0,08$ [19]. Os resultados também indicaram uma relaxação com aumento da resistividade elétrica $\rho(t)$ para $T < T_N \sim 150$ K.

Com base no que foi exposto acima, uma análise mais cuidadosa dos dados de $\chi(T)$ sugere que a anomalia observada ao redor de 150 K na curva FC tenha uma relação com a temperatura crítica $T_{CR} \sim 150$ K e também com a transição estrutural em T_{IC-C} . Neste sentido, é sugerido que a pequena anomalia observada na curva FC seja devida à ocorrência de um decréscimo no comprimento de correlação de curto alcance dos domínios FM, como consequência do aumento das regiões CO que ocorre nestes sistemas em $T_{IC-C} \sim 130 - 150$ K.

No sentido de ampliar a discussão sobre a coexistência de fases que ocorre nestes sistemas, foi medida a relaxação da resistividade elétrica $\rho(t)$ na amostra monocristalina com $x = 0,07$ que exhibe uma pronunciada transição metal-isolante MI. A Figura 3.1 3 mostra a relaxação de $\rho(t)/\rho_0$ para o sistema $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,93}Cr_{0,07}O_3$. Os dados mostrados na Figura 3.1 3 (a) indicam um pequeno, mas sistemático, decréscimo das curvas de $\rho(t)/\rho_0 < 1$ com o decréscimo de T na região entre 175 K e 300 K. Este comportamento sugere que o sistema evolui para um estado menos resistivo com a evolução do tempo. Por outro lado, para $T < 175$ K um comportamento mais resistivo pode ser inferido com base na aproximação sistemática da relaxação normalizada $\rho(t)/\rho_0$ da unidade, ou seja, $\rho(t)/\rho_0 = 1$

Certamente este comportamento mais resistivo evidenciado nas curvas de $\rho(t)$ é consequência da transição AF-isolante, esperada ocorrer em $T_N \sim 170$ K. Nota-se que não houve nenhuma alteração, visualmente falando, no comportamento das curvas nas vizinhanças de $T_{CO} \sim 250$ K, como visto no conjunto de curvas para o sistema com $Cr = 2$ %. Isto indica uma forte desestabilização do estado CO, via uma maior adição de Cr no sistema. Por

outro lado, com o contínuo decréscimo de T , foi obtido uma alteração marcante no comportamento das curvas obtidas para $T = 146$ K e $T = 144$ K, sendo a última curva mostrada na Figura 3.1 3 (b). Uma dependência linear da relaxação da $\rho(T,t)$ como função do tempo em filmes finos de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$, foi obtida recentemente por Chen *et al.* [20]. Os resultados revelaram uma relaxação da $\rho(T,t)$ em ambas as fases, isolante e metálica. Para $T < T_{\text{MI}} \approx 300$ K, ou seja, na fase metálica, o sistema evolui para uma fase mais resistiva, evidenciada por um aumento na resistividade elétrica. Por outro lado, na fase isolante ($T > T_{\text{MI}}$) o sistema evolui para um estado mais condutor.

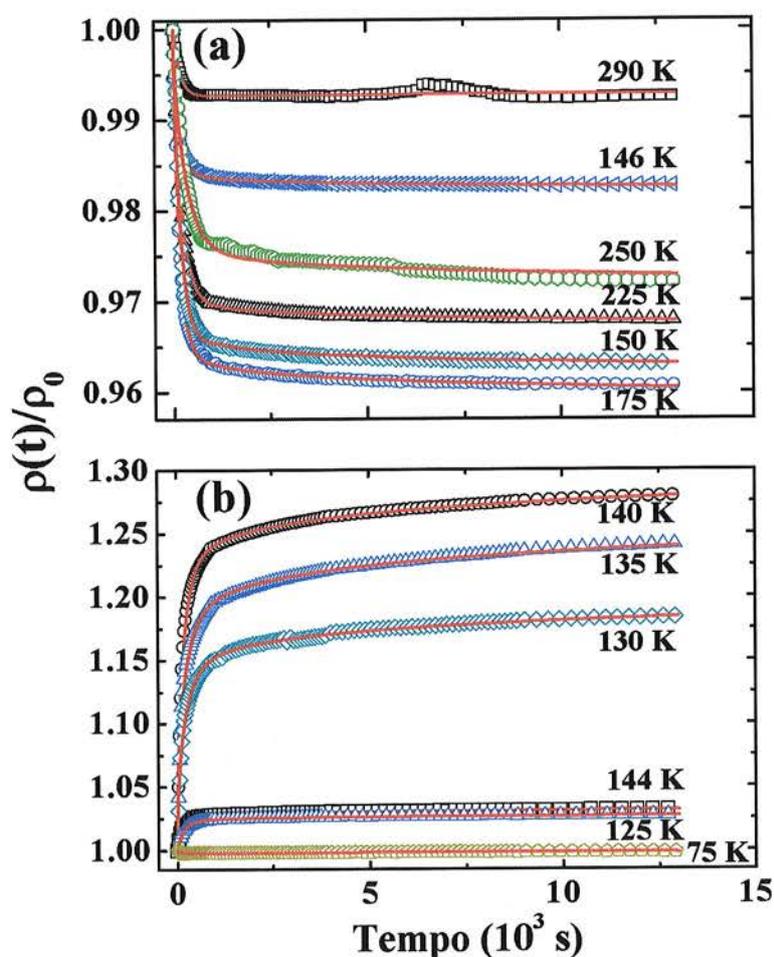


Figura 3.1 3. Evolução temporal da resistividade elétrica normalizada $\rho(t)/\rho_0$ da amostra monocristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_3$ em diferentes temperaturas. As curvas contínuas foram obtidas de ajustes, como descrito no texto.

De fato, em $T_{CR} \sim T_{MI} \sim 145$ K ocorre uma alteração no sentido da relaxação, ou seja, $\rho(t)/\rho_0 > 1$, com o sistema exibindo um aumento de até ~ 25 % do valor inicial de ρ_0 para $T = 140$ K. Note ainda que a taxa de crescimento da resistividade elétrica s para tempos ditos grandes ($t > 1000$ s) indica uma taxa maior de aumento de $\rho(t)$ como função do tempo. Este fato revela, de forma elegante, que a histerese ao redor da transição MI (ver Figura 3.1 1 (b)) ocorre em uma região de forte competição entre as fases FM e CO. Com o decréscimo de $T < T_{MI}$ e conseqüente aumento da FV da fase FM, o comportamento resistivo isolante decresce sistematicamente, conseqüência da menor resistividade elétrica da fase FM em baixas T .

Os resultados revelaram que o fenômeno da relaxação de $\rho(t)$ manifesta-se em toda região de T estudada. Isto sugere que há competição entre as fases e que esta competição ocorre em uma larga faixa de T . Para discutir quantitativamente as alterações observadas acima, a evolução temporal das curvas de $\rho(t)/\rho_0$ foi ajustada através de um modelo fenomenológico consistindo essencialmente de um termo de relaxação exponencial e um termo logarítmico suave:

$$\rho(T, t) = \rho_0 + A(1 - \exp(t/\tau(T))) + s(T) \ln(t), \quad (3.1-1)$$

onde $\rho_0 = 1$ é a resistividade elétrica inicial normalizada, A é um parâmetro livre, $\tau(T)$ tempo de relaxação característico e $s(T)$ é a taxa de variação da relaxação de $\rho(t)/\rho_0$ no regime linear. As linhas sólidas mostradas nas curvas de $\rho(t)/\rho_0$, nas Figuras 3.1 2 e 3.1 3 foram ajustadas via Eq. 3.1-1. Nota-se um excelente acordo entre as curvas obtidas via a Eq. 3.1-1 e os resultados experimentais. Isto indica que os termos exponenciais e logarítmicos devem capturar todo o processo de relaxação que ocorre nestes materiais. A dependência com a temperatura dos parâmetros obtidos nos ajustes $s(T)$ e $\tau(T)$ para as amostras com $x = 0,02$ e $0,07$ são mostrados nas Figuras 3.1 4 e 3.1 5, respectivamente. Além disso, nas duas figuras é mostrado também um novo parâmetro $\rho_f = \rho_\infty - 1$, onde ρ_∞ corresponde a um valor assintótico da

resistividade elétrica, ou seja, quando $\rho(t)$ aproxima-se de um valor de “equilíbrio” na escala de tempo em que as medidas foram obtidas ($\Delta\rho/\rho \rightarrow 0$).

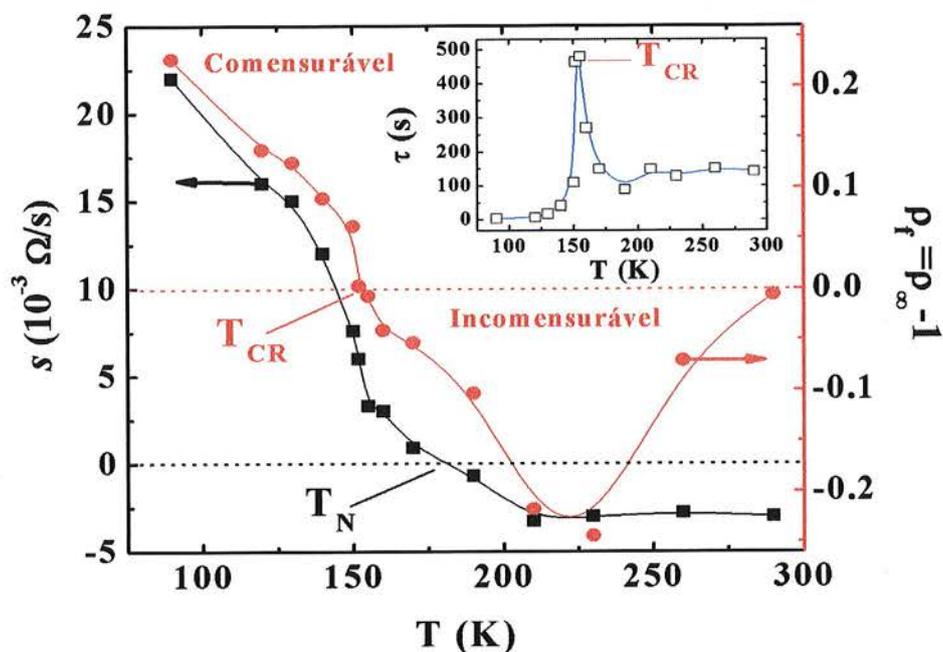


Figura 3.1 4. Dependência da temperatura dos parâmetros s (eixo esquerdo) e ρ_f (eixo direito) para a amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3$ obtidos via Eq. 3.1.1. As linhas horizontais tracejadas indicam $s = 0$ e $\rho_f = 0$. O detalhe na figura mostra o tempo de relaxação característico $\tau(T)$.

Sendo assim, na Figura 3.1 4 os parâmetros s (eixo esquerdo) e ρ_f (eixo direito) apresentam um decréscimo monotônico com o aumento de T , alterando o sinal de positivo para negativo nas vizinhanças de T_N e T_{CR} , respectivamente. Com o contínuo aumento de T , acima de ~ 200 K, s mostra um valor negativo e aproximadamente independente da temperatura. Por outro lado, ρ_f exibe um valor negativo, mas ascendente para $T > 225$ K. O comportamento do parâmetro s reflete o processo dinâmico da separação de fases neste sistema, com uma fração das fases que coexistem sendo alterada continuamente como função do tempo em uma certa região de temperatura.

De fato, o comportamento da taxa $s(T)$ reflete as transições estruturais observadas em compostos semelhantes e descritas na literatura [9,11,10]. Neste sentido, resultados de difração de nêutrons revelaram que a substituição

de Mn por Cr ($\sim 3\%$) neste sistema além de inibir o estado CO ao redor de $T_{CO} \sim 250$ K, induz a coexistência de duas fases CO para $T < \sim 210$ K com parâmetros de rede ligeiramente diferentes: *uma* com a constante de rede c maior e *outra* menor (“long- c ” e “short- c ”) [10]. Os autores ainda sugerem que este efeito ocorre para um número grande de sistemas $Nd_{0,5}Ca_{0,5}(Mn_{0,97}M_{0,03})O_3$ onde $M = Al, Zn, Sr, Sc, Fe, Ni, Co$ e Cr e que os mesmos exibem um estado de SF em uma larga faixa de T . Sendo assim, é natural esperar que estas duas fases diferentes possam apresentar propriedades físicas diferentes como, por exemplo, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética e que podem competir pelo estado fundamental do sistema.

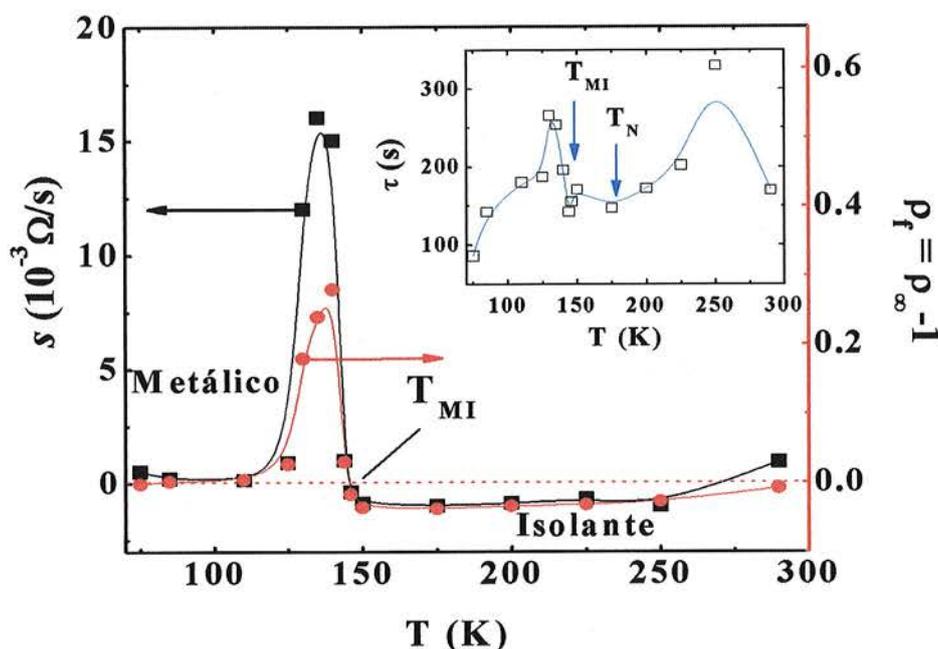


Figura 3.1 5. Dependência da temperatura dos parâmetros s (eixo esquerdo) e ρ_f (eixo direito) para a amostra $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,93}Cr_{0,07}O_3$ obtidos via Eq. 3.1.1. As linhas horizontais tracejadas indicam $s = \rho_f = 0$. O detalhe na figura mostra o tempo de relaxação característico τ .

Com o decréscimo de T o parâmetro $s(T)$ negativo revela que o sistema evolui para uma fase menos resistiva, comportamento este alterado nas vizinhanças de ~ 210 K, sugerindo uma relação com a ocorrência dessa coexistência de duas fases CO. Abaixo de T_N , a taxa $s(T)$ positiva evidencia

um aumento da fase CO mais resistiva como função do tempo e ainda ocorre nas vizinhanças de T_{CR} um aumento nesta taxa, onde há uma possível transição de incomensurável para comensurável com o decréscimo de T [9].

O tempo de relaxação τ vs. T é mostrado no detalhe da Figura 3.1 4. Este parâmetro pode ser interpretado como um tempo característico em que o processo de relaxação ocorre. Valores típicos obtidos para τ ao redor de 10^2 s são ordens de magnitude maiores do que o tempo gasto, por exemplo, para a ocorrência de microscópicos “spin flip” ($\sim 10^{-12}$ s) e igualmente maiores do que o tempo de relaxação da densidade de corrente nos supercondutores ($\sim 10^{-6}$ s) [21]. Contudo, o comportamento mais impressionante é revelado pela comparação de ρ_f e τ em T_{CR} , ou seja, quando ρ_f altera seu sinal e τ exhibe um pico pronunciado. Este pico em τ ocorre onde a diferença de energia entre as fases que coexistem é mínima, ou seja, onde a competição entre as mesmas é muito mais acirrada. Esta mudança no comportamento de τ através de um máximo sugere também que um outro mecanismo ocorre em baixas T .

Os parâmetros s , τ e ρ_f para a amostra com $x = 0,07$ são mostrados na Figura 3.1 5. Neste caso, as quantidades s e ρ_f mostram claramente uma dependência similar como função da temperatura. Em baixas T o sistema praticamente não evolui com o tempo, ou seja, $s(T) \approx 0$, um reflexo da FV da fase FM ser muito maior do que a da fase CO para $T \ll T_{MI}$ [1]. Contudo e no estado metálico, s e ρ_f são positivos, sendo mostrados acima da linha tracejada, ao passo que, no estado isolante, $T > T_{MI}$, negativos (abaixo da linha tracejada).

Convém exaltar alguns pontos de interesse nestas curvas. Com o aumento de T ambos os parâmetros exibem um pronunciado pico, para $125 < T < T_{MI} \sim 150$ K, região esta onde foi observada uma histerese térmica na curva de transporte $\rho(T)$ (ver Figura 3.1 1 (b) (pág. 63)). Nesta restrita faixa de T , onde a taxa de relaxação $s > 0$ é mais alta, o sistema pode ser descrito com base no cenário da SF como um processo mais dinâmico, ou seja, com as frações das fases que coexistem sendo alteradas continuamente como função do tempo. Sendo assim, os resultados sugerem um aumento da FV da fase CO às custas da fase FM como função tempo. Em T_{MI} , $s \approx \rho_f \approx 0$ indicando a

existência de um equilíbrio na competição entre as fases e, para $T > T_{MI}$ ($s < 0$ e $\rho_f < 0$), o sistema, embora na fase isolante, evolui para uma fase menos resistiva como função do tempo. Esta dinâmica envolvida com a coexistência das fases também é refletida no tempo de relaxação τ , que exibe um valor máximo onde o sistema apresenta a maior competição, como pode ser visto no detalhe da Figura 3.1 5. Para $T > T_{MI}$, τ exibe uma região de maior estabilidade até as vizinhanças de T_N seguida de uma região de maior instabilidade entre as fases envolvidas com o aumento de T .

Os resultados observados de relaxação da resistividade elétrica $\rho(t)/\rho_0$ indicam que os sistemas estudados apresentam o fenômeno de separação de fases SF e que este é dinâmico. A competição nos dados provados via $\rho(t)/\rho_0$ pode ser atribuída a uma competição ocorrendo intra estado CO devido a sua heterogeneidade, o que é ampliado nas vizinhanças de T_N por um ordenamento de spin do tipo-CE, resultando em um ordenamento orbital OO de longo alcance. Alguns pontos que refletem a competição entre as fases envolvidas nestes sistemas devem ser destacados:

- (i) há uma relaxação da resistência elétrica em toda a faixa de temperatura estudada;
- (ii) O estado CO não parece ser homogêneo, podendo ser descrito por pelo menos duas fases com comportamentos distintos para $T < T_{CO}$. Esta heterogeneidade pode ser associada a diferentes comprimentos de coerência, o que na escala nanoscópica é fundamental visto que isto se reflete na comensurabilidade ou incomensurabilidade do sistema (como indicado na Figura 3.1 4) [9]. Esse comportamento também pode estar associado à formação de perovskitas com diferentes parâmetros estruturais [10];
- (iii) a competição entre estados diferentes pode ocorrer tanto entre as fases CO/OO quanto entre fases CO e FM nos sistemas que apresentam uma transição MI.

Neste contexto, os resultados combinados de $\rho(T)$ e $\chi(T)$ do sistema com $Cr = 0,02$ mostradas na Figura 3.1 1 revelam uma irreversibilidade abaixo de ~ 210 K, sugerindo uma relação com este estado CO heterogêneo descrito na literatura como devido à ocorrência de duas estruturas perovskita [10]. Além

disso, os dados de $\chi(T)$ sugerem uma pequena inflexão na curva FC, ao redor de ~ 150 K, sugerindo perda de coerência de longo alcance da fase FM como consequência do crescimento dos domínios AF, como observado nas imagens de TEM [9]. De fato, a resistividade elétrica dos sistemas que apresentam uma separação de fases não depende somente do volume relativo destas fases, mas fundamentalmente da distribuição dos domínios FM, bem como dos seus tamanhos e formas [22]. Em vários estágios do fenômeno de percolação entre as regiões FM o sistema pode ser mais isolante ou metálico, como ilustrado através dos diferentes comportamentos observados nas medidas de relaxação para a amostra com $x = 0,07$.

Os fenômenos observados nas medidas de relaxação da resistividade elétrica destes sistemas apresentam uma contraparte nas propriedades magnéticas. A Figura 3.16 mostra a diferença relativa entre as curvas de magnetização FC e ZFC, definida como $m(T) = (M_{FC} - M_{ZFC}) / M_{FC}$, para a amostra com $x = 0,02$. Os dados fornecem suporte a quatro diferentes regimes de comportamento com o decréscimo de T e que já foram discutidos nas curvas de relaxação de $\rho(t)$:

- (i) em altas T , como esperado normalmente na fase paramagnética, um reduzido momento magnético, $m(T) = 0$, consistente com uma relaxação pequena;
- (ii) as curvas FC e ZFC começam a desviar-se uma da outra abaixo de T_{CO} , indicando uma irreversibilidade e o desenvolvimento de correlações magnéticas que podem sugerir a presença de regiões como dímeros, diminutas regiões com interações FM de curto alcance e envolvendo um número pequeno de celas unitárias ou defeitos na matriz CO. Isto se reflete nos dados de $\rho(t)$ que exibem uma evolução para um estado mais condutor, visto que a taxa de relaxação $s \sim$ é menor que zero no intervalo entre T_{CO} e T_N ;
- (iii) o comportamento anterior pode ser aproximado por uma reta e uma alteração neste regime ocorre em T_N devido a um novo estado isolante: a localização dos spins em uma rede do tipo AF. Abaixo de $T_N \sim 170$ K a ocorrência de um estado de ordenamento orbital OO de longo alcance confere

um caráter mais isolante ao sistema e que se reflete no crescimento da $\rho(t)$, ou seja, com $s > 0$ ($T < T_N$);

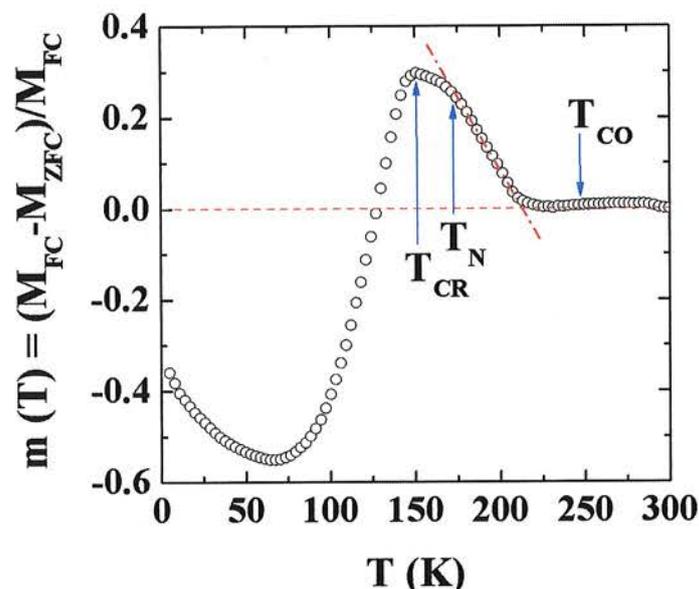


Figura 3.1 6. Diferença normalizada entre as curvas FC e ZFC obtidas com baixos campos magnéticos ($H = 100$ Oe – Figura 3.1 1 (pág. 63)) como função da temperatura para a amostra com $x = 0,02$.

