

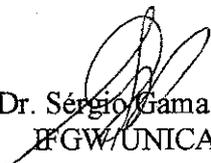


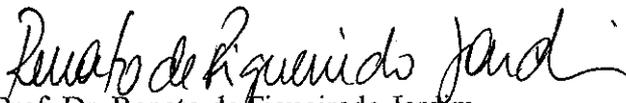
Instituto  
de Física  
Gleb Wataghin

C.P. 6165  
CEP: 13083-970  
Tel. (19) 788-5305  
e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

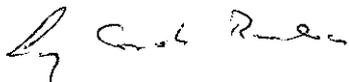
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DO SR.  
ENRIQUE PETER RIVAS PADILLA – RA 955210, APRESENTADA E APROVADA  
AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL  
DE CAMPINAS, EM 10 DE JULHO DE 2001.

**COMISSÃO JULGADORA:**

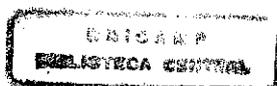
  
Prof. Dr. Sérgio Gama (orientador)  
IFGW/UNICAMP

  
Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim  
Instituto de Física/USP

  
Prof. Dr. José Domingos Ardisson  
IF/UFMG

  
Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa  
IFGW/UNICAMP

  
Prof. Dr. Roberto Antonio Clemente  
IFGW/UNICAMP



TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES  
MAGNÉTICAS E DE  
TRANSPORTE EM MANGANITAS**

*Enrique Peter Rivas Padilla*

Orientador: Prof. Dr. Sergio Gama

*Este exemplar corresponde à versão final da tese  
de doutorado defendida pelo aluno Enrique Peter Rivas  
Padilla e aprovada pelo comissão julgadora*

*1º Agosto 2001*



Julho de 2001

**GPCM - DFA - IFGW - UNICAMP**

200113952

**Dedico esta tese a meus pais, minha  
família e em especial à minha esposa,  
que sempre me apoiou e incentivou.**

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Sérgio Gama que, aceitando ser meu orientador, foi mais que um amigo, demonstrando a sua dedicação, paciência e incentivo.

À Professora Dra. Iris Torriani, pelos resultados dos difratogramas de raios-X.

Ao pessoal do Laboratório de Baixas Temperaturas: Cleusa Barnabé, Célia M. B. Anesi, Walter A. Valongo.

Meus agradecimentos para os técnicos do grupo Adelino de Aguiar Coelho, Carlos Salles, Orival Florindo da Silva e à secretária do grupo Clotilde Pierini que de uma forma ou de outra, coadjuvaram para a materialização deste trabalho.

À minha família e minha esposa pelo carinho e incentivo.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq e CPG pela bolsa e apoio financeiro.

## SUMARIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	XV
RESUMO .....	XVII
ABSTRACT .....	XVIII
<b>CAPÍTULO 1.- CERÂMICAS MANGANITAS MAGNETORESISTIVAS .....</b>	<b>1</b>
1.1.- INTRODUÇÃO.....	1
1.2.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
1.2.1.- Estrutura cristalográfica dos compostos manganitas.....	5
1.2.2.- Magnetoresistência em manganitas .....	8
1.2.3.- Influência do método de preparação .....	10
1.2.4.- Efeitos do fator de tolerância e do tamanho médio do cátion. no sítio <i>A</i> .....	11
1.2.5.- Influência do tratamento térmico em atmosferas de diferentes gases .....	17
1.2.6.- Influência da pressão .....	22
1.2.7.- Efeito da disparidade no sítio <i>A</i> .....	24
1.2.8.- Ordenamento de cargas em manganitas .....	28
1.2.9.- Efeitos de fronteira de grão .....	30

<b>CAPÍTULO 2.- SÍNTESE DAS MANGANITAS .....</b>	<b>41</b>
2.1.- INTRODUÇÃO .....	41
2.2.- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	42
<b>CAPÍTULO 3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>47</b>
3.1.- INTRODUÇÃO .....	47
3.2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	47
3.2.1.- Raios X .....	47
3.2.2.- Metalografia óptica .....	48
3.2.3.- Magnetização .....	48
3.2.4.- Resistividade e magnetoresistência .....	49
<b>CAPÍTULO 4.- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
4.1.- INTRODUÇÃO .....	51
4.2.- RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	51
4.2.1.- Amostras tomando como parâmetro a variância $\sigma_{(A)}^2$ .....	51
4.2.1.1.- Propriedades estruturais - Raios X .....	51
4.2.1.2.- Propriedades estruturais - Metalografia .....	59
4.2.1.3.- Propriedades magnéticas .....	62
4.2.1.4.- Propriedades elétricas .....	72
4.2.2.- Amostras tomando como parâmetro $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ constante .....	84
4.2.2.1.- Propriedades estruturais - Raios X .....	84
4.2.2.2.- Propriedades estruturais - Metalografia .....	88
4.2.2.3.- Propriedades Magnéticas .....	98
4.2.2.4.- Propriedades elétricas .....	117

4.2.3.- Estudo dos efeitos de tratamento térmico sobre propriedades magnéticas e elétricas .....	128
4.2.3.1.- Amostras tomando como parâmetro a variância $\sigma_{(A)}^2$ .....	128
4.2.3.1.1.- Propriedades magnéticas .....	128
4.2.3.1.2.- Propriedades elétricas .....	139
4.2.3.2.- Amostras tomando como parâmetro $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ constante .....	142
4.2.3.2.1.- Propriedades magnéticas .....	142
4.2.3.2.1.- Propriedades elétricas .....	148
<b>CAPÍTULO 5.- CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS .....</b>	<b>155</b>
5.1.- Amostras tomando como parâmetro a variância $\sigma_{(A)}^2$ .....	155
5.2.- Amostras tomando como parâmetro $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ constante .....	157
5.3.- Amostras tratadas .....	160
5.4.- Trabalhos futuros .....	162
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>163</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.-** Célula unitária ortorrômbica e romboedral do composto  $TR_1$ .  
 $xM_xMnO_{3+d}$ , desenhada em uma estrutura perovskita não distorcida..... 6
- Figura 1.2.-** Imagem *HRTEM* típica de um aglomerado em  $Pr_{0,7}Ca_{0,25}Sr_{0,05}MnO_3$ .  
 Imagens simuladas para (b)  $PrMnO_3$ , (c)  $CaMnO_3$  e (d)  $Pr_{0,7}Ca_{0,25}Sr_{0,05}MnO_3$ . ..... 7
- Figura 1.3.-** a) Curva de magnetização ( $M$ ) como função de temperatura ( $T$ ) e b)  
 curva de resistência ( $R$ ) como função de temperatura ( $T$ ) para a série  $Sm_{0,5-x}Pr_x$   
 $Sr_{0,5}MnO_3$ :  $x = 0,5$  (a),  $x = 0,4$  (b),  $x = 0,15$  (c),  $x = 0,05$  (d), and  $x = 0$  (e). ..... 13
- Figura 1.4.-** a) Curva de magnetização versus temperatura, b) curva de magnetização  
 versus campo para a série de compostos  $La_{0,7-x}Dy_xSr_{0,3}MnO_3$ , para  $x = 0,35$  e  
 0,40..... 15
- Figura 1.5.-** a) Curvas de resistividade versus temperatura (figura inserida: curvas de  
 susceptibilidade) e b) curvas de magnetoresistência versus temperatura (figura  
 inserida curvas de resistividade), para a série de compostos  $La_{2/3-x}TR_xCa_{1/3}MnO_3$   
 ( $TR = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Th, Dy, Er, Tm$ ) mantendo fixo o fator de  
 tolerância  $t = 0,91137$ . ..... 17
- Figura 1.6.-** Curva de magnetização versus temperatura: a)  $La_{0,80}Ca_{0,20}MnO_z$  ( $2,95 <$   
 $z < 3,02$ ) b)  $La_{0,80}Ca_{0,20}MnO_{3,01}$ ; c)  $La_{0,80}Ca_{0,20}MnO_{2,96}$ . d) Curva de  
 magnetização como função do campo aplicado de  $La_{0,80}Ca_{0,20}MnO_{2,96}$  a 5 K, e  
 curva de magnetização versus temperatura: e)  $La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_{2,99}$ , d)  
 $La_{0,95}Ba_{0,05}MnO_3$ ..... 20
- Figura 1.7.-** Padrão de difração de raios-X das amostras de  $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$ : a)  
 primária mostrando uma fase ortorrômbica, b) tratada a 100 h mostrando a  
 coexistência das fases ortorrômbica e romboedral, c) tratada a 200 h mostrando  
 uma fase romboedral. d) Curvas de resistividade versus temperatura daquelas  
 três amostras, mostrando a transição magnética (zetas) e estrutural (triângulo). ..... 21
- Figura 1.8.-** Curva de resistividade versus temperatura sob várias pressões, a)  
 Primária, b) tratada a 100 h e c) tratada a 200 h. Susceptibilidade versus

temperatura sob varias pressões para :d) Primária, e) tratada a 100 h e f) tratada a 200 h.....	23
<b>Figura 1.9.-</b> a) Curva de resistividade normalizada versus temperatura, b) Curva de magnetização versus temperatura, correspondente às variâncias mostradas na Tabela I.I ( $\times 10^{-4}$ ). .....	27
<b>Figura 1.10.-</b> a) Curva de resistividade versus temperatura de $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ para um monocristal e dois policristais de temperaturas com sinterização final de 1300 °C e 1700 °C. b) Curva de magnetização normalizada com campo aplicado versus temperatura dessas três amostras. Curvas de resistividade normalizada com a resistividade a campo zero para, c) monocristal, d) policristal (1300 °C) e e) policristal (1700 °C).....	31
<b>Figura 1.11.-</b> Fotografias das partículas de $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ com diferentes tamanhos: a) amostra sinterizada a 800 °C com tamanho de grão próximo a 95 nm, b) amostra sinterizada a 1100 °C com tamanho de grão próximo a 500 nm, c) Curvas de magnetização versus temperatura correspondentes a grãos de diferentes tamanhos, d) curva de MR versus temperatura normalizada com $T_{MS}$ para grãos de diferentes tamanhos. ....	33
<b>Figura 1.12.-</b> a) Fotografias do microscópio de varredura para amostras tratadas a diferentes temperatura (amostras 1a, 1b, 1c e 1d) e b) Curvas de magnetização versus temperatura das amostras 1a, 1b, 1c e 1d. ....	35
<b>Figura 1.13.-</b> a) Curvas de resistividade versus temperatura das amostras tratadas a partir de grãos iniciais pequenos 1a, 1b, 1c e 1d e (b) Curvas de resistividade e magnetização versus temperatura das amostras tratadas a partir de grãos iniciais maiores 2a, 2b.....	36
<b>Figura 1.14.-</b> a) Curvas de magnetização das amostras A, B e C e b) fotografia do microscópio eletrônico de varredura das amostras B e C. ....	37
<b>Figura 1.15.-</b> a) Curvas de resistividade normalizada versus temperatura das amostras A e B. A figura inserida mostra a MR da amostra B, a : 295 K e b: 158 K, e para a amostra A, c: 295 K e d: 83 K, b) Curvas de resistividade	

normalizada versus temperatura da amostra C. A curva inserida apresenta a $MR$ versus campo da amostra C a 300 K. ....	38
<b>Figura 1.16.-</b> a) Curvas de resistividade versus temperatura de amostras com diferentes tamanhos. b) Magnetização de saturação a 5 K sob campo de 5 T para amostras com diferentes tamanhos, c) Curvas de resistividade normalizada versus campos de algumas amostras de diferentes tamanhos a 10 K. ....	39
<b>Figura 4.1.-</b> Padrão de difração para os compostos $(TR1_y TR2_{1-y})_{1-x} (M1_z M2_{1-z})_x MnO_3$ ( $TR1, TR2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y; M1, M2 = Ca, Sr$ ) mostrados na Tabela II.III com $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ .....	55
<b>Figura 4.2.-</b> Padrão de difração para os compostos $(TR1_y TR2_{1-y})_{1-x} (M1_z M2_{1-z})_x MnO_3$ ( $TR1, TR2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y; M1, M2 = Ca, Sr$ ) mostrados na Tabela II.III com $\sigma^2 = 0,00720 \text{ \AA}^2$ .....	56
<b>Figura 4.3.-</b> Padrão de difração para os compostos $(TR1_y TR2_{1-y})_{1-x} (M1_z M2_{1-z})_x MnO_3$ ( $TR1, TR2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y; M1, M2 = Ca, Sr$ ) mostrados na Tabela II.III com $\sigma^2 = 0,01280 \text{ \AA}^2$ .....	57
<b>Figura 4.4.-</b> Padrão de difração para os compostos $(TR1_y TR2_{1-y})_{1-x} (M1_z M2_{1-z})_x MnO_3$ ( $TR1, TR2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y; M1, M2 = Ca, Sr$ ) mostrados na Tabela II.III com $\sigma^2$ igual a $0,00149 \text{ \AA}^2, 0,00720 \text{ \AA}^2$ e $0,01280 \text{ \AA}^2$ .....	58
<b>Figura 4.5.-</b> Fotomicrografia da amostra A02 primária (aumento de $\times 100$ ) .....	59
<b>Figura 4.6.-</b> Fotomicrografia da amostra A02 com tratamento térmico final de 60 h a 1400 °C primária. ....	60
<b>Figura 4.7.-</b> Fotomicrografia da amostra A04 primária. ....	60
<b>Figura 4.8.-</b> Fotomicrografia da amostra A04 com tratamento a térmico final de 60 h a 1400 °C. ....	61
<b>Figura 4.9.-</b> Magnetização como função da temperatura de três séries de amostras que possuem $\sigma^2$ diferentes. a) $0,00149 \text{ \AA}^2$ , b) $0,0072 \text{ \AA}^2$ e c) $0,0128 \text{ \AA}^2$ .....	66
<b>Figura 4.10.-</b> Curva da transição magnética ( $T_C$ ou $T_M$ ) como função do tamanho médio do raio iônico no sítio A ( $\langle r_A \rangle$ ) das duas séries de amostras que possuem $\sigma^2$ igual a $0,00149 \text{ \AA}^2$ e a $0,0072 \text{ \AA}^2$ .....	67

<b>Figura 4.11.-</b> Magnetização como função de campo aplicado para a série de amostras com variância, $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ a 4,2 K. ....	69
<b>Figura 4.12.-</b> Magnetização como função de campo aplicado para a série de amostras com variância, $\sigma^2 = 0,0072 \text{ \AA}^2$ . ....	70
<b>Figura 4.13.-</b> Resistência como função de temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6 T para as amostras, $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ . (a) A01, (b) A02, (c) A03 e (d) A04. ....	74
<b>Figura 4.14.-</b> a) Valor do pico da magnetoresistência ( $MR_{MAX}$ ) como função de $\langle r_A \rangle$ , b) temperatura pico da MR ( $T_{MR}$ ) versus $\langle r_A \rangle$ , c) $MR_{MAX}$ versus $T_{MR}$ , d) $T_C$ versus $T_{MR}$ , para as amostras, $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ . ....	77
<b>Figura 4.15.-</b> a) Magnetoresistência (MR) como função da temperatura (T) sob campos de 0 T e 6 T. b) MR como função de campo aplicado, ( $H = 0 - 6 T$ ) para as amostras, $\sigma^2 = 0,0072 \text{ \AA}^2$ . (a) A11, (b) A12, (c) A13 e (d) A14. ....	79
<b>Figura 4.16.-</b> Resistência como função de temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6T para as amostras (a) A11, (b) A12, (c) A13 e (d) A14. ....	82
<b>Figura 4.17.-</b> Resistência como função de temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6 T para as amostras (a) A21, (b) A22, (c) A23 e (c) A24. ....	83
<b>Figura 4.18.-</b> Padrão de difração para os compostos La-TR-Sr-Mn-O ( $TR = Er, Ho$ ) mostrados na Tabela II.IV, quando a concentração $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ é mantida constante. ....	85
<b>Figura 4.19.-</b> Padrão de difração para os compostos La-TR-Sr-Mn-O ( $TR = Y, Gd$ ) mostrados na Tabela II.IV, quando a concentração $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ é mantida constante. ....	86
<b>Figura 4.20.-</b> Padrão de difração com maior tempo de exposição para os compostos A44, A45, A64 e A65 mostrados na Tabela II.IV. ....	87
<b>Figura 4.21.-</b> Fotomicrografia da amostra A34 primária. ....	89
<b>Figura 4.22.-</b> Fotomicrografia da amostra A35 com tratamento a térmico final de 60 h a 1400 °C. ....	90
<b>Figura 4.23.-</b> Fotomicrografia da amostra A44 primária. ....	90
<b>Figura 4.24.-</b> Fotomicrografia da amostra A45 primária. ....	91

<b>Figura 4.25.-</b> Fotomicrografia da amostra <i>A54</i> primária. ....	91
<b>Figura 4.26.-</b> Fotomicrografia da amostra <i>A54</i> com tratamento a térmico final de 60 h a 1400 °C. ....	92
<b>Figura 4.27.-</b> Fotomicrografia da amostra <i>A63</i> primária. ....	92
<b>Figura 4.28.-</b> Fotomicrografia da amostra <i>A64</i> primária. ....	93
<b>Figura 4.29.-</b> Fotomicrografia da amostra <i>A65</i> primária. ....	93
<b>Figura 4.30.-</b> Fotomicrografia da amostra <i>A65</i> com tratamento térmico final de 60 h a 1400 °C. Aumento de x100. ....	94
<b>Figura 4.31.-</b> Fotomicrografia da amostra <i>A65</i> com tratamento a térmico final de 48 h a 1500 °C. Aumento de 100x. ....	94
<b>Figura 4.32.-</b> Magnetização como função da temperatura para séries de amostras <i>La-TR-Sr-Mn-O</i> mantendo constante a concentração dos íons $Mn^{3+}$ e $Mn^{4+}$ , cujas composições são mostradas na Tabela II.IV. ....	99
<b>Figura 4.33.-</b> Magnetização como função do campo aplicado e temperatura para o composto sem dopagem $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ . ....	102
<b>Figura 4.34.-</b> Temperatura de transição magnética ( $T_C$ ) versus tamanho médio do raio iônico no sítio <i>A</i> ( $\langle r_A \rangle$ ) para os compostos das séries de amostras <i>La-TR-Sr-Mn-O</i> mantendo constante a concentração dos íons $Mn^{3+}$ e $Mn^{4+}$ , cujas composições são mostradas na Tabela II.IV. ....	103
<b>Figura 4.35.-</b> Magnetização como função do campo aplicado para os compostos $La_{0,67-x}Er_xSr_{0,33}MnO_3$ ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$ e $0,19$ ). ....	104
<b>Figura 4.36.-</b> Magnetização como função do campo aplicado para os compostos $La_{0,67-x}Ho_xSr_{0,33}MnO_3$ ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$ e $0,19$ ). ....	105
<b>Figura 4.37.-</b> Magnetização como função do campo aplicado para os compostos $La_{0,67-x}Y_xSr_{0,33}MnO_3$ ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$ e $0,19$ ). ....	106
<b>Figura 4.38.-</b> Magnetização como função do campo aplicado para os compostos $La_{0,67-x}Gd_xSr_{0,33}MnO_3$ ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$ e $0,19$ ). ....	107
<b>Figura 4.39.-</b> Curva de magnetização versus amostras sob campo de 5 T a 4.2 K mostradas na Tabela IV.III. ....	111

**Figura 4.40.-** Curvas de magnetização normalizada versus temperatura para as amostras de sob campo de 0,01 T, 0,1 T e 1,5 T, a) A35, b) A45, c) A55 e d) A65. .... 113

**Figura 4.41.-** Curva de magnetização versus temperatura para a amostra A35 sob campo de 0,1 T, e para as amostras A45, A55 e A65 sob 1,5 T. .... 114

**Figura 4.42.-** Temperatura de Curie como função da variância das séries de amostras  $La_{0,67-x}TR_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $TR = Er, Ho, Gd$  e  $Y$ ;  $x = 0,10 - 0,19$ ). .... 116

**Figura 4.43.-** Resistência como função da temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6 T para as amostras  $La_{0,60-x}Er_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ ). .... 118

**Figura 4.44.-** Resistência como função da temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6 T para as amostras  $La_{0,60-x}Ho_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ ). .... 119

**Figura 4.45.-** Resistência como função da temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6 T para as amostras  $La_{0,60-x}Y_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ ). .... 120

**Figura 4.46.-** Resistência como função da temperatura sem campo aplicado e sob campo de 6 T para as amostras  $La_{0,60-x}Gd_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ ). .... 121

**Figura 4.47.-** a) Valor pico da magnetoresistência ( $MR_{MAX}$ ) versus tamanho médio do raio iônico no sítio A ( $\langle r_A \rangle$ ), b) temperatura do  $MR_{MAX}$  ( $T_{MR}$ ) versus  $\langle r_A \rangle$ , c)  $MR_{MAX}$  versus  $T_{MR}$  e d)  $T_C$  versus  $T_{MR}$ , para as séries de amostras  $La_{0,67-x}TR_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $TR = Er, Ho, Gd$  e  $Y$ ;  $x = 0,10 - 0,19$ ). .... 125

**Figura 4.48.-** Curva de magnetoresistência como função de temperatura correspondente à série de amostras  $La_{0,67-x}TR_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $TR = Er, Ho, Gd$  e  $Y$ ;  $x = 0,10 - 0,19$ ). .... 126

**Figura 4.49.-** Amostra A01 ( $La_{0,77}Gd_{0,02}Ca_{0,07}Sr_{0,14}MnO_3$ ). Curva de magnetização como função do campo aplicado a 5 K. Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função da temperatura sob campo de 0,01 T (figura inserida). .... 129

- Figura 4.50.-** Amostra  $A02$  ( $La_{0,80}Er_{0,01}Ca_{0,04}Sr_{0,15}MnO_3$ ). Curva de magnetização versus campo aplicado. Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima versus temperatura (figura inserida)..... 131
- Figura 4.51.-** Amostra  $A04$  ( $La_{0,77}Nd_{0,03}Ca_{0,02}Sr_{0,18}MnO_3$ ). Curva de magnetização versus campo aplicado. Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima versus temperatura (figura inserida)..... 133
- Figura 4.52.-** Amostra  $A04$  ( $La_{0,77}Nd_{0,03}Ca_{0,02}Sr_{0,18}MnO_3$ ). Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima versus temperatura. Curva de magnetização versus campo aplicado (figura inserida). .... 135
- Figura 4.53.-** Amostra  $A05$  ( $La_{0,77}Pr_{0,02}Ca_{0,01}Sr_{0,2}MnO_3$ ). Curva de magnetização normalizada como função de temperatura para a amostra primária e as tratadas em ar, vácuo, a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ..... 136
- Figura 4.54.-** Curva de magnetização normalizada como função de temperatura para a amostra  $A05$  ( $La_{0,77}Pr_{0,02}Ca_{0,01}Sr_{0,2}MnO_3$ ) primária e as tratadas em Ar, vácuo, a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . .... 137
- Figura 4.55.-** Amostra  $A02$  ( $La_{0,80}Er_{0,01}Ca_{0,04}Sr_{0,15}MnO_3$ ). a) Curva de magnetização normalizada como função de temperatura e curva de magnetização como função de temperatura. b) Curva de resistência normalizada como função de temperatura e curva de magnetoresistência como função de temperatura. .... 140
- Figura 4.56.-** Amostra  $A04$  ( $La_{0,77}Nd_{0,03}Ca_{0,02}Sr_{0,18}MnO_3$ ). a) Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função de temperatura e curva de magnetização como função de temperatura. b) Curva de resistência normalizada com a resistência máxima a campo zero como função de temperatura e curva de magnetoresistência como função de temperatura..... 141
- Figura 4.57.-** Curvas de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função da temperatura das amostras primárias das séries  $A32 - A35$ , tratadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  com estequiometria  $La_{0,67-x}Er_xCa_{0,33}MnO_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ )..... 144
- Figura 4.58.-** Curvas de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função de temperatura para todas as amostras primárias, tratadas a  $1400$

