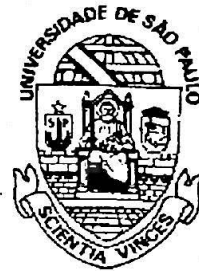


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA



**CONTROLE MICROESTRUTURAL E  
MAGNETORRESISTÊNCIA INTERGRANULAR EM  
MANGANITAS  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ;  $x = 0.0$  e  $0.1$**

SBI 'FUSP



305M810T3666

**José Antonio Souza**

---

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

---

Orientador: Dr. Renato de Figueiredo Jardim - IFUSP

Dr. Antonio Domingues do Santos - IFUSP

Dr. Edson Roberto Leite - Dept. Química UFSCar

*Armando Corbani Ferraz*  
Prof. Armando Corbani Ferraz

Trabalho financiado pela FAPESP Presidente da Comissão de Pós Graduação

São Paulo - 2002

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3666

ex. 1

530.41

S729c

M

ex. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

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

Souza, José Antonio

Controle Microestrutural e Magnetorresistência  
Intergranular em Manganitas  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ;  
 $x = 0.0$  e  $0.1$   
São Paulo 2002.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo  
Instituto de Física – Departamento Física dos Materiais e  
Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim  
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Magnetorresistência Colossal;  
2. Separação de fase; 3. Manganitas;  
4. Perovskita;  
5. Transição de fase metal isolante.

USP/IF/SBI-025/2002

*Dedico esta tese ao meu filho  
Fernando e a Marcia, meus  
incentivadores nos momentos difíceis.*

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim pela excelente orientação que muito contribuiu para a minha formação.

Aos Professores: Dr. Gerardo Goya, Dr. Reginaldo Muccillo, Dra. Eliana N. S. Muccillo, Dr. Douglas Gouvêa, Dr. Alex H. Lacerda, Dr. Milton Torikachvili e Dr. J. J. Neumeier pela colaboração na realização das caracterizações.

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

Aos funcionários do departamento de Física dos Materiais e Mecânica pela ajuda e amizade: Alexandre, Valter, Magoo, Marcão, Carlinhos, Olímpio, Wagner, Eronides, Iran e outros.

Aos meus pais, minhas irmãs e a todos que de alguma forma me ajudaram e apoiaram no desenrolar deste trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro deste projeto 99/11.654-2.

## Resumo

Materiais do tipo  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ;  $x = 0$  e  $0.10$ ; foram produzidos através do método de precursores sol-gel. Resultados das análises dos diagramas de difração de raios-X indicaram que os materiais são de fase única e que houve uma substituição efetiva do Fe no sítio do Mn, sem provocar distorções significativas na cela unitária da estrutura cristalina do  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ . Resultados das análises de  $\rho(T)$  e  $M(T)$  revelaram que a pequena substituição de Fe altera a temperatura de Curie  $T_C$  assim como a temperatura de transição metal-isolante  $T_{MI}$  do sistema. A análise dos resultados de espectroscopia Mössbauer revela a coexistência e competição de duas fases magneticamente ordenadas e uma paramagnética em uma ampla região de temperatura compreendida entre 20 e 80 K. Resultados de resistividade elétrica na presença de campo magnético externo revelaram que ambas as amostras apresentam um efeito de magnetorresistência colossal MRC. Este efeito de MRC foi observado ocorrer em uma faixa de temperatura similar à faixa de temperatura onde a variação da fração volumétrica das fases ordenadas é máxima.

Amostras de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  foram produzidas com diferentes interfaces e/ou porosidades mas mantendo o mesmo tamanho de grão. Isto foi feito através da compactação e sinterização do pó de óxido de manganês e terra-rara misturado com diferentes proporções volumétricas  $P = 0, 10, 20$  e  $30\%$  de um polímero. O resultado da análise termogravimétrica indicou uma oxidação total do polímero e a ausência de resíduos em temperaturas acima  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Medidas de difração de raios-X mostraram que os materiais produzidos são monofásicos e que não ocorreu reação química entre o polímero e o pó de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . As medidas de porosimetria ao mercúrio PHg e as observações no microscópio eletrônico de varredura MEV indicaram que os materiais possuem diferentes densidades de poros, tamanho de grão essencialmente constante e da ordem de  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ . Medidas de

magnetização  $M(T)$ , resistividade elétrica  $\rho(T)$  e principalmente resistividade elétrica com campo magnético aplicado  $\rho(T, H)$ , foram comparados entre as amostras com diferentes interfaces. Os resultados das medidas de resistência elétrica na presença de  $H$  indicaram que o comportamento de  $\rho(H)/\rho(H=0)$  é essencialmente o mesmo entre as amostras com  $P = 0$  e 30 % de poros. Este resultado sugere que o efeito de MRC é fracamente dependente da densidade de poros.

Analisando-se os resultados de espectroscopia de impedância  $Z(T, \omega)$ , nas amostras com  $P = 0$  e 30 % de poros, foi possível observar duas contribuições para  $R(T)$  com tempos de relaxação diferentes. Entretanto, não foi possível atribuí-los aos grãos e contornos, mas a outros processos com diferentes dinâmicas do tipo spin-rede no material. Isso sugere que esses diferentes processos de relaxação ocorrem em regiões micrométricas, distintas e localizadas dentro do grão. O efeito de magnetorresistência intergranular MRI foi associado ao processo de tunelamento de spins polarizados entre estas regiões diminutas dentro do grão, e não necessariamente entre os grãos físicos destes materiais.

## Abstract

Polycrystalline samples of  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ;  $x = 0$  and  $0.10$ ; were prepared through sol-gel precursors. X-ray powder diffraction measurements indicated single phase materials and that an effective substitution of Mn by Fe was achieved, without appreciable distortion of the unit cell of  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  compounds. Results of magnetization  $M(T)$  and electrical resistivity  $\rho(T)$  revealed that this small substitution changes both the Curie  $T_C$  and the metal-insulator transition  $T_{MI}$  temperatures. Analysis of the results of Mössbauer spectroscopy measurements showed the coexistence and competition of one paramagnetic and two magnetically ordered phases in a wide range of temperature between 20 and 80 K. Results of electrical resistivity under applied magnetic fields  $\rho(T, H)$  showed that both samples exhibit colossal magnetoresistance CMR effects. This MRC effect occurs in the same temperature range in which changes of the volumetric fraction of the magnetic phases are maximum.

Samples of  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  were produced with different interfaces and porosity, but keeping the same size of the grains. This was done through compaction and sintering of the oxide powder mixed with different volumetric proportion  $P = 0, 10, 20,$  and  $30$  vol. % of low-density polyethylene polymeric particles. Thermogravimetric analysis of the polymer indicated total oxidation and absence of residues at temperatures higher than  $500$  °C. The results of X-ray powder diffraction revealed single phase materials and absence of any chemical reaction between the polymer and the  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  powder. The results of mercury porosimetry measurements and observation of the scanning electron microscopy indicated that these materials own different density of porous and the same average grain size  $\sim 0.5$   $\mu\text{m}$ .  $M(T)$ ,  $\rho(T)$ , and  $\rho(T, H)$  measurements were studied for samples with different pore density. The results of  $\rho(T, H)$  indicated that the behavior of  $\rho(H)/\rho(H=0)$  is essentially the same between samples with  $P = 0$

and 30 vol. % of porous. This result suggests that the CMR effect is weakly dependent of porous density in this series.

Impedance spectroscopy  $Z(T, \omega)$  measurements on samples with  $P = 0$  and 30 vol. % of porous show two contributions to the  $R(T)$  with different relaxation times. Although, it was not possible to ascribe them to bulk and grain-boundaries contributions and they were related to processes with different dynamic like spin-lattice in these materials. These results suggest that different relaxation processes occur in different microscopically regions within grains. The intergranular magnetoresistance IMR effect was associated with spin polarized tunneling between these small regions within grains and not necessarily across grain-bondaries of the materials.



## Índice

<b>1-</b>	<b>Óxidos de Manganês e Terra-Rara.....</b>	<b>1</b>
1.1-	Introdução.....	1
1.2-	Revisão bibliográfica.....	3
1.2.1-	Estrutura cristalina das manganitas.....	3
1.2.2-	Propriedades magnéticas e de transporte e suas correlações.....	5
1.2.3-	Ordenamento magnético.....	11
1.2.4-	Separação de fase.....	14
	Separação de fase causada por desordem.....	16
	Resistividade das manganitas no regime de mistura de fases.....	18
1.3-	Objetivo do trabalho.....	25
	Referências.....	27
<b>2-</b>	<b>Síntese das Manganitas.....</b>	<b>29</b>
2.1-	Produção de amostras de $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ via método de precursores sol-gel.....	29
2.2-	Produção de amostras porosas de $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	31
2.3-	Produção de amostras do tipo $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ; $x = 0$ e $0.10$ .....	32
<b>3-</b>	<b>Técnicas de Caracterização.....</b>	<b>34</b>
3.1-	Difração de raios-X.....	34
3.2-	Medidas de resistividade elétrica.....	34
3.3-	Susceptibilidade magnética.....	35
3.4-	Espectroscopia de impedância.....	36
3.5-	Magnetorresistência.....	36
3.6-	Análise microestrutural.....	37
3.7-	Espectroscopia Mössbauer.....	38
<b>4-</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>39</b>
4.1-	Espectroscopia Mössbauer.....	40
4.2-	Análise estrutural e microestrutural.....	52
4.3-	Propriedades de transporte e magnéticas.....	57
4.4-	Espectroscopia de impedância $Z(T, \omega)$ .....	67
	Referências.....	81
<b>5-</b>	<b>Conclusão.....</b>	<b>83</b>
<b>6-</b>	<b>Atividades Futuras.....</b>	<b>87</b>
	<b>Apêndice.....</b>	<b>89</b>

## Lista de Figuras

- Figura 1.1-** Estrutura cristalina da perovskita cúbica  $ABO_3$ : (a) cátion A na origem e  $B=Mn$  no centro da cela unitária; (b) cátion Mn (centro do octaedro) na origem. 4
- Figura 1.2-** Diagrama de fase de temperatura versus fator de tolerância para compostos de fórmula geral  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  ( $A$  = terra-rara,  $A'$  = alcalino terroso) [7]. 6
- Figura 1.3-** Diagrama de fases de compostos  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  obtido através de medidas de resistividade elétrica e suscetibilidade magnética. As siglas presentes são definidas como: FM Ferromagnético metálico, FI Ferromagnético isolante, AF Antiferromagnético, CAF "Canted" AF, CO Ordenamento de carga [8]. 7
- Figura 1.4-** Resistividade elétrica (normalizada a campo magnético zero) como função do campo magnético em várias temperaturas de 5 até 280 K. O painel (a) refere-se a amostra monocristalina o (b) e o (c) a amostras policristalinas sinterizadas nas temperaturas de 1700 e 1300 °C, respectivamente [14]. 10
- Figura 1.5-** Desenho esquemático da transferência de carga entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  segundo a interação DE. No íon  $Mn^{3+}$  é mostrado também o efeito Jahn-Teller, que aqui é evidenciado através da separação dos níveis de energia  $e_g$  e  $t_{2g}$ . 13
- Figura 1.6-** Diferentes tipos de ordenamentos magnéticos possíveis nas manganitas. Apenas o tipo-B é ferromagnético e todos o outros são antiferromagnéticos. 14
- Figura 1.7-** Representação esquemática da influencia do tamanho do íon do sítio A na amplitude de transferência de carga entre dois íons [25]. 18
- Figura 1.8-** Representação de uma rede de resistores aleatórios. A esquerda seria uma representação real das regiões metálicas e isolantes na amostra. A direita o modelo da rede de resistores aleatórios, onde os resistores em negrito (claro) representam as resistências isolantes (metálicas). A letra  $a$  representa o espaçamento entre íons de Mn e L é o tamanho das regiões levado em conta no modelo [27]. 19
- Figura 1.9-** Resistência elétrica  $\rho_{dc}$  da rede de resistores (Fig. 1.8) vs temperatura em duas dimensões. A fração volumétrica da fase metálica é indicada por  $p$ . Os valores reais das resistividades ( $\Omega$  cm) nos limites de  $p = 0$  e 1 foram extraídos de experimentos. O detalhe mostra simulações efetuadas em 3 dimensões [27]. 20
- Figura 1.10-** Representação esquemática do estado de mistura de fases (a). As setas indicam a condução eletrônica através das regiões metálicas ou isolantes dependendo da temperatura. A figura (b) representa o modelo de duas resistências em paralelo e a representação gráfica da resistência efetiva  $E_{eff}$  vs Temperatura (ver texto). A figura (c) representa a resistividade elétrica do conjunto de resistores mostrados na fig. 1.8, mas com uma variação na fração metálica  $p = p(T)$  com a temperatura [27]. 21

- Figura 1.11-** Resultados teóricos do inverso da condutividade elétrica na presença de vários campos magnéticos (a) no regime de coexistência de fases; (b) resistividade elétrica como função da temperatura, as curvas com círculos cheios, triângulos vazios e quadrados vazios possuem  $p = 0.45, 0.5$  e  $0.7$  respectivamente, e variação de condutividade elétrica zero  $\Delta\sigma = 0$ . Os triângulos cheios, triângulos vazios invertidos e diamantes possuem a mesma fração metálica, mas com uma pequena adição de condutividade nas regiões isolante  $\Delta\sigma = 0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  [27]. 23
- Figura 2.1-** Análise termogravimétrica do polímero PEBD. 32
- Figura 4.1-** Difrátograma de raios X dos compostos  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ;  $x = 0$  e  $0.10$ . 41
- Figura 4.2-** (a) Medidas de resistividade elétrica das amostras Y0 e Y10. A temperatura de transição metal-isolante destas amostras ocorre em  $T = 246$  e  $109$  K, respectivamente. (b) Medidas de magnetização das amostras Y0 e Y10, ZFC "zero field cooling" e FC "field cooling". As temperaturas de Curie são  $T_C = 237$  e  $100$  K, respectivamente. 43
- Figura 4.3-** Espectros Mössbauer das amostras Y0 e Y10 na temperatura ambiente (a) e (b); e em  $4.2$  K (c) e (d). 45
- Figura 4.4-** Espectros Mössbauer da amostra Y10 nas temperaturas  $296, 100, 80, 60, 40, 20$  e  $4.2$  K. 47
- Figura 4.5-** Fração volumétrica das fases como função da temperatura. Os pontos pretos referem-se a duas fases ordenadas, o quadrado azul a soma das duas fases ordenadas e o quadrado vermelho a fase paramagnética. 48
- Figura 4.6-** Resistividade elétrica como função da temperatura da amostra  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  para vários campos magnéticos aplicados. No detalhe é mostrada a diferença de  $\rho(T)$  entre os campos magnéticos  $H = 0$  e  $3$  T. 50
- Figura 4.7-** Difrátogramas de raios-X das amostras de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  sem a adição de polímero (original) e após a adição do PEBD com duas concentrações:  $P = 0$  e  $30\%$ . 52
- Figura 4.8-** Volume de intrusão do mercúrio como função do tamanho dos poros para as amostras P0, P10, P20 e P30. 54
- Figura 4.9-** Fotomicrografias ampliadas  $100\times$  das amostras de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ , com diferentes porosidades: (a) P0; e (b) P30. 55
- Figura 4.10-** Fotomicrografias ampliadas  $10.000\times$  das amostras de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  com diferentes porosidades: (a) P0; e (b) P30. 55
- Figura 4.11-** Curvas de resistividade elétrica  $\rho(T)$  para amostras com diferentes

- porcentagens de poros. 57
- Figura 4.12-** Resultados de  $\ln(\rho)$  como função do inverso da temperatura. O coeficiente angular é igual a energia de ativação ( $\Delta E$ ) da fase semicondutora. 59
- Figura 4.13-** Curvas de susceptibilidade magnética  $\chi(T)$  “zero field cooled” para amostras com diferentes porcentagens de poros. O campo magnético utilizado foi de 1 kOe. 61
- Figura 4.14-** Curva de resistividade elétrica versus temperatura para campos magnéticos fixos de 0, 2.5, 5, 10, 15 e 18 T. (a) P0, e (b) P30. 63
- Figura 4.15-** Curvas da resistividade elétrica normalizada a campo zero como função do campo magnético aplicado: (a) P30; e (b) P0. 65
- Figura 4.16-** Espectros de espectroscopia de impedância para diferentes temperaturas obtidos nas amostras de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ : (a) P0; e (b) P30. 68
- Figura 4.17-** Diagrama de espectroscopia de impedância para a amostra P0, na temperatura de 175 K. LF refere-se a “Low Frequency” e HF a “High Frequency”. 70
- Figura 4.18-** Diagrama de espectroscopia de impedância para a amostra P30, na temperatura de 175 K. 70
- Figura 4.19-** Resistência elétrica das componentes  $R_{\text{LF}}$ ,  $R_{\text{HF}}$  e  $R_{\text{LF}+\text{HF}}$ , como função da temperatura para as amostras: (a) P0; e (b) P30. 71
- Figura 4.20-** Resultados de  $\ln(\rho/\rho_0)$  versus  $(1000/T)$  obtidos na medidas de  $\rho(T)$  dc (a) e através de espectroscopia de impedância (ac) (b).  $\rho_0$  é assumida como sendo a resistência elétrica do material a 300 K. 73
- Figura 4.21-** Constante dielétrica versus temperatura para o composto  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Os resultados em (a) foram obtidos com os dados de baixa frequência e os de (b) em altas frequências. 76

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1-</b> Quantidades de nitratos necessários para produzir 10 g de $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ .	29
<b>Tabela 2.2-</b> Fluxograma esquemático da preparação de amostras pelo método sol-gel.	30
<b>Tabela 4.1-</b> Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer para as amostras Y0 e Y10 nas temperaturas de 300 e 4.2 K. As fases denominadas de P e B são fases paramagnéticas e fases ordenadas, respectivamente. As siglas B, QS, IS e $\Gamma$ correspondem ao campo hiperfino, ao deslocamento quadrupolar, ao deslocamento isomérico e a largura de linha, respectivamente.	46
<b>Tabela 4.2-</b> Valores de energia de ativação e resistividade elétrica residual de todas as amostras estudadas.	60
<b>Tabela 4.3-</b> Variação de $T_{\text{MI}}$ para a amostra P0 e P30 como função do campo magnético aplicado.	64
<b>Tabela 4.4-</b> Valores de energia de ativação das amostras P0 e P30 e das contribuições individuais $R_{\text{LF}}$ e $R_{\text{HF}}$ obtidos através das técnicas de espectroscopia de impedância e resistência elétrica dc.	74
<b>Tabela 4.5-</b> Tempos de relaxação obtidos para as amostras P0 e P30.	80

# 1- Óxidos de Terra-Rara e Manganês

## 1.1- Introdução

Trabalhos importantes vem sendo desenvolvidos em óxidos de terra-rara e manganês, mais conhecidos com manganitas. Estes materiais são investigados por grande parte da comunidade da matéria condensada, chegando ao nível de comparação com os supercondutores de alta temperatura crítica. Os trabalhos pioneiros acerca dessas manganitas foram realizados por Jonker e Van Santem [1] onde foi estudada a existência de fases ferromagnéticas em soluções sólidas de  $(La,M)MnO_3$ ;  $M = Ca, Sr$  e  $Ba$ . A fórmula química geral destas manganitas descrita por Jonker e Van Santem em seu artigo pioneiro de 1950, e de muitos outros compostos investigados mais tarde, é  $A_{1-x}A'_xMnO_3$ , onde  $A$  corresponde a íons de terra-rara (com valência +3) e  $A'$  são íons alcalinos terrosos (com valência +2). O ânion oxigênio apresenta valência -2 e as frações relativas de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  são controladas por  $x$ . As manganitas, assim como várias outras famílias de óxidos como os niquelatos e os cupratos, cristalizam-se na estrutura do tipo perovskita, essencialmente com simetria ortorrômbica.

Informações cristalográficas detalhadas sobre os compostos de fórmula  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  como função de  $x$  foram pioneiramente obtidas por Wollan e Kolhler [2] usando técnicas de difração de nêutrons e raios-X. Em particular, os resultados de difração de nêutrons revelaram um rico diagrama de fases magnéticas para diferentes níveis de substituição de  $La$  por  $Ca$ . Foram observadas fases antiferromagnéticas (AF ou AFM) e ferromagnéticas (FM) como função de  $x$ . Verificou-se que a fase AF pode se apresentar em diferentes configurações e ainda coexistir, em uma larga faixa de  $x$ , com a fase FM. Wollan e Kolhler [2] ainda realizaram medidas de magnetização  $M(T)$  e resistividade elétrica  $\rho(T)$  nesses materiais. Essas caracterizações revelaram uma forte correlação entre  $M(T)$  e  $\rho(T)$ .

Nesta mesma época, estudos teóricos realizados por Zener [3] sugeriram uma explicação para a forte correlação entre condutividade elétrica e ferromagnetismo nessas manganitas como resultado de um efeito denominado de “double exchange” (DE). Dessa forma, uma sugestão para a correlação entre carga e spin foi proposta para o comportamento desses materiais.

Um renovado interesse por estes materiais só vem surgir no final da década de oitenta, talvez como consequência do aparente sucesso da teoria DE. Este interesse teve início com a observação experimental por Kusters et al. [4], em  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ , de um efeito grande de magnetorresistência (MR), próximo e abaixo da temperatura de Curie. Poucos anos depois, von Helmolt et al. [5] observaram efeitos de MR exageradamente grandes em  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ . O efeito de MR deste último foi verificado ser da ordem de 60 %, em filmes finos, o que faz destes materiais potenciais candidatos para aplicações tecnológicas.

O grande impulso que teve estes materiais, o qual levou ao presente interesse de exploração, foi a descoberta do efeito de magnetorresistência colossal MRC [5], ou seja, um abrupto decréscimo da resistividade elétrica com a aplicação do campo magnético próximo da temperatura de Curie do sistema. Nos estudos em filmes finos de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , o efeito de MRC chega a ser três ordens de magnitude maior do que a típica magnetorresistência gigante em multicamadas magnéticas [6].

A grande maioria dos estudos experimentais e teóricos em manganitas concentra-se em materiais com composições ao redor de  $x = 0.3$ , ou seja, em materiais com baixa resistividade elétrica e altas temperaturas de Curie  $T_C$ . Entretanto, o interesse por estes materiais existe para outras regiões de  $x$ , como  $x < 0.2$  ou  $> 0.5$ , regiões estas onde vários estados magnéticos dessas manganitas coexistem e competem entre si. De fato, um dos principais resultados da recente investigação é que, para entender o efeito de MRC, os conhecimentos da fase ferromagnética são aparentemente insuficientes, ou seja, a competição entre essa fase e outras presentes nos materiais também precisa ser melhor compreendida.

Para um melhor entendimento das propriedades destas manganitas, que de uma maneira geral já foram brevemente comentadas nesta introdução, será desenvolvida aqui uma abordagem mais detalhada das propriedades ditas relevantes. Estas propriedades serão divididas em tópicos específicos e que foram elaborados da seguinte forma: estrutura cristalina e suas distorções, propriedades magnéticas e de transporte e correlações. Por fim, uma discussão é feita acerca do fenômeno conhecido como separação de fase magnética, onde são abordados resultados experimentais e previsões teóricas correntes.

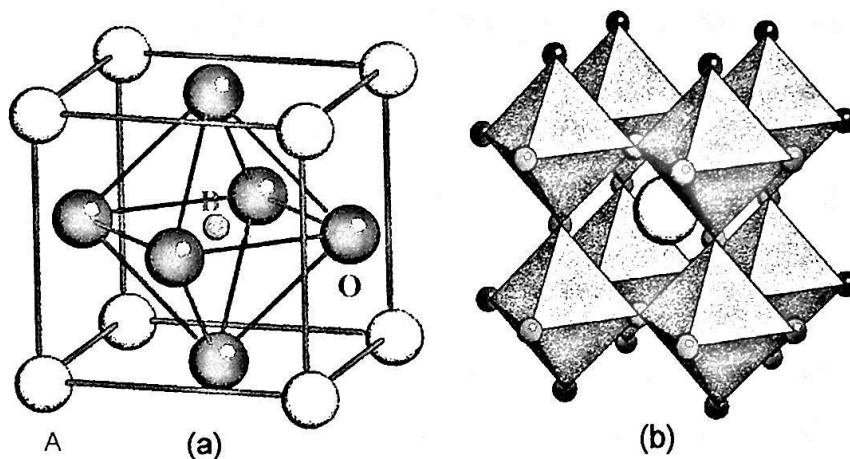
## 1.2- Revisão bibliográfica

### 1.2.1- *Estrutura cristalina das manganitas*

Os compostos com fórmula geral do tipo  $ABO_3$  cristalizam-se na estrutura conhecida como perovskita. O íon A pode ser tanto um elemento terra-rara como os alcalinos terrosos e o íon B é o manganês. A estrutura da perovskita ideal pertence ao grupo espacial cúbico  $Pm\bar{3}m$  ( $N^\circ 221$ ).

A cela unitária da estrutura perovskita cúbica é mostrada na Figura 1.1 (a) e (b). Na Figura 1.1 (a) o cátion A é posicionado na origem do sistema, ou seja, no vértice do cubo. De outra forma, na Figura 1.1(b), o Mn é posicionado no mesmo sítio, ou seja, no vértice do cubo. Os octaedros mostrados em (b) são formados pelos átomos de O ao redor do Mn, conhecidos como octaedros  $MnO_6$ .





**Figura 1.1-** Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABO<sub>3</sub>: (a) cátion A na origem e B=Mn no centro da cela unitária; (b) cátion Mn (centro do octaedro) na origem.

Trabalhos experimentais têm mostrado claramente que as propriedades desses materiais dependem fortemente do arranjo geométrico desses íons, dada uma concentração fixa de buracos, ou seja, para um dado  $x$  constante. Para representar esse arranjo geométrico, foi proposto por Goldschmidt [7] que a estrutura perovskita ideal é estável apenas se o fator de tolerância  $t$  for aproximadamente igual a unidade. Esse fator de tolerância, denominado  $t$ , é definido por  $t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{Mn-O}}$  onde  $d_{A-O}$  é a distância entre o sítio A, onde são

localizados os íons divalentes ou trivalentes, e o oxigênio O. De forma similar, a distância  $d_{Mn-O}$  é definida como sendo aquela correspondente a da ligação Mn-O. Sendo assim, para uma cela unitária não distorcida, ou seja, um sistema ideal, espera-se que  $t = 1$ .

Acerca da distorção da estrutura perovskita é possível afirmar que se o íon presente no sítio A for muito pequeno, e não ocupar todo o espaço pertencente do centro do cubo, os íons oxigênio tendem a deslocar-se na direção ao centro da cela, reduzindo assim a distância  $d_{A-O}$ . Obviamente e concomitantemente a esse deslocamento, a distância  $d_{Mn-O}$  também é alterada no processo. O resultado líquido desses efeitos combinados é uma rotação coletiva dos octaedros MnO<sub>6</sub> e um fator de tolerância menor que 1.

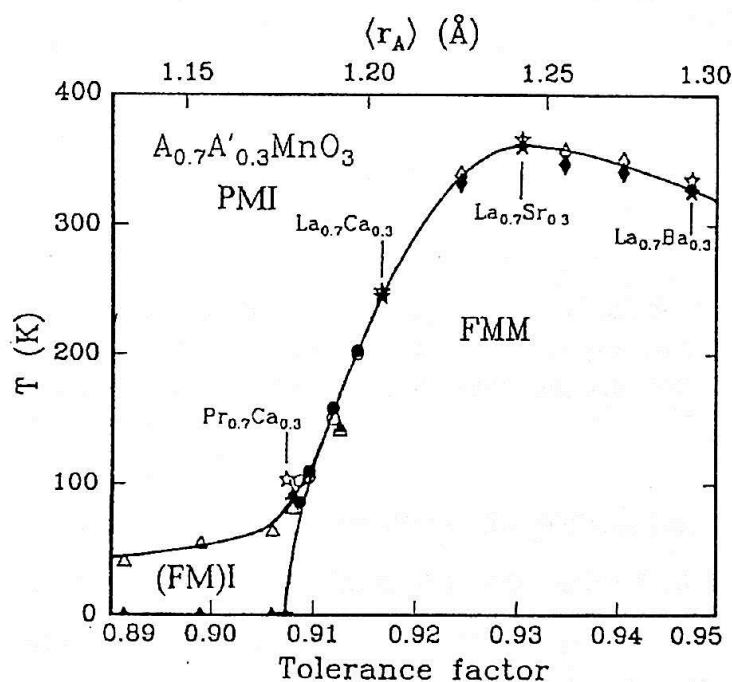
Nota-se também na Figura 1.1 (b) que os íons Mn estão ligados entre si através das ligações Mn-O-Mn, e definem o chamado ângulo de “superexchange”  $\theta$ . Em uma estrutura perovskita ideal esse ângulo é essencialmente igual a  $180^\circ$ . Entretanto, no caso de redução do raio iônico do elemento do sítio A, como por exemplo através da substituição parcial de La por Y em compostos do tipo  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , esse ângulo  $\theta$  da ligação Mn-O-Mn também é reduzido, tornando-se menor que  $180^\circ$ . Alterações na magnitude desse ângulo são importantes nas propriedades gerais desses materiais uma vez que o processo de transferência de carga entre os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  depende fundamentalmente de  $\theta$ . Em particular, a redução de  $\theta$  resulta em uma diminuição na amplitude da transferência de portadores de carga entre os íons Mn.

