UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

**Medidas de Transporte sob Pressão
em Materiais Cerâmicos**

Solange de Andrade

Orientador: Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física da Universidade
de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim - IFUSP

Prof. Dr. Armando Paduan Filho - IFUSP

Profa. Dra. Márcia Russman Gallas - UFRGS

São Paulo - SP

2008

*"Dedico este trabalho aos meus irmãos,
Angélica e Eduardo, que tanto me
fizeram sorrir e chorar."*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço ao Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim por ter me aceito como sua aluna de iniciação científica e, posteriormente, de mestrado. Agradeço principalmente pelos valiosos ensinamentos. Se não fosse o Sr. eu continuaria sem saber o que é uma perovskita e como o trabalho num laboratório de física pode ser árduo, divertido e interessante.

Agradeço à Prof. Dra. Márcia Tsuyama Escote por ceder suas amostras e pelas dicas na rotina do laboratório. Agradeço também ao Prof. Dr. Vagner Bernal Barbeta pelas discussões acerca dos níquelatos, métodos de medidas, física dos materiais, entre outras.

Agradeço do fundo do meu coração ao Cayo por todo o seu apoio, carinho, compreensão, dedicação, paciência e principalmente, amor. Agradeço também à Júlia, nossa filha, por ela ter sido um bebê muito bonzinho e saudável, o que contribuiu bastante para que eu conseguisse prosseguir com os estudos. Amo vocês!!!!

Com certeza devo um agradecimento especial aos meus pais, sem eles eu jamais teria iniciado e principalmente, finalizado este trabalho. Agradeço também ao meu irmão Eduardo (*in memorian*) pelo apoio e carinho em todos os momentos difíceis. Amo vocês também!!!!

Agradeço aos meus eternos amigos: Elisa Thomé Sena, Karina Carvalho Lopes, Leandro Ramos Souza Barbosa e Rafael Dias Menezes, por toda ajuda e apoio ao longo da graduação e pós-graduação. (Lembram-se dos domingos à tarde, nós estudando Mecânica Quântica em casa, a Julinha querendo mamar e depois rabiscar os livros e as listas?... E as provas de Eletrodinâmica Clássica? Quantos exercícios! E as listas de Mecânica Estatística que não tinham fim... Ainda bem que terminou e nunca mais faremos de novo, eu espero!!!)

Agradeço aos colegas de laboratório: Alcione Roberto Jurelo, Alessandro de Souza Carneiro, Ernesto Govea Alcaide, Fábio Coral Fonseca, José Antonio de Souza, Pedro Muné, Vínicius Alegretti Meza, Sergio García García, Sueli Hatsumi Masunaga e Zulmara Virgínia de Carvalho. Em especial, o meu muito obrigada ao Ernesto e à Sueli, pelas palavras consoladoras nos momentos de desânimo e por todas as piadas para me animar.

Não poderia deixar de agradecer aos funcionários Waltão e Carlinhos pela valiosa colaboração na produção de peças para a célula e ao Olímpio que sempre me ajudou com a parte eletrônica

do experimento, equipamentos, microcomputadores, softwares, e nem sei mais o quê. Sem o trabalho de vocês, eu não teria concluído o meu. Agradeço também aos demais funcionários do departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IF-USP que sempre foram muito atenciosos comigo.

Agora devo alguns agradecimentos à pessoas que não me ajudaram diretamente com a Física, mas sim com a Vida!

Não poderia deixar de mencionar a querida bisá Maria de Lourdes (*in memoriam*) que mesmo não sendo minha avó legítima, eu admirava-a muito. Gostaria de agradecer-lhe pelas palavras de carinho, conforto e compreensão. A Sra. apesar de não ter tido estudo era muito mais sábia do que nós e sempre foi um exemplo para mim. Espero que a Sra. (de onde estiver) continue a velar pela família que muito lhe ama.

Também agradeço às famílias Ueda, Machado, Prado Fernandes, Pascotto e Francisco pelo apoio e incentivo durante todo o mestrado.

Agradeço a algumas pessoas especiais que mesmo sem o convívio diário sempre me inspiraram. Obrigada, madrinha Vilma (Vilma Falsetta), Sú (Sueli Suzana de Godói), Fê (Fernanda Correia Silva), Fabi (Fabiana Cunha), Aninha (Ana Cristina Ribeiro Lemos), Rê (Renata Santana Montuam) e Hilda Cavalcante: grandes mulheres e amigas maravilhosas.

Agradeço à Ellen Gobato Pedroso, Adriana Ramos de Miranda e Patrícia Rebello Teles que se tornaram amigas do coração ao longo desses anos de convívio no IF-USP.

Agradeço a todos os amigos que por descuido esqueci de mencionar e a todas as pessoas que me incentivaram nos momentos de cansaço, desespero e tristeza (que todos nós temos). Muito obrigada pelo apoio e carinho.

Este trabalho teve suporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

"Tocando em Frente"

Renato Teixeira

Ando devagar porque já tive pressa
E levo esse sorriso porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe
Eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei
E nada sei

Conhecer as manhas e as manhãs
O sabor das massas e das maçãs
É preciso amor para poder pulsar
É preciso paz para poder sorrir
É preciso chuva para florir

Penso que cumprir a vida seja simplesmente
Compreender a marcha e ir tocando em frente
Como um velho boiadeiro levando a boiada
Eu vou tocando os dias pela longa estrada eu vou
Estrada eu sou

Conhecer as manhas e as manhãs
O sabor das massas e das maçãs
É preciso amor para poder pulsar
É preciso paz para poder sorrir
É preciso a chuva para florir

Todo mundo ama um dia, todo mundo chora
Um dia a gente chega, e no outro vai embora
Cada um de nós compõe a sua história
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz
E ser feliz...

Resumo

Uma célula de pressão do tipo pistão-cilindro fabricada com BeCu foi utilizada na realização de medidas de transporte eletrônico (resistividade elétrica ρ) sob pressão hidrostática P e como função da temperatura T . O procedimento de montagem do arranjo experimental compreendeu: (i) elaboração de novos acessórios para a célula de pressão, (ii) calibração do sensor de temperatura e (iii) calibração do sensor de pressão. A montagem e calibração da célula de pressão foram realizadas com sucesso e o resultado desse trabalho de instrumentação é que a referida célula pode operar no intervalo de temperatura compreendido entre 77 e 350 K e sob pressões tão altas quanto ~ 9.0 kbar. Uma característica dos procedimentos utilizados é que a determinação dos parâmetros termodinâmicos T e P é realizada de maneira precisa, de tal forma que P pode ser inferida exatamente em qualquer valor de temperatura.

Para a realização de um estudo sistemático das propriedades de transporte eletrônico utilizando a referida célula de pressão, uma família de óxidos de níquel foi escolhida. Os compostos cerâmicos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $x = 0, 0.10, 0.15, 0.25, 0.30$ e 0.35 ; apresentam uma transição de fase metal-isolante MI em um amplo intervalo de temperatura $200 \leq T \leq 350$ K. Além disso, esses compostos exibem uma histerese térmica entre as medidas de aquecimento e resfriamento, que caracteriza a transição de fase MI como sendo de primeira ordem. Por outro lado, a amostra com $x = 0.35$ não apresenta histerese térmica e, por isso, a transição de fase MI é caracterizada como sendo de segunda ordem. Em especial, esses compostos quando submetidos a variações de pressão hidrostática apresentam diferentes magnitudes da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} , exibindo forte dependência dos parâmetros termodinâmicos P e T . Um estudo sistemático acerca da característica da transição de fase MI sob variação dos parâmetros termodinâmicos P e T foi realizado via medidas de resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os resultados obtidos são utilizados no mapeamento da dependência de T_{MI} como função de P para cada material. O diagrama de fases T_{MI} versus P evidencia duas regiões: uma isolante e outra metálica, para todos os compostos estudados. Ainda acerca do diagrama de fases, a relação $\frac{dT_{MI}}{dP}$ foi estimada e valores de ~ -4.4 K/kbar foram obtidos para $x < 0.15$, ou seja, para os compostos com $x = 0, 0.10$ e 0.15 , o valor de $\frac{dT_{MI}}{dP}$ foi observado ser praticamente constante. Esses compostos encontram-se no limite de diluição ($x \leq 0.165$), onde as propriedades dos materiais são alteradas de maneira suave e, portanto, similares às da matriz $NdNiO_3$. Contudo, os compostos com $x > 0.15$ possuem taxas de variação $\frac{dT_{MI}}{dP}$ crescentes como função do aumento da substituição de Nd por Eu e preservam a ocorrência de uma histerese térmica, mas com intervalos ΔT muito menos pronunciados (da ordem de alguns K). No caso da amostra com $x = 0.35$ a histerese térmica não é observada à pressão atmosférica, mas ocorre de forma sistemática com a aplicação de P . Logo, a aplicação de P e/ou substituição de Nd por Eu podem alterar o caráter da transição de fase de segunda para primeira ordem, ou vice-versa, nessa família de óxidos.

Abstract

A piston-cylinder self-clamping pressure cell made of BeCu was used to perform electronic transport measurements (electrical resistivity ρ) as a function of temperature T and under hydrostatic pressure P . The procedure for assembly of the experimental arrangement included: (i) development of new accessories for the cell pressure, (ii) temperature sensor calibration and (iii) pressure sensor calibration. The assembly and calibration of the pressure cell were performed successfully, and the result of this experimental work is that of this cell can operate in a range of temperature between 77 and 350 K and under pressures as high as ~ 9.0 kbar. A feature of the procedures developed is that determination of thermodynamics parameters T and P is performed accurately, so that P can be determined exactly at any temperature.

To perform a systematic study of the electronic transport properties using the self-clamped cell, a family of nickel oxides was chosen. The ceramic compounds $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $x = 0, 0.10, 0.15, 0.25, 0.30$ e 0.35 ; exhibit a metal-insulator MI phase transition in a broad range of temperature $200 \leq T \leq 350$ K. Besides, these compounds display a thermal hysteresis between measures of heating and cooling, which characterizes the MI transition as a first order phase transition. Except to $x = 0.35$ that does not show the thermal hysteresis and, therefore, the MI phase transition is characterized as of the second order. In particular, this compound when submitted to variations of hydrostatic pressure have different magnitude of the metal-insulator phase transition temperature T_{MI} showing strong dependence of thermodynamics parameters P and T . The systematic study regarding the properties of the MI phase transition subject to changes in thermodynamic parameters P and T was done by measurements of electrical resistivity under pressure and as a function of temperature $\rho(P, T)$. The results are used to map the dependence of T_{MI} as a function of P for each material. The phase diagram of T_{MI} versus P shows a broadening line that exhibits two regions: one insulating and other metallic, to all compounds studied. Also on the phase diagram, the ratio of $\frac{dT_{MI}}{dP}$ was estimated values of ~ -4.4 K/kbar were obtained for $x < 0.15$, or for compounds with $x = 0, 0.10$ and 0.15 , the value of $\frac{dT_{MI}}{dP}$ was observed to be almost constant. These compounds are at the limit of dilution ($x \leq 0.165$), where properties of the materials are changed softly and therefore similar to the matrix $NdNiO_3$. On the other hand, the compounds with $x > 0.15$ have rates of change $\frac{dT_{MI}}{dP}$ growing as a function of increase the replacement of Nd by Eu and preserve the occurrence of a thermal hysteresis, but with intervals ΔT much less pronounced (the order of some K). In the case of sample with $x = 0.35$ the thermal hysteresis is not observed at atmospheric pressure, but occurs systematically under applied P . Hence, the application of P and/or replacement of Nd by Eu can change the character of the phase transition from second to first order, or vice versa, in this family of oxides.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Símbolos	xvii
1 Introdução	1
1.1 A Célula de Pressão	2
1.2 Propriedades Gerais dos Óxidos $RNiO_3$	3
1.2.1 Produção dos Compostos $RNiO_3$	4
1.2.2 Estrutura Cristalina	4
1.2.3 Propriedades de Transporte	7
1.2.4 Propriedades Magnéticas	12
1.2.5 Propriedades Ópticas	13
1.2.6 Conclusão	13
1.3 Propriedades Gerais dos Óxidos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$	14
1.3.1 Produção dos Compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$	14
1.3.2 Estrutura Cristalina	15
1.3.3 Propriedades de Transporte	17
1.3.4 Propriedades Magnéticas	19
1.4 Objetivos do Trabalho	20
2 Descrição Experimental	22
2.1 Arranjo Experimental	22
2.1.1 Célula de Pressão	22
2.1.2 Sistema de Medidas	27
2.1.3 Porta-amostra	29
2.1.4 Sensores de Pressão	31
2.2 Calibração do Sensor de Temperatura	36

2.2.1	Primeiro Método de Calibração	37
2.2.2	Segundo Método de Calibração	41
2.2.3	Terceiro Método de Calibração	44
2.3	Calibração do Sensor de Pressão	46
2.3.1	Primeiro Método de Calibração	48
2.3.2	Segundo Método de Calibração	49
3	Resultados e Discussão	53
3.1	Amostra $NdNiO_3$	55
3.2	Amostra $Nd_{0.9}Eu_{0.1}NiO_3$	61
3.3	Amostra $Nd_{0.85}Eu_{0.15}NiO_3$	66
3.4	Amostra $Nd_{0.75}Eu_{0.25}NiO_3$	71
3.5	Amostra $Nd_{0.7}Eu_{0.3}NiO_3$	77
3.6	Amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$	83
3.7	Discussão Preliminar dos Resultados	88
4	Conclusão	92
4.1	Trabalhos Futuros	93

Lista de Figuras

1.1	Estruturas perovskitas: à esquerda, a cúbica ideal, e, à direita, a distorcida ortorrombicamente. Essa figura foi retirada da referência 56.	5
1.2	Parâmetros de rede a , b e c como função do fator de tolerância t dos compostos $RNiO_3$. Figura retirada da referência 1.	6
1.3	Dependência da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} como função do fator de tolerância t . Esse diagrama de fase foi proposto por Goodenough e Zhou [56].	7
1.4	Medidas de (a) resistência elétrica $R(T)$, (b) variação do volume da cela unitária V/V_0 e (c) fração paramagnética como função da temperatura de alguns compostos $RNiO_3$. Figura extraída da referência 2.	8
1.5	Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ para compostos $RNiO_3$, com diferentes íons R e preparados por métodos distintos; sol-gel (SG), precipitação de hidróxidos (HY) e mistura de óxidos (MO). O detalhe mostra $\rho(T)$ nos processos de aquecimento e resfriamento da amostra $NdNiO_3$ preparada pelo método químico sol-gel. Figura retirada da referência 11.	9
1.6	Medidas de coeficiente Seebeck como função da temperatura $S(T)$ para a amostra $NdNiO_3$. Círculos e quadrados correspondem aos processos de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Figura extraída da referência 51.	10
1.7	Medidas de resistência elétrica como função da temperatura $R(T)$ e sob diferentes pressões hidrostáticas aplicadas na amostra de $NdNiO_3$. Figura retirada da referência 19.	11
1.8	Diagrama de fases da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} como função da pressão P para as amostras de $NdNiO_3$, $PrNiO_3$ e $Nd_{0.7}La_{0.3}NiO_3$. Figura extraída da referência 19.	11
1.9	Parâmetros de rede a , b , c e volume da cela unitária V como função da concentração x de Eu em $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$. Figura retirada da referência 71.	16
1.10	Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento. O detalhe da figura representa ΔT_{MI} como função da concentração de Eu . Figura extraída da referência 71.	17

1.11	Negativo da derivada da resistividade elétrica como função da temperatura $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$. As curvas foram obtidas no processo de aquecimento e a figura foi retirada da referência 71.	19
1.12	Susceptibilidade magnética como função da temperatura $\chi(T)$ para os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.5$; após a subtração da contribuição dos íons terra-raras R . O detalhe da figura mostra as curvas de $1/\chi(T)$. Essa figura foi extraída da referência 71.	20
2.1	Célula de pressão e principais acessórios.	23
2.2	Desenho esquemático do funcionamento interno da célula de pressão. Adaptado da referência 80.	24
2.3	Porta-amostra contendo uma amostra cerâmica e um anel de vedação de BeCu. Este porta-amostra foi utilizado somente em algumas séries de $\rho(P, T)$	25
2.4	Montagem do porta-amostra no corpo de BeCu.	25
2.5	Montagem do sistema de vedação e aplicação de pressão na célula.	26
2.6	Sistema para aplicação de pressão na célula utilizando um pistão externo e uma prensa mecânica.	27
2.7	Haste de medidas, placa e conectores utilizados no sistema de medidas.	28
2.8	Porta-amostra de celleron fixado na base de BeCu, utilizando a resina <i>Stycast</i>	31
2.9	Sensor de pressão montado no porta-amostra original da célula de pressão.	32
2.10	Tensão elétrica do sensor de pressão como função da corrente elétrica $V_{sp}(I)$ nas temperaturas (a) T_{amb} e (b) T_{N_2L} . Os polinômios de ajuste são representados pelas retas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.	32
2.11	Resistência elétrica do sensor de pressão (resistor de manganina) como função da temperatura $R_{sp}(T)$	33
2.12	Sensor de pressão na forma de "flor" de manganina.	34
2.13	Sensor de pressão construído a partir de uma bobina de teflon e fio de manganina, fixo na parte superior do porta-amostra original da célula de pressão.	35
2.14	Sensor de pressão confeccionado com fio de manganina de $100 \Omega/m$ enrolado no carretel do porta-amostra de celleron, produzindo uma bobina.	36
2.15	Temperatura, calculada a partir das medidas experimentais com o termômetro de platina, como função das tensões elétricas do sensor de temperatura $T(V_{st})$ e do termopar do <i>handbook</i> $T(V_{ref})$ [82]. ΔV corresponde a diferença entre as curvas de tensões elétricas para uma dada T	39
2.16	Tensão elétrica do termopar (tipo T) como função da temperatura $V_{ref}(T)$ descrita no <i>handbook</i> [82].	40

2.17 Resistência elétrica como função da temperatura $R_a(T)$ da amostra $NdNiO_3$. A T foi obtida via medidas experimentais com o sensor de temperatura (termopar tipo T) da célula de pressão.	41
2.18 Tensão elétrica (a) do termômetro de platina V_{Pt} e (b) da amostra V_a como função da corrente elétrica I na temperatura ambiente T_{amb} . Os polinômios de ajuste são representados pelas retas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.	42
2.19 Tensão elétrica (a) do termômetro de platina V_{Pt} e (b) da amostra V_a como função da corrente elétrica I na temperatura do gelo fundente ($T = 273$ K). Os polinômios de ajuste são representados pelas retas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.	42
2.20 Tensão elétrica (a) do termômetro de platina V_{Pt} e (b) da amostra V_a como função da corrente elétrica I na temperatura do nitrogênio líquido T_{N_2L} . Os polinômios de ajuste são representados pelas retas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.	43
2.21 Resistência elétrica do termômetro de platina como função da temperatura $R_{Pt}(T)$. O polinômio de ajuste é representado pela reta vermelha com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.	44
2.22 Temperatura como função da tensão elétrica corrigida do sensor de temperatura $V_{st}(T)$. O polinômio de ajuste é representado pela reta vermelha com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.	45
2.23 Tensões elétricas (a) do sensor de pressão V_{sp} e (b) da amostra V_a como função da corrente elétrica I , na T_{amb} e na $P \sim 3.7$ kbar ($T = 300$ K). Os polinômios de ajuste são representados pelas retas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.	47
2.24 Resistência elétrica do sensor de pressão como função da temperatura $R_{sp}(T)$ nas medidas de (a) resfriamento e (b) aquecimento, ambas em $P \sim 7.0$ kbar na T_{amb} . Os polinômios de ajuste são representados pelas curvas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.	48
2.25 Resistência elétrica do sensor de pressão como função da temperatura $R_{sp}(T)$ de algumas medidas de aquecimento para diversas magnitudes de P aplicadas. Alguns valores de $P(T_{amb})$ são apresentados para simples referência.	49
2.26 Pressão como função da temperatura $P(T)$ para uma medida de $\rho(P, T)$, na qual $P \sim 3.0$ kbar na T_{amb} , da série com a amostra $NdNiO_3$. O polinômio de ajuste é representado pela reta vermelha com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.	50

2.27	Pressão relativa como função da temperatura $P(T)$ das medidas realizadas na série com a amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$. Alguns valores de $P(T_{amb})$ são apresentados para simples referência.	51
3.1	Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . O intervalo $77 \leq T \leq 250$ K é mostrado. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	55
3.2	Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os valores das pressões P_n aplicadas ao sistema podem ser encontrados na Tabela 3.1, na página 59. O intervalo de T mostrado é de 77 a 225 K, as setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	56
3.3	Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T ilustrado é de 170 a 210 K.	58
3.4	T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.	60
3.5	Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	61
3.6	Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(P, T)$ na P_{atm} e na máxima P aplicada, representadas pelas curvas pretas e vermelhas, respectivamente. O intervalo de T é de 100 a 250 K. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	62
3.7	Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os valores das pressões P_n aplicadas ao sistema podem ser encontrados na Tabela 3.2, na página seguinte. O intervalo de T mostrado é de 125 a 250 K, as setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	63
3.8	Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T ilustrado é de 195 a 230 K.	64
3.9	T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.	65

3.10 Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	66
3.11 Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(P, T)$ na P_{atm} e na máxima P aplicada, representadas pelas curvas pretas e vermelhas, respectivamente. O intervalo de T ilustrado é de 77 a 275 K, as setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	67
3.12 Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os valores de P_n aplicadas ao sistema podem ser encontrados na Tabela 3.3, mostrada na página seguinte. O intervalo de T mostrado é de 125 a 250 K. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	68
3.13 Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T ilustrado é de 200 a 240 K.	69
3.14 T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.	70
3.15 Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	71
3.16 Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(P, T)$ na P_{atm} e na máxima P aplicada, representadas pelas curvas pretas e vermelhas, respectivamente. O intervalo de T ilustrado é de 175 a 225 K, as setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	72
3.17 Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os valores das pressões P_n aplicadas ao sistema podem ser encontrados na Tabela 3.4, a seguir. O intervalo de T mostrado é de 175 a 275 K. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	73
3.18 Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T ilustrado é de 220 a 270 K.	74
3.19 T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.	75

3.20 Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	77
3.21 Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$ na P_{atm} e na máxima P aplicada, representadas pelas curvas pretas e vermelhas, respectivamente. As setas indicam os processo de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.	78
3.22 Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os valores de pressões P_n aplicadas ao sistema podem ser encontrados na Tabela 3.5, a seguir. O intervalo de T mostrado é de 220 a 290 K. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento.	79
3.23 Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P	80
3.24 T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.	82
3.25 Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento.	83
3.26 Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$ da amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$ na medida na maior magnitude de P aplicada. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo em que a histerese térmica ocorre.	84
3.27 Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$ de algumas medidas de aquecimento realizadas sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T mostrado é de 77 a 225 K.	85
3.28 Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T ilustrado é de 200 a 325 K	86
3.29 T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.	87
3.30 Dependência de $-\frac{dT_{MI}}{dP}$ como função da concentração x do elemento químico Eu	88

Lista de Tabelas

1.1	Concentração de Eu nos compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ e respectivas temperaturas de transição de fase metal-isolante T_{MI} . Dados retirados da referência 71.	18
2.1	Temperatura como função da tensão elétrica do termopar tipo T ou tensão de referência V_{ref} . Valores retirados da referência 82.	37
2.2	Resistência elétrica do termômetro de platina R_{Pt} como função da temperatura T.	43
3.1	Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na $T_{amb}(300\text{ K})$ da série com a amostra $NdNiO_3$	59
3.2	Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na $T_{amb}(300\text{ K})$ da série com a amostra $Nd_{0.9}Eu_{0.1}NiO_3$	64
3.3	Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na $T_{amb}(300\text{ K})$ da série com a amostra $Nd_{0.85}Eu_{0.15}NiO_3$	69
3.4	Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na $T_{amb}(300\text{ K})$ da série com a amostra $Nd_{0.75}Eu_{0.25}NiO_3$	74
3.5	Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na $T_{amb}(300\text{ K})$ da série com a amostra $Nd_{0.7}Eu_{0.3}NiO_3$	81
3.6	Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na $T_{amb}(300\text{ K})$ da série com a amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$	86

Lista de Símbolos

ϕ	- Ângulo de inclinação dos octaedros NiO_6
θ	- Ângulo de <i>superexchange</i> ou ângulo de ligação $Ni-O-Ni$
ρ	- Resistividade elétrica
$\rho(T)$	- Resistividade elétrica como função da temperatura
$\rho(P, T)$	- Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura
$\chi(T)$	- Susceptibilidade magnética como função da temperatura
ΔS	- Variação da Entropia
ΔV	- Variação do volume da cela unitária
$\Delta V/V_0$	- Expansão volumétrica
ΔV_{st}	- Correção da tensão elétrica do sensor de temperatura ou termopar
d_{Ni-O}	- Distância entre os átomos de níquel e oxigênio
d_{R-O}	- Distância entre os átomos de terra-rara e oxigênio
$\langle r \rangle$	- Raio iônico médio
Eu	- elemento químico Európio
Nd	- elemento químico Neodímio
Ni	- elemento químico Níquel
O	- elemento químico Oxigênio
R	- íons de terras-raras
M	- metal de transição
$\frac{dT_{MI}}{dP}$	- dependência da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} com a pressão hidrostática P aplicada
CDW	- <i>Charge density wave</i> ou onda de densidade de carga
CT	- <i>Charge transfer</i> ou transferência de carga
$DRN(T)$	- Difração de nêutrons como função da temperatura
DRX	- Difração de raios X
DSC	- <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ou calorimetria diferencial
I	- corrente elétrica
mA	- mili-ampère
mV	- mili-volts

MI	- Metal-isolante
P	- Pressão
P_{atm}	- Pressão atmosférica
P_n	- n -ésima pressão aplicada na célula
PES	- <i>Photoemission</i> ou fotoemissão de alta resolução
$R(T)$	- Resistência elétrica como função da temperatura
R_a	- Resistência elétrica da amostra cerâmica
R_{sp}	- Resistência elétrica do sensor de pressão ou resistor de manganina
$R_{sp}(P_{atm})$	- Resistência elétrica do sensor de pressão na pressão atmosférica
$R_{sp}(P_n)$	- Resistência elétrica do sensor de pressão na n -ésima pressão aplicada
R_{st}	- Resistência elétrica do sensor de temperatura ou termopar
sp	- Sensor de pressão ou resistor de manganina
st	- Sensor de temperatura ou termopar tipo T
S	- Entropia
$S(T)$	- Coeficiente Seebeck como função da temperatura
SDW	- <i>Spin density wave</i> ou onda de densidade de spin
t	- Fator de tolerância
T	- Temperatura
T_{amb}	- Temperatura ambiente
T_{gelo}	- Temperatura do gelo fundente ($T = 273$ K)
T_{MI}	- Temperatura de transição de fase metal-isolante
T_{MI} normalizada	- Temperatura de transição de fase MI normalizada pela $T_{MI}(P_{atm})$
T_N	- Temperatura de Néel
T_{N_2L}	- Temperatura do nitrogênio líquido ($T = 77.15$ K)
V_0	- Volume da cela unitária
V_a	- Tensão elétrica da amostra
V_{Pt}	- Tensão elétrica do termômetro de platina
V_{ref}	- Tensão elétrica de referência ou do termopar tipo T descrita no <i>handbook</i> [82]
V_{sp}	- Tensão elétrica do sensor de pressão ou resistor de manganina
V_{st}	- Tensão elétrica do sensor de temperatura ou termopar
x	- concentração do elemento Eu na fórmula estequiométrica
ZSA	- Teoria desenvolvida por Zaanen, Sawatzky e Allen

Capítulo 1

Introdução

A variação de parâmetros termodinâmicos como temperatura T e pressão P faz parte de um procedimento utilizado em medidas experimentais que refletem resultados físicos, os quais são confrontados com teorias. No entanto, medidas em que P é variada concomitantemente com T são difíceis de serem realizadas e poucos são os artigos científicos que reportam esse tipo de caracterização. Nesse tipo de medida, células de pressão são utilizadas. Essas células podem ser usadas em medidas de transporte eletrônico, com ou sem aplicação de campo magnético, de propriedades ópticas, de impedância, entre inúmeras outras caracterizações físicas.