°C e 1500 °C com estequiometria $La_{0,67-x}Gd_xSr_{0,33}MnO_3$ ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$ e $0,19$ ). .....	146
<b>Figura 4.59.-</b> Curvas de magnetização como função de campo magnético da amostra de $La_{0,67-x}Gd_xSr_{0,33}MnO_{3-\delta}$ ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$ e $0,19$ ) primária, tratada a 1400 °C e 1500 °C.....	147
<b>Figura 4.60.-</b> Amostra A64 ( $La_{0,51}Gd_{0,16}Sr_{0,33}MnO_3$ ). a) Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função de temperatura e curva de magnetização como função de temperatura. b) Curva de resistência normalizada com a resistência máxima a campo zero como função de temperatura e curva de magnetoresistência como função de temperatura.....	149
<b>Figura 4.61.-</b> Amostra 65 ( $La_{0,48}Gd_{0,19}Sr_{0,33}MnO_3$ ). a) Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função de temperatura e curva de magnetização como função de temperatura. b) Curva de resistência normalizada com a resistência máxima a campo zero como função de temperatura e curva de magnetoresistência como função de temperatura.....	151
<b>Figura 4.62.-</b> Curvas de magnetoresistência como função da temperatura dos compostos $La_{0,67-x}Gd_xCa_{0,33}MnO_3$ ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$ e $0,19$ ) das amostras primárias e tratadas a temperaturas de 1400 °C e 1500 °C.....	152
<b>Figura 4. 63.-</b> Magnetoresistência ( $MR$ ) como função da temperatura pico de $MR$ ( $T_{MR}$ ) dos resultados mostrados na Tabela IV.V.....	154

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.I.-</b> Composições do sítio <i>A</i> , tamanho da variância $\sigma^2$ , temperatura $T_{MS}$ e sua resistividade respectiva, $\rho$ , para uma série de perovskitas $(TR_{0,7}M_{0,3})MnO_3$ com $\langle r_A \rangle = 1,23 \text{ \AA}$ .	26
<b>Tabela I.II.-</b> Dependência do tamanho da partícula com a temperatura de tratamento.	32
<b>Tabela II.I.-</b> Raio iônico de alguns elementos envolvidos na formação da estrutura perovskita.	41
<b>Tabela II.II.-</b> Óxidos e Carbonatos utilizados no preparo das amostras.	42
<b>Tabela II.III.-</b> Séries de compostos $(TR_1)_y(TR_2)_{1-y}^{+3}(M1)_z(M2)_{1-z}^{+2}MnO_3$ ( $TR_1, TR_2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y; M1, M2 = Ca, Sr$ ).	43
<b>Tabela II.IV.-</b> Séries de compostos $La_{0,67-x}TR_xSr_{0,3}MnO_3$ ( $TR = Er, Ho, Gd, Y; x = 0 - 0,19$ ).	44
<b>Tabela IV.I.-</b> Séries de compostos $(TR_1)_y(TR_2)_{1-y}^{+3}(M1)_z(M2)_{1-z}^{+2}MnO_3$ ( $TR_1, TR_2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y; M1, M2 = Ca, Sr$ ).	71
<b>Tabela IV.II.-</b> Séries de compostos com valores de $T_C$ , $T_{MR}$ e $MR$ próximos à temperatura ambiente encontradas na literatura.	76
<b>Tabela IV.III.-</b> Valores dos raios iônicos dos elementos que formam cada série e o valor do coeficiente angular da reta de ajuste correspondente a cada série.	100
<b>Tabela IV.IV.-</b> Valor do coeficiente angular da curva $M \times H$ para altos campos e os respectivos estados, correspondente a cada amostra de todas as séries.	108
<b>Tabela IV.V.-</b> Valores de magnetização sob campo de 5 T das amostras de estequiometria de $La_{0,60-x}TR_xSr_{0,33}MnO_3$ ( $TR = Er, Ho, Y, Gd; x = 0,10, 0,13, 0,16$ e $0,19$ ).	109
<b>Tabela IV.VI.-</b> Séries de compostos $La_{0,67-x}TR_xSr_{0,33}MnO_3$ ( $TR = Er, Ho, Gd, Y; x = 0 - 0,19$ ).	115

<b>Tabela IV.VII.-</b> Valores dos raios iônicos dos elementos que formam cada série e o valor do coeficiente angular correspondente a cada série. ....	<b>124</b>
<b>Tabela IV.VIII.-</b> Tendências do comportamento dos resultados das amostras <i>A01</i> , <i>A02</i> , <i>A03</i> e <i>A04</i> quando tratadas em diferentes condições.	
<b>Tabela IV.IX.-</b> Resultados das medidas de $T_{MR}$ e $MR$ das amostras de estequiometria $La_{0.67-x}GdxSr_{0.33}MnO_3$ ( $x = 0.10 - 0.19$ ) primária, tratada a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ e tratada a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	<b>153</b>

## RESUMO

Compostos cerâmicos magnetoresistivos de estrutura perovskita foram convencionalmente preparados misturando estequiometricamente óxidos e carbonatos dos elementos envolvidos nos compostos. Foram caracterizadas as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas destes compostos  $AMnO_3$ .

As análises de evolução dos comportamentos das propriedades magnéticas e elétricas foram realizadas tomando como parâmetro os efeitos estruturais como o tamanho do raio iônico médio no sítio  $A$  e a disparidade ou desordem no sítio  $A$ . Para isto, as composições com fórmula nominal  $(TR1_{1-y}TR2_y)_{1-x}(M1_{1-z}M2_z)_xMnO_3$  ( $TR1, TR2 = La, Pr, Nd, Gd, Ho, Y, Er$ ;  $M1, M2 = Ca, Sr$ ) foram preparadas.

O interesse nas aplicações tecnológicas destes materiais encontra-se em obter valores altos de magnetoresistência próximo à temperatura ambiente. Considerando isto, então preparamos as amostras de tal forma que a temperatura pico de magnetoresistência, à qual está associada a  $T_C$ , encontraram-se próximos à temperatura ambiente. Para isto, nos orientamos segundo a bibliografia pesquisada, tomando como referência aspectos estruturais, mencionados anteriormente.

As mudanças no comportamento elétrico e magnético estão acompanhadas em muitos casos por importantes mudanças estruturais.

Os resultados da análise dos padrões de difração de raios  $X$  mostram a formação da fase perovskita. A análise magnética mostra na maioria das amostras heterogeneidade magnética bem definida e em alguns casos um alargamento na região de transição magnética, indicando possivelmente um gradiente de composições. As medições de resistividade sem e com campo aplicado, mostram que as amostras apresentam grandes valores de magnetoresistência.

Também foram feitos alguns tratamentos em amostras em pó e volume, sob diferentes condições, como temperatura e tempo de tratamento, atmosfera de ar, oxigênio e vácuo. Os resultados mostram consideráveis mudanças no comportamento magnético e elétrico.

## ABSTRACT

Magnetoresistive ceramic compounds of perovskite structure were prepared by the conventional ceramics preparation method, mixing appropriate proportions of the oxides and carbonates of the elements comprising the compounds of interest. The structural, magnetic and electric properties of these  $AMnO_3$  compounds were characterized in this work.

The analyses of evolution of the behaviors of the magnetic and electric properties were done taking as parameter the structural effects like the size of average ionic radius in the  $A$  site and the size dispersion or disorder in the site. To accomplish this, compounds with nominal composition  $(TR1_{1-y}TR2_y)_{1-x}(M1_{1-z}M2_z)_xMnO_3$  ( $TR1, TR2 = La, Pr, Nd, Gd, Ho, Y, Er$ ;  $M1, M2 = Ca, Sr$ ) were prepared.

The interest in the technological applications of these materials leads to the search for high magnetoresistance values near room temperature. Considering this, we prepared our samples in such a way as to have the temperature of the magnetoresistance peak, that is associated, to the Curie temperature  $T_C$ , near room temperature.

The changes in the electric and magnetic behavior in general are accompanied by important structural changes. The results of the X-rays diffraction analyses shows the formation of the perovskite phase. The magnetic analyses show for the majority of the samples well defined magnetic heterogeneity and in some cases a broadening of the magnetic transition, possibly indicating a compositional gradient. The resistivity measurement without and with applied magnetic field show great values for the magnetoresistance of the samples.

Several heat treatments under different atmospheres and conditions have been done varying the temperature and time of treatment, the atmosphere composition being air, oxygen or vacuum. The results show marked changes in the magnetic and electric behaviors of the heat treated samples.

# CAPÍTULO 1.-

## CERÂMICAS MANGANITAS MAGNETORESISTIVAS

### 1.1.- INTRODUÇÃO

As manganitas de estrutura tipo perovskita  $TR_{1-x}M_xMnO_3$  ( $TR$  = Lantanídeo trivalente;  $M = Ca, Sr, Ba$ ) têm gerado considerável interesse devido a suas propriedades magnetocalóricas e de magnetoresistência. O fenômeno de magnetoresistência é a mudança da resistência elétrica  $R$  de uma substância quando esta é sujeita a um campo magnético. A propriedade de magnetoresistência pode ser utilizada em muitas aplicações tecnológicas, como por exemplo: em sistemas de gravação e leitura magnética, sensores e dispositivos eletrônicos. A propriedade magnetocalórica sugere aplicação como refrigerador magnético, a qual proporciona um método alternativo no resfriamento e liquefação de gases.

A propriedade de magnetoresistência ( $MR$ ) das manganitas ainda não está completamente entendida, apesar de sabermos que o mecanismo de  $MR$  está baseado na interação de dupla troca ( $DT$ ) proposto por Zener,<sup>1, 2</sup> entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , via intervenção do oxigênio.

O mecanismo  $DT$  explica as interações que se produzem abaixo da temperatura de transição magnética, temperatura de Curie ( $T_c$ ). Acima da  $T_c$  os responsáveis pela condução são os polarons magnéticos<sup>3, 4, 5, 6</sup>.

A temperaturas próximas a  $T_c$  estes materiais têm uma transição metálica-semicondutora ( $T_{MS}$ ), sendo que o comportamento metálico abaixo de  $T_c$  acontece devido a que os elétrons que têm seus spins alinhados estão envolvidos no processo de condução.

Também se observou que a temperatura  $T_{MS}$  depende do campo magnético aplicado, indicando que  $T_{MS}$  depende do ordenamento dos spins.

A descoberta de magnetoresistência colossal (*CMR*) em perovskitas de estrutura distorcida tem levado muitos pesquisadores a estudar as propriedades físicas destes materiais, relacionando as propriedades estruturais com as propriedades eletrônicas e magnéticas, para assim entender a origem microscópica da *CMR*. O acoplamento entre aquelas propriedades produz uma diversidade de transições de fases magnéticas e estruturais, assim como interessantes comportamentos elétricos.

Estudos realizados por muitos pesquisadores em compostos manganitas de estrutura tipo perovskita permitem inferir que o fenômeno de magnetoresistência colossal em composições  $TR_{1-x}M_xMnO_3$  está relacionado, principalmente, a três parâmetros :

- A proporção  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , determinada por  $x$ , a qual é muito importante para a existência de interações ferromagnéticas e comportamento metálico devido à *DT*.
- O fator de tolerância ( $T$ ) que mede a distorção da rede nesta família de perovskitas, o qual está associado diretamente ao tamanho médio do raio dos cátions do sítio  $A$  ( $\langle r_A \rangle$ ).
- A variância dos raios iônicos no sítio  $A$  ( $\sigma_A^2$ ), como consequência dos efeitos de desordem devido à disparidade ou não casamento do raio do cátion  $A$ .

As propriedades estruturais, magnéticas, elétricas e os efeitos de *MR* são fortemente influenciados pela substituição no sítio  $A$  na estrutura perovskita  $AMnO_3$  por íons de diferentes raios iônicos.<sup>7, 8</sup>

Um fenômeno que os compostos manganitas  $TR_{1-x}M_xMnO_3$  ( $TR = terra\ rara, M = Ca, Sr, Ba$ ) apresentam é o ordenamento dos íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ . Tais ordenamentos de cargas estão associados às propriedades antiferromagnéticas e isolantes. Este fenômeno é contrário ao comportamento ferromagnético metálico que ocorre quando predomina a dupla troca entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ .

Alguns efeitos significativos relacionados aos grãos têm sido observados, devido ao tamanho de grão e fronteira de grão. Propriedades magnéticas em filmes finos têm sido interpretadas em termos de stress induzido pelo substrato.<sup>9, 10</sup> Também foi encontrado que as fronteiras de grãos tem um papel muito importante para um amplo intervalo de temperaturas de *CMR*, como foi observado para materiais policristalinos em volume e em

filmes. Diferenças significativas na *CMR* em fronteiras de grãos podem ser devido à dispersão dos portadores dependente do ordenamento do spin. Outros pesquisadores têm proposto que a *CMR* deveria ser devido a um efeito de tunelamento entre grãos.<sup>11</sup> Efeitos de fronteira de grão sobre as propriedades de transporte elétrico e sobre a temperatura de transição ferromagnética foram pesquisados por Yonglai Fu<sup>12</sup> em compostos de  $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ . Ele encontrou diferenças notáveis de temperatura de transição ferromagnética-metálica e paramagnética - semicondutor quando as amostras apresentavam grãos com grandes diferenças entre a largura e o comprimento. Isto foi explicado como um efeito da deformação do grão, induzindo uma distorção na estrutura e, conseqüentemente, alterando as interações presentes na estrutura.

Efeitos de tamanho de grão sobre o efeito magnetocalórico também foram observados. Por exemplo, para o composto  $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$ <sup>13</sup>, amostras com tamanhos grãos de 120 nm e 300 nm apresentam  $T_c$  de 177 K e 224 K, com uma mudança de entropia magnética de  $\Delta S_M \sim 2,0$  para 4,7 J/kg K a  $T_c$ , respectivamente, sob uma variação de campo de 1,5 T.

A influência da pressão sobre a  $T_C$ , a  $T_{MS}$  e transição estrutural, tem sido medida em vários membros da família,<sup>14</sup> indicando a importância da distorção da estrutura nas propriedades elétricas e magnéticas.

Uma série de trabalhos têm se concentrado em pesquisar os efeitos das técnicas e condições de preparação das amostras sobre as propriedades magnéticas e de transporte.<sup>12 -</sup>

<sup>15</sup> Muitos estudos têm sido centrados particularmente na composição ao redor de  $x = 1/3$ , para a qual a *DT* entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  é considerada ótima e responsável pela ocorrência do ferromagnetismo e da condutividade elétrica.

Magnetoresistência colossal foi observada em sistemas  $TR_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  ( $TR = La, Nd, Sm$ ),<sup>15, 16</sup>  $La_{1/3}Nd_{1/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ,<sup>17</sup>  $La_{0,7-x}Dy_xSr_{0,3}MnO_3$ ,<sup>18</sup> e  $La_{2/3}(Ca, Sr)_{1/3}MnO_3$ .<sup>19</sup> Diferenças significativas de *MR* têm sido observadas entre amostras monocristalinas e policristalinas,<sup>11</sup> mostrando estas últimas mais uma componente de *MR* relacionada ao efeito de grão. Os compostos monocristais apresentam uma componente intrínseca relacionada à temperatura de transição magnética, enquanto os compostos policristalinos apresentam duas contribuições bem marcadas na *MR*, uma atribuída à componente

extrínseca, relacionada principalmente aos efeitos de fronteira de grão e à existência de fases não ferromagnéticas entre grãos.<sup>20</sup> Esta componente posiciona-se a temperaturas bem abaixo de  $T_C$ . A outra contribuição é a componente intrínseca, a qual está relacionada com o interior do grão, e esta componente posiciona-se próximo a  $T_C$ .<sup>11, 16, 21</sup> Estudos recentes mostram que a conectividade entre os grãos influencia na propriedade de  $MR$ , aumentando os canais de condução.<sup>22, 23</sup>

Neste trabalho, tivemos como objetivos principais o desenvolvimento de materiais cerâmicos manganitas convencionalmente preparados, tomando como parâmetros experimentais a variância  $\sigma^2$  e o tamanho médio do cátion no sítio  $A$  (taxa  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  constante), além da caracterização básica destes sistemas (propriedades estruturais, magnéticas e elétricas).

Nos capítulos seguintes trataremos alguns temas relacionados ao efeito de  $CMR$  mencionados anteriormente e ao trabalho desenvolvido em minha tese. Para isto, o presente trabalho foi dividido em vários capítulos, como segue:

No capítulo 2 apresentamos, de forma resumida, uma revisão bibliográfica sobre os efeitos relacionados ao fenômeno da grande magnetoresistência estudados por outros pesquisadores.

No capítulo 3 descrevemos o processo experimental, como o preparo das nossas amostras e as técnicas de caracterização.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as amostras preparadas convencionalmente. Também apresentamos um estudo dos efeitos de tratamentos térmicos realizados em algumas amostras.

Finalmente no capítulo 5 veremos algumas conclusões, comentários e sugestões para trabalhos futuros. Os resultados encontrados para a  $CMR$  são discutidos com base nas características estruturais das amostras analisadas, bem como na influência do tipo de elemento substituído.

Vale salientar que estes estudos foram orientados a obter  $MR$  a temperaturas próximas à temperatura ambiente, materiais que são procurados devido às suas aplicações tecnológicas.

## 1.2.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentamos, de forma resumida, alguns estudos feitos por pesquisadores para poder entender as possíveis causas do fenômeno da grande magnetoresistência. Estes estudos consistem de alguns efeitos mencionados no capítulo anterior sobre a magnetoresistência. Somente alguns tópicos relacionados direta e indiretamente com os resultados deste trabalho serão mencionados.

### 1.2.1.- Estrutura cristalográfica dos compostos manganitas

Os compostos manganitas  $ABO_3$  apresentam estrutura de tipo perovskita, onde  $A$ ,  $B$  e  $O$  têm posições definidas. O sítio  $A$  é representado pela mistura de lantanídeos trivalentes e cátions alcalinos bivalentes. O sítio  $B$  é composto por uma mistura de íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  e o sítio  $O$  está ocupado por oxigênio.

Os picos dos difratogramas dos compostos manganitas em sua grande maioria não podem ser descritos em uma cela unitária usual, isto devido a que as posições atômicas na cela unitária são deslocadas levemente quando íons de diferentes raios iônicos são substituídos na estrutura perovskita, mas esta cela unitária pode ser descrita em uma cela de eixo duplo, como é mostrado na Fig. 1.1.

A estrutura tipo perovskita pode ser cúbica, tetragonal, monoclínica, romboedral ou ortorrômbica dependendo da deformação estrutural causada pelos elementos no sítio  $A$ , pela mistura de íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  no sítio  $B$ , a estequiometria do oxigênio e ao efeito cooperativo de Jahn-Teller.<sup>24</sup>

Por exemplo, o composto  $LaMnO_{3,12}$  apresenta estrutura romboédrica<sup>25</sup> e o composto  $LaMnO_{3,00}$  estrutura ortorrômbica.<sup>26</sup>

Estas manganitas, dependendo da composição, podem ter um comportamento ferromagnético - metálico, ferromagnético - semicondutor, antiferromagnético - semicondutor, paramagnético - semicondutor e um comportamento semelhante a vidro de spin com características metálicas ou semicondutoras. O estado de vidro de spin refere-se a um conjunto de momentos magnéticos que estão congelados em todas as direções possíveis

abaixo de uma certa temperatura ( $T_g$ ), de modo que a magnetização total é nula, acima de  $T_g$  os spin se descongelam e o estado se torna paramagnético.

- = Subcélula Perovskita
- - - = Ortorrômica
- · - · = Romboedral
- =  $T^{3+}, M^{2+}$
- ⊙ = Mn
- = O

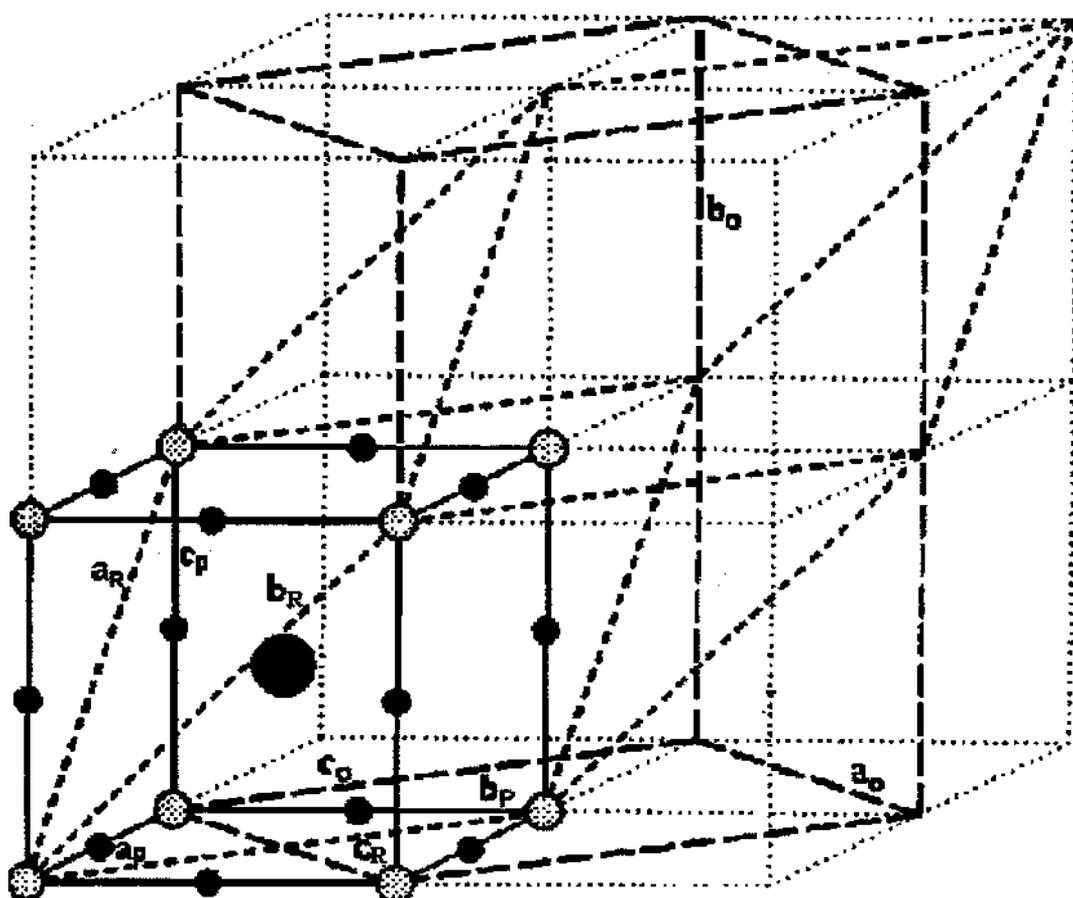


Figura 1. 1.- Célula unitária ortorrômica e romboedral do composto  $TR_{1-x}M_xMnO_{3+\delta}$  desenhada em uma estrutura perovskita não distorcida.<sup>25</sup>

As técnicas utilizadas pela maioria dos pesquisadores para estudar os tipos de estruturas formadas nas manganitas são: difração de raios-X (RX), difração de nêutrons (DN) e microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM).