Como consequência do decréscimo de  $t$ , há um aumento da tendência de localização de carga devido a redução da mobilidade dos portadores. Sendo assim, observa-se que a transferência de carga não é só proporcional a  $d_{\text{Mn-O}}$ , mas também a  $\cos(\theta)$ , devido ao fato que o orbital  $p$  do oxigênio também está envolvido no processo. Ainda, como existe uma forte correlação entre as propriedades estruturais, de transporte e magnéticas nesses materiais, é importante correlacionar as alterações obtidas nas propriedades estruturais com aquelas observadas magneticamente, como descrito abaixo.

### *1.2.2- Propriedades magnéticas e de transporte e suas correlações*

Como descrito acima, a substituição parcial de A por A' em compostos  $\text{A}_{0.7}\text{A}'_{0.3}\text{MnO}_3$  resulta em grandes alterações nas suas propriedades estruturais. Entretanto, parece que a grande novidade desses compostos está no fato de que o acoplamento entre magnetismo e os elétrons de condução origina diversos fenômenos interessantes como, por exemplo, a magnetorresistência colossal. Isso tudo está intimamente relacionado com pequenas alterações

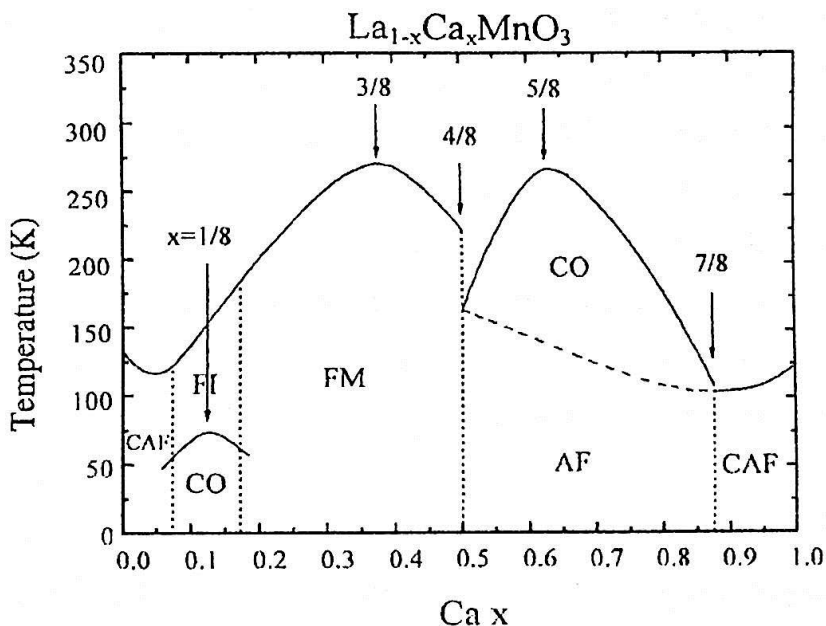
observadas na estrutura cristalina desses materiais. Sendo assim, estudos envolvendo as propriedades estruturais e suas características magnéticas e de transporte eletrônico são de interesse especial. Acerca desse ponto, Hwang et al. [8] desenvolveram um estudo detalhado das alterações das propriedades magnéticas e de transporte em compostos do tipo  $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$ , nos quais os raios iônicos dos elementos A e A' foram alterados, ou mais especificamente, o fator de tolerância. Resumindo este grande esforço, os materiais estudados podem ser divididos em três classes, como mostrado na Figura 2: (1) os paramagnéticos e isolantes PMI; (2) os ferromagnéticos e metálicos FMM; e (3) os ferromagnéticos e isolantes FMI. A Figura 1.2 ilustra claramente essa forte dependência do fator de tolerância com as propriedades magnéticas e de transporte das manganitas dopadas, dado que os compostos estudados apresentam a mesma fórmula geral  $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$  e, portanto e a priori, a mesma concentração de portadores, ou seja, pares de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ .



**Figura 1.2-** Diagrama de fases de temperatura versus fator de tolerância para compostos de fórmula geral  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  (A = terra-rara, A' = alcalino terroso) [8].

Observa-se também um grande esforço da comunidade científica no sentido de esclarecer a relação entre estrutura, magnetismo e propriedades de

transporte em manganitas perovskitas do tipo  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  ( $A$  = terra-rara,  $A'$  = alcalino terroso) [8, 9], ou seja, quando a proporção de portadores do sistema (ou pares de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ ) é alterada. Como função da temperatura, do campo magnético aplicado, do raio iônico médio do sítio  $A$  e outros, estes sistemas apresentam um rico diagrama de fases tanto sob o ponto de vista magnético e de transporte quanto do estrutural. Na Figura 1.3 é mostrado um desses diagramas de fases onde  $A = La$ ,  $A' = Ca$ ; e  $x$  pode assumir valores de 0 a 1.



**Figura 1.3-** Diagrama de fases de compostos  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  obtido através de medidas de resistividade elétrica e suscetibilidade magnética. As siglas presentes são definidas como: FM Ferromagnético metálico, FI Ferromagnético isolante, AF Antiferromagnético, CAF "Canted" AF, CO Ordenamento de carga [9].

Na ausência de um número excessivo de portadores de cargas, ou seja para  $x < 0.2$ , os compostos apresentam comportamento antiferromagnético AF e isolante, embora esta estrutura seja formada por planos ferromagnéticos FM acoplados antiferromagneticamente entre si. Esse fato implica na coexistência de interações do tipo ferro e antiferromagnética. Ainda nesse limite, foi observada a existência de um ordenamento AF do tipo "canted" ao longo do eixo  $x$  e FM ao longo do eixo  $z$ . Nota-se ainda a presença de uma fase ferromagnética isolante ao redor de  $x = 1/8$  que evolui em um ordenamento de

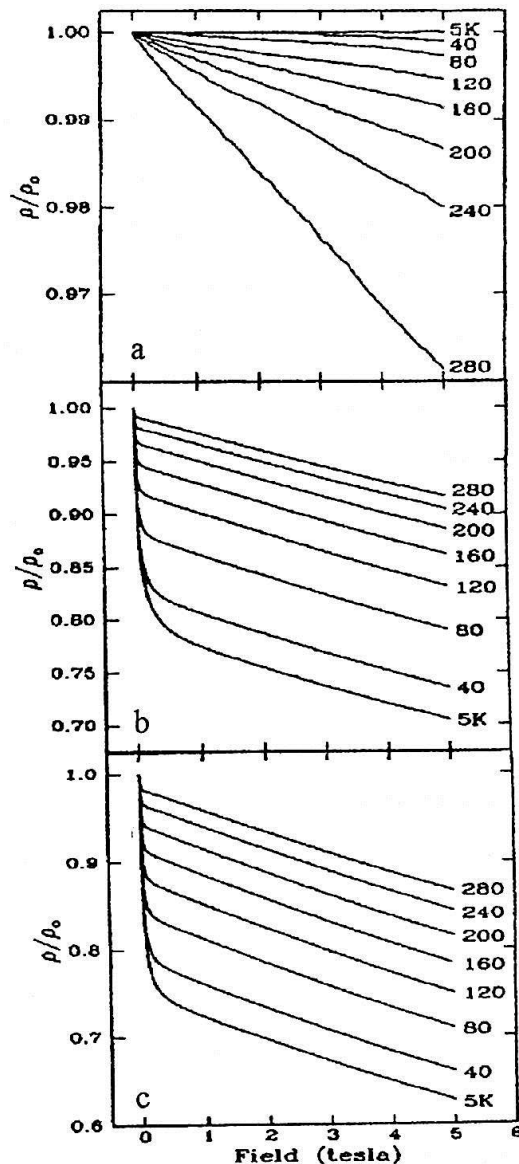
carga (CO – “Charge Ordering”) em baixas temperaturas. Esse é um ordenamento de carga que ocorre no espaço real e deve-se ao fato que a interação de repulsão Colombiana entre os portadores de carga compete e vence a sua energia cinética, resultando em uma localização dos mesmos e consequente estado isolante FI.

Com o aumento de  $x$ , espera-se uma maior proporção de pares  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  e, conseqüentemente, mais portadores de cargas para a condutividade elétrica. Para certos valores de substituição ( $0.2 < x < 0.5$ ) esses compostos são metálicos e ferromagnéticos no limite de baixas temperaturas. No limite de altas temperaturas, eles são paramagnéticos e semicondutores. Esta alteração no comportamento elétrico do material ocorre na forma de uma transição de fase do tipo metal-isolante  $T_{MI}$ . A transição de fase do tipo metal-isolante está fortemente relacionada ao ordenamento magnético do sistema, ou seja, a temperatura  $T_{MI}$  ocorre muito próxima da temperatura de Curie  $T_C$ . A natureza da fase ferromagnética metálica e a relação entre  $T_C$  e  $T_{MI}$  foi discutida pioneiramente por Zener, que propôs o mecanismo de dupla troca “double exchange” (DE) [3].

No modelo de Zener, que relaciona a interação magnética indireta entre átomos  $3d$ , o alinhamento ferromagnético dos momentos magnéticos dos íons Mn minimiza o espalhamento eletrônico com uma forte interação via regra de Hund, ou seja, os elétrons ocupam os estados eletrônicos de modo a maximizar o spin total do sistema (S), sem violar o princípio de Pauli. Esta teoria foi aplicada em manganitas perovskitas para explicar a forte correlação entre condutividade e ferromagnetismo. Apesar do grande esforço no sentido de adaptar novos resultados experimentais a essa teoria, muitos autores chegaram a conclusão que a DE por si só não é suficiente para explicar todos os resultados obtidos na literatura. Por exemplo, Millis et al. [10] observaram que a resistência elétrica aumenta com o decréscimo da temperatura em regiões de temperatura onde o material já é ferromagnético, ou seja, abaixo de  $T_C$ . Mas, é certo que tal teoria ainda é um bom começo para um melhor entendimento das propriedades desses materiais.

Entretanto, a característica mais interessante desses materiais ocorre em temperaturas próximas de  $T_C$  e é caracterizada por uma drástica variação na resistividade elétrica com a aplicação de um campo magnético: esse é o fenômeno conhecido como magnetorresistência colossal MRC. Em geral, define-se MRC como  $\frac{\Delta R}{R(H)} = \frac{R(0) - R(H)}{R(H)}$  onde  $R(0)$  e  $R(H)$  são as resistências sem e com o campo magnético aplicado  $H$ , respectivamente, e expressa-se o resultado em porcentagem. Por exemplo, Xiong et al. [11] no estudo de filmes finos de  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  observaram  $\Delta R/R(H)$  da ordem de  $10^6$  %, ou seja, um fator realmente colossal. Entretanto, e de uma maneira geral, os maiores valores de MRC ocorrem ao redor de uma concentração de pares  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  da ordem de 30 %, ou seja, de  $x = 0.3$ .

O efeito de MRC tem merecido destaque na literatura devido ao fato de que ele ocorre preferencialmente ao redor de  $T_C$  e pode assumir valores apreciáveis acima da temperatura ambiente, ou seja, esse efeito pode ser utilizado para fins de aplicações tecnológicas. Um bom exemplo deste efeito MRC é apresentado na Fig. 1.4. Neste trabalho [12], o efeito de MRC é comparado entre uma amostra monocristalina (Fig. 1.4a) e duas amostras policristalinas sinterizadas em temperaturas diferentes (Fig. 1.4b-c). Observa-se que a resistividade elétrica do sistema diminui significativamente com a aplicação de um campo magnético nas amostras policristalinas. Entretanto, na amostra monocristalina, este efeito é muito menos pronunciado. Portanto, estes resultados indicam que uma parcela substancial do efeito MRC pode ser atribuída a magnetorresistência dita intergranular MRI, ou seja, aquela proveniente dos contornos de grãos presentes em amostras policristalinas [12]. Este fenômeno é caracterizado por uma diminuição rápida na resistividade elétrica  $\rho$  com a aplicação de modestos campos magnéticos ( $H < 1$  T) e é seguido de um decréscimo muito mais suave de  $\rho(H)$ , no limite de altos campos.



**Figura 1.4-** Resistividade elétrica (normalizada a campo magnético zero) como função do campo magnético em várias temperaturas de 5 até 280 K. O painel (a) refere-se a amostra monocristalina; o (b) e o (c) a amostras policristalinas sinterizadas nas temperaturas de 1700 e 1300 °C, respectivamente [12].

Dentro deste contexto, o efeito presente em baixos campos seria proveniente de uma magnetorresistência extrínseca associada ao tunelamento de spins polarizados TSP entre grãos do material e a outra, que ocorre em altos  $H$ , seria proveniente do interior desses grãos, ou mais apropriadamente falando, seria a magnetorresistência intrínseca do material [12]. Este

mecanismo de transporte TSP foi primeiramente proposto para estudar sistemas granulares magnéticos [13]. A razão de seu uso na interpretação de MR em manganitas é o alto grau de spins polarizados na banda de condução destes materiais. Por exemplo, para o níquel, que não apresenta este efeito apenas 11 % dos spins da banda estão polarizados enquanto que as manganitas, de uma maneira geral, quase 100 % dos spins estão polarizados na banda de condução [12, 14]. Por esta razão uma proposta de TSP entre os grãos físicos destes materiais seria bastante razoável. Por outro lado, ainda há uma certa controvérsia na literatura acerca da origem física do efeito extrínseco MRI. Uma alternativa ao modelo de tunelamento de spins polarizados em ferromagnetos meio metálicos seria a dependência do espalhamento de spin nos contornos do grão [15].

Uma vez que as propriedades de transporte desses materiais estão fortemente relacionadas com as magnéticas, uma descrição menos superficial do sistema necessita ser feita para um melhor entendimento desses fenômenos. Nesse sentido, alguns pontos importantes como a energética do problema e o tipo de ordenamento magnético são discutidos sucintamente abaixo.

### *1.2.3- Ordenamento magnético*

Para um melhor entendimento do ordenamento magnético nessas manganitas é preciso considerar alguns pontos importantes: (1) esses sistemas devem ser classificados como fortemente correlacionados; e (2) que nenhum grau de liberdade (carga, spin e orbital) por si só determina a resposta do sistema a excitações. Ainda mais, acredita-se que as propriedades do estado fundamental devem refletir uma espécie de balanço entre vários processos correlacionados incluindo os ordenamentos orbital e de carga, magnetismo e o acoplamento com a rede cristalina. Dessa forma, estas manganitas constituem um exemplo importante de competição entre essas interações e que podem ser convenientemente alteradas, por exemplo, através do controle de portadores

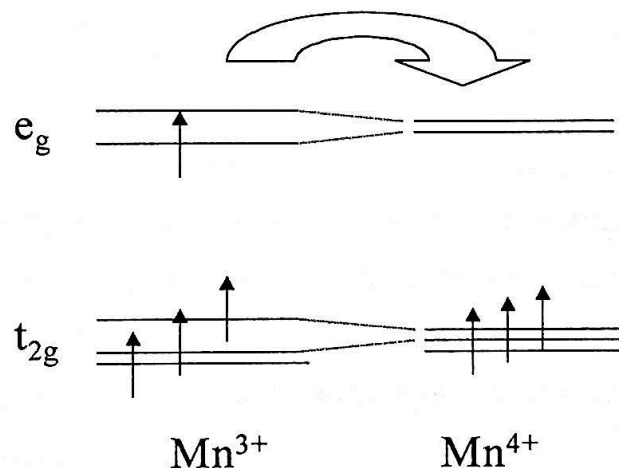


e/ou aplicação de um campo magnético externo. Como resultado disso, muitos trabalhos têm sido feitos no sentido de um melhor entendimento do estado fundamental desses materiais e as conseqüentes correlações deste com as distorções da rede cristalina.

Para introduzir algumas idéias acerca desses tópicos torna-se necessário considerar primeiramente a estrutura eletrônica dos íons manganês  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) na estrutura perovskita, por exemplo do  $LaMnO_3$ . Esse composto não apresenta interação do tipo DE pois todos os íons Mn são esperados ocorrer na configuração  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ). Esses íons encontram-se no centro de um octaedro composto de oxigênios nos seus vértices. A correlação intereletrônica dada pela regra de Hund para íons livres é alterada pelo campo elétrico cristalino CEC devido a presença dos ânions oxigênio. Sendo assim, os cinco orbitais  $d$  do Mn, em que cada um pode acomodar apenas um elétron com spin diferente (princípio da exclusão de Pauli), são degenerados pela presença do CEC de simetria octaédrica em duas configurações. Dessa forma, a configuração eletrônica do sistema consiste de um tripleto  $t_{2g}^3$  e um dubleto  $e_g^1$  com os elétrons  $t_{2g}^3$  localizados.

Sendo assim, em manganitas não dopadas todos os íons Mn têm quatro elétrons  $3d$  dos quais três ocupam o tripleto  $t_{2g}$  e um ocupa o dubleto  $e_g$ . Novamente, o princípio de exclusão de Pauli restringe a um único elétron de cada spin nas regiões de superposição da ligação Mn-O-Mn, portanto só o acoplamento antiparalelo de spins é permitido nos extremos das ligações Mn-O-Mn. Isso dá origem a uma ordem antiferromagnética (AF) dos momentos magnéticos, acoplamento este chamado de supertroca (“superexchange”). Quando o íon de terra-rara é substituído por um íon divalente, alguns íons  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) convertem-se em  $Mn^{4+}$  ( $3d^3$ ) depois de transferir o seu elétron  $e_g$  para o íon divalente. Neste caso, ocorre um acoplamento ferromagnético (FM) nos extremos da ligação  $Mn^{3+}$ -O- $Mn^{4+}$ . Este acoplamento FM entre átomos de diferentes valências é chamado de dupla-troca (“double exchange”). É esta competição entre “superexchange” e “double exchange” que define a ordem magnética de longo alcance nas manganitas dopadas.

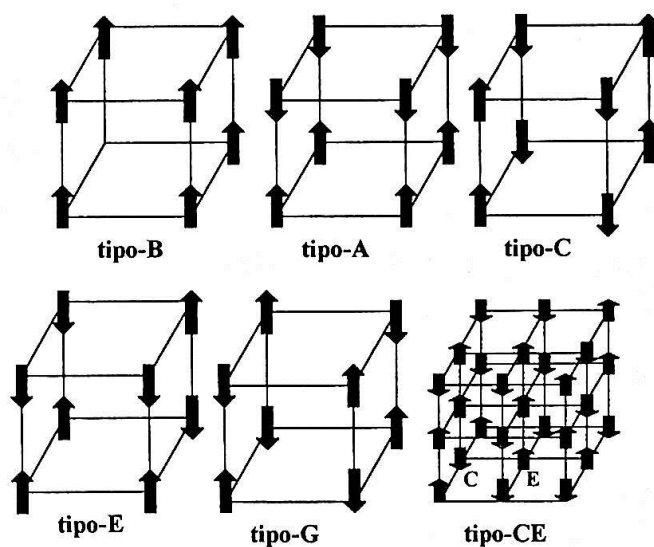
Para concentrações de Ca entre 0.2 e 0.5 os resultados mostrados no diagrama de fases da Figura 1.3 (Pag. 7) revelam que os compostos são ferromagnéticos e metálicos em baixas temperaturas. Ainda, manganitas com composições químicas nessa faixa de concentração exibem efeitos de MRC na presença de campos magnéticos. Para que isso ocorra é necessário que o estado seja metálico. O baixo valor de resistividade elétrica desses materiais resulta da presença de pares  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  e que depende essencialmente do “hopping” dos elétrons  $e_g$  entre os sítios de Mn. Essa transferência de carga é esperada ocorrer entre orbitais não ortogonais, ou seja, entre os orbitais  $p_\sigma$  do oxigênio e os  $e_g$  do Mn, assim como entre os  $p_\pi$  do O e  $t_{2g}$  do Mn. Uma vez que a superposição dos orbitais ao longo dos “overlaps” desses orbitais é maior em  $p_\sigma - e_g$  e os elétrons  $t_{2g}$  estão mais localizados que os elétrons  $e_g$ , devido a menor energia do tripleto em relação ao dubleto, a transferência entre  $p_\sigma - e_g$  é mais forte do que a  $p_\pi - t_{2g}$ . A Figura 1.5 abaixo mostra como se dá a transferência de carga nestas manganitas.



**Figura 1.5-** Desenho esquemático da transferência de carga entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  segundo a interação DE. No íon  $Mn^{3+}$  é mostrado também o efeito Jahn-Teller, que aqui é evidenciado através da separação dos níveis de energia  $e_g$  e  $t_{2g}$ .

A medida que a concentração do dopante é aumentada, a mistura de valência destas manganitas pode exibir diferentes tipos de ordenamento magnético. Exemplos de ordenamento magnético (tipo-A, B, C, E, G e CE)

são mostrados na figura 1.6. O tipo-B é ferromagnético mas todos os outros são AF.



**Figura 1.6-** Diferentes tipos de ordenamentos magnéticos possíveis nas manganitas. Apenas o tipo-B é ferromagnético e todos os outros são antiferromagnéticos.

### 1.2.4- Separação de fase

Nos últimos anos trabalhos teóricos foram motivados por resultados experimentais obtidos em óxidos de terra-rara e manganês, as chamadas manganitas. Muitas técnicas e modelos teóricos foram desenvolvidos na tentativa de entender a forte correlação eletrônica em supercondutores de alta temperatura crítica, sendo assim, é natural a utilização desta pré-estrutura no estudo das manganitas.

Com a finalidade de explicar a forte correlação entre carga, spin, momento orbital e estrutura, vários trabalhos teóricos têm proposto a existência de uma separação de fase SF nestes materiais. Estes estudos recentes sugerem que o estado fundamental destas manganitas é intrinsecamente não homogêneo, devido a presença de uma forte tendência de separação de fase, tipicamente envolvendo a coexistência de domínios ferromagnéticos metálicos FMM e antiferromagnéticos isolantes AFMI.

Cálculos da resistividade elétrica versus temperatura usando essa mistura de fases levam a uma boa concordância com os resultados experimentais. Estes estudos também sugerem que a tendência do sistema a mistura de fases tem duas origens: (1) A separação de fase entre regiões com diferentes densidades eletrônicas, que leva a coexistência de "clusters" em escala nanométrica; (2) A separação de fase induzida por desordem, com características percolativas entre fases de igual densidade eletrônica. Até chegar a essas conclusões muito trabalho foi realizado e os modelos visando este fim foram lapidados.

Como já foi dito, estes modelos teóricos foram motivados por resultados experimentais, então, faz-se necessário uma apresentação dos mesmos antes dos resultados teóricos. Abaixo alguns resultados experimentais importantes acerca da separação de fase nas manganitas são discutidos.

O primeiro trabalho experimental de impacto mostrando a separação de fase foi realizado usando essencialmente técnicas microscópicas (difração de elétrons) em  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  [16]. Os resultados obtidos mostram claramente a existência de duas regiões diferentes com tamanhos micrométricos: uma do tipo ordenamento de carga OC isolante e outra FMM, em uma larga região de temperatura. Observou-se também que a fração volumétrica da região OC cresce rapidamente com o aumento de  $y$ , resultando em um aumento de  $\rho_0$ , a resistividade elétrica residual do sistema. Ainda, o balanço e competição entre estes dois estados com propriedades elétricas distintas podem ser influenciados pela variação de parâmetros físicos como a temperatura, campo magnético e pressão química, produzindo vários efeitos.

Um outro trabalho importante relaciona as medidas de relaxação de "spin muon" ( $\mu\text{SR}$ ) e "neutron spin echo" (NSE) em  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [17]. A análise desses dados, próximo ao estado FM, fornece forte evidência da existência de pelo menos duas regiões com tempos de relaxação distintos, ou seja, regiões com diferentes dinâmicas de spin. Ainda, a fração volumétrica destas fases foi observada ser dependente da temperatura. A escala de comprimento característico destas regiões não homogêneas pode ser entendida como o livre caminho médio difuso e foi estimado ser da ordem de 30 Å. A

distribuição espacial da relaxação da flutuação do spin provavelmente tem origem na desordem da distribuição dos íons La e Ca, que corresponderia a uma flutuação na distorção local da rede.

Um trabalho semelhante a este último foi realizado usando a técnica de espectroscopia de impedância em  $\text{La}_{0.3}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [18]. Esta técnica permite separar diferentes contribuições para a resistência elétrica  $R(T)$  do material. Estas contribuições foram relacionadas com diferentes tempos de relaxação do tipo spin rede. Os resultados destas medidas apresentaram duas contribuições para  $R(T)$ : uma manifestando-se em baixas frequências e associada a tempos lentos de relaxação ( $\sim 6 \mu\text{s}$ ) e outra em altas frequências, associada a tempos rápidos de relaxação ( $\sim 0.2 \mu\text{s}$ ), que têm origem nas fases distintas contidas na amostra.

Vários resultados de outros experimentos como ressonância magnética nuclear RMN [19] e espectroscopia Mössbauer [20], resultaram nas mesmas conclusões acima citadas. Ainda mais, resultados combinados de medidas de magnetização, transporte elétrico/térmico concordam plenamente que todas as propriedades de transporte são dominadas por condução percolativa através de regiões FM metálicas misturadas com regiões OC isolantes [21].

### **Separação de fase causada por desordem**

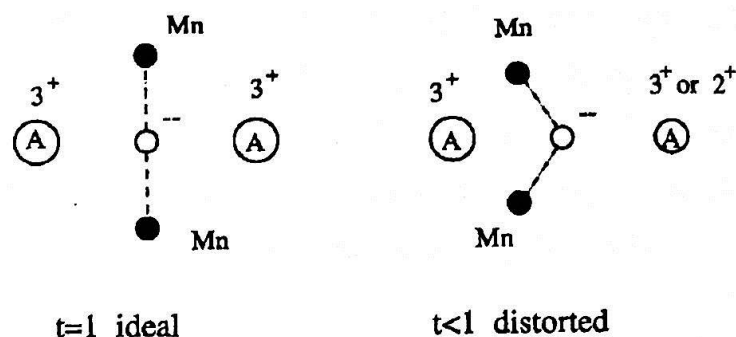
A primeira evidência teórica de separação de fase foi apresentada por Yunoki et al. [22]. Vários resultados inesperados foram observados neste trabalho. Em particular, quando a densidade de elétrons  $e_g \langle n \rangle = (1-x)$  foi calculada variando-se o potencial químico  $\mu$ , observou-se que algumas densidades eletrônicas eram instáveis, ou seja,  $\langle n \rangle$  variava de maneira descontínua para um valor especial de  $\mu$ . A partir deste cálculo, e de outros, foi observado que nas densidades eletrônicas instáveis o estado fundamental não era homogêneo, ou seja, era melhor descrito através da convivência de duas regiões no sistema com diferentes densidades eletrônicas. Fenômenos

que envolvem diferentes densidades eletrônicas podem ser associados a uma separação de fase, cuja origem pode estar nas diferentes densidades eletrônicas, mas também na desordem, como discutido abaixo.