(iv) a redução na diferença entre as curvas FC e ZFC iniciada em $T_{CR} \sim 150$ K, (veja a Figura 3.1 6) sugere uma relação com a transição estrutural da fase CO que ocorre nesta temperatura. A ocorrência desta transição estrutural resulta em um aumento do comprimento de coerência do estado CO-isolante, favorecendo um aumento do caráter mais “homogêneo” do sistema. No entanto, estas manganitas são sistemas intrinsecamente heterogêneos. Sendo assim, é sugerido que após a completude dessa transição ao redor de ~ 130 K (veja a Figura 3.1 6), o sistema retorne para um estado de menor energia, obtido quando há pelo menos duas fases distintas [3,41].

A natureza heterogênea do estado fundamental destas manganitas devido à competição entre fases distintas resulta em uma variedade de respostas gigantes do sistema devido à aplicação e/ou variação de um parâmetro termodinâmico. No entanto, como discutido no final do Capítulo 1 esta

heterogeneidade intrínseca também responde de forma abrupta a outros estímulos. Portanto, este é um tópico de interesse, com uma variedade de pontos de vista quanto ao mecanismo relacionado com os efeitos observados dessa natureza. Neste sentido, é dada abaixo uma pequena mostra das diferentes interpretações propostas para os fenômenos observados induzidos por corrente elétrica I ou campo elétrico E.

3.2- Eletroresistência em manganitas

A alteração na magnitude da resistência elétrica induzida pela aplicação de uma corrente elétrica de excitação I (ou campo elétrico E) é um fenômeno denominado de eletroresistência (ER). Tal efeito, nas manganitas, tem sido observado tanto em amostras monocristalinas [23,24,25] como policristalinas, ou seja, em sistemas volumétricos assim como em filmes finos [26,27,28,29]. De fato, efeitos não lineares em curvas de $\rho(T,I)$ e em curvas características de tensão vs. corrente elétrica (V-I) são muito mais pronunciados nas manganitas que exibem um estado fundamental não homogêneo, ou seja, aqueles formados por uma fina mistura de fases isolantes e metálicas. Esta coexistência de fases é comumente encontrada abaixo da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} (\approx temperatura de percolação). No entanto, fenômenos não lineares também foram observados em sistemas ditos isolantes, isto é, com ausência de uma transição MI mas onde há a ocorrência de um estado CO devido à severa competição entre fases diferentes, usualmente FM-metálicas e AF-isolantes [26]. Por outro lado, efeitos similares foram descritos em sistemas isolantes onde o estado CO, em princípio, é ausente como, por exemplo, nos compostos $La_{0,82}Ca_{0,18}MnO_3$ [25], $La_{0,77}Ca_{0,23}MnO_3$ [28] ($T_{MI} \sim 230$ K) e em $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ para $x \leq 0,25$ [24]. Neste último caso, porém, os sistemas com $0,3 \leq x < 0,8$ exibem o ordenamento de carga entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} [30,31]. A ocorrência de fenômenos não lineares nesta grande variedade de manganitas sugere que estes efeitos certamente são relacionados com a natureza heterogênea do estado fundamental e que podem ocorrer em uma grande faixa de temperatura e de composições químicas. Um caso à parte

é o sistema $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ que, em princípio, não apresenta a fase CO e também não apresenta uma separação de fases estruturais [32], mas um grande efeito não linear foi observado na resistividade elétrica juntamente com um salto na magnetização [1,33]. De maneira geral, as manganitas são sistemas complexos e uma variedade muito grande de mecanismos físicos ou perturbações externas podem alterar/controlar seu comportamento. Neste sentido, muitos experimentos indicam que o estado CO é instável sob uma variedade de perturbações externas incluindo campo magnético H [34], pressão hidrostática P [35,36,37], luz, raios-X [38] e campo elétrico E [23,30,39].

Para os resultados obtidos, Mercone *et al.* [24] e Gao *et al.* [27] apresentam basicamente a mesma argumentação para o efeito de ER nos respectivos sistemas $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (isolante – ver Figura 1.2 10 (pág. 35)) e $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (transição MI – ver diagrama na Figura 1.2 4 (pág. 15)). Foi dada ênfase ao fato de que a aplicação de campos elétricos intensos ($E > 10^3$ V/cm) e corrente elétrica são capazes de induzir um decréscimo na resistividade elétrica do sistema. Sendo assim, é sugerido que E (ou I) altera o momento de dipolo elétrico do octaedro MnO_6 , resultando em uma modificação da distribuição espacial das cargas nos materiais. Como consequência, ocorreria um aumento da superposição das funções de onda ($3d_{eg}^1 - 2p_z - 3d_{eg}^0$) dos íons vizinhos de Mn^{3+} e Mn^{4+} , resultando em um aumento da largura de banda W de condução metálica. Neste contexto, a probabilidade de “hopping” (Eq. 1.2-2 (pág. 19)) e a mobilidade dos portadores de carga (e_g) seriam fortemente aumentados, resultando em um decréscimo na resistência elétrica do sistema, como observado experimentalmente.

Outros mecanismos físicos foram propostos para explicar o comportamento não ôhmico em curvas características de V - I e o decréscimo da temperatura de transição T_{MI} como função do aumento de I (ou E). Por exemplo, foi proposto que o aumento na condução elétrica do estado isolante poderia ocorrer devido a um “depining” do estado de CO/OO induzido por E ou I [40]. Outra proposta é que este efeito tivesse origem em uma mudança na orientação dos orbitais dos elétrons e_g do Mn^{3+} [23,30,41,42]. Mais recentemente, este tipo de transporte não linear foi descrito considerando um

modelo fenomenológico para o movimento de ondas de densidade de carga “charge density wave” (CDW) relacionadas à incomensurabilidade do estado CO [43]. De modo geral, os mecanismos propostos acima para induzir uma condução não linear nestes materiais consideram que tanto E quanto I alteram a competição entre os graus de liberdade de spin, carga, rede cristalina e orbital do sistema.

Neste cenário de diferentes pontos de vista, é sugerido que os efeitos induzidos por I ou E nestes sistemas encontram correspondência com os fenômenos de MR observados nas mesmas [30,44,45]. Conseqüentemente, interpretações baseadas na coexistência de fases isolantes e metálicas (AF-CO-isolantes e FM-metálicas), em que as respectivas *frações volumétricas* FV são alteradas através de perturbações externas, são muitas vezes invocadas. Sendo assim, é sugerido que perturbações como T, H e P alteram as propriedades do sistema como um todo, isto é, atuam nas propriedades volumétricas do material, enquanto que os efeitos induzidos por perturbações como luz, raios-x, campo elétrico e fluxo de corrente elétrica resultam em efeitos mais localizados [46].

Embora o efeito Joule não seja considerado nos mecanismos acima, os resultados obtidos aqui evidenciam que o mesmo não é desprezível. Neste contexto, um estudo a ser mencionado, e que reforça a importância deste efeito, é o de Tokunaga *et al.* [47] que discute os resultados de imagens magneto-ópticas obtidas em amostras monocristalinas de $(La_{1-y}Pr_y)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ ($y = 0,7$) como pode ser visto na Figura 3.2 1. Este sistema apresenta uma separação de fases com coexistência de fases FM-metálica e AF-isolante ($> 1000 \text{ \AA}$) em baixas T. Em medidas convencionais de magnetização e de transporte elétrico este sistema apresenta uma transição FM simultaneamente com uma transição MI em $T_C \sim T_{MI} \approx 125 \text{ K}$. As imagens mostradas nas Figuras 3.2 1 (a), (b) e (d) foram obtidas para $T < T_{MI}$, enquanto que a imagem (c) foi obtida para $T > T_{MI}$. Para correntes elétricas abaixo de um valor dito crítico $I < I_{CR}$, as imagens indicam claramente uma distribuição homogênea de I através do material e em toda a região de T medida.

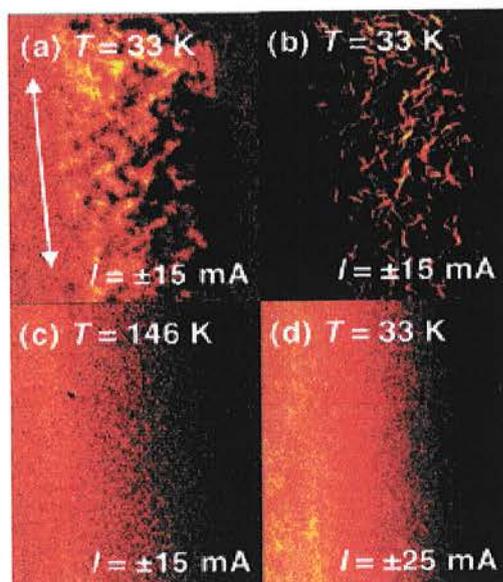


Figura 3.2.1. (a) Imagem diferencial magneto-óptica (MO) local para $I = \pm 15$ mA em $T = 33$ K. As partes brilhantes e escuras correspondem às regiões com campos magnéticos positivos e negativos induzidos por I . A direção média da corrente elétrica é mostrada pela seta. (b) Cálculo da distribuição de I com base na imagem em (a). As regiões amarelas correspondem à área onde a intensidades de I é maior. (c) Imagem diferencial MO para $I = \pm 15$ mA em $T = 146$ K. (d) Imagem diferencial MO para $I = \pm 25$ mA em $T = 33$ K. Figura extraída da Ref. 47.

No entanto, as imagens obtidas com $I > I_{CR}$ revelaram uma localização de I no material, ou seja, uma distribuição não homogênea de I ocorrendo para $T < T_{MI}$, como mostrado nas Figuras 3.2.1 (a), (b) e (d). Para $T > T_{MI}$ foi observado que o fenômeno de localização de I não ocorre. Também foi mostrado um conjunto com curvas características de V - I obtidas em uma ampla faixa de T . A ocorrência de uma transição do tipo MI para $T < T_{MI}$ nas curvas de V - I foi relacionada ao efeito Joule que seria gerado pela localização de I no material. Entretanto, os dados da Ref. 47 não permitiram uma verificação experimental da existência de efeito Joule nesses materiais.

3.2.1- Efeito de ER na amostra policristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$

Para estudar os efeitos de ER induzidos pela aplicação da corrente elétrica nas propriedades elétricas de manganitas, foram efetuadas medidas de

$\rho(T,I)$ como função da temperatura para diferentes valores de I na amostra policristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ($x = 0,0$), como mostrado na Figura 3.2 2. Para baixos valores de corrente elétrica de excitação, $I = 0,04$ mA, a curva de $\rho(T)$ desta figura apresenta o comportamento esperado e bem difundido na literatura [1,12,14,16]. Com o decréscimo de T e a partir de 300 K, o sistema apresenta um estado de baixa resistividade elétrica, característico do estado paramagnético PA-isolante. Entretanto, ao redor de $T_{\text{CO}} \approx 250$ K, ocorre uma transição para um estado de ordenamento de carga e orbital. Tal transição pode ser indiretamente inferida em curvas de transporte elétrico a partir de um aumento significativo na taxa de crescimento $d\rho/dT$ da curva de $\rho(T)$. Abaixo de ~ 230 K, $\rho(T)$ ($I = 0,04$ mA) exibe um comportamento do tipo semiconductor (termicamente ativado), em concordância com a lei de Arrhenius, $\rho(T) = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$, onde E_a é a energia de ativação $E_a \sim 0,15$ eV [48]. Com o contínuo decréscimo de T , o sistema apresenta uma nova transição para um estado AF-isolante em $T_N \sim 170$ K, onde os momentos magnéticos se ordenam antiferromagneticamente [14,49]. Isso resulta em uma maior localização eletrônica e a taxa de crescimento de $\rho(T)$ aumenta ainda mais. Para $I = 1$ mA a curva de $\rho(T)$ se sobrepõe à anterior. Porém, abaixo de $T \sim 125$ K ocorre claramente uma redução no valor de $\rho(T)$ medido. Para valores de I mais altos como, por exemplo, $I = 50$ mA e conseqüente decréscimo de T , a magnitude de $\rho(T)$ decresce consideravelmente abaixo de $T_{\text{CO}} \approx 250$ K, não sendo observadas alterações em $\rho(T)$ acima de T_{CO} para as magnitudes de I estudadas. Além disso, para $I = 0,04$ mA, o caráter isolante do sistema implica em um aumento de até seis ordens de magnitude no valor de ρ medido para este intervalo de T , enquanto que para $I = 50$ mA este aumento é de \sim duas ordens de grandeza.

Alguns pontos de interesse podem ser extraídos destes dados. Para baixos valores de $I \leq 0,04$ mA, as curvas obtidas exibem uma superposição entre as mesmas. Por outro lado, com o aumento de I , a ocorrência de um desvio entre as curvas é observada para um certo valor de $T < T_{\text{CO}} \approx 250$ K, como mostra a Figura 3.2 2. No entanto, acima de T_{CO} uma coincidência entre

as curvas indica uma “obediência” à lei de Ohm, ou seja, para valores altos de I e, em uma mesma temperatura, $R = V/I$ ou ρ são preservados. Por outro lado, abaixo de T_{CO} o sistema exibe características incompatíveis com o comportamento ôhmico, ou seja, a linearidade esperada em $R = V/I$ não ocorre. Essa ausência de linearidade entre V/I define o chamado comportamento não linear [38]. A ocorrência desta não linearidade também foi obtida com o sistema imerso em N_2 líquido (NL), como mostrado no detalhe da Figura 3.2 2. Nesta configuração, a resistência elétrica é independente de I no regime dito

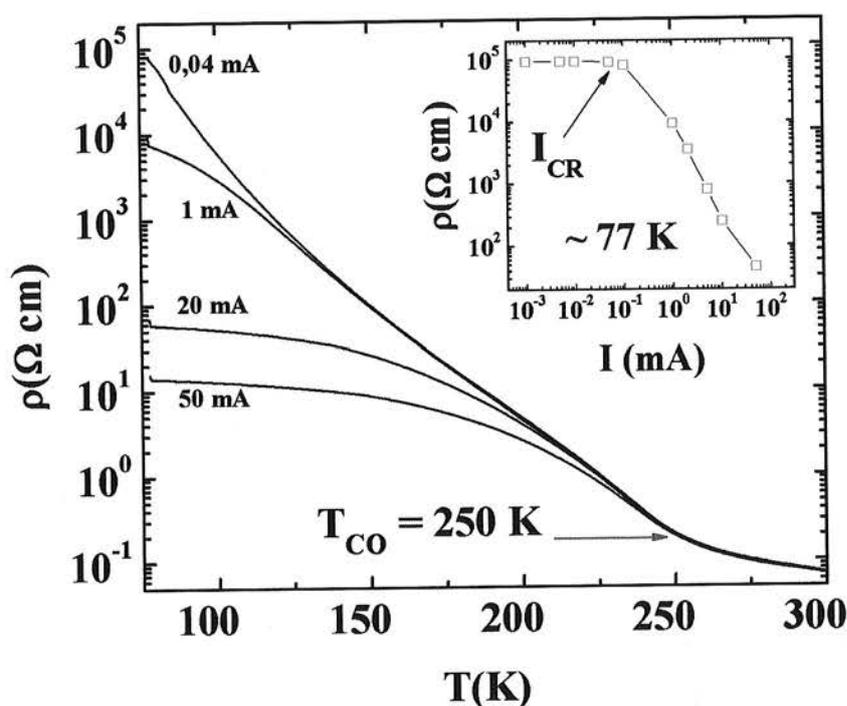


Figura 3.2 2. Resistividade elétrica como função da temperatura para uma amostra policristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$. As curvas foram obtidas empregando-se diferentes excitações de corrente elétrica. O detalhe mostra o comportamento não linear da $\rho(T)$ a partir de um valor crítico, $I_{CR} \sim 0,1$ mA como função de I em banho de NL.

ôhmico e decresce rapidamente abaixo de um valor crítico $I_{CR} \sim 0,1$ mA, marcando o início de um regime não ôhmico. Comportamento similar só foi observado para $T < T_{CO}$, sugerindo uma relação direta com a esperada não homogeneidade do estado CO. A concentração ou a localização de I em

algumas regiões deste estado CO poderia ser uma provável causa para este comportamento não linear do transporte elétrico. Outro resultado que a princípio pode ser esperado com a localização de I é a ocorrência de efeito Joule.

Nos últimos anos, evidências de uma SF envolvendo as concentrações intermediárias como $\text{Ln}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ (ver diagrama na Figura 1.2 4 (pág. 15)) foram rapidamente acumuladas [10,18,36]. Nesta estequiometria várias técnicas experimentais usando imagens de alta resolução espacial, de difração de raios-X ou nêutrons combinadas com medidas magnéticas e de transporte elétrico revelaram que o estado CO nestes sistemas não pode ser classificado como homogêneo [8,9,10,36,50,51]. De modo geral, os sistemas com $x = 0$, devido ao fato que os estados que competem para determinar o estado fundamental apresentam densidades de portadores de cargas $\langle n \rangle = \langle \text{Mn}^{3+} \rangle = \langle \text{Mn}^{4+} \rangle$ similares, a não homogeneidade envolvida pode resultar na presença de grandes “clusters” [41]. Em compostos semelhantes aos estudados aqui ($\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$), imagens de TEM realizadas em uma ampla faixa de temperatura revelam que o composto não dopado ($x = 0$), para $T < T_{\text{CO}} \approx 250 \text{ K}$ apresenta a ocorrência de micro-domínios com comprimento de coerência de longo alcance ($> 1000 \text{ \AA}$) [9]. Nesse sentido a irreversibilidade térmica em $\rho(T)$ e $\chi(T)$ observada para o sistema puro, com $x = 0,0$ para $T < T_{\text{CO}}$ e mostrado na Figura 1.2 7, sugere uma relação direta com esta heterogeneidade intrínseca do sistema. Sendo assim, o estado CO pode ser descrito por pelo menos duas componentes CO com propriedades diferentes como a resistividade elétrica e a susceptibilidade magnética.

Este cenário heterogêneo do estado CO é usado, a princípio, para fundamentar uma distribuição não homogênea de I, isto é de localização de I nas manganitas $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$. Devido a uma distribuição aleatória dos íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} , uma fase FM com coerência de curto alcance poderia espacialmente estar presente em algumas regiões desordenadas da amostra. Sendo assim, o fluxo de corrente elétrica poderia ser mais concentrado nestas regiões, resultando no decréscimo de $\rho(T,I)$ para $T < T_{\text{CO}}$, quando I é aumentada (veja a Figura 3.2 2). Note que isso poderia ocorrer mesmo para a

amostra com $x = 0$ devido a imperfeições dos cristais com estequiometria de oxigênio e impurezas 3d.

Portanto, espera-se que os materiais aqui estudados apresentem um estado fundamental não homogêneo abaixo de T_{CO} . A composição deste estado é difícil de ser inferida via medidas macroscópicas, mas sua existência implica na ocorrência de fenômenos como a localização de corrente elétrica.

3.2.2- Efeito de ER em amostras monocristalinas com $x = 0,04$ e $0,07$

A adição de pequenas quantidades de um metal de transição como o Cr ($\sim 3\%$) no sistema $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ produz um potencial aleatório na rede que, por sua vez, induz uma grande *desordem* na simetria de longo alcance dos estados CO/OO devido à forte competição entre regiões FM e AF para $T < T_N$. Isso resulta na formação de “clusters”, regiões de coerência diminutas com características FM-metálicas (da ordem de 100 \AA) em baixas temperaturas, $T < T_{MI}$ [9]. Eventualmente, a ocorrência de uma transição de fase do tipo percolativa em $T_{MI} \approx 150 \text{ K}$ é observada e associada à presença do desenvolvimento dessa fase FM e metálica, diferentemente do comportamento observado nas amostras com $x = 0$ e $0,02$ (veja as Figuras 1.2 7 e 3.1 1 (a) (págs. 29 e 63, respectivamente)). Um decréscimo no caráter isolante da fase CO também é atestado via uma redução sistemática no valor da energia de ativação E_a com o aumento da substituição de Mn por Cr nestes sistemas [48].

A Figura 3.2 3 mostra o efeito do aumento da corrente de excitação I na transição MI em curvas de $\rho(T, I)$ tomadas em uma amostra monocristalina com $x = 0,04$. Para valores de $I < 1 \text{ mA}$, um comportamento ôhmico é observado em todo intervalo de T medido. No entanto, para valores de $I > 1 \text{ mA}$, as curvas de $\rho(T)$ exibem um decréscimo sistemático na resistividade elétrica para $T > T_{MI}$ ($I = 0,1 \text{ mA}$) como função do aumento de I . Embora este decréscimo em $\rho(T)$ possa sugerir um aumento da *fração volumétrica* FV da fase FM na matriz isolante COI, este comportamento não favorece a transição MI, em

analogia com o efeito de MR, tipicamente observado nestes compostos (ver Figura 1.2 9 (pág. 33)) De fato, com o aumento da corrente de excitação I , há a ocorrência do deslocamento da transição MI para valores menores de $T < 150$ K. Além disso, o efeito de ER, a exemplo da figura anterior, parece ter uma relação direta com a presença do estado CO, visto que é observado apenas abaixo de $T_{CO} \approx 250$ K. Para $T > T_{CO}$, o efeito da variação da corrente de excitação é desprezível, sendo as curvas de $\rho(T)$ mostradas na Figura 3.2 3 coincidentes.

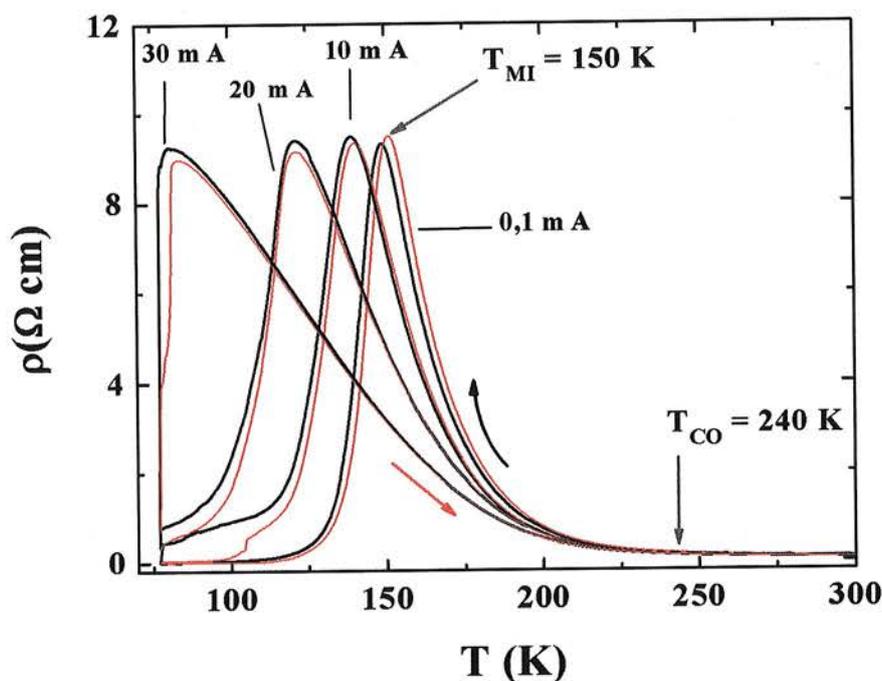


Figura 3.2 3. Resistividade elétrica como função da temperatura para a amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0,04$). As curvas foram obtidas empregando-se diferentes excitações de I . As curvas mostram o sistema sendo resfriado (linha preta) e aquecido (vermelha).