Alguns estudos têm mostrado que a técnica de *HRTEM*<sup>27</sup> mostra maiores detalhes estruturais que as análises de difração de raios *X* ou de nêutrons. Por exemplo, um estudo de *DN* do composto  $Pr_{0,70}Ca_{0,25}Sr_{0,05}MnO_3$ <sup>28</sup> mostra que esta fase é de simetria ortorrômbica, enquanto as observações por *HRTEM* mostram a existência, nesta matriz, de domínios de estrutura monoclinica. Além disso, a imagem *HRTEM* permite observar a existência de aglomerados, ou seja, de um ordenamento local dos íons  $Mn^{3+}$  ou  $Mn^{4+}$ , e portanto, devem estar envolvidas variações das distâncias entre os átomos ao redor dos átomos de manganês. Isto é ilustrado na Fig. 1.2 onde os pontos mais luminosos estão correlacionados às posições de *Pr*, *Ca*, *Sr* e os menos luminosos aos átomos *Mn*. Então, ao contrário dos sítios *TR* e *M*, a intensidade das manchas correspondentes aos sítios *Mn* varia consideravelmente dentro de uma área limitada (ver pontos negros indicados por uma seta branca). Esta variação local do contraste pode ser facilmente simulada (Fig. 1.2.b - 1.2.d) considerando os aglomerados  $CaMn^{(4+)}O_3$  e  $PrMn^{(3+)}O_3$ , para os quais a distância *Mn* - *O* varia significativamente, dependendo da carga de manganês. Deste modo, das observações de *HRTEM*, a carga local de aglomerados é demonstrada para estes materiais.<sup>29</sup>

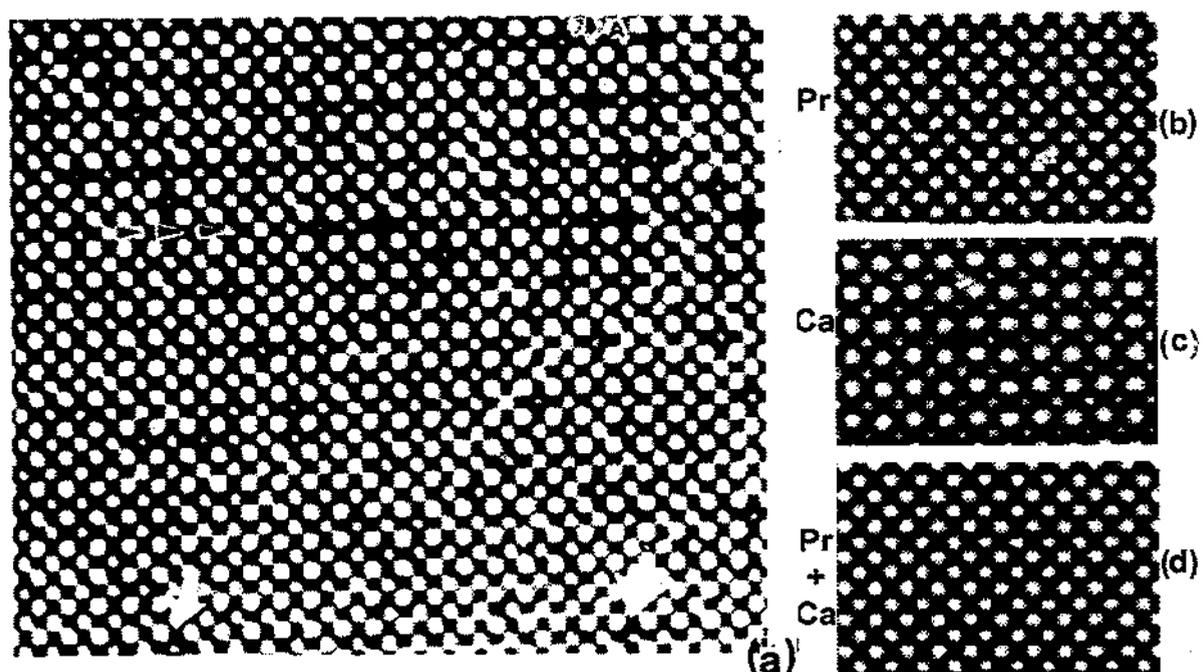


Figura 1. 2.- Imagem *HRTEM* típica de um aglomerado em  $Pr_{0,7}Ca_{0,25}Sr_{0,05}MnO_3$ . Imagens simuladas para (b)  $PrMnO_3$ , (c)  $CaMnO_3$  e (d)  $Pr_{0,7}Ca_{0,25}Sr_{0,05}MnO_3$ .<sup>29</sup>

### 1.2.2.- Magnetoresistência em manganitas

O fenômeno da magnetoresistência é a mudança da resistência elétrica  $R$  de um material quando este é sujeito a um campo magnético. O valor de  $\Delta R/R$  é muito pequeno para a maioria das substâncias, mas é relativamente grande para substâncias magnéticas, a campos altos.

Revisando a literatura, encontramos que a magnetoresistência em sua maioria é definida de duas maneiras:

a).- Com respeito ao campo zero:

$$MR = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{(R_{(H)} - R_{(0)})}{R_{(0)}} \quad (2.12)$$

b).- Com respeito ao campo  $H$

$$MR_H = \frac{\Delta R}{R_H} = \frac{(R_{(H)} - R_{(0)})}{R_{(H)}} \quad (2.13)$$

$R_{(0)}$  : Resistência elétrica da amostra sem campo.

$R_{(H)}$ : Resistência elétrica da amostra sob campo aplicado  $H$ .

A definição (a) é utilizada para fazer notar valores grandes de  $MR$ , usualmente chamados de magnetoresistência colossal, que em alguns casos chega a ser de várias ordens de magnitude, enquanto que a definição em (b), o máximo valor a ser obtido é menor que 100 %.

Em nossa discussão sobre a magnetoresistência adotamos a definição (b). Frisamos que em toda discussão a seguir nos referimos à magnetoresistência em valores absolutos (módulo).

A propriedade de magnetoresistência (*MR*) das manganitas ainda não está completamente entendida, apesar de sabermos que o mecanismo de *MR* está baseado na interação de dupla troca (*DT*) proposto por Zener,<sup>1, 30, 31</sup> entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  via intervenção do oxigênio e o efeito Jahn-Teller das interações de tipo elétron – fônon.<sup>24</sup>

Quando estes dois tipos de íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  coexistem, eles começam a interagir fortemente. Ambos os íons possuem spin local ( $S = 3/2$ ), correspondente aos orbitais inferiores,  $t_{2g}^3$ . Adicionalmente, o íon  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) tem um elétron extra no orbital  $e_g$ , o qual é responsável pela condução, enquanto no íon  $Mn^{4+}$  ( $3d^3$ ) está vazio (buraco). O spin do elétron  $e_g^1$  ( $S = 1/2$ ) de  $Mn^{3+}$  está ferromagneticamente acoplado ao spin local de  $t_{2g}^3$  ( $S = 3/2$ ) de acordo com a regra de Hund. Por causa deste acoplamento, o movimento dos elétrons é fortemente influenciado pela estrutura magnética estática local e dinâmica (Jahn - Teller).<sup>24</sup>

Outro tipo de interação importante que está presente nestas amostras é a interação de supertroca (*ST*) antiferromagnética  $Mn^{3+(4+)} - O^{2-} - Mn^{3+(4+)}$ .

A integral de transferência de um elétron que salta entre os sítios de átomos vizinhos de *Mn* é aproximada pela relação  $t_{ij} = t_o \cos(\theta_{ij} / 2)$ ,<sup>30</sup> onde  $\theta_{ij}$  é o ângulo entre spins vizinhos. O mecanismo de dupla troca depende fortemente do ângulo *Mn* - O - *Mn*,<sup>31, 32</sup> através dos elementos de matriz  $t_{ij}$ , a qual governa os saltos dos elétrons entre os íons *Mn*. A redução dos elementos de matriz,  $t_{ij}$ , conduz a um decréscimo sistemático de  $T_C$ . Portanto o ângulo de ligação *Mn* - O - *Mn* é um fator importante para determinar  $T_C$ . Então, qualquer distorção na estrutura do composto manganita poderia mudar o ângulo de ligação e influenciar na interação de dupla troca, conseqüentemente diminuindo ou aumentando a  $T_C$ .

O mecanismo *DT* explica as interações que se produzem abaixo da temperatura de transição magnética, temperatura de Curie ( $T_C$ ). Acima da  $T_C$  os responsáveis pela condução são os polarons magnéticos,<sup>3, 5, 6, 33</sup> que são formados pelos elétrons de condução que polarizam os momentos magnéticos dos íons vizinhos para formar pequenas regiões ferromagnéticas. Estes polarons magnéticos podem ser localizados e a condução se produz através do processo de salto eletrônico variável (variable-range-hopping).

### 1.2.3.- Influência do método de preparação

A importância das técnicas de preparação está no fato de poder controlar os tamanhos dos grãos e obter maior uniformidade dos tamanhos dos grãos. As técnicas mais utilizadas na preparação destas amostras manganitas são a técnica Sol - Gel e a técnica convencional para materiais cerâmicos.

Na técnica Sol - Gel os compostos manganitas são preparados a partir de nitratos dos elementos envolvidos, enquanto na técnica convencional para materiais cerâmicos, são utilizados óxidos e carbonatos.

A técnica de Sol - Gel permite obter grãos iniciais bem menores, de até  $60\text{ nm}$  de diâmetro, além de proporcionar maior homogeneidade dos tamanhos dos grãos e menor porosidade.

Na técnica convencional para materiais cerâmicos, os grãos iniciais são bem maiores, acima de  $0,5\ \mu\text{m}$ , apresentam menor uniformidade em tamanhos de grãos e maior porosidade.

De acordo com a teoria de reação do estado sólido,<sup>34</sup> a força motora para o processo de sinterização é decrescer a energia superficial de Gibbs, a qual ocorre quando a área da superfície do agregado policristalino é reduzida. Simultaneamente, o tamanho de grão cresce a fim de decrescer a energia de Gibbs interfacial do grão. O resultado da sinterização depende da pressão de compactação, do tamanho inicial do grão, do tempo e da temperatura de sinterização. Altas pressões de compactação podem fazer com que a área de contato entre as partículas seja maior e o processo de sinterização mais rápido. A energia total da superfície de Gibbs dos grãos pequenos é maior que dos grãos grandes.

Bahadur et al.<sup>35</sup> prepararam a composição de  $\text{La}_{0,60}\text{Er}_{0,07}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ , utilizando o método padrão para cerâmicos e o método sol-gel.

Eles observaram uma diferença notável no comportamento das propriedades elétricas, magnéticas e estruturais (parâmetros de rede), quando o material foi preparado por diferentes métodos e provavelmente isto se deve a diferenças na estequiometria do oxigênio. A deficiência de oxigênio na amostra pode resultar em uma grande concentração de íons  $\text{Mn}^{3+}$ , os quais têm raio iônico maior que o íon  $\text{Mn}^{4+}$ . A composição

$La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_z$  foi estudada por Ju et al <sup>36</sup>, variando a estequiometria do oxigênio entre 2,99 e 2,80. Eles observaram um alargamento da região de transição magnética e uma diminuição nos valores de magnetização quando a quantidade de oxigênio diminui na amostra. Isto é similar à amostra preparada com o método Sol - Gel preparada por Bahadur et al, <sup>35</sup> o que poderia ser razoável devido a que maior quantidade de oxigênio é utilizada para formar óxidos de carbono e nitrogênio durante a decomposição do complexo citrato-nitrato.

A heterogeneidade química em compostos manganitas sinterizadas a baixas temperaturas está relacionada à ausência do pico *CMR*.<sup>37, 38</sup> Esta mistura de várias fases magnéticas pode ser responsável pela destruição do comportamento de *CMR*.

#### 1.2.4.- Efeitos do fator de tolerância e do tamanho médio do cátion no sítio *A*

As propriedades estruturais, magnéticas, elétricas e os efeitos de *MR* são fortemente influenciados pela substituição no sítio *A* da estrutura perovskita  $AMnO_3$  por íons de diferentes raios iônicos.<sup>7, 39, 40</sup>

Um parâmetro importante para a medição da distorção da rede nesta família de perovskita é o fator de tolerância, *t*, que é definido como

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + \langle r_O \rangle}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + \langle r_O \rangle)}$$

onde  $\langle r_A \rangle$ ,  $\langle r_B \rangle$  e  $\langle r_O \rangle$  são os raios iônicos médios de cada íon *A*, *B* e *O*.

Para  $t \approx 1$  a estrutura resultante é cúbica, sendo o ângulo de ligação *Mn* - *O* - *Mn*,  $\theta$ , próximo a 180°, embora o fator *t* geralmente seja menor que 1, o que resulta em um ângulo menor que 180°.

Muitos pesquisadores reportaram que a temperatura de transição magnética e a temperatura de transição metal - semiconductor dependem do tamanho médio do raio dos cátions do sítio  $A$ ,  $\langle r_A \rangle$ . Esta influência de  $\langle r_A \rangle$  sobre  $MR$  é devido à variação da distância  $Mn - Mn$  e ao ângulo de ligação de  $Mn - O - Mn$ , que tem como consequência modificar a sobreposição dos orbitais  $d$  do  $Mn$  e dos orbitais  $p$  do oxigênio. Torrance et al.<sup>41</sup> mostraram que quando o tamanho médio do íon do sítio  $A$  decresce (o fator de tolerância decresce), a estrutura  $AMnO_3$  começa a se distorcer e o octaedro  $MnO_6$  inclina-se e gira com o objetivo de preencher o espaço que está presente ao redor do íon de terra rara, resultando em um ângulo  $Mn - O - Mn$  inferior.

Estudos realizados por outros pesquisadores associaram os efeitos de tamanho médio de raio iônico ao comportamento magnético e elétrico das manganitas. A seguir citaremos alguns trabalhos realizados por outros autores, e que estão relacionados ao efeito do  $\langle r_A \rangle$ .

Um incremento linear de  $T_C$  versus  $\langle r_A \rangle$  tem sido observado na série de manganitas  $TR_{0,7}A_{0,3}MnO_3$  para  $1,19 \text{ \AA} < \langle r_A \rangle < 1,24 \text{ \AA}$ .<sup>42, 43, 44</sup> A temperatura  $T_C$  atinge um valor máximo de  $360 \text{ K}$  quando  $\langle r_A \rangle = 1,24 \text{ \AA}$ , e acima deste valor  $T_C$  diminui rapidamente. Abaixo de  $\langle r_A \rangle = 1,19 \text{ \AA}$ ,  $T_C$  não diminui e o estado ferromagnético - metálico ( $FMM$ ) desaparece beneficiando o estado ferromagnético - isolante.<sup>31</sup> Para o composto  $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  com  $\langle r_A \rangle = 1,18 \text{ \AA}$  o efeito de  $CMR$  tende a desaparecer,<sup>42</sup> e não se observa uma variação significativa dos valores de resistividade sob campos de até  $7 \text{ T}$ . O desaparecimento do estado  $FMM$  quando  $\langle r_A \rangle$  é muito pequeno, tem sido explicado pela diminuição do ângulo  $Mn - O - Mn$ .

Damay et al.<sup>45</sup> estudaram as manganitas de estrutura perovskita  $TR_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  ( $TR = Gd, Sm, Y, Pr, La$ ), onde os resultados mostram que  $T_C$  aumenta de  $85 \text{ K}$  para  $310 \text{ K}$  quando  $\langle r_A \rangle$  varia de  $1,221 \text{ \AA}$  para  $1,263 \text{ \AA}$ . Isto é devido à diminuição progressiva da competição entre os estados ferromagnético e antiferromagnético presentes na amostra. Comportamento similar é observado para  $Pr_{0,5-x}Y_xSr_{0,5}MnO_3$ ,<sup>46</sup>  $(Nd_{1-x}Sm_x)_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ <sup>47</sup> e  $La_{0,7-x}Pr_xSr_{0,3}MnO_3$ ,<sup>48</sup> onde claramente mostra-se a importância de  $\langle r_A \rangle$  sobre a temperatura de transição magnética e elétrica.

O composto manganita  $Sm_{0,5-x}Pr_xSr_{0,5}MnO_3$ <sup>45</sup> apresenta diferentes comportamentos magnéticos e elétricos à medida que  $x$  aumenta, isto é, quando  $\langle r_A \rangle$  aumenta, devido a que o raio iônico de  $Pr$  é maior que o raio iônico do  $Sm$ . Isto pode ser observado na Fig. 1.3. Por exemplo, a curva de magnetização (Fig. 1.3.a) com  $x = 0,5$ , são observadas duas transições quando a temperatura aumenta, uma transição antiferromagnética - ferromagnética a  $T_N$  seguida por uma transição ferromagnética - paramagnética a  $T_C$ , apresentando uma ampla região de magnetização quase constante entre  $T_N$  e  $T_C$ . Esta região começa a diminuir juntamente com  $T_C$  à medida que  $\langle r_A \rangle$  decresce ( $x$  decresce), enquanto  $T_N$  permanece quase constante. Quando  $x = 0,15$  a curva de magnetização exibe uma forma intermediária entre a fase antiferromagnética e ferromagnética.

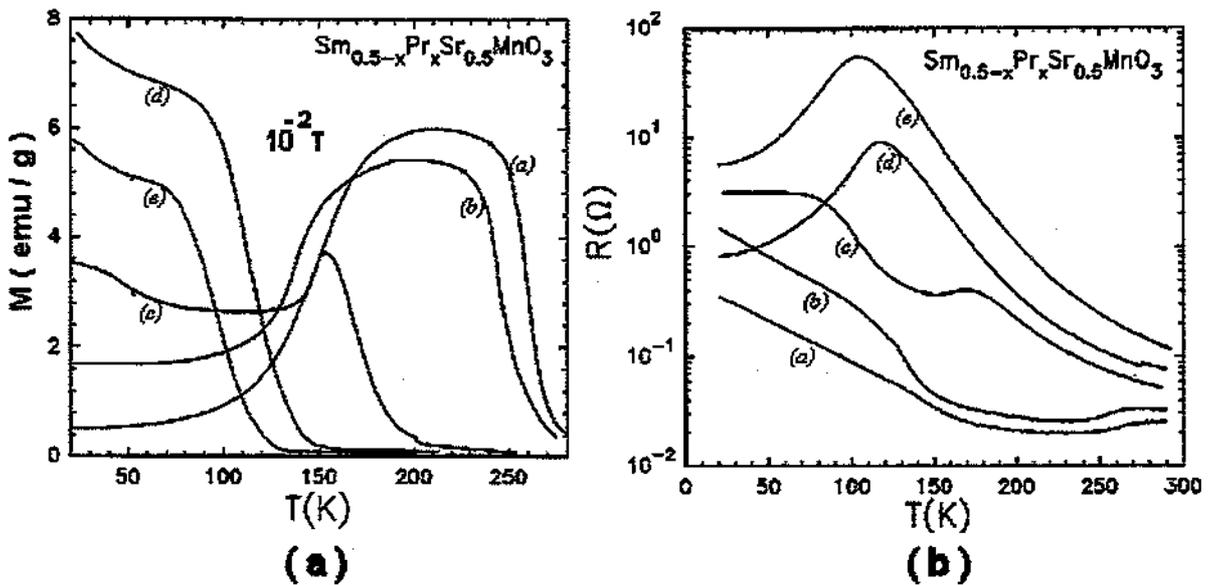


Figura 1. 3.- a) Curva de magnetização ( $M$ ) como função de temperatura ( $T$ ) e b) curva de resistência ( $R$ ) como função de temperatura ( $T$ ) para a série  $Sm_{0,5-x}Pr_xSr_{0,5}MnO_3$ :  $x = 0,5$  (a),  $x = 0,4$  (b),  $x = 0,15$  (c),  $x = 0,05$  (d), e  $x = 0$  (e).<sup>45</sup>

As curvas de resistividade (Fig. 1.3.b) para  $x = 0,4 - 0,5$ , apresentam um comportamento semicondutor - metálico - semicondutor à medida que a temperatura aumenta. A resistividade cai abruptamente a  $T_N$  (entre 130 K e 150 K). Para  $x = 0 - 0,10$  somente é observado um pico correspondente a uma transição de fase ferromagnética-metálica ( $FMM$ ) para a fase paramagnética-semicondutora ( $PMS$ ). Da mesma forma que a

curva  $M(T)$ , o composto com  $x = 0,15$  exibe uma curva de resistividade intermediária entre as amostras  $x = 0,4$  e  $x = 0$ . Para todas as amostras,  $T_{MS}$  é deslocada para temperaturas inferiores quando  $x$  aumenta e os valores dos picos de resistividade respectivos, diminuem. Esta competição entre a fase antiferromagnética - semicondutora e a fase ferromagnética - metálica aparece progressivamente, variando  $x$ , evidenciando a importância de  $\langle r_A \rangle$  nas interações magnéticas. O valor de  $M_S$  para a amostra  $Sr_{0,5}MnO_3$  ( $x = 0$ ) é igual a  $2,8 \mu_B$ , que é menor que o valor teórico,  $3,5 \mu_B$ . Além disso, as medições de magnetização  $DC$  e susceptibilidade  $AC$  mostram uma diminuição abrupta da magnetização a baixas temperaturas. Para explicar este comportamento, eles sugeriram que abaixo de  $T_C$  ocorre a existência de um estado antiferromagnético inclinado ou a coexistência na mesma amostra de regiões  $AFMS$  e  $FMM$ . Então, a aplicação de altos campos magnéticos provoca a mudança de alguns domínios  $AFMS$  para o estado  $FMM$  ou incrementa a componente ferromagnética proveniente da fase antiferromagnética inclinada.

Mitra et al.<sup>18</sup> estudaram as propriedades magnéticas e de transporte da série de compostos  $La_{0,7-x}Dy_xSr_{0,3}MnO_3$  ( $x = 0 - 0,04$ ). Para  $x < 0,3$  observaram um comportamento ferromagnético e uma transição metálica semicondutora. Também observaram um gradual incremento da interação antiferromagnética para  $x \geq 0,3$ , conduzindo a um comportamento semelhante ao vidro de spin à medida que  $x$  aumenta.