Nesse trabalho, uma célula de pressão de BeCu foi utilizada para caracterizar amostras cerâmicas via medidas de resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os materiais escolhidos para este estudo pertencem a uma família de óxidos com fórmula geral $RNiO_3$, onde R é uma terra-rara ou o elemento Y . Esses materiais são interessantes do ponto de vista tecnológico, pois apresentam uma transição de fase em um amplo intervalo de temperatura (de 77 a 480 K) [1,2].

Os óxidos, de maneira geral, apresentam propriedades físicas tão interessantes quanto complexas, como a supercondutividade em altas temperaturas críticas em cupratos e a magnetorresistência colossal em manganitas [3,4]. Assim como os sistemas $RNiO_3$, os compostos $YBa_2Cu_3O_7$ e $LaMnO_3$ são exemplos dessa grande classe de materiais. Um particular interesse tem motivado inúmeras pesquisas em sistemas óxidos de metais de transição, devido à passagem de um caráter eletrônico localizado para o comportamento itinerante. Essa questão ainda permanece como fundamental na física do estado sólido. Dentre esses sistemas óxidos pode-se mencionar os niquelatos [1,2], as manganitas [5], os cobaltatos [6–8], além de outros tipos de óxidos [4,9,10].

Os óxidos $RNiO_3$, também denominados de niquelatos, são sistemas eletrônicos fortemente correlacionados que exibem uma transição de fase metal-isolante MI quando submetidos a variação de T . A respeito dessa transição ainda não há consenso do mecanismo responsável por sua ocorrência [4]. Pesquisadores têm realizado estudos sobre as propriedades físicas dos

óxidos $RNiO_3$, com destaque para duas teses de doutoramento. Escote *et al.* [11] produziram, caracterizaram e estudaram os compostos $RNiO_3$; $R = Sm, Eu$ e Nd ; e Piamonteze *et al.* [12] estudaram a relação entre a estrutura atômica e a eletrônica em diferentes fases (metálica ou isolante) dos compostos $RNiO_3$.

Os óxidos $RNiO_3$ são sintetizados, em geral, na forma de cerâmicas policristalinas e possuem uma estrutura cristalina do tipo perovskita. O panorama geral desses sistemas é exposto neste capítulo introdutório, no qual as propriedades estruturais, de transporte, magnéticas e sua estrutura eletrônica são descritas sistematicamente. Dados da literatura sugerem que estas propriedades físicas estejam relacionadas com a transição MI , mas ainda existem muitas questões em aberto acerca destes sistemas [2, 13–17]. Além disso, referências literárias reportam que há uma forte dependência da temperatura de transição MI dos compostos $RNiO_3$ como função da aplicação de pressão externa, o que motivou o interesse para a realização deste trabalho [18, 19]. Isso é ainda mais interessante pois esses parâmetros termodinâmicos podem ser relacionados e confrontados via cálculos de primeiros princípios.

Nos compostos $RNiO_3$ as propriedades físicas podem ser relacionadas com alterações estruturais devido à evolução das propriedades de transporte e magnéticas com a introdução de distorções na estrutura cristalina, que podem ser causadas por pressões internas ou externas [11, 18–20]. Uma maneira de aplicar pressão nesses sistemas é através de substituição química quando, por exemplo, o tamanho do íon R é alterado e a estrutura cristalina experimenta pequenas distorções. Uma outra forma é através da aplicação de uma pressão hidrostática externa, que é a essência deste trabalho. Portanto, um estudo sistemático de medidas sob pressão em uma família de óxidos é um trabalho que pode contribuir para um melhor entendimento das propriedades físicas dessa classe de materiais.

Nesse trabalho, a família de compostos cerâmicos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; foi escolhida para ser caracterizada via medidas da dependência da resistividade elétrica com a pressão e temperatura $\rho(P, T)$. A substituição parcial do elemento químico Nd por Eu resulta em novas propriedades físicas e um estudo sistemático acerca da transição de fase MI , quando submetida a diferentes magnitudes de pressão hidrostática P , foi realizado. Apesar da estequiometria do conjunto de amostras ser distinta, os resultados obtidos podem ser relacionados pela dependência de $\frac{dT_{MI}}{dP}$ com a concentração de Eu , produzindo assim um diagrama de fases de interesse. Assim como os compostos $RNiO_3$ sem dopagem, esses materiais são de interesse do ponto de vista científico e tecnológico pois apresentam a transição de fase MI em um amplo intervalo de temperatura, $200 \leq T \leq 400$ K.

1.1 A Célula de Pressão

A aplicação de pressão hidrostática em sistemas físicos constitui-se em uma ferramenta valiosa no estudo de diversos fenômenos físicos [21, 22]. Historicamente, medidas de pressão têm sido realizadas próximo da temperatura ambiente ou em temperaturas muito baixas (abaixo de 20

K). A razão disto é devido aos padrões de calibração de células de pressão em temperaturas arbitrárias [23]. Em baixas temperaturas ($T < 77$ K), P pode ser determinada através da variação da temperatura de transição supercondutora T_c de elementos como o estanho ou o chumbo, onde a razão da mudança de T_c com P é conhecida com uma acurácia de $\pm 3\%$ [24]. Próximo da temperatura ambiente, sensores de manganina têm sido utilizados como padrão de calibração, tendo sido calibrados com padrões bem estabelecidos [25].

Células de pressão concebidas de diferentes formas são capazes de produzir pressões hidrostáticas tão altas quanto 30 kbar a baixas temperaturas [23], como as células do tipo pistão-cilindro. Vários estudos para determinar P como função de T foram realizados em células desse tipo [26–29]. Independente da construção da célula de pressão ou do meio pressurizante utilizado, há consenso de que este tipo de célula exibe uma variação ΔP da ordem de 3 kbar da T_{amb} à T_{N_2L} [23]. Thompson [23] investigou essa variação com um sensor de manganina calibrado e um manômetro supercondutor simultaneamente, para temperaturas de 6 a 300 K e, concluiu que da T_{amb} à T_{N_2L} , a variação ΔP encontra-se na faixa de 3 kbar, enquanto que abaixo de T_{N_2L} há uma variação substancial de P , que pode atingir valores da ordem de 20 kbar.

Medidas de transporte eletrônico, ou mais apropriadamente da resistividade elétrica como função da pressão hidrostática e da temperatura $\rho(P, T)$, podem ser realizadas para qualquer tipo de material sólido desde que este permita a realização do método das 4 pontas dc e que a amostra suporte as condições de medida, ou seja, a alta variação de temperatura (de 77 a 350 K) e de pressão de até ~ 10 kbar. Aplicar 1 kbar de pressão hidrostática em um material, equivale a produzir uma pressão de ~ 1.000 atm (lembrando que: $1 \text{ bar} = 0.1 \text{ GPa} = 0.9869 \text{ atm}$). Nesse sentido, a técnica de medidas de propriedades de transporte sob pressão constitui-se em uma nova alternativa para a caracterização física de amostras sólidas. Nas seções seguintes, as propriedades gerais dos compostos $RNiO_3$ são descritas.

1.2 Propriedades Gerais dos Óxidos $RNiO_3$

Desde a descoberta da supercondutividade de alta temperatura crítica T_c em óxidos de base Cu , em 1986, e da magnetorresistência colossal em manganitas, um interesse sem precedentes ocorreu em relação aos sistemas óxidos de metais de transição [3, 30]. Os óxidos, de maneira geral, são classificados como materiais do tipo Isolantes de Mott e abrangem uma série enorme de compostos com propriedades físicas diferentes das apresentadas em metais e semicondutores.

Esse interesse particular pelos sistemas óxidos de metais de transição provém do fato desses sistemas apresentarem uma mudança de comportamento dos elétrons d de localizados para itinerantes, como função da largura de banda e/ou do estado de valência do átomo do metal de transição [31]. O motivo da ocorrência de supercondutividade em alguns óxidos e do efeito da magnetorresistência colossal em outros, ainda são questões atuais, abertas e de interesse em ciência de materiais.

Os óxidos $RNiO_3$, onde R é um elemento terra-rara ou o elemento Y , apresentam uma transição metal-isolante MI com o decréscimo da temperatura [1, 2]. O $LaNiO_3$ é o único composto da série que possui comportamento típico de um metal até temperaturas próximas de 4 K. A partir do La , quando o raio iônico do íon R é reduzido, esses sistemas apresentam um comportamento isolante/semicondutor que se manifesta para temperaturas abaixo da temperatura de transição de fase MI [1, 2, 32]. Os compostos $RNiO_3$ vêm sendo pesquisados sistematicamente pois apresentam propriedades de transporte e magnéticas que aparentemente estão relacionadas às suas alterações estruturais [1, 2, 13, 15, 32–51]. Sendo assim, a estrutura cristalina dos compostos apresenta papel fundamental no estudo de suas propriedades físicas.

A produção desses compostos óxidos exige altas temperaturas de sinterização e pressões de oxigênio (da ordem de 100 bar) de maneira a favorecer a presença do oxigênio, do Ni no estado de valência 3+ e além disso, garantir que os compostos apresentem fase única. Detalhes acerca da preparação e propriedades cristalográficas desses materiais são descritos a seguir.

1.2.1 Produção dos Compostos $RNiO_3$

Os compostos $RNiO_3$ foram sintetizados pela primeira vez por Demazeau *et al.* [41] em 1971. Em meados da década de 90, com a descoberta da supercondutividade em altas temperaturas e das propriedades magnéticas e de transporte de compostos $RMnO_3$, onde R é a terra-rara e M é o metal de transição, os compostos $RNiO_3$ voltaram a ser estudados [1, 3, 30, 42, 43]. A preparação dos niquelatos $RNiO_3$ envolve condições extremas de temperatura e pressão, como por exemplo, $T \sim 1000$ °C e P de oxigênio maiores que 100 bar. Essas condições termodinâmicas são necessárias de maneira a favorecer a presença do Ni^{3+} [1, 13].

Escote *et al.* [11, 44] produziram os compostos $RNiO_3$ utilizando $T \sim 1000$ °C e pressões de oxigênio da ordem de 80 bar, a partir de um método químico denominado sol-gel. As caracterizações estruturais revelaram propriedades estruturais e de transporte próximas às descritas por Lacorre *et al.* [1], revelando que o método de produção utilizado é eficiente. O crescimento de filmes finos têm sido uma alternativa para a síntese dos compostos $RNiO_3$ e provavelmente estes serão brevemente utilizados em aplicações tecnológicas diversas [42–54]. Recentemente, filmes finos de $NdNiO_3$ foram caracterizados por medidas de Raman e difração de elétrons [55]. No entanto, a transposição dos resultados de filmes finos para amostras policristalinas não é direta, mas permite uma comparação entre as propriedades físicas de ambos os sistemas. A estrutura cristalina dos sistemas $RNiO_3$ é apresentada na seção seguinte, assim como as implicações das propriedades estruturais nas demais propriedades físicas.

1.2.2 Estrutura Cristalina

Os óxidos $RNiO_3$ apresentam a mesma estrutura cristalina que os supercondutores de alta T_c e as manganitas. A estrutura cristalina é do tipo perovskita para todas essas classes de

compostos [1,51]. A caracterização por medidas de difração de raios X fornece os parâmetros de rede a , b e c , bem como o tipo de estrutura cristalina dos compostos.

Na estrutura dos compostos $RNiO_3$ o metal de transição Ni é rodeado por seis átomos de O formando um octaedro quase regular. Esses octaedros estão conectados entre si pelos seus vértices. A Figura 1.1 representa duas estruturas do tipo perovskita [56].

Figura 1.1: Estruturas perovskitas: à esquerda, a cúbica ideal, e, à direita, a distorcida ortorrômbicamente. Essa figura foi retirada da referência 56.

Nesse arranjo estrutural os átomos de Ni estão ligados via átomos de O , formando um alinhamento $Ni-O-Ni$. Entre os octaedros NiO_6 localiza-se o íon R que formalmente possui valência 3+, implicando em uma valência formal igual a 3+ para os íons de Ni [12]. O íon R não preenche totalmente o espaço entre os octaedros e isto faz com que a estrutura perovskita seja distorcida. Tanto o grau de distorção quanto a temperatura de transição MI aumentam com a redução do raio iônico $\langle r \rangle$ da terra-rara R , indicando uma estreita correlação entre a estrutura cristalina e as propriedades eletrônicas desses sistemas [13,33].

Na estrutura perovskita perfeita o átomo R está localizado no centro de um cubo em cujos vértices estão os átomos de Ni e no ponto médio das arestas localizam-se os átomos de O . A estrutura é considerada perfeitamente cúbica quando $d_{R-O} = \sqrt{2}d_{Ni-O}$, onde d_{R-O} é a distância entre o íon de terra-rara R e o íon de oxigênio e, analogamente, d_{Ni-O} é a distância entre os íons de Ni e O . No caso dos sistemas $RNiO_3$ essa condição não é satisfeita e por isso os octaedros NiO_6 rotacionam de forma a diminuir o ângulo de ligação $Ni-O-Ni$, preenchendo o espaço deixado ao redor do íon R [1].

No lado esquerdo da Figura 1.1 é mostrada uma estrutura perovskita cúbica ideal e do lado direito, uma estrutura perovskita distorcida ortorrômbicamente. Além dos dois tipos mostrados,

a estrutura perovskita pode ser ainda romboédrica. O grau de distorção da estrutura perovskita é quantificado pelo fator de tolerância t , dado pela expressão $t = d_{R-O}/\sqrt{2} d_{Ni-O}$, para os compostos $RNiO_3$ [31]. Geralmente, para esses compostos t se aproxima de 1, o que resulta em uma estrutura do tipo perovskita com distorção ortorrômbica do tipo $GdFeO_3$, grupo espacial $Pbnm$ [41]. Entretanto para o composto $LaNiO_3$, a estrutura perovskita apresenta simetria romboédrica, grupo espacial $R3c$ [1,41]. A Figura 1.2 ilustra a dependência dos parâmetros de rede como função do fator de tolerância t para os compostos $RNiO_3$ [1].

Figura 1.2: Parâmetros de rede a , b e c como função do fator de tolerância t dos compostos $RNiO_3$. Figura retirada da referência 1.

Recentemente, pesquisadores verificaram que a distância entre os elementos Ni e O , ou seja d_{Ni-O} , possui valor praticamente constante para os compostos $RNiO_3$ [1,12,13]. Este resultado sugere que o ângulo de ligação $Ni-O-Ni$, denominado de ângulo de *superexchange*, pode ser um parâmetro relevante nas propriedades de transporte. Estudos realizados por Torrance *et al.* [2] indicam que a função principal do íon R é a de alterar o ângulo $Ni-O-Ni$, aumentando a distorção da estrutura perovskita para raios iônicos $\langle r \rangle$ menores. Além disso, uma maior distorção estrutural eleva a temperatura de transição MI , como mostra a Figura 1.3 [56].

O resultado mais interessante acerca do diagrama mostrado na Figura 1.3 é que o valor da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} depende diretamente do raio iônico de R . Isto indica que T_{MI} aumenta com o grau de distorção da estrutura perovskita, quando comparada com uma estrutura cúbica perfeita. Além disso, o diagrama ilustra o comportamento

Figura 1.3: Dependência da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} como função do fator de tolerância t . Esse diagrama de fase foi proposto por Goodenough e Zhou [56].

quase linear de T_{MI} em relação ao fator de tolerância t , que evidencia uma estreita correlação entre as propriedades estruturais e a temperatura de transição de fase MI . Na próxima seção as propriedades de transporte dos sistemas $RNiO_3$ são apresentadas e discutidas.

1.2.3 Propriedades de Transporte

Uma das questões mais intrigantes acerca dos compostos $RNiO_3$ é a origem da transição de fase metal-isolante MI , que é aparentemente de primeira ordem, e a natureza do seu estado isolante [1, 2, 13, 33, 38, 39, 47, 52, 57, 58]. Todos os compostos da família $RNiO_3$ apresentam uma transição de fase MI com o decréscimo da temperatura, exceto para $R = La$ que possui comportamento de um metal [1, 2, 13, 32–34, 38, 46–49]. A transição MI pode ser observada através de medidas de resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$. Esse tipo de caracterização fornece a temperatura em que a transição MI ocorre, T_{MI} , e permite observar a presença ou não de histerese térmica, característica de transições de primeira ou de segunda ordem, respectivamente.

A T_{MI} aumenta sistematicamente como função da diminuição do raio iônico $\langle r \rangle$ da terra-rara, sendo de aproximadamente 130 K para o $PrNiO_3$ e atingindo valores tão altos quanto 480 K para o $EuNiO_3$ [1, 2, 13, 38, 46]. Porém, medidas de resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ revelaram um comportamento metálico até 1.5 K para os compostos policristalinos e filmes finos de $LaNiO_3$ [2, 45]. Para outros membros da família, como o $PrNiO_3$ e o $NdNiO_3$, uma transição de fase abrupta frequentemente é observada em um amplo intervalo de temperatura

[2, 11]. A Figura 1.4 mostra medidas de resistência elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ para alguns sistemas $RNiO_3$. É possível observar que a fase metálica, de portadores itinerantes, é estabelecida a altas T enquanto o comportamento isolante, de portadores localizados, é observado abaixo da temperatura de transição MI [2].

Figura 1.4: Medidas de (a) resistência elétrica $R(T)$, (b) variação do volume da cela unitária V/V_0 e (c) fração paramagnética como função da temperatura de alguns compostos $RNiO_3$. Figura extraída da referência 2.

Primeiramente, a Figura 1.4 ilustra o decréscimo de T_{MI} como função dos raios iônicos $\langle r \rangle$. Isso ocorre devido à chamada contração dos lantanídeos, ou seja, existe um decréscimo no raio iônico de R com o aumento do número atômico Z . Em segundo, é possível observar a ocorrência de uma evolução térmica do volume da cela unitária $\frac{V}{V_0}$ na T_{MI} , onde V_0 é o volume da cela unitária para $T = 1.5$ K. Essa pequena e súbita expansão da cela unitária ocorre nas vizinhanças

de T_{MI} e resulta de um pequeno aumento em d_{Ni-O} , da ordem de 0.2%, combinado com uma simultânea diminuição do ângulo de *superexchange* de $\sim 0.4\%$. Essas pequenas mudanças estruturais resultam no aumento da distorção ortorrômbica. Por último, o decréscimo da fração paramagnética abaixo de T_{MI} pode ser observado e indica a ocorrência de um ordenamento antiferromagnético, concomitante com a transição *MI*, pelo menos nos compostos com *Pr* e *Nd*.

As medidas de $\rho(T)$ realizadas por Escote *et al.* [11] para os compostos $RNiO_3$ revelaram duas fases distintas: (i) para $T > T_{MI}$, onde $\rho(T)$ cresce linearmente com o aumento de T ; e (ii) para $T < T_{MI}$, onde $\rho(T)$ aumenta com o decréscimo de T , característico de um comportamento semicondutor. A Figura 1.5 ilustra algumas medidas de resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ para compostos $RNiO_3$, com diferentes íons R e preparados por métodos distintos; Sol-gel (SG), Precipitação de hidróxidos (HY) e Mistura de óxidos (MO).

Figura 1.5: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ para compostos $RNiO_3$, com diferentes íons R e preparados por métodos distintos; sol-gel (SG), precipitação de hidróxidos (HY) e mistura de óxidos (MO). O detalhe mostra $\rho(T)$ nos processos de aquecimento e resfriamento da amostra $NdNiO_3$ preparada pelo método químico sol-gel. Figura retirada da referência 11.

A histerese térmica, evidenciada no detalhe da Figura 1.5, refere-se às curvas de $\rho(T)$ da amostra $NdNiO_3$ obtidas durante os processos de aquecimento e resfriamento. Essa histerese térmica indica que nas vizinhanças de T_{MI} há coexistência das fases metálica e isolante [11]. Uma outra forma de observação dessa histerese pode ser feita via medidas de coeficiente Seebeck como função da temperatura $S(T)$. Além da histerese térmica, informações acerca de T_{MI} e da natureza dos portadores de carga também podem ser obtidas nesse tipo de caracterização.

Granados *et al.* [50,51] observaram a histerese térmica nas vizinhanças de T_{MI} via medidas de $\rho(T)$ e de $S(T)$ nos compostos $PrNiO_3$ e $NdNiO_3$ e em algumas soluções sólidas. A Figura 1.6 ilustra as medidas de $S(T)$ para a amostra $NdNiO_3$. Os portadores de carga foram determinados

como sendo elétrons em ambas as fases: metálica e isolante. Essas medidas também indicaram que, para $T > T_{MI}$, existe uma dependência linear de $S(T)$ [32,50,51].

Figura 1.6: Medidas de coeficiente Seebeck como função da temperatura $S(T)$ para a amostra $NdNiO_3$. Círculos e quadrados correspondem aos processos de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Figura extraída da referência 51.

A coexistência das fases metálica e isolante também foi observada em medidas de difração de nêutrons DRN e de calorimetria diferencial DSC [51,59]. Experimentos de DRN de alta resolução realizados nos compostos $PrNiO_3$, $NdNiO_3$ e $SmNiO_3$ revelaram que a transição MI é acompanhada de uma pequena alteração estrutural nas celas unitárias [13,38,78].

Os dados experimentais indicam que o volume da cela unitária sofre um aumento súbito ($\sim 0.2\%$) quando o sistema evolui do regime isolante, seguido de um pequeno aumento da distância $Ni-O$ [13]. Esse efeito induz uma distorção nos octaedros NiO_6 , implicando em um pequeno decréscimo do ângulo de *superexchange* $Ni-O-Ni$ ($\sim -0.4^\circ$). Essa variação ocorre devido a um pequeno aumento da distância $Ni-O$, assim como alterações dos ângulos $Ni-O-Ni$, que acontecem exatamente em T_{MI} . Nesta temperatura, a rede estrutural reage estéricamente, de maneira a compensar o aumento de d_{Ni-O} . Tudo isso resulta em uma distorção da estrutura [11,13]. García-Muñoz *et al.* [13] propõem que a transição MI nos compostos $RNiO_3$ ocorre devido a efeitos de localização eletrônica.

Medidas de resistividade elétrica com aplicação de pressão hidrostática indicam que, sob pressão, a fase metálica é estabilizada [18,19,49]. Esses trabalhos apresentam uma discordância em relação ao fator responsável por essa variação: aumento ou diminuição do ângulo de inclinação ϕ , onde ϕ corresponde às possíveis rotações dos octaedros NiO_6 . Medarde *et al.* [49] indicam, via medidas de DRN , que o ângulo ϕ diminui com a aplicação de pressão e medidas de resistência elétrica $R(T)$ obtidas por Obradors *et al.* [19] também são explicadas dentro do modelo de uma

largura de banda proporcional a $\cos(\phi)$. A Figura 1.7 ilustra algumas medidas de resistência elétrica sob pressão e como função da temperatura $R(P, T)$ para a amostra de $NdNiO_3$.

Figura 1.7: Medidas de resistência elétrica como função da temperatura $R(T)$ e sob diferentes pressões hidrostáticas aplicadas na amostra de $NdNiO_3$. Figura retirada da referência 19.