Substituições químicas nas manganitas levam a uma modificação na largura de banda, devido a alteração do raio médio do sítio A  $\langle r_A \rangle$ . A desordem introduzida por substituições químicas no sítio A é muito importante na determinação das propriedades gerais dessas manganitas. Foi observado que a temperatura  $T_C$  pode ser reduzida por um fator robusto se a variância  $\sigma^2$  do raio iônico sobre o valor médio for alterado mantendo-se  $\langle r_A \rangle$  constante [23].

Desordem, como já descrito, é um ingrediente muito importante no cenário de separação de fase. Resultados experimentais recentes mostraram a coexistência de “clusters” com dimensões micrométricas em  $(La_{5/8-y}Pr_y)Ca_{3/8}MnO_3$  [16]. Ainda, revelaram também a presença intrínseca de não homogeneidade mesmo em monocristais. Uma possível explicação destes resultados foi recentemente proposta por Moreo et al. [24], na qual uma desordem induzida ou separação de fase estrutural poderia ocorrer nesses compostos.

A idéia é baseada na influência da desordem sobre a transição de fase de primeira ordem do tipo metal-isolante (ou FM-AFM), e que não existem estados intermediários, ou seja, o estado é inteiramente (“clusters”) FM ou AFM dependendo dos parâmetros iniciais. O tipo de desordem levado em conta por este grupo é baseado na influência dos diferentes raios iônicos de vários elementos que compõem as manganitas. Dependendo da vizinhança do sítio A, a ligação Mn-O-Mn pode ter ângulo de ligação igual a  $180^\circ$  ou pode ser distorcida com ângulo menor do que o caso ideal. Uma representação esquemática pode ser vista na Fig. 1.7. Um caráter aleatório da distribuição do íon A leva a uma concomitante distribuição aleatória de “hopping” ( $t$ ) e os acoplamentos aleatórios de Heisenberg  $J_{AF}$ , entre os spins localizados  $t_{2g}$ , também são influenciados pelo ângulo Mn-O-Mn.



**Figura 1.7-** Representação esquemática da influência do tamanho do íon do sítio A na amplitude de transferência de carga entre dois íons [25].

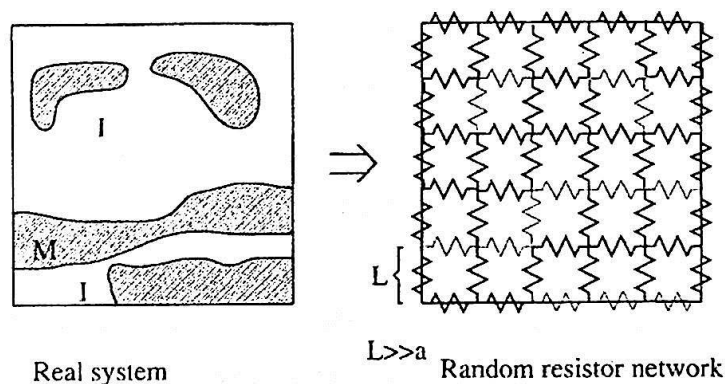
Para estudar este efeito, Moreo et al. [24] utilizaram o modelo de um e dois-orbitais para as manganitas (para um melhor entendimento desses modelos veja por exemplo [25, 26]), incluindo uma pequena componente aleatória para o “hopping”  $t$  e  $J_{AF}$ . Estas pequenas componentes não influenciam as fases FM ou AFM em suas transições fundamentais, mas nas vizinhanças da transição de primeira ordem, estas aleatoriedades no acoplamento e transferência de carga são muito importantes. De fato, os resultados dos cálculos numéricos e simulações Monte Carlo MC mostram que a transição é contínua com “clusters” FM e AFM coexistindo em uma pequena região próxima da transição FM-AFM. O ponto importante aqui é que existe coexistência de regiões FM e AFM. O tamanho destas regiões é regulado pelo comprimento da desordem: pequena desordem implica em grandes regiões FM e/ou AFM. Ainda, observa-se que o maior efeito de MRC ocorre na mesma região de temperatura onde a coexistência de fases é mais pronunciada.

### Resistividade das manganitas no regime de mistura de fases

Das análises dos modelos das manganitas, pode-se chegar a uma importante conclusão: um estado fundamental intrinsecamente não homogêneo é muito importante para o entendimento destes materiais.

Entretanto, nota-se que um estudo qualitativo ou quantitativo do comportamento da resistividade elétrica  $\rho_{dc}$  versus temperatura com e sem a aplicação de um campo magnético  $H$  ainda não foi realizado, devido principalmente a dificuldade de cálculo das propriedades de transporte de forma genérica em sistemas onde existem regiões microscopicamente não homogêneas.

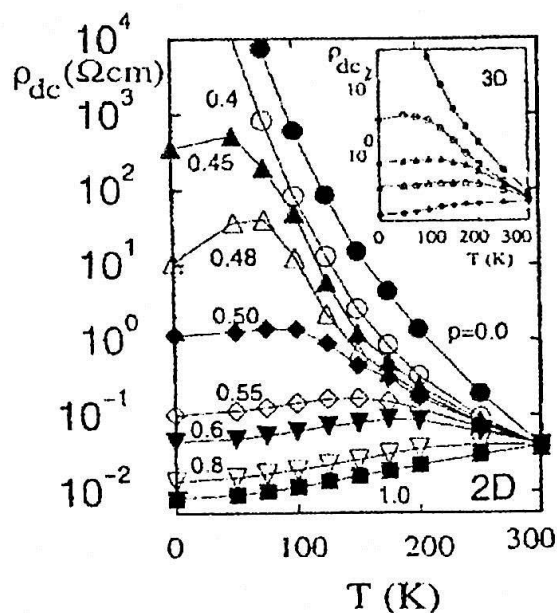
Por esta razão, Mayr et al. [27] estudaram a  $\rho_{dc}$  usando um modelo de rede de resistores aleatórios e outras aproximações. Neste modelo foi definido um quadrado com rede cúbica e espaçamento de rede muito maior do que  $4 \text{ \AA}$  (distância entre íons de Mn). A rede de resistores aleatórios tenta mimicar as complicadas regiões isolantes e metálicas do tipo fractal, como encontrado em estudos experimentais. Uma representação esquemática da rede de resistores aleatórios é apresentada na Fig. 1.8. Nesta figura as resistências do tipo metálica e isolante estão dispostas de forma aleatória e de tal maneira que a fração total da componente metálica  $p$  pode variar de 0 até 1.



**Figura 1.8-** Representação da rede de resistores aleatórios. A esquerda seria uma representação real das regiões metálicas e isolantes na amostra. A direita o modelo da rede de resistores aleatórios, onde os resistores em negrito (claro) representam as resistências isolantes (metálicas). A letra  $a$  representa o espaçamento entre íons de Mn e  $L$  é o tamanho das regiões levado em conta no modelo [27].

Os resultados numéricos são apresentados na Fig. 1.9. Os valores absolutos das resistências elétricas como função da temperatura foram extraídos de medidas experimentais.

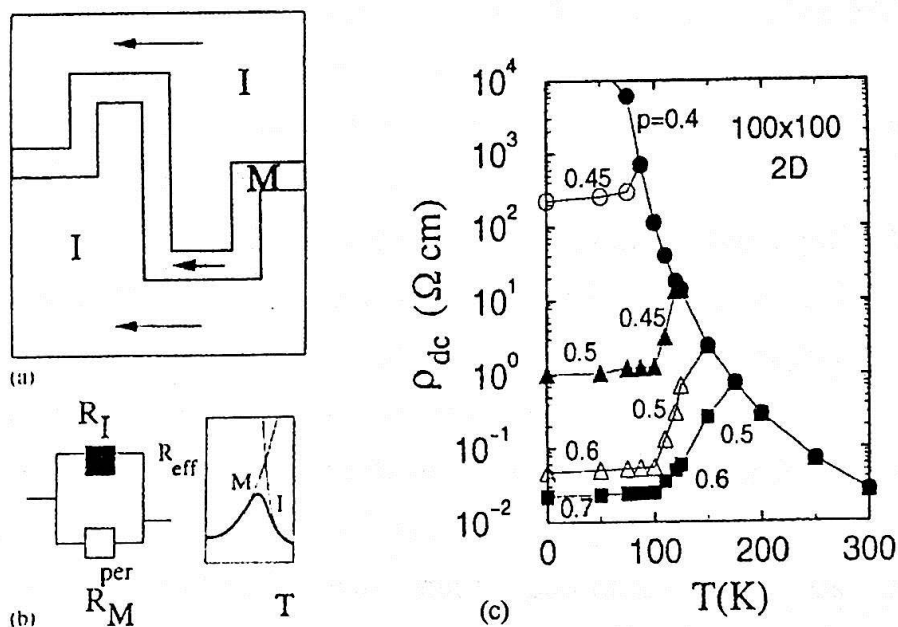




**Figura 1.9-** Resistência elétrica  $\rho_{dc}$  da rede de resistores (Fig. 1.8) vs temperatura em duas dimensões. A fração volumétrica da fase metálica é indicada por  $p$ . Os valores reais das resistividades ( $\Omega \text{ cm}$ ) nos limites de  $p = 0$  e  $1$  foram extraídos de experimentos. O detalhe mostra simulações efetuadas em 3 dimensões [27].

É importante observar que, ainda usando um simples modelo fenomenológico os resultados já possuem uma boa concordância com os experimentos: (i) a  $\rho(T)$  decresce com o aumento da fração metálica  $p$ ; (ii) para valores de  $p > 0.45$ , o comportamento de  $\rho$  é alterado em uma dada temperatura  $T_p$ ; (iii) em altas temperaturas, mesmo para  $p = 0.65$ , um comportamento do tipo isolante foi observado; (iv) em baixas temperaturas, um comportamento metálico se manifesta; (v) entre estas duas regiões de temperatura existe um pico pronunciado em  $\rho(T)$ . Todos esses resultados indicam que neste modelo o processo de transporte é percolativo para temperaturas menores que uma dada temperatura  $T_p$ . Isto significa que os resultados de transporte eletrônico obtidos experimentalmente nas manganitas podem ser, pelo menos de maneira qualitativa, explicados dentro do cenário de mistura de fases. Uma destas fases (metálica) pode ser imaginada como percolativa, ou seja, os portadores de carga dentro de uma amostra hipotética fluem por regiões metálicas conectadas entre si. Esta amostra hipotética pode

ser representada por um filamento metálico embebido em regiões isolantes coalescendo de uma extremidade a outra do material, como mostrado esquematicamente na Fig. 1.10a. Como a corrente elétrica passa por regiões de menor resistência, ela fluirá pelo filamento metálico. Em baixas temperaturas a condução será através do filamento metálico. Com o aumento da temperatura, a  $\rho_{dc}$  deste filamento aumenta como em qualquer metal. No outro limite de temperatura (alta T), a resistência elétrica do filamento torna-se muito maior que aquela correspondente ao caminho isolante. Realmente, resultados experimentais mostram que a magnitude da resistência elétrica metálica (baixa T) e o da resistência elétrica isolante (alta T) são muito similares. Então, em uma região de temperatura a condução ocorre através de regiões metálicas e em outras regiões de temperatura ocorre em regiões isolantes. Entre alta e baixa temperatura é natural a existência de um pico em  $\rho_{dc}$ .



**Figura 1.10-** Representação esquemática do estado de mistura de fases (a). As setas indicam a condução eletrônica através das regiões metálicas ou isolantes dependendo da temperatura. A figura (b) representa o modelo de duas resistências em paralelo e a representação gráfica da resistência efetiva  $R_{eff}$  vs Temperatura (ver texto). A figura (c) representa a resistividade elétrica do conjunto de resistores mostrados na fig. 1.8, mas com uma variação na fração metálica  $p = p(T)$  com a temperatura [27].

Sendo assim, uma simples descrição teórica de dois resistores em paralelo parece descrever bem os resultados experimentais. A resistência metálica  $R_M$  comporta-se como metal: a resistência elétrica aumenta com o aumento da temperatura. A resistência elétrica isolante  $R_I$  comporta-se como isolante: sua resistência elétrica aumenta com a diminuição da temperatura. Uma resistência elétrica efetiva pode reproduzir muito bem de forma qualitativa a curva de  $\rho_{dc}$  experimental como pode ser visto na Fig. 1.10b.

Resultados experimentais revelam a ocorrência de um máximo em curvas  $\rho_{dc} \times T$ . Parece importante dizer que em alguns compostos este máximo é bem nítido e em outros é mais alargado. Um procedimento teórico que permite melhorar a representação deste modelo é variar a fração metálica  $p$  com a temperatura. É sabido que as regiões metálicas destas amostras originam-se de arranjos FM de spin. A polarização dos spins diminui com o aumento da temperatura e é razoável imaginar que ilhas FM decrescem de tamanho com o aumento da temperatura. Então, as regiões FM que são conectadas em baixas temperaturas podem tornar-se desconexas em altas temperaturas, ou seja, a tendência a percolação metálica diminui com o aumento da temperatura, logo,  $p = p(T)$ .

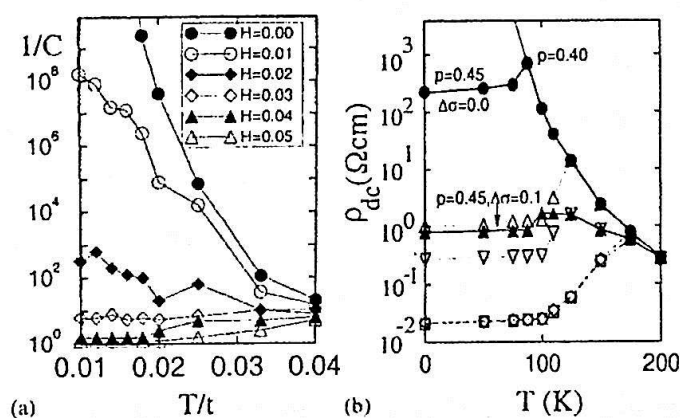
Esta estrutura também foi estudada qualitativamente por Mayr et al. [27] usando modelo de Ising de campo aleatório e o modelo de um orbital. Em ambos os casos, indicações do desaparecimento do regime percolativo com o aumento da temperatura foi observado.

Resultados com  $p(T)$  dependente da temperatura são mostrados na Fig. 1.10c. Certamente o pico em  $\rho_{dc}$  é mais nítido agora do que na Fig. 1.9, como esperado, e os resultados são mais parecidos com os observados experimentalmente.

A aproximação fenomenológica descrita acima leva a uma importante observação nestas manganitas, ou seja, acima do pico de  $\rho_{dc}$  ainda existe uma fração metálica dependente da temperatura, já que o caráter de mistura de fases do sistema permanece. Então é natural imaginar que acima da temperatura de Curie  $T_C$ , em manganitas reais, uma fração substancial do

sistema permaneceria no estado FM metálico não percolativo, mas formando regiões desconexas. Uma grande variedade de experimentos sugere a existência de regiões FM acima de  $T_C$  [18, 28]. Como consequência, isso sugere uma temperatura  $T^* > T_C$ , no qual essas regiões são formadas. Isto define uma nova temperatura no problema, similar ao “pseudo-gap” observado nos supercondutores de alta temperatura crítica.

O estudo teórico da resistência elétrica efetiva também foi realizado na presença de campo magnético em uma aproximação fenomenológica. Um dos principais resultados desses estudos é que, no regime percolativo, pequenas alterações no sistema podem levar a grandes alterações na resistividade elétrica. Por exemplo, se alterarmos  $p$  em apenas 5 %, ou seja, variar de 0.45 para 0.50,  $\rho_{dc}$  é alterada em duas ordens de magnitude. É plausível que a aplicação de baixos campos magnéticos  $H$  poderiam induzir pequenas variações em  $p$ , resultando em alterações substanciais na resistividade elétrica do sistema.



**Figura 1.11-** Resultados teóricos do inverso da condutividade elétrica na presença de vários campos magnéticos (a) no regime de coexistência de fases; (b) resistividade elétrica como função da temperatura, as curvas com círculos cheios, triângulos vazios e quadrados vazios possuem  $p = 0.45, 0.5$  e  $0.7$  respectivamente, e variação de condutividade elétrica zero  $\Delta\sigma = 0$ . Os triângulos cheios, triângulos vazios invertidos e diamantes possuem a mesma fração metálica, mas com uma pequena adição de condutividade nas regiões isolante  $\Delta\sigma = 0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  [27].

Estudos dos modelos de um e dois orbitais realizados por Mayr et al. [27] também revelaram uma grande alteração em  $\rho_{dc}$  com a aplicação de um campo magnético externo. A Fig. 1.11 relaciona o inverso da condutividade elétrica  $C^{-1}$  na presença de pequenos H e em regime de coexistência de regiões FM-AFM. Esta figura claramente indica que  $C^{-1}$  pode ser alterado em várias ordens de magnitude na presença de pequenos valores de H. Ao se levar em conta que este sistema não é percolativo, outro tipo de mecanismo poderia originar tal efeito. Mayr et al. [27] acreditam que mecanismos alternativos podem ser causados por pequenas modificações na condutividade elétrica das regiões isolantes da amostra, independente do que ocorre com as regiões metálicas. É possível que regiões AFM com condutividade nula, devido ao perfeito alinhamento antiparalelo dos spins  $t_{2g}$ , sofram modificações com a aplicação de um pequeno H resultando em um ordenamento do tipo “canted”. Isso levaria a condutividade elétrica não nula, devido a pequena componente FM oriunda do ordenamento do tipo “canted”. Este efeito pode tornar-se muito importante quando regiões AFM separam regiões FM. Um efeito típico de “válvula de spin” pode ocorrer, ou seja, o campo magnético pode induzir conexões entre regiões metálicas levando a uma alteração na  $\rho_{dc}$ . Esta idéia pode ser estudada alterando-se uma pequena quantidade na magnitude da condutividade elétrica das regiões isolantes no sistema de resistores aleatórios, como mostrado na Fig. 1.11b. Este mecanismo também pode representar muito bem, qualitativamente falando, o comportamento da  $\rho_{dc}$  das manganitas.

Concluindo, a diminuição pronunciada da resistividade elétrica com a aplicação de um campo magnético externo MRC pode ser causada por dois fatores: pequenas alterações na fração volumétrica da fase metálica  $p$  e/ou alteração na condutividade elétrica da fase isolante que serviria como uma ponte para a corrente elétrica entre as fases metálicas.

### 1.3- Objetivo do Trabalho

Baseado nesta revisão bibliográfica dois pontos acerca da origem da magnetorresistência colossal foram muito importantes na motivação e na posterior realização deste trabalho e devem ser evidenciados:

- (1) O cenário de separação de fase CSF propõe que nestas manganitas o estado fundamental é não homogêneo, devido a presença de uma forte tendência de separação de fase, envolvendo a coexistência de domínios ferromagnéticos metálicos FMM e antiferromagnéticos isolantes AFMI dentro do grão. Portanto, o CSF sugere que uma variação na fração volumétrica destas diferentes fases na presença de H é que origina o efeito de MRC. Sendo assim, o efeito MRC depende apenas das propriedades intrínsecas do grão [16,21,27].
  
- (2) Uma parcela substancial do efeito MRC pode ser atribuída a chamada magnetorresistência intergranular MRI. A MRI sugere que a diminuição na resistividade elétrica na presença de H pode ser causada pelo tunelamento de spins polarizados TSP entre os grãos físicos dos materiais. Portanto, este efeito depende fortemente das interfaces entre os grãos [14];

Dentro deste contexto o objetivo deste trabalho é verificar e comparar os modelos CSF e MRI e chegar a um melhor entendimento da origem da MRC. O modelo de separação de fase CSF sugere que o efeito MRC é originado de uma mistura e competição de fases magnéticas microscópicas. Sendo assim, amostras do tipo  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ;  $x = 0$  e  $0.10$ ; foram caracterizadas por uma técnica microscópica para que as diferentes regiões dentro do grão sejam observadas. Isto foi feito através da técnica de espectroscopia Mössbauer EM. Nessas mesmas amostras também foram realizadas medidas de resistividade elétrica, magnetização e magneto-

transporte. Através dos resultados combinados destas caracterizações foi possível obter uma relação entre as fases observadas em EM e o efeito de MRC.

Na sequência, várias amostras do mesmo material  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  foram produzidas com diferentes interfaces, mas mantendo o mesmo tamanho de grão, para que o modelo de TSP seja estudado. Isto pode ser feito através da compactação e sinterização do pó de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  misturado com diferentes proporções volumétricas de um polímero. Espera-se que após a sinterização destes materiais, o polímero sublima, resultando em materiais porosos e com diferentes interfaces. Um ponto importante a ser relatado é que o processo de sinterização deve ser feito na mesma temperatura para todas as amostras produzidas. Isto é necessário para preservar as propriedades já adquiridas pelo grão, ou seja, evitar alterações nas possíveis regiões micrométricas dentro do grão, previstas no cenário de separação de fase. Com isso, as medidas de magneto-transporte podem ser efetuadas e o efeito de MRI pode ser comparado entre as amostras com diferentes interfaces. Adicionalmente, além de  $\rho(T)$ ,  $M(T)$  e análises microestruturais, estas amostras também foram caracterizadas por uma técnica sensível à separação das contribuições do grão e do contorno do grão para a resistência elétrica, ou seja, a técnica de espectroscopia de impedância. Através destes resultados combinados pode-se chegar a um melhor entendimento das possíveis contribuições para a resistência elétrica do material, e qual, entre as detectadas, tem papel determinante no transporte eletrônico destes materiais.

## Referências

- [1] G. H. Jonker e J. H. van Santen, *Physics (Amsterdam)* **16**, 337 (1950).
- [2] E. O. Wollan e W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [3] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [4] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy e W. Hayes, *Physica B* **155**, 362 (1989).
- [5] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schltz e K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [6] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etenne, G. Creuzet, A. Friederich e J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [7] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII*, *Physics* **28**, (1927).
- [8] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, M. Marezio e B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [9] M. C. Martins, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritono e Y. Tokura, *Phys Rev. B* **53**, 14285 (1996).
- [10] A. Millis, B. I. Shraiman e P. B. Littlewood, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144. (1995).
- [11] G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. N. Mao, L. Senapati, X. X. Xi, R. L. Greene e T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1427 (1995).
- [12] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong e B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
- [13] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **133A**, 1020 (1964).
- [14] A. Milner, A. Gerber, B. Groisman, M. Karpovsky, and A. Gladkikh, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 475 (1996).
- [15] X. W. Li, A. Gupta, X. Gang e G. Q. Gong, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1124 (1997).
- [16] M. Uhera, S. Mori, C. H. Chen e S. W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).



- [17] R. H. Heffner, J. E. Sonier, D. E. MacLaughlin, G. J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S. W. Cheong, J. S. Gardner e H. Röder, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3285 (2000).
- [18] J. A. Souza, R. F. Jardim, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, M. S. Torikachvili e J. J. Neumeier, *J. Appl. Phys.* **89**, 6636 (2001).
- [19] Cz. Kapusa, P. C. Riedi, M. Sikora e M. R. Ibarra, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4216 (2000).
- [20] A. Nath, V Chechersky e R. L. Greene, *J. Solid State Chem.* **155**, 116 (2000).
- [21] K. H. Kim, M. Uehara, C. Hess, P. A. Sharma e S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2961 (2000).
- [22] S. Yunoki, J. Hu, A. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa e E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 845 (1998).
- [23] L. M. Rodriguez-Martinez e J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **54**, 622 (1996).
- [24] A. Moreo, M. Mayr, A. Feiguin, S. Yunoki e E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568 (2000).
- [25] A. Moreo, S. Yunoki e E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
- [26] S. Yunoki, T. Hotta e E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3714 (2000).
- [27] M. Mayr, A. Moreo, J. A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin e E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 135 (2001).
- [28] Cz. Kapusa, P. C. Riedi, W. Kocemba, G. J. Tomka, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, M. Viret e J. M. D. Coey, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 4079 (1999).

## 2- Síntese das Manganitas

Neste capítulo é descrito o método utilizado na preparação dos óxidos de terra-rara e manganês. As estequiometrias dos compostos bem como os elementos químicos foram escolhidos objetivando adequá-los às facilidades experimentais disponíveis. Por exemplo, nossas atuais facilidades experimentais podem ser otimizadas no intervalo de temperatura compreendido entre 77 e 300 K. Nesse sentido, os compostos mais estudados foram os de estequiometria  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , que apresentam temperaturas de transição de fase metal-isolante e de ordenamento magnético próximo de 175 K, portanto pertencentes à faixa de temperatura apropriada para ser medida no laboratório.

### 2.1- Produção de amostras de $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ via método de precursores sol-gel

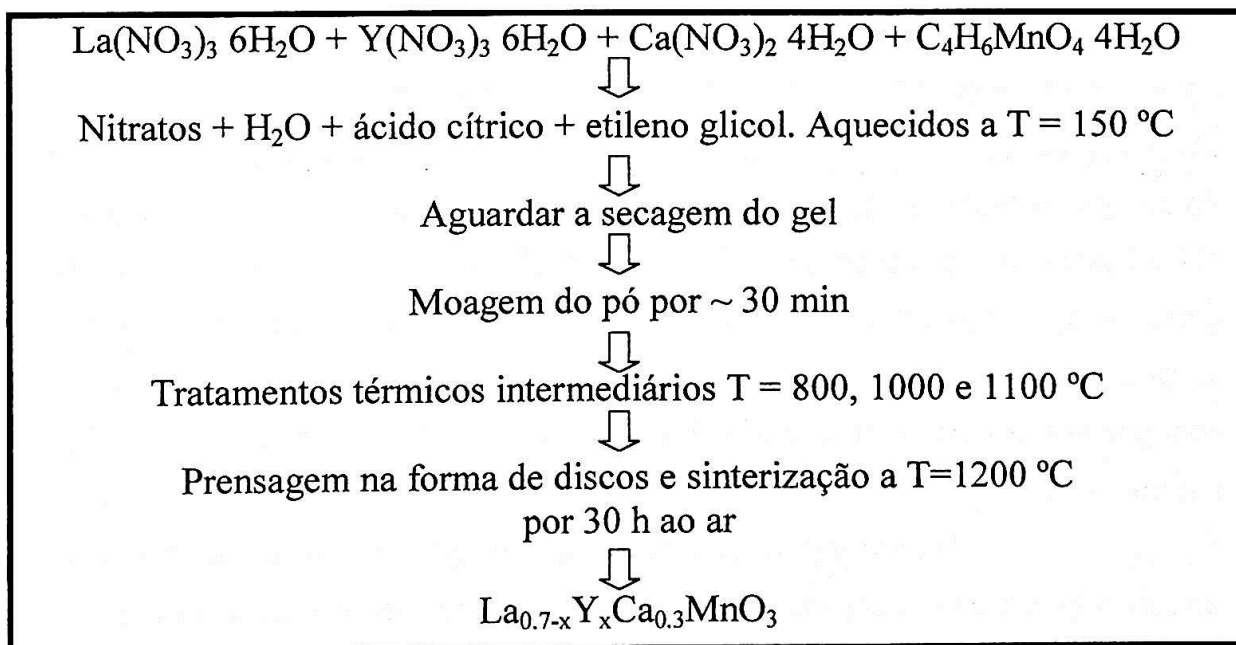
O método de precursores sol-gel foi escolhido para a preparação de amostras devido ao fato de que materiais resultantes do mesmo apresentam homogeneidade química a nível atômico e tamanho médio de grão muito pequeno. A preparação via método de precursores sol-gel inicia-se através da mistura estequiométrica dos nitratos dos respectivos metais necessários para o composto em água destilada, todos sendo acomodados em um béquer. Por exemplo, para a produção de 10 g do composto  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  é necessário misturar as seguintes quantidades de nitratos:

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13,2019 g
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,9462 g
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,600 g
$\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12,4539 g

Tabela 2.1- Quantidades de nitratos necessários para produzir 10 g de  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

O béquer com a solução obtida é aquecido em uma chapa metálica à temperatura de  $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a solução é misturada através de um agitador magnético, acrescentando em seguida um excesso de 50 % em mol de ácido cítrico e etileno glicol. Antes de todo o líquido evaporar, observa-se à formação do gel. A partir dessa etapa, aguarda-se a completa evaporação da água e conseqüente secagem do material.