Quando  $x = 0,3$ , observaram que a curva de magnetização (Fig. 1.4.a) apresenta um máximo ao redor de  $40 K$ , abaixo desta temperatura a curva começa a decair, o que sugeriu um enfraquecimento da ordem ferromagnética.<sup>18</sup> Esta diminuição presumivelmente acontece devido a um decréscimo das interações ferromagnéticas causado pelo decréscimo de  $\langle r_A \rangle$  quando é incrementado  $Dy$ . Para  $x = 0,35$  e  $0,4$ , as medidas de magnetização apresentam grandes diferenças quando a amostra é resfriada a campo zero ( $ZFC$ ) e com campo aplicado ( $FC$ ), sugerindo um comportamento parecido a vidro de spin.

A diferença entre as curvas de magnetização das amostras com  $x = 0$  e  $x > 0,3$  é negativa para baixos campos, e para altos campos é positiva. Segundo estes autores, o valor negativo confirma a existência da interação  $AFM$  a baixos campos. A Fig. 1.4.b mostra que para  $x = 0,35$  e  $0,40$ , ocorre um incremento na inclinação da curva  $M \times H$  e da irreversibilidade, com aumento de  $x$ . A curva  $M \times H$  para  $x = 0,4$  mostra uma notável

irreversibilidade na magnetização quando o campo aumenta e diminui, mas não é observada uma magnetização remanente, indicando que a irreversibilidade em ambas as curvas de  $M \times T$  e  $M \times H$  para esta amostra é devido ao comportamento vidro de spin. Para confirmar este comportamento, fizeram medições de susceptibilidade magnética  $AC$  variando a frequência. Os resultados mostraram um deslocamento do pico para temperaturas superiores com o aumento da frequência, o que caracteriza o comportamento vidro de spin.<sup>49</sup> Este comportamento vidro de spin foi explicado como o congelamento de aglomerados ferromagnéticos. No caso da formação do aglomerado pode acontecer que o sistema não encontre um caminho de percolação no sistema congelado, tendo como resultado um aumento abrupto na resistividade.

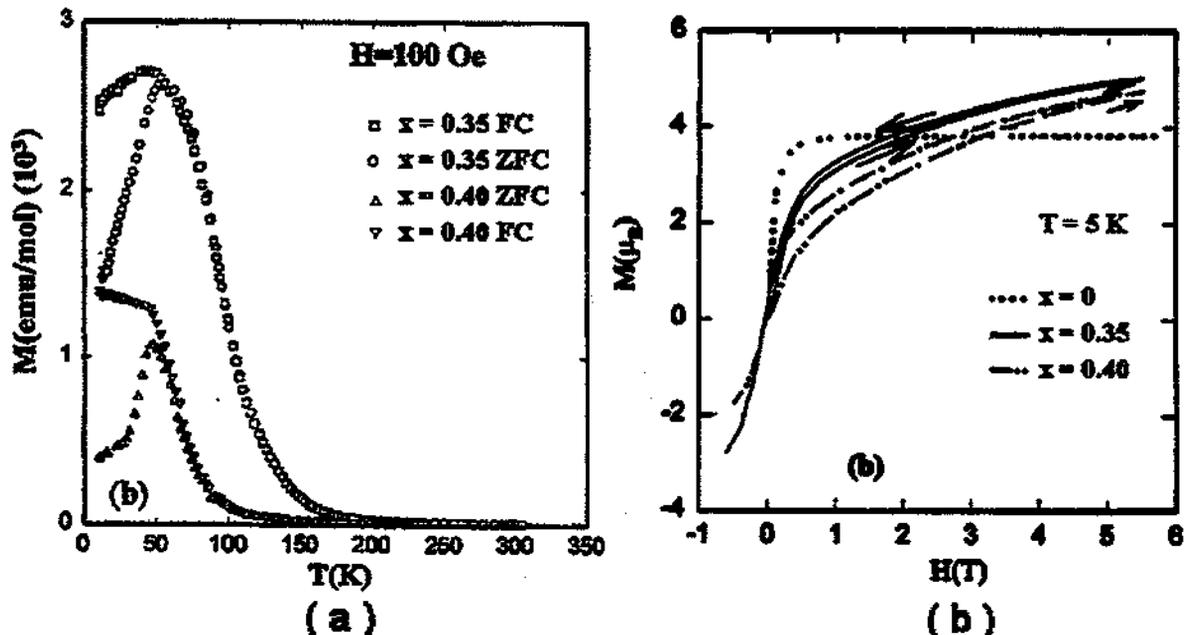


Figura 1. 4.- a) Curva de magnetização versus temperatura e b) curva de magnetização versus campo para a série de compostos  $La_{0,7-x}Dy_xSr_{0,3}MnO_3$ , para  $x = 0,35$  e  $0,40$ .<sup>18</sup>

Comportamentos similares foram encontrados por Raychaudhuri et al. em  $La_{0,7-x}Ho_xSr_{0,3}MnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ )<sup>50</sup>. Eles observaram um decrescimento sistemático da temperatura de transição ferromagnética ( $T_C$ ), temperatura de transição metal - isolante ( $T_{MS}$ ), assim como uma diminuição do volume da cela romboedral quando se aumenta a concentração de  $Ho$ . Para a concentração  $x = 0,4$  observaram uma fase vidro de spin

metálico com uma temperatura de congelamento de  $T_{SG} \sim 50$  K, e uma grande magnetoresistência a baixa temperatura, indicando que uma proporção de spins encontra-se em um estado frustrado. Também descartaram um acoplamento antiferromagnético do *Ho* com os íons de *Mn*. Portanto, deduziram que a estrutura da rede de manganês está se inclinando devido à diminuição do tamanho médio do raio iônico, quando o *La* é substituído pelo *Ho*. Isto pode ser devido à competição entre as interações de supertroca antiferromagnética e de dupla troca ferromagnética presentes nas manganitas, a qual pode levar a um estado inclinado. O comportamento semelhante ao vidro de spin poderia resultar da frustração causada pela competição entre a dupla troca ferromagnética e supertroca antiferromagnética.

A contribuição paramagnética por parte dos íons *Dy* e *Ho* não é significativa. A magnetização sob altos campos magnéticos das amostras dopadas com *Ho* e *Dy* é muito menor que a magnetização que deveria esperar-se (cálculo teórico) se o  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  estivesse em um estado ferromagnético.

O comportamento das amostras mencionadas acima sugere que a evolução do estado semelhante ao vidro de spin não aparece abruptamente e que aparece gradualmente quando o raio iônico diminui.

Comportamentos semelhantes ao vidro de spin foram encontrados nos compostos  $(La, Tb)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ,  $^{51}Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  e  $Eu_{0,58}Sr_{0,42}MnO_3$ .

Sun et al.<sup>52</sup> estudaram as propriedades elétricas e magnéticas das manganitas  $La_{2/3-x}TR_xCa_{1/3}MnO_3$  ( $TR = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Th, Dy, Er, Tm$ ) mantendo fixo o fator de tolerância  $T = 0,91137$ . Isto é, mantendo a deformação estrutural, caracterizada pela distância média aproximadamente constante de *Mn - O*, *A - O* e ângulo de ligação *Mn - O - Mn*. Eles observaram que a transição metal - semicondutor (Fig. 1.5.a) mostra uma forte dependência de *TR*, assim como a temperatura de transição ferromagnética-paramagnética (figura inserida). A temperatura de transição metal-semicondutor decresce gradualmente de 187 K para 77,6 K quando *TR* varia desde *Tm* até *Pr*, apresentando uma correspondente resistividade máxima de 2,34  $\Omega cm$  para  $6,17 \times 10^4 \Omega cm$ . Eles explicaram este resultado como a presença de uma heterogeneidade estrutural devido à grande diferença entre os íons no sítio *A*. Os resultados das medidas de magnetoresistência para as amostras dopadas com

*Tm*, *Y* e *Nd* são mostrados na Fig. 1.5.b, e a figura inserida apresenta as respectivas curvas de resistividade.

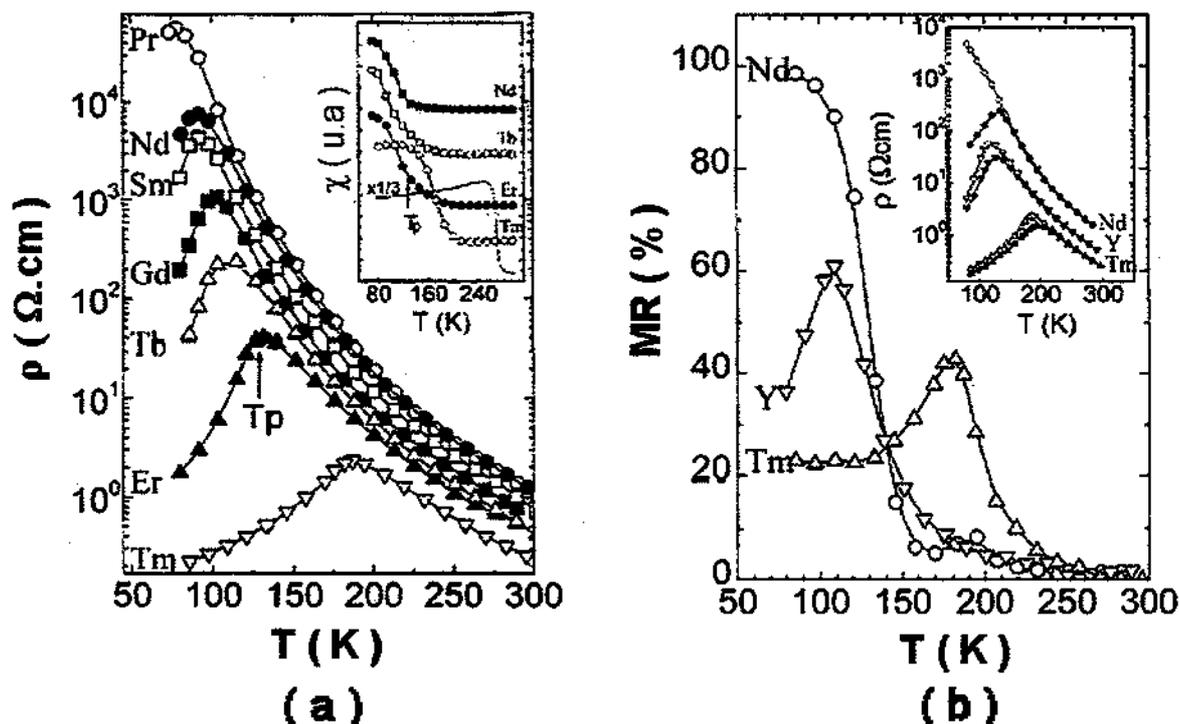


Figura 1. 5.- a) Curvas de resistividade versus temperatura (figura inserida: curvas de susceptibilidade) e b) curvas de magnetoresistência versus temperatura (figura inserida: curvas de resistividade), para a série de compostos  $\text{La}_{2/3-x}\text{TR}_x\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $\text{TR} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Th}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) mantendo fixo o fator de tolerância  $t = 0,91137$ .<sup>52</sup>

### 1.2.5.- Influência do tratamento térmico em atmosferas de diferentes gases

Tratamentos térmicos em atmosferas diferentes, por exemplo, *ar*,  $10^6$  Torr,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , etc. podem levar a significativas mudanças no comportamento magnético e elétrico dos compostos manganitas. Na maioria dos casos provocam uma variação da proporção dos íons de  $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$  e um relaxamento da estrutura.<sup>53</sup> Nas seções seguintes, veremos como a temperatura e o tempo de tratamento térmico influenciam no crescimento dos grãos.

Segundo estudos realizados por muitos pesquisadores, a variação de oxigênio nos compostos provoca uma mudança nas propriedades magnéticas e elétricas. Ju et al.<sup>36, 54</sup> estudaram as composições  $La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_z$  ( $2,80 \leq z \leq 2,99$ ) e  $La_{0,80}Ca_{0,20}MnO_z$  ( $2,96 \leq z \leq 3,01$ ), variando a estequiometria do oxigênio. Observaram que para os compostos com menor quantidade de oxigênio, os valores de magnetização diminuíam e a região de transição magnética sofria um alargamento.

Foi observado que o valor da magnetização de saturação ( $M_S$ ), medida em filme ou em volume, próximo ao valor de  $M_S$  teórico, estas amostras apresentam um comportamento de um ferromagneto ordinário. Isto é, uma baixa coercitividade, independente da temperatura e um aumento rápido da magnetização próximo a  $T_C$  sob baixos campos, permanecendo quase constante a temperaturas abaixo de  $T_C$ . Nas amostras que apresentavam  $M_S$ 's menores que os valores teóricos, foram observados comportamentos anômalos nas curvas de magnetização e um aumento da coercitividade, que depende da temperatura. Magnetoresistência colossal tem sido observada em amostras que apresentam  $M_S$  menor que o valor teórico, por exemplo, em filmes de  $Nd_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ <sup>55</sup> e  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ <sup>4</sup>.

A dependência da magnetização com a temperatura para policristais  $La_{0,8}Ca_{0,20}MnO_z$ <sup>54</sup> ( $2,96 \leq z \leq 3,01$ ) foi medida em um campo de 1 T (Fig. 1.6.a) que é menor que o campo magnético de saturação. A magnetização de saturação para  $La_{0,8}Ca_{0,20}MnO_{3,01}$  é igual a 93 emu/g a 5 K, próximo ao valor teórico. Esta decresce gradualmente com a diminuição do oxigênio. Comportamento similar apresenta o composto  $La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_{2,99}$ .<sup>36</sup> A Fig. 1.6.b mostra as medidas de magnetização quando a amostra é resfriada sem campo aplicado (ZFC) e resfriada com campo aplicado (FC) para  $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_{3,01}$ . Observamos que a magnetização a baixo campo (20 G) medida a ZFC e FC incrementa rapidamente próximo a  $T_C$  (220 K). Abaixo de  $T_C$  a magnetização é mais ou menos constante, sendo a magnetização medida a FC maior que a medida a ZFC, refletindo movimentação de domínios. Deste modo a amostra apresenta um comportamento típico de um ferromagneto. Comportamento análogo apresenta o composto  $La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_{2,99}$  (Fig. 1.6.e). Para a amostra  $La_{0,80}Ca_{0,2}MnO_{2,96}$  (Fig. 1.6.c), com valor de  $M_S$  inferior ao valor teórico, se observa um incremento na diferença entre a magnetização ZFC e FC abaixo de  $T_C$ , à

medida que temperatura diminui, sugerindo um comportamento vidro de spin.<sup>54</sup> Comportamento similar apresenta a amostra  $La_{0,95}Ba_{0,05}MnO_3$  (Fig. 1.6.f), cuja  $M_S = 40$  emu/g a 5 K. Ju et al.<sup>54</sup> explicaram este tipo de comportamento aplicando um modelo de aglomerados de spin, que formam regiões ferromagnéticas locais.

A amostra policristalina  $La_{0,80}Ca_{0,2}MnO_{3,01}$  a 5 K praticamente não apresenta histerese e satura com campo próximo de 2 T. Na Fig. 1.6.d observa-se que a amostra  $La_{0,80}Ca_{0,20}MnO_{2,96}$  apresenta histerese, saturando com campo próximo de 4 T a 5 K, indicando haver dependência da coercitividade com a quantidade de oxigênio.

O comportamento de congelamento de spin é muito observado nos sistemas heterogêneos, tais como em sistemas granulares, por exemplo, filmes de Co - Cu, onde grãos ferromagnéticos são introduzidos em uma matriz não ferromagnética.<sup>54</sup> O comportamento magnético nestes sistemas tem sido explicado como uma competição entre as interações negativas e as interações positivas. A interação positiva está relacionada com a interação ferromagnética entre os grãos, enquanto a interação negativa está relacionada com a interação de supertroca antiferromagnética entre os grãos. Esta competição das interações resulta em uma frustração dos aglomerados (grãos ferromagnéticos). Como resultado, os aglomerados são congelados ao longo de um eixo fácil abaixo de certa temperatura.

Seguindo esta analogia, Ju et al.<sup>54</sup> explicaram que o comportamento magnético anômalo nas manganitas mostradas nas Figs. 1.6.c e 1.6.f, têm a mesma origem física, isto é, grãos ferromagnéticos existem em uma matriz não ferromagnética. Agora, se os grãos são ferromagnéticos, eles estão compostos por pares de íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , interagindo via mecanismo de *DT*. A matriz não ferromagnética poderia estar composta somente por íons  $Mn^{3+}$ . A interação entre os grãos é ferromagnética e entre os íons  $Mn^{3+}$  é antiferromagnética. Esta competição poderia resultar em uma frustração.

Então, nas amostras onde a  $M_S$  é inferior ao valor teórico, sugeriram que grãos ferromagnéticos existem abaixo de  $T_C$ , e que a interação ferromagnética entre estes grãos é enfraquecida, portanto,  $T_C$  e a temperatura do pico de resistividade decrescem.

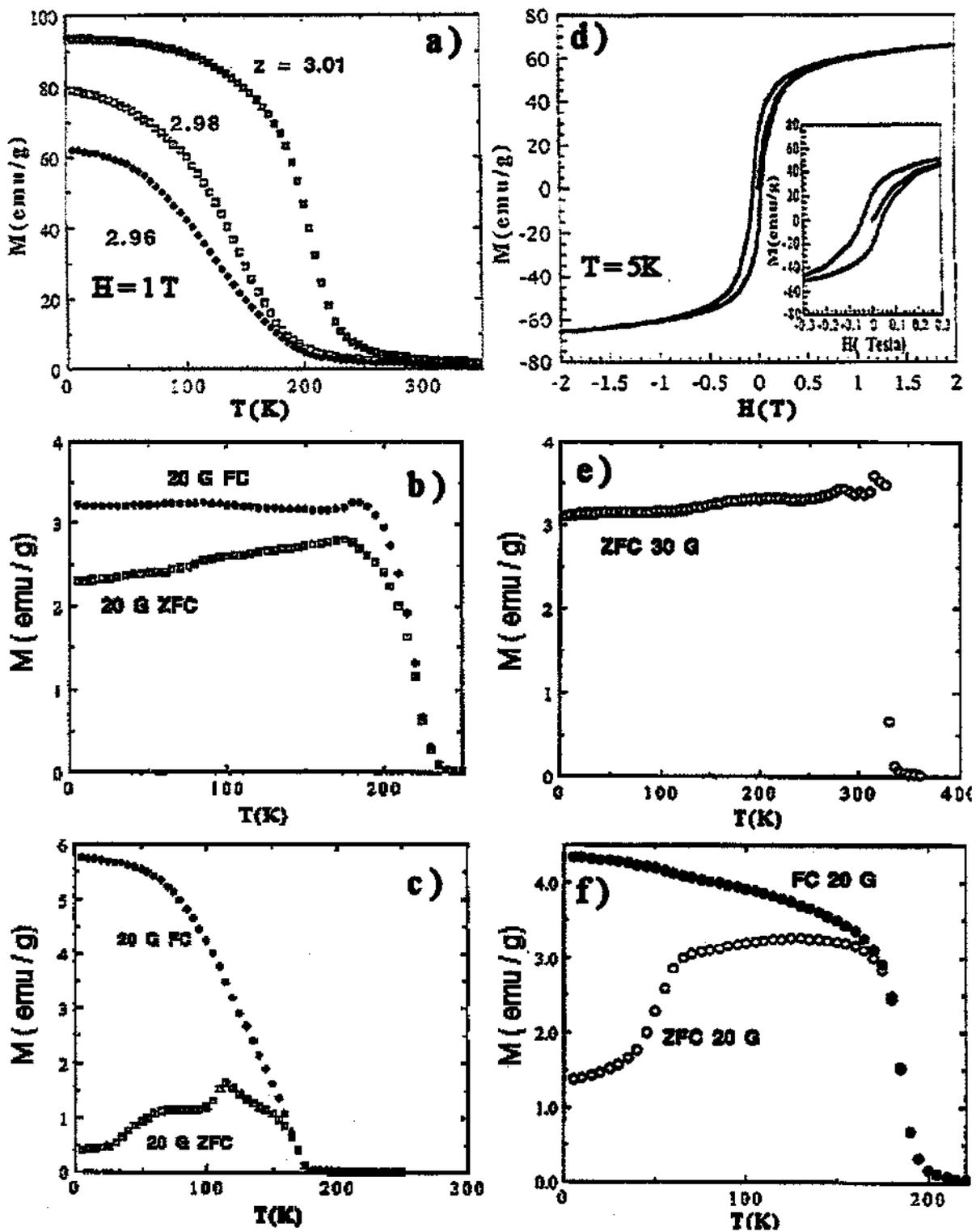


Figura 1.6.- Curva de magnetização versus temperatura: a)  $La_{0.80}Ca_{0.20}MnO_z$  ( $2,95 < z < 3,02$ ) b)  $La_{0.80}Ca_{0.20}MnO_{3,01}$ ; c)  $La_{0.80}Ca_{0.20}MnO_{2,96}$ . d) Curva de magnetização como função do campo aplicado de  $La_{0.80}Ca_{0.20}MnO_{2,96}$  a 5 K, e curva de magnetização versus temperatura: e)  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_{2,99}$ , f)  $La_{0.95}Ba_{0.05}MnO_3$ .<sup>54</sup>

Um estudo detalhado da influência do efeito de tratamento térmico sobre a temperatura de transição de fase estrutural ( $T_S$ ) e temperatura de transição magnética foram realizados em monocristais  $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$ .<sup>14</sup> Este tratamento foi feito em atmosfera de oxigênio a 900 °C. A  $T_S$  decresce e a  $T_C$  incrementa, respectivamente, com o aumento do tempo de tratamento térmico. Eles observaram que este efeito induz até três estados estruturais (Figs. 1.7.a - 1.7.c), que são:

- i) Um único estado de fase ortorrômbica,
- ii) Um estado misto, onde se tem a coexistência de fase romboedral e ortorrômbica.
- iii) Um único estado de fase romboedral.

Quando a transição estrutural acontece, desde a fase ortorrômbica para a fase romboedral, a  $T_C$  incrementa ao redor de 15 K.