Na Figura 1.7 observa-se que a medida que P é aplicada, T_{MI} decresce sistematicamente. Além disso, Obradors *et al.* [19] investigaram a dependência de T_{MI} com P , para as amostras cerâmicas de $NdNiO_3$, $PrNiO_3$ e $Nd_{0.7}La_{0.3}NiO_3$. A Figura 1.8 ilustra o diagrama de fases obtido.

Figura 1.8: Diagrama de fases da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} como função da pressão P para as amostras de $NdNiO_3$, $PrNiO_3$ e $Nd_{0.7}La_{0.3}NiO_3$. Figura extraída da referência 19.

Entretanto, Zhou *et al.* [17] argumentam que o fator relevante modificado sob pressão não é o ângulo de inclinação ϕ , ou analogamente, o fator de tolerância t . No trabalho de Zhou, a largura de banda é proposta segundo um modelo polarônico como sendo $W = W_b \exp(-\lambda\varepsilon_p/\hbar\omega_0)$, onde W_b é a largura de banda no modelo de Holstein e ω_0 é a frequência de vibração dos átomos de O . Assim, o comportamento da resistividade elétrica sob pressão é explicado em termos da diminuição nas distâncias $Ni-O$, que levaria a um aumento em ω_0 , tendo como consequência um aumento em W . Esse modelo de largura de banda aplicado aos niquelatos foi inicialmente proposto para explicar um aumento de 10 K em T_{MI} pela substituição isotópica do oxigênio $^{16}O \rightarrow ^{18}O$, isto é, sem nenhuma alteração em t ou ϕ [16]. Esses resultados, juntamente com a desproporção de carga nos compostos $YNiO_3$, são indicativos de que o mecanismo responsável pela transição envolve fortes interações do tipo elétron-rede [16,36], sugerindo que a transição MI ocorre devido a efeitos Jahn-Teller, juntamente com a formação de pôlarons. No entanto, a formação de pôlarons requer a presença de Ni^{2+} e Ni^{3+} .

A combinação de experimentos de transporte e caracterizações térmicas sugerem que a transição MI seja de primeira ordem para os compostos que exibem $T_N \approx T_{MI}$ e de segunda ordem para os compostos que possuem $T_N < T_{MI}$. Ainda, acerca dos mecanismos que regem a transição MI , medidas de fotoemissão de alta resolução (PES , do inglês *Photoemission*) realizadas por Vobornik *et al.* [36] revelaram dois regimes eletrônicos distintos nos compostos $RNiO_3$ com $T_N \sim T_{MI}$ e $T_N < T_{MI}$. Isto, de certa forma, corrobora a afirmação de que a transição MI , para compostos com $T_N \sim T_{MI}$, é de primeira ordem e, para aqueles com $T_N < T_{MI}$, de segunda ordem.

Além das propriedades de transporte descritas nessa seção, os niquelatos apresentam interessantes propriedades magnéticas, as quais são apresentadas na seção seguinte.

1.2.4 Propriedades Magnéticas

Além da transição MI , os compostos $RNiO_3$ apresentam uma transição do estado paramagnético para um estado de ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Ni . Essa transição coincide com a transição MI para os primeiros sistemas da série, ou seja, $PrNiO_3$ e $NdNiO_3$ [47]. Porém, para compostos com íons R menores, a temperatura de ordenamento antiferromagnético mantém-se cerca de 200 K abaixo da transição MI [79]. Os dados da literatura sugerem fortemente que os compostos $RNiO_3$, com $T_{MI} = T_N$, onde T_N é a temperatura de Neél, são sistemas altamente correlacionados eletronicamente com uma concomitante formação de estados magnéticos ordenados [11]. Os trabalhos desenvolvidos por Zhou *et al.* [60] sugerem que os mecanismos envolvidos na transição MI apresentam um *gap* de energia do tipo Mott-Hubbard, diferentemente do *gap* de energia de transferência de carga CT (*Charge Transfer*) proposto inicialmente [61], de forma que o ordenamento magnético pode ser visualizado como uma estabilização da onda de densidade de carga/onda de densidade de *spin* CDW/SDW , (do inglês

Charge Density Wave e *Spin Density Wave*) [38]. As propriedades ópticas dos compostos $RNiO_3$ são descritas sucintamente na seção seguinte.

1.2.5 Propriedades Ópticas

Uma importante questão física acerca desses sistemas fortemente correlacionados está na natureza da estrutura eletrônica e no espectro de energia. Medidas ópticas e técnicas magneto-ópticas têm proporcionado uma ferramenta satisfatória para estudo desses sistemas. Entretanto, a origem da baixa energia de excitação elétron-buraco em óxidos $3d$ torna difícil uma conclusão a respeito do estado fundamental desses óxidos [62].

Muitos autores propõem que há uma transferência de carga CT do oxigênio $2p$ para o metal de transição $3d$ [63] indicando um gap do tipo transferência de carga. A teoria desenvolvida por Zaanen, Sawatzky e Allen (ZSA) prevê que os *gaps* de energia, bem como as estruturas eletrônicas de óxidos, haletos, cloretos etc., podem ser descritos como função da largura de banda de condução W , da interação Coulombiana U , da energia de transferência de carga Δ e da interação de hibridização na região próxima ao nível de Fermi [64–67]. Contudo, não há consenso sobre o tipo da natureza do *gap* de energia que aparece na fase isolante [17,60] porque os estudos acerca da estrutura eletrônica são controversos devido ao fato dos sistemas $RNiO_3$ apresentarem correlações eletrônicas [36,60].

Medidas de espectroscopia de fotoemissão e absorção de raios X sugerem que o estado fundamental dos compostos $RNiO_3$ pode ser descrito por uma mistura de configurações puramente iônicas e hibridizadas entre $O\ 2p$ e $Ni\ 3d$ [38]. Isso sugere fortemente que o gap deveria ser do tipo CT e não de Mott. Entretanto, parece ser importante obter novos resultados experimentais para que esta premissa possa ser estabelecida.

1.2.6 Conclusão

Baseado no descrito acima, é possível dizer que os sistemas $RNiO_3$ constituem uma família interessante para um estudo sistemático e experimental da transição de fase MI sob variação dos parâmetros termodinâmicos P e T . As propriedades de transporte e magnéticas estão diretamente relacionadas a alterações estruturais, reflexos da substituição, parcial ou não, do íon R e que podem ser também alteradas via aplicação de pressão hidrostática. Essa substituição induz novos fenômenos físicos, entre eles, o mais peculiar é a alteração da temperatura de transição de fase MI . Assim, neste trabalho, os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; foram estudados sistematicamente através de medidas de resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Além disso, estes compostos apresentam características físicas bem definidas na faixa de temperatura na qual a transição MI ocorre ($200 \leq T \leq 400$ K). Na próxima seção, uma introdução sobre os compostos $NdNiO_3$ com substituição parcial de Eu é apresentada.

1.3 Propriedades Gerais dos Óxidos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$

A substituição estequiométrica do íon terra-rara R na matriz $NdNiO_3$ faz com que estes materiais apresentem novas características físicas de interesse. Dentre elas, a mais relevante é a alteração no valor da temperatura de transição de fase MI como função da concentração do elemento químico terra-rara R , o que sugere que a substituição do íon R possibilita o controle da temperatura de transição de fase MI [46,77].

A escolha das amostras $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ para o estudo por medidas de transporte sob pressão se deve a vários fatores. Primeiramente, essa família de materiais nunca foi sintetizada anteriormente. Isso se dá pois a produção desses compostos foi possível pelo método químico sol-gel e tratamentos térmicos de ~ 1000 °C sob pressões da ordem de 80 bar. Além disso, as amostras $NdNiO_3$ e $EuNiO_3$ possuem valores de T_{MI} de 200 e 480 K, respectivamente, o que sugere que os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ pertencentes à solução sólida apresentam T_{MI} variando entre os dois extremos da solução sólida $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 1$; , o que de fato ocorre.

Dentro desse contexto, Escote *et al.* [11] desenvolveram um trabalho direcionado na preparação e caracterização dos compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.5$; os quais até então, como dito acima, não haviam sido produzidos. A relação entre as propriedades estruturais e físicas desses compostos foram analisadas e discutidas. A mudança na característica da transição MI de primeira para segunda ordem, quando a concentração de Eu é aumentada, foi abordada no cenário de fenômenos críticos. Os resultados experimentais indicam que o ordenamento antiferromagnético ocorre essencialmente na mesma temperatura $T_N \sim 200$ K para todos os compostos da série, apesar da temperatura de transição MI variar sistematicamente de 200 a 340 K, para valores de $x = 0$ até $x = 0.5$. A discussão sobre os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; é iniciada com uma descrição detalhada da produção desses materiais.

1.3.1 Produção dos Compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$

Um estudo pioneiro realizado por Vassiliou *et al.* [42] descreve a síntese do composto $NdNiO_3$ a partir de tratamentos térmicos em 800 °C e sob atmosfera de O_2 . Entretanto, nesse caso, a amostra apresentou uma estrutura cristalina distorcida romboédricamente, o que resulta em propriedades físicas ligeiramente diferentes das observadas no mesmo composto com estrutura ortorrômbica. Mais recentemente, Escote *et al.* [34, 44, 68] relatam a preparação dos compostos $RNiO_3$; $R = Pr, Nd$ e Sm ; em condições extremas de T e P por três métodos distintos de preparação. Os métodos são: (i) mistura de óxidos simples; (ii) precipitação de hidróxidos de R^{3+} e Ni^{3+} ; e (iii) precursores sol-gel. O último método foi o que possibilitou a produção de amostras e soluções sólidas de melhor qualidade. Assim, as amostras policristalinas utilizadas neste trabalho foram produzidas e cedidas pela Profa. Dra. Márcia T. Escote, da Universidade Federal do ABC, São Paulo. O procedimento de produção das amostras foi o mesmo para todas

as concentrações, o que as diferencia é apenas a quantidade estequiométrica de cada reagente. Os compostos produzidos foram $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $x = 0, 0.10, 0.15, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40$ e 0.50 [11].

O método sol-gel consiste basicamente em misturar quantidades calculadas estequiometricamente dos reagentes químicos, no caso os nitratos de Ni e de terras raras $R = Nd$ e Eu , em uma solução aquosa. Nesta solução são adicionados ácido cítrico e etileno glicol, cerca de 50 ml, ambos com 50% em excesso. Feito isso, essa solução é colocada em um agitador magnético para ser bem misturada, de maneira que fique o mais homogênea possível. Simultaneamente, a solução é aquecida em temperaturas de até ~ 100 °C por cerca de 2 horas, para que o material orgânico seja eliminado por evaporação. Durante esse processo de evaporação ocorre a decomposição dos nitratos e a evolução preferencial do gás NO_2 , resultando na condensação e polimerização da solução. Dessa forma ocorre a formação do gel. Após isso, o pó resultante é transferido para um cadinho de alumina e levado ao forno em $T \sim 300$ °C, para secagem inicial por cerca de 6 horas. Após a secagem inicial, o pó é moído em um almofariz de ágata e despejado novamente em um cadinho de alumina. Em seguida, o material é tratado em $T \sim 500$ °C ao ar para calcinação primária. O tratamento térmico entre 650 e 1000 °C sob pressões de 80 bar de O_2 é feito em intervalos de 48 horas utilizando rampas de aquecimento e de resfriamento. Finalizado o tratamento térmico, o pó é moído com o auxílio de um moinho de bolas, e prensado, utilizando-se ~ 10 ton/cm² na forma pastilhas com diâmetros de 10 a 15 mm e de aproximadamente 3 mm de espessura. Após isto, as pastilhas são submetidas a novos tratamentos térmicos a $T = 1000$ °C e P de até 80 bar de O_2 por períodos de 48 horas. Por fim, estas pastilhas são cortadas na forma de paralelepípedos regulares. Para maiores detalhes, o leitor pode consultar as referências 34, 44 e 68.

Amostras de $NdAlO_3$ e $EuAlO_3$ foram preparadas para serem usadas na subtração da contribuição da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ dos íons $Nd_{1-x}Eu_x$. Estas amostras foram produzidas pela mistura de quantidades apropriadas de Nd_2O_3 , Eu_2O_3 e Al_2O_3 , ou seja, pelo método de mistura de óxidos. As misturas foram sinterizadas a ~ 1400 °C ao ar por um intervalo de tempo de 100 h [11, 71].

Todos os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ apresentam fase única e alto grau de cristalinidade, fato este confirmado através de medidas de difração de raios X DRX e de difração de nêutrons como função da temperatura $DRN(T)$. Como esperado, a estrutura cristalina de todos os compostos é do tipo perovskita distorcida ortorrombicamente, grupo espacial $Pbnm$ [11, 71]. A seção seguinte descreve sucintamente a estrutura cristalina desses compostos.

1.3.2 Estrutura Cristalina

As medidas de DRX indicaram que as amostras são policristalinas e monofásicas. As reflexões foram indexadas como pertencentes à estrutura cristalina perovskita do tipo $GdFeO_3$, grupo de simetria espacial $Pbnm$ e apresentam elevado grau de cristalinidade [11, 71]. Adicionalmente, Escote *et al.* [11, 71] obtiveram os parâmetros de rede a , b e c , bem como as posições atômicas e

o volume da cela unitária V , a partir da análise dos diagramas de raios X via método Rietveld. Os resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que encontram-se entre os valores reportados na literatura para os compostos $NdNiO_3$ e $EuNiO_3$. A Figura 1.9 ilustra os parâmetros de rede a , b e c e o volume da cela unitária como função da concentração x de Eu nas amostras $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ [71].

Figura 1.9: Parâmetros de rede a , b , c e volume da cela unitária V como função da concentração x de Eu em $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$. Figura retirada da referência 71.

Na Figura 1.9 é possível observar que os parâmetros a e c decrescem com o aumento da concentração de Eu , enquanto que o parâmetro b cresce monotonicamente. Esse comportamento era esperado uma vez que o íon de Eu possui raio iônico menor que o do Nd . O volume da cela unitária V atinge o menor valor para a concentração com $x = 0.30$ e depois aumenta e decresce sucessivamente, mantendo-se entre 219.8 e 220 Å³. Esse comportamento de V tem implicações diretas na transição MI , como pode ser visto a partir dos resultados de $\rho(P, T)$ mostrados no Capítulo 3. A partir dos resultados apresentados na referida figura, Escote *et al.* calcularam as distâncias $Ni-O$ e os ângulos de ligação $Ni-O-Ni$ e $O-Ni-O$ utilizando o programa *Powercell* [11, 71]. Os resultados indicam que ocorre tanto a variação dos parâmetros estruturais quanto das distâncias d_{Ni-O} e dos ângulos $Ni-O-Ni$, como função da concentração de Eu . Assim como para os compostos $NdNiO_3$, os compostos dopados parcialmente com Eu apresentam um pequeno aumento na distância d_{Ni-O} e um simultâneo decréscimo do ângulo de *superexchange* $Ni-O-Ni$. Esses parâmetros variam linearmente com x , havendo uma descontinuidade apenas para Eu com $x = 0.30$. Essa descontinuidade ocorre devido à expansão do volume da cela unitária que ocorre próximo à temperatura de transição de fase MI para as amostras com T_{MI}

próximas da temperatura ambiente. Este é o caso das amostras com $x > 0.30$. Ainda sobre os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$, as propriedades de transporte são ligeiramente distintas quando comparadas aos compostos sem a substituição parcial do elemento R , como descrito na próxima seção.

1.3.3 Propriedades de Transporte

A transição MI é a propriedade mais interessante nesta família de compostos. Essa transição pode ser observada através de medidas de transporte elétrico $\rho(T)$, de calorimetria diferencial DSC , de transporte térmico $\kappa(T)$ e de coeficiente Seebeck $S(T)$, como descrito anteriormente. Medidas de $\rho(T)$ revelam que a transição MI ocorre em um amplo intervalo de temperatura, $T_{MI} \sim 193$ a 336 K para amostras com $x = 0$ e 0.5 , respectivamente [11,71]. A Figura 1.10 ilustra as medidas $\rho(T)$ realizadas com todos os compostos dopados com Eu .

Figura 1.10: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento. O detalhe da figura representa ΔT_{MI} como função da concentração de Eu . Figura extraída da referência 71.

A partir da Figura 1.10 pode-se observar claramente que a magnitude de T_{MI} aumenta sistematicamente como função da substituição química de Nd por Eu , atingindo valores maiores que a temperatura ambiente para a concentração de $x = 0.50$. Além disso, essas medidas também confirmaram a presença de uma apreciável histerese térmica na amostra $NdNiO_3$ entre os processos de aquecimento e de resfriamento, sugerindo que a transição MI apresenta características de uma transição de primeira ordem. A histerese térmica também foi observada em caracterizações de $\kappa(T)$ e de $S(T)$. Contudo, o intervalo térmico ΔT em que a histerese ocorre,

decrece sistematicamente a partir da substituição de Nd por Eu e praticamente desaparece para $x = 0.35$ [71]. Os resultados indicam que a desordem catiônica associada à substituição de Nd por Eu na matriz seja responsável pela alteração na característica da transição MI de primeira para segunda ordem nos compostos estudados [71]. Outra observação muito interessante acerca da Figura 1.10 concerne a fase metálica, que possui um comportamento linear de $\rho(T)$ para todos os compostos caracterizados. A transição MI permanece tendo uma característica abrupta para todos os compostos, apesar do aumento da magnitude de T_{MI} entretanto, nota-se que o salto de $\rho(T)$ em T_{MI} decresce sistematicamente com o aumento de x . A Tabela 1.1 apresenta os valores do parâmetro x , ou seja, da concentração de Eu nos compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ e da respectiva temperatura de transição metal-isolante T_{MI} , retirados da referência 71.

Concentração de Eu	$T_{MI}(K)$
0	193
0.10	215
0.15	226
0.25	254
0.30	270
0.35	293
0.40	304
0.50	336

Tabela 1.1: Concentração de Eu nos compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ e respectivas temperaturas de transição de fase metal-isolante T_{MI} . Dados retirados da referência 71.

Da Tabela 1.1 é possível inferir diretamente que com o aumento da substituição de Nd por Eu , a T_{MI} é alterada significativamente. Curiosamente, essa substituição química não foi responsável pela alteração do grupo de simetria da estrutura cristalina dos materiais, como mencionado na seção 1.3.2. Isto sugere que, apesar da diminuição do íon R (substituição de Nd por Eu), ocorre um pequeno aumento da distância d_{Ni-O} e, simultaneamente, um decréscimo no ângulo de *superexchange* $Ni-O-Ni$, compensando um ao outro.

Na referência 71, o valor de T_{MI} foi obtido como sendo o ponto de máximo da curva de $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ versus T , para as medidas de aquecimento. Esse método é muito mais eficiente do que a simples observação ou visualização do ponto onde a transição de fase MI tem início ou ocorre [72]. A Figura 1.11 ilustra o comportamento das curvas do negativo de $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ como função da temperatura para os referidos compostos.

A partir da Figura 1.11 é possível observar que, para a amostra com $x = 0$, a curva de $-\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ versus T apresenta uma maior magnitude de intensidade no pico do que as demais amostras. Tal comportamento indica que a transição da fase metálica para a isolante, na temperatura onde o pico ocorre, é muito mais abrupta que para as demais amostras. A medida que o íon Nd é substituído por Eu , esse pico diminui de intensidade indicando uma transição suave e desloca-se

Figura 1.11: Negativo da derivada da resistividade elétrica como função da temperatura $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$. As curvas foram obtidas no processo de aquecimento e a figura foi retirada da referência 71.

para maiores magnitudes de T . Na seção seguinte, as propriedades magnéticas desses compostos são descritas.

1.3.4 Propriedades Magnéticas

De maneira a observar de forma detalhada o comportamento do ordenamento magnético da sub-rede do Ni , a subtração da contribuição magnética dos íons R é necessária nos resultados das medidas de susceptibilidade magnética como função da temperatura $\chi(T)$ realizadas nos compostos $RNiO_3$ [35, 60]. Por isso, os compostos $NdAlO_3$ e $EuAlO_3$, nos quais o íon Ni foi substituído por Al , foram preparados e utilizados para esse fim por Escote *et al.* [11, 71]. A Figura 1.12 ilustra as medidas de susceptibilidade magnética como função da temperatura $\chi(T)$ por Escote *et al.* [11, 71].

As curvas da Figura 1.12 revelam o aparecimento de um súbito decréscimo em $\chi(T)$ nas vizinhanças de T_{MI} para algumas das amostras. Isto indica a ocorrência de um ordenamento antiferromagnético da sub-rede dos íons de Ni^{3+} , porém com uma estrutura magnética não convencional [38]. É possível verificar que o ordenamento magnético da sub-rede do Ni^{3+} na região de temperaturas $T_N > 200$ K ocorre para as amostras com $x < 0.25$. Nestes compostos, na região de altas temperaturas $T \sim 200$ K, o comportamento é do tipo Curie-Weiss. Estas amostras apresentam um comportamento antiferromagnético para temperaturas abaixo da transição MI e paramagnético para temperaturas acima de T_{MI} . Finalizada a introdução sobre os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; os objetivos desse trabalho são relatados na seção seguinte.

Figura 1.12: Susceptibilidade magnética como função da temperatura $\chi(T)$ para os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.5$; após a subtração da contribuição dos íons terra-raras R. O detalhe da figura mostra as curvas de $1/\chi(T)$. Essa figura foi extraída da referência 71.

1.4 Objetivos do Trabalho

Diante do panorama geral dos óxidos, em especial dos niquelatos $RNiO_3$, há uma grande demanda de pesquisa científica para essa classe de materiais. Na literatura ainda não há um consenso sobre o mecanismo responsável pela transição *MI*, seja ele de origem estrutural, eletrônica ou magnética. Portanto, os compostos $RNiO_3$ revelam propriedades físicas muito interessantes e uma oportunidade para a realização de um estudo sistemático acerca de suas propriedades físicas.

Inúmeros são os artigos que reportam caracterizações experimentais com os compostos $RNiO_3$, mas poucos são os trabalhos que descrevem medidas sob pressão hidrostática [18,19]. Em especial, para os compostos cerâmicos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; não há nenhum trabalho que reporte esse tipo de medidas. Assim, a caracterização via medidas de resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$ pode ser uma ferramenta importante para a compreensão dos fenômenos relacionados à transição *MI*. Além disso, esses compostos apresentam a transição *MI* em uma larga faixa de temperatura $200 \leq T \leq 400$ K, incluindo a temperatura ambiente, o que torna possível o uso desses materiais para aplicações tecnológicas. Logo, há certeza de que esses compostos são relevantes para a física experimental e um trabalho que reporte medidas de transporte sob pressão $\rho(P, T)$ pode contribuir para o entendimento de questões ainda em aberto.

O objetivo principal desse trabalho foi então o de caracterizar os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; via medidas de resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Para isso, a montagem e calibração de uma célula de pressão foi realizada. O objetivo é que a célula de pressão opere em uma larga faixa de temperatura $77 \leq T \leq 400$ K e sob pressões tão altas quanto 10 kbar. A calibração dos sensores de pressão (resistor de manganina) e de temperatura (termopar tipo T) foi realizada e testada por diferentes métodos, como descrito no Capítulo 2. Cumpridas essas etapas, um estudo sistemático da dependência da temperatura de transição metal-isolante T_{MI} como função da pressão hidrostática P aplicada nos sistemas foi realizado.

Capítulo 2

Descrição Experimental

O arranjo experimental compreendido pela célula de pressão e o sistema de medidas é apresentado neste capítulo. Este arranjo foi utilizado na realização das medidas de resistividade elétrica sob pressão hidrostática e como função da temperatura $\rho(P, T)$. A metodologia empregada nas medidas de $\rho(P, T)$ é explicada e os procedimentos utilizados na calibração dos sensores de temperatura e de pressão são cuidadosamente descritos.

2.1 Arranjo Experimental

O arranjo experimental é composto pela célula de pressão, acessórios e sistema de medidas. A célula de pressão é um equipamento comercializado mundialmente por empresas específicas da área. Apesar da referida célula de pressão ter sido adquirida comercialmente, diversas modificações tiveram de ser realizadas com o objetivo de adaptá-la às condições de uso no laboratório, além de corrigir eventuais defeitos ocasionados pelo uso contínuo da mesma nas medidas de $\rho(P, T)$. O funcionamento da célula de pressão é descrito a seguir.

2.1.1 Célula de Pressão

A célula de pressão *Liquid Cell LC10* utilizada neste trabalho foi fabricada pela *Unipress - High Pressure Research Center, Polish Academy of Sciences*, Polônia. A célula de pressão consiste basicamente de um corpo metálico produzido com uma liga de cobre e berílio (25 BeCu), com diâmetro externo de 26 mm, diâmetro interno de 7 mm e comprimento total de 110 mm [80]. A liga de BeCu é utilizada na fabricação de células de pressão porque este material possui propriedades físicas específicas. A propriedade mais importante é a alta ductibilidade, necessária devido à grande variação de P que ocorre internamente na célula durante as medidas de $\rho(P, T)$. Outra propriedade importante é que a liga de BeCu não interfere magneticamente com o sistema, o que permite que a célula de pressão seja utilizada em diversos tipos de medidas de transporte

sob aplicação de campo magnético. Nesse caso, o equipamento utilizado para aplicação de campo magnético deve possuir dimensões apropriadas para acomodar a célula de pressão dentro do sistema de refrigeração ou criostato.

Os principais itens que compõem a célula de pressão são: porta-amostra, pistões, anéis de vedação, suporte para aplicação de pressão, haste de medidas, entre outros. A Figura 2.1 ilustra a célula de pressão e seus principais acessórios.