Comportamento similar a este, mostrando um decréscimo em T_{MI} como função do aumento de I , foi observado previamente em alguns poucos compostos como, por exemplo, filmes finos de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,2$ e $0,3$) e $La_{0,85}Ba_{0,15}MnO_3$ [27,29] e em monocristais de $La_{0,77}Ca_{0,23}MnO_3$ e de $La_{0,9}MnO_3$ [28]. É importante mencionar que as densidades de corrente de

excitação usadas na obtenção das curvas das Figuras 3.2 2 e 3.2 3, entre 1 e 10 A/cm², são da mesma ordem de magnitude das descritas nas Refs. 25 - 30. Por exemplo, na Ref. 28 foram realizadas medidas de transporte elétrico na amostra monocristalina de La_{0,77}Ca_{0,23}MnO₃, com temperatura de transição T_{MI} ≈ 230 K, para I ~ 1 mA (J ~ 0,02 A/cm²). Foi observado que T_{MI} decresce de ≈ 230 K até T_{MI} ≈ 200 K quando I ~ 50 mA (J ~ 1 A/cm²). Por outro lado, para a observação do mesmo efeito em uma amostra de filme fino de um composto similar, La_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃, foi utilizado um valor de J ~ 4×10⁴ A/cm² [27]. No entanto, a origem do decréscimo de T_{MI} com o aumento de I nestas manganitas com CO/OO ainda não foi totalmente esclarecida. Para complementar o panorama de mecanismos vistos na introdução deste capítulo é sugerido que a condução não linear em ρ(T,I) parece envolver uma espécie de “breakdown”, um tipo especial de tensão de ruptura do estado isolante-CO devido a uma distribuição não homogênea de I através do sistema [23,24,26].

Neste caso, devido a um estado CO heterogêneo formado por “clusters” com propriedades levemente distintas, com o aumento de I, a diferença de potencial (ddp) local entre algumas regiões isolantes CO pode aumentar, a ponto de romper com o estado isolante destas induzindo canais ou filamentos com caráter mais metálico conectando estas regiões na matriz isolante COI [23,24,33,38,52,53]. Por outro lado, Stankiewicz *et al.* [30] propuseram outra explicação para este efeito nas manganitas, uma vez que o aumento na magnetização estimada através do fluxo de I por canais ou filamentos metálicos seria de apenas de 0,05 % da FV da fase FM. Os resultados experimentais da Ref. 30 evidenciaram um aumento muito maior, de até duas ordens de magnitude, na magnetização devido à excitação de I. Sendo assim, eles correlacionaram este aumento na magnetização medida com um aumento da FV dos “clusters” da fase FM, ao longo da direção do fluxo de corrente elétrica. De fato, este é o cenário da origem do fenômeno de percolação discutido no capítulo 1, seção 1.2.5.

Com base nas argumentações acima a observação de um aumento na magnetização nesta região de T, onde ocorre um efeito de ER e um decréscimo em ρ(T), suporta o argumento de aumento da FV da fase FM. Por outro lado,

como foi apresentado no capítulo 1, o estabelecimento de uma ordem FM destrói o estado CO/OO e, portanto é, em uma primeira análise, um resultado incompatível com o decréscimo da temperatura de transição T_{MI} . Com o objetivo de discutir o comportamento magnético das fases isolante e metálica, medidas simultâneas de $\rho(T,I)$ e $M(T,I)$ foram efetuadas, onde em um mesmo ciclo térmico foram tomadas curvas de $\rho(T,I)$ e $M(T,I)$ para um dado valor de I constante.

As Figuras 3.2 4 (a) e (b) mostram, respectivamente, $\rho(T,I)$ e $M(T,I)$ ($I = 1; 40; 60$ e 80 mA) para a amostra monocristalina $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Cr_{0,07}Mn_{0,93}O_3$. Na curva de $\rho(T,I)$ para $I = 1$ mA observa-se uma transição de fase do tipo metal-isolante em $T_{MI} \approx 140$ K, em perfeito acordo com os dados da literatura [14]. Com o aumento de I , para, por exemplo, $I = 80$ mA, esta transição é deslocada para $T_{MI} \approx 65$ K. Além do decréscimo sistemático em $\rho(T,I)$ abaixo de $T_{CO} \approx 250$ K ($I = 1$ mA) como função do aumento da magnitude de excitação I , dois outros pontos podem ser destacados nestas curvas: (1) a ocorrência de um estreitamento da largura de transição ΔT , definida como o intervalo de temperatura em que a transição MI ocorre; e (2) um aumento sistemático de uma histerese térmica ao redor de T_{MI} , exaltando uma coexistência de fases.

Uma observação mais atenta das curvas desta figura revela ainda a ocorrência de uma irreversibilidade térmica para $T > T_{MI} \approx 115$ K ($I = 40$ mA) e que, para $I > 40$ mA, esta irreversibilidade é melhor definida entre dois pontos de inflexão nestas curvas de ρ : *um* em $T \sim 170$ K e *outro* ao redor de $T \sim 230$ K, como pode ser visto no detalhe da Figura 3.2 4 (a). Estas temperaturas coincidem com as temperaturas de CO e ordenamento AF de spin, respectivamente, em $T_{CO} \sim 250$ K e $T_N \sim 170$ K, como observado nas amostras de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ poli e monocristalinas ($x = 0,0$ e $0,02$) [1,14]. A irreversibilidade térmica observada nas curvas $\rho(T,I)$ ao redor de T_{MI} e para $T_N < T < T_{CO}$ quando $I > 40$ mA, sugere uma não homogeneidade do estado fundamental do sistema. Evidências da coexistência de domínios FM e de regiões de CO acima de T_{MI} foram observadas através de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão TEM próxima de T_{CO} nos sistemas

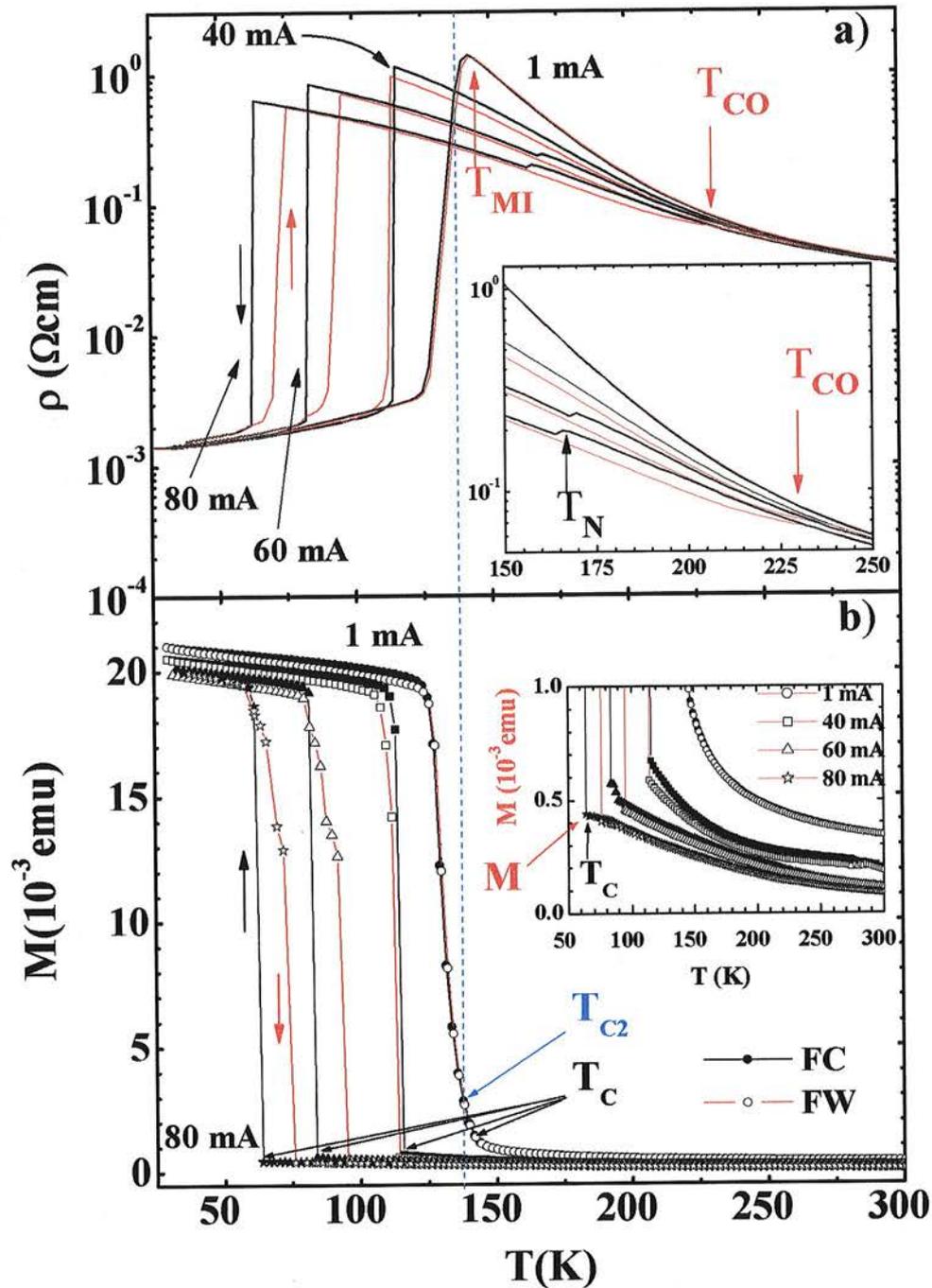


Figura 3.24. Medidas de transporte elétrico e de magnetização sob diferentes magnitudes de corrente elétrica de excitação e $\mu_0 H = 10$ mT: (a) $\rho(T, I)$ para a amostra monocristalina de $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,07$). Os dados foram tomados durante o decréscimo de T (curva preta) e com o aumento de T (linha vermelha); (b) Curvas de $M(T, I)$ obtidas nas condições FC (símbolos sólidos) e FW (símbolos abertos). O detalhe em ambas as figuras $\rho(T, I)$ e $M(T, I)$ evidenciam os dados nas vizinhanças de T_{CO} e T_{MI} .

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,55; 0,625$ e $0,67$) [54] e por imagens de microscopia de tunelamento (STS) [55]. Ainda como função do aumento da corrente de excitação I , a magnitude do valor da resistividade elétrica em T_{MI} , $\rho(T_{\text{MI}}, I)$, exibe um decréscimo sistemático. Por outro lado, para $T < T_{\text{MI}}(I)$ as curvas tendem a um mesmo valor de resistividade elétrica residual ρ_0 .

De modo geral, nota-se que as propriedades de transporte elétrico têm sua contraparte nas medidas de magnetização. Este fato é verificado para os materiais que apresentam uma transição de fase percolativa [56]. A Figura 3.2 4 (b) mostra as respectivas curvas de $M(T, I)$ obtidas no mesmo ciclo de T em que foram obtidos os dados de transporte elétrico, $\rho(T, I)$. Em medidas típicas de magnetização nestes materiais, uma transição do estado PA para o estado FM, e relacionada com a transição MI, ocorre com um aumento significativo de magnitude de magnetização em uma temperatura característica T_C , a temperatura de Curie do sistema. Devido a uma correlação entre a condução elétrica (carga) e momento magnético (spins) nestes sistemas, pode-se definir T_C como o ponto de inflexão máximo na curva de transporte. Sendo assim, $T_C \approx d\rho/dT \approx 137$ K para $I = 1$ mA. Esta transição ferromagnética, é destacada entre as curvas de ρ e M através de uma linha azul tracejada para $I = 1$ mA, como pode ser visto na Figura 3.2 4. Com o aumento de I para, por exemplo $I = 80$ mA, observa-se um decréscimo acentuado na temperatura de transição ($T_C \approx 65$ K), em concordância com o decréscimo de T_{MI} observado na curva de $\rho(T, I)$. Para o estudo da evolução das fases CO e FM, através das transições T_{MI} e T_C , foi definido que para $I > 1$ mA, $T_C = T_{\text{MI}}$. Devido a tomada de dados nestas curvas ter sido feita com T variando em intervalos de $\sim 2,5$ K e as transições observadas ocorrerem em um $\Delta T < 2$ K para $I \geq 40$ mA, uma derivada neste intervalo de 2 K não é bem definida. Os valores obtidos assim de T_C e T_{MI} são descritos na Tabela 3.1-1 para as curvas com T decrescendo.

O aumento da corrente de excitação I resulta em três características marcantes:

- (i) um decréscimo na temperatura de transição ferromagnética T_C , em perfeito acordo com $T_{\text{MI}}(I)$;

(ii) um decréscimo na magnitude da magnetização (M) em $T_C = T_{MI}$. O detalhe na Figura 3.2 4 (b) mostra este decréscimo de M em T_C para as curvas de $M(T,I)$ bem como em toda a fase PA;

(iii) em concordância com a observação acima, o aumento de I não favorece a ocorrência da fase FM metálica. Sendo assim, parece ser possível afirmar que o aumento de I não resulta em uma correlação direta entre os graus de liberdade de carga e spin, como proposto por Stankiewicz *et al.* [30];

(iv) Para $T < T_C$, também ocorre um decréscimo sistemático da magnitude da magnetização de saturação (M_{Sat}) como função do aumento de I .

Tabela 3.1-1 Temperatura de transição T_C ($T_C = T_{MI}$ para $I = 1$ mA) e T_C ($T_{C2} = d\rho/dT$) para $I > 1$ e FV da fase FM (V_{FM}) obtidas em ambos os critérios para T_C para a Figura 3.2 4 obtidas no processo de resfriamento.

I(mA)	$T_C = T_{MI}$ (K)	V_{FM} (%)	$T_{C2} = d\rho/dT$ (K)	V_{FM} (%)
1	142	7	137	14
40	116	5		
60	84	3		
80	64	2		

Dentro do cenário da SF, a combinação dos resultados de $\rho(T,I)$ e $M(T,I)$ sugere que o aumento de I atua na desestabilização do estado CO para $T > T_{MI}(I)$, induzindo um caráter menos resistivo da fase isolante do sistema. Contudo, este decréscimo na resistividade elétrica não ocorre devido a um aumento da fração volumétrica FV de uma fase FM na região PA para $T > T_C$. Por outro lado, para $T < T_C$ os dados sugerem, na faixa de T medida, que um aumento relativo da FV da fase CO em relação à fase FM, com o aumento da excitação I .

De modo geral, os resultados experimentais indicam que estes sistemas são sensíveis a perturbações externas devido a uma não homogeneidade espacial relacionada com a coexistência de fases [2,57]. O equilíbrio sensível de energia entre as fases envolvidas pode ser influenciado não apenas por campo magnético H ou pressão externa P [13,36], mas também por campo elétrico E , fótons de alta energia, raios-X entre outros, como visto na seção

1.2.5 [23,38,47]. Contudo, enquanto a aplicação de um parâmetro termodinâmico altera as propriedades do sistema como um todo, estes outros estímulos induzem efeitos mais localizados, resultando em transições *abruptas* entre as fases envolvidas [38]. Neste contexto se inserem as transições observadas aqui em T_{MI} e T_C nas curvas de $\rho(T,I)$ e $M(T,I)$.

É importante mencionar que a magnitude da magnetização em baixas temperaturas e em baixos campos magnéticos ($\mu_0 H = 10$ mT) é essencialmente atribuída a fase FM do material [58]. Sendo assim, fazendo uma extrapolação linear da magnetização abaixo de T_C para $T \rightarrow 0$ K é possível determinar um valor para a magnetização de saturação, $M_{Sat} \approx 0,022$ emu ($I = 1$ mA). A FV da fase FM em T_C , V_{FM} pode ser então estimada através da seguinte relação simples, análogo ao que foi feito na Ref. 30 para a fase PA:

$$V_{FM} = \frac{M}{M_{Sat}}, \quad (3.2-1)$$

onde M é a magnitude da magnetização em T_C , como mostrado no detalhe da Figura 3.2 4 (b). No entanto, em sistemas com coexistência de fases, os volumes das fases envolvidas são relativos. A Figura 3.2 5 mostra um diagrama de fases dos volumes relativos entre as fases FM e CO/OO como função da concentração de Cr em $T = 30$ K. As frações foram estimadas a partir da análise de dados de difração de raios-X para as amostras monocristalinas destes compostos [59]. Os resultados indicam uma acirrada competição entre as fases FM e CO em baixas temperaturas, que a fração volumétrica da fase FM cresce sistematicamente com aumento da concentração de Cr e que a mesma satura para $x \geq 7$ % de Cr. Convém ressaltar que as amostras monocristalinas aqui estudadas são similares às usadas na obtenção deste diagrama de fases e foram preparadas e cedidas pelo grupo de pesquisa do Prof. Y. Tokura. Portanto, baseado neste diagrama e que, de modo geral, abaixo de T_C as curvas de $M(T,I)$ para a mostra com $x = 0,07$ (Figura 3.2 4 (b)) exibem um caráter de saturação, o volume da fase FM na amostra para $T < T_C$ pode ser estimado em $V_{FM} \approx 100$ % do volume do material.

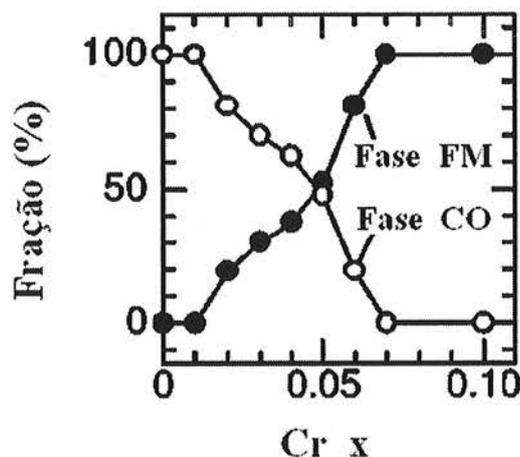


Figura 3.2.5. Fração volumétrica das fases FM metálicas (círculos sólidos) e da fase CO/OO isolantes (círculos abertos) em $T = 30$ K e como função da concentração de Cr para amostras monocristalinas de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Dados extraídos de médias de difração de raios-X em amostras monocristalinas similares às usadas neste trabalho. Figura adaptada da Ref. 59.

Sendo assim, a Tabela 3.2-1 também mostra os valores de V_{FM} estimados através da Eq. 3.2-1 em $T_{\text{C}} = T_{\text{MI}}$ ($I \geq 40$ mA) e de modo semelhante para $T_{\text{C}} = d\rho/dT$ ($I = 1$ mA). Em $T_{\text{C}} = d\rho/dT$ foi encontrado que $V_{\text{FM}} \approx 14$ %, um valor que concorda com os dados da literatura para uma transição percolativa em 3D, esperada ocorrer entre 16 – 32 % [60]. No entanto, em $T_{\text{C}} = T_{\text{MI}}$, os valores obtidos de V_{FM} revelam a ocorrência de um decréscimo da FV da fase FM-metálica como função do aumento da excitação I de ~ 7 para ~ 2 % quando I é aumentada de 1 para 80 mA. Este decréscimo substancial da FV da fase FM em T_{C} sugere que a transição MI, induzida pela aplicação de altas densidades de I , deva envolver outros fatores, além da teoria de percolação entre fases distintas. Os resultados sugerem também que a magnitude de I pode controlar algumas propriedades de transporte elétrico bem como magnéticas nestes materiais, ou pelo menos influenciar.

Alguns comentários devem ser feitos em relação ao processo de tomada de dados. O processo longo de medida ocorrendo em $\sim 10,5$ horas devido a taxas resfriamento e aquecimento de $\sim 0,8$ K/min e usado para obter as curvas mostradas na Figura 3.2.4 pode favorecer o fenômeno de relaxação das fases

envolvidas [4,5]. Nesse sentido, é possível que as anomalias observadas nas curvas de $\rho(T, I > 40 \text{ mA})$ nas vizinhanças de $T_{CO} \approx 230 \text{ K}$ e $T_N \approx 170 \text{ K}$ podem estar relacionadas com fenômenos de relaxação de $\rho(t)$ nestes materiais [8].

Portanto, para efeito de comparação e ampliação da discussão, curvas de $\rho(T, I)$ com T variando continuamente (taxa de $\sim 3 \text{ K/min}$) foram tomadas. Nesta configuração, a temperatura da amostra foi alterada através de um contato térmico do dedo frio do porta amostra com o N_2 líquido em um “dewar” criogênico. Os resultados mostrados na Figura 3.2 6 são referentes a uma amostra monocristalina de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,93}Cr_{0,07}O_3$ submetida a $1 \leq I \leq 80 \text{ mA}$. As curvas sólidas foram obtidas resfriando-se a amostra enquanto as curvas representadas por símbolos aquecendo. Por questão de clareza apenas as curvas para $I = 40, 60$ e 80 mA são mostradas para o sistema sendo aquecido. Com o aumento da corrente elétrica de excitação as principais observações feitas anteriormente na Figura 3.2 4 (a) são mantidas, ou seja: (1) um decréscimo da temperatura de transição T_{MI} com o aumento de I ; (2) um decréscimo na $\rho(T)$ observada entre $T_{CO} \approx 240 \text{ K}$ e $T_{MI} \approx 140 \text{ K}$ ($I = 1 \text{ mA}$); (3) uma redução do intervalo de temperatura ΔT da transição T_{MI} com o aumento de I ; e (4) um aumento significativo da irreversibilidade térmica entre as curvas em um mesmo ciclo de T , sugerindo uma coexistência de fases nas vizinhanças de T_{MI} .

Em analogia com transições abruptas provocadas por “stress” em sistemas onde há uma coexistência de fases distintas é razoável supor que o aumento da corrente elétrica gera uma grande tensão entre os estados de CO e FM ao redor de $T_{MI}(I)$. Nesta condição de “stress” uma pequena perturbação, como uma pequena variação de T , pode provocar uma transformação abrupta no sistema, resultando em uma avalanche, como sugere a transição estreita em T_{MI} [61]. Importante ser notado aqui é que o sistema apresenta transições estreitas nos dois sentidos de T e ao redor de T_{MI} , como mostra a Figura 3.2 6.