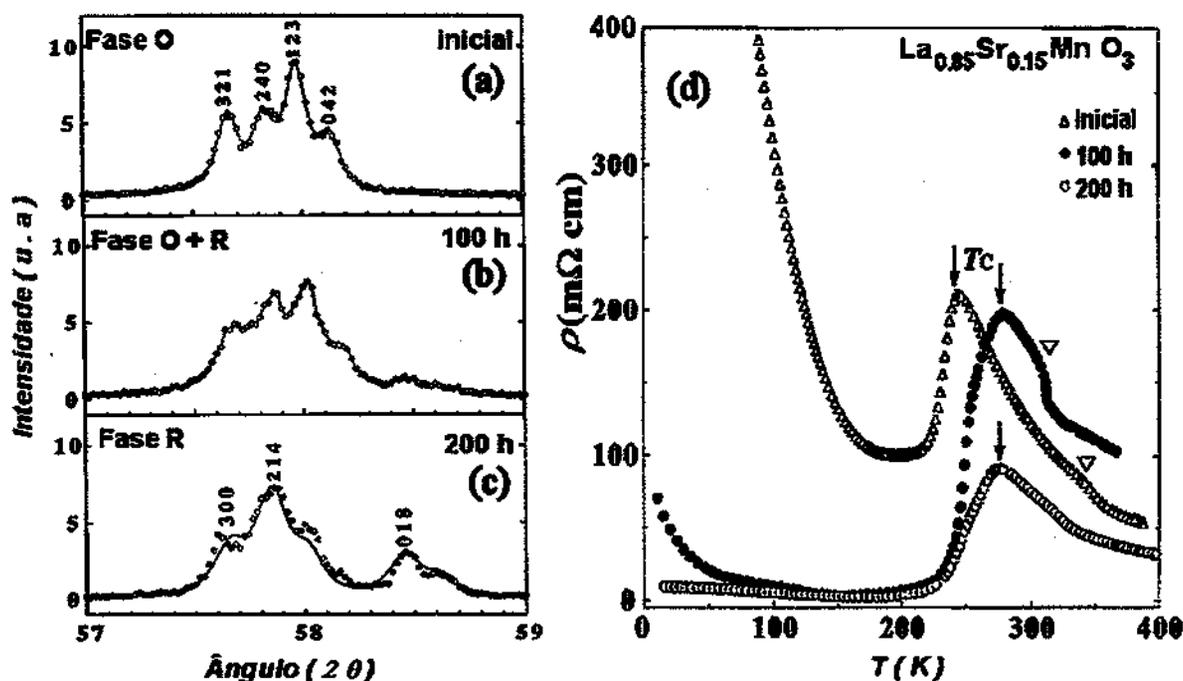


Figura 1. 7.-Padrão de difração de raios-X das amostras de  $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$ : a) primária mostrando uma fase ortorrômbica, b) tratada a 100 h mostrando uma coexistência das fases ortorrômbica e romboedral, e c) tratada a 200 h mostrando uma fase romboedral. d) Curvas de resistividade versus temperatura daquelas três amostras, mostrando a transição magnética (zetas) e estrutural (triângulo).<sup>14</sup>

A Fig. 1.7 mostra os estados formados durante o tratamento térmico com tempos diferentes. Da curva de resistividade (Fig. 1.7.d), pode-se observar que todas as amostras tratadas têm comportamento semicondutor abaixo de  $180\text{ K}$ . A magnitude da resistividade diminui com o tempo de tratamento e o comportamento semicondutor começa a diminuir. A amostra primária (Fig. 1.7.a - 1.7.c) apresenta uma transição estrutural a  $365\text{ K}$ , de ortorrômbica para romboédrica à medida que a temperatura aumenta.<sup>14</sup> Quando esta amostra primária é tratada por  $100\text{ h}$  esta transição estrutural muda para  $312\text{ K}$ , e quando é tratada por  $200\text{ h}$ , esta não apresenta nenhuma transição estrutural.

Efeitos de tratamentos térmicos foram estudados por Nossov et al.<sup>56</sup> no composto policristalino  $\text{La}_{0,60}\text{Y}_{0,07}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  sob diferentes tempos de tratamento em atmosfera de oxigênio. Eles observaram que a amplitude e a largura dos picos da resistividade e da magnetoresistência dependem do tempo de tratamento, encontrando um valor ótimo de tratamento, para o qual observaram variações consideráveis de seus valores de picos com respeito à amostra sem tratamento. Além disso, observaram que a  $T_{MS}$  desloca-se para temperaturas superiores quando o tempo de sinterização aumenta, mas  $T_C$  não segue este mesmo comportamento.

### 1.2.6.- Influência da pressão

Um estudo detalhado da influência de pressão isostática sobre a temperatura de transição metal - semicondutor, transição de fase estrutural ( $T_S$ ) e temperatura de transição magnética foi feito por Itoh et al.<sup>14</sup> em monocristais de  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$  (Fig. 1.8), tratados em atmosfera de oxigênio a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $T_S$  decresce e a  $T_C$  aumenta, respectivamente, com o aumento de pressão, indicando que a rede é relaxada e a interação de  $DT$  é aumentada por efeito de pressão. Na Fig. 1.8.a pode-se observar como a resistividade varia fortemente sob aplicação de pressão, o máximo de resistividade é deslocado para temperaturas superiores, mostrando como a pressão relaxa a distorção da rede e aumenta a  $DT$ , a qual conduz a um aumento em  $T_C$  (Fig. 1.8.b). Na amostra tratada a  $100\text{ h}$  (Fig. 1.8.a e 1.8.e) pode-se observar uma transição estrutural forte, e esta transição é deslocada para temperaturas inferiores à

medida que a pressão aumenta. A resistividade para todas as amostras (Fig. 1.8.a - 1.8.c) diminui quando a pressão aplicada aumenta.

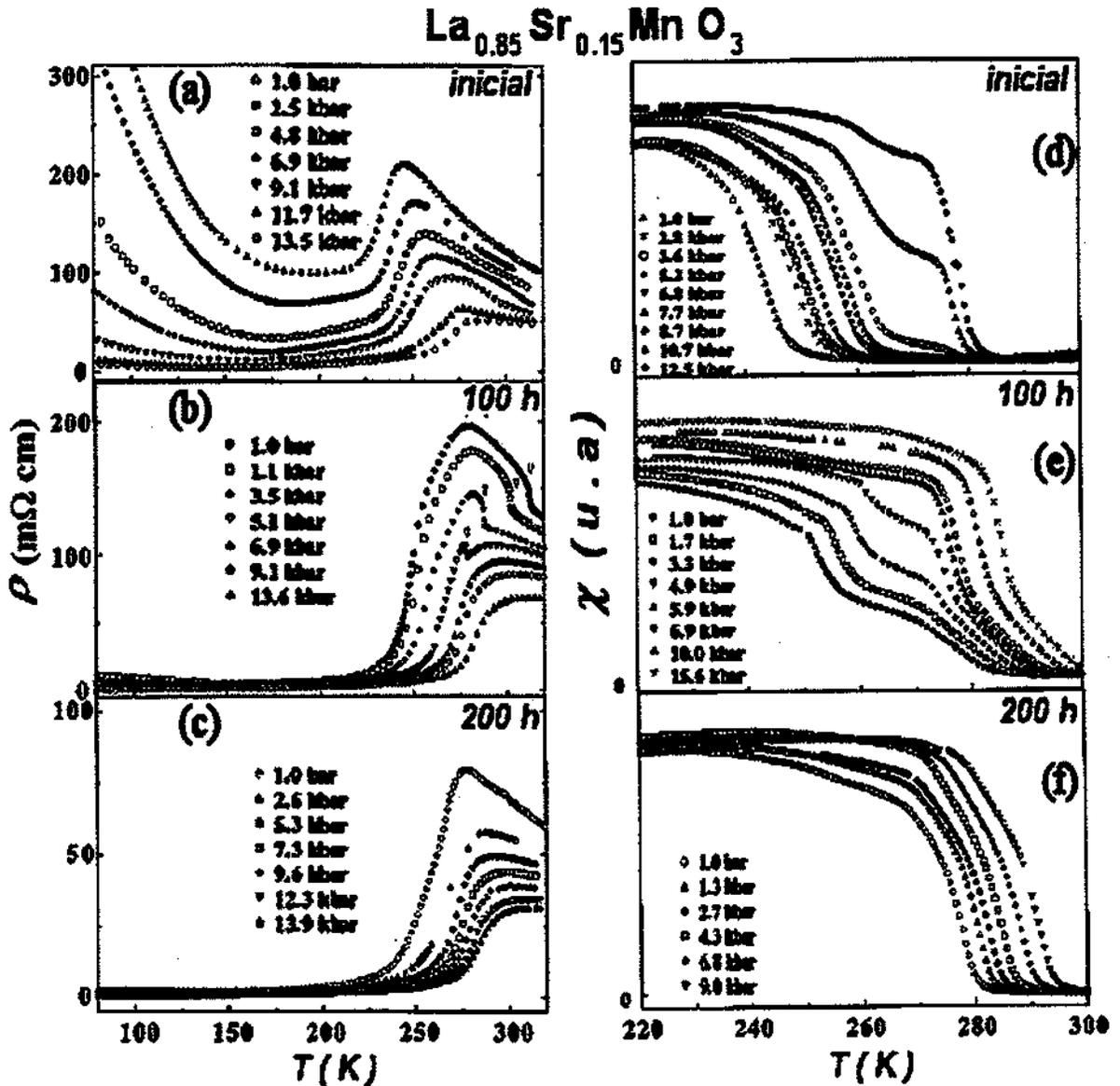


Figura 1.8.- Curva de resistividade versus temperatura sob várias pressões para: (a) Primária, (b) tratada a 100 h e (c) tratada a 200 h. Susceptibilidade versus temperatura sob varias pressões para : (d) Primária, (e) tratada a 100 h e (f) tratada a 200 h.<sup>14</sup>

Também, pode-se observar para a amostra primária, que quando é aplicada uma pressão maior que 10 kbar, outra fase magnética bem marcada começa a se formar (Fig. 1.8.d). Na amostra tratada a 100 h pode-se ver claramente duas transições de fase (Fig.

1.8.e), e estas tendem a formar uma única fase quando a pressão aumenta. Para a amostra tratada a 200 h (Fig. 1.8.f) não é observada nenhuma formação de outra fase sob pressão, somente um deslocamento de  $T_C$  para temperaturas superiores quando aumenta a pressão.

Efeitos de pressão sobre o composto  $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_3$  foram estudadas por Arnold et al.,<sup>57</sup> que observaram uma diminuição dos valores de resistividade e um deslocamento de  $T_C$  e  $T_{MS}$  para temperaturas superiores com o aumento da pressão, coincidindo com o trabalho de Itoh et al.<sup>14</sup> Outros autores<sup>58</sup> sugerem que o aumento da pressão nas amostras policristalinas afeta a conectividade entre os grãos, assim como o tamanho dos domínios, conseqüentemente afetando a resistividade.

### 1.2.7.- Efeito da disparidade no sítio A

O fator de tolerância e o tamanho médio do raio iônico no sítio A parametrizam os efeitos estruturais, mas estes parâmetros não são suficientes para descrever como diferentes amostras  $AMnO_3$  com o mesmo nível de dopagem e mesmo fator de tolerância, têm diferentes temperaturas de transição metal - isolante. Resultados experimentais mostram que  $T_C$  aumenta quase linearmente quando  $\langle r_A \rangle$  aumenta num certo intervalo de  $r_{min} < \langle r_A \rangle < r_{max}$ , mas, para valores maiores que  $r_{max}$  e menores que  $r_{min}$  desaparece a linearidade de  $T_C$  com  $\langle r_A \rangle$ . Para valores de  $r_{min}$  muito pequenos e para valores de  $r_{max}$  muito grandes a  $T_C$  diminui,<sup>7, 59</sup> e em ambos os casos diminui até que o estado ferromagnético-metálico desaparece, beneficiando o estado ferromagnético-isolante ou paramagnético-isolante. Também foram comparados os diagramas de fase magnético e eletrônico para diferentes sistemas  $AMnO_3$ , observando por exemplo, que quando  $A = (Pr_{1-x}Sr_x)$ , o início da fase ferromagnética-metálica acontece para  $x = 0,25$ , quando  $A = (La_{1-x}Sr_x)$ , este início da fase ferromagnética - metálica desloca-se para  $x = 0,15$ , e para o sistema  $(Pr_{1-x}Ca_x)$  este estado não é observado.<sup>60</sup>

Estes resultados mostram como as propriedades das manganitas variam substancialmente devido à disparidade dos raios iônicos dos cátions no sítio A. Como conseqüência destas observações, foram considerados os efeitos de desordem devido à disparidade ou não casamento do raio do cátion no sítio A.

Rodriguez-Martinez e Attfield<sup>61, 62</sup> mostraram que a desordem dos cátions  $TR^{3+}$  e  $M^{2+}$  nos sítios  $A$  contribui dramaticamente para que  $T_C$  diminua nas manganitas  $TR_{0,7}M_{0,3}MnO_3$ . Eles demonstraram que, para o mesmo tamanho médio  $\langle r_A \rangle = 1,23 \text{ \AA}$ ,  $T_C$  decresce quando a diferença de tamanho entre os cátions do sítio  $A$  aumenta. Para quantificar este efeito de disparidade no sítio  $A$ , eles introduziram a variância estatística na distribuição do raio iônico no sítio  $A$ ,  $\sigma^2(r_A)$ , que é definida como:

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \sum y_i r_i^2 - (\sum y_i r_i)^2 \\ &= \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2\end{aligned}$$

A variância é a diferença entre o valor quadrado médio e o quadrado da média dos raios iônicos no sítio  $A$ , e os  $y_i$  são as proporções de cada íon de raio  $r_i$  presente, então  $\sum y_i = 1$ . No caso de estar presente só um tipo de íon,  $\sigma^2 = 0$ , e para a mistura de dois íons em  $(TR_{1-x}M_x)MnO_3$  a equação anterior se reduz a:

$$\sigma^2 = x(1-x)(\Delta_A)^2$$

onde  $\Delta_A$  é a diferença entre os raios  $TR^{3+}$  e  $M^{2+}$ .

Esta relação mostra que a concentração de elétrons, o tamanho médio do cátion (ou fator de tolerância) e o valor da variância da estrutura perovskita  $(TR_{1-x}M_x)MnO_3$  muda com  $x$  e não existe um método para estimar ou separar essas contribuições nas mudanças das propriedades físicas observadas. Utilizando misturas de mais de dois cátions nos sítios  $A$  é possível, em princípio, mudar independentemente as três variáveis. Como consequência disto é possível variar o valor da variância enquanto se mantém constante o nível médio de dopagem e o tamanho do cátion  $A$ . Por exemplo, as composições  $La_{0,70}Ca_{0,11}Sr_{0,19}MnO_3$  e  $Sm_{0,70}Ba_{0,30}MnO_3$ , as quais têm o mesmo  $\langle r_A \rangle$  e a mesma densidade de portadores buracos, mas muito diferentes  $\sigma^2$  (de  $16 \times 10^{-4}$  e  $24 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ , respectivamente), apresentam um decréscimo de  $T_C$  de  $360 \text{ K}$  para  $60 \text{ K}$ , demonstrando a importância do efeito de disparidade sobre as propriedades magnéticas destes óxidos. Observou-se que a temperatura de

transição metal - isolante em perovskitas decresce linearmente com  $\sigma^2$ , quando são mantidos constantes o nível de dopantes e o raio médio do cátion  $A$ . Esta dependência marcante das propriedades nas características dos cátions  $A$ , foi estudada por diversos pesquisadores em uma série de perovskitas  $(TR_{0,7}M_{0,3})MnO_3$ , cujas composições são mostradas na Tabela I.I,<sup>62</sup> utilizando a variância  $\sigma^2$  como uma variável experimental.

Estes resultados mostram como  $\sigma^2$  pode ser incrementado através do uso progressivo de lantanídeos menores ( $La \rightarrow Pr \rightarrow Nd \rightarrow Sm$ ) e de cátions alcalinos maiores ( $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ ), enquanto conserva-se o nível de dopagem ( $x = 0,3$ ) e o tamanho médio do sítio  $A$  ( $\langle r_A \rangle = 1,23 \text{ \AA}$ ).

As curvas de resistividade e magnetização versus temperatura das amostras mostradas na Tabela I.I são apresentados na Fig. 1.9. Observamos para esta série de amostras que as transições magnética e elétrica são muito sensíveis à disparidade do tamanho do cátion  $A$ .

**Tabela I. I.-** Composições do sítio  $A$ , tamanho da variância  $\sigma^2$ , temperatura  $T_{MS}$  e sua resistividade respectiva,  $\rho$ ,<sup>62</sup> para uma série de perovskitas  $(TR_{0,7}M_{0,3})MnO_3$  com  $\langle r_A \rangle = 1,23 \text{ \AA}$ .<sup>62</sup>

Composições do sítio $A$	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	$T_{MS} (\text{K})$	$\rho (\Omega \text{ cm})$
$La_{0,70}Ca_{0,11}Sr_{0,19}$	0,0016	363	$1,22 \times 10^{-2}$
$La_{0,32}Pr_{0,38}Sr_{0,30}$	0,0029	336	$1,58 \times 10^{-2}$
$La_{0,53}Sm_{0,17}Sr_{0,30}$	0,0036	326	$1,84 \times 10^{-2}$
$Pr_{0,70}Sr_{0,23}Ba_{0,07}$	0,0074	247	$1,13 \times 10^{-1}$
$Nd_{0,70}Sr_{0,16}Ba_{0,14}$	0,0123	146	$7,96 \times 10^0$
$Nd_{0,41}Sm_{0,29}Ba_{0,20}Sr_{0,10}$	0,0169	87	$9,94 \times 10^1$
$Nd_{0,70}Sm_{0,55}Ba_{0,25}Sr_{0,05}$	0,0207	76	$2,32 \times 10^2$
$Sm_{0,70}Ba_{0,30}$	0,0240	113	$6,67 \times 10^2$

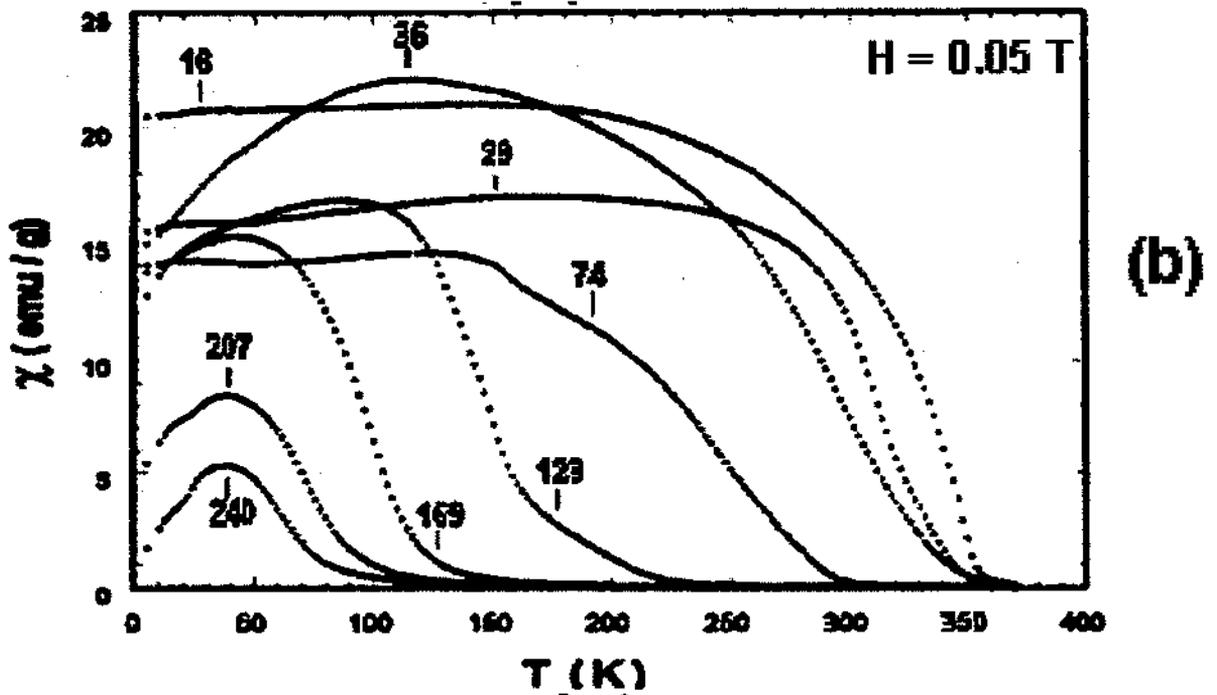
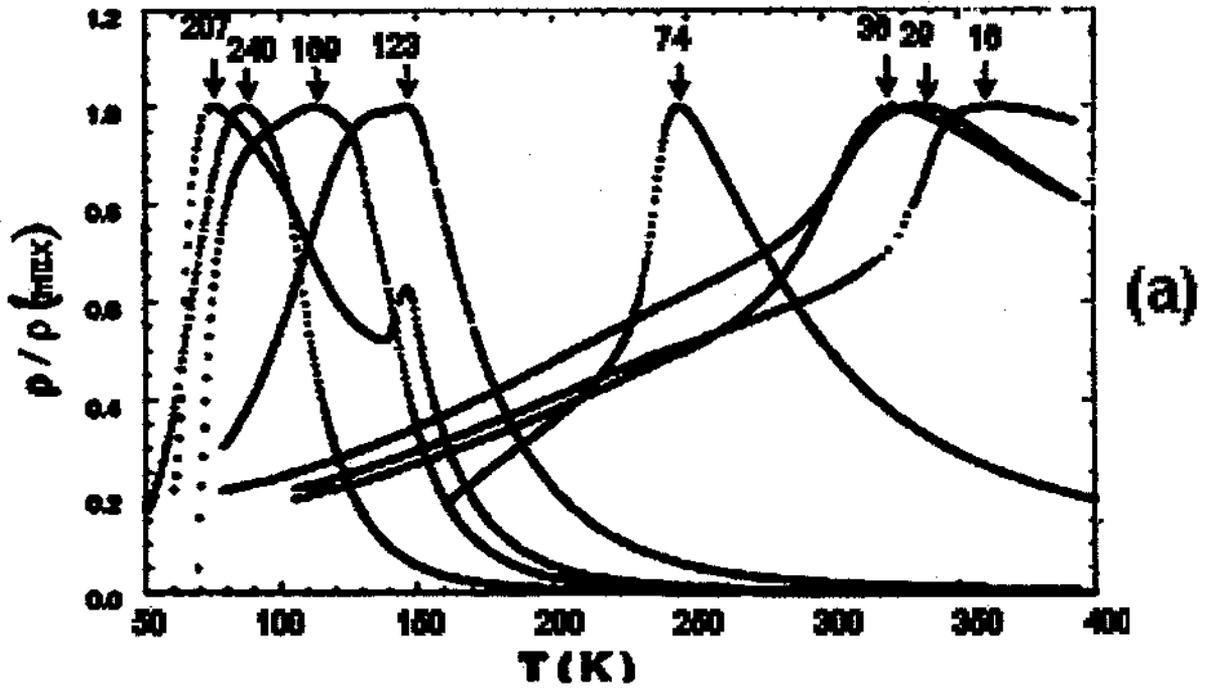


Figura 1. 9.- a) Curva de resistividade normalizada versus temperatura , b) Curva de magnetização versus temperatura, correspondente às variâncias mostradas na Tabela II ( $\times 10^{-4}$ ).<sup>62</sup>

### 1.2.8.- Ordenamento de cargas em manganitas

O ordenamento das cargas refere-se ao ordenamento dos íons metálicos em diferentes estados de oxidação em sítios específicos da rede de um material de valências misturadas.<sup>63</sup> Tais ordenamentos geralmente conduzem a uma localização dos elétrons no material, tornando-o isolante ou semicondutor, impedindo que os elétrons pulem facilmente de  $Mn^{3+}$  para  $Mn^{4+}$ . Por exemplo, o ordenamento de carga é encontrado em perovskitas de  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ .<sup>4</sup> No sistema  $TR_{1-x}M_xMnO_3$  o ordenamento de carga é particularmente interessante devido a que está associado aos fatores eletrônicos e geométricos.

Dois tipos diferentes de ordenamento de cargas podem ser delineados. No primeiro, o estado ferromagnético - metálico transforma-se para um estado de carga ordenado ( $CO$ ) sob resfriamento, e o segundo, o estado  $CO$  é encontrado no estado paramagnético e não existe ferromagnetismo a temperaturas mais baixas.