Após a secagem completa do material, o pó resultante é acondicionado em um cadinho de alumina e transferido para uma mufla, onde um tratamento térmico a temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $\sim 24\text{ h}$  é realizado. Este tratamento é feito para a evaporação de eventuais resíduos orgânicos provenientes do ácido cítrico e do etileno glicol. Este pó é moído em almofariz de ágata e passa por estágios intermediários de tratamento térmicos ( $800, 1000$  e  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Depois disso, o pó está pronto para o processo de sinterização, que é feito em tratamentos térmicos ao ar e na temperatura de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por aproximadamente  $30\text{ h}$ . Abaixo encontra-se um fluxograma do método para uma melhor visualização.



**Tabela 2.2-** Fluxograma esquemático da preparação de amostras pelo método sol-gel.

A maior vantagem deste método em relação ao método tradicional de mistura de óxidos e carbonatos é devido ao fato de que os precursores obtidos

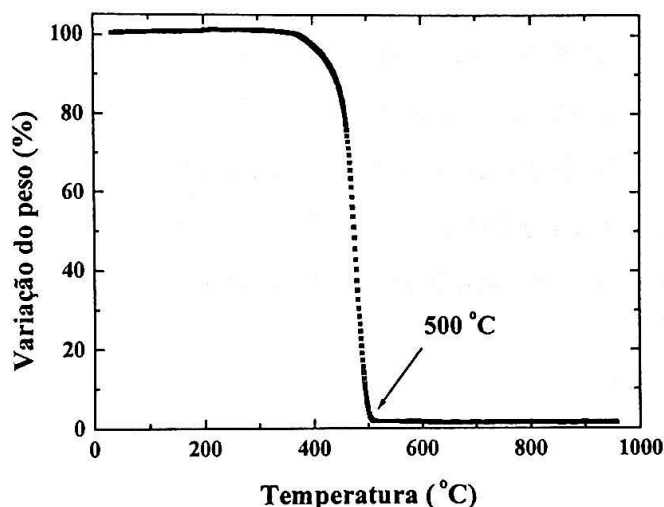
no método sol-gel apresentam tamanho médio de grão muito pequeno, beneficiando a difusão entre os grãos, fator fundamental para que os materiais desejados sejam obtidos em pequenos intervalos de tempo de sinterização, baixas temperaturas e apresentem uma alta homogeneidade química

## 2.2- Produção de amostras porosas de $La_{0.7-x}Y_xCa_{0.3}MnO_3$

Com o objetivo de preparar amostras com diferentes interfaces, foram produzidos pós via o método de precursores sol-gel, como descrito acima. Depois de tratamentos térmicos intermediários os pós com estequiometrias  $La_{0.7-x}Y_xCa_{0.3}MnO_3$ ;  $x = 0, 0.1$ ; passaram pelo último tratamento térmico à temperatura de 1200 °C por 30 h. Após a constatação de materiais monofásicos, foi somado ao pó porcentagens de 0, 10, 20 e 30 % em volume de um polímero, denominado polietileno  $(-CH_2-CH_2-)_n$ , de sigla conhecida como PEBD, da Aldrich. Estas amostras serão chamadas de P0, P10, P20 e P30, respectivamente. Este polímero é de baixa densidade  $d = 0.922 \text{ g/cm}^3$  e tamanho de partícula de aproximadamente 44  $\mu\text{m}$ . Tal mistura foi então prensada ( $\sim 1 \text{ ton/cm}^2$ ) na forma de disco, fazendo com que as partículas poliméricas de baixa densidade coalem e espalhem dentro da matriz manganita, e sinterizadas a 900 °C por 30 h. Espera-se que a sinterização feita nessa temperatura seja suficiente para que o polímero sofra oxidação, restando apenas poros nas amostras. Tratamentos térmicos com a finalidade da eliminação do polímero devem ser feitos também em temperaturas menores que a de sinterização convencional para a preparação de pastilhas, com o objetivo de preservar as propriedades já obtidas no pó inicial.

Como descrito, o polímero foi misturado ao pó da manganita apenas para alterar as interfaces do material durante o processo de sinterização. Neste sentido é necessário verificar se o polímero foi totalmente eliminado em temperaturas menores que 900 °C. Sendo assim, realizou-se uma análise termogravimétrica TGA neste material. Neste tipo de análise o material em

estudo é colocado em uma balança dentro de um forno. A variação da massa é medida como função do aumento da temperatura. A figura 2.1 apresenta resultados típicos destas medidas, que é a variação do peso do polímero (em porcentagem) como função da temperatura. Através desta figura é possível verificar a completa eliminação do polímero e a ausência de resíduos a partir de ~ 500 °C.



**Figura 2.1-** Análise termogravimétrica do polímero PEBD.

Dessa forma, e com base nos dados de TGA, pode-se afirmar que o polímero atuou de forma exclusiva na formação de poros nos materiais. Uma análise mais precisa acerca do composto sinterizado resultante com relação a possíveis reações químicas entre o PEBD e o pó inicial pode ser obtida através da difração de raios-X, que será descrita no capítulo 4.

2.3- Produção de amostras do tipo  $La_{0.7-x}Y_xCa_{0.3}Mn_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$ ;  
 $x = 0$  e  $0.10$

Com o objetivo de obter informações microscópicas nas amostras do tipo  $La_{0.7-x}Y_xCa_{0.3}MnO_3$ ;  $x = 0$  e  $0.10$ ; através da técnica de espectroscopia

Mössbauer, estes compostos foram produzidos substituindo uma pequena quantidade de Mn por  $^{57}\text{Fe}$  (1%). Os átomos de ferro no composto do tipo  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  atuam como uma sonda que fornece informações sobre sua vizinhança imediata. O método utilizado na produção destes materiais também foi o de precursores sol-gel. Nesse sentido  $\sim 0.008$  g de  $^{57}\text{Fe}$  foram dissolvidos em ácido nítrico e misturados com os nitratos dos metais necessários para obtenção do composto desejado. Esta mistura é acomodada em um béquer com água destilada e a partir deste ponto o procedimento é o mesmo como já descrito na seção 2.1. Usando-se tal método espera-se que as  $\sim 0.008$  g de  $^{57}\text{Fe}$  estejam distribuídas de maneira homogênea no material resultante. A facilidade na obtenção dos espectros Mössbauer confirma que o material foi muito bem preparado, ou seja, o 1% de  $^{57}\text{Fe}$  foi distribuído de forma homogênea dentro da matriz manganita.

### 3- Técnicas de Caracterização

Neste capítulo são delineadas as técnicas de caracterizações realizadas e também descritos os tipos de equipamentos utilizados nestas caracterizações. Essas caracterizações envolvem medidas em pó, oriundo do método sol-gel, e em volume, cuja forma geométrica é de um paralelepípedo regular.

#### 3.1- Difração de Raios-X

No presente estudo, a qualidade do material a ser estudado é avaliada primeiramente via medidas de difração de raios-X feitas em pós. Estas medidas foram feitas em um difratômetro Bruker-AXS modelo D8 Advanced (Projeto Fapesp No. 96/09604-9) pertencente ao laboratório de materiais GCE, situado no IPEN. As medidas foram feitas utilizando radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), no intervalo de  $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , com passo angular de  $0,05^\circ$  e tempo de exposição de 5 s.

#### 3.2- Medidas de resistividade elétrica

Medidas de resistividade elétrica  $\rho(T)$  como função da temperatura foram efetuadas para o acompanhamento das propriedades de transporte desses materiais. O método utilizado foi o de quatro pontas. Nas amostras com forma de paralelepípedos regulares foram afixados, com epoxy de prata, quatros fios de cobre espaçados paralelamente entre si. Foram aplicadas nas amostras corrente de excitação de  $I \sim 1 \text{ mA}$ . Um termômetro de platina Pt 100 foi usado como meio de obtenção da temperatura. O suporte de amostras é composto de um bloco de cobre preso a uma haste metálica. Neste bloco são

afixados a amostra e o resistor de platina. Na base da haste há terminais onde são soldados os contatos da amostra e do resistor.

Quando a medida é iniciada uma pequena parte do bloco de cobre fica imersa no nitrogênio líquido. Isso faz com que a temperatura decresça lentamente até atingir  $T \sim 77$  K. Logo após a descida, a haste é retirada do banho de nitrogênio líquido e a temperatura do sistema aumenta até a temperatura ambiente. Com isso, tem-se  $\rho(T)$  na descida e na subida da temperatura. Os sinais de voltagem, tanto da amostra como do termômetro, são registrados em um computador PC através de uma interface do tipo GPIB. Um arquivo do tipo texto é obtido com os valores de tensão da amostra e do termômetro. Deste modo é possível obter, através de um ajuste linear, a temperatura como função da voltagem no termômetro e, por outro lado, a resistência elétrica da amostra através da equação 3.1:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad 3.1$$

onde  $\rho$  é a resistividade do material,  $L$  é a distância entre os contatos onde foram tomadas as voltagens e  $A$  é a área da seção reta do paralelepípedo.

### 3.3- Susceptibilidade magnética

Medidas de magnetização  $M(T)$  foram feitas utilizando um magnetômetro do tipo SQUID com campo magnético  $H$  variando entre 0 e 500 Oe no intervalo de temperatura de  $5 \leq T \leq 300$  K. A susceptibilidade magnética  $\chi(T)$  dos materiais analisados foi obtida via relação  $\chi = M/H$ .

As medidas foram realizadas em duas etapas: (1) "zero field cooled" (ZFC) e "field cooled" (FC). O processo ZFC consiste em resfriar a amostra até uma temperatura de 5 K na ausência de campo magnético. Após este procedimento, um campo magnético, de por exemplo 50 Oe, é aplicado e



mede-se a magnetização do material elevando-se a temperatura até  $T \sim 300$  K. O processo FC consiste em preservar este campo magnético de 50 Oe e decrescer a temperatura de 300 até 5 K, medindo-se a magnetização do sistema.

### 3.4- Espectroscopia de impedância

As medidas de espectroscopia de impedância  $Z(T, \omega)$  foram feitas usando o método de duas pontas em um analisador de impedância HP4192A LF. O analisador de impedância é conectado via GPIB a um controlador (modelo 363 HP) que é usado para coletar, armazenar e fazer o processamento ( $-Z''(T, \omega) \times Z'(T, \omega)$ ) dos dados em uma determinada faixa de frequência (5 Hz a 13 MHz).

As medidas foram realizadas na região de temperatura de 77 até 300 K. As amostras medidas foram essencialmente a P0 e a P30, possuindo formas de um paralelepípedo regular e suas dimensões são: A (área) = 7.48 mm<sup>2</sup>, l (comprimento) = 11.3 mm; A = 6.46 mm<sup>2</sup>, l = 11.4 mm, respectivamente.

Os dados de  $Z''(T, \omega)$  e  $Z'(T, \omega)$  foram obtidos da seguinte forma: (1) a amostra é resfriada até a temperatura do nitrogênio líquido ( $T \sim 77$  K); (2) logo em seguida, a temperatura é aumentada e as medidas são realizadas durante o processo de aquecimento do material até a temperatura ambiente ( $T \sim 300$  K). Detalhes acerca dessa técnica podem ser encontrados no Apêndice 1.

### 3.5- Magnetorresistência

As medidas de magnetorresistência  $R(T, H)$  foram feitas no National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) pelo Prof. Renato Jardim, em uma

colaboração desenvolvida com o Dr. Alex Lacerda. Estas medidas são obtidas através de uma ponte ac de resistência da "Linear Research" modelo LR-700 que opera na frequência  $f \sim 16$  Hz. O controle de temperatura também é feito com uma ponte de resistência a qual é acoplado um termômetro de cernox calibrado em temperatura e campo magnético. Todo o sistema, via uma placa do tipo GPIB, é monitorado por um microcomputador. Os campos magnéticos são gerados através de uma bobina de  $Nb_3Sn$  e podem atingir valores tão altos como 18 T.

Dois tipos de medidas podem ser efetuadas com esta configuração: (1) resistência elétrica como função da temperatura sob campo magnético aplicado constante  $R(T, H = \text{cte})$ ; e (2) resistência elétrica como função do campo magnético para uma certa temperatura constante  $R(H, T = \text{cte})$ .

### 3.6- *Análise microestrutural*

Para uma análise microestrutural e morfológica das amostras porosas do tipo  $La_{0.6}Y_{0.1}Ca_{0.3}MnO_3$  foram utilizadas as técnicas de porosimetria ao mercúrio PHg e microscopia eletrônica de varredura MEV. As observações foram feitas em fraturas utilizando o microscópio eletrônico da Philips XL30. Essas observações foram realizadas através de uma colaboração com a Professora Eliane Muccillo, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. O tipo do equipamento utilizado nas medidas PHg é o AutoPore III 9420 da Micromeritics. O processo de medida de PHg pode ser resumido em quatro etapas: (1) Coloca-se a amostra no porta-amostra (penetrômetro); (2) produz-se o vácuo; (3) preenche-se o recipiente com mercúrio; (4) e, por fim, aplica-se a pressão. Uma descrição mais detalhada desta técnica pode ser encontrada do apêndice 2.

### 3.7- *Espectroscopia Mössbauer*

Medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas em amostras do tipo  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ;  $x = 0$  e  $0.1$ . Os espectros foram obtidos na geometria de transmissão e em temperaturas entre  $4.2$  e  $300$  K usando uma fonte de  $100$  mCi  $^{57}\text{Co}$  com constante aceleração. Na geometria de transmissão coloca-se alinhado a fonte radioativa, o absorvedor (amostra) e um detector de fótons acoplado a instrumentação necessária (amplificador, contador de pulsos, etc). A amostra deve ser suficientemente delgada para que a radiação possa atravessá-la sem ser excessivamente atenuada pelos mecanismos habituais de absorção pela matéria. Os espectros foram ajustados utilizando uma função do tipo Lorentziana por meio de um programa de mínimos quadrados não linear. Outros detalhes podem ser obtidos na discussão dos resultados, capítulo 4.

## 4- Resultados e Discussão

Tendo em vista o cenário de separação de fase nas manganitas e suas predições [1, 2], este trabalho inicia-se através da obtenção de informações microscópicas acerca da coexistência de fases apresentadas nesses materiais. Neste sentido, inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados de espectroscopia Mössbauer obtidos nas amostras do tipo  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ;  $x = 0$  e  $0.10$ . Esses resultados confirmam a coexistência e competição de fases em uma ampla região de temperatura. Uma correlação direta destes resultados com as medidas de resistividade elétrica na presença de campo magnético sugere uma possível explicação para o efeito de magnetorresistência colossal MRC.

Uma outra possível explicação para o efeito de MRC sugerido por diversos grupos [3] de pesquisa é o tunelamento de spins polarizados entre os grãos físicos do material, ou seja, a MRI. Sendo assim, foram produzidos os materiais variando as interfaces entre os grãos mas preservando a composição química e tamanho de grão. Portanto, na seqüência serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações estruturais, microestruturais, magnéticas e de transporte das amostras de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  com diferentes interfaces. Sendo assim, esta última análise será dividida em mais três seções. Inicialmente serão apresentadas as análises estruturais e microestruturais das amostras porosas de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ . Logo após, as medidas magnéticas  $M(T)$ , de transporte como resistividade elétrica  $\rho(T,H)$  e espectroscopia de impedância  $Z(T,\omega)$  das amostras com diferentes microestruturas serão comparadas. Através destes resultados combinados também foi possível inferir acerca da origem do efeito de MRC.

#### 4.1- Espectroscopia Mössbauer

Resultados experimentais recentes têm revelado que arranjos de pares  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  estão confinados, espacialmente falando, em pequenas regiões, da ordem de  $\sim 50 \text{ \AA}$ , nestas manganitas [4]. De fato, medidas microscópicas e macroscópicas indicaram que, abaixo de  $T_C$ , pelo menos duas regiões com propriedades físicas distintas coexistem nesses compostos [5]. Uma região ferromagnética e metálica FMM e a outra antiferromagnética e isolante AFI [6].

Com a finalidade de identificar essas diferentes fases magnéticas no composto  $La_{0.6}Y_{0.1}Ca_{0.3}MnO_3$ , a técnica de espectroscopia Mössbauer EM foi empregada [7]. Esta técnica permite obter informações microscópicas acerca de possíveis fases magnéticas ordenadas ou não nos materiais. Para isso, compostos do tipo  $La_{0.7-x}Y_xCa_{0.3}MnO_3$ ;  $x = 0$  e  $0.10$ ; foram dopados com uma pequena quantidade de Fe (1 %). A substituição parcial de La por Y preserva a razão de pares  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , alterando apenas o grau de desordem, ou seja, o ângulo e a distância da ligação Mn-O-Mn em celas unitárias distintas. Entretanto, a substituição parcial do Mn pelo Fe atua como uma sonda que pode fornecer informações sobre a vizinhança imediata deste sítio na estrutura cristalina do material. Tanto o ordenamento ferromagnético como a temperatura de transição metal-isolante são afetados por esta substituição, mas, informações úteis podem ainda ser obtidas.

Sendo assim, medidas de DRX,  $\rho(T)$ ,  $M(T)$  e  $EM(T)$  foram realizadas nestes materiais. Por fim, medidas de  $\rho(T)$  com campo magnético aplicado são relacionadas com os resultados de  $EM(T)$ , sugerindo uma possível explicação para o efeito de MRC. Através dos resultados combinados destas caracterizações foi possível publicar um artigo científico [8], que se encontra menos resumido abaixo.

Medidas de difração de raios-X foram realizadas nas amostras do tipo  $La_{0.7-x}Y_xCa_{0.3}Mn_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$ ;  $x = 0$  e  $0.10$ ; denominadas aqui de Y0 e Y10, para verificar se a pequena quantidade de substituição do Mn pelo Fe não

alterou a estrutura cristalina do tipo perovskita do composto original e também observar a formação de materiais monofásicos. A Figura 4.1 mostra os espectros de difração das amostras Y0 e Y10.

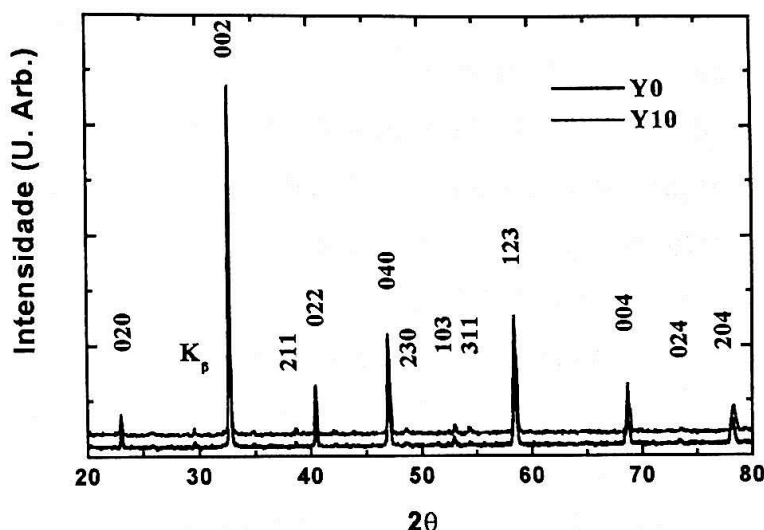


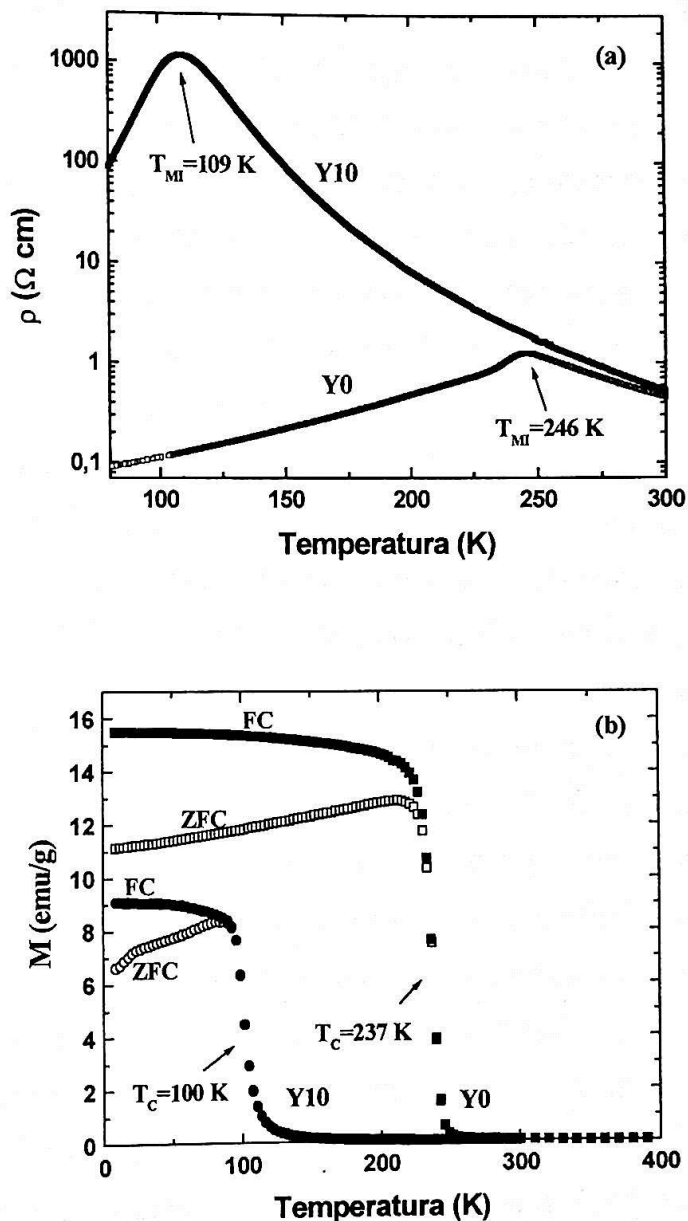
Figura 4.1- Difratoograma de raios X dos compostos  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ;  $x = 0$  e 0.10.

Analisando-se as reflexões do diagrama de difração de raios-X da Figura 4.1 e comparando com os difratogramas padrões, pode-se concluir que o material produzido é de fase única, apresenta alto grau de cristalinidade e estrutura ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial *Pnma*. Além disso, os parâmetros de rede calculados para estas amostras são essencialmente os mesmos quando comparados com aqueles calculados para os materiais sem a substituição de Fe. Esses resultados indicam que houve uma substituição efetiva do Fe no sítio do Mn, sem provocar distorções significativas na cela unitária da estrutura cristalina do  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ . Sendo assim, as amostras preparadas apresentam as características necessárias e previstas para a caracterização via técnica de espectroscopia Mössbauer.

Antes da realização das medidas de Mössbauer foram feitas caracterizações de resistividade elétrica e magnetização nestas amostras.

Essas medidas possibilitam a obtenção da temperatura de transição metal-isolante  $T_{MI}$  e a temperatura de ordenamento ferromagnético  $T_C$  do sistema, respectivamente. Os resultados de  $\rho(T)$  apresentados na Figura 4.2a indicam que a temperatura de transição metal-isolante ocorre em  $T_{MI} = 246$  e  $109$  K para as amostras Y0 e Y10, respectivamente. Observa-se ainda que as  $T_{MI}$  das amostras com Fe deslocaram-se para temperaturas menores. Por exemplo, a  $T_{MI}$  da amostra Y10 sem a adição de Fe é igual a  $T_{MI} = 175$  K como será visto posteriormente. Para a mesma amostra, mas com 1 % de Fe,  $T_{MI} = 109$  K. Uma explicação para este fato é que o ferro assume estado de oxidação +3, confirmado pelos dados de Mössbauer, substitui o  $Mn^{3+}$  na cela unitária perovskita, fazendo com que a proporção de pares  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  diminua. Isso é refletido na diminuição de  $T_C$ , como mostrado no diagrama de fases da página 7. Ainda, uma outra explicação mais plausível para este efeito é que os íons de Fe interferem no acoplamento ferromagnético dos íons Mn vizinhos. Essa interferência frustra o possível ordenamento ferromagnético entre os íons de Mn, fazendo com que  $T_C$  ocorra em temperaturas menores.

Através das medidas de magnetização como função da temperatura também foi possível observar o deslocamento de  $T_C$  para temperaturas menores, como mostra a Figura 4.2b. Esses resultados indicam também que ocorre um ordenamento ferromagnético nas temperaturas de  $T_C = 237$  e  $100$  K para as amostras Y0 e Y10, respectivamente. Ainda, observa-se um processo de irreversibilidade em  $M(T)$ , abaixo de  $T_C$ , quando as curvas ZFC e FC são comparadas. Este comportamento sugere materiais com diferentes fases magnéticas. Além disso, o nítido deslocamento de  $T_{MI}$  e  $T_C$  é uma evidência de que o Fe realmente substituiu o Mn de maneira homogênea dentro da matriz manganita.



**Figura 4.2-** (a) Medidas de resistividade elétrica das amostras Y0 e Y10. A temperatura de transição metal-isolante destas amostras ocorre em  $T = 246$  e  $109 \text{ K}$ , respectivamente. (b) Medidas de magnetização das amostras Y0 e Y10, ZFC "zero field cooling" e FC "field cooling". As temperaturas de Curie são  $T_C = 237$  e  $100 \text{ K}$ , respectivamente.

Como citado, o principal objetivo aqui é detectar fases magnéticas distintas nestas amostras. Sendo assim, foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer nas amostras Y0 e Y10. Os resultados são



ilustrados na Figura 4.3 para ambas as amostras nas temperaturas de 300 e 4.2 K. Através da Figura 4.3a-b pode-se observar que na temperatura de 300 K não há a ocorrência de estado magnético ordenado nas vizinhanças do ferro: o espectro experimental é ajustado por um singlete e um dubleto. Os dubletos podem ser originados da interação do gradiente de campo elétrico GCE com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo. Quando os espectros das amostras Y0 e Y10 são comparados observa-se uma variação na largura das linhas (dubletos), sugerindo uma variação no GCE. Uma variação no GCE indica uma maior desordem nas vizinhanças do Fe, ou seja, neste caso as vizinhanças dos átomos de Fe não são homogêneas devido a substituição parcial de La por Y. Sendo assim, os resultados de Mössbauer concordam plenamente com o previsto, ou seja, com a substituição parcial do La por Y, o ângulo e a distância da ligação Mn-O-Mn são alterados localmente, aumentando a desordem do sistema. Isso deve ser refletido no GCE, como observado experimentalmente.

Os dados de EM na temperatura de 4.2 K são apresentados nas Figuras 4.3c-d. Nesta temperatura, observa-se uma interação dipolar magnética que provoca um desdobramento hiperfino de seis linhas no espectro do Fe em ambas as amostras. Essa interação dipolar magnética é originada do ordenamento magnético dos íons Mn, já que não existe campo magnético externo. Além disso, uma outra evidência de maior desordem nas vizinhanças do Fe na amostra Y10 é observada. Essa evidência é associada ao alargamento das linhas do espectro da Figura 4.3d quando comparado com o da Figura 4.3c. Este alargamento de linha também é observado nas Figuras 4.3a-b.

Para dar seqüência à discussão, a próxima etapa é quantificar as possíveis fases existentes nas amostras Y0 e Y10, nas temperaturas de 300 e 4.2 K, que são representadas através dos espectros Mössbauer da Figura 4.3. Para isso, os espectros foram ajustados utilizando uma função do tipo Lorentziana por meio de um programa de mínimos quadrados não linear.