Figura 2.1: Célula de pressão e principais acessórios.

O sistema de pressão opera através de um meio líquido pressurizante, que no caso pode ser uma mistura de 40% em volume de óleo mineral (Nujol, por exemplo) e 60% em volume de n-Pentano [80], ou ainda uma mistura de n-Pentano e Álcool Isoamílico na proporção 1:1. Esta última mistura é frequentemente utilizada em células de pressão por ser um meio quase-hidroestático de transmissão de pressão [24,81]. O funcionamento interno da célula de pressão é esquematizado na Figura 2.2.

Como indicado na legenda da Figura 2.2, a célula de pressão comporta um sistema de porta-amostra, no qual a amostra a ser medida é posicionada. O sensor de temperatura é um termopar do tipo T. A célula de pressão possui ainda um sistema de aquecimento externo que consiste em um resistor de uma liga de NiCr (níquel-cromo), onde o princípio básico de funcionamento é por efeito Joule. Originalmente o sensor de pressão era constituído por um semicondutor de InGe (índio-germânio), entretanto este foi danificado durante a realização de uma medida preliminar. Uma pesquisa na literatura revelou que um resistor de manganina (uma liga de aproximadamente 84% de cobre, 12% de manganês e 4% de níquel) pode operar muito bem como sensor de pressão [23,25], pois a resistência elétrica da manganina sofre alteração significativa de sua magnitude quando submetida a variações de T e P [26,81]. Alguns estudos reportam calibrações do resistor de manganina em temperaturas baixas (77 K) [26–28]. Por outro lado, próximo da temperatura ambiente T_{amb} , o resistor de manganina também possui padrões

Figura 2.2: Desenho esquemático do funcionamento interno da célula de pressão. Adaptado da referência 80.

de calibração muito bem estabelecidos [25]. Assim, um resistor de manganina é utilizado como sensor de pressão, como descrito na seção 2.1.4.

O porta-amostra abriga 10 fios de cobre, sendo 4 fios para contato da amostra, 4 fios para contato do sensor de pressão e 2 fios de reserva, além de um par de fios de cobre e constantan que forma o termopar ou sensor de temperatura. A Figura 2.3 ilustra o porta-amostra contendo uma amostra cerâmica e um anel de vedação de BeCu.

O porta-amostra ilustrado na Figura 2.3 apresentou curto-circuito após a realização de algumas séries de medidas de $\rho(P, T)$. Consequentemente, um novo porta-amostra teve de ser desenhado e produzido, como descrito na seção 2.1.3.

O procedimento de montagem da célula de pressão para realização das medidas de $\rho(P, T)$ é relativamente simples, mas deve ser cuidadosamente realizado para garantir o bom funcionamento da mesma após fechada e evitar ao máximo o vazamento do líquido pressurizante. O processo inicia-se com a colocação de um anel de BeCu na parte inferior do porta-amostra, como ilustrado na Figura 2.3. Em seguida, uma amostra cerâmica é posicionada no porta-amostra com uma mistura de graxa de silicone e pó de cobre, utilizada como meio de transmissão térmica entre ambos. Após isto, os fios da amostra e do sensor de pressão são soldados nos contatos do

Figura 2.3: Porta-amostra contendo uma amostra cerâmica e um anel de vedação de BeCu. Este porta-amostra foi utilizado somente em algumas séries de $\rho(P, T)$.

porta-amostra e testes com um multímetro digital são feitos para verificar a ocorrência de algum curto-circuito. Um pequeno pedaço de fita teflon é enrolado no porta-amostra para isolar os contatos metálicos do corpo de BeCu. Finalizada esta etapa, o porta-amostra é rosqueado lentamente dentro do corpo de BeCu, evitando que os fios de contato se quebrem. Graxa de silicone é usada abundantemente entre as roscas de vedação, sendo que esse simples procedimento previne o vazamento do líquido pressurizante e facilita a abertura da célula de pressão após finalizadas as medidas de $\rho(P, T)$. Além disso, o porta-amostra deve ser suficientemente apertado para que o líquido pressurizante não vaze. Um anel de latão é utilizado entre o porta-amostra e o corpo de BeCu como mais uma alternativa de prevenção contra vazamentos. A Figura 2.4 ilustra o esquema de montagem do porta-amostra no corpo de BeCu.

Figura 2.4: Montagem do porta-amostra no corpo de BeCu.

Finalizada a montagem do porta-amostra, algumas medidas preliminares são realizadas sem o meio pressurizante. Se o sistema estiver funcionando corretamente, cerca de 2 ml de líquido pressurizante é colocado no interior do corpo de BeCu pela outra extremidade, com auxílio de uma seringa. O líquido pressurizante deve preencher por completo o diâmetro interno da célula de pressão. Como o líquido é incolor, algumas gotas de azul de metileno são acrescentadas à mistura, de maneira a permitir a visualização em caso de vazamento.

O sistema de vedação do meio pressurizante consiste de um pistão, onde são colocados três anéis de vedação: um de BeCu, um de borracha e outro semi-aberto de BeCu utilizado para retenção dos dois anteriores. Após a colocação do líquido pressurizante, o pistão com os anéis de vedação é encaixado cuidadosamente dentro do corpo de BeCu e outro pistão é colocado em cima deste. Por último, uma rosca de vedação de BeCu é encaixada em ambos e no corpo de BeCu, para fechamento do sistema. À medida que a rosca de vedação é introduzida na célula de pressão, os pistões são rebaixados e uma pressão interna é aplicada ao sistema. A Figura 2.5 ilustra o esquema de montagem do sistema de vedação e de aplicação de P na célula de pressão.

Figura 2.5: Montagem do sistema de vedação e aplicação de pressão na célula.

Assim como no porta-amostra, um anel de latão é utilizado entre o pistão de vedação e o corpo de BeCu para auxiliar no fechamento do sistema. Todos os anéis de vedação são inutilizados após a realização de uma série de medidas, com exceção do anel de retenção de BeCu que pode ser reutilizado. Uma série de medidas é um conjunto de medidas de $\rho(P, T)$ realizadas em sequência progressiva de aumento de pressão, com o mesmo tipo de amostra, variando P e T , mas sem abrir a célula de pressão.

No início é possível aplicar P manualmente e de forma crescente. Contudo, para pressões superiores em magnitude ($P \sim 2$ kbar), é necessário o auxílio de um terceiro pistão (externo à célula de pressão) e de uma prensa mecânica. Esse procedimento é feito sucessivamente, resultando em um aumento progressivo e sistemático de P no sistema. Um cuidado prático a ser tomado é que se a pressão é aplicada muito rapidamente ao sistema, principalmente no início da realização da série de medidas, isto pode causar um forte *stress* mecânico e a probabilidade de

algum fio se romper aumenta significativamente. A Figura 2.6 ilustra como P é aplicada à célula de pressão, utilizando o pistão externo e a prensa mecânica.

Figura 2.6: Sistema para aplicação de pressão na célula utilizando um pistão externo e uma prensa mecânica.

O sistema de medidas, ou seja, o sistema de aquisição de dados e todos os equipamentos utilizados em conjunto com a célula de pressão para realização das medidas de $\rho(P, T)$ são apresentados na próxima seção.

2.1.2 Sistema de Medidas

O sistema de medidas é composto pelo conjunto: célula de pressão, haste de medidas, equipamentos eletrônicos (fontes de corrente, multímetros e voltímetros), programa para aquisição de dados e microcomputador. O sistema de aquisição de dados consiste basicamente de um microcomputador PC que abriga uma placa GPIB, na qual três voltímetros digitais e duas fontes de corrente são conectados. O programa de aquisição de dados registra a leitura dos três voltímetros como função do tempo, a partir de décimos de segundos. No presente caso, os valores de tensão elétrica do sensor de pressão V_{sp} , do sensor de temperatura V_{st} e da amostra V_a são registrados. As correntes de excitação dc aplicadas ao sensor de pressão e à amostra são da ordem de alguns mili-ampêr.

As medidas são realizadas no intervalo de temperatura de $77.15 \leq T \leq 350$ K. Cada medida consiste em uma tomada de dados durante o resfriamento (ou seja, T varia da temperatura ambiente T_{amb} à temperatura do nitrogênio líquido T_{N_2L}) e o aquecimento (da T_{N_2L} à T_{amb}). A medida de resfriamento é realizada em aproximadamente 2 horas e a de aquecimento em cerca de 10 horas. O sistema permanece um grande intervalo de tempo nas temperaturas T_{N_2L} e

T_{amb} , descontados esses intervalos a variação de temperatura é da ordem de 40 K/hora. Como a célula de pressão possui uma massa relativamente grande, a variação de calor ocorre quase adiabaticamente, principalmente durante a medida de aquecimento.

Uma haste para conexão dos fios da célula de pressão aos equipamentos de medidas (multímetros e voltímetros) foi desenhada e construída. Na extremidade superior da haste, conectores do tipo "banana" são usados para a ligação elétrica entre a célula de pressão e equipamentos de medidas. Esse tipo de conector é muito útil pois a manipulação e correção de algum contato defeituoso pode ser feita de forma imediata. Na parte inferior da haste de medidas uma placa de circuito impresso e conectores do tipo pino são utilizados. Os fios de contato da célula de pressão são soldados em outro conector tipo pino que encaixa-se na base da placa. A Figura 2.7 ilustra a haste de medidas, a placa e os conectores utilizados no sistema de medidas.

Figura 2.7: Haste de medidas, placa e conectores utilizados no sistema de medidas.

É importante ressaltar que os fios da célula de pressão não devem ser soldados em nenhum dispositivo fixo, uma vez que ao término de cada medida de $\rho(P, T)$ é necessário retirar a célula de pressão do arranjo experimental e transportá-la até a prensa mecânica para uma nova aplicação de P . Como mostrado na Figura 2.7 o arranjo experimental utilizado oferece total mobilidade à célula de pressão.

As medidas de $\rho(P, T)$ são realizadas de acordo com o método das 4 pontas *dc*. As amostras são cortadas em paralelepípedos retangulares de aproximadamente $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$. Uma máscara de papel alumínio é colocada em cada amostra e um filme fino de ouro de cerca de $2.000 \text{ \AA}$ de espessura é depositado sobre as amostras. Após a deposição de ouro, 4 fios de cobre são afixados utilizando tinta epóxi de prata. O filme de Au é necessário para que os contatos metálicos permaneçam fixos à amostra, mesmo sob a ação corrosiva do líquido pressurizante. Bons contatos elétricos são considerados aqueles que obedecem à lei de Ohm nas temperaturas T_{amb} e T_{N_2L} .

A célula de pressão é colocada dentro de um *dewar* de aço inox e essa configuração permite que, na presença de líquidos criogênicos, a temperatura do sistema possa variar de 2 a 450 K,

condição suficiente para o estudo dos compostos cerâmicos via medidas de $\rho(P, T)$. Além do *dewar*, a célula de pressão é colocada dentro de um copo de cobre que atua como *coil foil* para garantir uma melhor homogeneidade da temperatura do sistema.

O sistema de aquisição de dados registra as tensões elétricas resultantes da aplicação de correntes de excitação *dc* I . Os valores de I permanecem fixos durante a realização destas medidas e são da ordem de 1 mA. Aplicando a Lei de Ohm, a resistência elétrica das amostras R_a é obtida. Além disso, como a geometria das amostras é na forma de paralelepípedos, a resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ pode ser definida como:

$$\rho(T) = \frac{R(T) \cdot A}{l} \quad (2.1)$$

onde $R(T)$ é a resistência elétrica como função da temperatura, A é área da secção transversal sujeita a aplicação da corrente elétrica e l é o comprimento da amostra de onde extrai-se a diferença de tensão elétrica da amostra V_a .

Uma amostra policristalina de $NdNiO_3$ foi escolhida como amostra padrão. Esse material foi extensamente caracterizado e há dados sólidos na literatura acerca das medidas de $\rho(P, T)$ [18,19]. A amostra de $NdNiO_3$ apresenta uma transição de fase metal-isolante *MI* na temperatura de ~ 200 K, sendo que esta temperatura é extremamente sensível à variação de P como reportado por Canfield *et al.* [18] e Obradors *et al.* [19]. Por esse motivo, esse material é interessante para a realização de medidas preliminares, além de ser usado como parâmetro na calibração dos sensores de temperatura e pressão, conforme descrito nas seções 2.2 e 2.3, respectivamente. As demais amostras caracterizadas via medidas de $\rho(P, T)$ apresentam essencialmente a mesma aparência e dimensões físicas que esta, tendo apenas estequiometrias diferentes.

As medidas iniciais de $\rho(P, T)$ revelam que a montagem do arranjo experimental mostrou-se muito adequada à realização destes experimentos. Após cada série de medidas ser finalizada, a célula de pressão é aberta: pistões, porta-amostra e líquido pressurizante são completamente retirados. A amostra é removida do porta-amostra e colocada para secagem em atmosfera ambiente. Todas as partes da célula de pressão são muito bem limpas com álcool etílico, acetona e éter de petróleo, para a remoção de resíduos provenientes do líquido pressurizante. Como descrito na seção 2.1.1, após a realização de algumas medidas de $\rho(P, T)$, o porta-amostra original da célula de pressão apresentou problemas de curto-circuito e um novo teve de ser desenhado e produzido. Um breve relato sobre a elaboração deste porta-amostra é descrito na seção seguinte.

2.1.3 Porta-amostra

Um novo porta-amostra foi desenhado e produzido, uma vez que o porta-amostra original da célula de pressão foi sendo danificado progressivamente durante a realização das primeiras séries de medidas de $\rho(P, T)$. Os contatos metálicos do porta-amostra original apresentaram

curto-circuito porque o verniz recobridor dos fios foi corroído pelo uso constante do álcool isoamílico, componente do líquido pressurizante.

A escolha do material para fabricação do novo porta-amostra exigiu certo cuidado e critérios pois deveria ser resistente ao líquido pressurizante e suportar a variação de temperatura de 77.15 a 350 K. Preferencialmente, o material não deveria ser metálico (de maneira a evitar novos curto-circuitos) e ser suficientemente resistente para suportar a pressão aplicada (~ 10 kbar). Uma pesquisa na literatura foi realizada, mas nenhuma referência sobre materiais utilizados na fabricação de porta-amostras para células de pressão foi encontrada.

Alguns modelos de porta-amostra foram produzidos e testados até que um adequado ao arranjo experimental fosse encontrado. O porta-amostra que melhor adaptou-se à célula de pressão foi o produzido com celleron. O celleron é um material de baixo custo produzido a partir de finas camadas de papel e resina prensadas. Este material possui baixo coeficiente de dilatação térmica, além de ser um excelente isolante elétrico.

O porta-amostra de celleron foi construído com diâmetro igual ao do original, uma vez que qualquer alteração de fração de milímetros poderia resultar em contato físico com o corpo de BeCu da célula de pressão, o que ocasionaria curto-circuito e impossibilitaria a realização das medidas de $\rho(P, T)$. Inicialmente, o porta-amostra de celleron foi projetado para ter 10 contatos metálicos, assim como o anterior. Contudo, devido à dimensão reduzida do espaço para a amostra, este foi produzido com apenas 8 contatos metálicos, que são suficientes para conexão dos fios da amostra e do sensor de pressão. Os dois fios reserva estão alojados na parte lateral e caso necessário, eles podem substituir algum fio defeituoso. Dessa forma, o espaço reservado para acomodação da amostra foi ampliado em alguns milímetros, o que é uma mudança positiva frente à reduzida dimensão do porta-amostra (cerca de 5 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento total).

As alterações no arranjo experimental foram interessantes sob o ponto de vista prático. Por exemplo, a mudança no número de contatos fixos do porta-amostra foi providencial. Além de ser difícil trabalhar com amostras muito pequenas, um problema que frequentemente ocorre é o da amostra apresentar contato físico com os contatos metálicos do porta-amostra, o que ocasiona um curto-circuito e impede a realização das medidas de $\rho(P, T)$. Nesses casos, a série de medidas deve ser interrompida, a célula de pressão deve ser completamente desmontada e todo o procedimento reiniciado, inclusive a troca de anéis de vedação. A maior dificuldade é que este tipo de ocorrência só é detectada depois de todo o procedimento de montagem da célula de pressão ter sido realizado, o que demanda tempo e energia por parte do operador.

Todos os porta-amostras testados foram fabricados pelo técnico Sr. Carlos Alberto Barioni e pelo supervisor Sr. Walter Soares de Lima, ambos da Oficina Mecânica do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. As conexões elétricas foram realizadas com o auxílio do técnico Sr. Olímpio Ribeiro da Fonseca Neto, do referido departamento.

A fixação do porta-amostra de celleron na base de BeCu foi feita com uma resina especial denominada *Stycast*. Os fios de cobre da célula de pressão passam por um orifício perpendicular

à esta base. A Figura 2.8 ilustra o porta-amostra de celleron fixado na base de BeCu utilizando a referida resina.

Figura 2.8: Porta-amostra de celleron fixado na base de BeCu, utilizando a resina Stycast.

Essa montagem foi extremamente trabalhosa e teve de ser realizada inúmeras vezes, até que não houvesse mais vazamento do líquido pressurizante pelo orifício da base de BeCu. Dentro desse contexto, os testes iniciais realizados com os sensores de pressão (resistores de manganina) fabricados no nosso laboratório e sua aplicabilidade à célula de pressão são explicados e discutidos na seção seguinte.

2.1.4 Sensores de Pressão

Os sensores de pressão foram produzidos com fio de manganina. Para minimizar a histerese térmica e de pressão no resistor de manganina, os fios de manganina utilizados foram submetidos a três ciclos de resfriamento da T_{amb} à T_{N_2L} , mantendo-se nessa temperatura por cerca de 30 minutos.

O primeiro sensor de pressão foi produzido com fio de manganina de resistência elétrica de $37.8 \Omega/m$, com comprimento da ordem de alguns centímetros e enrolado na forma de uma espira. Em cada extremidade do fio de manganina são soldados 2 fios de cobre, totalizando assim os 4 contatos necessários para conexão no porta-amostra. O sensor foi montado no porta-amostra original da célula de pressão como ilustra a Figura 2.9.

Medidas preliminares foram realizadas, nas quais valores distintos de corrente elétrica de excitação dc foram aplicados e as tensões elétricas do sensor de pressão V_{sp} obtidas na T_{amb} e na T_{N_2L} . Essas medidas são realizadas manualmente, os valores positivos e negativos de voltagem são tomados e a média aritmética utilizada na confecção de um gráfico. Esse simples procedimento minimiza eventuais erros sistemáticos intrínsecos ao processo de medidas. A

Figura 2.9: Sensor de pressão montado no porta-amostra original da célula de pressão.

dependência de $V_{sp}(I)$ apresenta comportamento linear tanto na T_{amb} quanto na T_{N_2L} . Os ajustes são realizados por polinômios simples, nos quais os coeficientes angulares correspondem à resistência elétrica do sensor de pressão R_{sp} na (a) T_{amb} e na (b) T_{N_2L} , assumindo valores de 1.10 e 1.04 Ω , respectivamente. A Figura 2.10 mostra os referidos gráficos.

Figura 2.10: Tensão elétrica do sensor de pressão como função da corrente elétrica $V_{sp}(I)$ nas temperaturas (a) T_{amb} e (b) T_{N_2L} . Os polinômios de ajuste são representados pelas retas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.

Medidas da tensão elétrica do sensor de pressão como função da temperatura $V_{sp}(T)$ foram realizadas no intervalo de temperatura da T_{N_2L} à T_{amb} . Os valores de temperatura foram calculados como descrito na seção 2.2. Como a corrente elétrica aplicada é de 1 mA, a magnitude

de V_{sp} , a qual é da ordem de mV, equivale à resistência elétrica do sensor de pressão R_{sp} em ohms. A Figura 2.11 ilustra as medidas de $R_{sp}(T)$.

Figura 2.11: Resistência elétrica do sensor de pressão (resistor de manganina) como função da temperatura $R_{sp}(T)$.

Pelas Figuras 2.10 e 2.11 é possível observar que a magnitude de R_{sp} variou apenas cerca de $0,07 \Omega$ entre os extremos de temperatura (77,15 e 300 K), que corresponde a um intervalo de mais de 200 K. Esse resultado evidencia que a variação de R_{sp} foi baixa, o que dificulta a determinação correta de P , uma vez que P é determinada com base na diferença entre os valores de R_{sp} como função da aplicação de pressão e variação de temperatura, simultaneamente. Diante do exposto, um outro sensor de pressão foi produzido utilizando-se fio de manganina de resistência elétrica de $100 \Omega/m$. Três tipos de sensores de pressão foram produzidos com esse fio: o primeiro na forma de uma espira, o segundo na forma de uma "flor" e o terceiro na forma de bobina, como descrito a seguir.

A fabricação do sensor de pressão foi realizada até que todas as modificações necessárias para adaptá-lo às condições adequadas de montagem e uso na célula de pressão fossem obtidas. A princípio parece que essa montagem é relativamente simples e convencional, mas o bom funcionamento da célula de pressão dependerá disto e da correta calibração dos sensores de

pressão e temperatura. Esses sensores são fundamentais para a obtenção de resultados confiáveis na realização das medidas de $\rho(P, T)$.

Primeiramente, uma espira foi produzida com cerca de 10 cm de fio de manganina. Dois fios de cobre foram soldados em cada extremidade da espira, totalizando os 4 contatos necessários. Este sensor foi montado na parte superior do porta-amostra e algumas medidas preliminares de $V_{sp}(T)$ foram realizadas. Novamente, observou-se que a variação de R_{sp} foi pequena, da ordem de centésimos de Ω no intervalo de temperatura de $77.15 \leq T \leq 300$ K. Nesse sentido, outro sensor de pressão foi produzido com aproximadamente 70.0(1) cm do mesmo fio de manganina ($100 \Omega/m$), considerando que nesse caso a magnitude de R_{sp} aumentaria significativamente. O sensor foi produzido de maneira análoga aos anteriores, mas como o comprimento da espira era bem maior, esta teve de ser adaptada para que coubesse na parte superior do porta-amostra. Para isso, uma linha de costura foi colocada dentro da espira e depois esta foi cuidadosamente amarrada, reduzindo assim o tamanho da mesma. Obteve-se o que denominou-se de "flor" de manganina, como ilustrado na Figura 2.12.

Figura 2.12: Sensor de pressão na forma de "flor" de manganina.

Sistematicamente medidas preliminares de $V_{sp}(T)$ foram realizadas e R_{sp} variou de 64(1) a 46(1) Ω na T_{amb} e na T_{N_2L} , respectivamente. Como um dos fios do sensor de pressão quebrou-se, não foi possível dar continuidade à realização do experimento. Neste ponto vale ressaltar que uma das principais dificuldades enfrentadas nesta etapa foi a montagem do sensor de pressão no porta-amostra, pois este é pequeno e delicado. Além disso, a soldagem dos fios é relativamente difícil uma vez que, além de finos, após decapados e estanhados tornam-se rígidos e quebradiços. Ainda, há o fator de instabilidade mecânica pois o sensor de pressão é fixo no porta-amostra apenas pelas soldas e o próprio peso dele exerce uma tração mecânica nos fios, quebrando-os. Assim, percebeu-se a necessidade de fixar o fio de manganina de maneira mais apropriada. Para isso uma bobina, ou seja um carretel com fio de manganina enrolado, foi construída. Um carretel de teflon foi confeccionado para abrigar o fio de manganina, pois o teflon é um material isolante e

suporta bem o líquido pressurizante. No entanto, a fixação da bobina de teflon ao porta-amostra foi bastante trabalhosa. Linha de costura e verniz GE foram utilizados para isso. A Figura 2.13 ilustra a bobina de teflon fixa no porta-amostra original da célula de pressão.

Figura 2.13: Sensor de pressão construído a partir de uma bobina de teflon e fio de manganina, fixo na parte superior do porta-amostra original da célula de pressão.

Como descrito na seção anterior, após as medidas convencionais de $R_{sp}(T)$, o porta-amostra original da célula de pressão apresentou curto-circuito e um novo teve de ser construído. Portanto, durante a fabricação deste porta-amostra, um carretel foi acrescentado à parte superior do mesmo, para posterior instalação do fio de manganina. Finalizada a construção do porta-amostra de celleron, a bobina foi produzida com 200(1) cm de fio de manganina de $100 \Omega/m$. A Figura 2.14 ilustra o sensor de pressão produzido com fio de manganina enrolado no carretel do porta-amostra de celleron.

Uma espessa camada de esmalte incolor foi utilizada para proteger o fio de manganina da ação corrosiva do líquido pressurizante e fio dental para amarrá-lo na bobina. A resistência elétrica nominal deste sensor de pressão é da ordem de 200Ω enquanto que, a resistência elétrica dos contatos metálicos do porta-amostra é da ordem de 0.8Ω , o que mostra que os valores de R dos contatos são desprezíveis quando comparados ao do sensor de pressão.

Este sensor de pressão foi o que melhor adequou-se à célula de pressão e, portanto, foi utilizado na realização da calibração como descrito na seção 2.3, e também em todas as séries de medidas de $\rho(P, T)$. A seguir as medidas de $\rho(T)$ realizadas com a amostra padrão de $NdNiO_3$ e um termômetro de platina calibrado são apresentadas. A calibração original do sensor de temperatura foi comparada com a realizada a partir de um termômetro de platina. O conjunto de medidas originou novos métodos de calibração para o sensor de temperatura, os quais são descritos detalhadamente na próxima seção.