O ordenamento dos íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  favorece o antiferromagnetismo e o comportamento isolante. O ordenamento de carga compete com a dupla troca, provocando a aparição de muitas propriedades físicas que são sensíveis ao tamanho dos cátions do sítio  $A$ . O efeito cooperativo Jahn-Teller induz efeitos adicionais, tais como a distorção da rede e a localização do elétron no estado de cargas ordenadas ( $CO$ ).

O ordenamento de cargas nas manganitas,  $(TR_{1-x}M_x)MnO_3$ , é encontrado em composições  $0,30 \leq x \leq 0,75$ . O composto  $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  é  $FMM$ , apresenta um  $T_C$  de 250 K, e quando é resfriado o estado  $FMM$  transforma-se para um estado antiferromagnético a  $\sim 150$  K ( $T_{CO} \approx T_N$ ).<sup>64</sup> Nesta temperatura se observa uma mudança no parâmetro da rede e um aumento do pico de resistividade. Espectroscopia de tunelamento de varredura em vácuo mostra que um gap de  $\sim 0,3$  eV é formado quando se passa por  $T_{CO}$ .<sup>65</sup> A aplicação de um campo magnético transforma o estado  $CO$  para o estado  $FMM$  e a transição é de primeira ordem. O composto  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $0,3 < x < 0,5$ ) tem um estado paramagnético isolante próximo à temperatura ambiente e torna-se um estado  $CO$  sob resfriamento.<sup>66</sup>

Campos magnéticos transformam o estado  $CO$  para o estado  $FMM$ , quando o tamanho médio dos cátions no sítio  $A$  são suficientemente grandes ( $\langle r_A \rangle > 1,17 \text{ \AA}$ )

Os compostos  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  e  $Nd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ <sup>67</sup> não mostram ferromagnetismo para qualquer temperatura,<sup>66</sup> mas quando é aplicado um campo magnético este força um alinhamento de seus spins, o que conduz a um estado metálico pelo mecanismo de dupla troca.<sup>68</sup> O estado *CO* de  $Nd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  é eliminado sob aplicação de campos magnéticos maiores que 6 T.<sup>67</sup>

A eliminação do estado *CO* em  $Pr_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  acontece a campos menores e é acompanhado pela aparição do estado *FMM* e de uma transição estrutural.<sup>66</sup> A estabilidade do estado *CO* está relacionada também ao ordenamento *AFM* dos momentos de *Mn*.

No composto  $La_{0,35}Ca_{0,65}MnO_3$  o ordenamento de carga é observado a 260 K, acompanhado de um incremento na velocidade do som, anomalias na capacidade calorífica e na energia de ativação de condução.<sup>69</sup> O estado *CO* ocorre no regime paramagnético e  $T_N$  é encontrado a uma temperatura de ~160 K.  $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  mostra transições ferromagnética e antiferromagnética (*CO*) a 225 e 170 K, respectivamente.<sup>70</sup> Entre  $T_C$  e  $T_N$  variações incomuns nos padrões de difração de raios *X* são observadas, dando a entender possíveis ocorrências de uma distribuição contínua de parâmetros de rede ou de um número discreto de fases; a distorção de Jahn - Teller é bastante notável nesta região de temperatura.

Campos magnéticos não têm efeito sobre os estados *CO* isolantes em manganitas onde o raio médio do sítio dos cátions *A*,  $\langle r_A \rangle$ , é pequeno. Por exemplo, a fase  $Y_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  ( $\langle r_A \rangle = 1,13 \text{ \AA}$ ) fica como *CO* isolante quando são aplicados altos campos magnéticos;<sup>71</sup> além disso, observa-se que todas as composições  $TR_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  com  $\langle r_A \rangle < 1,17 \text{ \AA}$  mostram este mesmo comportamento. O composto  $Nd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  ( $\langle r_A \rangle = 1,17 \text{ \AA}$ ), que tem um estado *CO*, se transforma em um estado metálico quando se aplica um campo magnético de 6 T. As manganitas com valores de  $\langle r_A \rangle \leq 1,17 \text{ \AA}$  que apresentem um estado *CO* forte, são claramente dominadas pelo efeito cooperativo *J - T* e distorções relacionadas à rede. Por exemplo, o índice de distorção da rede aumenta quando  $\langle r_A \rangle$  decresce, alcançando um valor de 1,8 % para o composto  $Y_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  ( $\langle r_A \rangle = 1,13 \text{ \AA}$ ).

### 1.2.9.- Efeitos de fronteira de grão

Diversos estudos mostraram a existência de duas contribuições para a *MR* em cerâmicas manganitas policristalinas. Uma relacionada à propriedade intrínseca, que depende do ordenamento dos spins no interior do grão, e a outra extrínseca relacionada ao tamanho do grão e defeitos associados às fronteiras de grão.

Estas contribuições estão baseadas na marcante diferença de comportamento de *MR* apresentada entre amostras manganitas monocristalinas e policristalinas que mostram o efeito de magnetoresistência colossal. A curva *MR* versus temperatura em amostras monocristalinas é caracterizada pela presença de um máximo ao redor da temperatura de transição ferromagnética-paramagnética ou temperatura de transição metal-semicondutor,<sup>11, 72, 73</sup> enquanto a amostra policristalina apresenta uma componente *MR* adicional abaixo da temperatura de transição. Esta componente *MR* é mais notável a baixos campos e a baixas temperaturas.<sup>11, 77</sup>

A *MR* em monocristais é devida à supressão das flutuações dos spins, não sendo observada uma influência significativa das paredes dos domínios magnéticos. A grande *MR* a baixo campo em policristais é devida ao tunelamento dos elétrons com spins polarizados entre os grãos, devido ao alinhamento dos domínios magnéticos nas fronteiras dos grãos, a qual suprime a desordem magnética na superfície do grão, facilitando a transferência dos portadores entre os grãos.<sup>11</sup>

Outros fatores que influenciam na temperatura de transição metal - semicondutor ou *T<sub>c</sub>* nas amostras policristalinas são os efeitos relacionados ao tamanho de grão, as interfaces entre os grãos<sup>20</sup> e a conectividade entre grãos. A propriedade de *CMR* e a temperatura de pico correspondente das manganitas podem ser controladas mudando o tamanho dos grãos, tanto em filmes finos como em volume.<sup>11, 74, 75, 76</sup>

Hwang et al.<sup>11</sup> prepararam monocristais e policristais de composição  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ , com o objetivo de comparar o comportamento das propriedades elétricas e magnéticas entre a cerâmica monocristalina e a cerâmica policristalina com diferentes tamanhos de grãos. A Fig. 1.10.a apresenta as curvas de resistividade versus temperatura para estas amostras, onde se observa uma queda abrupta de resistividade a 365 K para todas

as amostras, e também se pode notar que estas apresentam a mesma  $T_C$  (Fig. 1.10.b). As amostras policristalinas apresentam maior resistividade que a amostra monocristalina em todo o intervalo de temperatura, assim como as amostras com grãos de menores tamanhos apresentam maior resistividade.

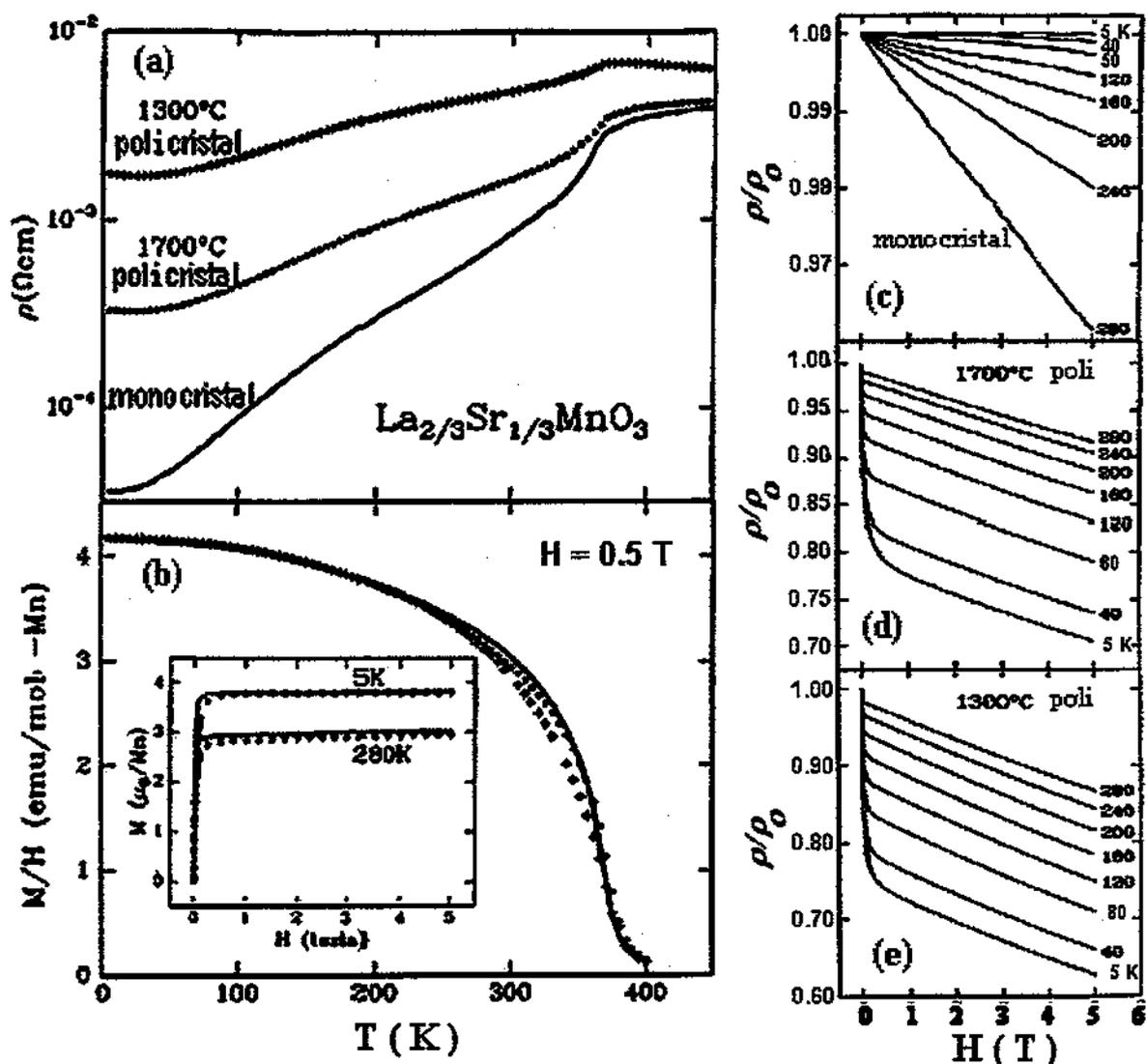


Figura 1.10.- a) Curva de resistividade versus temperatura de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  para um monocristal e dois policristais de temperaturas com sinterização final de  $1300^\circ\text{C}$  e  $1700^\circ\text{C}$ . b) Curva de magnetização normalizada com campo aplicado versus temperatura dessas três amostras. Curvas de resistividade normalizada com a resistividade a campo zero para, c) monocristal, d) policristal ( $1300^\circ\text{C}$ ) e e) policristal ( $1700^\circ\text{C}$ ).<sup>11</sup>

Nas Figs. 1.10.c – 1.10.e são apresentadas as curvas de resistividade versus campo. Aqui observamos para a amostra monocristalina que a resistividade não varia sob campo aplicado quando as medidas são feitas a 5 K, conseqüentemente a *MR* é desprezível, mas para maiores temperaturas, observamos que a dependência é linear (Fig. 1.10.c). Para as amostras policristalinas observamos que uma queda abrupta da resistividade acontece a baixo campo, sendo este efeito mais notório a baixas temperaturas; a altos campos a queda em resistividade é uniforme para todas as temperaturas (Fig. 1.10.d e 1.10.e).

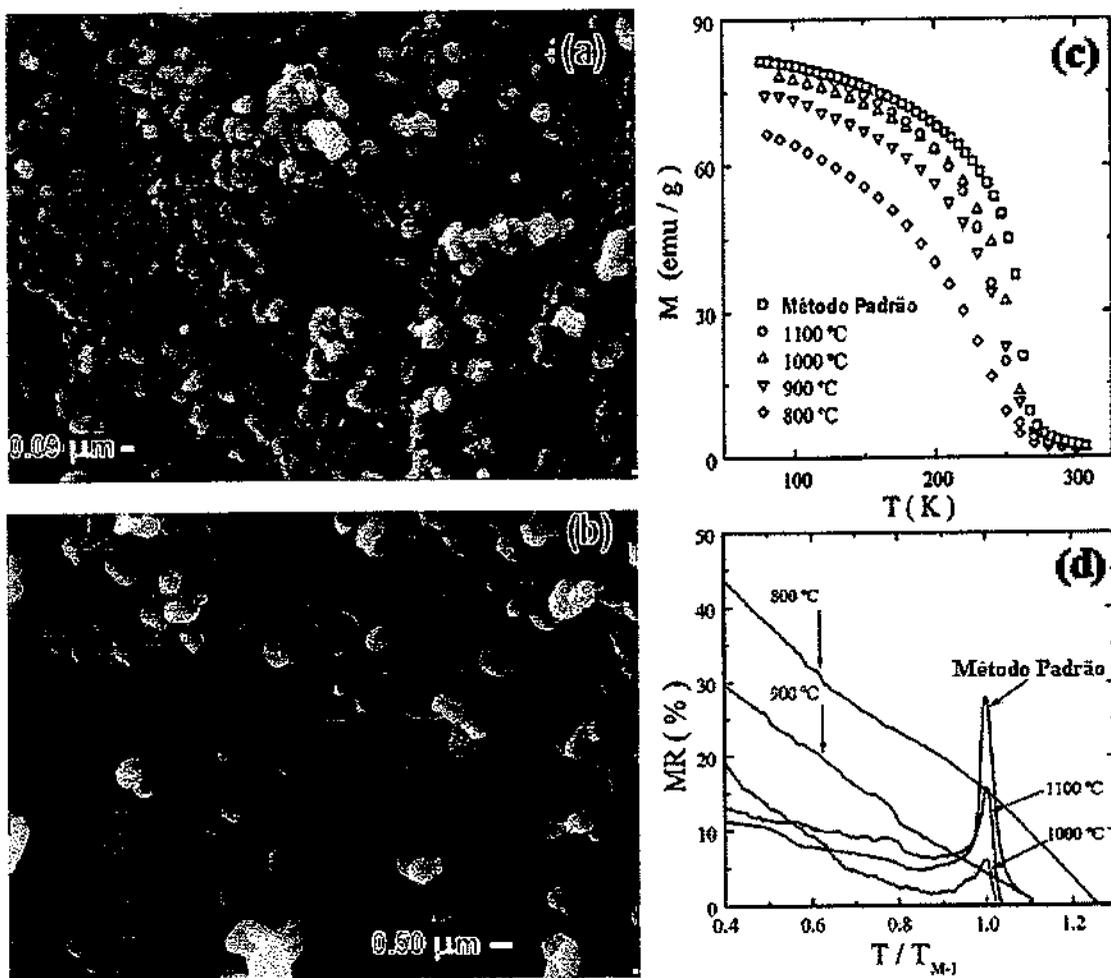
Hueso et. al.<sup>77</sup> estudaram o composto policristalino  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$  e mostraram como a *CMR* pode ser controlada mudando os tamanhos dos grãos. A Tabela I.II abaixo mostra a variação de tamanho de grão como função do tempo e temperatura de tratamento. As Figs. 1.11.a e 1.11.b mostram as fotomicrografias dos tamanhos de grãos obtidos para diferentes temperaturas de sinterização.

**Tabela I. II.-** Dependência do tamanho da partícula com a temperatura de tratamento.<sup>77</sup>

Método	Temp. sint. (°C)	Tempo sint. (h)	Tamanho ( $\mu m$ )
Sol-gel	800	6	0.095 $\pm$ 14
Sol-gel	900	6	0.150 $\pm$ 21
Sol-gel	1000	6	0.250 $\pm$ 38
Sol-gel	1100	6	0,500 $\pm$ 0,1
Cerâmico	1300	< 100	~ 20

Na Fig. 1.11.c, a mudança de magnetização próximo à transição de fase indica uma boa homogeneidade magnética em todos os casos, mas observaram um aumento da magnetização à medida que o tamanho do grão incrementa. Além disso, observaram que o pico característico da *CMR* posiciona-se ao redor da temperatura de  $T_{MS}$ , e que esta decresce à medida que o tamanho do grão decresce (Fig. 1.11.d), até desaparecer completamente. Abaixo desta temperatura de transição um aumento uniforme de *MR* devido ao efeito de grão é observado para todas as amostras (Fig. 1.11.d). Este incremento de *MR* é maior à medida que o tamanho de grão diminui. Então, é evidente que uma redução na temperatura de sinterização tem como conseqüência a diminuição do tamanho

do grão, o que provoca a destruição progressiva da magnetoresistência colossal intrínseca. O aumento da *MR* intrínseca poderia estar relacionado com uma transição de um único domínio (grãos muito pequenos) para um regime multidomínio (grãos muito grandes), o que produz um aumento das paredes de domínio à medida que o grão cresce. Estas paredes atuam como centros dispersores dos portadores.



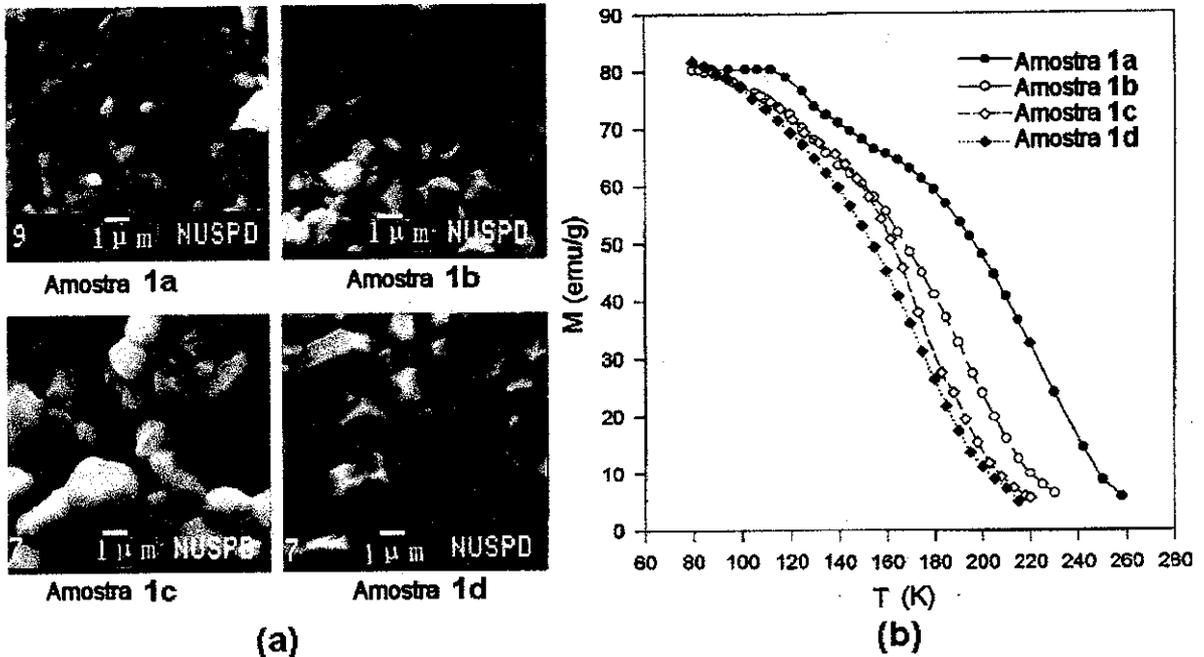
**Figura 1.11.-** Fotografias das partículas de  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  com diferentes tamanhos: (a) amostra sinterizada a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  com tamanho de grão próximo a  $95\text{ nm}$ , e (b) amostra sinterizada a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  com tamanho de grão próximo a  $500\text{ nm}$ . (c) Curvas de magnetização versus temperatura correspondentes a grãos de diferentes tamanhos, e (d) curva de *MR* versus temperatura normalizada com  $T_{MS}$  para grãos de diferentes tamanhos.<sup>77</sup>

Quando um campo magnético é aplicado, a dispersão dos portadores diminui, conduzindo a uma diminuição na resistividade e conseqüentemente aparece a *CMR*. Então,

a ausência das paredes dos domínios poderia estar relacionada com a desapareção do mecanismo que causa a *CMR*. Esta diminuição do tamanho de grão incrementaria as fronteiras dos grãos, o que vai promover um aumento na magnetoresistência por tunelamento que inibe a *MR* intrínseca, então a magnetoresistência extrínseca começa a prevalecer, tornando a magnetoresistência intrínseca desprezível.

Estudos sobre os efeitos da distorção da fronteira de grão nas propriedades elétricas e temperatura de transição ferromagnética foram pesquisados por Yonglai Fu<sup>12</sup> em compostos de  $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ . Ele observou que o alongamento da fronteira dos grãos induz grandes efeitos no interior do grão, e grãos de tamanho menor também induzem grandes efeitos devido ao incremento de fronteira de grão. O possível mecanismo deste efeito é explicado como um efeito da deformação do grão induzido pela distorção da fronteira dos grãos. A deformação do grão deveria aumentar a interação ferromagnética de *DT*.

Quando os grãos pequenos (ao redor de  $60\text{ nm}$ ) começam a crescer, forma-se entre eles um pescoço, observando-se neste processo uma forte distorção nas fronteiras dos grãos que afeta o seu interior. A Fig. 1.12.a apresenta 4 microfotografias correspondentes a amostras tratadas a diferentes temperaturas e tempos de sinterização. Aqui se observa que, à medida que o grão cresce, os pescoços entre os grãos começam a diminuir, juntamente com a diminuição das fronteiras dos grãos. Portanto, o efeito da fronteira de grão começa a diminuir desde a amostra 1a até a amostra 4a devido ao decréscimo da distorção da fronteira dos grãos e ao decrescimento das fronteiras dos grãos. Nas Figs. 1.12.b e 1.13.a observamos para todas as amostras as medidas de resistividade e magnetização como função da temperatura. Pode-se observar na Fig. 1.13.a que a temperatura  $T_{MS}$  desloca-se para temperaturas inferiores à medida que os efeitos de grão diminuem, desde  $223\text{ K}$  (amostra 1a) até  $161\text{ K}$  (amostra 1d).  $T_C$  também decresce desde  $255\text{ K}$  (amostra 1a) para  $210\text{ K}$  (amostra 1d) (ver Fig. 1.12.b). Esta correlação entre  $T_C$  e  $T_{MS}$  explica que a mudança na resistividade é produzida no interior dos grãos e não devido às fronteiras dos grãos, portanto esta distorção da fronteira de grão afeta o interior dos grãos.