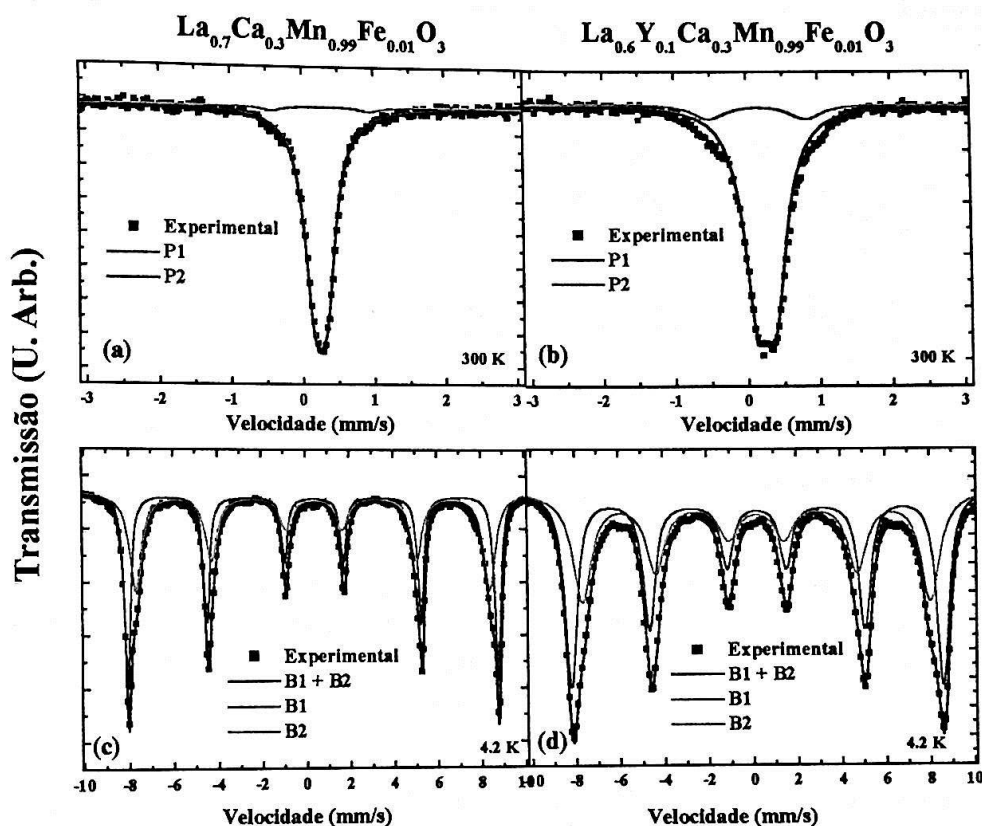


Figura 4.3- Espectros Mössbauer das amostras Y0 e Y10 na temperatura ambiente (a) e (b); e em 4.2 K (c) e (d).

Através destes ajustes pode-se obter alguns parâmetros e extrair varias informações. Os parâmetros bem como seus respectivos valores são listados na tabela 4.1. Por exemplo: uma largura de linha  $\Gamma$  com magnitude acima de  $\sim 0.45$  indica uma maior desordem nas vizinhanças do Fe; um deslocamento isomérico da ordem de 0.35, quando comparado com valores estabelecidos na literatura, indica a presença do Fe com valência +3; os campos hiperfinos (B1 e B2) diferentes na mesma temperatura indica a existência de ordenamentos magnéticos em fases distintas [7]. O mais importante aqui é que na temperatura de 4.2 K existem duas fases ordenadas mas com campos hiperfinos ligeiramente diferentes. Um ponto interessante seria “mapear” estas diferentes fases em toda a região de temperatura estudada.

T(K)	Amostra	Fase	B(T)	QS(mm/s)	IS(mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
300	Y0	P1	...	0.170(4)	0.366(2)	0.327(5)
		P2	...	1.36(4)	0.365(7)	0.52(7)
	Y10	P1	...	0.265(7)	0.369(2)	0.40(1)
		P2	...	1.34(4)	0.27(1)	0.57(7)
4.2	Y0	B1	52.2(6)	0.01(1)	0.49(1)	0.44(1)
		B2	48(1)	0.01(1)	0.34(1)	0.70(3)
	Y10	B1	52.2(7)	0.01(1)	0.34(1)	0.59(4)
		B2	49(1)	0.01(1)	0.32(1)	0.95(4)

**Tabela 4.1-** Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer para as amostras Y0 e Y10 nas temperaturas de 300 e 4.2 K. As fases denominadas de P e B são fases paramagnéticas e fases ordenadas, respectivamente. As siglas B, QS, IS e  $\Gamma$  correspondem ao campo hiperfino, ao deslocamento quadrupolar, ao deslocamento isomérico e a largura de linha, respectivamente.

Dentro deste contexto, os resultados mais importantes e interessantes de EM são aqueles que relacionam o volume relativo das fases magnéticas observadas com a temperatura, que são apresentadas e discutidas a seguir.

A existência e variação destas fases como função da temperatura foi observada ser mais evidente na amostra Y10, amostra que apresenta maior desordem no sítio A da estrutura perovskita. Sendo assim, os espectros Mössbauer como função da temperatura serão mostrados para a amostra Y10. As medidas de EM foram feitas nas temperaturas de 296, 100, 80, 60, 40, 20 e 4.2 K. A Figura 4.4 ilustra todos estes espectros. A partir desta figura, pode-se observar que os espectros experimentais nas temperaturas de 296 e 100 K podem ser ajustados através de dois dubletos, ou seja, duas componentes paramagnéticas. Calculando os parâmetros hiperfinos destas duas componentes percebe-se que a fração relativa destas fases permanece constante nesta região de temperatura.

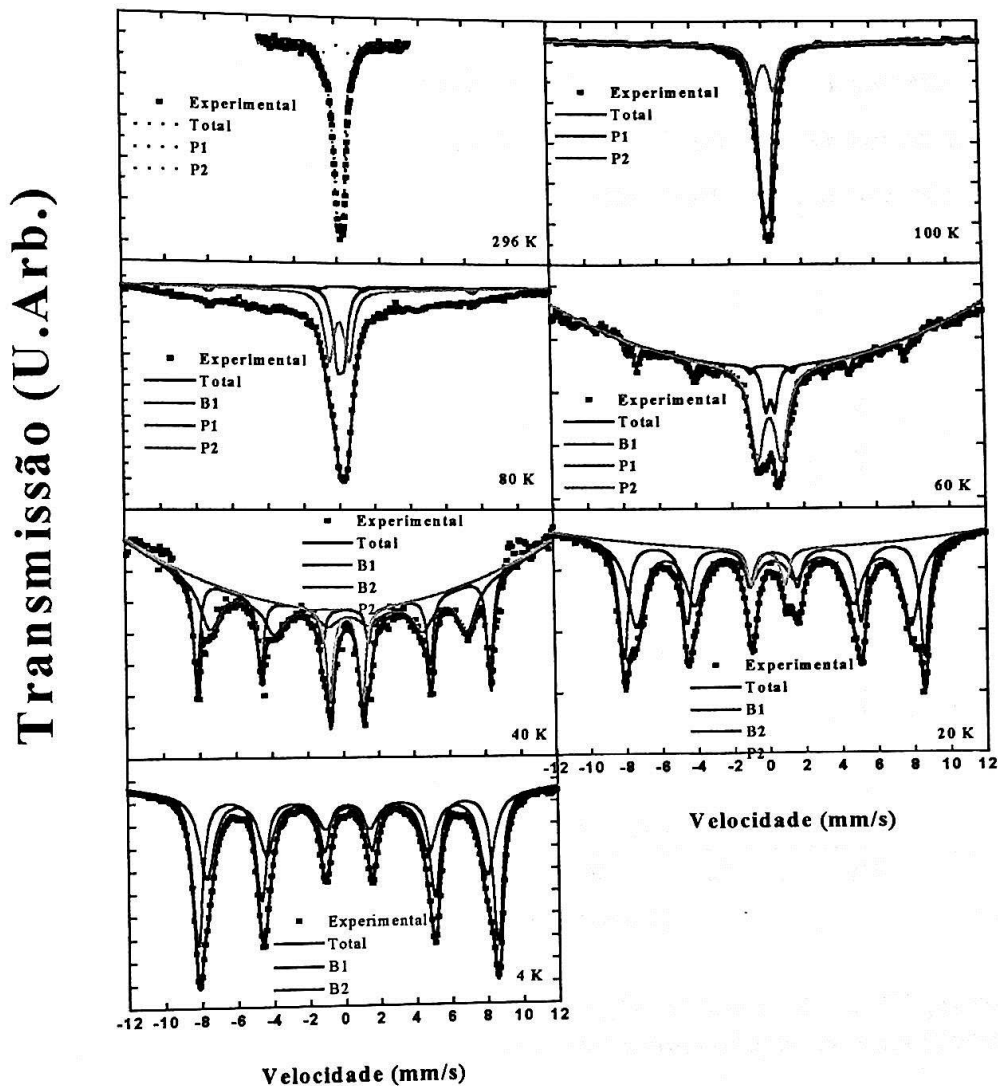
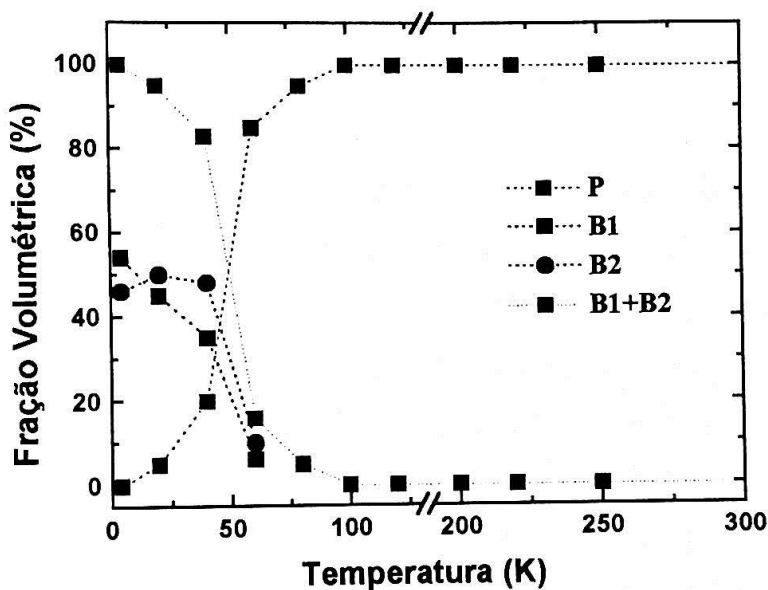


Figura 4.4- Espectros Mössbauer da amostra Y10 nas temperaturas 296, 100, 80, 60, 40, 20 e 4.2 K.

Quando a temperatura é diminuída de  $T \sim T_C$  até  $\sim 20$  K, observa-se que os átomos de ferro têm vizinhanças diferentes no mesmo material. Isso é indicado devido a necessidade dos dados experimentais serem ajustados por dois sextetos e um dubleto. O sexteto é originado por componentes ordenadas e o dubleto por um comportamento paramagnético. Com isso, observa-se que duas diferentes regiões ordenadas magneticamente (sextetos) começam a se desenvolver e coexistir com apenas uma componente paramagnética.

Realizando-se uma análise quantitativa dos parâmetros hiperfinos e da área sob a curva pode-se encontrar as proporções relativas das fases magnéticas ordenadas e não ordenadas como função da temperatura, que é mostrado na Figura 4.5. Esta figura resume o comportamento das fases magnéticas apresentado na Figura 4.4 e torna mais fácil a visualização de tais variações.



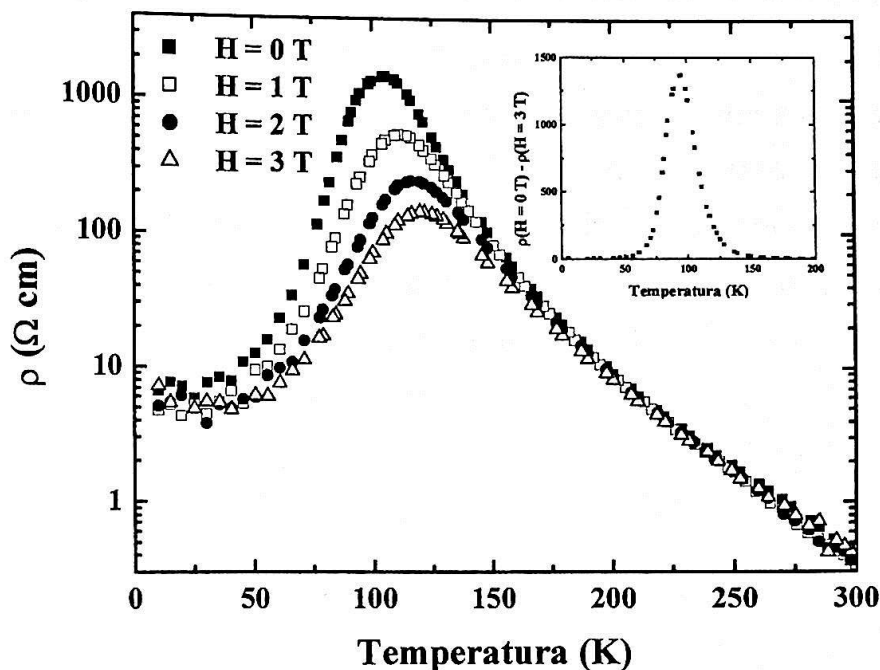
**Figura 4.5**-Fração volumétrica das fases como função da temperatura. Os pontos pretos referem-se a duas fases ordenadas, o quadrado azul a soma das duas fases ordenadas e o quadrado vermelho a fase paramagnética.

Acerca da Figura 4.5, inicia-se ilustrando a presença de 100 % de fase paramagnética P da temperatura ambiente até próximo de  $T_C$ . Uma fração volumétrica considerável desta fase P existe ainda em temperaturas bem abaixo de  $T_C$ . Simultaneamente a diminuição do volume da fase P observa-se o desenvolvimento de outras duas fases magnéticas ordenadas B1 e B2. Estas fases coexistem e competem em uma região de temperatura compreendida entre 80 e 20 K, aproximadamente. Na temperatura de 4.2 K apenas as duas componentes ordenadas são observadas, com campos hiperfinos similares mas com diferentes larguras de linha. Como já dito, uma largura de linha diferente é uma evidência de núcleos de Fe com

diferentes vizinhanças. Sendo assim, estes resultados indicam que estas manganitas apresentam uma separação de fase, e essas fases coexistem em uma larga região de temperatura.

Uma relação direta da região onde ocorre a coexistência das fases P, B1 e B2, pode ser observada se comparado com as medidas de magnetorresistência nestas amostras, ou seja, os resultados das medidas de  $\rho(T)$  na amostra Y10 na presença de campos magnéticos de até  $H = 3$  T revelaram que o efeito de MRC ocorre em uma região de temperatura similar a coexistência de fases. Estas medidas são apresentadas na Figura 4.6.

Através da figura 4.6 observa-se um comportamento do tipo semicondutor desde a temperatura ambiente até  $\sim 150$  K. Nesta região de T a resistência elétrica independe do campo magnético aplicado. Abaixo de 150 K, as curvas de  $\rho(T)$  começam a separar uma das outras e experimentam uma transição de fase metal-isolante na temperatura  $T_{MI}$ . Adicionalmente, com o aumento de H o material apresenta uma MRC negativa robusta. Ainda através da Figura 4.6, pode-se observar que a temperatura de transição metal-isolante desloca-se para temperaturas mais altas  $\Delta T \sim 20$  K quando a amostra é submetida a  $H = 3$  T. O gráfico inscrito na Figura 4.6 mostra a variação de  $\rho(T)$  entre  $H = 0$  e 3 T. Através deste, pode-se observar que o maior efeito de MRC ocorre entre 60 e 130 K, aproximadamente. Uma relação entre esta faixa de temperatura e aquela em que as fases P, B1 e B2 coexistem pode ser feita. O interessante é que estas faixas de temperatura são similares, se levado em conta que a aplicação de H desloca toda a região de temperatura onde o efeito MRC é mais pronunciado para temperaturas maiores, neste caso  $\Delta T \sim 20$  K. Na região de temperatura bem abaixo de  $T_C$ , ou seja, a partir de 50 K, onde a medida magnética "field cooling" FC já apresenta estado de saturação, o efeito de MRC é muito menos pronunciado.



**Figura 4.6-** Resistividade elétrica como função da temperatura da amostra  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  com vários campos magnéticos aplicados. No detalhe é mostrada a diferença de  $\rho(T)$  entre os campos magnéticos  $H = 0$  e  $3$  T.

Baseado na discussão apresentada acima algumas conclusões preliminares podem ser feitas. A primeira delas é que essas manganitas apresentam uma separação de fase em uma larga região de temperatura. Se estas regiões são distintas magneticamente pode-se imaginar que o mecanismo de transporte também é diferente, já que as regiões metálicas são originadas de arranjos ferromagnéticos e as isolantes de regiões antiferromagnéticas. Sabe-se que o maior efeito na magnetorresistência ocorre em uma faixa de temperatura similar a que ocorre a máxima variação da fração volumétrica das fases. Isso sugere que a aplicação de um campo magnético externo altera a fração volumétrica dessas pequenas regiões magnéticas variando assim a resistividade elétrica do sistema. Note que existe uma diferença na faixa de temperatura onde o efeito de MRC é robusto e aquela em que a coexistência das fases é observada. Esta diferença é devido ao efeito de percolação, entre as regiões metálicas,

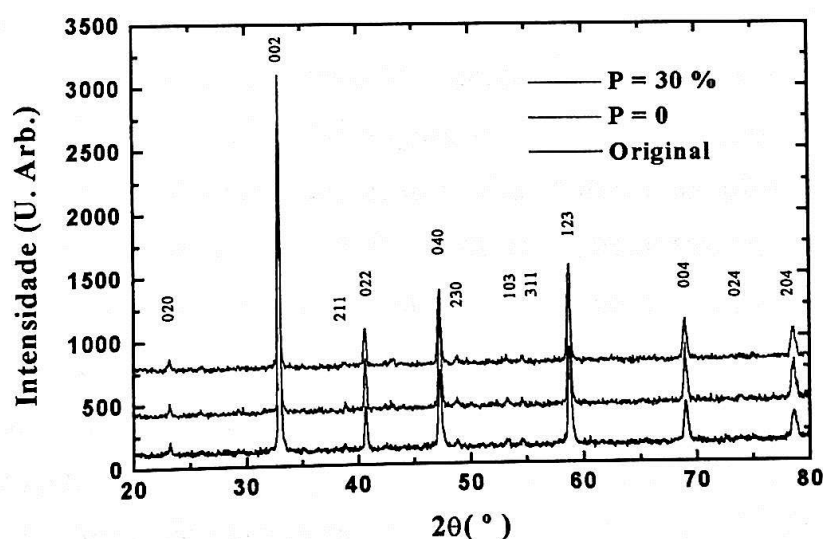
ocorrer em temperaturas mais altas com a aplicação do campo magnético, como pode ser observado na Figura 4.6. Portanto, pode-se imaginar que o campo magnético externo favorece a regiões metálicas fazendo com que elas coalesçam, aumentem seu tamanho e, conseqüentemente, sua fração volumétrica relativa. Entretanto, para uma melhor observação da variação volumétrica dessas fases com o aumento do campo magnético essas medidas microscópicas precisam ser realizadas na presença de H. Essas caracterizações estão sendo realizadas no momento.



#### 4.2- Análises estrutural e microestrutural

Amostras policristalinas do tipo  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  com estrutura perovskita foram produzidas com o objetivo de obter diferentes porosidades, mas preservando suas composições químicas e tamanho de grão. Caracterizações cristalográficas e morfológicas foram realizadas para verificar se as amostras resultaram em materiais com as características descritas acima.

As medidas de difração de raios-X DRX são fundamentais para verificar se o composto estudado é constituído de fase única ou se existem outras fases cristalográficas presentes no mesmo. No presente trabalho tal técnica foi empregada não só para detectar a formação de materiais monofásicos mas também para identificar possíveis reflexões espúrias pertencentes ao material polimérico. Os diagramas de difração do pó do material sem e com a adição de polímero são apresentados na figura 4.7.



**Figura 4.7-** Difrátogramas de raios-X das amostras de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  sem a adição de polímero (original) e após a adição do PEBD com duas concentrações: P = 0 e 30 %.

Comparando as reflexões pertencentes ao diagrama de difração de raios-X do pó original com aquelas obtidas depois da “adição” de poros (Fig. 4.7), é possível constatar a completa remoção do polímero durante o processo

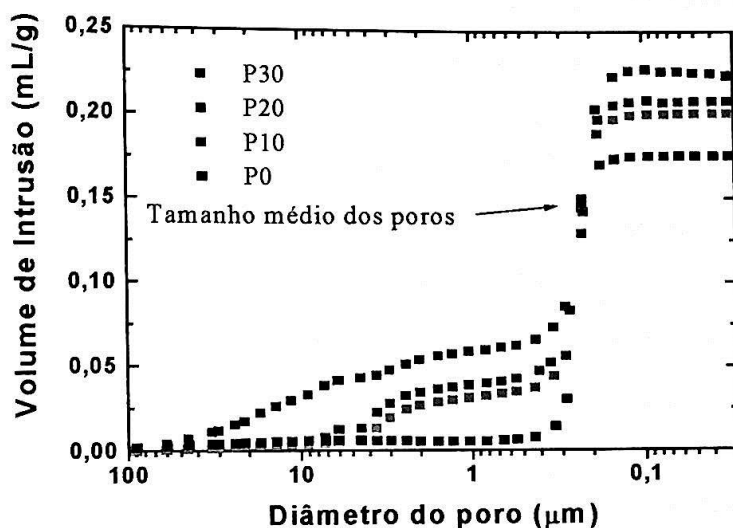
de sinterização a 900 °C, pois nenhuma diferença significativa entre esses diagramas é observada. Este resultado concorda com as medidas termogravimétricas do material polimérico, onde observou-se uma completa eliminação do mesmo em temperaturas maiores que 500 °C. Além disso, observa-se também que o polímero não reagiu quimicamente com o pó, pois nenhuma alteração significativa na posição angular e largura das reflexões de Bragg foi observada. Possíveis alterações nestes parâmetros poderiam indicar uma alteração no volume da cela unitária e no tamanho médio de cristalito [9], respectivamente.

Uma comparação direta das reflexões observadas com os difratogramas apresentados na literatura revela que os materiais são de fase única e que apresentam estrutura ortorrômbica, grupo espacial *Pnma* (Nº 62) [10]. Ainda, através do refinamento Rietveld [11] realizado nestas amostras foi possível calcular os parâmetros de rede,  $a = 5.448(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.691(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.447(1) \text{ \AA}$ , e confirmar o grupo espacial pertencente a este material. Valores de intensidade com magnitudes como as mostradas na figura 4.1, indicam que os materiais aqui estudados apresentam também um alto grau de cristalinidade. Estes resultados sugerem fortemente que as partículas poliméricas foram completamente eliminadas durante o último tratamento térmico e que nenhum resíduo polimérico ou reações químicas entre o pó e o polímero foi observado dentro da resolução da técnica de DRX.

Sendo assim e uma vez que os materiais apresentam fase única e alto grau de cristalinidade, eles estão prontos para serem caracterizados por técnicas microestruturais, como porosimetria ao mercúrio e observações no microscópio eletrônico de varredura.

Sabe-se que tanto as impurezas como os poros em materiais sinterizados podem atuar como centros espalhadores, aumentando assim a resistividade elétrica dos materiais. Então, neste trabalho as medidas de porosidade foram feitas utilizando a técnica de porosimetria ao mercúrio PHg [12]. A técnica PHg foi realizada nas amostras porosas do tipo  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  que foram produzidas como descrito no capítulo 2, ou seja, primeiramente, o pó

foi produzido através do método de precursores sol-gel e a porosidade foi alterada variando-se a quantidade de polímero nas proporções volumétricas de,  $P = 0, 10, 20$  e  $30\%$ .

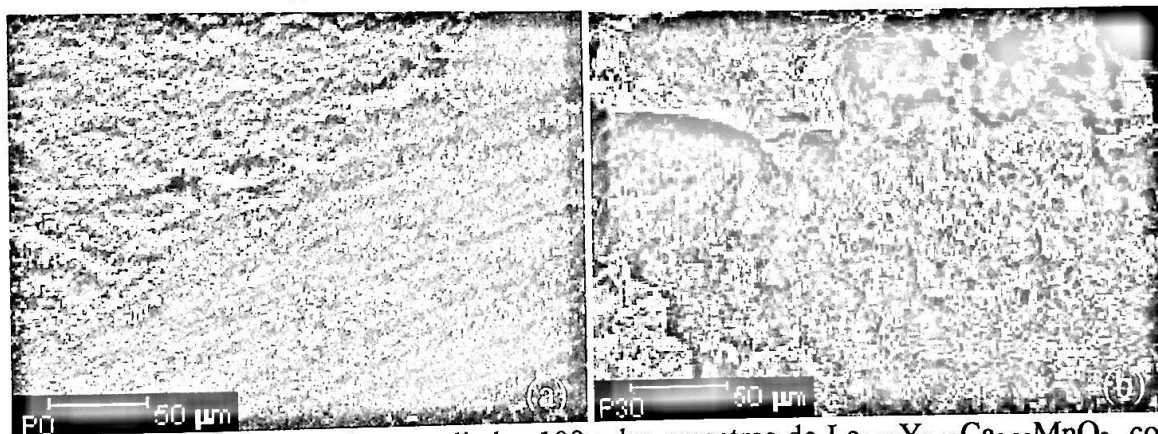


**Figura 4.8-** Volume de intrusão do mercúrio como função do tamanho dos poros para as amostras P0, P10, P20 e P30.

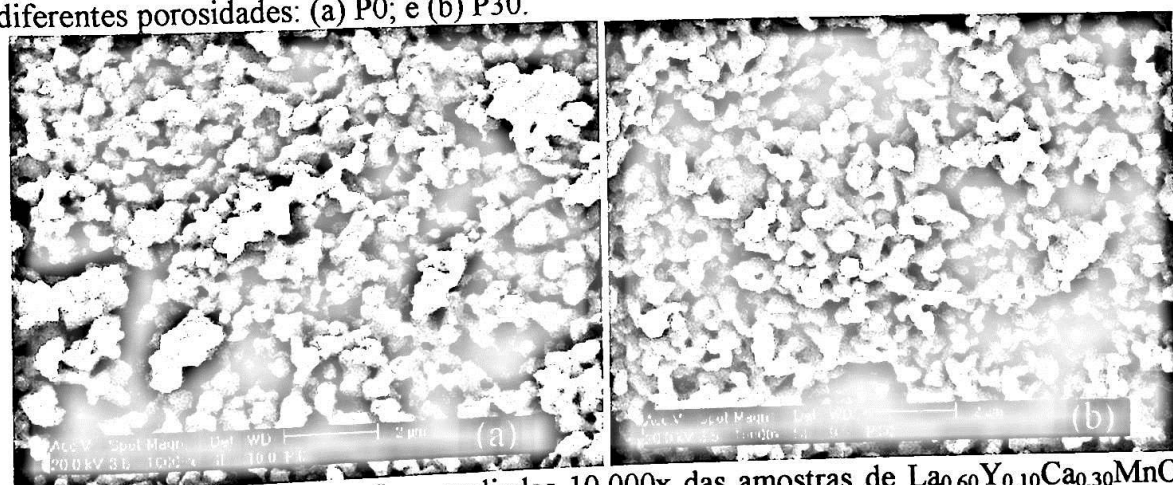
Resultados típicos desta técnica são apresentados na figura 4.8. Estes resultados relacionam o volume de intrusão do mercúrio nos poros com o seu diâmetro. Uma descrição mais detalhada desta técnica pode ser obtida no Apêndice 2. A partir da figura 4.8, pode-se obter algumas informações importantes a respeito da morfologia destas amostras: (1) a amostra P0 apresenta uma estreita distribuição de tamanhos de poros, variando de 0,1 até 0,6; (2) a amostra P30 apresenta uma larga distribuição de poros variando de 0,1 até 70  $\mu\text{m}$ ; (3) derivando as curvas de porosimetria na região entre 0,1 e 0,5  $\mu\text{m}$  pode-se obter o volume relativo de poros através da área sob a curva e concluir que a amostra P30 possui realmente um volume de interfaces maior do que a amostra P0, da ordem de 30%; (4) o tamanho médio ponderado desses poros é 0,22  $\mu\text{m}$  para a amostra P30 e 0,23  $\mu\text{m}$  para a amostra P0; (5) as amostras P10 e P20 apresentam valores intermediários de distribuição e volume de poros de acordo com os resultados da Figura 4.8. Resumindo, o

objetivo de introduzir poros ou alterar as interfaces nessas amostras foi alcançado, como indicado pelos resultados mostrados acima.

Uma outra forma de obter informações acerca da morfologia e tamanho médio de grão destas amostras porosas é através de observações em microscópio eletrônico de varredura MEV. Estas informações combinadas com os resultados de DRX e PHg são muito importantes para os objetivos do trabalho. Por exemplo, a resistividade elétrica nos materiais cresce com o aumento da densidade de poros, mas também depende do tamanho médio dos grãos. Se o tamanho médio de grão for comparável ao livre caminho médio dos portadores, esses serão espalhados preferencialmente pela superfície do grão. Isto, em geral, resulta em um aumento da resistência elétrica  $R(T)$  do material e faz com que  $R(T)$  seja essencialmente independente da temperatura.