Figura 2.14: Sensor de pressão confeccionado com fio de manganina de $100 \Omega/m$ enrolado no carretel do porta-amostra de celleron, produzindo uma bobina.

2.2 Calibração do Sensor de Temperatura

O sensor de temperatura da célula de pressão é um termopar do tipo T, formado por uma junção de um fio de cobre e outro de constantan. O constantan é uma liga de 55% de cobre e 45% de níquel, muito utilizada em termopares. O polinômio de calibração do referido termopar é dado por [80]:

$$\frac{R(P_{atm}, T)}{R(P_{atm}, T_{N_2L})} = 0.97689 - 2.27613 \cdot 10^{-4}T + 9.4825 \cdot 10^{-6}T^2 - 3.85803 \cdot 10^{-8}T^3 + 6.359763255 \cdot 10^{-11}T^4 - 1.844378863 \cdot 10^{-14}T^5. \quad (2.2)$$

A partir do polinômio 2.2 é possível inferir que a determinação da temperatura não é um procedimento simples, de maneira que foi dada prioridade a realizar uma nova calibração do sensor. Um ponto interessante acerca da calibração é que apesar desta ser trabalhosa, esse tipo de tarefa agrega um melhor entendimento de como sensores de temperatura operam. Do ponto de vista da física experimental, tarefas como esta são muito importantes pois oferecem um aprendizado único, como por exemplo, para a construção de uma nova célula de pressão ou outro tipo de equipamento para caracterizações físicas. Nas seções seguintes, os métodos de calibração desenvolvidos são apresentados e discutidos. Esses métodos proporcionam resultados de T bem confiáveis. Todas as calibrações são realizadas à pressão atmosférica P_{atm} , já que a temperatura não depende significativamente da pressão aplicada ao sistema, ou seja, ambos são parâmetros termodinâmicos independentes, pelo menos nessa configuração.

2.2.1 Primeiro Método de Calibração

Uma pesquisa na literatura foi realizada e dados de um *handbook* [82] indicam valores de tensão elétrica para um termopar tipo T como função da temperatura e também dois polinômios para o ajuste dos dados. No intervalo de $3 \leq T \leq 273$ K o polinômio é de grau 14 e, para $273 \leq T \leq 400$ K, o polinômio é de grau 8. A tabela com alguns valores de T como função da tensão do termopar, aqui denominada de tensão de referência V_{ref} , é mostrada a seguir [82].

T(K)	Tensão(mV)
253	-0.757
263	-0.383
273	0
283	0.391
293	0.790
303	1.196
313	1.612

Tabela 2.1: Temperatura como função da tensão elétrica do termopar tipo T ou tensão de referência V_{ref} . Valores retirados da referência 82.

Como mostrado na Tabela 2.1 quando T é igual a 273 K, V_{ref} é nula, que corresponde a dizer que a junção do termopar está na T de referência ou na T do gelo fundente. É muito comum em calibração de termopares V_{ref} ser adotado como nula nessa temperatura, já que é relativamente fácil de obtê-la com um banho de gelo fundente. Porém, uma característica bem peculiar da célula de pressão utilizada neste trabalho é que o sensor de temperatura encontra-se dentro dela, o que na maioria das células de pressão existentes não ocorre. Normalmente, essas células possuem um sensor de temperatura externo, já que é menos trabalhoso de montar e manusear o arranjo experimental. Nesses casos, a T obtida pelo termopar externo não necessariamente corresponde ao valor exato de T da amostra, a qual encontra-se no interior da célula de pressão, naquele dado instante. Por isso, neste trabalho optou-se por manter o sensor de temperatura dentro da célula de pressão, garantindo maior confiabilidade aos resultados.

Na realização das medidas de $\rho(P, T)$ a temperatura da célula de pressão atinge valores da T_{amb} à T_{N_2L} ou seja, um intervalo de mais de 200 K. Uma maneira simples de corrigir a tensão do sensor de temperatura V_{st} , que a princípio encontra-se na T_{amb} , é somar um dado valor ΔV_{st} , de modo que V_{st} assuma o valor nulo ou muito próximo deste na T do gelo fundente. A partir da tabela 2.1 infere-se diretamente que esta correção deve ser próxima de 1.2 mV, que corresponde a 30 °C. Assim, o primeiro método de calibração do sensor de temperatura consiste apenas em corrigir a diferença de tensão V_{st} em função da temperatura da junção, ou seja, da temperatura ambiente. O procedimento adotado para correção de V_{st} é relativamente simples: a temperatura da sala de medidas é obtida no início e ao término de cada medida de $\rho(T)$ através de um termômetro de mercúrio e o valor médio de T_{amb} é calculado. Em seguida, bastaria utilizar

um polinômio que partisse do valor médio de T e fornecesse V_{st} corrigida, mas os polinômios descritos neste texto partem exatamente do inverso, ou seja, da tensão do sensor de temperatura V_{st} , obtida experimentalmente, determina-se T . Como não havia um polinômio de $V_{st}(T)$, um termômetro de platina calibrado foi utilizado para obtenção de T da célula de pressão. Esse termômetro é fabricado pela empresa *Lake Shore Cryotronics, Inc.*, modelo PT-111, e consiste basicamente de um resistor de platina. A calibração desse termômetro é muito confiável, já que a platina, um metal nobre, não sofre alteração de suas características físicas tão facilmente. O termômetro de platina foi soldado em série com a amostra padrão, pois o número de contatos no porta-amostra é limitado. As soldas de estanho são realizadas a temperatura controlada para não danificar o termômetro, nem a amostra.

Uma corrente de excitação dc de 1 mA foi aplicada ao termômetro e à amostra, simultaneamente. O sistema de medidas registrou as tensões elétricas do termômetro de platina V_{Pt} , da amostra V_a e do sensor de temperatura V_{st} . A resistência elétrica do termômetro de platina R_{Pt} é obtida via Lei de Ohm. Em seguida, o logaritmo de R_{Pt} é calculado e o polinômio de *Chebyshev* fornecido pelo fabricante do termômetro de platina é utilizado para obtenção de T , como segue:

$$T = \sum A_i \cdot \cos(i \cdot \arccos(x)) \quad (2.3)$$

onde A_i são os coeficientes de *Chebyshev* descritos na tabela do manual do termômetro de platina [83], a variável i assume valores de 0 a 13 para $19.1 \leq T \leq 94.9$ K e de 0 a 8 para $94.9 \leq T \leq 325$ K e x é determinado como:

$$x = \frac{(Z - Z_{inf}) - (Z_{sup} - Z)}{(Z_{sup} - Z_{inf})} \quad (2.4)$$

onde Z é o logaritmo natural da resistência elétrica do termômetro de platina, ou seja, $Z = \log(R_{Pt})$, Z_{inf} e Z_{sup} são os limites inferior e superior do logaritmo, respectivamente. Os valores numéricos de Z_{inf} e Z_{sup} são dados em Ω , pelo manual do termômetro de platina [83].

Uma rápida análise dos resultados obtidos, através dos polinômios 2.3 e 2.4, revela que estes são coerentes, uma vez que a T mínima obtida foi de ~ 77 K. A Figura 2.15 ilustra o gráfico de T , calculada a partir das medidas experimentais do termômetro de platina, como função de V_{st} . Como resultado desse gráfico, um polinômio de ajuste de $T(V_{st})$ é obtido. V_{ref} do *handbook* [82] é acrescentada ao referido gráfico para uma simples comparação visual.

A princípio, a calibração do sensor de temperatura foi realizada como ilustra o polinômio de $T(V_{st})$ descrito na Figura 2.15. Entretanto, uma medida preliminar de $\rho(T)$ realizada com a amostra padrão revelou que a temperatura de transição metal-isolante T_{MI} obtida foi igual a 175 K, sendo que a T_{MI} descrita na literatura é de ~ 200 K [11, 34]. Como a diferença de T_{MI} é apreciável, conclui-se que o erro está na calibração do sensor de temperatura. Os

Figura 2.15: Temperatura, calculada a partir das medidas experimentais com o termômetro de platina, como função das tensões elétricas do sensor de temperatura $T(V_{st})$ e do termopar do handbook $T(V_{ref})$ [82]. ΔV corresponde a diferença entre as curvas de tensões elétricas para uma dada T .

dados experimentais foram novamente analisados, mas ainda assim, essa diferença se manteve, indicando que é intrínseca à determinação de T . Portanto, uma abordagem diferente foi proposta.

Como previsto anteriormente, as curvas de V_{st} e V_{ref} mostradas na Figura 2.15 não são coincidentes. Isto ocorre devido à diferença de temperatura das junções, sendo que a referência da primeira está na T_{amb} e a da segunda na T do gelo fundente. Essa pequena diferença nos valores de tensão elétrica corresponde à correção ΔV_{st} que deve ser aplicada aos dados experimentais de V_{st} . Essa correção deve ser feita de acordo com a T_{amb} do dia de realização das medidas de $\rho(P, T)$ ou seja, não é possível efetuar uma única estimativa da correção e utilizá-la para os demais dias, uma vez que não se pode afirmar qual será a T_{amb} inferida. Portanto, a partir de V_{ref} [82] como função de T , o gráfico de $V_{ref}(T)$ foi construído no intervalo $73 \leq T \leq 403$ K, o qual compreende perfeitamente o intervalo de T de interesse para realização das medidas de $\rho(P, T)$. A Figura 2.16 ilustra esse gráfico e o ajuste polinomial obtido.

A partir do polinômio de grau 2 obtido pela curva da Figura 2.16 determina-se diretamente o valor da correção ΔV_{st} como função da T_{amb} averiguada em cada dia de realização das medidas

Figura 2.16: Tensão elétrica do termopar (tipo T) como função da temperatura $V_{ref}(T)$ descrita no *handbook* [82].

de $\rho(P, T)$. Em seguida, ΔV_{st} é acrescentada a todos os dados da tensão elétrica do sensor de temperatura V_{st} obtidos experimentalmente e, finalmente, T pode ser calculada a partir dos polinômios do *handbook* [82].

Os valores de T calculados via sensor de temperatura com a correção ΔV_{st} foram comparados com os valores de T obtidos via termômetro de platina e ambos são coerentes, resultando em uma diferença de no máximo 1.0 K. Além disso, concomitante à calibração do sensor de temperatura algumas medidas da resistência elétrica da amostra padrão R_a foram realizadas. A temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} obtida concorda com o reportado por Escote *et al.* [11] para a amostra de $NdNiO_3$, indicando que a calibração do sensor de temperatura está correta. A Figura 2.17 ilustra um exemplo típico de $R_a(T)$ para a amostra de $NdNiO_3$.

Apesar dos resultados corretos dessa calibração, pensou-se ainda em uma nova metodologia que facilitasse um pouco mais o procedimento de determinação de T . Logo, um segundo método de calibração do sensor de temperatura é descrito a seguir.

Figura 2.17: Resistência elétrica como função da temperatura $R_a(T)$ da amostra NdNiO_3 . A T foi obtida via medidas experimentais com o sensor de temperatura (termopar tipo T) da célula de pressão.

2.2.2 Segundo Método de Calibração

Uma maneira de facilitar a determinação de T pode ser realizada pela simplificação na obtenção da correção ΔV_{st} . Por exemplo, ao invés de utilizar o polinômio de grau 2 descrito na Figura 2.16 para determinar a correção ΔV_{st} , um polinômio simples provavelmente forneceria resultados análogos, sem perda de acurácia. Para isso, medidas sistemáticas das tensões elétricas do termômetro de platina V_{Pt} e da amostra V_a como função da corrente elétrica I foram realizadas na temperatura ambiente T_{amb} , na temperatura do gelo fundente T_{gelo} e na temperatura do nitrogênio líquido T_{N_2L} . As Figuras 2.18, 2.19 e 2.20 ilustram exemplos típicos de gráficos de $V_{Pt}(I)$ e de $V_a(I)$ nas temperaturas T_{amb} , T_{gelo} e T_{N_2L} , respectivamente.

Nos gráficos mostrados nas Figuras 2.18, 2.19 e 2.20, os coeficientes angulares das retas correspondem às resistências elétricas do termômetro de platina R_{Pt} e da amostra R_a , nas temperaturas especificadas. Porém, para a amostra padrão na T_{N_2L} , o comportamento de $V_a(T)$ não é linear. A partir dos parâmetros dos polinômios descritos nas Figuras 2.18, 2.19 e 2.20, os valores de R_{Pt} em cada temperatura foram obtidos, como mostra a Tabela 2.2.

Figura 2.18: Tensão elétrica (a) do termômetro de platina V_{Pt} e (b) da amostra V_a como função da corrente elétrica I na temperatura ambiente T_{amb} . Os polinômios de ajuste são representados pelas retas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.

Figura 2.19: Tensão elétrica (a) do termômetro de platina V_{Pt} e (b) da amostra V_a como função da corrente elétrica I na temperatura do gelo fundente ($T = 273 \text{ K}$). Os polinômios de ajuste são representados pelas retas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.

A partir dos valores de $R_{Pt}(T)$ ilustrados pela Tabela 2.2, um gráfico foi confeccionado como ilustra a Figura 2.21. Um polinômio de ajuste foi obtido, o qual relaciona $R_{Pt}(T)$.

A relação linear de $R_{Pt}(T)$ obtida e ilustrada na Figura 2.21 é de primeiro grau: portanto, a mesma pode ser facilmente invertida de maneira a escrever-se $T(R_{Pt})$. Portanto, T pode ser determinada a partir dos dados experimentais de R_{Pt} e o polinômio obtido é mostrado abaixo:

Figura 2.20: Tensão elétrica (a) do termômetro de platina V_{Pt} e (b) da amostra V_a como função da corrente elétrica I na temperatura do nitrogênio líquido T_{N_2L} . Os polinômios de ajuste são representados pelas retas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.

$T(K)$	$R_{Pt}(\Omega)$
293	109
273	101
77.15	20.7

Tabela 2.2: Resistência elétrica do termômetro de platina R_{Pt} como função da temperatura T .

$$T(R_{pt}) = \frac{R_{pt} + 10.9}{0.41}. \quad (2.5)$$

O referido procedimento de calibração foi realizado inúmeras vezes, com diferentes dados experimentais e em todas as análises, os resultados obtidos foram muito satisfatórios. Novas medidas de $V_{st}(T)$, de $V_{Pt}(T)$ e de $V_a(T)$ foram realizadas, onde T foi calculada a partir dos polinômios simples obtidos em cada conjunto de medidas. Além disso, os valores mínimos de T obtidos são muito próximos de ~ 77 K, que corrobora com T_{N_2L} que é igual a 77.15 K. Logo, esse método revela que é possível determinar polinômios simples ou de graus pequenos (até 3, por exemplo) e ainda assim obter resultados experimentais de qualidade.

Como o termômetro de platina foi retirado da célula de pressão após o término dos testes preliminares, e não deveria ser utilizado durante a realização das séries de medidas de $\rho(P, T)$, um raciocínio análogo a essa metodologia foi aplicado ao sensor de temperatura, ou termopar tipo T. O método de calibração adotado definitivamente na determinação de T nas medidas de $\rho(P, T)$ realizadas com as amostras cerâmicas é descrito na seção seguinte.

Figura 2.21: Resistência elétrica do termômetro de platina como função da temperatura $R_{Pt}(T)$. O polinômio de ajuste é representado pela reta vermelha com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.

2.2.3 Terceiro Método de Calibração

O terceiro método de calibração do sensor de temperatura é mais simples que os anteriores e também produziu resultados satisfatórios na determinação de T . Por isso, esse método foi adotado para a obtenção de T em todas as séries de medidas de $\rho(P, T)$ realizadas com os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$.

A correção da tensão do sensor de temperatura V_{st} baseada na T_{amb} mostrou-se bastante válida. Entretanto, pensou-se em fixar V_{st} a partir da sua primeira magnitude, a qual corresponde ao dado obtido à temperatura do nitrogênio líquido ou T_{N_2L} . Usando os valores experimentais determinados com o termômetro de platina, T foi calculada. A curva de T como função de V_{st} corrigida, ou seja, V_{st} com a correção ΔV_{st} acrescentada, foi confeccionada como ilustra a Figura 2.22.

A partir dos dados obtidos experimentalmente verificou-se que V é igual a 5.59123 mV quando $T = 77.15$ K para uma dada calibração. Portanto, este valor foi adotado como sendo o primeiro ponto dos dados experimentais de V_{st} . Aplicada essa correção de V_{st} , T é calculada a partir do polinômio de grau 7 descrito na Figura 2.22. A determinação de T , e consequentemente das temperaturas de transição de fase metal-isolante T_{MI} foram obtidas para toda a série de compostos, utilizando o referido método. Os valores de T_{MI} foram comparados com os reportados

Figura 2.22: Temperatura como função da tensão elétrica corrigida do sensor de temperatura $V_{st}(T)$. O polinômio de ajuste é representado pela reta vermelha com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.

por Escote *et al.* [11, 71] e estavam muito próximos do esperado, o que é um forte indicativo de que a calibração do sensor de temperatura foi realizada de maneira correta.

Finalmente, é de suma importância considerar uma incerteza associada à grandeza T , que inclua tanto a incerteza experimental quanto a estatística. Como temos muitos pontos em cada gráfico, mais de 6.000 pontos em cada medida de $\rho(P, T)$ durante o aquecimento, é difícil mensurar uma incerteza para cada conjunto de medida (aquecimento + resfriamento). Contudo, uma simples estimativa pode ser feita. Assim, o valor de σ_T foi estimado como sendo da ordem de 3 K, que corresponde acerca de 1.5% em um intervalo de aproximadamente 200 K. A incerteza de T é utilizada na determinação do coeficiente linear da relação entre P e T que essencialmente é o resultado mais importante desse trabalho, como descrito no capítulo 3. Na seção seguinte, a calibração do sensor de pressão é detalhadamente explicada.

2.3 Calibração do Sensor de Pressão

Alguns sensores de pressão foram produzidos e testados para uso na célula de pressão e o que melhor adequou-se foi a bobina de manganina, como descrito na seção 2.1.4. Esse sensor foi utilizado em todas as séries de medidas de $\rho(P, T)$ deste trabalho e os métodos utilizados para a determinação de P são sistematicamente descritos a seguir.

Medidas preliminares confirmaram que a variação de R_{sp} depende essencialmente de P e T aplicadas ao sistema, como reportado por Fujiwara *et al.* [26] e Jayaraman *et al.* [81]. Entretanto, a magnitude de R_{sp} deve ser suficientemente alta para que a determinação de P possa ser realizada de maneira correta, como também é discutido na seção 2.1.4. Assim como para as amostras cerâmicas, as medidas de resistência elétrica do sensor de pressão R_{sp} são realizadas pelo método das quatro pontas *dc* e a amostra de $NdNiO_3$ é novamente utilizada como amostra padrão, já que T_{MI} é sensível à variação de P [?, ?].

De acordo com Thompson [23], P pode ser obtida através de um polinômio simples que relaciona a resistência elétrica do sensor de pressão R_{sp} na pressão atmosférica, ou seja, sem aplicação de P alguma, e na presença de uma dada P na célula. Este polinômio é descrito por:

$$P_n(R_{sp}, T) = \frac{R_{sp}(P_n, T) - R_{sp}(P_{atm}, T)}{2.51 \cdot 10^{-3} \cdot R_{sp}(P_{atm}, T)} \quad (2.6)$$

onde P_n é a n -ésima pressão aplicada ao sistema, $R_{sp}(P_{atm})$ é a resistência elétrica do sensor de pressão na pressão atmosférica e $R_{sp}(P_n)$ é a resistência elétrica na n -ésima pressão aplicada na célula.

No polinômio 2.6, todas variáveis possuem dependência em T . Contudo, pode-se fixar esse parâmetro num dado valor, por exemplo T_{MI} .

Jayaraman *et al.* [81] reporta que a dependência do resistor de manganina é praticamente linear para P de 0 a 30 kbar. A partir disso, Thompson [23] inferiu experimentalmente que $\frac{1}{R} \frac{dR}{dP} = 2.51 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$. Portanto, esse fator está presente no denominador do polinômio 2.6, considerado como um fator de normalização [23].

Para a calibração do sensor de pressão uma série de 14 medidas de $\rho(P, T)$ foi realizada com a amostra padrão $NdNiO_3$. A cada medida realizada, uma nova P é aplicada na célula, sendo que, todas as medidas são realizadas de forma contínua e ininterrupta de maneira a evitar ao máximo o vazamento do líquido pressurizante que, por menor que seja, sempre ocorre.

Primeiramente, as tensões elétricas do sensor de pressão V_{sp} e da amostra V_a como função da corrente elétrica I (positiva e negativa) são registradas na T_{amb} e T_{N_2L} para toda P aplicada. Após isto, os valores médios de V_{sp} e V_a são obtidos, de maneira a garantir que eventuais erros sistemáticos intrínsecos ao processo de medidas sejam eliminados. Essas medidas são realizadas manualmente, sendo que a tensão elétrica do sensor de temperatura V_{st} também é registrada. Observa-se que apesar de I aplicadas serem da ordem de alguns mili-ampère (até 10 mA), estas são suficientes para provocar um aquecimento por efeito Joule no sensor de temperatura, sugerindo

que, durante a realização das medidas de $\rho(P, T)$, as correntes elétricas I aplicadas devem ser da ordem de 1 mA, de maneira a minimizar esse efeito.

A partir dos dados experimentais, curvas de $V_{sp}(I)$ e $V_a(I)$ são confeccionadas e os respectivos polinômios de ajuste obtidos. Novamente, a dependência é linear, obedece à lei de Ohm e os coeficientes angulares das retas correspondem à R_{sp} e R_a , nas T_{amb} e T_{N_2L} , e respectivas pressões. A Figura 2.23 ilustra exemplos típicos dos gráficos de $V_{sp}(I)$ e $V_a(I)$ na T_{amb} para uma das medidas realizadas nesta série, na qual $P \sim 3.7$ kbar na T_{amb} .

Figura 2.23: Tensões elétricas (a) do sensor de pressão V_{sp} e (b) da amostra V_a como função da corrente elétrica I , na T_{amb} e na $P \sim 3.7$ kbar ($T = 300$ K). Os polinômios de ajuste são representados pelas retas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.

Em geral, as curvas de $V_{sp}(I)$ e $V_a(I)$ também apresentam comportamento linear na T_{N_2L} e podem ser ajustados por um polinômio simples. A partir dos valores de R_{sp} obtidos graficamente na T_{amb} ou T_{N_2L} , na P_{atm} e numa dada P_n , pode-se rapidamente estimar a pressão aplicada na célula utilizando o polinômio 2.6. É importante ressaltar que o objetivo principal desse trabalho é obter a relação de T_{MI} com P para as amostras cerâmicas em estudo. Logo, obter P na T_{amb} ou T_{N_2L} fornece uma idéia geral do comportamento do sistema em estudo, mas não indica o resultado procurado.

Dois métodos distintos são propostos para a determinação de P , sendo que ambos baseiam-se no polinômio 2.6, reportado por Thompson [23]. Ambos métodos são coerentes, o que os difere é apenas o modo como R_{sp} é obtida a partir dos dados experimentais. Nas seções seguintes, os métodos são explicados e uma simples comparação entre eles é realizada de maneira a ilustrar que ambos são válidos e produzem resultados satisfatórios.

2.3.1 Primeiro Método de Calibração

Medidas de R_{sp} como função de T são realizadas no intervalo de temperatura $77.15 \leq T \leq 300$ K e sob diversas pressões: de P_{atm} até a máxima P aplicada na célula, que pode ser de ~ 11 kbar. Os dados de resfriamento (da T_{amb} à T_{N_2L}) e de aquecimento (da T_{N_2L} à T_{amb}) são registrados pelo sistema de medidas, como descrito na seção 2.1.2. A Figura 2.24 ilustra as curvas de $R_{sp}(T)$ das medidas de resfriamento e de aquecimento, para $P \sim 7.0$ kbar na T_{amb} .

Figura 2.24: Resistência elétrica do sensor de pressão como função da temperatura $R_{sp}(T)$ nas medidas de (a) resfriamento e (b) aquecimento, ambas em $P \sim 7.0$ kbar na T_{amb} . Os polinômios de ajuste são representados pelas curvas vermelhas com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.

Na Figura 2.24 é possível inferir que as curvas de $R_{sp}(T)$ apresentam essencialmente o mesmo comportamento tanto na medida de aquecimento como na de resfriamento. Entretanto, na medida de resfriamento sempre ocorrem flutuações de temperatura que causam um pequeno desvio no comportamento de R_{sp} . Além disso, como a troca de calor da célula de pressão com o meio externo é mais isotérmica na medida de aquecimento, novamente esta medida foi escolhida como padrão na determinação de P , assim como para T_{MI} . É importante salientar que as medidas de $\rho(P, T)$ são sempre feitas aos pares, ou seja, uma medida de resfriamento e, posteriormente, uma de aquecimento. A visualização das medidas de $R_{sp}(T)$, de aquecimento, realizadas na série com a amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$ são ilustradas na Figura 2.25. Observe que, a medida que P é aumentada no sistema R_{sp} cresce significativamente.

Cada curva de $R_{sp}(T)$ pode ser bem descrita por um polinômio de grau 3 ou maior, de acordo com a qualidade do ajuste necessário. O valor de R_{sp} , e consequentemente de P , pode ser determinado para quaisquer valores de T ou exatamente na temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} . A partir de $R_{sp}(P_{atm})$ e $R_{sp}(P_n)$, o polinômio descrito pela equação 2.6 é aplicado de maneira a determinar-se P na referida medida. Este é o primeiro método de calibração do sensor de pressão, sendo que uma outra forma de determinar P é descrita a seguir.