Uma observação cuidadosa destas curvas como função de I revela ainda um fenômeno interessante: um efeito de memória do ciclo anterior, sugerindo que “caminhos térmicos” são mantidos no material, quando o mesmo é

submetido a vários ciclos térmicos. As curvas tomadas na Figura 3.2 6 foram realizadas na seqüência crescente da magnitude de I aplicada. O efeito

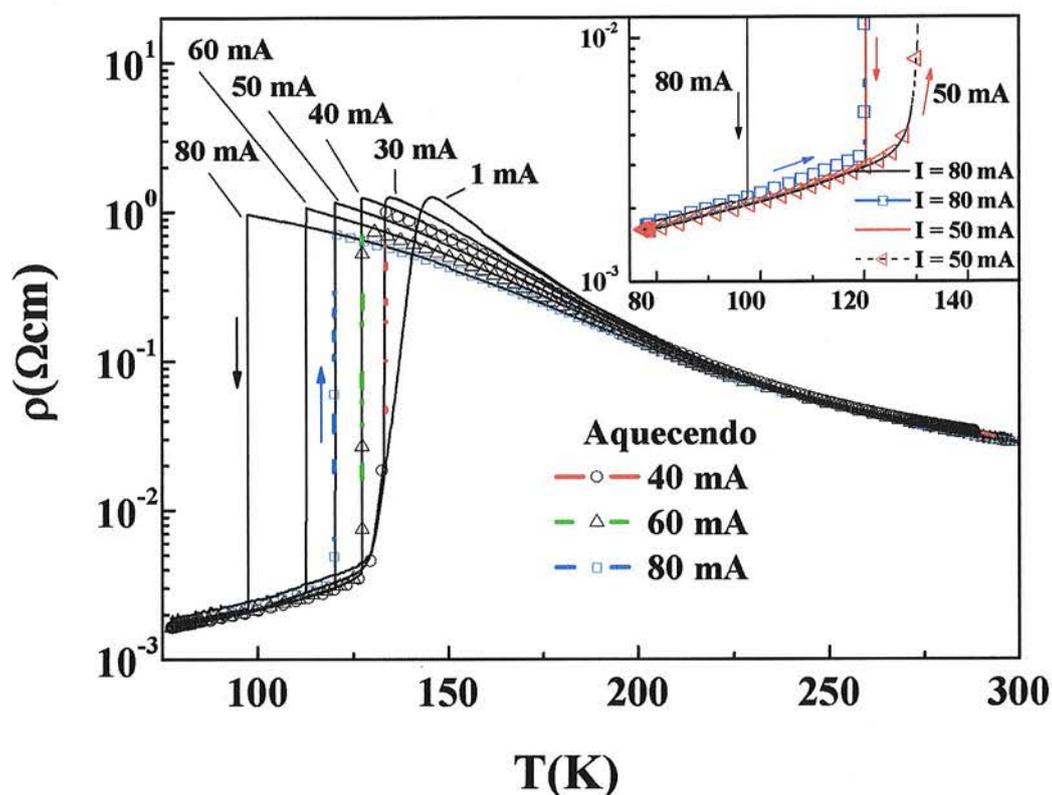


Figura 3.2 6. Resistividade elétrica como função da temperatura para a amostra monocristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_3$ e, obtidas para diferentes excitações de I . Os dados foram tomados durante o decréscimo de T (curvas contínuas) e com o aumento de T (símbolos). No detalhe são mostradas as curvas para $I = 50$ e 80 mA.

de memória foi evidenciado com a curva de aquecimento obtida para altos valores de I , apresentando uma transição do estado *metálico-isolante* (sentido crescente de T), superpondo-se a uma transição do estado *isolante-metálico* (sentido decrescente de T), de uma das curvas anteriormente obtidas. Este fenômeno é claramente visto no detalhe ampliado desta figura. Note que ocorre uma “coincidência” entre as temperaturas de transição em $T_{\text{MI}} \approx 120$ K para as curvas obtidas com $I = 80$ e 50 mA, aquecendo (símbolos quadriculados) e resfriando (linha contínua vermelha), respectivamente. Do mesmo modo, também ocorre uma mesma T_{MI} entre as curvas para $I = 60$ e 40

mA e entre $I = 40$ e 30 mA, sendo a primeira obtida no processo de aquecimento (símbolo) e a segunda no processo de resfriamento (linha contínua), como mostrado na figura principal. Esta “coincidência” recorda efeitos de memória vistos nestes materiais, onde o material preserva uma memória de ciclos térmicos anteriormente medidos [4,25].

Baseado nos resultados obtidos e naqueles descritos na literatura, algumas considerações podem ser feitas acerca dos compostos $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ estudados.

A *primeira* delas é que o sistema não apresenta homogeneidade no estado fundamental em uma ampla região de temperatura. Tal região inicia-se em $T_{\text{CO}} \sim 250$ K e deve ser preservada até temperaturas tão baixas quanto ~ 1.4 K, a menor temperatura estudada nesse trabalho [62].

A *segunda* observação é de que o estado CO deve ser intrinsecamente inhomogêneo devido à presença de duas fases com parâmetros de rede ligeiramente diferentes chamadas aqui de “long c” e “short c”. Obviamente estas duas fases diferentes devem apresentar propriedades físicas diferentes como, por exemplo, resistividade elétrica.

A *terceira* observação concerne o estado também não homogêneo abaixo de T_{MI} , onde acredita-se que regiões FM metálicas coexistem com aquelas isolantes e CO/OO.

3.2.3- Discussão dos resultados de ER

Esta não homogeneidade do sistema CO/OO e o comportamento não linear de $\rho(T,I)$ recorda fenômenos de transporte não lineares que ocorrem nos varistores e que podem ser modelados via uma rede de resistores de Voronoi. Nos varistores e na rede bidimensional de resistores de Voronoi a corrente elétrica é transportada através do material de forma não uniforme sob certas condições de tensão ou corrente elétrica [63].

Uma rede de Voronoi sem desordem é mostrada na Figura 3.2 7 (a) enquanto que na Figura 3.2 7 (b) as estruturas hexagonais das celas foram distorcidas, introduzindo uma desordem aleatória na rede. As cerâmicas de

óxido de zinco (ZnO) são exemplos reais de varistores. Estes materiais cerâmicos podem ser visualizados como sendo uma rede não uniformemente distribuída de junções, ou grãos, envolvidos por uma barreira isolante. Esse tipo de morfologia pode ser também aplicado as manganitas que apresentam um estado fundamental composto de uma mistura de fases com dimensões diminutas. Nestes materiais varistores, bem como na rede bidimensional do modelo de varistor de Voronoi, em curvas características V-I ocorre um fenômeno onde a corrente elétrica se torna não uniformemente distribuída pelo sistema quando uma tensão ou corrente característica de “breakdown” é atingida [63]. Mas o fato de interesse é que isto resulta na localização da corrente elétrica em algumas regiões, gerando caminhos preferenciais de condução, como mostrado nas Figuras 3.2 7 (c) e (d).

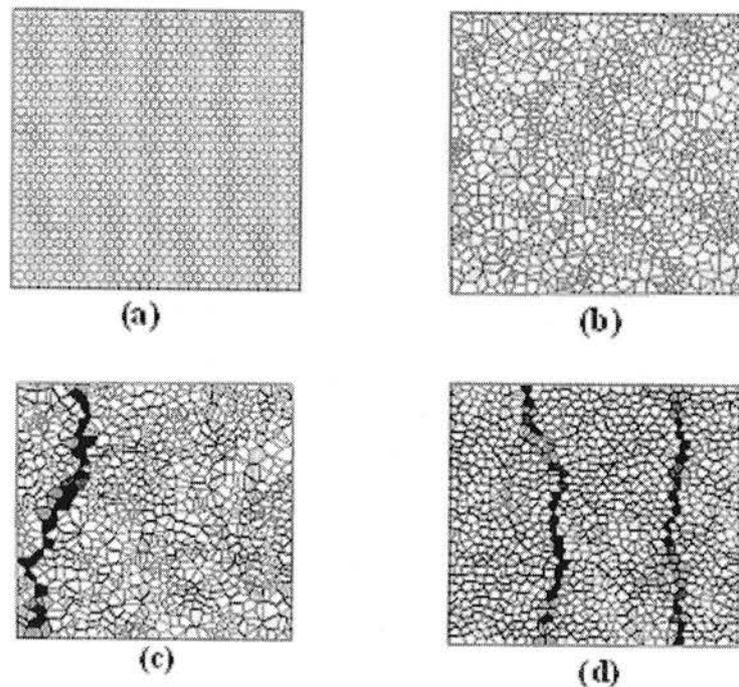


Figura 3.2 7. Estrutura de Voronoi (a) com diferentes distribuições de corrente elétrica em uma cela de estrutura de Voronoi com um pequeno grau de desordem (b, c e d). (b) No regime ôhmico a distribuição uniforme de I ocorre por toda a estrutura. (c) Efeito de “breakdown” gerando um único caminho. (d) Dois caminhos de “breakdown” adaptado da Ref. 63.

Dentro deste contexto, no comportamento dito ôhmico, a corrente elétrica se distribui uniformemente pelo volume das manganitas. No entanto, com o aumento de I , um efeito de ruptura ou de “breakdown” pode ocorrer no estado CO, fundamentalmente um estado não homogêneo. Este estado CO pode ser representado por pelo menos duas fases com diferentes resistências elétricas, R_I (maior) e R_C (menor), ambas com comportamento semicondutor em altas T . Inicialmente, algumas regiões menos isolantes R_C da amostra, por onde I flui preferencialmente, experimentam o “breakdown”, isto é, atingem a tensão limite capaz de romper o isolamento entre regiões vizinhas, levando a uma concentração de I nestas regiões, semelhante ao que pode ser visto nas Figuras 3.2 7 (c) e (d). Isto ocorre porque o fluxo de corrente elétrica, sendo limitado entre regiões isolantes e próximas, provoca uma grande diferença de potencial entre as mesmas, induzindo o “breakdown” e formando canais locais por onde a corrente elétrica flui. Isto pode explicar o decréscimo da resistividade elétrica para $T < T_{CO}$ com o aumento de I . De fato, é razoável supor que diversos canais de resistência elétrica R_C sejam formados neste estado CO.

Por outro lado, o processo de concentração de I pode gerar calor por efeito Joule. A ocorrência do efeito de localização de corrente ao longo desses canais, como visualizado na Figura 3.2 1 (pág. 79), poderia aumentar a temperatura das regiões vizinhas no material implicando em um decréscimo da resistência destas, uma vez que $R_I(T+\Delta T) < R_I(T)$ devido ao comportamento semicondutor da resistência elétrica no estado CO.

Resultado similar pode ocorrer com o decréscimo de T onde o volume da fase FM aumenta timidamente em baixas T , como pode ser visto no detalhe da Figura 3.2 4 (b). Além disso, a fase FM metálica em baixas T é condutora, apresentando uma resistência elétrica R_M , tal que $R_M \ll R_C$. Sendo assim, devido à competição entre as fases isolante e metálica, uma transição brusca da fase CO-isolante para uma FM-metálica ocorre. De acordo com os valores obtidos na Tabela 3. 1-1 (pág. 89), aparentemente apenas uma pequena fração FM do sistema é suficiente para disparar esta transição, aumentado a distribuição da corrente elétrica de forma mais homogênea pela amostra.

De fato, a situação descrita acima é representativa dos fenômenos observados nas curvas de $\rho(T,I)$ e $M(T,I)$ com o aumento de I . Além disso, os dados de $M(T,I)$ indicam que o volume relativo da fração FM na temperatura das transições $T_C \approx T_{MI}$ decresce, sendo abaixo do limite de percolação em 3D (16 – 32 %) [60], variando de 14 % em $T_{MI} \approx 140$ K ($I = 1$ mA) para ~ 2 % em $T_{MI} \approx 65$ K ($I = 80$ mA), como mostram os dados na Tabela 3.1-1. Baseado nestes valores é possível sugerir fortemente que uma transição estritamente percolativa do tipo metal-isolante não se aplica quando I atinge um valor crítico, isto é, que o fluxo de I não é homoganeamente distribuído pela amostra. Na fase FM, $T < T_C$, com o aumento de I observa-se a ocorrência de um decréscimo da FV da fase FM (ver. Figura 3.2 4 (pág. 87)). Uma estimativa da fração volumétrica da fase CO (V_{CO}) nesta matriz metálica, através da Eq. 3.2-1 (pág. 90) quando $T \rightarrow 0$ para $I = 80$ mA pode ser feita. Sendo assim, para uma magnetização de saturação $M_{Sat} \approx 0,021$ emu, o volume $V_{CO} \approx 7$ % em baixas T ($T < T_C$). Este resultado sugere que uma localização também ocorre abaixo de T_{MI} onde o sistema é composto de uma fase metálica FM e uma isolante CO/OO.

Os resultados desta seção sugerem que a magnitude da excitação I exerce forte influência sobre as propriedades elétricas e magnéticas de amostras monocristalinas e policristalinas de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Cr_xMn_{1-x}O_3$ ($0,0 < x < 0,07$). No entanto, não foi investigada uma possível contribuição do efeito Joule aos fenômenos observados. Além disso, relacionado com a heterogeneidade do estado CO uma possível localização de I pode ser invocada, isto é, uma distribuição não homogênea de I através do material, reforçando a idéia da presença de um efeito de auto-aquecimento do tipo Joule. Neste contexto, um modelo simples de transferência de calor [64] pode ser usado para avaliar a magnitude do efeito Joule envolvido nestas medidas de transporte elétrico, como descrito abaixo.

3.3- Efeito Joule em medidas de V-I

Com o objetivo de investigar uma possível dissipação de calor pela amostra devido à passagem de altas densidades de corrente em medidas de transporte elétrico $\rho(T,I)$ e de tensão \times corrente elétrica V-I, foi montado um experimento simples, como descrito no procedimento experimental, em que são utilizados dois sensores de temperatura. Através das curvas de calibração da temperatura dos dois termômetros, foi possível estimar a variação de temperatura na amostra durante as medidas de transporte elétrico. Nestas medidas, foi posicionado entre a amostra e o bloco de Cu da haste de medidas um segundo termômetro (T_a), enquanto que a temperatura do bloco de Cu serve como referência e é denominada de T_b , como desenhado na Figura 3.3 1. Deste modo, a ocorrência de efeito Joule devido à dissipação na amostra pode ser avaliada. Primeiro serão exibidos os dados referentes às medidas de V-I obtidos nesta configuração e em seguida os de $\rho(T,I)$.

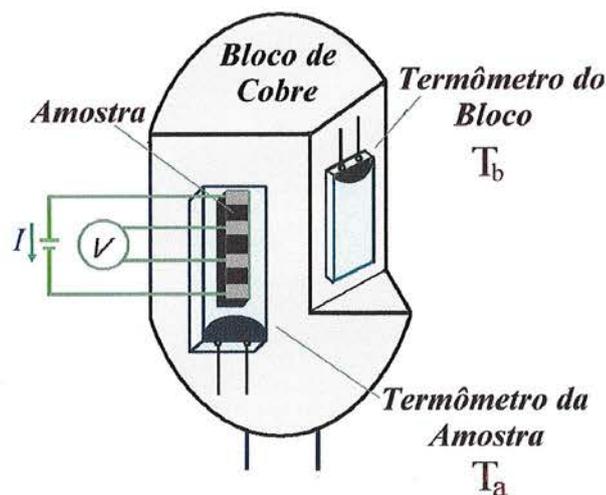


Figura 3.3 1. Montagem experimental do bloco de Cu para medidas de $\rho(T,I)$ e de V-I em que são usados dois termômetros de Pt.

A hipótese de auto-aquecimento em medidas de V-I nas amostras mono e policristalinas de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Cr_xMn_{1-x}O_3$ foi investigada com as amostras

submetidas a três ambientes diferentes: (1) em banho de NL; (2) na câmara criogênica do SQUID; e (3) em um sistema fechado de gás He (Dedo Frio). Contudo, serão aqui considerados e discutidos apenas os resultados obtidos nas situações 1 e 3 e para a amostra policristalina com $x = 0,04$, onde os efeitos foram bem repetitivos e, portanto, submetidos a um modelo térmico.

3.3.1- Medidas de V-I em banho de NL

Antes de apresentar os resultados das curvas de V-I é interessante situá-los dentro do comportamento geral das propriedades destes sistemas. Na Figura 3.3 2 é exibida uma curva de $\rho(T)$ (eixo direito) da amostra de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,04$) obtida para uma baixa excitação de corrente elétrica ($I = 0,05$ mA). Tal curva foi obtida utilizando-se o sistema de resfriamento dedo frio e no intervalo de T entre $30 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. No eixo esquerdo desta figura é mostrada a curva de $M(T)$ para $\mu_0 H = 1$ mT obtida nos modos típicos ZFC e FC. Nota-se que a temperatura de Curie $T_C \sim T_{MI}$. Na curva de magnetização, o caráter AF do estado CO é destacado por uma alteração pequena, mas perceptível e um pouco alargada, da magnitude de $M(T)$ ao redor da temperatura de transição $T_{CO} \approx 240$ K. Em temperaturas mais baixas $T < T_{MI}$, ambas as curvas de M e ρ exibem uma irreversibilidade entre os processos de resfriamento e aquecimento do material.

Voltando à discussão pertinente, e relacionada ao comportamento ôhmico desta manganita, é mostrada na Figura 3.3 3 uma curva característica V-I obtida para esta amostra em banho de N_2 líquido ($T_{NL} \sim 77,15$ K). A amostra foi lentamente resfriada da temperatura ambiente a uma taxa de ~ 3 K/min até T_{NL} sem aplicação de corrente elétrica. Na temperatura T_{NL} , a corrente elétrica foi aplicada e variada de 0 até +100 mA, utilizando-se um passo de 0,5 mA (curva 1). Após isso, a corrente foi reduzida de +100 mA para 0 (curva 2). Nesta figura o eixo-x inferior indica a excitação de corrente elétrica I aplicada na amostra enquanto que o superior a densidade de corrente

elétrica J (em A/cm^2) correspondente à seção transversal da amostra de $\sim 0,38 \times 1,10 \text{ mm}^2$.

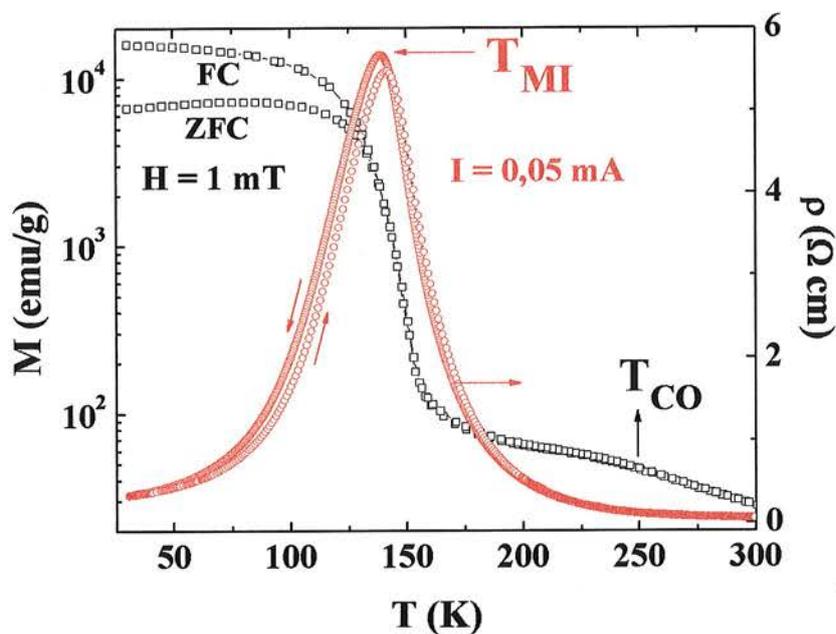


Figura 3.3 2. Resistividade elétrica $\rho(T)$ (eixo direito) e magnetização $M(T)$ (eixo esquerdo) como função da temperatura para a amostra policristalina $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$. As setas em $\rho(T)$ mostram os ciclos de resfriamento e aquecimento bem como a temperatura de transição T_{MI} enquanto que na curva de $M(T)$ a transição T_{CO} .

O efeito interessante observado na Figura 3.3 3 é que, para baixos valores de I , o sistema apresenta um comportamento linear (ôhmico) de V como função do aumento de I . Entretanto, este comportamento ôhmico é perdido quando uma corrente elétrica crítica $I_{CRc} \sim 36 \text{ mA}$ é atingida. Neste valor I_{CRc} , um *salto abrupto* na magnitude de V é observado, como mostrado na figura. Nesta situação, o sistema passa de um estado de baixa resistência elétrica para um de resistência elétrica maior, inferida via o acréscimo pronunciado de V . Após este salto, a magnitude de V decresce monotonicamente com aumento da corrente elétrica aplicada, ou seja, exibe uma derivada negativa da resistência (DNR) ($dV/dI < 0$). Convém mencionar que este comportamento de DNR já foi observado em manganitas que

apresentam uma grande variedade de estados fundamentais. Por exemplo, em sistemas como o $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,07$), onde há a ocorrência de uma transição MI em ~ 100 K, o comportamento de DNR foi observado em $90 < T < 125$ K e para $J \sim 1 \text{ A/cm}^2$ [65].

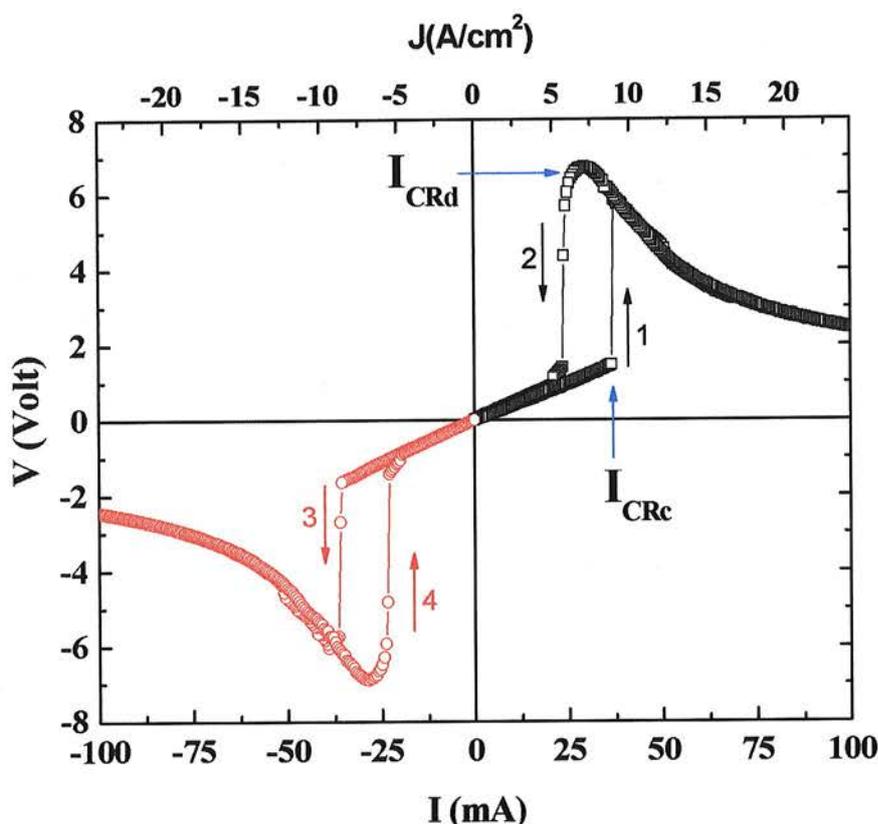


Figura 3.33. Curva característica de tensão como função da corrente elétrica V-I obtida em banho de NL ($T_{NL} \sim 77$ K) para a amostra policristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. A corrente elétrica foi aplicada fazendo uma varredura de 0 a 100 mA e retornando a zero com passo de 0,5 mA. A curva anti-simétrica obtida entre 0 e -100 mA utilizando o mesmo procedimento também mostrado em vermelho. As setas indicam os sentidos crescente e decrescente de aplicação de I bem como a corrente I_{CR} em cada sentido.

Acerca dos compostos com estado isolante, podem ser mencionados o isolante-CO $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,3}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ [66] e o sistema $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ que, em princípio, não apresenta a fase CO [24]. Em relação ao primeiro sistema isolante, foi mencionado que o aumento de I induz um efeito de “breakdown” no estado CO, resultando no comportamento não linear observado nos dados

de V-I abaixo de $T \sim 120$ K [66]. No $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ foi sugerido a formação de canais metálicos acima de I_{CRc} com menor resistência elétrica do que a matriz isolante [24,27,53].

Retornando aos resultados da Figura 3.3 3, ao final de $I = 100$ mA o sentido de I é invertido e varrido para zero, como mostra a curva 2 na figura. Com a redução de I , ocorre um aumento gradual de V que, para uma certa faixa de I , excede o valor de V obtido anteriormente na curva 1. Finalmente, para uma dada corrente elétrica crítica $I_{\text{CRd}} \sim 20$ mA, ocorre uma queda brusca no valor de V , revelando uma pronunciada histerese ao redor de I_{CRc} em ambos os sentidos de I : crescente e decrescente. Abaixo de I_{CRd} , o comportamento inicial é restabelecido com o decréscimo de I . Antes de obter o ramo negativo destas curvas (curvas 3 e 4), também em banho de NL, o material foi aquecido até a temperatura ambiente para eliminar possíveis efeitos de memória, comumente observados nestes sistemas [4]. Uma subsequente varredura para I negativo resulta em uma curva de V-I anti-simétrica em relação à origem, também mostrada na Figura 3.3 3.