**Figura 4.9-** Fotomicrografias ampliadas 100x das amostras de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ , com diferentes porosidades: (a) P0; e (b) P30.



**Figura 4.10-** Fotomicrografias ampliadas 10.000x das amostras de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  com diferentes porosidades: (a) P0; e (b) P30.

Sendo assim, observações de MEV nas amostras P0 e P30 foram realizadas. As fotomicrografias destas amostras são mostradas abaixo nas Figuras 4.9 e 4.10. Através de uma inspeção cuidadosa dessas figuras e utilizando o método de Mendelson [13] (ou intercêpto) para obter o tamanho médio dos grãos pode-se obter algumas características importantes nestas amostras:

- (1) A amostra P0 apresenta uma microestrutura contínua e com baixa rugosidade quando comparada com a amostra P30;
- (2) As Figs. 4.9 e 4.10 indicam que na amostra P0 os grãos são mais aglomerados, já a amostra mais porosa, P30, possui uma microestrutura mais granular;
- (3) Nota-se claramente que tanto os grãos da amostra P0 como os da amostra P30 assumem a mesma forma homogênea depois dos tratamentos térmicos efetuados. Materiais com esta característica são, por exemplo, mais fáceis de serem controlados microestruturalmente. Isto é resultado do método sol-gel utilizado na preparação destas amostras;
- (4) Os resultados mostrados preferencialmente nas Figuras 4.10(a) e 4.10(b) revelam que o tamanho médio dos grãos nas amostras P0 e P30 não sofreu grandes alterações, apresenta valor essencialmente constante e é da ordem  $0.5 \mu\text{m}$  para ambas as amostras.

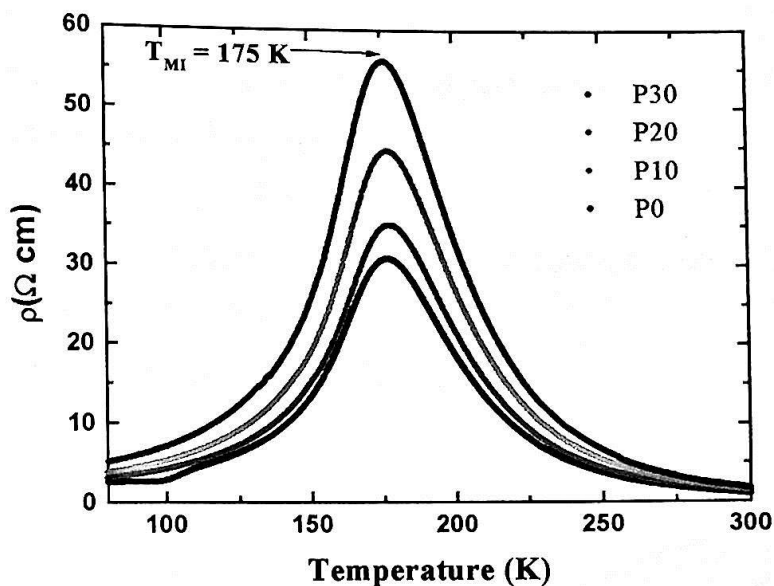
Baseado nas análises descritas acima acredita-se que o objetivo de produzir materiais com o mesmo tamanho e forma de grãos mas com diferentes interfaces foi plenamente atingido. Tanto a técnica de porosimetria ao mercúrio quanto às observações através do microscópio eletrônico de varredura indicaram que as amostras foram preparadas como o previsto, ou seja, materiais com diferentes contornos de grãos. Isso também indica que o método de adicionar e misturar um material polimérico do tipo PEBD ao pó do composto resulta em materiais com uma densidade maior de interfaces ou centros espalhadores.

Sendo assim, o mecanismo de transporte e as propriedades magnéticas em manganitas do tipo  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  com diferentes microestruturas podem ser estudadas. Então, as amostras com diferentes interfaces foram comparadas através dos resultados de medidas de resistividade elétrica  $\rho(T,H)$ , suscetibilidade magnética  $\chi(T)$  e espectroscopia de impedância  $Z(T,\omega)$ . Para uma discussão geral do comportamento desses compostos serão focalizados os resultados obtidos preferencialmente nas amostras P0 e P30.

### *4.3- Propriedades de transporte e magnéticas*

Uma das caracterizações mais simples que permite obter informações acerca do comportamento elétrico e temperatura crítica do sistema é a medida de resistividade elétrica como função da temperatura  $\rho(T)$ . Essas medidas podem indicar o tipo de comportamento elétrico do material: metálico e/ou isolante, ou ainda a presença de ambos em diferentes regiões de temperatura, dependendo do material estudado. Sendo assim, medidas de resistividade elétrica como função da temperatura e na ausência de campo magnético foram feitas no intervalo de temperatura de 77 a 300 K. A Figura 4.11 mostra o comportamento de  $\rho(T)$  para as amostras P0, P10, P20 e P30.

O resultado da análise do comportamento das curvas de  $\rho(T)$  revela que esses materiais experimentam uma transição de fase do tipo metal-isolante, e que esta ocorre para todas as amostras na mesma temperatura  $T_{\text{MI}} \sim 175$  K, como desejado. A temperatura de transição metal-isolante  $T_{\text{MI}}$  é definida como sendo a temperatura crítica do sistema, ou seja, acima de  $T_{\text{MI}}$  o material comporta-se como um semicondutor e abaixo de  $T_{\text{MI}}$  o material tem características de um metal.



**Figura 4.11-** Curvas de resistividade elétrica  $\rho(T)$  para amostras com diferentes percentagens de poros.

Ainda, a magnitude de  $\rho(T)$  decresce com a diminuição de poros nestes materiais, resultado que a princípio pode estar associado com o espalhamento dos portadores de carga produzido pela presença de uma maior densidade de contornos de grão. Esta afirmação, combinada com os resultados de  $\rho(T)$ , reforça ainda mais a importância das componentes intergranulares nestes materiais. As diferentes magnitudes de  $\rho(T)$  podem ser vistas na figura 4.11. Por exemplo, a amostra mais porosa, P30, apresenta magnitude de resistividade elétrica  $\rho(T = 175 \text{ K}) = 57 \Omega \text{ cm}$ , enquanto a amostra P0 tem  $\rho(T = 175 \text{ K}) = 30 \Omega \text{ cm}$ . Essa diferença, como já dito, pode ser associada aos contornos de grão introduzidos no material.

Uma outra característica importante a ser abordada aqui é o comportamento semicondutor apresentado por estas manganitas no limite de altas temperaturas. Esse comportamento, baseado nos resultados de

resistividade elétrica, está relacionado com uma energia de ativação ( $\Delta E$ ) da fase semicondutora, ou seja, na região de temperatura entre 190 e 300 K.

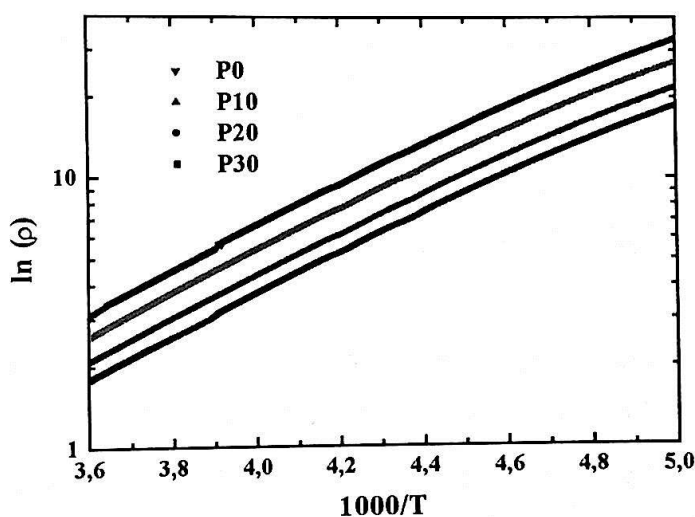
Considerando-se que a  $\rho(T)$  possui um comportamento termicamente ativado do tipo Arrhenius [14], tem-se que:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(\Delta E/k_B T) \quad 4.1$$

onde  $\rho_0$  é a resistividade elétrica residual e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

Linearizando a equação 4.1 tem-se que:

$$\ln(\rho(T)) = \ln(\rho_0) + (\Delta E/k_B T). \quad 4.2$$



**Figura 4.12-** Resultados de  $\ln(\rho)$  como função do inverso da temperatura. O coeficiente angular é igual a energia de ativação ( $\Delta E$ ) da fase semicondutora.

Sendo assim, os dados de  $\rho(T)$  podem ser graficados de forma diferente da Figura 4.11 para a obtenção de curvas do tipo  $\ln(\rho)$  versus  $1000/T$ , como mostrado na Figura 4.12. Através destas curvas é possível obter os valores de  $\Delta E$  para cada material e associá-los com suas respectivas porosidades. Calculando-se o coeficiente angular pode-se chegar a energia de ativação da ordem de  $\Delta E \sim 140$  meV para esses materiais. Informações importantes podem ser obtidas comparando-se os valores de  $\Delta E$  entre as amostras porosas. Estes valores foram observados ser constantes para todas as amostras estudadas, como mostrado na tabela 4.2. Isto sugere que o processo



termicamente ativado nesses materiais tem origem no interior do grão, ou seja, é uma propriedade intrínseca desses materiais e não depende de superfícies espalhadoras adicionadas pela adição de poros.

Nota-se também que a resistividade elétrica residual  $\rho_0$ , que é um termo independente da temperatura, aumenta com o aumento da porosidade. A princípio, variações em  $\rho_0$  podem ser originadas de dois fatores: alteração no número e/ou na mobilidade dos portadores. Como o número de portadores foi mantido constante nesses materiais, apenas a variação na mobilidade poderia causar alterações em  $\rho_0$ .

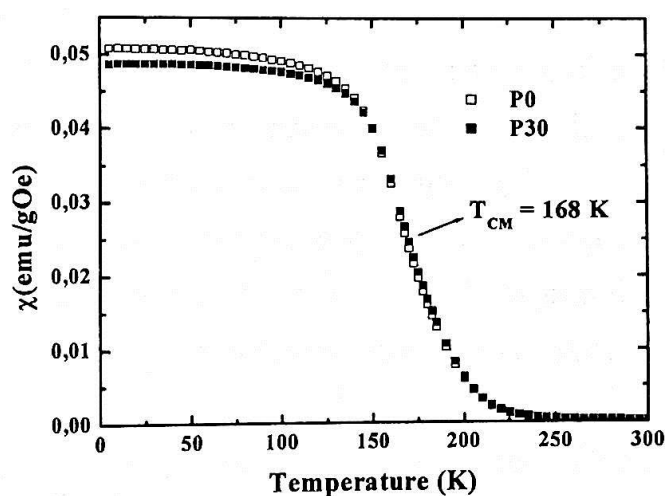
	P0	P10	P20	P30
$\rho_0$ dc(m $\Omega$ cm)	6.2	6.7	8.5	10.7
$\Delta E$ (meV)	138	140	140	139

**Tabela 4.2-** Valores de energia de ativação e resistividade elétrica residual de todas as amostras estudadas.

Note que, por definição, a mobilidade depende apenas de parâmetros intrínsecos do material. Parâmetros como o tempo de colisão, que pode ser influenciado por impurezas, vacâncias ou centros espalhadores presentes na amostra. Sendo assim, os resultados dos valores de  $\rho_0$  para a série de amostras porosas estão de acordo com o esperado, ou seja,  $\rho_0$  cresce com o aumento de interfaces no material.

Medidas de magnetização  $M(T)$ , com campo magnético aplicado de  $H = 1$  kOe, foram realizadas nestas amostras. Os resultados são mostrados na Figura 4.13. Na verdade, a Figura 4.13 mostra o comportamento da susceptibilidade magnética  $\chi(T)$  como função da temperatura, que pode ser relacionada com a magnetização da seguinte forma  $\chi = M/H$ , onde  $H$  é o campo magnético aplicado. Dos resultados de medidas de  $\chi(T)$  pode-se extrair a temperatura de Curie  $T_C$  dos materiais ferromagnéticos. Esta temperatura denota a temperatura de ordenamento ferromagnético do sistema, ou seja, para temperaturas acima de  $T_C$  o sistema comporta-se de forma

paramagnética e para temperaturas abaixo de  $T_C$ , ferromagnética. Observa-se que ambas as amostras (P0 e P30) experimentam uma transição de fase de paramagnética para ferromagnética essencialmente na mesma temperatura  $T_C \sim 168$  K. Tanto o valor da temperatura metal-isolante  $T_{MI}$  como o da temperatura de Curie  $T_C$  destas amostras concordam com valores apresentados na literatura [15]. No presente estudo, o valor de  $T_C$  foi definido como sendo a temperatura em que a magnitude de  $\chi(T)$  assume 50 % da magnetização de saturação. A magnetização de saturação é assumida como sendo o valor constante de  $\chi(T)$  no limite de baixas temperaturas.



**Figura 4.13-** Curvas de susceptibilidade magnética  $\chi(T)$  “zero field cooled” para amostras com diferentes porcentagens de poros. O campo magnético utilizado foi de 1 kOe.

A pequena variação na magnitude da magnetização de saturação das duas amostras é da ordem de 5 % e pode ser atribuída a correções no fator de desmagnetização (fator geométrico) e a pequenas alterações no campo magnético da bobina supercondutora do SQUID. Entretanto, o fato mais importante aqui é que esses resultados sugerem que o volume magnético de ambas amostras é essencialmente o mesmo.

Um fato interessante e importante, que é observado na grande maioria destes materiais e que pode ser observado nas Figuras 4.11 e 4.13, é a forte correlação entre magnetização e resistividade elétrica. Na região de

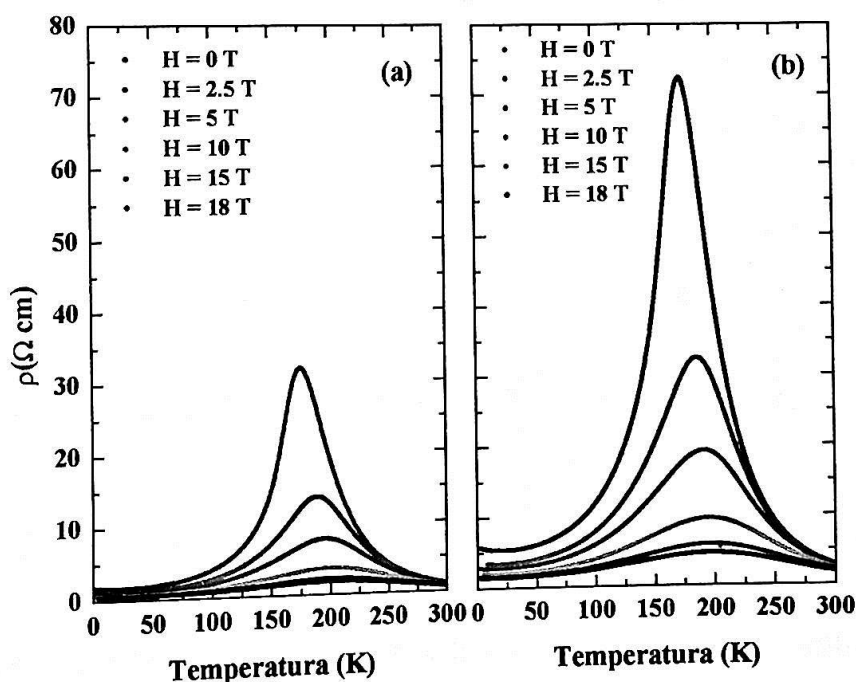
temperatura onde a amostra é paramagnética um comportamento do tipo semicondutor é observado nas medidas de transporte. Quando o composto torna-se ferromagnético abaixo de  $T_C$ , um caráter metálico emerge nesses materiais. Uma explicação para este fenômeno pode ser obtida baseando-se no modelo de "double exchange" DE. Este mecanismo DE relaciona a interação magnética entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ . O acoplamento ferromagnético dos momentos magnéticos desses íons minimiza o espalhamento eletrônico, fazendo com que a resistividade elétrica do material diminua, iniciando-se nesta temperatura um comportamento metálico. Nota-se também, que  $d\rho/dT$  e  $d\chi/dT$  são maiores nas vizinhanças de  $T_C$ , região que poderia ser mais sensível, por exemplo, a aplicação de um campo magnético.

O grande interesse no estudo destes materiais é devido a presença do efeito de magnetorresistência colossal MRC [16], ou seja, o abrupto decréscimo da resistividade elétrica com a aplicação de um campo magnético. Resultados acerca da MRC apontam que uma parcela substancial do efeito pode ser atribuída a magnetorresistência dita intergranular MRI [3], ou seja, aquela proveniente dos contornos de grãos presentes em amostras policristalinas. Uma outra contribuição para a MRC teria origem no interior do grão, chamada de magnetorresistência intrínseca. Dentro deste contexto, o efeito MRI, presente em baixos campos magnéticos, seria proveniente de uma magnetorresistência associada ao tunelamento de spins polarizados entre os grãos físicos do material. Uma outra explicação ao modelo de tunelamento de spins polarizados em ferromagnetos meio metálicos seria a dependência do espalhamento de spin nos contornos do grão [17].

Neste sentido, chega-se a um ponto importante deste trabalho, que é a comparação do comportamento eletrônico das amostras com diferentes contornos de grão. Isso pode ser obtido via medidas de resistividade elétrica na presença de campo magnético. Sendo assim, as amostras de  $La_{0.60}Y_{0.10}Ca_{0.30}MnO_3$  com porosidades P0 e P30 foram submetidas a medidas de  $\rho(T, H = cte)$  no intervalo de temperatura compreendido entre 5 e 300 K e

em campos magnéticos de até 18 T. Todos esses dados são mostrados na Figura 4.14a-b para as amostras P0 e P30, respectivamente.

Através da análise dos resultados das medidas de  $\rho(T, H = \text{cte})$ , é possível verificar que a aplicação de um campo magnético externo resulta em um decréscimo apreciável na magnitude da resistividade elétrica em ambas as amostras. No contexto da teoria “double exchange”, a aplicação de um campo magnético produz um maior alinhamento dos spins, reduzindo o espalhamento eletrônico e aumentando a condutividade elétrica do sistema [18]. Uma outra possível explicação mais recente para este efeito é que essas manganitas são compostas de uma mistura de fases magnéticas, envolvendo fases ferromagnéticas metálicas FMM e antiferromagnéticas isolantes AFI [1].



**Figura 4.14-** Curva de resistividade elétrica versus temperatura para campos magnéticos fixos de 0, 2.5, 5, 10, 15 e 18 T. (a) P0; (b) P30.

A aplicação de um campo magnético atua no sentido de alterar o volume relativo destas fases, favorecendo a fase FMM, aumentando assim a condutividade do sistema. No modelo de separação de fase há a necessidade

da coexistência e competição entre fases para que o efeito de magnetorresistência seja observado. Nota-se, através da Figura 4.14 que o maior decréscimo na magnitude de  $\rho(T)$  ocorre nas vizinhanças de  $T_{MI}$ . Nas temperaturas inferiores e superiores a  $T_{MI}$  este decréscimo em  $\rho(T)$  é muito menor. Portanto, pode-se concluir através destes resultados que a maior variação e competição entre essas fases ocorre em uma região de temperatura próxima de  $T_{MI}$ .

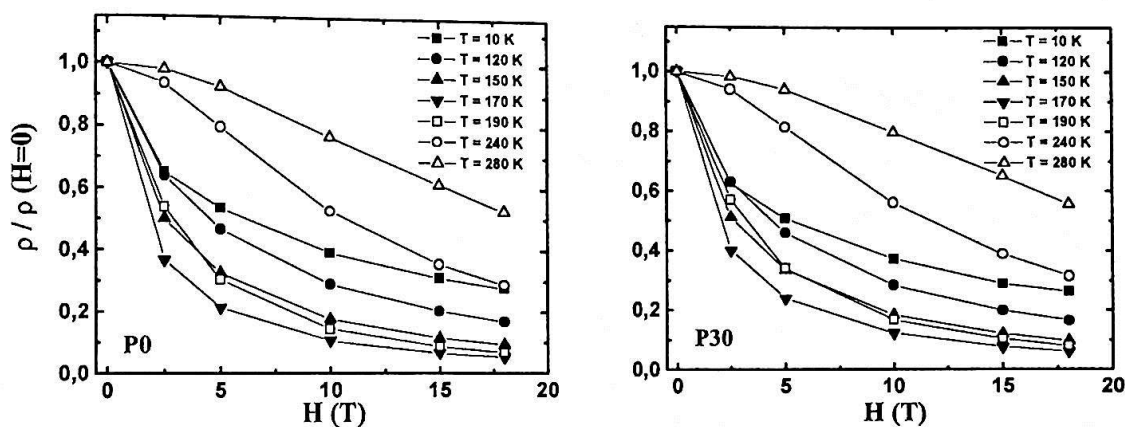
Nota-se também, que a temperatura em que a resistividade elétrica atinge seu valor máximo,  $T_{MI}$ , desloca-se sistematicamente para temperaturas mais altas com o aumento do campo magnético aplicado. Essa variação de  $T_{MI}$  com o campo aplicado pode ser melhor visualizada na Tabela 4.3, que relaciona  $T_{MI}$  como função do campo magnético para as amostras P0 e P30.

H (T)	P0	P30
	$T_{MI}$ (K)	$T_{MI}$ (K)
0	176	175
2.5	190	187
5	196	191
10	203	195
15	206	197
18	207	197

**Tabela 4.3-** Variação de  $T_{MI}$  para a amostra P0 e P30 em função do campo magnético aplicado.

O deslocamento em  $T_{MI}$  também pode ser explicado no cenário da separação de fase [2]. Com o aumento de H, o volume relativo da fase FMM cresce, resultando em uma maior tendência a percolação entre as regiões metálicas, ou seja, a percolação ocorre em temperaturas mais altas na presença de H. Com isso, a transição do comportamento semicondutor para metálico, que é observado em 175 K para  $H = 0$ , ocorre em 203 K para  $H = 10$  T, por exemplo. O efeito de MRC e o deslocamento em  $T_{MI}$  estão intimamente correlacionados.

Para uma melhor comparação do efeito de MRC nas amostras com diferentes interfaces é conveniente relacionar a resistividade elétrica normalizada como função do campo magnético,  $\rho(H)/\rho_0$ , onde  $\rho_0$  é a resistividade elétrica em  $H = 0$ . Tal dependência é ilustrada na Figura 4.15 para as amostras P0 e P30.



**Figura 4.15-** Curvas de resistividade elétrica (normalizada a campo zero) como função do campo: (a) P30; (b) P0.

Analisando estas curvas, nota-se que para as duas amostras a resistividade elétrica diminui sensivelmente com a aplicação de campos magnéticos relativamente baixos (até  $\sim 3$  T). Esta diminuição foi estimada ser da ordem de 40 a 60 %, dependendo da temperatura. Com o aumento de  $H$ ,  $\rho(H)/\rho_0$  continua diminuindo mas agora de maneira suave, chegando a ser reduzida em até  $\sim 95$  % na região de temperatura próxima de  $T_{MI} \sim 175$  K. Estes dois diferentes comportamentos de  $\rho(H)/\rho_0$  definem duas regiões: (1)  $H < 3$  T, onde o efeito MR é atribuído a magnetorresistência dita intergranular MRI, ou seja, aquela oriunda dos contornos de grãos; (2) a  $H > 3$  T, que seria a magnetorresistência intrínseca do material e teria origem no interior do grão MRG [19].

Uma observação cuidadosa destas curvas revela uma característica importante, ou seja, aparentemente não existe diferença apreciável na variação da magnetorresistência  $\rho(H)/\rho_0$  entre as amostras P0 e P30, principalmente,

em relação a MRI. Este resultado indica que a MRC independe do contorno de grão, diferentemente do sugerido por outros autores [3] onde a MRC depende das interfaces e, conseqüentemente, do tunelamento de spins polarizados entre os grãos físicos do material policristalino.

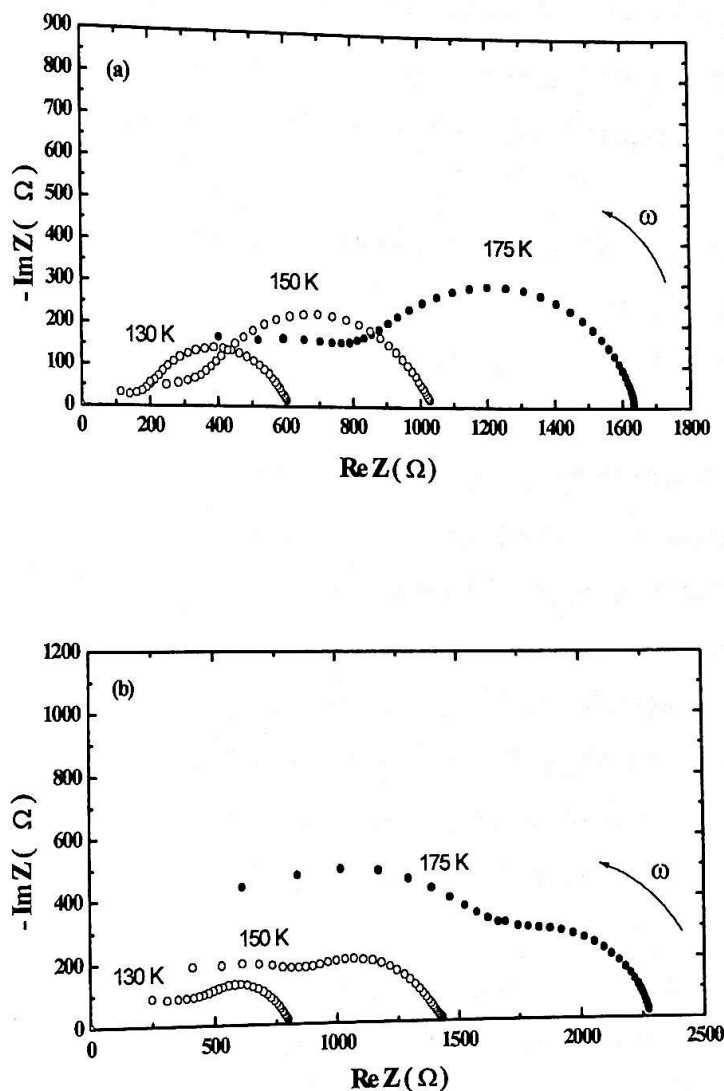
Os resultados mostrados acima sugerem fortemente que a MRC é fracamente dependente das componentes intergranulares. Sendo assim, este efeito deve ter origem no interior do grão. É claro que esta conclusão é válida apenas para materiais policristalinos com tamanho de grãos equivalentes, ou seja,  $\sim 0.5 \mu\text{m}$ . Dentro deste contexto, procurou-se informações adicionais que possam inferir a respeito das contribuições inter e intragranulares para a resistividade elétrica desses materiais. Neste sentido, essas amostras foram caracterizadas por uma técnica capaz de separar as contribuições inter e intragranulares, que inicialmente originaria a MRI e a magnetorresistência intrínseca, respectivamente. Então, a técnica de espectroscopia de impedância foi empregada na caracterização desses materiais, como descrito a seguir.

#### 4.4- Espectroscopia de impedância $Z(T, \omega)$

Com o objetivo de ganhar informações adicionais acerca das possíveis contribuições para o transporte de carga nesses materiais, a técnica de espectroscopia de impedância  $Z(T, \omega)$  foi empregada [20]. Essa técnica possibilita a separação das diferentes contribuições individuais dos constituintes da resistência elétrica do material. Isso é possível quando estes constituintes têm diferentes respostas em diferentes regiões de frequência. Portanto, o grande diferencial desta técnica em relação à técnica de resistividade elétrica dc é a possibilidade de estudar separadamente as diferentes contribuições do material analisado ao comportamento elétrico. Esta técnica é capaz, em princípio, de separar as contribuições para a resistência elétrica que tradicionalmente são interpretadas como sendo oriundas dos grãos e dos contornos de grão. Além dessa separação, esta técnica também é capaz de identificar e separar outros tipos de contribuição para  $R(T)$ , como por exemplo, aquelas oriundas de diferentes fases cristalográficas no mesmo material, interfaces entre estas fases, e outros (veja Apêndice 1). Neste sentido, pode-se estudar separadamente as supostas contribuições para a magnetorresistência colossal, nomeadas como: magnetorresistência intergranular MRI e magnetorresistência intrínseca MRG.