Figura 2.25: Resistência elétrica do sensor de pressão como função da temperatura $R_{sp}(T)$ de algumas medidas de aquecimento para diversas magnitudes de P aplicadas. Alguns valores de $P(T_{amb})$ são apresentados para simples referência.

2.3.2 Segundo Método de Calibração

Uma maneira simples de obter uma estimativa da P aplicada na célula de pressão, independentemente de T_{MI} , pode ser feita por um procedimento análogo ao descrito na seção anterior. A partir dos polinômios de ajustes obtidos das curvas de $R_{sp}(T)$, pode-se determinar R_{sp} como função de T em passos térmicos de 1 ou 10 K, por exemplo. Em seguida, P é determinada a partir da equação 2.6 e, por último, um gráfico de P como função de T é confeccionado para cada medida. A Figura 2.26 ilustra um exemplo típico desse gráfico e o polinômio de ajuste obtido, que neste caso é de primeiro grau.

O polinômio de $P(T)$ obtido através da curva mostrada na Figura 2.26 pode ser usado para determinar P exatamente em T_{MI} ou em qualquer outra T da referida medida de $\rho(P, T)$. Dando continuidade a esse raciocínio, as curvas de $P(T)$ da série de medida de $\rho(P, T)$ com a amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$ são ilustradas na Figura 2.27. Essa série foi escolhida pois as maiores magnitudes de P aplicadas foram obtidas nesse conjunto de medidas. Ainda acerca da Figura

Figura 2.26: Pressão como função da temperatura $P(T)$ para uma medida de $\rho(P, T)$, na qual $P \sim 3.0$ kbar na T_{amb} , da série com a amostra $NdNiO_3$. O polinômio de ajuste é representado pela reta vermelha com erros correspondentes, à cada parâmetro, entre parênteses e calculados pelo programa Origin.

2.27, pode-se observar que o passo térmico adotado foi de 10 K e o comportamento de P como função de T obedece de forma mais precisa uma relação linear a medida que magnitudes maiores de P são aplicadas na célula de pressão.

Acerca da Figura 2.27, observa-se que o comportamento das curvas de $P(T)$ pode ser dividido em dois regimes. O primeiro corresponde às pressões iniciais, ou mais especificamente às medidas de P_{atm} até $\sim P_6$. Este intervalo de pressão compreende ~ 1.5 kbar a partir da P_{atm} . Nesse intervalo, flutuações dos dados experimentais de $P(T)$ são verificadas ao longo de todo intervalo de temperatura. Entretanto, ainda assim é possível aproximar as curvas de $P(T)$ por uma reta. Esta região de flutuação certamente está associada a uma acomodação dos componentes da própria célula de pressão (sensores de temperatura e de pressão, líquido pressurizante e anéis de vedação). Essa acomodação atua no sentido de fazer com que o sistema (célula-líquido-amostra) permaneça mecanicamente mais estável, ou seja, encontre uma situação que mesmo sob a aplicação de novos valores de P , as mudanças não sejam tão significativas. Nesse sentido, pode-se pensar que existe uma pressão crítica P_c , a qual o sistema deve vencer, para que esse processo de acomodação não dependa da pressão aplicada inicialmente. Para pressões superiores a esta pressão crítica P_c , as variações observadas nas curvas de $P(T)$ devem ser essencialmente associadas com as mudanças do módulo de compressibilidade da célula e componentes, devido à variação

Figura 2.27: Pressão relativa como função da temperatura $P(T)$ das medidas realizadas na série com a amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$. Alguns valores de $P(T_{amb})$ são apresentados para simples referência.

de T . Isso parece ocorrer, segundo as curvas da Figura 2.27, para pressões acima de P_6 . Nesse segundo regime, ou seja, para pressões acima de $P_6 \sim 2$ kbar, as curvas de $P(T)$ exibem um comportamento mais uniforme quando comparadas entre si. Nas curvas da Figura 2.27 observa-se que os coeficientes angulares e lineares possuem valores muito próximos, pois as curvas de $P(T)$ exibem praticamente a mesma inclinação, sendo que estão apenas deslocadas por um valor ΔP , valor esse equivalente à nova contribuição de P , quando aplicada ao sistema.

Os dois regimes foram evidenciados para as demais séries de medidas de $\rho(P, T)$, sugerindo que esta é uma característica intrínseca dessa célula de pressão e muito peculiar ao arranjo experimental usado. Portanto, nas pressões iniciais ($P \sim 2$ kbar) o sistema realiza uma expansão térmica dos componentes da célula de pressão, anéis de vedação e demais acessórios, e também promove alterações de compressibilidade no meio pressurizante, de maneira a acomodar o sistema. Em seguida, a partir de uma dada P_c , o sistema estabiliza-se e nenhuma anomalia pronunciada nas curvas de $P(T)$ é observada.

Apesar dos resultados positivos, uma análise um pouco mais criteriosa foi feita nessa etapa da calibração. Para cada gráfico de $P(T)$ verificou-se que no intervalo de 150 a 250 K, o comportamento de P versus T é bem descrito por uma reta para todas as medidas. Assim, esse intervalo de T foi estabelecido, os gráficos de $P(T)$ refeitos, um novo ajuste realizado e os novos valores de $P(T)$ comparados. Curiosamente, verificou-se que os coeficientes angulares e lineares obtidos eram muito próximos dos obtidos sem a restrição do intervalo de T , o que sugere uma vez mais que o método adotado para todo o intervalo de T está correto e proporciona resultados satisfatórios.

O resultado de todo esse trabalho de calibração dos sensores é apresentado no capítulo 3, onde a relação entre a temperatura de transição metal-isolante T_{MI} e a pressão P é mostrada para todas as medidas de $\rho(P, T)$ realizadas com as diversas amostras cerâmicas. Diferentemente da calibração do sensor de temperatura, que utiliza o polinômio de $T(R_{st})$ diretamente na determinação de T para todas as medidas de $\rho(P, T)$, a calibração do sensor de pressão depende de P , da P inicialmente aplicada ao sistema, de eventuais vazamentos do líquido pressurizante, de como o líquido foi colocado no interior da célula de pressão, etc. Ou seja, a determinação de P depende de diversas variáveis intrínsecas ao processo experimental, as quais são difíceis de serem controladas de forma única em uma série de medidas. Os dois métodos de calibração propostos não são genéricos, mas sim uma maneira de orientar a determinação de P baseada no polinômio descrito pela equação 2.6 e em dados experimentais que refletem os resultados das medidas de $\rho(P, T)$ realizadas.

Em contrapartida, a grande vantagem desses métodos é que a determinação de P não é uma simples estimativa, como na maioria dos trabalhos experimentais que baseiam-se na transição de fase de um sensor supercondutor e P é determinada de maneira geral, independente da variável T . Nesse trabalho, a determinação de P é realizada pontualmente ou seja, obtém-se P exatamente na T de interesse, que pode ser a T_{MI} ou outra qualquer.

Assim como para T , não é possível obter uma incerteza experimental e estatística para P , devido ao grande número de pontos em cada curva. O fator mais agravante desse tipo de determinação é que não é relevante calcular valores médios e desvios padrões, mas a determinação da incerteza deve ter como base os dados experimentais. Portanto, assim feito para T , um valor fixo foi estipulado para a incerteza de P neste caso, como sendo igual a 0.25 kbar. Este valor, na verdade, corresponde a 2,5% no intervalo de 0 a 10 kbar. Além disso, Thompson [23] reporta o mesmo valor como incerteza de P . No capítulo seguinte os resultados obtidos via medidas de $\rho(P, T)$ e a análise dos referidos dados experimentais são apresentados e discutidos.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $x = 0, 0.10, 0.15, 0.25, 0.30$ e 0.35 ; foram caracterizados sistematicamente via medidas de resistividade elétrica sob pressão hidrostática e como função da temperatura $\rho(P, T)$, no intervalo de temperatura $77.15 \leq T \leq 350$ K. Neste capítulo, as medidas de $\rho(P, T)$ realizadas são apresentadas, os resultados obtidos ilustrados e discutidos ao longo do texto.

A transição de fase metal-isolante MI é caracterizada por uma mudança repentina no comportamento da resistividade elétrica ρ quando o material atinge uma dada temperatura, aqui denominada de temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} [11, 34]. A T_{MI} é determinada como sendo o ponto de inflexão da curva de $\rho(P, T)$ na região de transição ou de coexistência de fases, ou seja, determina-se T na qual a segunda derivada de $\rho(P, T)$ é nula [72].

Como reportado por Canfield *et al.* [18] e Obradors *et al.* [19], amostras cerâmicas de compostos $RNiO_3$ possuem uma transição de fase MI com forte dependência dos parâmetros termodinâmicos T e P , de maneira que é possível relacionar T_{MI} com P para o intervalo de temperatura escolhido. Neste trabalho é observado experimentalmente que, para cada medida de $\rho(P, T)$ realizada, há uma determinada T_{MI} de acordo com a magnitude de P aplicada ao sistema.

Para as amostras estudadas, acima de T_{MI} o material comporta-se como um metal e abaixo de T_{MI} como isolante ou semicondutor. As medidas de $\rho(T)$ indicam que, para $T > T_{MI}$, os materiais se comportam como condutores metálicos e a resistividade elétrica ρ pode ser então descrita como [84]

$$\rho(T) = \rho_0 + AT \quad (3.1)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual do material e independe de T , A corresponde a $\frac{d\rho(T)}{dT}$ e é uma constante. Para $T < T_{MI}$, esses materiais comportam-se como semicondutores e ρ cresce significativamente com o decréscimo de T . Esse comportamento caracteriza uma transição de

fase do tipo MI [11, 34] e esta transição é denominada como sendo de primeira ordem se apresentar uma região de histerese térmica entre as medidas de resfriamento (da T_{amb} à T_{N_2L}) e de aquecimento (T_{N_2L} à T_{amb}), segundo o critério adotado. Nessa região de histerese térmica acredita-se que as fases isolante e metálica coexistem.

Primeiramente, os resultados da amostra padrão $NdNiO_3$ são apresentados e o procedimento de análise de dados é explicado ao longo do texto, sendo este análogo para as demais amostras. Os principais resultados de cada composto são apresentados em seções distintas e ao final deste capítulo, um diagrama de fases resultante das medidas de $\rho(P, T)$ com os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; é apresentado. O principal resultado obtido pela caracterização via medidas de $\rho(P, T)$ é a dependência da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} com a pressão hidrostática P aplicada ao sistema, ou seja, $\frac{dT_{MI}}{dP}$.

3.1 Amostra $NdNiO_3$

A amostra $NdNiO_3$ foi extensamente caracterizada via medidas de $\rho(P, T)$. Esta amostra foi utilizada como padrão na calibração dos sensores de pressão e de temperatura, como descrito no Capítulo 2. Os resultados obtidos são apresentados e a análise de dados explicada detalhadamente. A Figura 3.1 ilustra as medidas iniciais de $\rho(T)$ à pressão atmosférica P_{atm} . Nesta figura, a curva vermelha corresponde à medida de resfriamento (da T_{amb} à T_{N_2L}) e a preta à medida de aquecimento (da T_{N_2L} à T_{amb}).

Figura 3.1: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . O intervalo $77 \leq T \leq 250$ K é mostrado. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Na Figura 3.1 é possível notar que a transição de fase MI ocorre ao redor de 200 K, como é determinado com maior precisão na sequência desse texto. Além disso, a histerese térmica é evidenciada em um amplo intervalo de temperatura ΔT entre as curvas de aquecimento e resfriamento, correspondendo a $\Delta T \sim 60$ K. A estimativa de ΔT foi feita tomando-se o ponto médio da curva de aquecimento na região de transição de fase MI e comparando-o com o ponto correspondente da curva de resfriamento, na mesma linha base imaginária. A presença de histerese térmica indica que a transição de fase MI é de primeira ordem e nesse intervalo ΔT

as fases metálica e isolante coexistem. Ainda acerca da Figura 3.1, observa-se visualmente que o valor de $\rho(T)$ variou três ordens de grandeza ao redor de $T_{MI} \sim 200$ K, correspondendo a um salto significativo em $\rho(T)$, uma característica comum a todas as amostras estudadas. Assim, é didático escrever as curvas de $\rho(P, T)$ na escala de logaritmo decimal no eixo vertical.

O procedimento experimental descrito na seção 2.1 é aplicado de maneira que a caracterização via medidas de $\rho(P, T)$ seja realizada sob diferentes magnitudes de P . Os principais resultados obtidos na série de medidas de $\rho(P, T)$ com a amostra $NdNiO_3$ são mostrados na Figura 3.2, na qual observa-se claramente que o acréscimo de P resulta em um considerável decréscimo de T_{MI} , como esperado [18,19]. Ainda é possível notar que T_{MI} varia somente como função da magnitude de P nas medidas de aquecimento. Nas medidas de resfriamento, essa dependência é muito menos perceptível e observa-se essencialmente um colapso das curvas de $\rho(P, T)$ independente da P aplicada. O decréscimo da magnitude de T_{MI} , nas curvas de aquecimento, indica que a aplicação de P favorece a fase metálica do sistema.

Figura 3.2: Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os valores das pressões P_n aplicadas ao sistema podem ser encontrados na Tabela 3.1, na página 59. O intervalo de T mostrado é de 77 a 225 K, as setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Todas as curvas e estimativas realizadas neste trabalho, e referentes à T_{MI} como função de P , foram elaboradas a partir dos resultados das medidas de aquecimento. A T_{MI} é obtida em cada medida de $\rho(P, T)$ realizada, onde T_{MI} corresponde ao ponto de inflexão da curva de $\rho(P, T)$ como função de T , ou seja, T_{MI} é determinada como sendo o ponto em que a segunda derivada de $\rho(P, T)$ em relação a T é nula. O procedimento para determinação de T_{MI} é relativamente simples, sendo apenas trabalhoso. A análise de dados é baseada apenas em resultados experimentais obtidos via medidas de $\rho(P, T)$. Neste trabalho não foi utilizado nenhum tipo de simulação computacional para a determinação de T_{MI} ou de qualquer outro parâmetro termodinâmico. Portanto, o valor de T_{MI} é obtido através dos pontos experimentais registrados e, posteriormente, mostrados na forma de curvas.

Para a determinação de T_{MI} a primeira providência a ser tomada é a restrição do intervalo de temperatura em que a transição de fase ocorre. No caso da amostra $NdNiO_3$ esse intervalo é de $160 \leq T \leq 210$ K, para as diversas P aplicadas. Em seguida, um programa específico em DOS é utilizado para filtragem dos dados de $\rho(P, T)$, de maneira a diminuir a quantidade dos mesmos. Inicialmente, o número de pontos experimentais em cada medida de $\rho(P, T)$ é da ordem de 8.000. Com a restrição do intervalo de T na região em que T_{MI} ocorre, essa quantidade reduz-se a aproximadamente 1.000 pontos. Entretanto, esse valor ainda é alto para que a derivada seja calculada de forma satisfatória. Por isso, o software em DOS é utilizado para selecionar os dados em passos térmicos de 0.1 K. Após a filtragem dos dados, o número de pontos é reduzido, sendo tipicamente da ordem de 350. O passo seguinte consiste em obter o logaritmo decimal de $\rho(P, T)$ para todos os pontos e construir uma curva de $\log \rho(P, T)$ como função de T . Essa curva corresponde essencialmente à apresentada na Figura 3.2, com exceção da restrição do intervalo de T e do número de pontos. A derivada de $\log \rho(P, T)$ é calculada utilizando o programa Origin. O resultado é mostrado na forma gráfica e os dados em uma tabela. Contudo, a derivada de $\log(x)$ corresponde a $\frac{1}{x} \log(x)$ e como o software não interpreta que os dados utilizados são de logaritmo, a normalização pelo fator $\frac{1}{\rho(P, T)}$ é aplicada aos dados obtidos. O último passo consiste em multiplicar o resultado final por -1, para que o gráfico seja elaborado de maneira mais convencional.

A partir das curvas de $\frac{d \log \rho(P, T)}{dT}$ como função de T , o ponto de inflexão é obtido graficamente, assumido como sendo o ponto de máximo. Logo, T_{MI} corresponde ao ponto de máximo da curva de $\frac{1}{\rho(P, T)} \frac{d \log \rho(P, T)}{dT}$ versus T de cada medida de $\rho(P, T)$ realizada. Esse procedimento é realizado sucessivamente para cada curva de aquecimento. A Figura 3.3 ilustra o negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T . Nessa figura é possível observar que a medida que P é aplicada no sistema, a magnitude de $\frac{1}{\rho(P, T)} \frac{d \log \rho(P, T)}{dT}$ tende a apresentar um comportamento decrescente e sistemático.

Determinada T_{MI} nas medidas de $\rho(P, T)$, o passo seguinte consiste em obter os respectivos valores de P . Observe que como P varia em função de T é necessário relacionar T_{MI} com P de maneira correta. Para isso, determina-se o valor de P aplicada exatamente em T_{MI} ou vice-versa. No Capítulo 2, os procedimentos utilizados para efetuar essa determinação foram extensamente

Figura 3.3: Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T ilustrado é de 170 a 210 K.

discutidos. Para todas as amostras, os três métodos propostos foram feitos e os resultados obtidos comparados, de maneira que nenhum tipo de erro sistemático fosse propagado.

A Tabela 3.1 relaciona a medida de $\rho(P, T)$ com a respectiva T_{MI} , a P aplicada exatamente nessa T_{MI} e a P máxima obtida na T_{amb} , para a série de medidas da amostra $NdNiO_3$. A temperatura é dada em kelvin e a pressão em kbar. A temperatura ambiente foi considerada como sendo 300 K em todas as estimativas. Pela Tabela 3.1 observa-se que T_{MI} decresce cerca de 18 K no intervalo de P obtido na referida série de medidas. A maior magnitude de P aplicada foi de 7.0 kbar na T_{amb} , correspondendo a $P \sim 4.2$ kbar na respectiva T_{MI} . Como descrito no capítulo anterior, o decréscimo de P como função de T é devido a uma característica intrínseca do tipo de célula de pressão utilizada. A simples comparação entre os valores de P ilustra como o método adotado para a determinação de P , exatamente na referida T_{MI} , é eficiente e resulta em dados confiáveis.

Medida	T_{MI} (K)	$P(T_{MI})$ (kbar)	$P(T_{amb})$ (kbar)
P_{atm}	197	—	$1.00 \cdot 10^{-3}$
P_{10}	195	0.20	2.36
P_{11}	192	1.20	3.86
P_{12}	192	0.80	2.91
P_{13}	189	1.50	3.74
P_{14}	187	2.19	4.63
P_{15}	181	3.31	5.75
P_{16}	179	4.20	7.00

Tabela 3.1: Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na T_{amb} (300 K) da série com a amostra $NdNiO_3$.

Um diagrama de fases de T_{MI} e T_{MI} normalizada, ou seja, a razão entre as temperaturas de transição de fase metal-isolante na n -ésima P aplicada e na P_{atm} $\left(\frac{T_{MI}(P_n)}{T_{MI}(P_{atm})}\right)$, como função de P foi confeccionado a partir dos resultados apresentados na Tabela 3.1. A incerteza de P , σ_P , foi considerada como sendo igual a 0.25 kbar, de acordo com o reportado por Thompson [23]. Essa incerteza foi transferida para a variável T_{MI} e o valor de σ_T obtido é igual a ~ 2.14 K. O diagrama de fases apresenta os resultados obtidos para a amostra $NdNiO_3$, como ilustra a Figura 3.4. No diagrama de fases observa-se que o comportamento de T_{MI} versus P é essencialmente linear e decrescente. O coeficiente angular da reta representa $\frac{dT_{MI}}{dP}$, entendido como a razão na qual T_{MI} decresce com o aumento de P . No presente caso, $\frac{dT_{MI}}{dP}$ assume o valor de ~ -4.3 K/kbar para amostra de $NdNiO_3$. Esse valor está em excelente concordância com o reportado por Obradors *et al.* [19] no mesmo material, onde $\frac{dT_{MI}}{dP} \sim -4.2$ K/kbar. Ainda acerca do diagrama de fases, o comportamento de T_{MI} normalizada versus P é linear, como esperado. Assim, a determinação de T_{MI} versus P resulta na construção de uma fronteira que divide o diagrama de fases em duas regiões. Essas regiões correspondem aos espaços (T, P) onde o material apresenta comportamento isolante ou metálico. Os resultados obtidos para a amostra $Nd_{0.9}Eu_{0.1}NiO_3$ são apresentados e discutidos na seção seguinte.

Figura 3.4: T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.

3.2 Amostra $Nd_{0.9}Eu_{0.1}NiO_3$

A amostra $Nd_{0.9}Eu_{0.1}NiO_3$ foi caracterizada via medidas de $\rho(P, T)$ e os resultados correspondentes às medidas na pressão atmosférica P_{atm} são apresentados na Figura 3.5. Nessa figura a curva vermelha corresponde à medida de resfriamento (da T_{amb} à T_{N_2L}) e a preta à medida de aquecimento (da T_{N_2L} à T_{amb}). A transição de fase MI ocorre próximo de 225 K, sendo que o valor exato de T_{MI} é determinado com maior precisão a seguir. Esse aumento de T_{MI} com a substituição parcial de Nd por Eu era esperado, uma vez que o raio iônico menor do Eu^{3+} (~ 1.066 Å) [11] quando comparado ao do Nd^{3+} (~ 1.109 Å) [11] pode ser entendido como um efeito de pressão no material, alterando a temperatura T_{MI} para valores maiores.

Figura 3.5: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Para a referida amostra, a histerese térmica ocorre em um intervalo $\Delta T \sim 44$ K entre as curvas de aquecimento e resfriamento, na P_{atm} . Novamente, a presença de histerese térmica indica que a transição de fase MI preserva seu caráter de primeira ordem. Na Figura 3.5 também é possível notar que o valor de $\rho(T)$ cresce aproximadamente três ordens de grandeza na região de T próxima de T_{MI} .

A caracterização via medidas de $\rho(P, T)$ foi realizada sob diversas magnitudes de P e a medida de $\rho(P, T)$ na maior P aplicada ($P \sim 3.75$ kbar na T_{amb}) apresenta a ocorrência de uma histerese térmica $\Delta T \sim 41$ K. A Figura 3.6 ilustra as curvas de $\rho(P, T)$ na P_{atm} e na máxima P obtida.

Figura 3.6: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(P, T)$ na P_{atm} e na máxima P aplicada, representadas pelas curvas pretas e vermelhas, respectivamente. O intervalo de T é de 100 a 250 K. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Na Figura 3.6 é possível observar que ambas as medidas de $\rho(P, T)$ apresentam histerese térmica em intervalos ΔT similares (~ 44 na P_{atm} e ~ 41 na P_{max}). Isso indica que o parâmetro termodinâmico P parece não afetar a natureza da transição de fase nem a janela térmica onde as fases metálica e isolante coexistem. Portanto, a transição de fase é mantida como sendo de primeira ordem para essa amostra. A diferença entre as magnitudes de ρ provavelmente tem origem na determinação experimental das mesmas. O fato da magnitude de ρ ser ligeiramente superior na medida sob pressão deve estar associado à resistência elétrica de contato da amostra. Em diversas séries de medidas esse comportamento foi observado, indicando que a presença do líquido pressurizante por longos intervalos de tempo em contato com a amostra resulta em uma

degradação dos contatos elétricos. O resultado desse processo é um aumento sistemático da resistência elétrica do material, como pode ser visto nas curvas da Figura 3.6. Algumas das medidas de $\rho(P, T)$ realizadas são ilustradas na Figura 3.7.

Figura 3.7: Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os valores das pressões P_n aplicadas ao sistema podem ser encontrados na Tabela 3.2, na página seguinte. O intervalo de T mostrado é de 125 a 250 K, as setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Similarmente ao observado para a amostra $NdNiO_3$, verifica-se a partir da Figura 3.7 a ocorrência de um decréscimo sistemático de T_{MI} com o acréscimo de P . No caso da amostra $Nd_{0.9}Eu_{0.1}NiO_3$ é possível observar tal decréscimo de $T_{MI}(P)$ tanto nas medidas de aquecimento quanto nas de resfriamento. Apesar disso, as curvas e estimativas foram realizadas utilizando-se as medidas de aquecimento, mantendo o procedimento adotado anteriormente. Portanto, a T_{MI} foi obtida em cada medida de $\rho(P, T)$, restringindo o intervalo de $195 \leq T \leq 230$ K. A Figura 3.8 ilustra o negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T da referida amostra e nota-se que a magnitude de $\frac{1}{\rho(P, T)} \frac{d \log \rho(P, T)}{dT}$ decresce com o aumento da P aplicada no sistema.

Figura 3.8: Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T ilustrado é de 195 a 230 K.

Os valores de T_{MI} e da P aplicada nas medidas de $\rho(P, T)$ foram obtidos como descrito anteriormente. A Tabela 3.2 ilustra a medida de $\rho(P, T)$, a respectiva T_{MI} obtida, a P aplicada exatamente nessa T_{MI} e a P obtida na T_{amb} , para a série de medidas da amostra $Nd_{0.9}Eu_{0.1}NiO_3$.

Medida	T_{MI} (K)	$P(T_{MI})$ (kbar)	$P(T_{amb})$ (kbar)
P_{atm}	219	—	$1.00 \cdot 10^{-3}$
P_3	217	0.23	1.01
P_4	217	0.45	1.28
P_5	215	0.58	1.62
P_6	213	1.15	2.10
P_7	211	1.48	2.36
P_8	208	2.39	3.42
P_9	210	1.86	2.94
P_{10}	205	3.12	4.47
P_{11}	206	2.72	3.75

Tabela 3.2: Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na T_{amb} (300 K) da série com a amostra $Nd_{0.9}Eu_{0.1}NiO_3$.