Para um melhor entendimento dos efeitos térmicos envolvidos durante a aquisição destas curvas V-I foram monitoradas as temperaturas do bloco de Cu, T_b , e da amostra T_a (termômetro posicionado entre o bloco e a amostra) durante as medições (ver Figura 3.3 1 (pág. 98)). O comportamento da variação de temperatura entre ambos, $\Delta T_b = T_b - T_{\text{NL}}$ e $\Delta T_a = T_a - T_{\text{NL}}$ ($T_{\text{NL}} \sim 77.15$ K), como função do aumento de I são mostrados nas Figuras 3.3 3 (a) e (b), respectivamente. Os dados presentes na Figuras 3.3 4 (a) indicam que o bloco de Cu sofre um pequeno aquecimento de 77,15 K para $\sim 77,45$ K com o aumento da corrente elétrica de 0 – 100 mA. O ramo obtido para o decréscimo de I (curva 2) evidencia uma pequena irreversibilidade térmica $\Delta T \sim 0,05$ K no ciclo de I , como indicado na figura. Contudo, o resultado de interesse aqui é mostrado na Figura 3.3 4 (b), onde o aumento da magnitude de I promove uma variação gradual e crescente da temperatura da amostra monitorada pelo termômetro T_a e, ao redor de $I_{\text{CRc}} \sim 36$ mA, ocorre um aumento abrupto na temperatura da amostra, sendo registrado um $\Delta T \sim 5,5$ K. É importante salientar que este aumento em T foi obtido com o termômetro posicionado ao

lado da amostra e que todo o sistema considerado (bloco + termômetros + amostra) encontrava-se imerso em nitrogênio líquido. Isto sugere que a histerese observada em I pode ser devida às alterações na temperatura da amostra quando submetida a altas correntes de excitação. Em medidas isotérmicas de V - I , a ocorrência de histerese é sempre relacionada à presença de duas ou mais fases nestes materiais [23,31,53,65].

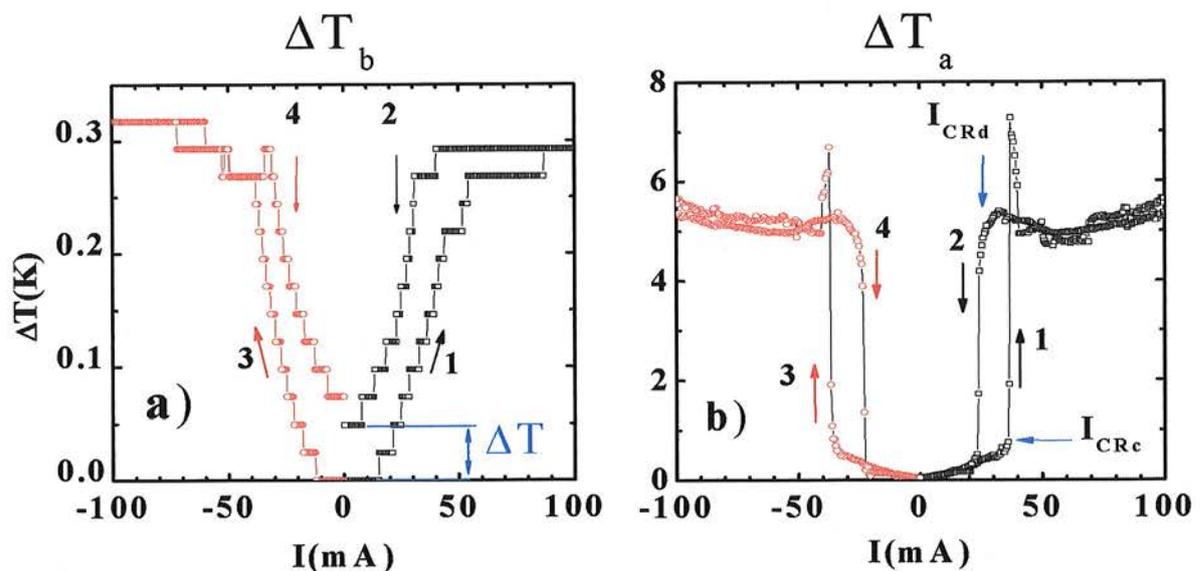


Figura 3.3 4. Variação de temperatura ΔT como função da corrente de excitação I (a) para o bloco de Cu da haste de medidas e (b) para a amostra policristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. ΔT é definido no texto. As setas indicam o sentido de aplicação de I (crescente e decrescente) bem como a corrente I_{CR} em cada sentido.

A questão relevante aqui pode estar relacionada com a real temperatura no interior da amostra. Uma análise conjunta dos resultados exibidos nas Figuras 3.3 3 e 3.3 4 (b) indica que, sendo a variação em T_a de apenas 5,5 K, outro mecanismo além do efeito Joule deve estar ocorrendo para que um salto ou queda em V ocorra em I_{CR} . Neste contexto, os dados de transporte podem ajudar no esclarecimento desta questão. Sendo assim, foi obtida a partir dos dados da Figura 3.3 3, uma curva de V/I ($\Omega \text{ cm}$) como função de I , que é mostrada na Figura 3.3 5 (a). Os resultados indicam que com o aumento gradativo de I a resistividade elétrica do sistema cresce bruscamente ao redor

de $I_{CRc} \sim 36$ mA, indicando a ocorrência de uma transição de fase do estado metálico para o estado isolante induzida por I.

Por outro lado, a Figura 3.3 5 (b) exhibe um conjunto de curvas de $\rho(T,I)$ para esta mesma amostra. Estas curvas indicam que o efeito de ER é observado aqui, além do decréscimo de T_{MI} com o aumento de I. Uma comparação entre as curvas da Figura 3.3 5 indica que a transição obtida com um salto em V/I reflete o comportamento deste sistema obtido nas curvas de transporte para um fluxo de corrente elétrica alta. A magnitudes da resistividade elétrica de $\sim 7 \Omega \text{ cm}$ em ambas as curvas de V/I vs. I e de $\rho(T, 20 \text{ mA})$ nas transições obtidas, respectivamente ao redor de $I_{CRd} \sim 24$ mA e de $T_{MI}(20 \text{ mA}) \sim 62$ K, suportam a hipótese de que as transições apresentam a mesma origem. Além disso, acima de I_{CRc} a comparação entre as curvas V/I vs. I e $\rho(T, 20 \text{ mA})$ é direta, indicando que o comportamento DNR ($dV/dI < 0$) devido ao aumento da densidade de corrente aplicada nestes materiais poderia ocorrer também por um aumento na temperatura da amostra, como revelam as curvas na Figura 3.3 5 (b). Portanto, o salto abrupto na curva de V-I tomada a

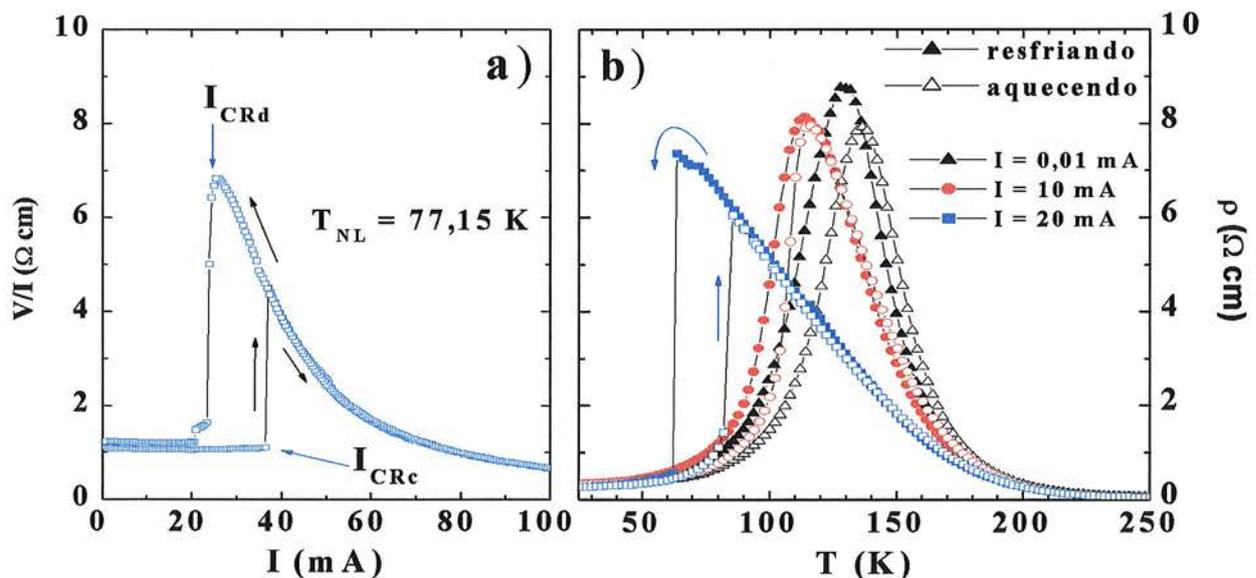


Figura 3.3 5. (a) Curva de V/I como função da excitação de I aplicada (curva obtida em banho de NL) para a amostra policristalina $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. (b) $\rho(T,I)$ como função da temperatura obtidas para $I = 0,01, 10$ e 20 mA nos processos de resfriamento e aquecimento.

– 77 K sugere uma relação com a transição de fase MI proveniente da competição entre duas fases: FM-metálica e de CO-isolante [2,3]. Neste sentido, um mecanismo é necessário para induzir esta transição.

Estes resultados para a amostra na configuração banho de NL indicam que é difícil, e aparentemente inevitável, controlar efeitos de auto-aquecimento (efeito Joule) em medidas de curvas características V-I quando altas magnitudes de corrente elétrica são utilizadas. Contudo, os resultados de V-I, combinados com as curvas de transporte, indicaram que os fenômenos observados não devem estar relacionados exclusivamente ao efeito Joule. Para avaliar o efeito de dissipação nestas amostras é proposto um modelo simples, como descrito a seguir.

3.3.2- Modelo térmico – “Joule self-heating”

A priori, é possível estimar a variação da temperatura da amostra devido ao aumento da corrente elétrica através do material. O aumento da temperatura da amostra (ΔT) para um fluxo de corrente elétrica I pode ser inferido levando-se em conta a dissipação de calor na amostra e a condução de calor através de uma fina camada de graxa (graxa de vácuo) que é usada entre a amostra e o termômetro. A condutividade térmica típica das manganitas é baixa, $k_m \sim 1$ W/m K comparada, por exemplo, com a dos metais ($k_{Cu} \sim 500$ W/m K) [58,67]. O termômetro de platina usado consiste basicamente de uma resistência elétrica de Pt depositada sobre um substrato de alumina e recoberto por uma fina camada de verniz, semelhante ao desenho mostrado na Figura 2.2 2 (pág. 42). Assumindo que o termômetro esteja termicamente em equilíbrio com o bloco de Cu, a transferência de calor entre a amostra e o termômetro é dada por [64,68]:

$$Q = \frac{S k}{d} (T_a - T_b) \quad (3.3-1)$$

onde Q é o calor transferido, S é a área da seção transversal perpendicular ao sentido do fluxo de calor, entre a amostra e o termômetro, k é a condutividade térmica do meio entre as temperaturas (T_a e T_b) e d é a espessura deste meio. No presente caso, d pode ser considerado como a espessura da fina camada de graxa mais a do verniz que recobre o filme de Pt. Embora a Eq. 3.3-1 seja simples, raramente pode ser calculada exatamente e, portanto, o aumento da temperatura é dado aproximadamente por

$$\Delta T \sim \frac{d}{S k_{ef}} Q \quad (3.3-2)$$

onde $Q \sim RI^2$ é a potencia dissipada pela amostra, considerando uma condutividade térmica efetiva k_{ef} para o meio entre a amostra e o termômetro de Pt. Além disso, $R=L\rho/A$, sendo L o comprimento da amostra e A a seção transversal ao fluxo de corrente elétrica. O aumento da temperatura da amostra em uma base térmica constante de temperatura (T_b) pode ser então expresso como:

$$\Delta T(T, I) = d L I^2 \rho(T + \Delta T) / S A k_{ef}(T + \Delta T). \quad (3.3-3)$$

Entre 75 K e 150 K, a condutividade térmica da graxa é praticamente constante e pode ser aproximada por $k_g \sim 0,16$ W/m K [69]. No entanto, a condutividade térmica do verniz sofre uma variação maior, de $\sim 0,20$ W/m K a $0,30$ W/m K neste mesmo intervalo de temperatura [70]. Por outro lado, como a amostra está imersa em nitrogênio líquido ($k_{NL} \sim 0,15$ W/m K) [70], a dissipação de calor deve ocorrer por toda a superfície da amostra. Neste caso, a condutividade térmica efetiva do meio ao redor da amostra (graxa, verniz e NL) é estimada ser $k_{ef} \sim 0,20$ W/m K em grande faixa de T . A amostra policristalina com $x = 0,04$ apresenta comprimento (L), largura (w) e altura (t), ou seja, $8,0 \times 1,1 \times 0,38$ mm³, respectivamente. A área total da amostra transversal ao fluxo de calor, levando-se em conta que nesta configuração toda a amostra dissipa calor, é $S = 25$ mm², enquanto a área do fluxo de corrente elétrica $A = 0,42$ mm² (ver Figura 2.2 1 (pág. 48). O aumento da temperatura

($\Delta T(T,I)$) para a amostra submersa em NL pode ser então calculado através da Eq. 3.3-3 usando-se os valores experimentais de $R = V/I$ e $k_{ef} \sim 0,20$ W/m K. Tal cálculo de $\Delta T(T,I)$ como função de I é mostrado juntamente com a curva experimental ($\Delta T = T_a - T_{NL} \times I$) da Figura 3.3 6. A espessura d da fina camada que separa a amostra do termômetro e que melhor ajusta as curvas obtidas foi de $\sim 0,1$ mm. Avalia-se que a espessura da graxa + verniz entre a amostra e o termômetro realmente deva ser de $\sim 0,1$ mm, portanto indicando que o valor ajustado é consistente com o esperado.

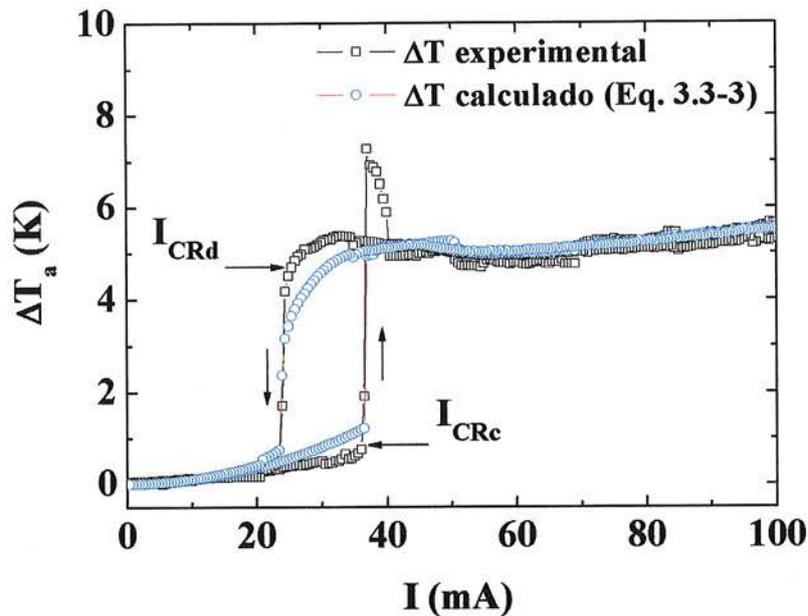


Figura 3.3 6. Variação de temperatura ΔT como função da intensidade de I aplicada para a amostra policristalina $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$ e variação calculada de $\Delta T(T,I)$ através da Eq. 3.3-3. A amostra permanece constantemente imersa em banho de NL durante a realização dos experimentos.

Os resultados obtidos na

Figura 3.3 6 evidenciam alguns pontos que devem ser mencionados:

- (i) as curvas calculadas e medidas são essencialmente coincidentes, indicando que o modelo, mesmo que simples, descreve de forma excelente os dados obtidos;

(ii) pequenas diferenças são observadas entre os valores calculados e medidos, principalmente quando ocorre o salto em V . Essa é uma região de I onde o sistema está longe do equilíbrio termodinâmico e certamente o modelo não captura todas as características finas dos resultados experimentais;

(iii) as curvas características de V - I obtidas com a amostra em banho de NL indicam uma grande variação na magnitude de V (ou R) enquanto uma variação pequena de temperatura é medida. Neste sentido, os resultados sugerem que, no interior da amostra, a temperatura possa ser superior à medida pelo termômetro. Isso pode ocorrer devido a um gradiente de temperatura mantido pelo fluxo de I localizado na fase FM abaixo de I_{CRc} quando ocorre a transição MI. Devido à condutividade térmica típica nestas manganitas ser baixa, $k_m \sim 1$ W/m K [67], um gradiente térmico pequeno é esperado em condições normais de distribuição homogênea de I .

Por outro lado, é possível estimar o volume da FV da fase FM envolvida neste processo de localização de I , mesmo supondo que a corrente possa ser localizada em diversas regiões da amostra (através de “canais” FM). Primeiramente, pode ser inferida, através da Eq. 3.3-3 (pág. 107), a área localizada total (A_L) da seção transversal envolvida nestes “canais”. É sugerido que a concentração da corrente elétrica em canais de seção A_L resultaria no efeito Joule relacionado diretamente com uma variação de T da amostra $\Delta T = T_{MI} - T_{NL} \approx 63$ K, para que ocorra a transição MI. Sendo assim, usando $k_m \sim 1$ W/m K da manganita, d sendo estimado como a metade da altura t da amostra ($d \approx 0,2$ mm) e mantidos todos os demais parâmetros, para uma $\Delta T(T, I_{CRc}) \approx 63$ K a área localizada $A_L \approx 0,015$ mm² pode ser estimada da Eq. 3.3-3. Essa estimativa resulta em $A_L \sim 5$ % da área da seção transversal da amostra.

Recorrendo novamente ao diagrama das FV das fases FM e CO destes materiais (Figura 3.2 5), e em particular para a amostra com $x = 0,04$, o valor estimado de volume FM em $T = 30$ K é $V_{FM} \approx 40\%$. De acordo com o caráter de saturação da curva de $M(T)$ mostrado na Figura 3.3 2, este volume pode ser usado para $T < 100$ K. Portanto, em banho de NL é assumido que $V_{FM} \approx 40$ % do volume da amostra $V = Ltw$. Para baixos valores de I aplicada, a corrente

elétrica se distribui homoganeamente neste V_{FM} . No entanto, com o aumento de I e conseqüente localização de I , a ocorrência de um efeito Joule induz um aquecimento local, que resulta na transição MI das regiões vizinhas ao filamento metálico, aumentando ainda mais a concentração de I em um volume de fase FM cada vez menor.

Dentro deste cenário de localização da corrente elétrica em filamentos FM da amostra, uma combinação dos resultados acima permite uma estimativa do volume da fase localizada (V_L) ao redor de I_{CR} . A partir do valor estimado de $A_L \approx 5\%$ de A , isto é, $A_L \approx 0,05A$ e considerando que o volume da amostra seja $V = Lwt = LA$ obtém-se V_L como sendo, $V_L = LA_L = 0,05LA$, ou seja, $V_L \approx 0,05V_{FM} \approx 2\%$ de fase FM. Este resultado sugere que $V_L \approx 2\%$ FM é o volume da fase FM diretamente envolvida na localização de I , ou seja, a fração do sistema mais condutora nestas condições de alta corrente elétrica.

Com base no discutido acima, duas observações são pertinentes: (1) a configuração com amostra + bloco + termômetros imersos no banho de NL indica que um gradiente de temperatura pode ocorrer entre o interior e a superfície do material durante os experimentos de V-I. Deste modo, uma temperatura muito maior no interior do material induziria uma transição de fase MI em regiões específicas, como sugere o salto em V ; (2) um possível mecanismo relacionado com o salto na magnitude de V parece ser o de localização de I , visto que a corrente elétrica parece não estar provando toda a amostra, como sugere a FV da fase FM em I_{CR} estimada ser de $V_L \approx 2\%$ do material.

Os resultados mostrados até aqui são importantes para o entendimento do problema, principalmente porque não existe um consenso entre os pesquisadores *quanto ao mecanismo físico* responsável por estes efeitos intrigantes, como discutido na seção 3.2 deste capítulo. Em conseqüência disto, interpretações diversas foram feitas com base nas mudanças dos respectivos volumes das fases que, a princípio, poderiam ser modificados sob a ação de perturbações externas [23,30,31,46,53]. Em particular, são muitos os trabalhos indicando um comportamento não linear da condução em amostras com CO/OO como, por exemplo, os citados nas Refs. 25–27,30. Nestes

trabalhos o efeito Joule é assumido ser desprezível na discussão dos resultados experimentais e, por isso, não é considerado como uma causa provável dos fenômenos induzidos pela magnitude da corrente elétrica aplicada. De fato, referências à ocorrência de efeito Joule nestes fenômenos não são invocadas. Como uma primeira incursão neste sentido, podem ser citadas as Refs. 24 e 53 (sistemas isolantes, respectivamente não CO e CO) que discutem os resultados de curvas características V-I e de $\rho(T,I)$, onde a temperatura da amostra foi, como feito aqui, monitorada durante os experimentos. As medidas foram realizadas com a amostra posicionada sobre um termômetro. Os resultados obtidos, por exemplo no composto isolante $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ [24] através de curvas características V-I efetuadas ao redor de $T = 80$ K, evidenciaram um acréscimo na temperatura da amostra de $\Delta T \approx 20$ K. Contudo, nenhuma relação entre os efeitos de não linearidade das curvas V-I e a existência de NDR acima de I_{CR} devido ao efeito Joule foi feita.

A partir das imagens magneto-ópticas MO obtidas por Tokunaga *et al.* [47] e mostradas na Figura 3.2 1 (pág. 79) pode-se observar uma crescente discussão quanto à participação do efeito Joule nos fenômenos observados em medidas de transporte de modo geral. Mais recentemente, outros trabalhos evidenciaram esta tentativa de medir a contribuição de um gradiente de temperatura entre a amostra e o banho térmico nestes efeitos [68,71].

3.3.3- *Variação de temperatura nas medidas de $\rho(T,I)$*

Com base nas evidências que relacionam os efeitos de ER nas curvas de transporte elétrico com a provável ocorrência de efeito Joule, foram realizadas medidas de $\rho(T,I)$ utilizando-se a mesma configuração experimental com dois sensores de temperatura. Nestas medidas a corrente elétrica foi aplicada à amostra em ~ 300 K e as curvas de $\rho(T,I)$ foram obtidas durante o resfriamento até a temperatura de NL e, subseqüentemente, aquecendo a amostra até 300 K na presença de I. Os resultados obtidos são discutidos a seguir.

3.3.4- Evidência experimental do ordenamento orbital via medidas de transporte

A Figura 3.3 7 (a) mostra os resultados da resistividade elétrica como função da temperatura para a amostra policristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,04$) obtida usando-se $I = 0,01$ mA. As curvas representadas por símbolos foram medidas utilizando-se a temperatura T_a enquanto que as representadas por linhas pela temperatura do termômetro T_b do bloco de cobre. As duas curvas foram obtidas nos processos de resfriamento e aquecimento. Para baixos valores de I , as curvas de $\rho(T,I)$ obtidas com termômetros diferentes são coincidentes em todo intervalo de temperatura medido, exibem um comportamento do tipo semiconductor abaixo da temperatura $T_{\text{CO}} \approx 250$ K e uma transição de fase MI ao redor de $T_{\text{MI}} \approx 140$ K. Isto indica que, para valores de $I < I_{\text{CR}}$, nenhum efeito de localização é observado e, conseqüentemente, não há evidencia de uma diferença de temperatura ΔT como observado anteriormente para $I > I_{\text{CR}}$.