Como é sabido, um espectro de impedância  $Z(T, \omega)$  pode ser composto de pelo menos dois semicírculos que podem ser relacionados com diferentes contribuições para a  $R(T)$  do material. As curvas experimentais mostradas nas Figuras 4.16(a) e 4.16(b) ilustram o comportamento típico de  $Z''$  como função de  $Z'$  destes materiais, ou seja, a parte imaginária da impedância como função da parte real ( $Z = Z' + iZ''$ ). O eixo real está relacionado com a resistência elétrica do material enquanto o eixo imaginário com as componentes capacitivas e indutivas presentes no composto.





**Figura 4.16-** Espectros de espectroscopia de impedância para diferentes temperaturas obtidos nas amostras de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ : (a) P0; e (b) P30.

Estas curvas experimentais isotérmicas evidenciam claramente um conjunto de dois semicírculos, ou seja, duas contribuições para  $Z(T, \omega)$ . Uma análise acerca da presença dessas duas componentes tem que ser feita inicialmente. Esta análise tem o objetivo de garantir se realmente estas duas contribuições são pertencentes às propriedades do material e não de outras fontes espúrias, como por exemplo os contatos elétricos feitos nas amostras. Nesse sentido, o espectro de impedância foi obtido com várias amplitudes de

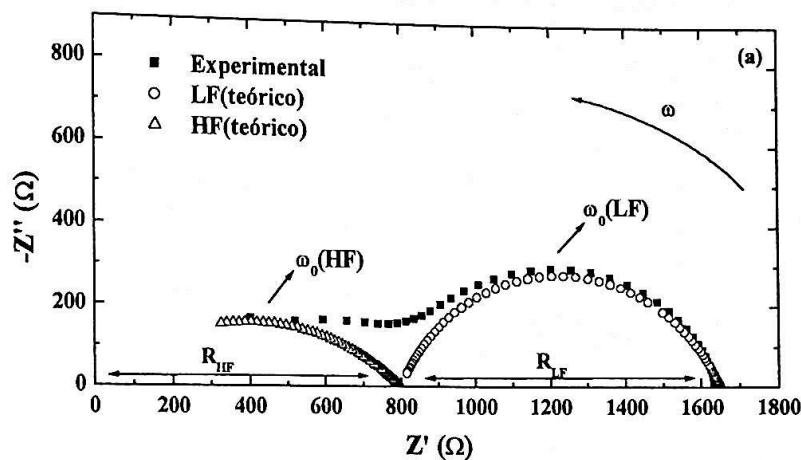
voltagem. Foi observado que ambas as contribuições tiveram comportamento ôhmico, além da invariância de seus parâmetros característicos. Esses resultados confirmam que tais semicírculos estão relacionados com dois diferentes processos de transporte nos materiais estudados.

Na maioria desses materiais os semicírculos não são suficientemente distintos e separados, ou seja, a sobreposição dos arcos de semicírculos nos diagramas de impedância torna-se significativa. Sendo assim, para separar estas contribuições é necessário realizar um ajuste teórico desses arcos de semicírculos. Este tipo de ajuste é baseado no comportamento de  $Z(T, \omega)$  de um circuito elétrico equivalente. Por exemplo, os dois semicírculos mostrados na Fig. 4.16b na temperatura de 175 K podem ser representados por dois circuitos RC em paralelo ligados em série, mas com frequências características distintas (veja Apêndice 1). Uma destas contribuições se manifesta em baixas frequências (LF “Low Frequency”) e deveria estar associada com o contorno de grão. A outra, em altas frequências (HF “High Frequency”), deveria estar associada com as propriedades de transporte do grão.

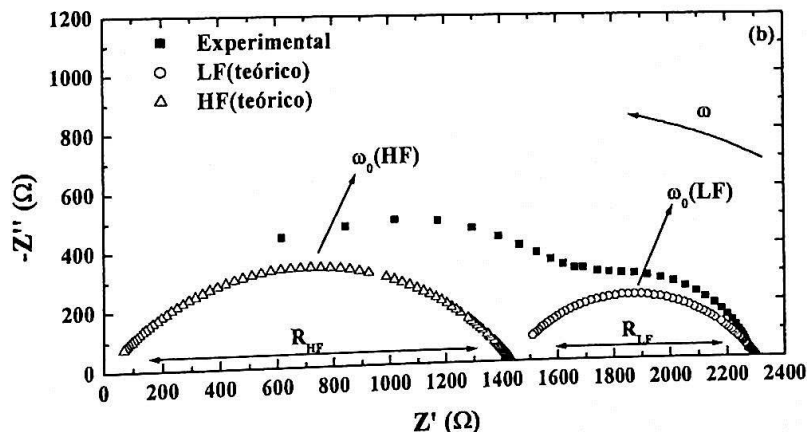
As Figuras 4.17 e 4.18 mostram alguns resultados experimentais e seus respectivos ajustes teóricos efetuados nas amostras P0 e P30, respectivamente. As medidas foram realizadas na temperatura de 175 K, ou seja, próximo da temperatura de transição do sistema.

A partir das Figuras 4.17 ou 4.18 pode-se definir alguns parâmetros, como a frequência característica de relaxação  $\omega_0$ , definida como o ponto de máximo do semicírculo, onde  $\omega_0 = 2\pi f_0$ , o tempo de relaxação característico  $\tau$ , associado a  $f_0$ , onde  $\tau = 2\pi/\omega_0$ , e as duas contribuições para a resistência elétrica total da amostra denominadas de  $R_{LF}$  (resistência a “Low Frequency”) e  $R_{HF}$  (resistência a “High Frequency”). Como pode ser observado nas Figuras 4.17 e 4.18, os materiais estudados apresentam duas frequências de relaxação  $\omega_0$ , portanto, dois tempos de relaxação  $\tau$ . É

necessário agora identificar a origem desses dois processos de relaxação, ou seja, se realmente estas relaxações são originadas do grão e do seu contorno.



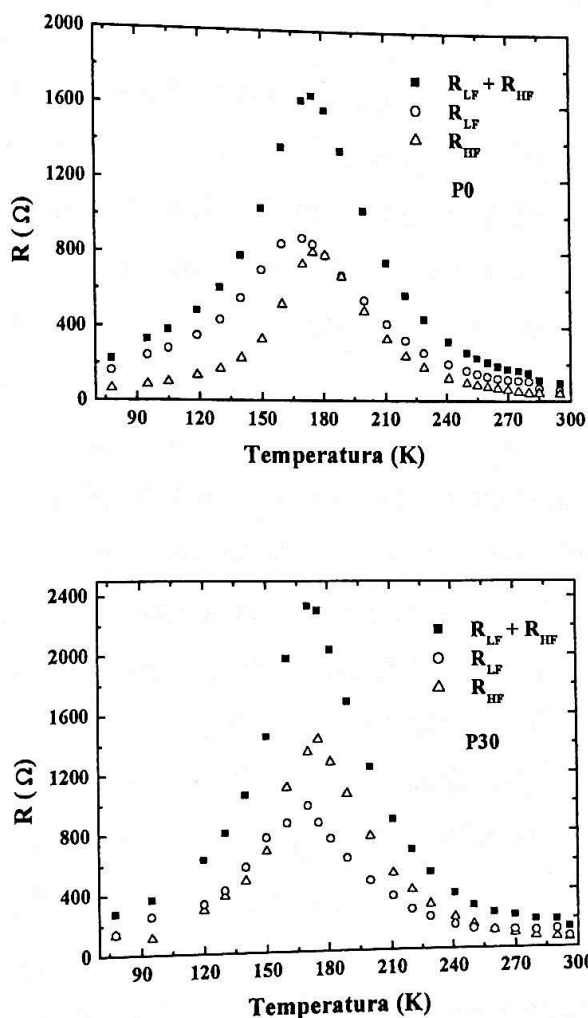
**Figura 4.17-** Diagrama de espectroscopia de impedância para a amostra P0, medida na temperatura de 175 K. LF refere-se a “Low Frequency” e HF a “High Frequency”.



**Figura 4.18-** Diagrama de espectroscopia de impedância para a amostra P30, medida na temperatura de 175 K.

Da análise de várias curvas teóricas de  $Z(\omega)$ , como aquelas das Figuras 4.17 e 4.18, pode-se obter os valores de  $R_{LF}$ ,  $R_{HF}$  ou ainda  $R_{LF}+R_{HF}$  (Total) para diferentes temperaturas. Depois da obtenção desses

dados pode-se relacioná-los com a temperatura para ambas as amostras P0 e P30, que são graficados na Figura 4.19.



**Figura 4.19-** Resistência elétrica das componentes  $R_{LF}$ ,  $R_{HF}$  e  $R_{LF}+R_{HF}$ , como função da temperatura para as amostras: (a) P0; e (b) P30.

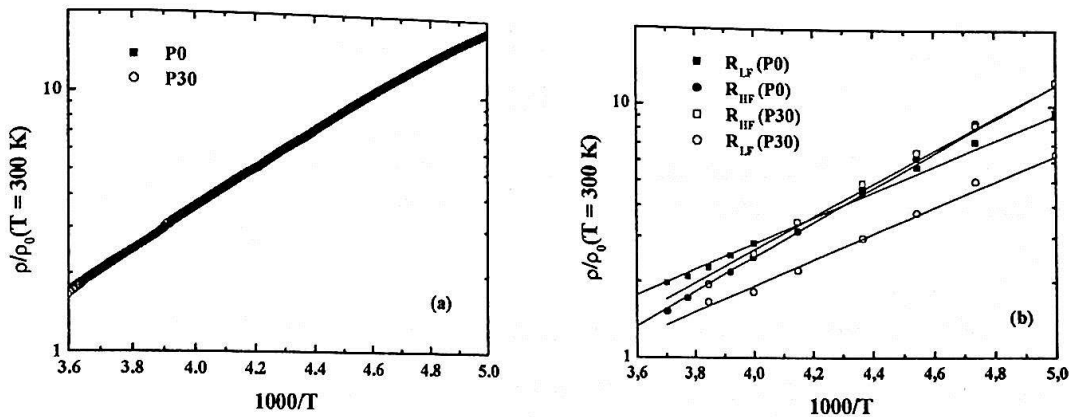
De uma maneira geral as curvas de  $R_{LF}$  e  $R_{HF}$  comportam-se de forma similar aos resultados de  $\rho(T)$  mostrados na Figura 4.11 (Pag. 57), ou seja, ambas as componentes  $R_{LF}$  e  $R_{HF}$  aumentam em magnitude com o decréscimo da temperatura, passam por um máximo em  $T_{MI} \sim 175$  K e depois decrescem com o decréscimo da temperatura. Observando-se o comportamento da componente  $R_{HF}$ , nota-se que sua magnitude de resistência elétrica é menor do que a outra componente  $R_{LF}$  em toda faixa de

temperatura analisada para a amostra P0. Por outro lado, para amostra com P30, a magnitude de  $R_{HF}$  supera o valor da outra componente  $R_{LF}$  em praticamente toda região de temperatura. Entende-se, tradicionalmente, que as contribuições para  $R(T)$  em baixas frequências sejam provenientes do contorno do grão do material. Sendo assim, espera-se que com o aumento da porosidade, apenas a componente  $R_{LF}$  aumente na amostra P30 e não a componente  $R_{HF}$ . Esse comportamento, que seria esperado dentro da análise convencional dos resultados de EI, não foi observado.

Uma outra informação importante está associada ao comportamento transitivo que estas componentes ( $R_{LF}$ ,  $R_{HF}$ ) apresentam, ou seja, tanto  $R_{LF}$  quanto  $R_{HF}$  experimentam uma transição de fase do tipo metal-isolante ao redor de  $T_{MI} \sim 175$  K. Para temperaturas abaixo de  $T_{MI}$ , ambas componentes se comportam como um metal e acima de  $T_{MI}$  elas apresentam um comportamento termicamente ativado, dito semiconductor. Se novamente for considerado que a componente  $R_{LF}$  está associada com a contribuição do contorno do grão e o fato de que o comportamento de contorno de grão ou poros é sempre termicamente ativado (em toda região de temperatura), a explicação tradicional baseada em grão e contorno de grão para os dois semicírculos em  $Z(T, \omega)$  deve ser revista. Dentro deste contexto, dois pontos devem ser evidenciados: (1) a magnitude de  $R_{HF}$  (e não  $R_{LF}$ ) aumenta com o aumento da porosidade; e (2) o comportamento transitivo de  $R_{LF}$ . Neste sentido, conclui-se que, nestas manganitas, estas contribuições não poderiam ser oriundas dos grãos e dos seus contornos, como tradicionalmente é assumido, mas de outras fontes com diferentes dinâmicas de spin e/ou carga.

Como já visto,  $R_{LF}$ ,  $R_{HF}$  e  $\rho(T)$  (dc) como função da temperatura apresentam um comportamento termicamente ativado acima da temperatura de transição  $T_{MI}$ . Sendo assim, parece ser importante comparar as energias de ativação obtidas nas medidas de  $\rho(T)$  e  $Z(T, \omega)$ . Considerando-se que o processo ativado é descrito pela lei de Arrhenius,  $\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ , é

possível estimar o valor de  $\Delta E$  a partir dos dados experimentais, ou seja,  $\Delta E/k_B$  é igual ao coeficiente angular das retas mostradas na Figura 4.20.



**Figura 4.20-** Resultados de  $\ln(\rho/\rho_0)$  versus  $(1000/T)$  obtidos na medidas de  $\rho(T)$  dc (a) e através de espectroscopia de impedância (ac) (b).  $\rho_0$  é assumida como sendo a resistência elétrica do material a 300 K.

A partir do ajuste das retas é possível obter  $\Delta E$  para os dados de resistividade elétrica (dc) e para as contribuições individuais  $R_{LF}$  e  $R_{HF}$ . Estes valores são mostrados na tabela 4.4. Analisando-se os valores da energia de ativação, percebe-se que este mecanismo de condução é pouco influenciado pelo tipo de excitação, ou seja, tanto as medidas ac quanto as dc fornecem valores de  $\Delta E$  similares. De fato, apenas uma pequena diferença no valor de  $\Delta E$  para a componente  $R_{LF}$  é observada. Isso não deveria ser esperado, já que no limite de baixas frequências, espera-se que o comportamento de  $R_{LF}$  seja similar ao obtido em  $\rho(T)$ , que corresponde ao limite dc, ou seja,  $\omega \sim 0$  Hz.

Ainda, a componente  $R_{LF}$  da amostra P30 permanece, aproximadamente, com a mesma energia de ativação quando comparada com a P0. Isso é mais uma evidencia de que a componente de relaxação a baixa frequência  $R_{LH}$  não deve ser originada das interfaces dos grãos.

	P0	P30
	$\Delta E$ (meV)	$\Delta E$ (meV)
$R_{HF}$	135	132
$R_{LF}$	107	103
$R_{acTotal}$	116	117
$\rho_{dc}$	138	139

**Tabela 4.4-** Valores de energia de ativação das amostras P0 e P30 e das contribuições individuais  $R_{LF}$  e  $R_{HF}$  obtidos através das técnicas de espectroscopia de impedância e resistência elétrica dc.

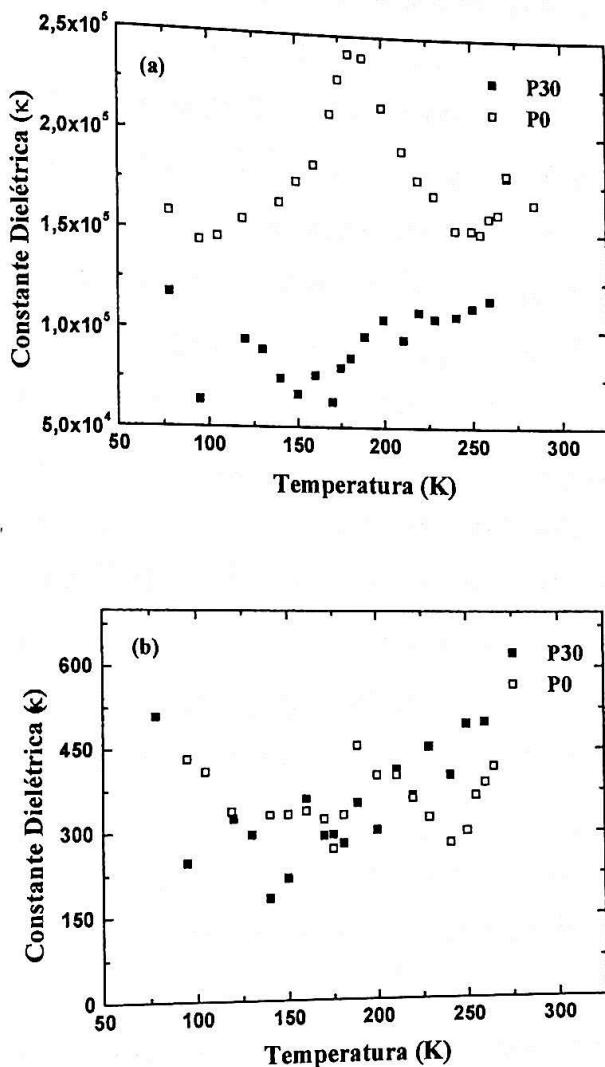
Dentro deste contexto, uma questão importante emerge. Qual seria a origem destas distintas contribuições para o mecanismo de transporte nestas manganitas, já que a idéia original de grão e contorno não foi confirmada pelos resultados experimentais? Recentemente, foi sugerido que essas contribuições podem ser associadas a diferentes dinâmicas eletrônicas do tipo spin-rede [5]. Neste trabalho, os diferentes tempos de relaxação foram atribuídos a diferentes mecanismos de espalhamento eletrônico associados a fases magnéticas presentes nestas manganitas. Estas diferentes fases corresponderiam a regiões micrométricas presentes no material, com mecanismos de transporte distintos. Na procura de outros indícios que levam ao cenário da separação de fase, outros parâmetros envolvidos na análise dos resultados de espectroscopia de impedância foram explorados.

Retornando as curvas teóricas mostradas nas Figuras 4.17 e 4.18, e considerando que cada semicírculo foi ajustado com base no comportamento de  $Z(T, \omega)$  de um circuito RC em paralelo, que é o procedimento comumente utilizado [21], pode-se obter outro parâmetro do modelo: a capacitância  $C$ . As frequências características  $\omega_{0LF}$  e  $\omega_{0HF}$  para cada temperatura são definidas como  $\omega_0 = 1/RC$ . Sendo assim, pode-se obter a capacitância como sendo  $C = 1/\omega_0 R$ . Na verdade, pode-se obter  $C$  como função da temperatura, já que  $\omega_0$  depende da temperatura, nos regimes LF e HF, tanto para a amostra P0 quanto para a P30.

Uma vez obtida essa dependência de  $C$  com a temperatura para os materiais analisados, uma outra propriedade pode ser estudada: a constante dielétrica  $\kappa$ . A relação entre  $\kappa$  e  $C$  é definida como  $C = \epsilon_0 \kappa A/d$ , onde  $\kappa = \epsilon/\epsilon_0$ , e  $\epsilon$  é a permissividade relativa e  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m é a constante dielétrica do vácuo. Sendo assim, pode-se obter a constante dielétrica ou permissividade relativa desses materiais como função da temperatura  $\kappa = C(T)d/\epsilon_0 A$ , onde  $A$  é a área da secção transversal da amostra e  $d$  a distância entre os eletrodos. As Figuras 4.21(a) e 4.21(b) ilustram o comportamento de  $\kappa(T)$  no regime LF e HF para as amostras P0 e P30, respectivamente. As frequências características obtidas na região de alta frequência não são precisas, como será discutido a seguir, devido a qualidade do ajuste. Entretanto, em baixas frequências os ajustes podem ser considerados bons. Através da Figura 4.21(a) pode-se observar a dependência de  $\kappa$  com a temperatura no regime de LF. Para a amostra P0 observa-se que  $\kappa(T)$  aumenta com o decréscimo da temperatura, atinge um valor máximo de  $\sim 2.5 \times 10^5$  próximo da  $T_{MI}$  e depois diminui. O valor da constante dielétrica na maioria dos óxidos é conhecido ser da ordem de 50, como, por exemplo, a do óxido de alumínio que é 10, a do óxido de tântalo que é 28 e a do óxido de titânio que é 94.

Para estudar a alta magnitude da constante dielétrica usou-se o “Brick-Layer Model” BLM [22] e para o comportamento transitivo da constante dielétrica, apresentada por esses materiais, foi feito uma analogia com o comportamento dos compósitos cermets [23]. Iniciando-se as análises pelo BLM, este modelo é muito utilizado para explicar o alto valor da constante dielétrica em ferritas e a condutividade elétrica do contorno do grão. Neste modelo o material é analisado como sendo constituído por uma série de blocos, cada bloco com uma capacitância especificada. Um parâmetro importante neste modelo é a interface entre os blocos e principalmente a resistência elétrica destas interfaces. Aqui o principal objetivo do uso deste modelo é estimar a espessura do contorno do grão (interface dos blocos).





**Figura 4.21-** Constante dielétrica versus temperatura para o composto  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Os resultados em (a) foram obtidos com os dados de baixa frequência e os de (b) em altas frequências.

Neste modelo a resistência elétrica e a capacitância das duas componentes são escritas como:

$$R_{\text{HF}} = \rho_{\text{HF}} \frac{l}{S} \qquad R_{\text{LF}} = \rho_{\text{LF}} \frac{\delta l}{d S} \qquad 4.3\text{a-b}$$

$$C_{\text{HF}} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{rHF}} \frac{S}{l} \qquad C_{\text{LF}} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{rLF}} \frac{d S}{\delta l} \qquad 4.4\text{a-b}$$

onde  $l/S$  é o fator geométrico da amostra,  $d = 0.5 \mu\text{m}$  é o tamanho médio do grão obtido via observações no MEV,  $\delta$  é a espessura do contorno de grão,

$\epsilon_0$  permissividade elétrica do vácuo e  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica relativa da amostra. Usando o valor da constante dielétrica já conhecida para óxidos,  $\sim 20$ , pode-se estimar  $\delta$  tanto para a amostra P0 quanto para a amostra P30 e obter valores como 0.6 e 0.7 Å, respectivamente. Considerando-se que a magnitude típica da espessura de contorno de grão é da ordem de no mínimo 10 Å, pode-se concluir que tais valores não estão relacionados diretamente com  $\delta$  devido a suas magnitudes serem pequenas. Uma outra forma de estimar  $\delta$  é dividir a eq. 4.3a pela eq. 4.3b e considerar que  $\rho_{LF} \sim \rho_{HF}$ . A princípio esta aproximação é razoável, já que nos limites de altas e baixas temperaturas, 77 e 300 K, as resistividades elétricas dos materiais aqui estudados são comparáveis (veja pag. 58). Através da razão  $R_{HF}/R_{LH}$  pode-se encontrar valores para  $\delta$  da ordem de 0.3 e 0.6  $\mu\text{m}$  para as amostras P0 e P30, respectivamente. Novamente, estas dimensões não são da ordem de  $\delta$ , mas podem ser relacionadas com diferentes fases ou regiões dentro dos grãos. De fato, a coexistência de diferentes fases dentro dos grãos está de acordo com o previsto teoricamente no modelo de separação de fase e observado experimentalmente em outros trabalhos [6]. Sendo assim, os processos de relaxação em baixas e altas frequências seriam originados destas regiões microscópicas com diferentes processos de relaxação e localizadas no interior do grão do material.

Materiais com altas magnitudes de  $\kappa$  como os obtidos aqui são muito importantes na indústria de capacitores devido ao alto poder de armazenamento de carga. Nesse sentido, compósitos do tipo cerâmica-metal (cermets) tem sido estudado para este fim, como por exemplo aquele de zirconia-níquel [24]. Estes materiais são constituídos de partículas metálicas dispersas em uma matriz isolante. Entretanto, o mais importante aqui é que estudos das propriedades dielétricas destes materiais revelam um aumento apreciável de  $\kappa$  próximo da região de percolação metálica do sistema. Estes estudos indicam que  $\kappa$  depende da concentração das partículas metálicas, possuindo um comportamento crítico próximo ao limite de percolação destas

partículas. Dessa forma, com o aumento da concentração das partículas metálicas  $\kappa$  aumenta e, próximo ao limite de percolação, este aumento é robusto. Sabe-se que nestas manganitas quando a temperatura é diminuída ilhas metálicas são formadas devido o ordenamento FM destas ilhas. De maneira análoga ao comportamento dos cermets, pode-se imaginar que o aumento de  $\kappa(T)$  na amostra P0 próximo da temperatura de transição é uma evidência de percolação no sistema. Notar que a variação de  $\kappa(T)$  da amostra P0 é pequena, além disso, este efeito é menos pronunciado na amostra P30. Entretanto, acredita-se que o aumento em  $\kappa(T)$  seja uma evidência de percolação no sistema.

Baseado nos resultados acima, pode-se assumir que esses materiais são compostos por grãos com pelo menos duas fases microscópicas distintas no seu interior. Neste contexto, é importante lembrar e enfatizar que os resultados de  $\rho(H)$  das amostras com diferentes quantidades de poros (P0 e P30) indicaram que o efeito de MRC não depende das interfaces, possuindo essencialmente o mesmo comportamento, principalmente a magnetorresistência intergranular MRI. Como já comentado, o modelo proposto para explicar a MRI nestas manganitas é o tunelamento de spins polarizados entre os grãos. Estes resultados combinados sugerem uma possível explicação para uma parcela do efeito MRC, ou seja, como  $\rho(H)$  independe das interfaces entre os grãos do material e tendo em vista que estes grãos são compostos de micro-regiões, pode-se concluir que o tunelamento de spins polarizados possa ocorrer entre estas distintas regiões dentro do grão e não necessariamente entre os grãos do material [25].

Diferentes regiões ou fases no mesmo material, sejam elas magnéticas ou estruturais, podem ser relacionadas com diferentes tempos de relaxação. Portanto, é possível definir um tempo de relaxação característico,  $\tau = 2\pi/\omega_0$ , para cada região. Neste caso existem duas regiões distintas que contribuem para a resistência elétrica total do material, portanto, dois tempos de relaxação característicos, cada um associado a uma região.

Os valores dos tempos de relaxação são obtidos a partir da frequência característica  $\omega_0$ , resultante dos ajustes teóricos, como mostrado na Figura 4.17. Os ajustes teóricos dos diagramas de impedância foram feitos simulando os dados experimentais até frequências de  $10^9$  Hz. Um dos maiores problemas enfrentado aqui é com o ajuste das contribuições que se manifestam em diferentes regiões de frequência. Percebe-se na Figura 4.18 que o ajuste do semicírculo a LF pode ser considerado bom, mas o de HF não descreve de maneira precisa a outra contribuição. Isso ocorre devido ao fato do semicírculo em altas frequências ser composto de poucos pontos experimentais. Na verdade, essa limitação está vinculada a faixa de frequência do equipamento utilizado ser de até  $10^7$  Hz. Um outro problema a ser citado concerne o programa usado para estes ajustes. Este programa faz uma deconvolução das contribuições nas frequências para  $Z(T,\omega)$ . O fato é que este programa não fornece a liberdade de, por exemplo, deslocar o centro de curvatura, alterar o ângulo de descentragem ou, até mesmo, de permitir a existência de possíveis intersecções entre estes arcos de semicírculos.