A partir da Tabela 3.2 observa-se que T_{MI} variou de 219 a 205 K, ou seja, um intervalo de 14 K, nesta série de medidas. O maior valor de P aplicada ao sistema foi de 3.75 kbar na T_{amb} e de 2.72 kbar na respectiva T_{MI} . Observa-se ainda que valores elevados de P não foram atingidos, indicando a ocorrência de vazamento do líquido pressurizante. Mesmo assim, os resultados apresentados na Tabela 3.2 são de interesse e o diagrama de fases de T_{MI} e T_{MI} normalizada como função de P foi elaborado, como mostra a Figura 3.9.

Figura 3.9: T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.

O comportamento de T_{MI} versus P é similar ao obtido para a amostra $NdNiO_3$ e o coeficiente angular da reta, ou seja, $\frac{dT_{MI}}{dP}$ é ~ -4.4 K/kbar para amostra $Nd_{0.9}Eu_{0.1}NiO_3$. Este valor de $\frac{dT_{MI}}{dP}$ é ligeiramente superior (0.1 K/kbar) ao observado para a amostra $NdNiO_3$. Por outro lado, os resultados mostrados na Figura 3.9 permitiram a confecção de um diagrama de fases do tipo MI para este material. Na seção seguinte, os resultados obtidos para a amostra $Nd_{0.85}Eu_{0.15}NiO_3$ são apresentados e discutidos.

3.3 Amostra $Nd_{0.85}Eu_{0.15}NiO_3$

As medidas de $\rho(T)$ realizadas na pressão atmosférica P_{atm} com a amostra $Nd_{0.85}Eu_{0.15}NiO_3$ são apresentadas na Figura 3.10. As curvas vermelha e preta correspondem às medidas de resfriamento (da T_{amb} à T_{N_2L}) e de aquecimento (da T_{N_2L} à T_{amb}), respectivamente. A transição de fase *MI* ocorre nas vizinhanças de 225 K para essa composição, ou seja, T ligeiramente superior quando comparada com a do composto com $x = 0.10$. Entretanto, não é correto concluir que ambos os compostos possuem a mesma temperatura de transição de fase *MI* antes de realizar o procedimento apropriado para determinação de T_{MI} , como estabelecido na seção 3.1. Além disso, os resultados da Tabela 1.1 (Veja na seção 1.3.3) indicam que esta afirmação não é verdadeira para nenhuma das concentrações de x produzidas.

Figura 3.10: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Como observado nos compostos com $x = 0$ e 0.10 , a magnitude de $\rho(T)$ variou aproximadamente 4 ordens de grandeza ao longo de todo o intervalo de $\rho(T)$ medido. A caracterização via medidas de $\rho(P, T)$ é realizada sob diversas magnitudes de P e a última medida de $\rho(P, T)$, ou seja, na mais alta P aplicada na célula de pressão ($P \sim 5.28$ kbar na T_{amb}), também apresentou a

ocorrência de histerese térmica. Entretanto, na curva de $\rho(P, T)$ na P_{max} o intervalo de histerese térmica ΔT é diferente do observado na P_{atm} , sendo ~ 42 e 28 K, respectivamente. Isto resulta em uma diferença entre as duas situações de cerca de 14 K. A Figura 3.11 ilustra as curvas de $\rho(P, T)$ na P_{atm} e P_{max} aplicada.

Figura 3.11: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(P, T)$ na P_{atm} e na máxima P aplicada, representadas pelas curvas pretas e vermelhas, respectivamente. O intervalo de T ilustrado é de 77 a 275 K, as setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Apesar das características observadas na Figura 3.11, as medidas de $\rho(P, T)$ indicam que a transição de fase ainda pode ser considerada como de primeira ordem. As medidas de $\rho(P, T)$ realizadas sob diferentes magnitudes de P são ilustradas na Figura 3.12, na qual é possível observar o decréscimo de T_{MI} com o acréscimo de P . Uma vez mais, tal decréscimo em T_{MI} ocorre tanto nas medidas de aquecimento como nas de resfriamento. Apesar disso, as curvas e estimativas foram realizadas a partir das medidas de aquecimento, mantendo o padrão de análise adotado.

Figura 3.12: Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os valores de P_n aplicadas ao sistema podem ser encontrados na Tabela 3.3, mostrada na página seguinte. O intervalo de T mostrado é de 125 a 250 K. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

A T_{MI} foi obtida em cada medida de $\rho(P, T)$ realizada, com o intervalo de T restrito a $180 \leq T \leq 250$ K. A Figura 3.13 mostra o negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T da referida amostra. Ainda acerca da Figura 3.13 observa-se que à medida que P é aplicada, a magnitude de $\frac{1}{\rho(P, T)} \frac{d \log \rho(P, T)}{dT}$ cresce de maneira tímida, sendo quase constante. Esse comportamento é diferente do visto nas amostras com $x = 0$ e 0.10 , onde um decréscimo sistemático na magnitude de $\frac{1}{\rho(P, T)} \frac{d \log \rho(P, T)}{dT}$ foi observado.

A determinação de T_{MI} e da respectiva P foi realizada da maneira descrita na seção 3.1. A Tabela 3.3 relaciona a medida de $\rho(P, T)$ com a respectiva T_{MI} obtida, a P aplicada exatamente nessa T_{MI} e a máxima P obtida na T_{amb} .

Figura 3.13: Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T ilustrado é de 200 a 240 K.

Medida	T_{MI} (K)	$P(T_{MI})$ (kbar)	$P(T_{amb})$ (kbar)
P_{atm}	229	—	$1.00 \cdot 10^{-3}$
P_3	229	0.11	1.06
P_4	227	0.43	1.22
P_5	222	1.66	2.30
P_6	217	2.68	3.72
P_7	214	3.26	3.87
P_8	221	1.87	2.66
P_9	214	3.33	4.47
P_{10}	215	3.38	4.17
P_{11}	211	4.13	5.28

Tabela 3.3: Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na T_{amb} (300 K) da série com a amostra $Nd_{0.85}Eu_{0.15}NiO_3$.

Para a série de medidas de $\rho(P, T)$ realizada com a amostra $Nd_{0.85}Eu_{0.15}NiO_3$, a máxima P obtida foi de ~ 5.28 kbar na T_{amb} , ou seja, $P \sim 4.13$ kbar na $T_{MI} = 211$ K. O diagrama de fases de T_{MI} e T_{MI} normalizada versus P foi confeccionado a partir dos dados apresentados na Tabela 3.3. Esse diagrama de fases é ilustrado pela Figura 3.14.

Figura 3.14: T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.

Como observado para as demais amostras, a dependência de T_{MI} versus P é linear, como ilustrado pela Figura 3.14. O coeficiente angular da reta do diagrama $T_{MI}(P)$, ou seja $\frac{dT_{MI}}{dP}$, possui valor de $\sim -4,44$ K/kbar para amostra de $Nd_{0.85}Eu_{0.15}NiO_3$. Tal valor de $\frac{dT_{MI}}{dP}$ é essencialmente o mesmo da amostra $Nd_{0.9}Eu_{0.1}NiO_3$ indicando que nesta região de substituição, compreendida entre 0.1 e ligeiramente inferior ao limite de percolação em 3 dimensões (~ 0.165), o sistema responde à aplicação de pressão de forma similar. Na seção seguinte os resultados obtidos para a amostra $Nd_{0.75}Eu_{0.25}NiO_3$ são apresentados e discutidos.

3.4 Amostra $Nd_{0.75}Eu_{0.25}NiO_3$

As medidas de $\rho(T)$ na pressão atmosférica P_{atm} realizadas com a amostra $Nd_{0.75}Eu_{0.25}NiO_3$ são mostradas na Figura 3.15. A curva vermelha corresponde à medida de resfriamento (da T_{amb} à T_{N_2L}) e a preta a de aquecimento (da T_{N_2L} à T_{amb}). A transição de fase MI ocorre nas vizinhanças de 250 K. Assim como para as demais amostras, T_{MI} é determinada com maior precisão na sequência dessa seção. Ainda acerca da Figura 3.15 é possível observar a ocorrência de uma histerese térmica em um pequeno intervalo $\Delta T \sim 7$ K. A transição de fase MI , baseado no critério de ocorrência de histerese térmica, ainda pode ser caracterizada como de primeira ordem. Além disso, nota-se que o valor de $\rho(T)$ variou somente duas ordens de grandeza na região da transição de fase MI , revelando que a alteração na magnitude de ρ é muito menos robusta através da transição.

Figura 3.15: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

A medida de $\rho(P, T)$ na máxima P aplicada ($P \sim 4.16$ kbar na T_{amb}) ainda apresenta a ocorrência de uma histerese térmica. O intervalo em que essa histerese ocorre é $\Delta T \sim 13$ K, sendo da mesma ordem de grandeza que na medida à P_{atm} ($\Delta T \sim 8$ K). A diferença entre ambos é de apenas 5 K. A Figura 3.16 ilustra as curvas das medidas realizadas na P_{atm} e na mais alta P aplicada.

Figura 3.16: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(P, T)$ na P_{atm} e na máxima P aplicada, representadas pelas curvas pretas e vermelhas, respectivamente. O intervalo de T ilustrado é de 175 a 225 K, as setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Algumas das medidas de resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$, sob diversas magnitudes de P , da amostra $Nd_{0.75}Eu_{0.25}NiO_3$ são mostrados na Figura 3.17.

Figura 3.17: Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os valores das pressões P_n aplicadas ao sistema podem ser encontrados na Tabela 3.4, a seguir. O intervalo de T mostrado é de 175 a 275 K. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Apesar da T_{MI} também variar sob aplicação de P nas medidas de resfriamento, a determinação de T_{MI} como função de P foi realizada a partir das medidas de aquecimento, seguindo o padrão estabelecido descrito na seção 3.1. A restrição do intervalo de T foi de $220 \leq T \leq 270$ K. A Figura 3.18 ilustra o negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T para a referida amostra. Para a amostra $Nd_{0.75}Eu_{0.25}NiO_3$, o comportamento do negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T é decrescente, assim como fora observado para as amostras com concentrações de Eu de $x = 0$ e 0.10 . Os valores de P foram calculados para cada medida de $\rho(P, T)$ na T_{amb} e na T_{MI} , como mostrados na Tabela 3.4 juntamente com a T_{MI} obtida. A temperatura é dada em kelvin e a pressão em kbar.

Figura 3.18: Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T ilustrado é de 220 a 270 K.

Medida	$T_{MI}(K)$	$P(T_{MI})(kbar)$	$P(T_{amb})(kbar)$
P_{atm}	259	—	$1.00 \cdot 10^{-3}$
P_2	259	0.14	0.63
P_3	257	0.53	0.69
P_4	254	1.02	1.46
P_5	249	1.64	2.16
P_6	247	2.05	2.66
P_7	242	3.16	3.48
P_8	238	4.03	4.16

Tabela 3.4: Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na T_{amb} (300 K) da série com a amostra $Nd_{0.75}Eu_{0.25}NiO_3$.

Os dados da Tabela 3.4 indicam que, uma vez mais, não foi possível atingir altos valores de P . O maior valor de P aplicado foi de 4.16 kbar na T_{amb} e de 4.03 kbar na respectiva T_{MI} . Provavelmente, isto ocorreu devido ao vazamento do líquido pressurizante. Contudo, a dependência de T_{MI} como função de P novamente apresenta comportamento linear. Acerca dos resultados apresentados na Tabela 3.4, o diagrama de fases de T_{MI} e T_{MI} normalizada como função de P é ilustrado na Figura 3.19.

Figura 3.19: T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.

Como observado para as demais amostras, o comportamento de T_{MI} versus P é linear e o coeficiente angular da reta $\frac{dT_{MI}}{dP}$ apresenta valor de - 5.46 K/kbar. A dependência de T_{MI} normalizada como função de P apresenta essencialmente o comportamento linear já observado. Dois pontos de interesse acerca dos resultados obtidos na amostra $Nd_{0.75}Eu_{0.25}NiO_3$ merecem destaque. Primeiramente, é importante mencionar que a concentração de $x = 0.25$ é superior àquela esperada para o limite de percolação em 3 dimensões, que é de 0.165. Isso indica que regiões do material em que o Nd foi substituído por Eu certamente constituem um caminho

percolativo no material. Assumindo, de forma trivial conceitos de percolação e o fato de que as regiões ricas em Eu do material são isolantes, o cenário para esta composição deve ser diferente daqueles das amostras com $x = 0, 0.1$ e 0.15 . A presença de regiões mais isolantes pode ser inferida através da magnitude da resistividade elétrica ρ ao redor de 300 K, que aumenta com o acréscimo de x . Uma discussão mais detalhada acerca desse ponto é descrita na seção 3.7. O diagrama de fases de T_{MI} normalizada como função de P apresenta essencialmente o comportamento linear já observado. Na seção seguinte os resultados obtidos para a amostra $Nd_{0.7}Eu_{0.3}NiO_3$ são apresentados e discutidos.

3.5 Amostra $Nd_{0.7}Eu_{0.3}NiO_3$

As medidas de $\rho(T)$ na pressão atmosférica P_{atm} são mostradas na Figura 3.20. A curva vermelha corresponde à medida de resfriamento (da T_{amb} à T_{N_2L}) e a preta à de aquecimento (da T_{N_2L} à T_{amb}). A transição de fase MI ocorre nas vizinhanças de 270 K e o valor exato é determinado com maior precisão na sequência desse texto. Para a amostra $Nd_{0.7}Eu_{0.3}NiO_3$, a histerese térmica foi observada em um intervalo ΔT nunca superior a 6 K entre as curvas de aquecimento e resfriamento.

Figura 3.20: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Mesmo assim, a transição de fase MI ainda pode ser caracterizada como de primeira ordem, uma vez que há a ocorrência de histerese térmica. É possível notar que a magnitude de $\rho(T)$ varia quatro ordens de grandeza ao longo dos processos de aquecimento e resfriamento. Entretanto, na região da transição de fase MI , a magnitude de $\rho(T)$ varia apenas duas ordens de grandeza, indicando que a transição de fase aparentemente perde seu caráter de primeira ordem a medida que a concentração de Eu é aumentada.

A medida de $\rho(P, T)$ na mais alta P aplicada ao sistema, apresenta a ocorrência de histerese térmica, sendo que, $\Delta T \sim 9$ K, enquanto que na P_{atm} ΔT assume o valor de 6 K. A Figura 3.21 ilustra as curvas das medidas realizadas na P_{atm} e na máxima P obtida.

Figura 3.21: Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$ na P_{atm} e na máxima P aplicada, representadas pelas curvas pretas e vermelhas, respectivamente. As setas indicam os processo de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo térmico em que a histerese ocorre.

Apesar da magnitude de ΔT não ser alta, observa-se que na presença de P o valor de ΔT experimentou um aumento de 50%. A caracterização via medidas de $\rho(P, T)$ é realizada sob diferentes magnitudes de P e alguns dos resultados obtidos na série de medidas de $\rho(P, T)$ são mostrados na Figura 3.22.

Figura 3.22: Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$. Os valores de pressões P_n aplicadas ao sistema podem ser encontrados na Tabela 3.5, a seguir. O intervalo de T mostrado é de 220 a 290 K. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento.

Assim como as demais amostras estudadas, observa-se o decréscimo de T_{MI} quando a amostra é submetida a variações de P , inclusive nas medidas de resfriamento. Nesta série foi possível realizar dezoito medidas de $\rho(P, T)$, variando P de forma crescente e quase contínua. Por isso, a Figura 3.22 contém somente a medida de resfriamento na P_{atm} e todas as medidas de aquecimento nas diversas P aplicadas. A T_{MI} foi obtida a partir das medidas de aquecimento de $\rho(P, T)$ com restrição do intervalo de T igual a $200 \leq T \leq 295$ K. A Figura 3.23 ilustra o negativo da derivada de $\log\rho(P, T)$ como função de T para a referida amostra.

Figura 3.23: Negativo da derivada de $\log\rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P .

As curvas de $-\frac{1}{\rho(P,T)}\frac{d\log\rho(P,T)}{dT}$ como função de T mostradas na Figura 3.23 ilustram um comportamento decrescente dessa grandeza. A magnitude de $-\frac{1}{\rho(P,T)}\frac{d\log\rho(P,T)}{dT}$ quando P é introduzida no sistema variou de 26 K^{-1} para cerca de 6 K^{-1} . Os valores de P aplicados em cada medida de $\rho(P,T)$ foram calculados e são ilustrados na Tabela 3.5, juntamente com as respectivas T_{MI} , P aplicada na T_{MI} e a P máxima obtida na T_{amb} . A temperatura é dada em kelvin e a pressão em kbar.

Medida	T_{MI} (K)	$P(T_{MI})$ (kbar)	$P(T_{amb})$ (kbar)
P_{atm}	274	—	$1.00\cdot 10^{-3}$
P_3	275	0.07	0.39
P_4	273	0.25	0.60
P_5	273	0.39	0.63
P_6	272	0.77	1.01
P_7	269	1.29	1.66
P_8	265	1.89	1.61
P_9	262	2.13	2.64
P_{10}	259	2.91	3.43
P_{11}	252	3.79	4.49
P_{12}	249	4.31	5.02
P_{13}	245	4.85	5.64
P_{14}	243	5.34	6.16
P_{15}	243	5.32	6.19

Tabela 3.5: Medidas de $\rho(P,T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na T_{amb} (300 K) da série com a amostra $Nd_{0.7}Eu_{0.3}NiO_3$.

Pela Tabela 3.5 pode-se observar que nesta série de medidas de $\rho(P,T)$, a P máxima atingida foi de 6.19 kbar na T_{amb} e 5.32 kbar para $T_{MI} \sim 243\text{ K}$. Além disso, os resultados apresentados são ilustrados na forma de um diagrama de fases da temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} como função de P como mostra a Figura 3.24.

Figura 3.24: T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.

Como esperado, a dependência de T_{MI} versus P é linear e o coeficiente angular da reta $\frac{dT_{MI}}{dP}$ é igual a -6.10 K/kbar para amostra de $Nd_{0.7}Eu_{0.3}NiO_3$. O diagrama de fases de T_{MI} normalizada como função de P ilustra resultados análogos. Na próxima seção, os dados obtidos para a amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$ são apresentados e discutidos.

3.6 Amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$

A amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$ foi caracterizada via medidas de $\rho(P, T)$. Esta composição corresponde à maior substituição de Nd por Eu estudada, e resultou em propriedades de transporte distintas das demais amostras. A primeira característica peculiar é que esta amostra não apresenta, dentro da resolução experimental, histerese térmica nas medidas de $\rho(P, T)$ à pressão atmosférica. Entretanto, sob uma dada magnitude de P aplicada ao sistema ocorre uma pequena histerese térmica, resultando em $\Delta T \sim 7$ K. As Figuras 3.25 e 3.26 ilustram a primeira e a última medida de $\rho(T)$ realizadas sob pressão atmosférica e na máxima P aplicada, respectivamente.

Figura 3.25: Resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ na P_{atm} . As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento.

Figura 3.26: Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$ da amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$ na medida na maior magnitude de P aplicada. As setas indicam os processos de aquecimento e resfriamento, e ΔT o intervalo em que a histerese térmica ocorre.

Em ambas as figuras, as curvas vermelhas correspondem à medida de resfriamento (da T_{amb} à T_{N_2L}) e a preta à medida de aquecimento (da T_{N_2L} à T_{amb}). Na Figura 3.25, observa-se que a transição de fase MI ocorre ao redor de 290 K na P_{atm} . Nesse caso, como não há a presença da histerese térmica, a transição de fase MI é caracterizada como sendo de segunda ordem. Além disso, nota-se que o valor de $\rho(T)$ variou apenas uma ordem de grandeza na região de transição de fase MI . Por outro lado, as curvas da Figura 3.26 indicam que o comportamento de $\rho(P, T)$ é distinto do observado anteriormente, devido à aplicação de P . Nesse caso, a transição de fase MI ocorre ao redor de 240 K e há a presença de uma pequena histerese térmica entre as curvas de resfriamento e aquecimento, com $\Delta T \sim 7$ K. Esse comportamento sugere que a aplicação de P induz a transição de fase MI a ser novamente de primeira ordem, apesar da dopagem com Eu . Outra observação interessante acerca dessa curva é que na região da transição de fase MI , $\rho(P, T)$ variou duas ordens de grandeza, diferentemente de $\rho(T)$ na P_{atm} . Os resultados obtidos na série de medidas de $\rho(P, T)$ com a amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$ são mostrados na Figura 3.27.

Figura 3.27: Resistividade elétrica sob pressão e como função da temperatura $\rho(P, T)$ de algumas medidas de aquecimento realizadas sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T mostrado é de 77 a 325 K.

Assim como descrito nas seções anteriores, a aplicação de diferentes magnitudes de P proporciona um decréscimo acentuado do valor de T_{MI} . Diferentemente do observado anteriormente, no caso da amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$, a aplicação de P induz a ocorrência da histerese térmica, alterando a T_{MI} nas medidas de aquecimento e resfriamento. Ainda assim, no que concerne à determinação de T_{MI} e de P somente as medidas de aquecimento são utilizadas, de maneira a manter o procedimento estabelecido anteriormente. Os valores da temperatura de T_{MI} foram obtidos para cada medida de $\rho(P, T)$, restringindo o intervalo de T para $200 \leq T \leq 325$ K. A Figura 3.28 ilustra o negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T . As curvas de $-\frac{1}{\rho(P, T)} \frac{d \log \rho(P, T)}{dT}$ como função de T mostradas na Figura 3.23 indicam um comportamento ligeiramente decrescente e posteriormente, crescente para essa grandeza. A partir dessas curvas, T_{MI} foi determinada para cada medida de $\rho(P, T)$ e os respectivos valores de P obtidos.

A Tabela 3.6 relaciona a medida de $\rho(P, T)$ com a respectiva T_{MI} obtida, a pressão aplicada exatamente nessa T_{MI} e a pressão máxima obtida na T_{amb} , para a série de medidas feita com a amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$. A temperatura é dada em kelvin e a pressão em kbar. A temperatura ambiente foi considerada como sendo 300 K.

Figura 3.28: Negativo da derivada de $\log \rho(P, T)$ como função de T sob diferentes magnitudes de P . O intervalo de T ilustrado é de 200 a 325 K

Medida	T_{MI} (K)	$P(T_{MI})$ (kbar)	$P(T_{amb})$ (kbar)
P_{atm}	297	—	$1.00 \cdot 10^{-3}$
P_4	293	0.39	0.46
P_5	291	0.44	0.54
P_6	289	1.29	1.44
P_7	286	1.80	1.99
P_8	282	2.15	2.37
P_9	277	2.96	3.24
P_{10}	275	3.31	3.65
P_{11}	272	3.68	4.03
P_{12}	265	4.83	5.31
P_{13}	258	6.38	7.09
P_{14}	248	7.82	8.68
P_{15}	242	8.37	9.06
P_{16}	242	8.31	9.15

Tabela 3.6: Medidas de $\rho(P, T)$, da respectiva T_{MI} obtida, da P aplicada nessa T_{MI} e da P na T_{amb} (300 K) da série com a amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$.

Nessa série de medidas, o valor mais alto de P atingido foi de 9.15 kbar. Esse valor está próximo do limite que a célula de pressão opera ~ 11 kbar. Na mesma medida, o valor obtido de T_{MI} foi ~ 242 K para uma $P \sim 8.31$ kbar. Isto indica que o procedimento de montagem, calibração dos sensores e a sistemática empregada na realização das medidas de $\rho(P, T)$ foram feitos de maneira correta, já que uma P muito próxima da P máxima que a célula de pressão suporta foi atingida. Ainda acerca dos dados descritos na Tabela 3.6, o diagrama de fases de T_{MI} e T_{MI} normalizada versus P foi elaborado como é mostrado na Figura 3.29.

Figura 3.29: T_{MI} (eixo esquerdo) e T_{MI} normalizada (eixo direito) como função de P . Os símbolos em azul correspondem à $T_{MI}(P)$ e os em preto à T_{MI} normalizada versus P : os polinômios de ajuste são representados pelas retas preta e vermelha, respectivamente. Os erros correspondentes, à cada parâmetro, estão entre parênteses e foram calculados pelo programa Origin.

A dependência de T_{MI} versus P é bem descrita por uma reta, como mostra a Figura 3.29. O coeficiente angular da reta $\frac{dT_{MI}}{dP}$ possui valor de -6.32 K/kbar para amostra de $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$. O diagrama de fases de T_{MI} normalizada como função de P apresenta comportamento linear, assim como todos os diagramas apresentados nesse capítulo. Na seção seguinte a correlação entre os resultados obtidos para os compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; são apresentados e discutidos.

3.7 Discussão Preliminar dos Resultados

Após a análise dos resultados experimentais de $\rho(P, T)$ algumas considerações podem ser feitas. A primeira delas concerne à relação entre a temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} e a pressão P . Essas determinações foram aplicadas para toda a série de compostos $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $x = 0, 0.10, 0.15, 0.25, 0.30$ e 0.35 . No sentido de avançar na direção de uma discussão preliminar desses dados, a Figura 3.30 mostra a dependência de $-\frac{dT_{MI}}{dP}$ como função da concentração do elemento químico Eu na série.

Figura 3.30: Dependência de $-\frac{dT_{MI}}{dP}$ como função da concentração x do elemento químico Eu .