**Figura 1.12.-** a) Fotografias do microscópio de varredura para amostras tratadas a diferentes temperatura (amostras 1a, 1b, 1c e 1d). b): Curvas de magnetização versus temperatura das amostras 1a, 1b, 1c e 1d.<sup>12</sup>

A Fig. 1.13.b mostra a resistividade (lado esquerdo) e magnetização (lado direito) como função da temperatura para amostras tratadas (amostras 2a e 2b) a partir de grãos iniciais relativamente grandes (ao redor de  $1 \mu m$ ). Quando estas amostras são tratadas a temperaturas maiores que a temperatura de sinterização, não é observada alguma distorção significativa na fronteira dos grãos em comparação ao grupo de amostras mencionadas anteriormente (1a - 1d). Na Fig. 1.13.b pode-se observar uma diminuição grande nos valores de resistividade e um deslocamento de  $T_{MS}$  para temperaturas superiores quando o tamanho do grão aumenta (tamanho do grão da amostra 2b é maior que a amostra 2a).  $T_C$  não varia para este grupo de amostras, mostrando homogeneidade magnética.

Estes resultados contraditórios são basicamente devido à grande diferença nas fronteiras dos grãos entre os dois grupos de amostras. A deformação induzida sobre o grão pela distorção da fronteira de grão, deveria produzir uma distorção da estrutura da rede no interior dos grãos. De acordo com o modelo  $DT$ , a integral de transferência para a condução elétrica entre átomos vizinhos de  $Mn$  é dada aproximadamente por  $t_{eff} = t_o \cdot \cos(\theta/2)$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre os spins vizinhos dos átomos de manganês. A deformação induzida pela

distorção da fronteira de grão pode mudar o ângulo  $Mn - O - Mn$  e melhorar a dupla troca ferromagnética, conseqüentemente aumentando a  $T_C$  e  $T_{MS}$ . Portanto, a  $T_C$  e  $T_{MS}$  das amostras 1a - 1d estão em concordância com o mencionado anteriormente.

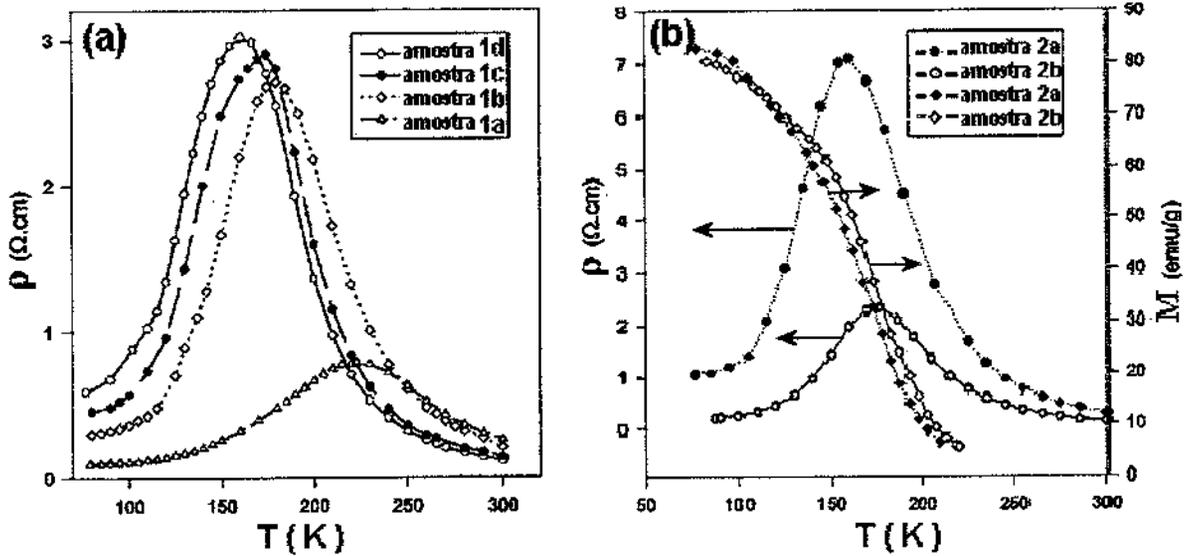


Figura 1.13.- a) Curvas de resistividade versus temperatura das amostras tratadas a partir de grãos iniciais pequenos 1a, 1b, 1c e 1d e (b) Curvas de resistividade (esquerda) e magnetização (direita) versus temperatura das amostras tratadas a partir de grãos iniciais maiores 2a, 2b.<sup>12</sup>

Pradhan et al.<sup>23</sup> estudaram o composto policristalino parcialmente fundido de  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ . Eles observaram que a magnetização e a resistência decrescem quando a temperatura de sinterização é incrementada. A temperatura de transição metal-semicondutor aumenta na amostra parcialmente fundida. Um estudo por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Fig. 1.14.b, mostra uma excelente conectividade entre os grãos, provocando um aumento na condutividade devido a um aumento de novos canais de condução e à diminuição drástica da fronteira de grão. As amostras estudadas foram sinterizadas e tratadas a altas temperaturas entre  $1450^\circ\text{C}$  e  $1620^\circ\text{C}$ . Aqui é observada uma marcante diferença na conectividade entre os grãos das amostras sinterizadas a  $1550^\circ\text{C}$  (amostra B) e  $1620^\circ\text{C}$  (amostra C). A Fig. 1.14.a mostra a curva de magnetização versus temperatura, observando uma mesma  $T_C$  de  $260\text{ K}$  para todas as amostras tratadas, e uma diminuição nos valores de magnetização quando o tempo de sinterização aumenta. O comportamento da resistividade para as amostras A (tratada a  $1505^\circ\text{C}$ ) e B, são muito

similares sob campos de  $0 T$  e  $1 T$ , pois ambas apresentam dois picos a  $0 T$  (Fig. 1.15.a). O pico maior corresponde a  $T_{MS}$  ( $205 K$ ) e o pico menor ( $255 K$ ) coincide com a temperatura de transição de fase magnética. Da figura inserida para as amostras  $A$  e  $B$ , pode-se observar que a  $MR$  é muito pequena a  $295 K$  sob campo de  $7 T$ , curvas  $a$  e  $c$ , respectivamente.

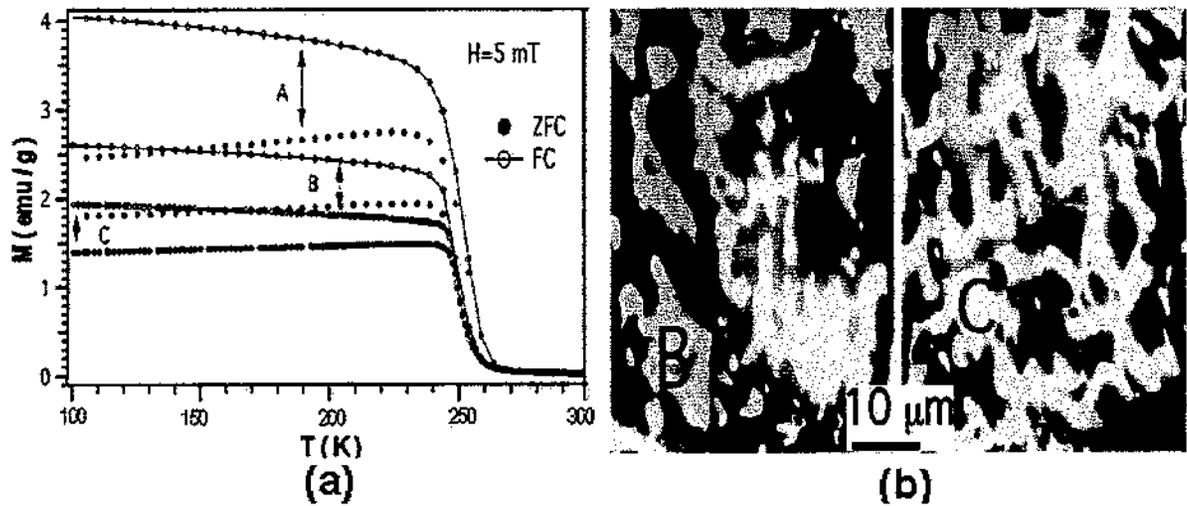


Figura 1.14.- a) Curvas de magnetização das amostras A, B e C. c) fotografia do microscópio eletrônico de varredura das amostras B e C.<sup>23</sup>

Na Fig. 1.15 se observa uma marcante diferença no comportamento da resistividade da amostra  $C$  com relação às amostras  $A$  e  $B$ , observando-se um aumento de  $T_{MS}$  para  $255 K$  e a presença de outro pico menor a  $230 K$ . Estes picos são suprimidos e achatados sob campos magnéticos maiores que  $5 T$ , devido ao alinhamento dos spins de  $Mn$ . Na figura inserida da Fig. 1.15.b, ao contrário das amostras  $A$  e  $B$ , uma grande  $MR$  é observada a  $300 K$ . A compacidade e a boa conectividade entre os grãos como consequência da fundição parcial, de fato abrem muitos novos canais de condução, o que é consistente com a diminuição drástica da resistividade com respeito às amostras  $A$  e  $B$ .

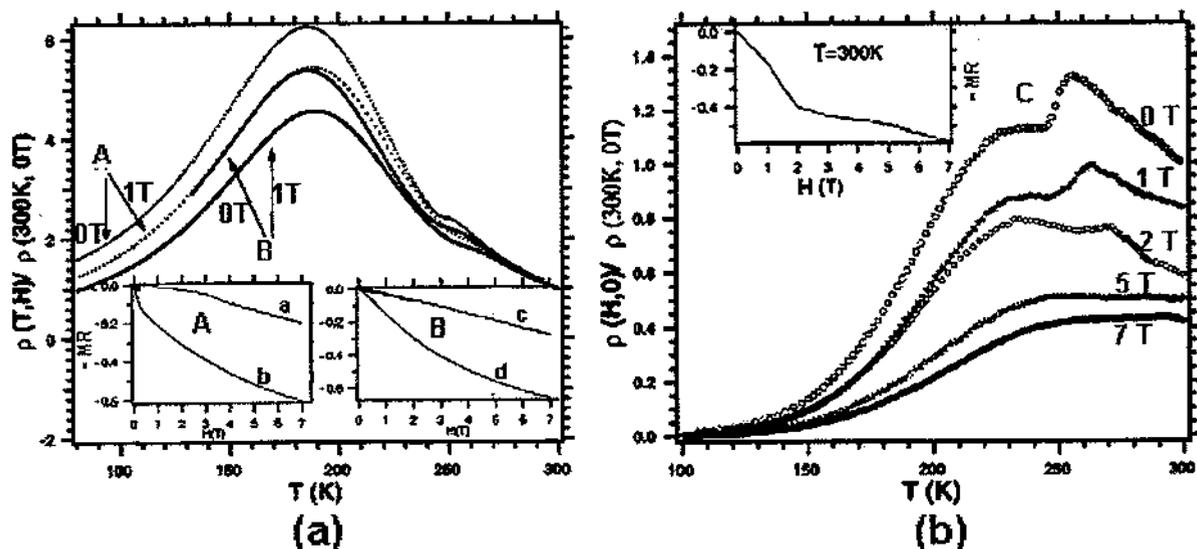


Figura 1. 15.- a) Curvas de resistividade normalizada versus temperatura das amostras A e B. A figura inserida mostra a *MR* da amostra B, a : 295 K e b: 158 K, e para a amostra A, c: 295 K e d: 83 K, b): Curvas de resistividade normalizada versus temperatura da amostra C. A curva inserida apresenta a *MR* versus campo da amostra C a 300 K.<sup>23</sup>

Balcells et al.<sup>16</sup> estudaram as propriedades magnéticas e de transporte do composto  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  como função do tamanho de grão. Esta contribuição corresponde a magnetoresistência a campos baixos (*LFMR*), e aqui são consideradas duas contribuições:

- o tunelamento<sup>32</sup> entre grãos adjacentes, processo que se dá através das interfaces ou por grãos separados por uma barreira de energia que contém um termo magnético relacionado à desorientação dos spins de cada lado da barreira; e
- o mecanismo de dispersão dependente do spin nas interfaces.

Uma observação da curva da resistividade como função do campo aplicado (Fig. 1.16.c) revela que depois da queda inicial da resistividade para campos de até 0,5 T a 10 K, há também uma substancial magnetoresistência a altos campos.<sup>11, 39, 78</sup> Nesta região de altos campos, apesar da magnetização da amostra estar quase saturada, ainda se observa uma considerável mudança na resistividade. Esta magnetoresistência a altos campos não poderia estar relacionada à resposta de toda a amostra (fase ferromagnética), já que esta não é observada em monocristais e deste modo esta deveria refletir a resposta da interface. Outros autores<sup>79, 80</sup> têm sugerido que a *MR* a altos campos pode ser uma característica principal de uma camada superficial não ferromagnética.

A Fig. 1.16.a mostra a dependência da resistividade com a temperatura, para as amostras  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  com grãos de diferentes tamanhos. Aqui se pode observar que as amostras de grãos maiores têm comportamento metálico no intervalo de temperatura abaixo de  $T_C$ . Quando o tamanho do grão diminui a resistividade começa a aumentar e o comportamento é tipo semicondutor. Também se observa que para um intervalo de tamanho de grão a amostra apresenta comportamento metálico e semicondutor

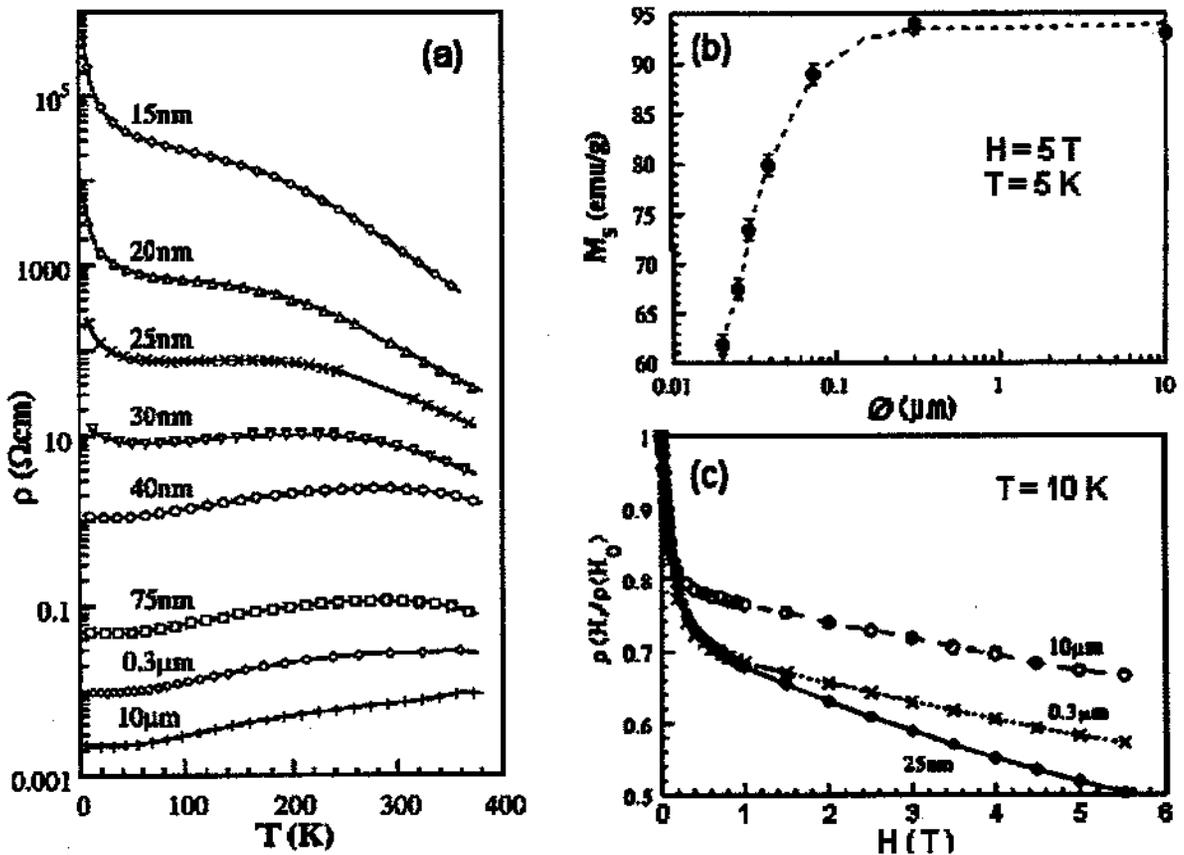


Figura 1.16.- a) Curvas de resistividade versus temperatura de amostras com diferentes tamanhos. b) Magnetização de saturação a 5 K sob campo de 5 T para amostras com diferentes tamanhos. c) Curvas de resistividade normalizada versus campos de algumas amostras de diferentes tamanhos a 10 K.<sup>16</sup>

Na Fig. 1.16.b são apresentadas curvas de  $M_s$  como função do tamanho de grão a 5 K sob campo de 5 T. Um decréscimo significativo de  $M_s$  é observado quando o tamanho de grão diminui (todas as amostras apresentam similares  $T_c$ ), e estes resultados podem ser

explicados como a existência nos grãos de camadas superficiais de spins altamente desordenadas. Na curva de resistividade normalizada com a resistividade a campo zero ( $\rho_{(H)} / \rho_{(H_0)}$ ) como função de campo a 10 K, observa-se uma rápida queda na resistividade ao redor de 20 - 30 % sob baixos campos, seguida por uma diminuição quase linear de  $\rho_{(H)} / \rho_{(H_0)}$ .

# CAPÍTULO 2.-

## SÍNTESE DAS MANGANITAS

### 2.1.- INTRODUÇÃO

Neste capítulo descreveremos a técnica utilizada no preparo das amostras cerâmicas. As composições estequiométricas das amostras preparadas foram escolhidas seguindo os critérios mencionados no capítulo anterior, isto é, tomando como referência aspectos estruturais como a desordem no sítio  $A$  e o tamanho médio do cátion no sítio  $A$ .

Os cálculos de  $\langle r_A \rangle$  e de  $\sigma_{(A)}^2$  foram feitos utilizando em geral os valores dos raios iônicos de número de coordenação nove,<sup>81</sup> como sugerido pela literatura. Estes raios iônicos dos elementos envolvidos em nossas amostras com seus números atômicos respectivos, são mostrados na Tabela II.I.

**Tabela II. I.-** Raio iônico<sup>81</sup> de alguns elementos envolvidos na formação da estrutura perovskita.

Nº atômico	Elemento	r. iônico (Å)
8	O <sup>2- **</sup>	1,40
25	Mn <sup>3+ **</sup>	0,58
25	Mn <sup>4+ **</sup>	0,53
20	Ca <sup>2+</sup>	1,18
38	Sr <sup>2+</sup>	1,31
39	Y <sup>3+</sup>	1,075
56	Ba <sup>2+</sup>	1,47
57	La <sup>3+</sup>	1,216
59	Pr <sup>3+</sup>	1,179

60	Nd	1,163
64	Gd <sup>3+</sup>	1,107
65	Tb <sup>3+</sup>	1,095
67	Ho <sup>3+</sup>	1,072
68	Er <sup>3+</sup>	1,062

\*\* N° de coordenação = 6

## 2.2.- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas seguindo a técnica convencional para materiais cerâmicos, ou seja, foram sinterizadas misturando proporções estequiométricas a partir dos óxidos e carbonatos dos elementos envolvidos (Tabela II.II).

**Tabela II. II.-** Óxidos e Carbonatos utilizados no preparo das amostras.

Composto	Pureza	Fabricante
MnO <sub>2</sub>	99,99%	Johnson Matthey
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99%	Johnson Matthey
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99%	Johnson Matthey
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99%	Aldrich
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99%	Aldrich
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99%	Aldrich
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99%	Aldrich
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99%	Johnson Matthey
CaCO <sub>3</sub>	99,99%	Johnson Matthey
SrCO <sub>3</sub>	99,99%	Johnson Matthey

Antes de fazer o processo de mistura os óxidos são calcinados a uma temperatura de ~1000 °C em atmosfera de ar por 12 horas. Observamos que o óxido MnO<sub>2</sub> muda de cor, de preto para marrom, depois da calcinação, o que indica a mudança de estado de oxidação. Utilizando o equipamento de termogravimetria, determinamos que o óxido MnO<sub>2</sub> tinha

mudado para  $Mn_3O_4$ , o que foi corroborado pelo padrão de difração de raios-X. Desta maneira no cálculo estequiométrico foi considerada a composição  $Mn_3O_4$ . Os cadinhos utilizados na calcinação foram de platina ou alumina. As amostras sinterizadas foram preparadas em cadinhos de platina para evitar qualquer tipo de contaminação, devido às temperaturas altas de sinterização das amostras.

Levando em consideração a bibliografia e os critérios mencionados no capítulo I, foram preparados dois conjuntos de amostras:

1.- Tomando como variável experimental  $\sigma_{(A)}^2$ , preparamos três séries de compostos manganitas  $(TR_1, TR_2)_{1-x}^{+3}(M_1, M_2)_{1-x}^{+2}BO_3$  ( $TR_1, TR_2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y$ ;  $M_1, M_2 = Ca, Sr$ ), onde  $B$  é uma mistura dos íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  que depende substancialmente de  $x$ . Estas séries de amostras foram preparadas com diferentes valores de  $\sigma_{(A)}^2$ :  $0,00149 \text{ \AA}^2$ ,  $0,0072 \text{ \AA}^2$  e  $0,0128 \text{ \AA}^2$ , respectivamente. Cada série está composta por quatro amostras com  $\langle r_A \rangle$  variando entre  $1,2245 \text{ \AA}$  e  $1,2337 \text{ \AA}$ . Também tivemos muito cuidado para que os  $\langle r_A \rangle$  das amostras de cada série sejam iguais ou muito próximos dos  $\langle r_A \rangle$  das outras séries. Para facilitar a descrição das características destas séries de amostras, estas foram renomeadas, de tal forma como são mostradas na Tabela II.III. O objetivo da preparação destas amostras foi estudar como a disparidade ou desordem no sítio  $A$  influencia nas propriedades elétrica e magnética, conseqüentemente na  $MR$ . A estequiometria destes compostos foi calculada utilizando um programa desenvolvido neste trabalho, o qual calcula todas as possíveis combinações dos elementos envolvidos ( $TR_1, TR_2, M_1$  e  $M_2$ ) com o objetivo de obter as composições das amostras com os parâmetros  $\sigma_{(A)}^2$  e  $\langle r_A \rangle$  desejados.

**Tabela II. III.-** Séries de compostos  $(TR_1, TR_2)_{1-x}^{+3}(M_1, M_2)_{1-x}^{+2}MnO_3$  ( $TR_1, TR_2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y$ ;  $M_1, M_2 = Ca, Sr$ ).