Mas, como já comentado, tradicionalmente estes tempos de relaxação são atribuídos às componentes dos grãos e dos contornos de grão, ou seja, tempos lentos referem-se aos contornos e tempos rápidos aos grãos. A tabela 4.5 mostra os valores dos tempos de relaxação característicos obtidos nessa análise. Percebe-se que no regime de altas frequências estes tempos são muito rápidos e praticamente constantes para as amostras P0 e P30. Os tempos em altas frequências podem conter erros devido ao ajuste ser considerado ruim nesta região de frequências. Entretanto, em baixas frequências, o ajuste foi considerado bom e a magnitude do tempo de relaxação da amostra P0 (LF), por exemplo, é  $7 \mu\text{s}$ . Observa-se também que o tempo de relaxação LF é mais rápido na amostra porosa do que na amostra P0. Ou seja, definitivamente, este tempo de relaxação ou esta contribuição para a resistência elétrica do material não deve estar relacionado exatamente

com o contorno do grão. Mas como já sugerido, esses tempos de relaxação estão associados com diferentes regiões magnéticas com processos distintos de condução elétrica. Uma região magnética com tempo de relaxação rápido e outra com tempo de relaxação mais lento. Tempos de relaxação desta mesma ordem de magnitude também foram obtidos usando técnicas microscópicas como relaxação de “spin muon” ( $\mu$ SR) e “neutron spin echo” (NSE) em  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [4].

	P0	P30
$\tau(\text{LF})(\mu\text{s})$	7	2
$\tau(\text{HF})(\text{ns})$	12	15

**Tabela 4.5-** Tempos de relaxação obtidos para as amostras P0 e P30.

Baseado nas discussões apresentadas aqui, conclui-se que as contribuições para a resistência elétrica detectadas pela técnica de espectroscopia de impedância são oriundas de uma separação de fase magnética nestas manganitas. Estas fases magnéticas distintas também têm comportamento elétrico distintos. De fato, esta separação de fase foi observada pela técnica de espectroscopia Mössbauer [2] e também por outros grupos nestes materiais [26]. Ainda, estudos teóricos recentes sugerem que o estado fundamental destas manganitas é intrinsecamente não homogêneo, devido a forte tendência de separação de fase, tipicamente envolvendo domínios ferromagnéticos metálicos FMM e antiferromagnéticos isolantes AFMI, os dois ocorrendo em escala micrométrica [27, 28]. Ainda mais, estes estudos confirmam que o efeito de magnetorresistência colossal MRC resulta da coexistência e competição entre esses domínios [29].

## Referências

- [1] M. Uhera, S. Mori, C. H. Chen e S. W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [2] A. Moreo, S. Yunoki e E. Dagoto, *Science* **283**, 2034 (1999).
- [3] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, N. P. Ong e B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
- [4] R. H. Heffner, J. E. Sonier, D. E. MacLaughlin, G. J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S. W. Cheong, J. S. Gardner e H. Röder, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3285 (2000).
- [5] J. A. Souza, R. F. Jardim, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, M. S. Torikachvili e J. J. Neumeier, *J. Appl. Phys.* **89**, 6636 (2001).
- [6] Cz. Kapusa, P. C. Riedi, M. Sikora e M. R. Ibarra, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4216 (2000).
- [7] N. N. Greenwood e T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy"; Chapman and Hall Ltd – London 1971.
- [8] G. F. Goya, J. A. Souza e R. F. Jardim, *J. Appl. Phys.* **91**, 10 (2002).
- [9] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley (1978).
- [10] Y. X. Wang, Y. Du, R. W. Qin, B. Han, J. Du e J. H. Lin, *J. Solid State Chem.* **156**, 237 (2001).
- [11] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [12] P. A. Webb, e C. Orr, "*Analytical Methods in Fine Particle Technology*"; Micromeritics Instrument Corporation; Norcross, GAUSA, 155-191 (1997).
- [13] M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 443 (1969).
- [14] M. F. Hundley, M. Hawley, R. H. Heffner, Q. X. Jia, J. J. Neumeier e J. Tesmer, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 860 (1995).
- [15] A. Maignan, C. Simon, V. Caignaert, e B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **79**, 10 (1996).  
P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, e S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).

- [16] R. von Helmolt, J. Weckerg, B. Holzapfel, L. Schltz, e K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [17] X. W. Li, A. Gupta, X. Gang e G. Q. Gong, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1124 (1997).
- [18] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh e L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [19] L. L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez e X. Obradors, *J. Phys.:* *Condens. Matter* **10**, 1883 (1998).
- [20] J. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2657 (1969)  
M. H. Abdullah e A. N. Yusoff, *J. Alloys Compounds* **233**, 129 (1996).
- [21] F. C. Fonseca e R. Muccillo, *Solid State Ionics* **131**, 301 (2000)
- [22] T. van Dijk e A. J. Burggraaf, *Phys. Status Solidi A* **63**, 229 (1981).
- [23] C. Pecharromán e J. S. Moya. *Adv. Matter.* **12**, 294 (2000).  
C. Pecharromán, S. López-Esteban, J. Bartolomé e J. S. Moya. *Adv. Matter.* **84**, 2439 (2001).
- [24] C. Pecharromán, F. Esteban-Betegón, J. F. Bartolomé, S. López-Esteban e J. S. Moya. *Adv. Matter.* **13**, 1541 (2001).
- [25] F. C. Fonseca, J. A. Souza, R. F. Jardim, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, D. Gouvêa, M. H. Jung e A. H. Lacerda; submetido para publicação.
- [26] K. H. Kim, M. Uehara, C. Hess, P. A. Sharma e S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2961 (2000).
- [27] A. Moreo, S. Yunoki e E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
- [28] Y. Motome e N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Japan* **68**, 3853 (1999).
- [29] M. Mayr, A. Moreo, J. A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin e E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 135 (2001).

## 5- Conclusão

Analisando-se as reflexões do diagrama de difração de raios-X das amostras de  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ;  $x = 0$  e  $0.10$ ; e comparando com os difratogramas padrões, pode-se concluir que o material produzido é de fase única, apresenta alto grau de cristalinidade e estrutura ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial Pnma. Os parâmetros de rede calculados para estas amostras são essencialmente os mesmos quando comparados com aqueles dos materiais sem a substituição de Fe. Sendo assim, conclui-se que nestas amostras houve uma substituição efetiva do Fe no sítio do Mn, sem provocar distorções marcantes na cela unitária da estrutura cristalina perovskita do  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ .

Os resultados de  $\rho(T)$  e  $M(T)$  mostram que as temperaturas de transição metal-isolante e de ordenamento ferromagnético ocorrem em  $T_{\text{MI}} = 246$  K,  $T_{\text{C}} = 237$  K para a amostra Y0 e  $T_{\text{MI}} = 109$  K,  $T_{\text{C}} = 100$  K para a Y10. Estes resultados indicam que tanto a  $T_{\text{MI}}$  como  $T_{\text{C}}$  são afetadas pela substituição parcial de Mn por Fe.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer obtidos na amostra Y10, revelam a presença de 100 % de fase paramagnética na faixa de temperatura compreendida entre ambiente e próxima de  $T_{\text{C}}$ . Abaixo de  $T_{\text{C}}$ , simultaneamente a diminuição da fração volumétrica da fase P, observa-se o desenvolvimento de outras duas fases magnéticas ordenadas B1 e B2. Estas fases P, B1 e B2 coexistem e competem em uma faixa de temperatura compreendida entre 80 e 20 K, aproximadamente. Na temperatura de 4.2 K apenas as duas componentes ordenadas são observadas. Sendo assim, conclui-se que estas manganitas apresentam uma separação de fase em uma larga região de temperatura.

Através dos resultados de resistividade elétrica na presença de H conclui-se que a amostra Y10 apresenta uma MRC negativa robusta, ocorrendo seu maior efeito entre 60 e 130 K, aproximadamente. Observa-se



também que a temperatura  $T_{MI}$  desloca-se para temperaturas mais altas  $\Delta T \sim 20$  K quando a amostra é submetida a  $H = 3$  T. A faixa de temperatura onde ocorre o maior efeito de MRC é similar àquela em que as fases P, B1 e B2 coexistem, considerando que a aplicação de  $H$  desloca toda a região de temperatura onde o efeito MRC é mais pronunciado para temperaturas maiores, neste caso  $\Delta T \sim 20$  K. Na região de temperatura bem abaixo de  $T_C$ , a partir de 50 K, o efeito de MRC é muito menos pronunciado. Estes resultados combinados sugerem que a aplicação de um campo magnético externo altera a fração volumétrica dessas pequenas regiões magnéticas variando assim a resistividade elétrica do sistema.

Analisando-se as reflexões do diagrama de difração de raios-X das amostras porosas do tipo  $La_{0.60}Y_{0.10}Ca_{0.30}MnO_3$  conclui-se que os materiais são de fase única e que apresentam estrutura ortorrômbica e parâmetros de rede,  $a = 5.448(1)$  Å,  $b = 7.691(2)$  Å,  $c = 5.447(1)$  Å. Observa-se também que as partículas poliméricas foram completamente eliminadas durante o último tratamento térmico e que nenhum resíduo polimérico ou reação química entre o pó e o polímero foi observado dentro da resolução da técnica de DRX.

Os resultados combinados das análises de PHg e MEV indicaram que a amostra P0 apresenta uma microestrutura contínua e com baixa rugosidade, ou seja, o volume de poros é bem maior para a amostra P30, principalmente, na região entre 0.1 e 0.5  $\mu m$ . O tamanho médio ponderado desses poros é 0.22  $\mu m$  para a amostra P30 e 0.23  $\mu m$  para a amostra P0. Os grãos das amostras P0 e P30 assumem a mesma forma homogênea e tamanho essencialmente constante sendo da ordem de 0.5  $\mu m$ . Com isso, conclui-se que o método de adicionar e misturar um material polimérico ao pó do composto resulta em materiais com uma densidade maior de interfaces.

O resultado das análises acerca do comportamento das curvas de  $\rho(T)$  revela que a temperatura de transição metal-isolante ocorre em  $T_{MI} = 175$  K para todas as amostras estudadas e independe do volume de interfaces. A magnitude de  $\rho(T)$  decresce com a diminuição de poros. Através do

comportamento termicamente ativado do tipo Arrhenius apresentado por  $\rho(T)$  na região de altas temperaturas pode-se concluir que a energia de ativação é constante para todas as amostras estudadas sendo  $\Delta E \sim 140$  meV. Isto sugere que o processo termicamente ativado, nesses materiais, tem origem no interior do grão.

Através da análise dos resultados das medidas de  $\rho(T, H = \text{cte})$  conclui-se que a aplicação de um campo magnético externo resulta em um decréscimo apreciável na magnitude da resistividade elétrica em ambas as amostras P0 e P30. Analisando as curvas de  $\rho(H)/\rho_0$  nota-se que para ambas as amostras a resistividade elétrica diminui sensivelmente, da ordem de 40 a 60 %, com a aplicação de campos magnéticos relativamente baixos de até  $\sim 3$  T. Com o aumento de  $H$ , de 3 até 18 T,  $\rho(H)/\rho_0$  decresce de forma suave até  $\sim 95$  % na região de temperatura próxima de  $T_{MI}$ . Através da comparação das curvas de  $\rho(H)/\rho_0$ , em toda região estudada de  $H$ , pode-se concluir que não existe diferença apreciável na variação da magnetorresistência  $\rho(H)/\rho_0$  entre as amostras P0 e P30, principalmente, em relação a MRI. Estes resultados indicam que o efeito de MRC é fracamente dependente das componentes intergranulares.

Resultados das análises das curvas isotérmicas  $Z(T, \omega)$  indicam duas contribuições para a resistência elétrica  $R(T)$  nas amostras P0 e P30. Entretanto, conclui-se que estas contribuições não são oriundas dos grãos e dos seus contornos, mas de outras fontes com diferentes dinâmicas de spin e/ou carga.

Através da dependência de  $\kappa$  com a temperatura no regime de baixa frequência pode-se concluir que constante dielétrica apresenta magnitude da ordem de  $\sim 10^5$ , além de um comportamento transitivo próximo de  $T_{MI}$ . O aumento de  $\kappa(T)$  próximo da  $T_{MI}$  é uma evidência de percolação no sistema se comparado com sistemas análogos como os cermets. Usando-se o modelo "Brick-Layer Model" conclui-se que os valores encontrados para as dimensões do contorno de grão são da ordem de  $0.3 \mu\text{m}$ . Este valor não é

comparável com os valores estabelecidos para o contorno de grão, entretanto, este pode ser relacionado com o tamanho de regiões dentro do grão. Através destes resultados combinados pode-se concluir que esses materiais são compostos por grãos com pelo menos duas fases microscópicas distintas no seu interior. Estes resultados sugerem que o efeito de MRI está associado ao processo de tunelamento de spins polarizados entre estas distintas regiões dentro do grão e não necessariamente entre os grãos do material.

## 6- Trabalhos Futuros

Baseado neste trabalho e na experiência adquirida durante sua realização, algumas atividades futuras podem ser elaboradas no sentido de explorar e elucidar ainda mais as propriedades destas manganitas, principalmente a MRC. Estas atividades incluem as caracterizações realizadas neste trabalho, mas agora, adicionando outros parâmetros termodinâmicos como a pressão e principalmente o campo magnético.

Sendo assim, alguns experimentos podem ser propostos: (1) espectroscopia Mössbauer EM(T, H) na presença de campo magnético e em uma faixa de temperatura compreendida entre 4 e 300 K; (2) espectroscopia de impedância  $Z(T, H, \omega)$  na presença de campo magnético variando a temperatura entre 10 e 300 K e em frequências de até 110 MHz.

Acerca de EM, neste trabalho foi mostrado a dependência da fração volumétrica das diferentes fases com a temperatura. O objetivo de EM(T, H) consiste essencialmente na determinação da variação volumétrica das fases ordenadas no material como função de H. Estas caracterizações encontram-se em estágio inicial, e estão sendo realizadas na amostra de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.10}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  dopada com  $^{57}\text{Fe}$  que apresenta uma facilidade na obtenção dos espectros Mössbauer. Estas medidas estão sendo realizadas com uma colaboração do Prof. Gerardo F. Goya IF-USP em seu laboratório que possui um equipamento que pode ser utilizado em campos magnéticos de até 12 T.

Através das medidas de  $Z(T, \omega)$  foi possível observar dois processos de relaxação provenientes de regiões micrométricas, distintas e localizadas dentro dos grãos desses materiais. As medidas de  $Z(T, \omega)$  com campo magnético aplicado podem revelar qual região, entre as detectadas, seria a mais alterada na presença de H. Imagina-se que esta fase contribui de forma decisiva para a observação do efeito de MRC nesses materiais. As amostras para essas caracterizações já foram preparadas e essas medidas serão

realizadas com a colaboração do Prof. Reginaldo Muccillo do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN. Alguns resultados preliminares de  $Z(T, H, \omega)$  já foram obtidos e revelam claramente alterações em apenas um dos semicírculos.

## Apêndice

### 1- Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância tem se tornado uma ferramenta muito comum na pesquisa e desenvolvimento de materiais, desde os trabalhos pioneiros de Bauerle [1-2]. Isto ocorreu pois os resultados dessa técnica podem fornecer informações importantes acerca da microestrutura, influência da composição na resistência elétrica de materiais, etc. As medidas de espectroscopia de impedância também possibilitam a separação das diferentes contribuições individuais dos constituintes do material, quando estes têm diferentes respostas em um determinado domínio de frequências. Por exemplo, é possível separar contribuições para a resistência elétrica dos grãos e contornos de grãos de materiais policristalinos [3]. A seguir será descrita uma breve introdução dos conceitos teóricos básicos dessa técnica.

Assumindo uma diferença de potencial alternada, ou seja, que tem seu sinal variando com o tempo  $t$  na forma:

$$V(t) = V_m * \cos(\omega t), \quad 1.1$$

onde  $V_m$  é a tensão média e  $\omega$  a frequência, é possível representar essa tensão alternada como sendo a parte real de uma grandeza complexa:

$$V(t) = V_m * \cos(\omega t) + iV_m * \sin(\omega t) . \quad 1.2$$

Aplicando a relação de Euler, é possível obter:

$$V(t) = V_m * e^{i\omega t} . \quad 1.3$$

A corrente gerada em um elemento de circuito em resposta a uma tensão alternada pode ser escrita como:

$$I(t) = I_m * e^{i(\omega t + \phi)} \quad 1.4$$

onde  $\phi$  é a diferença de fase entre tensão e corrente.

A relação entre a corrente e a tensão em um elemento de circuito é expressa pela lei de Ohm:

$$V(t) = Z * I(t) \quad 1.5$$

$$Z(\omega) = Z_m * e^{i\phi} \quad 1.6$$

onde  $Z_m = V_m/I_m$ . Observa-se destas equações que cada frequência corresponde a um valor de impedância, para um dado sistema.

Aplicando a relação de Euler na ultima equação, tem-se:

$$Z(\omega) = Z_m * \cos(\phi) + iZ_m * \sin(\phi) . \quad 1.7$$

É possível, então, representar a impedância como um vetor no plano complexo, onde:

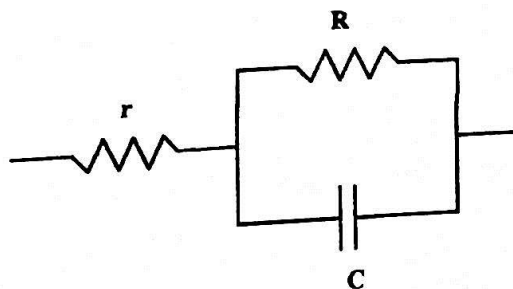
$$Z(\omega) = \text{Re}[Z(\omega)]\hat{i} + \text{Im}[Z(\omega)]\hat{j} \quad 1.8$$

$$Z(\omega) = Z' \hat{i} + Z'' \hat{j} . \quad 1.9$$

A parte real da impedância é chamada de parte resistiva do elemento do circuito e a parte imaginária é chamada de reatância.

O próximo passo é analisar a impedância de um circuito RC em série com um resistor  $r$ , como mostrado na Figura 1.1. A impedância do sistema pode ser escrita como:

$$Z = r + \frac{R}{1 + i\omega RC} . \quad 1.10$$



**Figura 1.1-** Circuito elétrico contendo uma resistência  $r$  em série com um circuito RC em paralelo.

Multiplicando-se o segundo termo da equação acima pelo seu complexo conjugado, é possível separar a parte real da imaginária, ou seja:

$$Z = r + \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} . \quad 1.11$$

Pode-se então expressar a parte imaginária da impedância como função da sua parte real:

$$-\text{Im}(Z) = [\text{Re}(Z) - r] \omega RC \quad 1.12$$

e denominando  $x = \omega RC$ ;

$$x = \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z) - r} . \quad 1.13$$

Substituindo  $x$  na parte real da equação 1.11 tem-se que:

$$\text{Re}(Z) = r + \frac{R}{1 + \left( \frac{-\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z) - r} \right)^2} , \quad 1.14$$

ou ainda,

$$[\text{Re}(Z) - r]^2 - R[\text{Re}(Z) - r] + [\text{Im}(Z)]^2 = 0 . \quad 1.15$$

Escrevendo a equação acima na forma de quadrado perfeito:

$$[\text{Re}(Z) - r]^2 - R[\text{Re}(Z) - r] + \frac{R^2}{4} + [\text{Im}(Z)]^2 = \frac{R^2}{4} , \quad 1.16$$

$$\left\{ [\text{Re}(Z) - r]^2 - \frac{R}{2} \right\} + [-\text{Im}(Z)]^2 = \left( \frac{R}{2} \right)^2 . \quad 1.17$$

Tal expressão é a equação de uma circunferência de raio  $R/2$  centrada no ponto  $(r+R/2, 0)$ .

Um dielétrico, ou uma amostra policristalina qualquer, pode ser representada pelo circuito mostrado abaixo na Figura 1.2. Ele tem seu diagrama de impedância mostrado na Figura 1.3, desde que as frequências



características sejam suficientemente distintas. A impedância desse circuito pode ser descrita como:

$$Z = Z_A + Z_B + Z_C \tag{1.18}$$

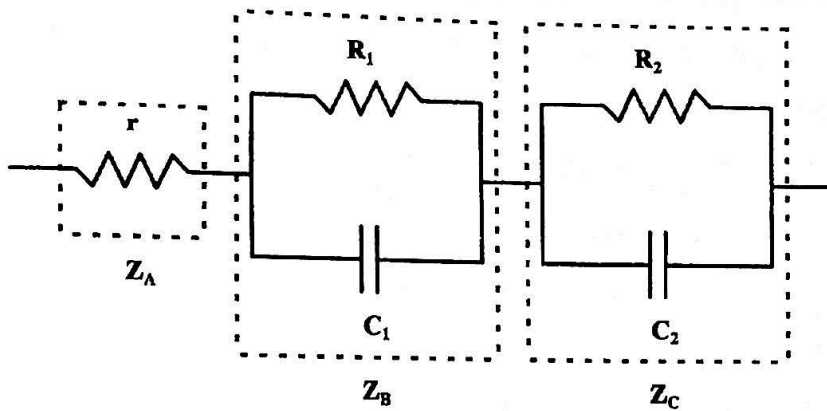


Figura 1.2- Circuito equivalente a um dielétrico.

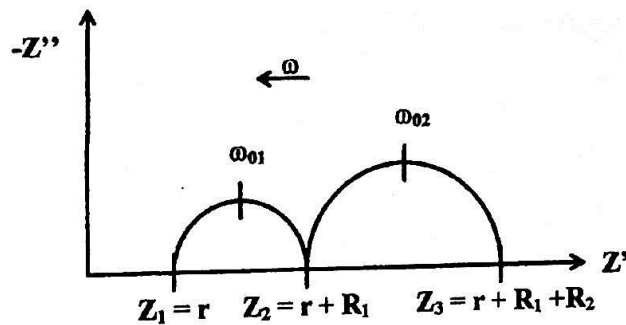


Figura 1.3- Diagrama de impedância do circuito mostrado na figura 1.2.

onde:

$$Z_A = r ; \tag{1.19}$$

$$Z_B = \frac{R_1}{1 + i\omega R_1 C_1} ; \tag{1.20}$$

$$Z_C = \frac{R_2}{1 + i\omega R_2 C_2} . \tag{1.21}$$

A partir do diagrama de impedância (Figura 1.3) é possível observar que a frequência decresce com o aumento da componente resistiva (eixo real)

e passa por duas frequências características do sistema. Essas frequências características estão relacionadas com o grão e seu contorno, ou seja, o semicírculo de frequências menores está relacionado com os contornos de grãos e o arco de semicírculo de frequências maiores está relacionado com as características elétricas no interior dos grãos [1-3]. Essas frequências características podem também ser relacionadas a outros diferentes mecanismos como diferentes fases cristalográficas, diferentes interfaces, etc.

A partir da Figura 1.3, é possível concluir que:

$$r = Z_1 ; \quad 1.22$$

$$R_1 = Z_2 - Z_1 ; \quad 1.23$$

$$R_2 = Z_3 - Z_2 . \quad 1.24$$

Então, pode-se reescrever a impedância, mostrada na equação 1.18 como:

$$Z = Z_1 + \frac{Z_2 - Z_1}{1 + i \frac{\omega}{\omega_{01}}} + \frac{Z_3 - Z_2}{1 + i \frac{\omega}{\omega_{02}}} \quad 1.25$$

onde :  $\omega_{01} = 1/R_1 C_1$  e  $\omega_{02} = 1/R_2 C_2$ .

Experimentalmente, observa-se que os centros dos semicírculos não se encontram sobre o eixo real. Neste caso, a expressão 1.25 torna-se:

$$Z = Z_1 + \frac{Z_2 - Z_1}{1 + \left( i \frac{\omega}{\omega_{01}} \right)^{1-\varepsilon_1}} + \frac{Z_3 - Z_2}{1 + \left( i \frac{\omega}{\omega_{02}} \right)^{1-\varepsilon_2}} \quad 1.26$$

onde os ângulos de descentralização ( $\theta_1$  e  $\theta_2$ ) são dados por:

$$\theta_1 = \varepsilon_1 * \pi/2 \quad ; \quad \theta_2 = \varepsilon_2 * \pi/2 . \quad 1.27$$

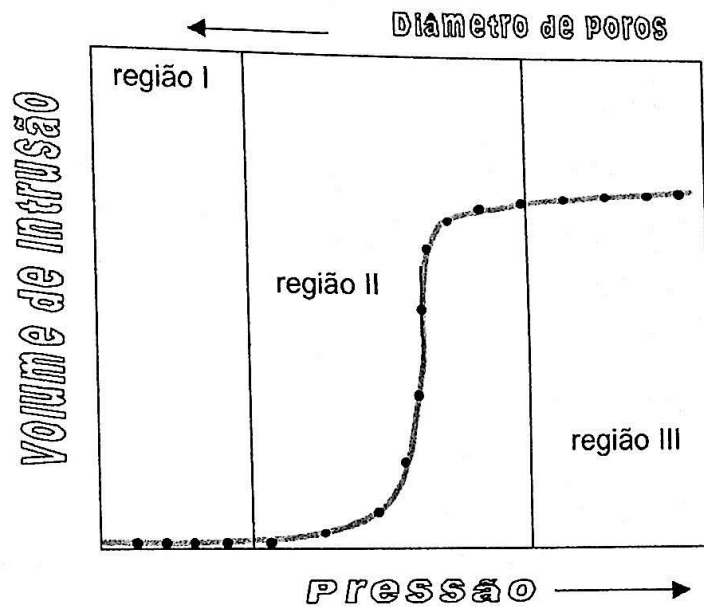
Quando as frequências características não são suficientemente distintas, a sobreposição dos arcos de semicírculo nos diagramas de impedância torna-se significativa. Neste caso, faz-se necessário a resolução numérica desses

diagramas. Essa resolução numérica pode também ser aplicada a diagramas contendo apenas um arco de semicírculo para a determinação mais precisa de seus parâmetros.

## 2- Porosimetria ao Mercúrio

A técnica de determinação de porosidade por porosimetria ao mercúrio é uma das técnicas mais importantes para a determinação de porosidade de materiais. Isso ocorre pois em uma única medida com duração de ~ 30 a 45 minutos é possível a determinação da distribuição de tamanho de poros e volume total de poros em um dado material.

O mercúrio é utilizado como líquido de intrusão por apresentar algumas características importantes como sua alta tensão superficial (não “molha” a maioria dos materiais) e apresenta baixa reatividade química com a maioria dos materiais na temperatura ambiente. Quando o mercúrio é colocado em contato com uma amostra porosa este não consegue penetrar em seus poros. Para que isso ocorra é necessário a utilização de uma força externa que supere a tensão superficial do mercúrio. A fórmula que relaciona a pressão externa e o diâmetro do poro é dada por [4],  $D = \frac{4\gamma \cos\theta}{P}$ , onde D é o diâmetro do poro, P a pressão externa,  $\gamma$  a tensão superficial e  $\theta$  é o ângulo de contato entre a gota e a superfície. Esta expressão relaciona o tamanho do poro e a pressão necessária para que o mercúrio seja introduzido nele. Quanto menor o poro maior será a pressão necessária para que o mercúrio penetre. A representação de uma curva típica de porosimetria ao mercúrio pode ser vista na Figura 2.1 .



**Figura 2.1-** Representação típica de uma curva de porosimetria ao mercúrio.

Com o aumento da pressão externa, e o fato de não existir poros com dimensões que satisfaçam a Equação acima, não ocorre a intrusão de mercúrio e o volume de intrusão permanece igual a zero (região I). Quando a pressão é suficiente para preencher uma parcela de poros com um determinado tamanho, ocorre a penetração do mercúrio e a variação do volume de intrusão (região II). Após o preenchimento dos poros com mercúrio, e não existindo mais poros que satisfaçam a Equação acima, a penetração de mercúrio cessa e não mais penetra na amostra (região III). O processo de medida pode ser resumido em quatro etapas: (1) Coloca-se a amostra no porta-amostra (penetrômetro); (2) produz-se o vácuo; (3) preenche-se o recipiente com mercúrio; (4) e, por fim, aplica-se a pressão e os dados coletados.

## Referências

- [1] J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids **30**, 2657 (1969).
- [2] P. H. Bttelberghs: Low-Frequency Measurements on Solid Electrolytes and Their Interpretations, in Solid Electrolytes, P. Hagenmuller, W. van Gool, New York, Academic Press (1978).
- [3] J. R. McDonald: Interpretation of AC Impedance Measurements in Solids, in Superionic Conductors, G. D. Mahan, W. L. Roth, New York, Plenum Press (1976).
- [4] P. A. Webb, e C. Orr, "*Analytical Methods in Fine Particle Technology*"; Micromeritics Instrument Corporation; Norcross, GAUSA, 155-191 (1997).