As curvas da Figura 3.3 7 (b) foram obtidas aumentando-se a corrente elétrica para $I = 10$ mA. Como esperado, ocorre uma nítida separação entre as curvas obtidas quando as temperaturas medidas pelos dois termômetros são usadas, sendo a diferença em T de ~ 13 K ao redor de $T_{\text{MI}} \approx 110$ K. Além da redução no valor de T_{MI} com o aumento de I , também pode ser observado um progressivo estreitamento desta transição MI. No entanto, um ponto que merece ser destacado nestas curvas é o fato de que a temperatura de transição obtida via T_a , $T_{\text{MI}}(T_a)$, também desloca-se para temperaturas mais baixas com o aumento de I . Isto indica que a separação entre as curvas obtidas simultaneamente não deve ser conseqüência apenas de efeito Joule.

Uma inspeção cuidadosa destas curvas também revela, ao redor de $T_{\text{CO}} \approx 240$ K, a ocorrência de dois picos, como mostrado no detalhe Figura 3.3 7 (c). Com o decréscimo de T observa-se o *primeiro* pico ao redor de $T_1 \approx 242$ K e, próximo a este, um *segundo* pico em $T_2 \approx 232$ K. Uma hipótese de que estes picos seriam meros artifícios experimentais foi afastada com base na existência

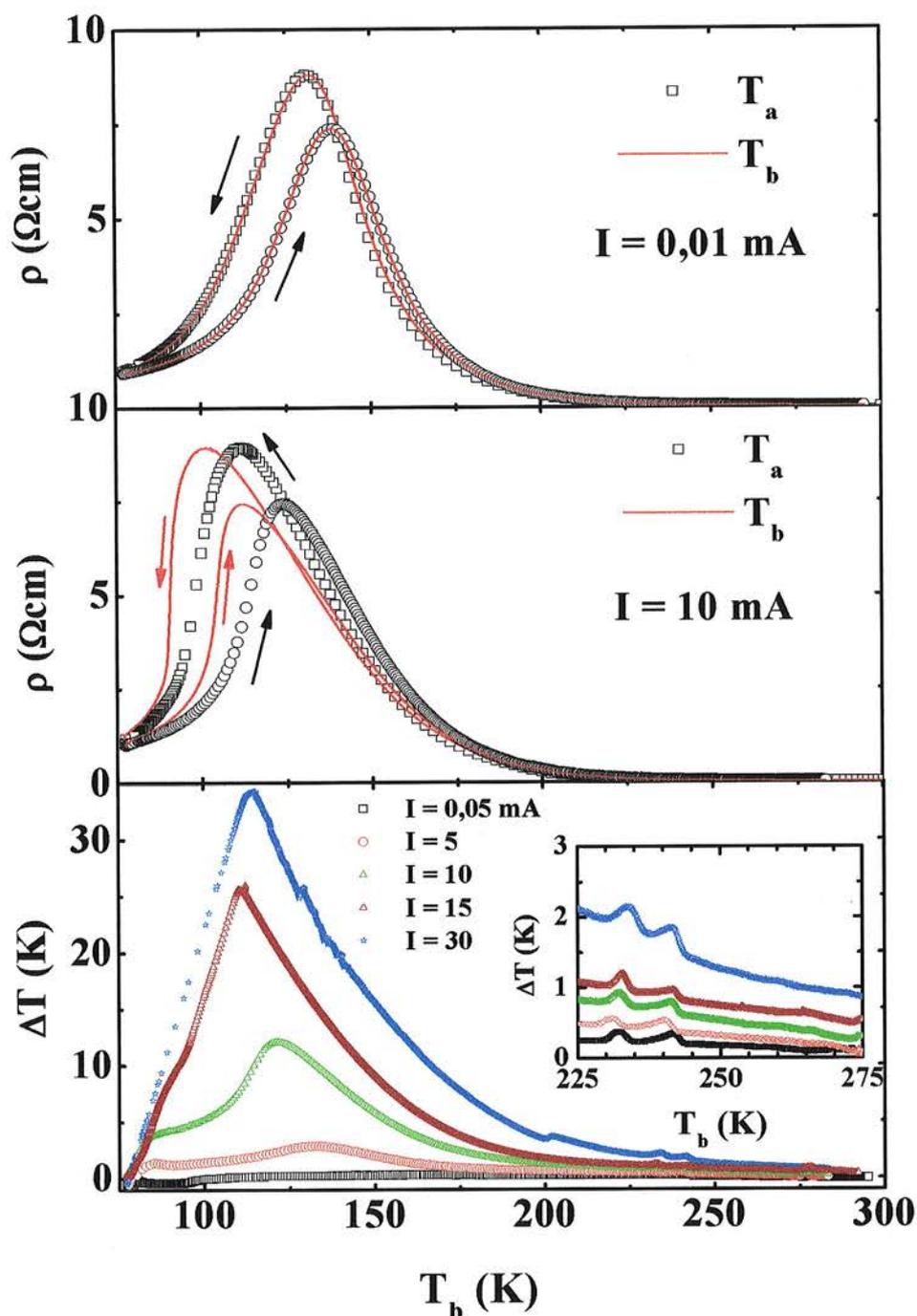


Figura 3.3 7. Medidas de transporte elétrico e da variação da temperatura para uma amostra policristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. (a) Resistividade elétrica como função da temperatura para $I = 0,01 \text{ mA}$; e (b) para $I = 10 \text{ mA}$, tomados durante o resfriamento e aquecimento. As curvas mostram $\rho(T, I)$ para o termômetro T_a (símbolos) enquanto que as linhas para o termômetro T_b . A figura (c) exibe a diferença $\Delta T = T_a - T_b$ como função de T_a . O detalhe na curva (c) mostra a variação de ΔT nas vizinhanças de T_{CO} .

dos mesmos em todas as curvas obtidas, com I variando de 0,05 mA até 30 mA. Por outro lado, de modo geral, as técnicas de calorimetria diferencial exibem um pico característico, quando um dado material experimenta uma transição de fase do tipo CO. Como resultado, ocorre um aumento em ΔT registrado pelo calorímetro como um pico (processo exotérmico ou endotérmico) sobre uma linha de base. Particularmente aqui, os picos são exotérmicos evidenciando que a amostra libera calor. Curiosamente, estas reações exotérmicas parecem ter uma relação com as transições relacionadas ao ordenamento de carga e orbital. Estes picos, diferentemente da transição MI, não são deslocados em T como função da intensidade de I aplicada, embora um aumento na magnitude de ΔT dos picos ocorra devido ao aumento de I .

Um conjunto de curvas semelhante ao da Figura 3.3 7 (c) é mostrado na Figura 3.3 8 para a amostra monocristalina $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_3$. As curvas de $\rho(T,I)$ foram obtidas com excitações de corrente I constantes e compreendidas entre $1 \leq I \leq 75$ mA. Nessas medições foi observado que $T_{\text{MI}} \sim 140$ K quando $I = 0,1$ mA. Note que as magnitudes de ΔT são menores que as observadas na amostra policristalina mostrada na Figura 3.3 7 (c). Contudo, a característica marcante nestas curvas (Figura 3.3 8) é a dupla de picos nas vizinhanças de T_{CO} , sugerindo que duas reações exotérmicas ocorrem em temperaturas próximas, porém distintas. Com o decréscimo de T observa-se um pico ao redor de $T_1 \approx 240$ K e o outro em $T_2 \approx 230$ K. Aparentemente, estes picos são independentes da intensidade da corrente aplicada e de T_a , a temperatura na abscissa da figura.

Para uma discussão precisa da ocorrência desses dois picos é importante lembrar que nestes materiais uma pequena concentração de Cr^{3+} substituindo o íon de Mn^{3+} resulta em uma desestabilização, e conseqüente supressão, da ordem de longo alcance dos estados CO/OO [2,9,10,11,13,16,41]. Sendo assim, uma transição do estado CO ao redor de $T_{\text{CO}} \sim 250$ K nestes sistemas pode ser inferida visualmente em curvas de $M(T)$ e $\rho(T)$ para $\text{Cr} < 3\%$ (ver Figura 3.1 1 (pág. 63)). Estas transições são dificilmente observadas nos sistemas com $\text{Cr} \geq 4\%$ (Figura 3.3 2 e Figura 3.2 4 (págs. 99 e 87,

respectivamente)), ao menos em medidas convencionais, ou seja, quando não há o fenômeno da localização de I.

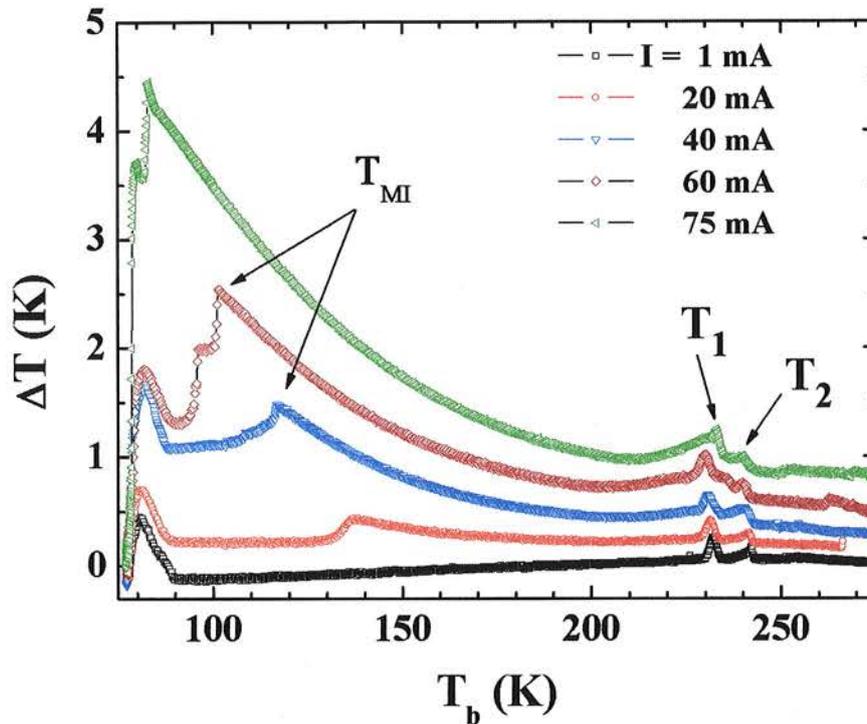


Figura 3.3 8. Diferença de temperatura entre termômetros ($\Delta T = T_a - T_b$) como função de T_a para a amostra monocristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_3$.

Como já mencionado, estudos cristalográficos combinados com medidas magnéticas e de transporte elétrico estabeleceram correlações entre estrutura e as propriedades magnéticas e de transporte. No entanto, enquanto os graus de liberdade de spin, de carga e de rede são relativamente fáceis de serem caracterizados, através de medidas diretas, o ordenamento orbital não, sendo difícil de ser detectado experimentalmente através de caracterizações diretas [72,73].

Neste sentido, pode-se destacar alguns fatores importantes desta configuração com dois termômetros nas medidas de $\rho(T,I)$ e de curvas características V-I no banho de N_2 líquido e o procedimento adotado de comparação entre as curvas de $\rho(T_a,I)$ e $\rho(T_b,I)$, uma espécie de calorímetro

diferencial de transporte elétrico. A combinação destes resultados permite concluir que:

- (i) há o efeito Joule nestes sistemas, sobretudo quando a intensidade de $I > I_{CR}$;
- (ii) há a localização de I e isso pode ser visualizado como um efeito precursor do efeito Joule. A localização implica, como inferido das medidas de relaxação $\rho(t)$, na presença de um estado fundamental composto de pelo menos duas fases diferentes, ou seja, heterogêneo;
- (iii) um modelo térmico relativamente simples é suficiente para descrever os dados experimentais relacionados a variação da temperatura no material;
- (iv) a montagem experimental utilizada é sensível o suficiente para detectar a transição CO e OO parcial, onde à primeira aparece como sendo precursora da segunda.

A partir do que foi discutido acima se fez necessário uma configuração experimental onde o calor gerado pela amostra possa ser avaliado na sua completeza, possibilitando assim uma verificação da localização de corrente elétrica e alterações térmicas sugeridas por estes resultados. A configuração estabelecida no dedo frio possui estas características, pois a amostra permanece em um ambiente de vácuo controlado durante o experimento.

3.4- Medidas de V-I com o dedo frio

Para efetuar medidas de V-I em temperaturas diferentes de T_{NL} foi usado um sistema fechado de He que será denominado aqui de dedo frio “cold finger”. Neste sistema, a amostra encontra-se em um ambiente de baixa pressão de gás He. Novamente, e junto à amostra, foi posicionado um termômetro de Pt, o mesmo utilizado para medir T_a . O termômetro do bloco de Cu (T_b) é um de diodo de silício. Nesta configuração, a massa da base de cobre onde são fixados ambos os termômetros é comparável com a utilizada na configuração anterior, para a amostra em banho de NL. Esta montagem experimental já foi discutida em detalhes no procedimento experimental.

Antes de apresentar os resultados das curvas de V-I é mostrada, na Figura 3.4 1, uma curva de V/I vs. T da amostra de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$ obtida para uma baixa excitação de corrente elétrica $I = 0,05$ mA. Tal curva foi tomada utilizando-se o sistema de resfriamento – dedo frio e no intervalo de T entre $30 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. Esta amostra será usada para materializar todos os resultados obtidos em curvas características V-I.

3.4.1- Variação de temperatura com o dedo frio

Um conjunto de curvas características V-I foi obtido em uma larga faixa de temperatura. Devido à transição de fase que ocorre em $T_{\text{MI}} \sim 140 \text{ K}$, as curvas de V-I foram tomadas após a amostra ser resfriada da temperatura ambiente até $T = 30 \text{ K}$ e então aquecida até uma dada temperatura de medida T . A Figura 3.4 2 mostra uma curva característica de V-I ($T = 50 \text{ K}$) e o aumento da temperatura T_a como função do aumento de I . O eixo x inferior

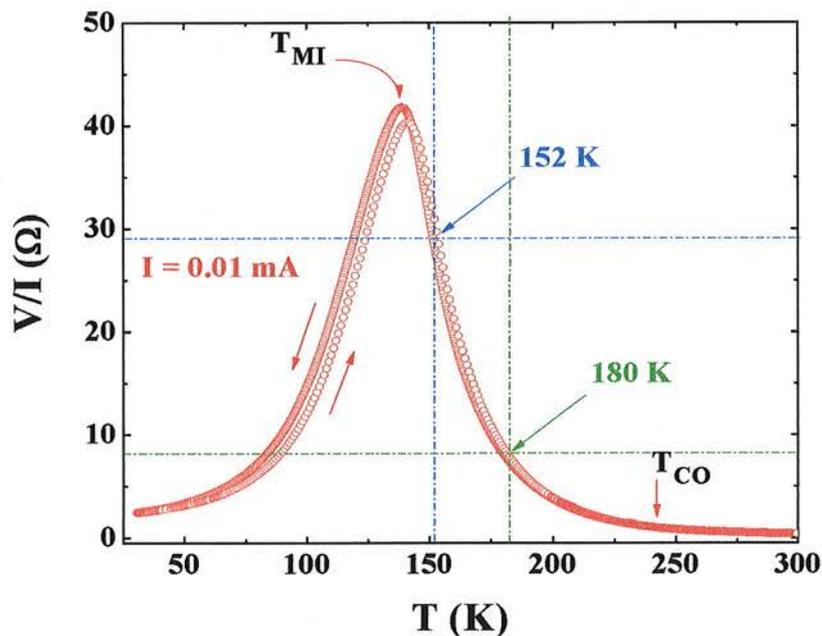


Figura 3.4 1. Resistência elétrica $R = V/I$ como função da temperatura para a amostra policristalina $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. As setas em $\rho(T)$ mostram os ciclos de resfriamento e aquecimento bem como as temperaturas de transição T_{MI} e T_{CO} . As temperaturas destacadas 152 K e 180 K são descritas no texto.

indica a corrente elétrica I aplicada enquanto o superior a densidade de corrente elétrica J (A/cm^2) correspondente a seção transversal da amostra de $\sim 0,75 \times 1,45 \text{ mm}^2$. Os resultados revelam uma correspondência clara entre as curvas de V e de T_a como função de I .

O aumento progressivo de I leva a um crescimento suave em V e da temperatura T_a , sendo os dados de V - I considerados como ôhmicos, ou seja, lineares com o aumento de I até $I_L \approx 14,5 \text{ mA}$. A corrente elétrica linear I_L foi definida aqui como aquela em que a temperatura medida pelo termômetro T_a aumenta de 1 K ($\Delta T_a = 1 \text{ K}$). Sendo assim, quando I evolui acima de I_L nota-se que os dados de V - I perdem a linearidade e T_a aumenta progressivamente, como mostra a Figura 3.4 2. Com o aumento contínuo de I , um salto no valor de V é observado quando a corrente elétrica atinge um valor crítico $I_{CRc} \sim 59 \text{ mA}$ ($J \sim 5,4 \text{ A}/\text{cm}^2$), levando o sistema a um estado de resistência elétrica muito maior, inferido via o acréscimo pronunciado de V ou de V/I . Como já visto, trata-se de uma transição de fase do estado metálico para o estado isolante.

Este aumento considerável na temperatura da amostra T_a de $\sim 80 \text{ K}$ para $\sim 105 \text{ K}$ em I_{CRc} induzida por I é acompanhado por uma transição de fase. Para $I \geq I_{CRc}$, V exibe um máximo e decresce com o aumento contínuo de I . Neste estreito intervalo de I , T_a continua aumentando e atinge a temperatura $T \sim 135 \text{ K}$, indicada na figura. O crescimento de I , para I ligeiramente acima de I_{CRc} , resulta em um decréscimo monotônico de V , ou seja, a curva de V - I exibe NDR ($dV/dI < 0$) até $I = 100 \text{ mA}$. Esta característica também é refletida na temperatura T_a , que aumenta continuamente e atinge $\sim 155 \text{ K}$ para $I = 100 \text{ mA}$. Para o intervalo de I entre 0 e 100 mA a temperatura do bloco de cobre foi observada variar apenas $\sim 1,6 \text{ K}$. Desta forma, a transição de fase induzida por I em I_{CRc} pode ser usada para separar duas regiões bem definidas nesta curva dinâmica de V - I : abaixo e acima de I_{CRc} onde o material pode ser considerado como um metal ou isolante, respectivamente.

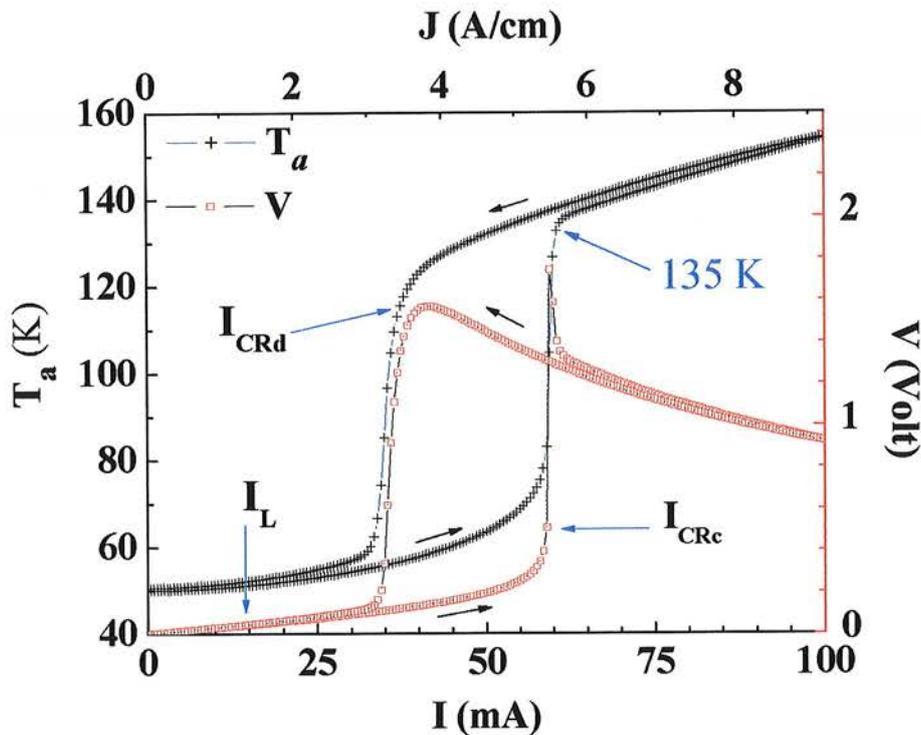


Figura 3.4 2. Tensão (eixo direito) e temperatura da amostra T_a (eixo esquerdo) como função de I para a amostra policristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. A medida foi realizada na câmara criogênica do dedo frio inicialmente com a amostra a 50 K. A corrente elétrica foi aplicada fazendo uma varredura de 0 a 100 mA e retornando a zero com passo de 0,5 mA. As setas indicam o sentido de aplicação de I bem como as correntes linear I_L e crítica I_{CRc} .

O ramo obtido decrescendo I na curva de V - I revela uma pronunciada irreversibilidade em I , preservando o estado mais isolante do sistema até uma corrente crítica $I_{CRd} \sim 40$ mA ($T = 50$ K). Em I_{CRd} , um decréscimo abrupto em V é observado, e a curva inicial de V - I é restabelecida com o decréscimo de I . Novamente, a curva de T_a segue a mesma tendência: decrescendo de ~ 150 K de forma contínua até ~ 120 K enquanto o estado mais isolante da amostra é preservado. Justamente em $I \sim I_{CRd}$, T_a decresce rapidamente para ~ 55 K continuando o decréscimo na direção do valor inicial (50 K). É importante frisar que a densidade de corrente usada nestas medidas, entre 1 e 10 A/cm^2 , é da mesma ordem de magnitude das que foram utilizadas nas Refs. 24, 25 e 27.

Devido à fina camada de graxa separando a amostra do termômetro de Pt, é esperada a ocorrência de um gradiente de temperatura (T_G) nesta região.

Uma estimativa de T_G pode ser feita comparando os valores de V/I obtidos da curva de $V-I$ e considerando os dados de V/I vs. T da Figura 3.4 1. Da Figura 3.4 2 o valor máximo de $V/I \approx 29 \Omega$ ($I \sim 60$ mA) corresponde a uma temperatura média da amostra de ~ 152 K, como indicado na Figura 3.4 1, valor este compatível com a transição do comportamento metálico para isolante, porém ligeiramente superior a $T_a \sim 135$ K medida pelo termômetro quando $I \sim I_{CRc}$, como indicado na Figura 3.4 2. Esta diferença de ~ 17 K é certamente relacionada ao acoplamento térmico entre a amostra e o termômetro, mas não apenas devida a isso. Um gradiente de temperatura entre as superfícies superior e inferior da amostra, sendo a última em contato com o termômetro, também é esperada. Isto é esperado uma vez que a condutividade térmica das manganitas ($k_m \sim 1$ W/m K) é baixa [67]. Por outro lado, deve ser considerado que a temperatura média da amostra foi estimada da curva V/I mostrada na Figura 3.4 1 e obtida com uma corrente elétrica constante e muito pequena de $I = 0,05$ mA. Para baixos valores de I , uma distribuição homogênea de corrente através da amostra é esperada, característica dificilmente realizada quando $I = 60$ mA.