A primeira observação a ser feita dos dados da Figura 3.30 é que existe aparentemente dois regimes de dependência de $\frac{dT_{MI}}{dP}$ versus x : o primeiro deles para baixas concentrações de x (até $x = 0.15$) e o segundo, para concentrações maiores. Acerca do primeiro deles parece importante invocar o chamado limite de percolação em 3 dimensões [85]. Este limite corresponde ao valor de concentração x no qual haveria coalescência dos sítios em que o Nd é substituído por Eu . Em outras palavras, o limite de percolação corresponde ao valor de x em que o primeiro caminho ininterrupto de sítios com o elemento Eu seria formado através do material. Para uma rede cúbica simples tridimensional este valor corresponde a $x = 0.165$, ou seja, ligeiramente superior

ao da amostra com $x = 0.15$. Isto quer dizer que as amostras com baixas concentrações de Eu ($x \leq 0.165$) pertenceriam ao chamado limite de diluição onde, de maneira geral, a substituição parcial de Nd por Eu atua no sentido de alterar as propriedades do material de maneira suave, principalmente devido ao fato de que as propriedades investigadas aqui são as de transporte eletrônico.

Nesse sentido, observa-se claramente que, para $x \leq 0.15$, a dependência de $\frac{dT_{MI}}{dP}$ versus x foi muito pouco alterada, uma vez que $\frac{dT_{MI}}{dP}$ assume valores de - 4.29, - 4.42 e -4.44 K/kbar para as amostras com $x = 0, 0.10$ e 0.15 , respectivamente. Isso indica que neste intervalo de substituição as propriedades gerais da série $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; incluindo $\frac{dT_{MI}}{dP}$, são essencialmente governadas pelas propriedades do composto $NdNiO_3$ e que a substituição de Nd por Eu encontra-se no chamado limite de diluição. Nesse limite, a temperatura de transição de fase T_{MI} aumenta suavemente com o aumento da concentração de Eu , sendo ~ 197 K para o composto com $x = 0$ e 219 K e 229 K para as amostras com $x = 0.10$ e 0.15 , respectivamente. Argumento similar pode ser observado no intervalo ΔT de temperatura nas vizinhanças de T_{MI} , onde há ocorrência de histerese térmica. Esse intervalo foi observado ser ~ 60 K para a amostra com $x = 0$ e 44 e 28 K para as amostras com $x = 0.10$ e 0.15 , respectivamente. Esses resultados indicam que a transição de fase MI está sendo alterada suavemente, mas ainda preserva características básicas de uma transição de primeira ordem. Outras propriedades físicas observadas nesta série refletem pequenas alterações associadas à diluição. São elas um aumento progressivo da magnitude da resistividade elétrica ρ em T igual a 300 K com o aumento da concentração de Eu (veja Figuras 3.1, 3.5 e 3.10) e a ocorrência de histerese térmica apreciável através da transição de fase MI . Acerca deste último, as Figuras 3.1, 3.6 e 3.11 indicam que ΔT assume valores, à pressão atmosférica, de $60, 44$ e 28 K para as amostras com $x = 0, 0.10$ e 0.15 , respectivamente. Curiosamente, o intervalo ΔT , na presença de pressão hidrostática, foi observado decrescer em relação àqueles obtidos na pressão atmosférica. Este resultado indica fortemente que aplicação de pressão hidrostática ao sistema resulta no enfraquecimento da transição de fase, direcionando esta transição na sua natureza de primeira para segunda ordem. Tal resultado vem sendo discutido na literatura durante anos e transições com caráter nestas condições são chamadas de transições fracas de primeira ordem. Entretanto, novas caracterizações físicas destes materiais devem ser realizadas para que a discussão acerca deste ponto possa ser mais conclusiva.

Por outro lado, é possível entender também que a família de compostos aqui estudada certamente apresenta uma contribuição grande no entendimento das transições de fase do tipo MI e sua possível origem. O fato de que a transição magnética da sub-rede do Ni não ocorre na mesma temperatura das transições eletrônica e estrutural descarta a possibilidade da transição de fase MI ser dirigida pelo ordenamento magnético da sub-rede do Ni .

O aumento da concentração de Eu a partir de $x = 0.15$ resultou em alterações significativas das propriedades da série de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$. Os dados mostrados na figura 3.30 revelam esta alteração uma vez que valores de $\frac{dT_{MI}}{dP}$ tão altos como $-5.46, -6.10$ e -6.32 K/kbar foram obtidos

para as amostras com $x = 0.25, 0.30$ e 0.35 , respectivamente. Portanto, a combinação dos dados de $\frac{dT_{MI}}{dP}$ no limite de diluição e concentrações superiores ao limite de percolação permite concluir que as propriedades físicas da série na presença de pressão hidrostática são alteradas significativamente a partir de concentrações maiores que ~ 0.20 . Esta observação experimental requer considerações adicionais, as quais são elaboradas a seguir.

A primeira delas concerne os valores de $\frac{dT_{MI}}{dP}$, que apresentam uma variação apreciável na faixa de concentração de Eu compreendida entre $x = 0.15$ e 0.30 . Neste intervalo de concentração de Eu , $\frac{dT_{MI}}{dP}$ foi observado variar de -4.44 K/kbar até -6.10 K/kbar. Tal variação corresponde a um aumento de $\sim 50\%$ em $\frac{dT_{MI}}{dP}$, fazendo com que estes materiais possam ser utilizados em aplicações tecnológicas como, por exemplo, na utilização da variação de $\rho(P, T)$ na confecção de sensores de pressão. Isto é particularmente interessante uma vez que a resistividade elétrica do sistema $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$, por exemplo, apresenta uma maior variação de $\rho(P, T)$ através da transição de fase MI quando o sistema é submetido a uma alta pressão hidrostática, como visto nas Figuras 3.25, 3.26 e 3.27. Ainda mais, a transição ocorre nas vizinhanças de 300 K, ou seja, da temperatura ambiente.

Além das mudanças descritas acima, nota-se também que o aumento da concentração de Eu na matriz de $NdNiO_3$ resulta em outras alterações físicas nestes materiais. Uma delas é o intervalo de temperatura ΔT em que histerese térmica é observada através da transição MI . Como mencionado, esse intervalo, à pressão atmosférica, foi observado ser da ordem de ~ 45 K nas amostras com $x = 0.10$ e 0.15 . Entretanto, nas amostras com $x = 0.25, 0.30$ e 0.35 , os valores de ΔT foram $\sim 8, 6$ e 0 K, respectivamente. Sob o ponto de vista de transições de fase, isto indica que o intervalo de temperatura de coexistência das fases metálica e isolante decresce apreciavelmente com o aumento da concentração de Eu , desaparecendo para a amostra com $x = 0.35$. Isto indica um enfraquecimento contínuo da transição MI , favorecendo uma transição de primeira para segunda ordem com o aumento da concentração de Eu . Esta afirmação é ainda mais precisa quando os resultados obtidos de $\rho(P, T)$ são convenientemente analisados. Para isto, é preciso retomar os resultados experimentais mostrados na Figuras 3.25, 3.26, 3.27 e 3.28. Das curvas contidas nestas figuras é possível observar que a aplicação de pressão hidrostática à amostra $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$ resulta em pelo menos duas características de interesse. A primeira delas é o re-establishimento de histerese térmica quando o sistema é submetido a pressões hidrostáticas relativamente baixas (~ 8 kbar). Este resultado indica que a transição de fase, aparentemente de segunda ordem, uma vez que não apresenta histerese térmica à P_{atm} (veja Figura 3.25), é dirigida para uma transição de fase de primeira ordem sob aplicação de pressão hidrostática, com histerese térmica ocorrendo em um intervalo de temperatura apreciável (~ 7 K), como mostra as curvas da Figura 3.26. O outro resultado de interesse concerne à variação da magnitude do salto da resistividade elétrica ρ na transição MI . Os resultados mostrados na Figuras 3.27 e 3.28, por exemplo, mostram que a aplicação de pressão hidrostática ao sistema resulta em um aumento no salto da resistividade elétrica ρ na temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} . Adicionalmente, o salto na magnitude de

$\rho(P, T)$ ocorre em um intervalo de temperatura menor, quando as amostras são submetidas a uma pressão hidrostática. Comportamento similar, mas com características menos pronunciadas, também foi observado na amostra $Nd_{0.7}Eu_{0.3}NiO_3$, como pode ser visto nas Figuras 3.20, 3.21 e 3.22. Estes comportamentos sugerem que o composto $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$ está sendo dirigido de um estado fundamental para o outro de forma brusca, característica de uma transição de fase de primeira ordem. A ocorrência deste tipo de comportamento indica que a transição de fase do tipo *MI* seja de primeira ordem, mas é fraca, uma vez que a aplicação de pressão hidrostática ou não ao sistema pode re-estabelecer o caráter da transição para segunda ordem.

Para finalizar, é interessante mencionar a importância de outras caracterizações físicas a serem realizadas nesta série de compostos, para que a discussão seja ampliada e tenha suporte físico mais rígido. Por exemplo, a discussão do caráter da transição de fase *MI* baseada apenas na ocorrência de histerese térmica é válida, mas incompleta. Certamente a realização de medidas de calor específico nestes compostos deve ser relevante para uma discussão precisa acerca da natureza desta transição. Ainda, é importante mencionar que há resultados na literatura da ocorrência de uma transição de fase de primeira ordem com a ausência de histerese na variação do parâmetro termodinâmico através da transição [86]. Ainda, neste estudo foi observado que a presença de histerese apenas é observada quando o sistema é diluído, ou seja, um resultado exatamente oposto ao observado aqui.

Capítulo 4

Conclusão

Após a montagem e calibração de uma célula de pressão e tomada de dados de $\rho(P, T)$ em uma série de amostras de $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; é possível tecer algumas conclusões preliminares acerca deste projeto, as quais são sucintamente descritas abaixo.

(i) Uma célula de pressão para medidas de transporte eletrônico (resistividade elétrica ρ) como função da temperatura T e pressão isostática P foi montada. Os sensores para a determinação precisa dos parâmetros termodinâmicos T e P foram convenientemente projetados, calibrados e, finalmente, utilizados em diversas caracterizações. O resultado líquido deste projeto de instrumentação é que a célula de pressão pode operar no intervalo de temperatura compreendido entre 77 e 350 K e sob pressões de até ~ 9.0 kbar;

(ii) A célula de pressão descrita acima foi usada para a caracterização das propriedades de transporte de amostras pertencentes a série $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$. Tendo por suporte um estudo sistemático das propriedades do $NdNiO_3$, composto relativamente bem estudado na literatura, é possível afirmar que as medidas de resistividade elétrica sob pressão $\rho(P, T)$ podem ser obtidas seguramente no que concerne às determinações precisas de T e P . Este composto, em particular, apresenta uma transição de fase do tipo metal-isolante que ocorre, na pressão atmosférica, em $T_{MI} \sim 200$ K. Acima de T_{MI} , o material pode ser considerado como tendo comportamento metálico e abaixo de T_{MI} , como de isolante. A transição em T_{MI} é acreditada ser de primeira ordem, ou seja, existe uma região de ΔT nas vizinhanças de T_{MI} em que as fases metálica e isolante coexistem. Através de um procedimento sistemático, procedimentos para a determinação de T_{MI} na presença de P foram testados e revelaram resultados precisos;

(iii) Medidas de $\rho(P, T)$ foram então realizadas com sucesso na série $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$. Estes materiais apresentam valores de T_{MI} em uma ampla faixa de temperatura, de ~ 200 até 300 K, quando encontram-se na pressão atmosférica. Os resultados de $\rho(P, T)$ indicam que, para todas as amostras estudadas, a temperatura de transição de fase metal-isolante T_{MI} é fortemente dependente da P aplicada ao sistema. Ainda, a T_{MI} foi observada decrescer monotonicamente com o aumento de P . A observação deste comportamento indica que a aplicação

de pressão hidrostática favorece a fase metálica do sistema. Por outro lado, taxas de variação $\frac{dT_{MI}}{dP}$, compreendendo valores de ~ -4.3 K/kbar para $x = 0$ até ~ -6.3 K/kbar para $x = 0.35$, foram determinadas e obedecem uma função crescente, em magnitude, com o aumento da concentração de *Eu* nas amostras estudadas, ou seja, $\frac{dT_{MI}}{dP}$ aumenta com o aumento do valor absoluto de T_{MI} ;

(iv) Os resultados de $\rho(P, T)$ também permitem inferir acerca do efeito da aplicação de pressão hidrostática nesta série de materiais. Baseado em resultados anteriores obtidos à pressão atmosférica, espera-se que o caráter da transição de fase *MI* seja alterado de primeira ordem para segunda nas amostras em que a concentração de *Eu* seja > 0.3 . Os resultados aqui obtidos corroboram esta afirmação, baseado no desaparecimento progressivo de histerese térmica (em um intervalo de temperatura ΔT) nas vizinhanças de T_{MI} com o aumento da concentração de *Eu*. Entretanto, a aplicação de pressão hidrostática no composto $Nd_{0.65}Eu_{0.35}NiO_3$ é responsável, mesmo que de forma tímida, no re-establishimento de histerese térmica através da transição de fase *MI*. Isto indica que o caráter da transição *MI* pode ser alterado não só com a substituição parcial de *Nd* por *Eu* mas também via aplicação de pressão hidrostática ao sistema.

4.1 Trabalhos Futuros

Os resultados combinados indicam que a célula de pressão pode ser utilizada na realização de medidas de $\rho(P, T)$ para outros conjuntos de amostras, com propriedades de transporte e magnéticas diferentes das estudadas aqui. É possível afirmar também que a célula está apta a efetuar outras caracterizações físicas que utilizem contatos elétricos com os materiais investigados como nas medidas de espectroscopia de impedância, medidas de condutividade térmica, poder termoelétrico, efeito Hall, magneto-transporte entre outras. O estudo indica também que o aparato montado pode ser eventualmente alterado e otimizado, no sentido de utilizar diferentes líquidos pressurizantes, sensores de pressão e de temperatura.

Acerca do sistema $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; os resultados preliminares obtidos aqui podem e devem ser convenientemente analisados, de maneira mais crítica, podendo fornecer informações precisas acerca das propriedades físicas desta série. Um bom exemplo é a utilização dos valores experimentais obtidos de $\frac{dT_{MI}}{dP}$ nas equações clássicas de Clausius-Clayperon (CC) e Ehrenfest (E). A primeira equação, CC, relaciona $\left(\frac{dT_{MI}}{dP}\right)^{-1}$ com grandezas clássicas de fenômenos críticos como a variação do calor latente ΔL e a variação volumétrica ΔV do material através de uma transição de fase de primeira ordem. Na série de compostos estudados aqui, seria importante a determinação precisa do calor latente de todas as amostras assim como suas alterações volumétricas na transição *MI*. Sendo isso feito, o próximo passo seria a utilização da equação de Clausius-Clayperon para a estimativa de $\left(\frac{dT_{MI}}{dP}\right)^{-1}$ e conseqüente discussão da natureza da transição de fase *MI* sob o ponto de vista termodinâmico. Este tipo de discussão

deveria ser aplicado às amostras com baixas concentrações de Eu ($x \leq 0.25$), onde as transições são esperadas ser de primeira ordem.

Discussão similar pode ser feita acerca da relação de Ehrenfest, que relaciona $\left(\frac{dT_{MI}}{dP}\right)^{-1}$ com a razão da variação do coeficiente de expansão volumétrico $\Delta\beta$ e a alteração da compressibilidade volumétrica Δk nas vizinhanças de uma transição de fase de segunda ordem. Os resultados experimentais obtidos na série $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$; $0 \leq x \leq 0.35$; indicam que a transição de fase *MI* experimenta uma alteração no seu caráter, de primeira para segunda ordem, em $x \sim 0.35$. Seria importante obter valores experimentais de $\Delta\beta$ e Δk para os compostos da série e utilizá-los para uma estimativa e confronto com os valores medidos de $\left(\frac{dT_{MI}}{dP}\right)^{-1}$. Medidas de calor específico e expansão térmica dos materiais discutidos nesta dissertação estão em andamento para a continuidade da discussão e completeza do projeto.

Referências Bibliográficas

- [1] P. Lacorre, J.B. Torrance, J. Pannetier, A.I. Nazzal, P.W. Wang, T.C. Huang, and R.L. Simens, *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991).
- [2] J.B. Torrance, P. Lacorre, A.I. Nazzal, E.J. Ansaldo, and C.H. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [3] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [4] V. Scagnoli, U. Staub, M. Janousch, A.M. Mulders, M. Shi, G.I. Meijer, S. Rso, *Phys. Rev. B* **72**, 155111 (2005).
- [5] J.V. Santen and G. Jonker, *Physica* (Amsterdam) **16**, 599 (1950).
- [6] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **61**, R13325 (2000).
- [7] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **142**, 247 (1999).
- [8] D. Akahoshi and Y.Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 736 (1999).
- [9] E. Verwey and P. Haaymann, *Physica* (Amsterdam) **8**, 979 (1941).
- [10] E. Verwey, P. Haaymann, and F. Romeijn, *J. Chem. Phys.* **15**, 181 (1947).
- [11] M.T. Escote, Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo (2002).

- [12] C.Piamonteze, Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (2004).
- [13] J.L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, and J.B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992).
- [14] J.A. Alonso, A. Muñoz, A. Largeau, and G. Demazeau, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S1277 (2004).
- [15] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.L. García-Muñoz, M.T. Fernández-Díaz, and M.A.G. Aranda, *Phys. Rev. B* **64**, 94102 (2001).
- [16] M. Medarde, P. Lacorre, K. Conder, F. Fauth, and A. Furrer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2397 (1998).
- [17] J.S. Zhou, J.B. Goodenough, B. Dabrowski, P.W. Klamut, and Z. Bukowski, *Phys. Rev. B* **61**, 4401 (2000).
- [18] P.C. Canfield, J.D. Thompson, S.W. Cheong, and L.W. Rupp, *Phys. Rev. B* **47**, 12357 (1993).
- [19] X. Obradors, L.M. Paulius, M.B. Maple, J.B. Torrance, A.I. Nazzal, J. Fontcuberta, and X. Granados, *Phys. Rev. B* **47**, 12353 (1993).
- [20] A. Fujimori, *Phys. Stat. Sol (b)* **223**, 47 (2001).
- [21] *High Pressure and Low-Temperature Physics*, edited by C.W. Chu and J.A. Woollam (Plenum, New York, 1978).
- [22] J.S. Schilling, *Adv. Phys.* **28**, 657 (1979).
- [23] J.D. Thompson, *Rev. of Scin. Instrum.* **55**, 231 (1984) e referências citadas.
- [24] T.F. Smith, C.W. Chu, and M.B. Maple, *Cryogenics* **9**, 53 (1969). T.F. Smith and C.W. Chu, *Phys. Rev.* **159**, 353 (1964) e referências citadas.
- [25] P.W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **47**, 321 (1911).

- [26] H. Fujiwara, H. Kadomatsu, and K. Tohma, *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 1345 (1980).
- [27] N.B. Brandt, S.V. Kuvshinnikov, N.Y. Minina, and E.P. Skipetrov, *Cryogenics* **14**, 464 (1974).
- [28] E.S. Itskevich, *Cryogenics* **4**, 365 (1964).
- [29] W.M. Becker, K. Hoo, and P.G. Winchell, *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 587 (1976).
- [30] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [31] J.B. Goodenough, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R257-326 (2003).
- [32] X.Q. Xu, J.L. Peng, Z.Y. Li, H.L. Ju, and R.L. Greene, *Phys. Rev. B* **48**, 112 (1993).
- [33] J.L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, and P. Lacorre, *Europhys. Lett.* **20**, 241 (1992).
- [34] M.T. Escote, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo (1997).
- [35] J. Pérez-Cacho, J. Blasco, J. García, M. Castro, and J. Stankiewicz, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 405 (1999).
- [36] I. Vobornik, L. Perfetti, M. Zacchigna, M. Grioni, G. Margaritondo, J. Mesot, M. Medarde, and P. Lacorre, *Phys. Rev. B* **60**, R8426 (1999).
- [37] M. Medarde, P. Lacorre, K. Conder, J. Rodríguez-Carvajal, S. Rosenkranz, F. Fauth, and A. Furrer, *Phys. B* **241-243**, 751 (1998).
- [38] M. Medarde, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).
- [39] J.A. Alonso, J.L. García-Muñoz, M.T. Fernández-Díaz, M.A.G. Aranda, M.J. Martínez-Lope, and M.T. Casais, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3871 (1999).
- [40] J.S. Zhou, J.B. Goodenough, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. B* **70**, 81102(R) (2004).

- [41] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard e P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **3**, 582 (1971).
- [42] J.K. Vassiliou, M. Hornbostel, R. Ziebarth, and F.J. Disalvo, *J. Sol. State Chem.* **81**, 208 (1989).
- [43] S. Rakchit and P.S. Gopalakrushnan, *J. Solid State. Chem.* **110**, 28 (1994).
- [44] M.T. Escote, A.M.L. da Silva, J.R. Matos, and R.F. Jardim, *J. Solid State Chem.* **151**, 298 (2000).
- [45] M.T. Escote and R.F. Jardim, *J. Magn. Magn. Mater* **226**, 249 (2001).
- [46] G. Frand, O. Bohnke, P. Lacorre, J.L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J.G. Théobald, and A. Gire, *J. Solid State Chem.* **120**, 157 (1995).
- [47] J.L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, and P. Lacorre, *Phys. Rev. B* **50**, 978 (1994).
- [48] J.L. García-Muñoz, P. Lacorre, and R. Cywinski, *Phys. Rev. B* **51**, 15197 (1995).
- [49] M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Fischer, and K. Gobrecht, *Phys. Rev. B* **52**, 9248 (1995).
- [50] X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, and J.B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 15683 (1992).
- [51] X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, L. Mañosa, and J.B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, 11666 (1993).
- [52] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, and I. Rasines, *J. Solid State Chem.* **120**, 170 (1995).
- [53] J.F. De Natale and P.H. Kobrin, *J. Mater. Res.* **10**, 2992 (1995).
- [54] G. Catalan, R.M. Bowman, and J.M.Gregg, *J. Appl. Phys.* **87**, 606 (2000).
- [55] M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Lacorre, and P. Laffez, *Phys. Rev. B* **64**, 81102 (2001).
- [56] J.B. Goodenough and J.S. Zhou, *J. Mater. Chem.* **17**, 2394 (2007).

- [57] J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, and R.M.S. Metzger, *J. Solid State Chem.* **90**, 225 (1991).
- [58] M. Medarde, A. Fontaine, J.L. García-Munñoz, J. Rodríguez-Carvajal, M. de Santis, M. Sacchi, G. Rossi, and P. Lacorre, *Phys. Rev. B* **46**, 14975 (1992).
- [59] M. Medarde, J.L. García-Munoz, S. Rosenkranz, P. Lacorre, and P. Fischer, *Physica B* **194**, 367 (1994).
- [60] J.S. Zhou, J.B. Goodenough, B. Dabrowski, P.W. Klamut, and Z. Bukowski, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 526 (2000).
- [61] W. Schnelle, R. Fischer, and E. Gmelin, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **34**, 846 (2001).
- [62] A.V. Zenkov, *Physica B* **392**, 29 (2007).
- [63] M.Imada, A.Fujimori, and Y.Tokura, *Rev.Mod.Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [64] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, and J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [65] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, and J.W. Allen, *J. Mag. Magn. Mat.* **54**, 607 (1986).
- [66] J. Zaanen and G.A. Sawatzky, *J. Solid State Chem.* **88**, 8 (1990).
- [67] J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, and R.M. Metzger, *Physica C* **182**, 351 (1991).
- [68] M.T. Escote and R.F. Jardim, *Radiat. Eff. Defects Solids* **147**, 101 (1998).
- [69] R.F. Jardim, L. Ben-Dor, and M.B. Maple, *J. Alloys Compounds* **199**, 105 (1993).
- [70] P.A. Suzuki and R.F. Jardim, *Physica C* **267**, 153 (1996).
- [71] M.T. Escote, V.B. Barbeta, R.F. Jardim, and J. Campo, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 6117 (2006).
- [72] M.E. Fisher and J.S. Langer, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 665 (1968).
- [73] R.M. Hazen, *Scientific American* **258**, 52 (1988).

-
- [74] M.A. Novojilov, O.Y. Borbenko, I.E. Graboy, A.R. Kaul, H.W. Zandbergen, N.A. Babushkina, and L.M. Belova, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2041 (2000).
- [75] G. Catalan, R.M. Bowman, and J.M. Gregg, *Phys. Rev. B* **62**, 7892 (2000).
- [76] P. Laffez, M. Zaghrioui, I. Monot, T. Brousse, and P. Lacorre, *Thin Solid Films* **354**, 50 (1999).
- [77] R.D. Sánchez, M.T. Causa, A. Seoane, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, J.J. Pérez-Cacho, J. Blasco, and J. García, *J. Solid State Chem.* **151**, 1 (2000).
- [78] J.L. García-Muñoz, M. Suaaidi, M.J. Martínez-Lope, and J.A. Alonso, *Phys. Rev. B* **52**, 13563 (1995).
- [79] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).
- [80] Manual da Célula de Pressão, *Unipress - High Pressure Research Center, Polish Academy of Sciences*, Polônia (1996).
- [81] A. Jayaraman, A.R. Hutson, J.H. McFee, A.S. Coriell, and R.G. Maines, *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 44 (1967).
- [82] Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition, D.R. Lide e H.P.R. Frederikse, CRC Press, Inc., page 15-9 (1999).
- [83] Manual do Termômetro de Platina, Lake Shore Inc. (1999).
- [84] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. John Wiley & Sons, Inc. (1996).
- [85] S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
- [86] A. Paduan-Filho, C.C. Becerra, and F. Palacio, *Phys. Rev. B* **43**, 11107 (1991).