Um conjunto de curvas $V-I$, similar ao da Figura 3.4 2, é mostrado na Figura 3.4 3. A característica marcante aqui é o salto observado em $I \sim I_{CRc}$, que decresce apreciavelmente com o aumento de T e dificilmente pode ser identificado para $T > T_{MI}$, como sugerem as curvas no detalhe na Figura 3.4 3. O aumento de T também resulta em uma irreversibilidade menos pronunciada das curvas características de $V-I$ para $T < T_{MI}$ e, para $T > T_{MI}$, as curvas são essencialmente reversíveis. Este comportamento de I_{CR} (crescente e decrescente) como função da temperatura deste conjunto de curvas observado para $T < T_{MI}$ é mostrado na Figura 3.4 4. Os dados indicam que a irreversibilidade nas curvas de $V-I$ pode estar relacionada com a competição entre fases nesta amostra, sendo maior quando a fase FM-metálica é robusta, ou seja, em temperaturas mais baixas. Isso pode ser inferido também devido ao fato que tanto I_{CRc} como I_{CRd} tendem a zero exatamente quando $T \rightarrow T_{MI} \sim 140$ K, ou seja, na temperatura onde a fração volumétrica da fase metálica FM

deveria ser nula. Uma subsequente varredura para I negativo resulta em curvas de V - I anti-simétricas em relação à origem, como mostrado na Figura 3.4 3.

Deste conjunto de curvas V - I realizadas em uma larga faixa de temperatura foram extraídos os valores de I_L ($\Delta T_a = 1$ K) e que são representados na Figura 3.4 5. Em uma dada temperatura e para $I < I_L$, a medida é considerada ôhmica, enquanto que para $I > I_L$, o sistema encontra-se no regime não linear. Sendo assim, este diagrama pode ser usado para separar duas regiões bem definidas e relacionadas a localização da corrente elétrica

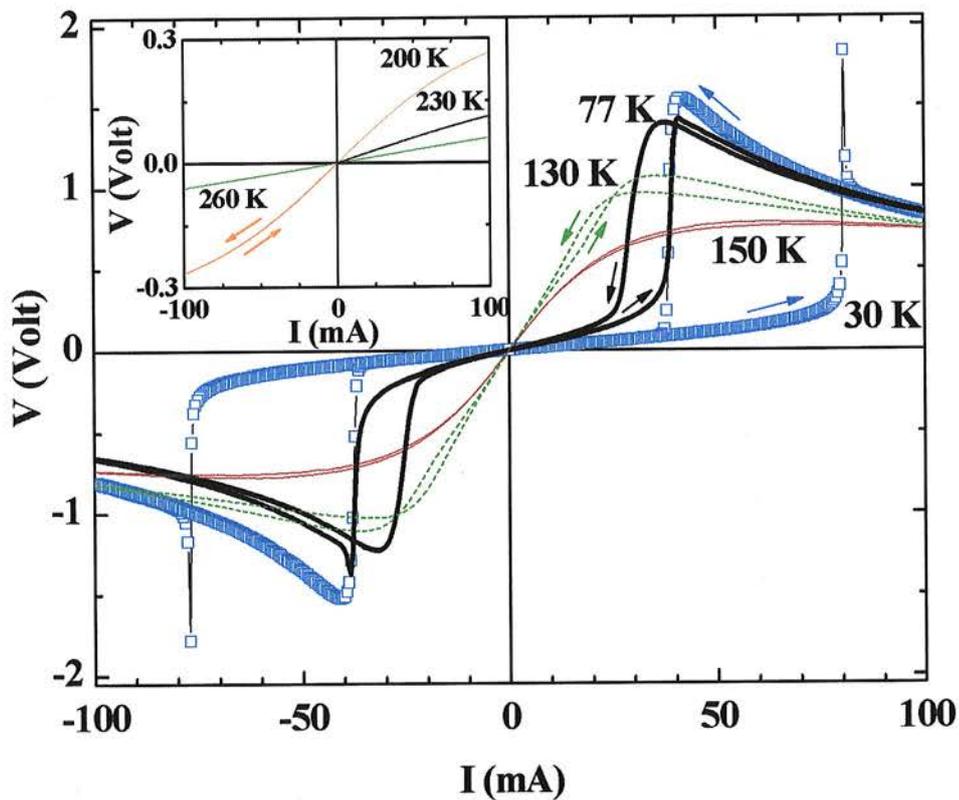


Figura 3.4 3. Curvas de tensão versus I tomadas em várias temperaturas e para a amostra policristalina $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. O detalhe mostra as curvas obtidas em altas temperaturas e nas vizinhanças de $T_{\text{CO}} \sim 250$ K.

neste material. O decréscimo observado de I_L com o aumento de $T < T_{\text{MI}}$ reflete a redução relativa da fração volumétrica FV da fase FM-metálica, que coexiste com a fase isolante CO/AF abaixo de T_{MI} [48,59]. Esta redução da fase FM é consistente com uma distribuição de corrente elétrica mais

localizada através da fase FM do material. No diagrama, o considerável aumento da porção linear das curvas de V-I, ou seja, de I_L para $T > T_{MI}$, mostrado na Figura 3.4 5 sugere uma distribuição mais homogênea de I acima de T_{MI} através da amostra [47,71]. Além disso, a magnitude crescente de excitação de corrente elétrica necessária para a ocorrência do efeito de localização I_L na região de $T > T_{MI}$ é uma indicação de que as fases isolantes que compõem o estado isolante CO/OO apresentam valores próximos de resistência elétrica, um resultado já obtido dos dados de relaxação da resistividade elétrica $\rho(t)$ e discutidos no início deste capítulo.

Todas estas observações aqui discutidas sugerem que em ambos os casos a condução não linear e o salto abrupto em V para I_{CRc} estão intimamente relacionados à FV da fase metálica dentro do material e que a mesma é desprezível para $T \geq T_{MI}$. Para $T > T_{CO}$, as curvas de V-I são lineares para um intervalo de I ainda maior, como pode ser visto no detalhe da Figura 3.4 3. Os dados também indicam que aumentando T até T_{MI} resulta em um decréscimo de I_{CR} e I_L e que estes tendem a zero na mesma temperatura T_{MI} , como mostrado nas Figuras 3.4 4 e 3.4 5, respectivamente.

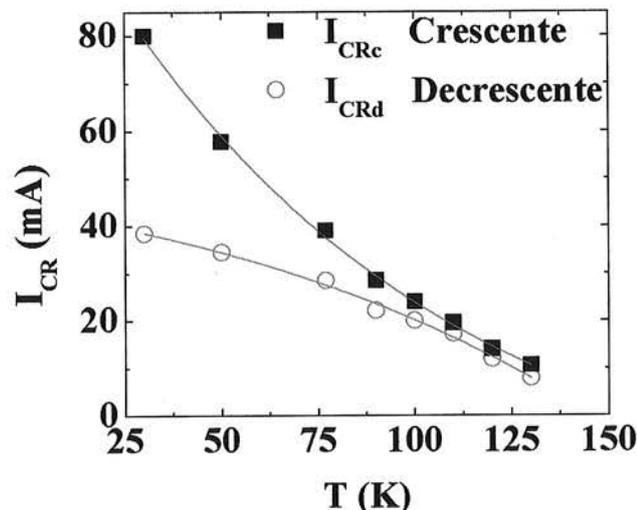


Figura 3.4 4. Dependência da corrente elétrica crítica I_{CR} como função da temperatura inicial do dedo frio T. Os símbolos cheios representam a corrente elétrica no sentido crescente enquanto que os abertos decrescente.

Por outro lado, esta localização de corrente em uma matriz CO, quando $T > T_{MI}$, como visto nas seções 3.2 e 3.3, pode ser uma explicação para a redução de T_{MI} como função do aumento de I em curvas de $\rho(T,I)$, efeito também observado em outras manganitas [27,28,29]. Neste sentido, o diagrama de I_L vs. T é esclarecedor, indicando que nas vizinhanças de T_{MI} , onde a FV da fase FM é muito pequena, a localização de I é esperada ocorrer para valores muito baixos de I . Sendo assim, no regime da localização, uma transição do tipo percolativa em T_{MI} não ocorre, devida a fração menos resistiva do sistema ocorrer na fase CO-isolante e, também porque a ocorrência da localização de I implica no efeito Joule.

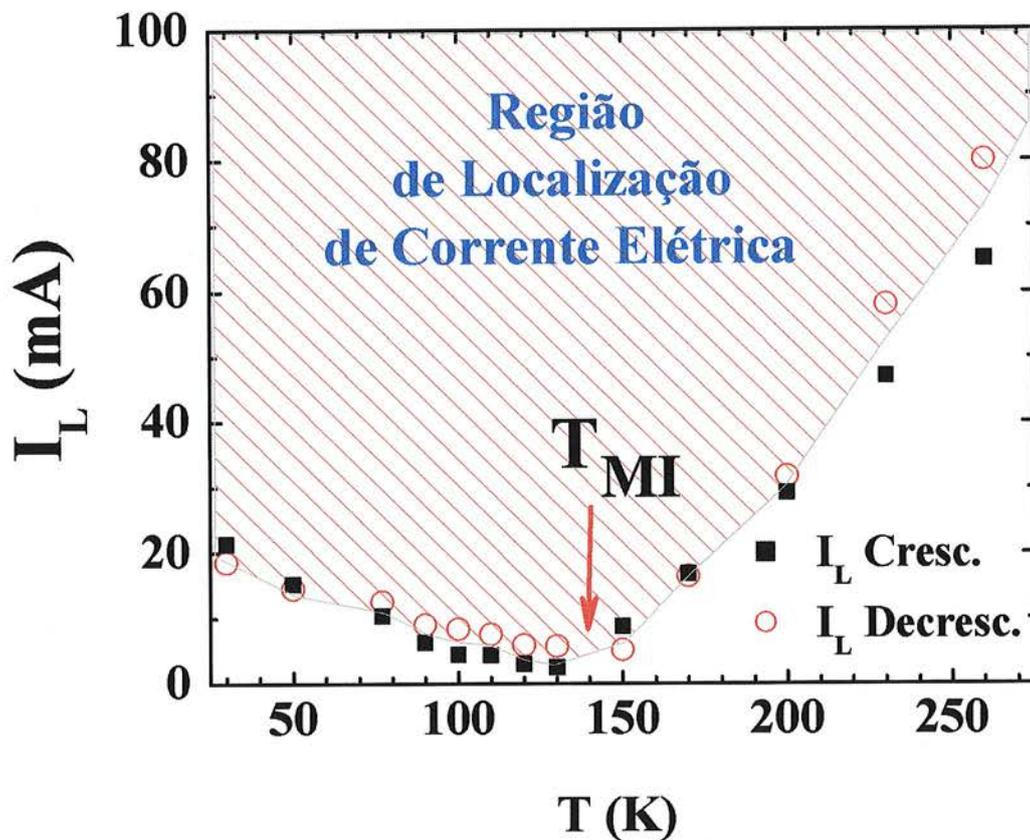


Figura 3.4 5. Dependência da corrente elétrica linear I_L como função da temperatura inicial do dedo frio T . Os símbolos quadriculados representam a I aplicada no sentido crescente enquanto que os círculos decrescendo. A região hachurada marca o espaço de I em que ocorre fenômeno de localização de I , de acordo com o texto.

A ocorrência de efeito Joule resulta em um aquecimento das regiões vizinhas à localização, não permitindo a sua transição para o estado metálico até uma situação crítica, quando a transição ocorre bruscamente. Esta é a explicação da ocorrência do decréscimo de T_{MI} em curvas de $\rho(T,I)$ observadas aqui nas seções 3.2 e 3.3 e nas Refs. 27 – 29.

As medidas de V-I realizadas em outras amostras poli e monocristalinas e mesmo em outras composições ($x = 0,02$ e $0,07$) indicaram que o valor de I_{CR} ou de J , quando V é alterado significativamente, não depende apenas da composição destes materiais estudados, mas principalmente da geometria da amostra, ou seja, das dimensões da amostra.

É importante salientar que cuidados especiais foram tomados com o monitoramento da temperatura do bloco de Cu durante as medidas de V-I. Os dados revelam que um aumento máximo na temperatura do bloco foi de $\sim 1,9$ K na curva tomada em $T = 30$ K, quando a amostra foi excitada por $I = 100$ mA e apresentou $T_a \sim 165$ K. Sendo assim, a variação da temperatura da amostra em relação à temperatura do bloco pode ser definida como $\Delta T = T_a - T_b$. Curvas típicas de ΔT vs. I são exibidas na Figura 3.4 6. A curva obtida em $T = 30$ K exibe um grande aumento de temperatura $\Delta T \sim 100$ K, essencialmente no mesmo valor de $I_{CRc} \sim 80$ mA onde V aumenta drasticamente. A temperatura T_a registrada na amostra logo depois do salto em V é de ~ 155 K, um valor maior do que $T_{MI} \sim 140$ K. Este aumento na temperatura da amostra é certamente causado por efeito Joule, processo este que é preservado até $I = 100$ mA, quando a amostra atinge uma temperatura $T_a \sim 165$ K. Por outro lado, uma potência dissipada de $\sim 0,08$ W foi obtida para $I = 100$ mA, correspondendo a uma variação de $\Delta T \sim 135$ K para a curva obtida com a temperatura inicial em $T = 30$ K (Figura 3.4 6).

Novamente pode-se estimar T_G comparando os valores de V/I obtidos da curva de V-I e considerando os dados de V/I vs. T da Figura 3.4 1. Note que as curvas V-I da Figura 3.4 3 (pág. 120) convergem para valores razoavelmente próximos de tensão, quando $I = 100$ mA. Sendo assim, o valor máximo de $V/I \approx 8,3 \Omega$ ($I \sim 100$ mA) corresponde a uma temperatura média da amostra de ~ 180 K, como indicado na Figura 3.4 1. Por outro lado, a

temperatura média atingida em 100 mA, nas curvas V-I é $T_a \sim 165$ K, como pode ser inferido de $T + \Delta T$ na Figura 3.4 6. Portanto, devido ao acoplamento térmico entre a amostra e o termômetro, um gradiente de temperatura $T_G \sim 15$ K pode ser estimado, como já mencionado. Este T_G do arranjo experimental é mais pronunciado para altos valores de I e $T < T_{MI}$, indicando que a temperatura local da amostra é significativamente alterada pela localização da corrente elétrica.

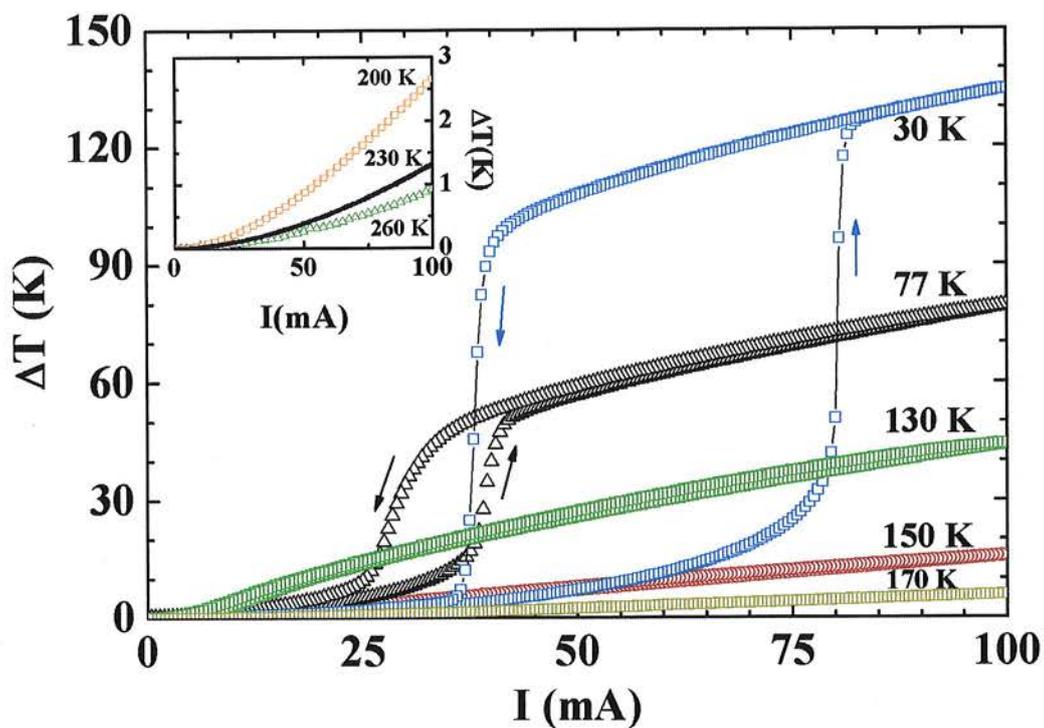


Figura 3.4 6. Aumento da temperatura da amostra $\Delta T = T_a - T_b$ como função de I . A temperatura inicial do dedo frio em que cada curva de V-I foi obtida é mostrada ao lado da respectiva curva. O detalhe mostra as variações de ΔT quando as curvas de V-I são tomadas nas vizinhanças de T_{CO} . As setas indicam o sentido de aplicação de I .

O comportamento de ΔT das curvas tomadas em baixas temperaturas também exhibe uma irreversibilidade, característica que desaparece para $T > T_{MI}$. Para T próximo de $T_{CO} \approx 240$ K, o aumento de temperatura registrado ΔT

foi observado ser da ordem de ~ 2 K para $I = 100$ mA (veja o detalhe na Figura 3.4 6). Para estas curvas, $T_G \sim 5$ K ($T = 200$ K e 230 K) e $T_G \sim 3$ K quando $T = 260$ K. Portanto, os dados experimentais sugerem que estas grandes variações na temperatura e curvas V-I estão intimamente relacionadas inicialmente com a presença da fase FM, onde o fenômeno de auto-aquecimento devido ao efeito Joule ocorre mais vigorosamente. De fato, na fase isolante uma distribuição mais homogênea da corrente elétrica é esperada, como sugerem os valores altos de I_L no diagrama de localização de corrente I_L vs. T da Figura 3.4 5. Em altas T , a localização de corrente é certamente associada a um estado CO composto por pelo menos duas regiões com propriedades elétricas similares, porém diferentes.

Para ratificar a importância da fração volumétrica FV da fase FM no fenômeno da localização de I foram realizadas curvas características V-I para $T < T_{MI}$ com a aplicação de campo magnético H . Neste sentido, espera-se que o aumento da FV da fase FM induzida por H possa favorecer um aumento no regime linear de I_L e um acréscimo no valor de I_{CRc} . Sendo assim, medidas de curvas características V-I constituem um atestado adicional de que a localização de I ocorre nesses materiais e é mais pronunciado na fase metálica. Neste sistema, $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$ a aplicação de pequenas magnitudes de H em baixas T é suficiente para transformar parte da fração da fase CO-isolante em FM-metálica [59]. Sendo assim, a Figura 3.4 7 mostra a variação de T_a obtida em curvas V-I com a amostra inicialmente em 50 K e com a aplicação de $\mu_0 H = 0, 0,6$ e $1,2$ T. Os resultados esperados com a aplicação de H , aumento de ambos I_L e I_{CR} , tanto no sentido crescente quanto decrescente de I das curvas V-I foram observados. Isto reforça a idéia de que a corrente é localizada na fase metálica e, como sugere o diagrama de I_L vs. T , um aumento de T resulta no decréscimo de I_L para $T < T_{MI}$.

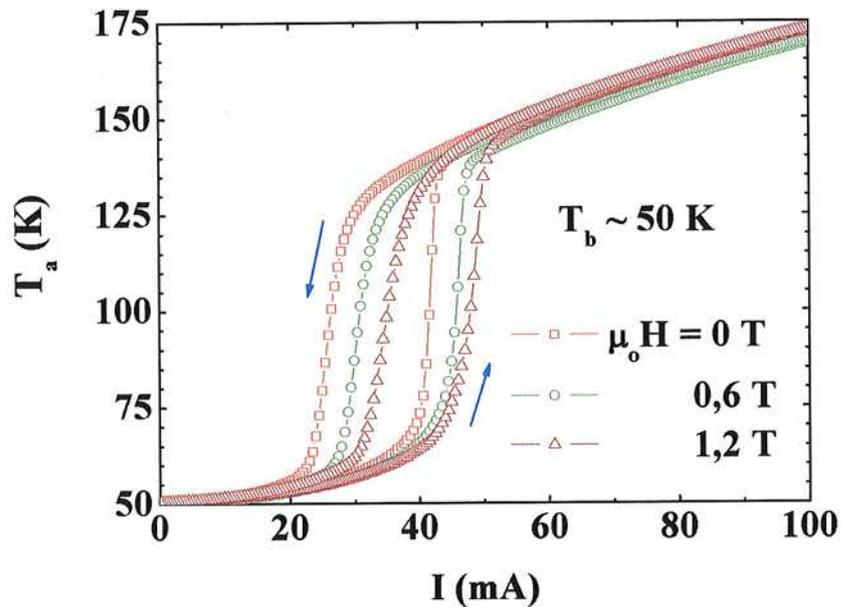


Figura 3.4 7. Temperatura da amostra T_a como função de I . A medida foi realizada na câmara criogênica do dedo frio inicialmente com a amostra a 50 K. Em $T = 50$ K os ciclos de I foram realizados com a aplicado de $\mu_0 H = 0, 0,6$ e $1,2$ T.

Como feito anteriormente com as curvas V-I obtidas no banho de N_2 líquido um modelo térmico será usado para avaliar o efeito Joule que resulta na variação de temperatura da amostra T_a .

3.4.2- Modelo térmico – “Joule self-heating”

Novamente será comparada a variação de temperatura T_a obtida experimentalmente nestas curvas de V-I com o aumento de temperatura esperada no modelo de “Joule self-heating” apresentado na seção 3.3.2. Como já dito, este modelo suporta a idéia de auto-aquecimento por efeito Joule nestas manganitas. Neste contexto, o calor gerado na amostra é transmitido ao termômetro através da fina camada de graxa e verniz entre a amostra e a Pt do termômetro T_a [71]. Portanto, considerando o termômetro T_a em equilíbrio térmico com a base de Cu do dedo frio, o aumento de temperatura $\Delta T(T, I)$ é dado pela Eq. 3.3-3 que é reescrita abaixo:

$$\Delta T(T, I) = d L I^2 \rho(T + \Delta T) / S A k_{ef}(T + \Delta T) \quad (3.3-3)$$

No caso em que o sistema encontra-se em vácuo, a troca de calor importante ocorre apenas entre a amostra e o termômetro. No intervalo de temperatura entre 30 K e 150 K será usado um valor efetivo e constante para a condutividade térmica do conjunto graxa + verniz dado por $k_{ef} \sim 0,16$ W/m K. A amostra policristalina $x = 0,04$ apresenta L , w e t , respectivamente de $6,0 \times 1,45 \times 0,75$ mm³. Um exemplo típico desta variação de temperatura $\Delta T(T = 30 \text{ K}, I)$ considerando as áreas $S = 8,7$ mm² e $A = 1,09$ mm² correspondendo as áreas de fluxo de calor e de corrente elétrica, respectivamente, é mostrado na Figura 3.4 6. O valor de d que ajusta a Eq. 3.3-3 aos dados experimentais é $d \sim 0,3$ mm. Um valor de $d \sim 0,3$ mm é razoável para descrever a camada de graxa e a camada de verniz que recobre o filme de Pt do termômetro.

Os resultados mostrados na Figura 3.4 8, onde a curva calculada foi obtida via a Eq. 3.3-3, evidenciam alguns pontos que devem ser mencionados:

- (i) as curvas calculadas e medidas são essencialmente coincidentes. Isto indica que o modelo simples utilizado é representativo dos efeitos observados;
- (ii) grandes diferenças são observadas principalmente quando ocorre o salto em V . O ajuste mostra uma variação de temperatura de mais de ~ 200 K ao redor da transição em $I_{CRc} \sim 80$ mA, refletindo o salto observado em V (ou R) exibido na curva da Figura 3.4 3. Essa é uma região de I onde o sistema está muito longe do equilíbrio termodinâmico e, nessa situação, certamente o modelo não é suficiente para reproduzir todas as características dos resultados experimentais;
- (iii) também o termômetro T_a não reflete na sua completeza o estado termodinâmico do sistema nas vizinhanças de I_{CRc} , uma vez que este não observou o pico de temperatura, como revela a curva em $T = 30$ K da Figura 3.4 6. Isto indica que o termômetro mede uma temperatura média da amostra e não a temperatura local;
- (iv) a pequena variação de temperatura observada na região de alta corrente elétrica ($I > I_{CRc}$), comparada à grande variação em T que ocorre abaixo de I_{CRc} , certamente pode ser associada com a transição para o regime isolante onde a

FV da fase FM é menor e a corrente I é mais homogêneamente distribuída pela amostra [47].

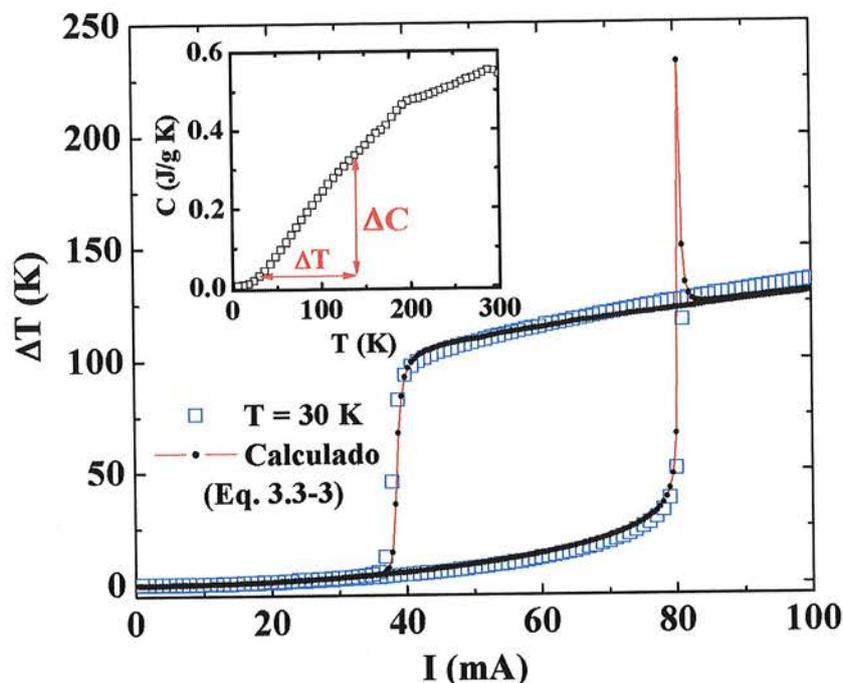


Figura 3.4 8. Variação da temperatura obtida em $T = 30$ K (símbolo aberto) e o autoaquecimento por efeito Joule calculado (linha + símbolo). O detalhe mostra o calor específico $C_p(T)$ de $M = 5$ mg de uma amostra monocristalina de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$.

Também é possível inferir sobre o efeito Joule neste sistema através da curva de calor específico C_p . O detalhe na Figura 3.4 8 mostra uma curva de $C_p(T)$ medida em uma amostra monocristalina deste mesmo composto, $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. Pode-se estimar a energia Q necessária para aquecer esta amostra de forma simples:

$$Q = M \int_{T_i}^{T_f} C_p \Delta T, \quad (3.4-1)$$

onde M é a massa da amostra. O valor da integral pode ser obtido calculando a área sob a curva no intervalo de temperatura $\Delta T = T_f - T_i$. Portanto, a energia gasta para elevar a temperatura desta amostra de massa ~ 5 mg de 30 K para $T_{\text{MI}} \sim 140$ K obtida através da Eq. 3.4-1 é de ~ 85 mJ.

Por outro lado, através da potência dissipada $P = VI$, obtida das curvas características V-I também é possível estimar a energia associada a uma ΔT observada experimentalmente. Sendo assim, para elevar a temperatura da amostra de $T = 30$ K até uma temperatura ao redor de 140 K, obtida nas vizinhanças de $I_{CRc} \sim 80$ mA (ver Figuras 3.4 8 e 3.4 3), é necessária uma energia, estimada pela potência dissipada ($P = VI$), de ~ 80 mJ.

Portanto, através de dois processos distintos de medida, uma calorimétrica (~ 85 mJ) e através da potência dissipada (~ 80 mJ), foi obtida uma boa concordância do valor de energia necessária para induzir uma variação da temperatura da amostra de $\Delta T \sim 110$ K. Isto certamente sugere uma validade maior para as análises feitas e reforça a observação da localização de corrente e conseqüente efeito Joule nesses materiais.

Uma análise conjunta dos resultados discutidos e analisados aqui sugere que o efeito Joule é induzido pela localização da corrente elétrica em caminhos metálicos para $T < T_{MI}$ e em regiões de menor resistência elétrica no estado CO para $T < T_{CO}$. Estes estados fundamentais e heterogêneos parecem ser ingredientes fundamentais para a observação de efeitos não lineares como os obtidos aqui em curvas de $\rho(T,I)$ e V-I. Ainda, esses efeitos são precursores de fenômenos como as transições de fase induzidas por I ou E. Deste modo, os resultados apresentados permitem correlacionar os efeitos observados e abaixo relacionados com a localização da corrente elétrica em manganitas de um modo geral:

- (1) deslocamento de T_{MI} para baixas temperaturas com o aumento de I;
- (2) comportamento não linear em curvas de $\rho(T)$ e de V-I acima de I_L ;
- (3) variação da temperatura da amostra T_a quando se observa a ocorrência de localização de I;
- (4) o comportamento de $d\rho/dT < 0$ (DNR) acima de I_{CR} .

Os resultados experimentais combinados de V-I nas duas configurações apresentadas, banho de nitrogênio e em ambiente de vácuo no sistema dedo frio, sugerem fortemente que o aumento abrupto da temperatura da amostra

pode ser devido ao calor gerado pelo fluxo da corrente elétrica por caminhos metálicos formados através do material. O fenômeno como um todo sugere uma seqüência de eventos. Na fase FM, abaixo de T_{MI} e para valores relativamente pequenos de I , as regiões fracamente metálicas se tornam regiões isolantes concentrando a I nas demais regiões metálicas. Este efeito é refletido experimentalmente via um aumento inicial de T_a e um desvio do comportamento linear das curvas características V-I. Com o aumento gradual de I os caminhos metálicos periféricos são reduzidos progressivamente, devido ao efeito de auto-aquecimento por efeito Joule que induz um crescimento da fração volumétrica da fase isolante. Com isso, a corrente elétrica localiza-se ainda mais até um colapso da fase FM-metálica esperado ocorrer em I_{CRc} . Este fato é evidenciado por um salto abrupto em V e um repentino aumento em T_a . Este efeito de auto-aquecimento é grande o suficiente para promover uma transição do material para a fase isolante $T > T_{MI}$ e, acima de T_{MI} uma distribuição mais homogênea da corrente pela amostra é esperada devido ao fato de o estado fundamental ser composto por fases similares [47,71]. Além disso, o decréscimo de V acima de I_{CRc} , isto é, o comportamento de NDR ($dV/dI < 0$) para altos valores de I exibido nas curvas de V-I resulta do decréscimo de $\rho(T,I)$ acima de T_{MI} quando T_a ainda cresce com o aumento de I .

CAPÍTULO 4 Conclusões

Amostras policristalinas e monocristalinas de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,07$) apresentam um estado fundamental heterogêneo em uma ampla faixa de temperatura. Tal estado fundamental heterogêneo foi provado via medidas de relaxação da resistividade elétrica $\rho(T,t)$ como sendo um estado heterogêneo e dinâmico, como esperado em um cenário de separação de fases. Os resultados mostraram que o estado de ordenamento de carga CO em $T < T_{\text{CO}} \approx 250$ K, pode ser mais bem descrito como composto por pelo menos duas fases isolantes com propriedades físicas distintas. Por outro lado, uma substituição pequena de Mn por Cr resulta na supressão desse estado CO, induzindo uma transição de fase do tipo metal-isolante (MI) no sistema em $T_{\text{MI}} \sim 140$ K. Neste caso também os resultados de relaxação da resistividade elétrica $\rho(T,t)$, abaixo de T_{MI} , permitiram concluir que o estado fundamental do sistema pode ser visualizado como sendo composto de uma fina mistura de duas fases: uma com ordenamento de carga e orbital (CO/OO) e de caráter isolante e uma outra ordenada ferromagneticamente FM e com características metálicas.

Estas observações para os sistemas estudados são corroboradas por resultados de microscopia eletrônica de alta resolução de sistemas semelhantes e descritos na literatura, onde foi observada uma transição estrutural ao redor

de ~ 210 K. Tal transição resulta na presença de duas fases CO com características ligeiramente distintas. Uma outra transição nestes sistemas com baixa concentração de Cr ($< 3\%$) é observada ocorrer em $T_{IC-C} \sim 130 - 150$ K, resultado de uma transição do estado CO de incomensurável (IC) para um estado mais isolante e comensurada (C) com a rede cristalina.

A combinação dos resultados de relaxação de $\rho(T,t)$, susceptibilidade magnética $\chi(T)$ e de dados estruturais desses sistemas revelaram uma forte correlação entre os graus de liberdade de carga, spin e rede com ordenamento orbital resultando em um estado fundamental heterogêneo, devido a uma separação de fases. A aplicação de um modelo fenomenológico aos resultados experimentais de relaxação da $\rho(T,t)$ foi suficiente para capturar estas transições estruturais e descrever o sistema como uma separação de fases dinâmica baseado na taxa de variação da relaxação $s(T)$ e no tempo de relaxação $\tau(T)$, obtidos entre $75\text{ K} < T < 300\text{ K}$ nos sistemas estudados.

Um estudo sistemático das propriedades de transporte e magnetização usando diferentes intensidades de corrente elétrica aplicada em medidas de $\rho(T,I)$, $M(T,I)$ e através de curvas características V-I foram realizadas em duas configurações experimentais: banho de N_2 líquido e em ambiente de vácuo. Nesse contexto, a natureza heterogênea do estado CO para $T < T_{CO}$, bem como da coexistência de fases CO e FM em $T < T_{MI}$ forneceram suporte para a ocorrência do fenômeno de localização da corrente elétrica I . Neste sentido, os dados permitiram concluir que a corrente elétrica não é distribuída homogênea neste estado fundamental heterogêneo. Isto implica em uma localização de corrente e conseqüente efeito Joule dentro do material. A dissipação devido ao efeito Joule é responsável por um auto-aquecimento do material e pode ser suficiente para induzir transições de fase devido ao aumento de temperatura da amostra. A observação de fenômenos não lineares, principalmente em curvas características V-I, indicou que os mesmos são precursores de transições de fase abruptas, quando altas densidades de corrente são aplicadas nos materiais. A ocorrência de efeitos não lineares em dados de

transporte elétrico e induzidos por I ou E foram obtidos em diferentes classes de manganitas. Contudo, os principais efeitos decorrentes da aplicação de uma alta densidade de corrente elétrica nesses materiais neste estado fundamental heterogêneo são descritos como:

- (1) deslocamento de T_{MI} para baixas temperaturas com o aumento de I;
- (2) comportamento não linear em curvas de $\rho(T)$ e de V-I acima de um valor I_L ;
- (3) variação da temperatura da amostra T_a quando a ocorrência de localização de I;
- (4) o comportamento de $d\rho/dT < 0$ (DNR) acima de I_{CR} .

No entanto, não há um consenso entre os pesquisadores quanto ao mecanismo físico associado aos fenômenos observados. Neste contexto, a configuração experimental usada com dois sensores de temperatura permitiu uma avaliação precisa dos efeitos térmicos decorrentes do processo de aplicação de altas densidades de corrente elétrica I nestes sistemas, ou seja, do efeito Joule. Um modelo simples de dissipação Joule foi o suficiente para capturar as principais características dos resultados experimentais. Os dados também permitem concluir que o fenômeno da localização de corrente I é precursor do efeito Joule observado. Além disso, a montagem experimental revelou-se sensível o suficiente para detectar a transição de ordenamento de carga CO e ordenamento orbital OO parcial.

Através dos resultados experimentais foi possível construir um diagrama da localização da corrente I_L vs. T entre $30 < T < 260$ K. Os principais resultados contidos neste diagrama sugerem que a condução não linear e o salto abrupto em V obtido em curvas características V-I em I_{CRc} estão intimamente relacionados à fração volumétrica da fase metálica dentro do material e que a mesma é desprezível para $T \geq T_{MI}$. Além disso, o diagrama proporciona uma substancial confirmação de que o mecanismo responsável pelos fenômenos não lineares observados em medidas de transporte elétrico e em curvas características V-I é o fenômeno de localização de I e conseqüente efeito Joule. Uma característica deste mecanismo é induzir um decréscimo na

temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} em curvas simples de resistência elétrica vs. temperatura.

4.1- Trabalhos Futuros

Com base neste trabalho e na experiência adquirida durante sua realização, algumas atividades futuras podem ser elaboradas no sentido de explorar e elucidar ainda mais os fenômenos aqui observados. Estas atividades incluem principalmente a aplicação da configuração experimental usando dois sensores de temperatura em outras classes de manganitas.

O mecanismo relacionado aos fenômenos de não linearidade observados em medidas simples de transporte e em curvas características V-I parece ser o da localização de corrente elétrica. No entanto, outras manganitas e até mesmo outros compostos podem ser investigados quanto à ocorrência de uma localização de corrente elétrica I. Nesse sentido, há também os sistemas isolantes onde o estado CO, em princípio, é ausente como o $(La,Pr)_{1-x}Ca_xMnO_3$ para $x \leq 0,25$.

Ainda neste contexto seria interessante ampliar o entendimento e a aplicação da configuração experimental, como uma espécie de “calorímetro de transporte elétrico”. Uma atenção especial a esta configuração experimental se deve ao fato do mesmo ter se mostrado sensível o suficiente para detectar as transições do ordenamento de carga CO e do ordenamento orbital OO parcial.

Por outro lado, ainda restam outras perturbações externas a serem exploradas como radiações diversas, fótons, raios-X e elétrons que igualmente induzem respostas gigantes do sistema e, como descrito na literatura, ocorrem também de forma localizada. Neste sentido, qual o mecanismo responsável pelos fenômenos induzidos por estes estímulos.

4.2- Referencias Bibliográficas

- 1 C. H. Chen and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **76**, 4042 (1996).
- 2 T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **83**, 3940 (1999).
- 3 A. Moreo, M Mayr, A Feiguin, S. Yunoki, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **84**, 5568 (2000).
- 4 N. A. Babushkina, L. M. Belova, D. I. Khomskii, K. I. Kugel, O. Yu Gorbenko, and A. R. Kaul, Phys. Rev. B **59**, 6994 (1999).
- 5 A. Anane, J.-P. Renard, L. Reversat, C. Dupas, P. Veillet, M. Viret, L. Pinsard and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **59**, 77 (1999).
- 6 P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R. S. Freitas, and L. Ghivelder Phys. Rev. B **65**, 140401 (2002).
- 7 J. López, P. N. Lisboa Filho, W. A. C. Passos, W. A. Ortiz, F. M. Araujo-Moreira, Kartik Ghosh, O. F. de Lima, and D. Schaniel, Phys. Rev. B **63**, 224422 (2001).
- 8 J. Tao, D. Niebieskikwiat, M. B. Salamon, and J. M. Zuo, Phys. Rev. Lett. **94**, 147206 (2005).
- 9 S. Mori, R. Shoji, N. Yamamoto, A. Machida, Y. Moritomo, and T. Katsufuji, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1280 (2002).
- 10 Y. Moritomo, A. Machida, T. Nonobe and K. Okoyana, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1626 (2002).
- 11 J. Xu, Y. Matsui, T. Kimura, Y. Tokura, Physica C **357-360**, 401 (2001).
- 12 A. Barnabé, A. Maignan, M. Hervieu, F. Damay, C. Martin, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **71**, 3907 (1997).
- 13 Y. Moritomo, A. Machida, T. Nonobe and K. Okoyana, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1626 (1997).
- 14 B. Raveau, A. Maignan, and C. Martin, J. Solid State Chem. **130**, 162 (1997).
- 15 F. Millange, S. de Brion, and G. Chouteau, Phys. Rev. B **62**, 5619 (2000).
- 16 W. Schuddinck, G. Van Tendeloo, A. Barnabé, M. Hervieu, and B. Raveau, J. Solid. State Chem. **211**, 105 (2000).
- 17 T. Vogt, A. K. Cheetham, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, R. Mahesh, and C. N. R. Rao, Phys. Rev. B. **54**, 15303 (1996).
- 18 S. Mori, R. Shoji, N. Yamamoto, T. Asaka, Y. Matsui, A. Machida, Y. Moritomo, and T. Katsufuji, Phys. Rev. B **67**, 012403 (2003).
- 19 C. W. Chang, A. K. Debnath, and J. G. Lin, Phys. Rev. B **65**, 024422 (2001).
- 20 X. J. Chen, H.-U. Habermeier, and C. C. Almasan, Phys. Rev. B **68**, 132407 (2003).

- 21 L. Ghivelder and F. Parisi, Phys. Rev. B **71**, 184425 (2005).
- 22 D. Khomskii and L. Khomskii, Phys. Rev. B **67**, 052406 (2001).
- 23 A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Nature **388**, 50 (1997).
- 24 S. Mercone, A. Wahl, Ch. Simon, and C. Martin, Phys. Rev. B. **65**, 214428 (2002).
- 25 Y. Yuzhelevski, V. Markovich, V. Dikovskiy, E. Rozenberg, G. Gorodetdkiy, and G. Jung, Phys. Rev. B **64**, 224428 (2001).
- 26 V. Ponnambalam, S. Parashar, A. R. Raju, and C.N.R. Rao, Appl. Phys. Lett. **74**, 206 (1999); C.N.R. Rao, A. R. Raju, V. Ponnambalam, S Parashar, and N. Kumar, Phys. Rev. B **61**, 594 (2000).
- 27 J. Gao, S. Q. Shen, T. K. Li, and J. R. Sun, Appl. Phys. Lett. **82**, 4732 (2003).
- 28 L. Sudheendra, and C.N. R. Rao, J. Appl. Phys. **94**, 2767 (2003).
- 29 F. X. Hu and J. Gao, Phys. Rev. B **69**, 212413 (2004).
- 30 J. Stankiewicz, J. Sesé, J. Garcia, J. Blasco, and C. Rillo, Phys. Rev. B **61**, 11236 (2000).
- 31 S. Srivastava, N. K. Pandey, P. Padhan, and R. C. Budhani, Phys. Rev. B **62**, 13868 (2000).
- 32 Ch. Simon, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brulet and G. André Phys. Rev. Lett. **89**, 207202 (2002).
- 33 A. Guha, A. K. Raychaudhuri, A. R. Raju, and C. N. R. Rao, Phys. Rev. B **62**, 5320 (2000).
- 34 H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Morimoto, and Y. Tokura, Science **270**, 961 (1995).
- 35 Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **55**, 7549 (1997).
- 36 Y. Tokura, in Colossal Magnetoresistance, Charge-Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, edited by C. N. R. Rao and B. Raveau (World Scientific, Singapore, (1998);
- 37 A. Kuriki, Y. Moritomo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Y. Ohishi, O Shimomura, and A. Nakamura, Phys. Rev. B **65**, 7549 (2002).
- 38 K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett **78**, 4257 (1997).
- 39 N. A. Babushkina, L. M. Belova, D. I. Khomskii, K. I. Kugel, O. Yu. Gorbenko, and A. R. Kaul, Phys. Rev. B **59**, 6994 (1999).
- 40 A. Guha, A. Ghosh, A. K. Raychaudhuri, S. Parashar, A. R. Raju, and C. N. R. Rao, Appl. Phys. Lett. **75**, 3381 (1999).
- 41 Y. Tokura and N. Nagaosa, Science **288**, 462 (2000).
- 42 K. Hatsuda, T. Kimura, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **83**, 3329 (2003).

- 43 A. Wahl, S. Mercone, APautrat, M. Pollet, Ch. Simon, and D. Sedmdubsky, *Phys. Rev. B* **68**, 094429 (2003).
- 44 A. K. Debnalb and J. G. Lin, *Phys. Rev. B* **67**, 064412 (2003).
- 45 V. Markovich, E. Rozenberg, Y. Yuzhelevski G. Jung G. Gorodetdky D. A. Shulyatev and Ya. M. Mukovskii, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3499 (2001).
- 46 K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett* **78**, 4257 (1997).
- 47 M. Tokunaga, Y. Tokunaga, and T. Tamegai, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 037203 (2004).
- 48 A. S. Carneiro, F. C. Fonseca, R. F. Jardim, and T. Kimura, *J. Appl. Phys.* **93**, 8074 (2003).
- 49 S. de Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau, P. Lejay, P. Radaelli, and C. Chaillout, *Phys. Rev. B* **59**, 1304 (1999).
- 50 M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen and S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- 51 A. Machida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, T. Katsufuji and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **65**, 064435 (2002).
- 52 S. M. Rezende, *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Ed. UFPe, Recife (1996).
- 53 A. Guha, N.Khane, A. K. Raychaudhuri, and C.N.R. Rao, *Phys. Rev. B* **62**, R11941 (2000).
- 54 C.H. Chen, S. Mori, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4792 (1999).
- 55 C. Renner, G. Aeppli, B.-G. Kim, Y.-A. Soh, and S.-W. Cheong, *Nature* **416**, 518 (2002).
- 56 V. Hardy, A. Wahl, and C. Martin, *Phy. Rev. B* **64**, 064402 (2001).
- 57 S. Hébert, V. Hardy, A. Mainnan, R. Mahendiran, M. Hervieu, C. Martin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **165**, 6 (2002).
- 58 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th. ed., Wiley & Sons, New York.
- 59 T. Kimura, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tomioka, *Phys. Rev. B.* **62**, 15021 (1999).
- 60 I. Webman, J. Jortner, and M. H. Cohen, *Phys. Rev. B.* **14**, 4737 (1976).
- 61 V. Podzorov, B. G. Kim, V. Kiryukhin, M. E. Gershenson, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **64**, 140406 (2001).
- 62 F. C. Fonseca, A. S. Carneiro, R. F. Jardim, J. R. O'Brien, and T. Kimura, *J. Appl. Phys.* **95**, 7085 (2004).
- 63 M. Bartkowiak and G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **51**, 10825 (1995).
- 64 J. Taine and J-P. Petit, "Heat Transfer", Prentice Hall, Ney York, (1993).
- 65 C. W Chang, A. K. Debnath and J. G. Lin, *J. Appl. Phys.* **91**, 2216 (2002).
- 66 C. W Chang and J. G. Lin, *J. Appl. Phys.* **90**, 4874 (2001).
- 67 J. Hejtmánek, Z. Jirák, S. krupicka, C. Martin, Ch. Simon, A. Maignan, B. Raveau, E. Grivei and J. P. Issi. *Appl. Phys.* **81**, 4975 (1997).

-
- 68 P. Padhan, W. Prellier, Ch. Simon, and R. C. Budhani, *Phys. Rev. B* **70**, 134403 (2004).
- 69 L.C. Sim, S.R. Ramanan, H. Ismail, K.N. Seetharamu, and T.J. Goh, *Thermochim. Acta* **430**, 155 (2005).
- 70 LakeShore Cryotronics, Inc. "Temperature Measurement and Control Catalog" (2004).
- 71 A. Palanisami, M.B. Weissman and N. D. Mathur, *Phys. Rev. B* **71**, 094419 (2005).
- 72 Kugel K I and Khomskii D I, *Sov. Phys.–Usp.* **25**, 231 (1982).
- 73 J. Rodrigues-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).