Amostra	Composição	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\langle r_A \rangle$ ( $\text{\AA}$ )
A01	$La_{0,77}Gd_{0,02}Ca_{0,07}Sr_{0,14}MnO_3$	0,00149	1,2245
A02	$La_{0,80}Er_{0,01}Ca_{0,04}Sr_{0,15}MnO_3$	0,00149	1,2271
A04	$La_{0,77}Nd_{0,03}Ca_{0,02}Sr_{0,18}MnO_3$	0,00149	1,2306

A05	$\text{La}_{0,77}\text{Pr}_{0,02}\text{Ca}_{0,01}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	0,00149	1,2337
A11	$\text{La}_{0,12}\text{Y}_{0,15}\text{Ca}_{0,28}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$	0,00720	1,2271
A12	$\text{La}_{0,14}\text{Y}_{0,15}\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,46}\text{MnO}_3$	0,00720	1,2291
A13	$\text{La}_{0,08}\text{Y}_{0,14}\text{Ca}_{0,30}\text{Sr}_{0,48}\text{MnO}_3$	0,00720	1,2306
A14	$\text{La}_{0,02}\text{Y}_{0,13}\text{Ca}_{0,35}\text{Sr}_{0,50}\text{MnO}_3$	0,00720	1,2337
A21	$\text{Er}_{0,28}\text{Gd}_{0,06}\text{Ca}_{0,03}\text{Sr}_{0,63}\text{MnO}_3$	0,01280	1,2245
A22	$\text{Er}_{0,18}\text{Y}_{0,15}\text{Ca}_{0,03}\text{Sr}_{0,64}\text{MnO}_3$	0,01280	1,2262
A23	$\text{La}_{0,05}\text{Er}_{0,31}\text{Ca}_{0,01}\text{Sr}_{0,63}\text{MnO}_3$	0,01280	1,2271
A24	$\text{La}_{0,01}\text{Er}_{0,30}\text{Ca}_{0,02}\text{Sr}_{0,67}\text{MnO}_3$	0,01280	1,2321

2.- Preparamos quatro séries de amostras manganitas  $\text{La}_{0,67-x}\text{TR}_x\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  ( $\text{TR} = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Gd}$  e  $\text{Y}$ ;  $x = 0,10 - 0,19$ ), mantendo constante a concentração  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ . Cada série corresponde a um elemento  $\text{TR}$ , onde  $\text{TR}$  é variado desde 0 até 0,19. Seguindo o mesmo critério que as amostras do primeiro grupo, estas amostras foram também renomeadas e são mostradas na Tabela II.IV. O objetivo do preparo destas amostras foi observar o comportamento das propriedades elétricas, magnéticas e de magnetoresistência quando  $\langle r_A \rangle$  varia mantendo-se a taxa  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  constante. O  $\langle r_A \rangle$  é variado gradualmente substituindo pequenas quantidades de  $\text{La}$  por  $\text{TR}$ . A escolha do elemento ítrio foi feita para observar a influência do tipo de elemento, devido a que este tem o raio iônico muito próximo ao dos elementos de terras raras ( $\text{Er}, \text{Ho}$  e  $\text{Gd}$ ), envolvidos em nossas amostras.

**Tabela II. IV.-** Séries de compostos  $\text{La}_{0,67-x}\text{TR}_x\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  ( $\text{TR} = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Y}$ ;  $x = 0,0 - 0,19$ ).

Amostra	Composição	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\langle r_A \rangle$ ( $\text{\AA}$ )
A32	$\text{La}_{0,57}\text{Er}_{0,10}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0050	1,2316
A33	$\text{La}_{0,54}\text{Er}_{0,13}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0059	1,227
A34	$\text{La}_{0,51}\text{Er}_{0,16}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0067	1,2224
A35	$\text{La}_{0,48}\text{Er}_{0,19}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0074	1,2178
A42	$\text{La}_{0,57}\text{Ho}_{0,10}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0047	1,2326

A43	$\text{La}_{0,54}\text{Ho}_{0,13}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0055	1,2283
A44	$\text{La}_{0,51}\text{Ho}_{0,16}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0062	1,2240
A45	$\text{La}_{0,48}\text{Ho}_{0,19}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0068	1,2197
A52	$\text{La}_{0,57}\text{Y}_{0,10}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0046	1,2329
A53	$\text{La}_{0,54}\text{Y}_{0,13}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0053	1,2287
A54	$\text{La}_{0,51}\text{Y}_{0,16}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0060	1,2245
A55	$\text{La}_{0,48}\text{Y}_{0,19}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0066	1,2202
A62	$\text{La}_{0,57}\text{Gd}_{0,10}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0037	1,2361
A63	$\text{La}_{0,54}\text{Gd}_{0,13}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0042	1,2329
A64	$\text{La}_{0,51}\text{Gd}_{0,16}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0046	1,2296
A65	$\text{La}_{0,48}\text{Gd}_{0,19}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0051	1,2263
A71	$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	0,0020	1,2470

As amostras foram preparadas como segue:

1.- Cálculo estequiométrico a partir dos óxidos dos elementos envolvidos para se obter os compostos desejados.

2.- Após se encontrar os coeficientes estequiométricos pesa-se os óxidos em uma balança eletrônica de marca LIBROR (1 mg - 280 g), objetivando o total de 6 a 8 gramas para cada amostra.

3.- O processo de mistura se faz primeiro manualmente e em seguida coloca-se no forno a 900 °C para decompor a amostra por um tempo de 6 horas.

4.- Em seguida esta mistura é colocada num moinho de bolas por um tempo de 2 horas. A amostra é dividida em 4 porções aproximadamente iguais e cada porção se coloca dentro de uma matriz para ser prensada e assim formar pequenas pastilhas; a prensa utilizada é uma prensa hidráulica uniaxial e a força utilizada foi de aproximadamente de 5 TN-F.

5.- As pastilhas são colocadas em um cadinho de platina e tratadas termicamente em um forno elétrico HARPER a ~900 °C que se encontra inicialmente a uma temperatura de ~600 °C, em um processo de homogeneização por um tempo de 24 h.

6.- Se repete o procedimento 4 e 5 (3 horas em vez de 2 horas), mas o tratamento térmico se faz a uma temperatura de  $\sim 1300$  °C por um tempo de 24 h.

7.- Se repete o procedimento 6, mas desta vez só uma pastilha é feita com toda a amostra, a temperatura é aumentada desde a temperatura ambiente até atingir a temperatura de 1400 °C, e esta temperatura é mantida por um tempo de 36 h. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 100 °C/h. O resfriamento foi até atingir 700 °C, e a seguir a amostra é tirada do forno para a temperatura ambiente.

Todos os tratamentos foram feitos em atmosfera de ar e sob as mesmas condições. Estas amostras são consideradas como amostras primárias e são identificadas tal como são mostradas nas Tabelas II.III e II.IV.

A partir destas amostras primárias fizemos vários tratamentos térmicos e em atmosferas diferentes com o objetivo de estudar o comportamento das propriedades magnéticas e elétricas. Então, dividimos estas amostras em várias partes e realizamos, para cada grupo, os seguintes tratamentos:

- a) Tratamento térmico das amostras em volume a 1400 °C e 1500 °C em atmosfera de ar e em um forno elétrico.
- b) Tratamento térmico das amostras em pó a 800 °C em atmosfera de ar e em um forno elétrico.
- c) Tratamento térmico das amostras em pó a  $\sim 900$  °C em vácuo de  $10^6$  Torr, utilizando uma câmara evaporadora de marca Balzers. Para isto utilizamos um cadinho de alumina que foi enrolado com fio de tungstênio. O controle de temperatura foi feito por um pirômetro, cuja confiabilidade está entre  $\pm 50$  °C.
- d) Tratamento térmico das amostras em pó a  $\sim 800$  °C em atmosfera de oxigênio a 2 atm, utilizando o forno de RF e um cadinho de platina. O controle de temperatura foi feito como no caso anterior.

Os tempos dos tratamentos serão mencionados posteriormente no capítulo seguinte.

# **CAPÍTULO 3.-**

## **TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **3.1.- INTRODUÇÃO**

Neste capítulo descreveremos as técnicas de caracterização e a descrição dos equipamentos utilizados.

Nosso estudo envolve medidas realizadas em amostras na forma de pó e volume. As amostras em pó foram obtidas utilizando um moinho de bolas, onde o cadinho e as bolas são de ágata. As amostras em volume foram em forma de paralelepípedos e lâminas, obtidas fazendo um embutimento a frio em resina e posteriormente cortadas com disco de diamante a baixa velocidade e refrigeradas por fluxo contínuo de óleo.

Todos os processos de medição para cada amostra foram feitos sob as mesmas condições.

### **3.2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

#### **3.2.1- Raios X**

Uma parte dos difratogramas de raios-X das amostras preparadas, foi feita em um equipamento PHILIPS modelo PW 1830, utilizando radiação Cu-K $\alpha$ ; a intensidade foi de 45 KV e 35 mA. A outra parte foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X e no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X, com equipamentos das mesmas

características. O tipo de informação que obtemos com a difração de raios X é principalmente de identificar a formação da estrutura perovskita, além de observar se outras fases foram formadas nas amostras. A identificação da formação da fase perovskita foi feita comparando estes difratogramas com os observados na literatura.

### **3.2.2.- Metalografia óptica**

Os tipos de informação que se pode obter com as análises de metalografia óptica acerca da estrutura das amostras são: uniformidade, porosidade, tamanho de grão, quantidade de fases e morfologia.

Para as análises da estrutura por metalografia, as amostras foram cortadas com uma serra diamantada em forma laminar de comprimento e espessura igual a *1,0 mm* e *0,5 mm* aproximadamente, sendo a seguir embutidas em resina acrílica.

A amostra embutida é lixada desde uma grana de *200 mesh* até *1200 mesh* e finalmente polida em pano de linho até *1 μm*; estes polimentos eram acompanhados com a observação em um microscópio com a finalidade de que cada vez que trocávamos de lixa o polimento tinha que ser feito corretamente, isto é, cobrindo os riscos anteriores.

Para esta análise metalográfica foi utilizado um microscópio óptico de marca Carl Zeiss Jena, modelo Neophot 32, com recurso de luz polarizada. Este equipamento opera com um aumento de até 2000 vezes e tem uma câmara fotográfica como parte integrante.

### **3.2.3.- Magnetização**

As medições de magnetização DC foram feitas com um magnetômetro SQUID marca QUANTUM DESIGN, modelo MPMS-XL (MULTI VU). Para medir a magnetização como função da temperatura foi utilizado um campo aplicado de *100 Oe* no intervalo de temperatura entre *5 K* e *400 K*. A medida da magnetização de saturação foi

feita sob campo aplicado de  $0 T$  até  $6 T$  a uma temperatura de  $5 K$ . Para medir as amostras em pó ou volume a temperaturas maiores que a temperatura ambiente, foi necessário construir um porta-amostra com material de teflon.

Os tipos de informação que obtemos com esta técnica, são: identificação das fases magnéticas (ferromagnética, paramagnética, antiferromagnética e vidro de spin), temperatura de transição magnética, magnetização de saturação e heterogeneidade magnética.

### **3.2.4.- Resistividade e magnetoresistência**

As medições da resistência como função de temperatura (sem campo e com campo aplicado) e resistência como função de campo aplicado, foram feitas no mesmo magnetômetro SQUID, utilizando equipamentos externos como um nanovoltímetro Keithley modelo 181 e uma fonte de corrente Keithley modelo 224. As medidas foram feitas utilizando a técnica de 4 pontas. Para isto, as amostras foram cortadas em forma de paralelepípedo de dimensões aproximadas de  $1,2 mm \times 1,2 mm \times 4,0 mm$  de largura, altura e comprimento, respectivamente.

Foi construído um porta-amostra, que nos permite medir duas amostras simultaneamente. O processo de colocar os contactos foi o seguinte:

- 1).- Limpamos as amostras com acetona utilizando um equipamento de ultra-som e em seguida colocamos em um forno a  $700 ^\circ C$  por uma hora para eliminar qualquer tipo de sujeira na superfície da amostra.
- 2).- A seguir estas amostras foram colocadas dentro de uma câmara evaporadora para fazer os quatro contatos paralelos em uma das faces da amostra; para isto, foi construída uma mascara de alumínio com fendas paralelas. Os contatos foram de prata, que foi o material evaporado.
- 3).- Em seguida estas amostras foram tratadas termicamente num forno a  $200 ^\circ C$  por  $2 h$  em atmosfera de ar.

4).- Finalmente, colamos os fios de cobre com epóxi de prata com a ajuda de um microscópio óptico, e fizemos um tratamento térmico a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $4\text{ h}$  em atmosfera de ar.

As medições foram feitas com diferentes intensidades de corrente ( $0,1\text{ mA} - 100\text{ mA}$ ) e no intervalo de temperatura de  $5\text{ K}$  a  $400\text{ K}$  sob campos aplicados entre  $0\text{ T}$  e  $7\text{ T}$ . Quando são feitas as medidas de resistência elétrica sob campo aplicado, a corrente utilizada e o campo aplicado têm a mesma direção.

O tipo de informação que obtemos é o comportamento elétrico (metálico, semicondutor) no intervalo de temperatura medida sem e com campo magnético aplicado, a dependência da resistência elétrica sob campo magnético aplicado e o valor da magnetoresistência.

Em nossos cálculos sobre a magnetoresistência adotamos a seguinte relação:

$$MR = \frac{R_0 - R_H}{R_0} \times 100\%$$

$R_0$  : Resistência elétrica da amostra sem campo aplicado.

$R_H$ : Resistência elétrica da amostra sob campo aplicado  $H$ .

# CAPÍTULO 4.-

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1.- INTRODUÇÃO.-

Neste capítulo mostramos os resultados experimentais das propriedades estruturais, magnéticas e de transporte.

Os resultados experimentais e a discussão foram divididos em duas partes, segundo o critério de preparação das amostras, isto é, utilizando como parâmetros experimentais a variância  $\sigma^2_{(A)}$  e o valor de  $\langle r_A \rangle$ .

Nós não determinamos a quantidade de oxigênio nas amostras primárias nem nas amostras tratadas, por esse motivo adotaremos a composição nominal  $(TR_1, TR_{2(1-y)})_{1-x}^{+3}(M1_z M2_{1-z})_x^{+2} MnO_3$  e  $La_{0,67-x} TR_x Sr_{0,33} MnO_3$  correspondente a cada conjunto de amostras.

### 4.2.- RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.2.1 Amostras tomando como parâmetro a variância $\sigma_{(A)}^2$

##### 4.2.1.1.- Propriedades estruturais - Raios X

Os padrões de difração de raios-X correspondentes às séries de amostras preparadas com  $\sigma^2$  igual a  $0,00145 \text{ \AA}^2$ ,  $0,0072 \text{ \AA}^2$  e  $0,01280 \text{ \AA}^2$ , são apresentados nas Figs. 4.1 - 4.3

(estas amostras são descritas na Tabela II.III). Podemos observar que todos os difratogramas correspondentes a cada série são similares e estão em concordância com a literatura anteriormente mencionada, confirmando a formação desta fase de estrutura tipo perovskita, não sendo observada a formação de outra fase.

A seguir descreveremos as características de cada série com diferente  $\sigma^2$ , tomando em consideração os trabalhos realizados por outros pesquisadores.<sup>14, 59, 82, 83, 84</sup> As figuras inseridas em cada difratograma foram feitas de tal maneira que aqueles os obtidos por nós sejam comparados com a literatura.

Na Fig. 4.1, a qual corresponde aos difratogramas das amostras preparadas com  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ , não é observado um deslocamento das posições dos picos, apesar do  $\langle r_A \rangle$  de cada amostra variar significativamente, mas observa-se que alguns picos são desdobrados à medida que  $\langle r_A \rangle$  diminui. Por exemplo, na figura inserida, a amostra A04 mostra um pico não bem definido, enquanto a amostra A01 mostra dois picos bem definidos. Este comportamento é típico de uma transição de fase estrutural de ortorrômbica para romboedral. Isto pode estar acontecendo no caso das amostras A01 - A04, as quais apresentam uma similitude com a literatura.<sup>14, 83</sup> O desdobramento observado nesta série de amostras indica que a diminuição do tamanho médio do raio iônico no sítio A diminui a simetria. Estudos feitos em amostras de  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ,<sup>84, 85</sup> mostraram que, quando é incrementada a concentração de oxigênio, este conduz a uma transição de fase estrutural de ortorrômbica para romboedral ou cúbica. Zhang et al.<sup>83</sup> encontraram a coexistência da fase ortorrômbica e romboedral nos compostos  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$  quando foram tratadas a altas temperaturas em atmosfera de oxigênio, e também observaram uma transição de fases de ortorrômbica para romboedral quando a temperatura de sinterização aumentava, desde 800 °C para 1300 °C. A coexistência destas duas fases também foi encontrada em monocristais.<sup>14</sup> Podemos observar que os difratogramas da figura inserida são similares aos achados por outros pesquisadores,<sup>82, 84</sup> portanto podemos sugerir que nossos compostos também podem apresentar uma coexistência de duas fases estruturais.

Os difratogramas correspondentes à série de amostras com  $\sigma^2 = 0,0072 \text{ \AA}^2$  (Fig. 4.2), apresentam algumas diferenças com respeito à série anterior. Nós observamos um deslocamento entre 0,5° e 1,0° dos picos para ângulos superiores, com respeito à série  $\sigma^2 =$

0,00149 Å<sup>2</sup>. Quando  $\langle r_A \rangle$  incrementa nesta mesma série, estes picos são levemente deslocados para ângulos superiores, entre 0° e 0,5°. Também é observado que alguns picos sumiram ou ficaram muito fracos, como por exemplo, os picos correspondentes ao ângulo próximo a 20° e ao ângulo entre 50° e 55°. A figura inserida mostra a mesma posição dos picos da série anterior, onde se observa que estes picos foram desdobrados totalmente, mostrando dois picos bem definidos e separados. O mesmo acontece com a maioria dos outros picos correspondentes a esta mesma série. Revisando a literatura podemos sugerir que a fase formada é essencialmente uma estrutura perovskita romboedral.<sup>82, 86</sup> O deslocamento dos picos (amostra A11 e A14), observado na figura inserida, é consequência do efeito do aumento da disparidade dos íons no sítio A acompanhado da variação de  $\langle r_A \rangle$ . Portanto, o desdobramento observado para esta série, acompanhado do deslocamento dos picos para ângulos superiores, significa que a simetria diminuiu e que a rede se há comprimido levemente com respeito à série anterior.

Os difratogramas correspondentes à série de amostras com  $\sigma^2 = 0,01280 \text{ Å}^2$ , são apresentados na Fig. 4.3. Observamos que todos os difratogramas das amostras desta série são similares, as posições dos picos correspondentes de cada amostra são mantidas, apesar de  $\langle r_A \rangle$  variar. Na figura inserida observamos um desdobramento marcante dos picos das amostras A22 e A23, enquanto os picos são amplos para as amostras A21 e A22, possivelmente correspondendo a dois picos superpostos. Observamos que todos os picos desta série são deslocados levemente em ~2° para ângulos superiores, com respeito às amostras com  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ Å}^2$ , como mostrado na figura inserida da Fig. 4.4, além de mostrar uma similitude com os difratogramas desta série. Isto indica que a rede correspondente a  $\sigma^2 = 0,01280 \text{ Å}^2$  se há comprimido com respeito à série  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ Å}^2$ , além disso, a simetria diminuiu. Portanto, podemos sugerir que a estrutura perovskita formada é romboedral, como no caso anterior.

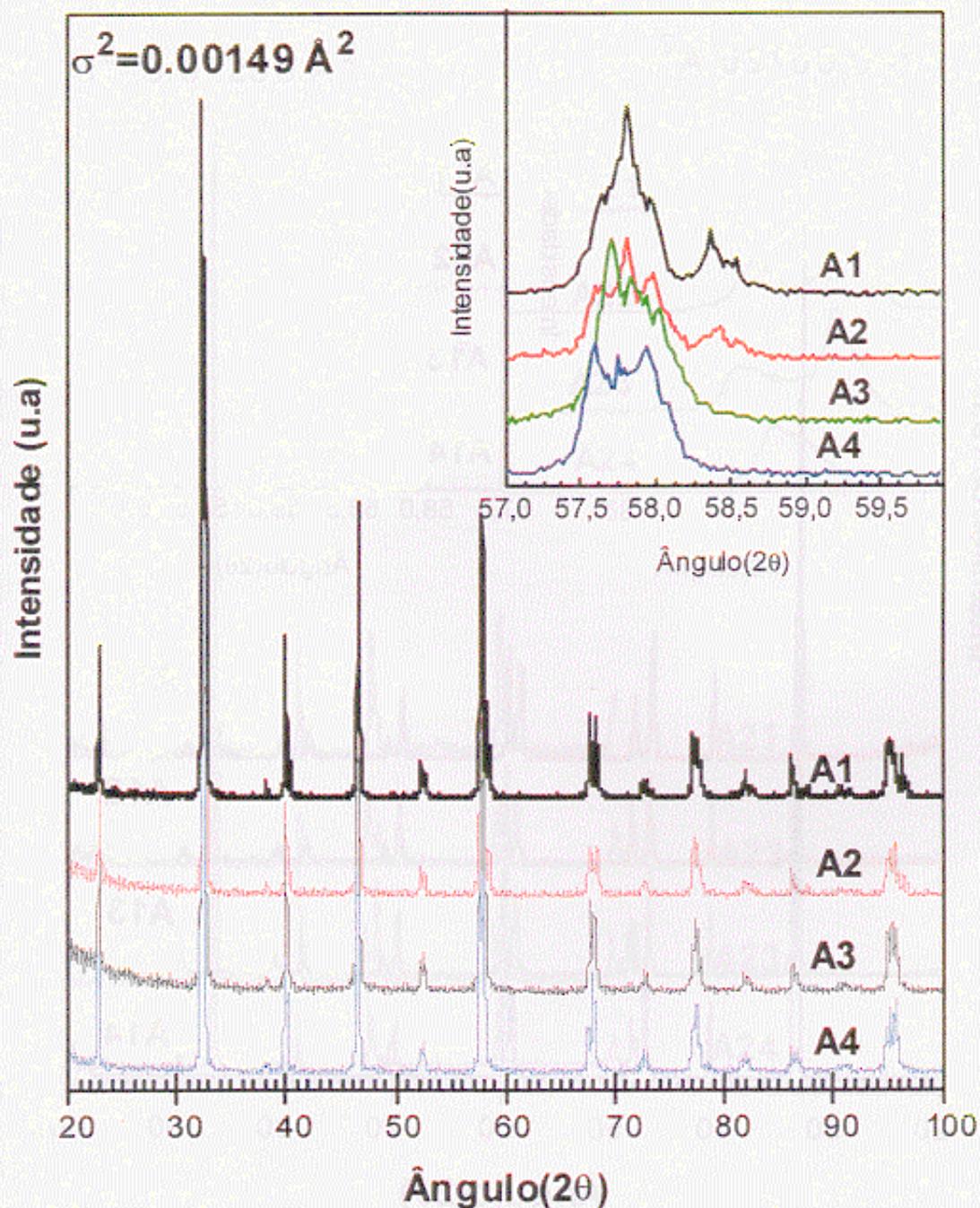
Na Fig. 4.4, onde são apresentados os difratogramas correspondentes às três séries, observamos diferenças significativas entre os difratogramas correspondentes a cada série.

Desta figura podemos observar que à medida que a disparidade no sítio A ( $\sigma^2$ ) aumenta os picos correspondentes a cada plano de reflexão de cada série ( $\sigma^2 = 0,00149 \text{ Å}^2$ ,

$0,00720 \text{ \AA}^2$  e  $0,01280 \text{ \AA}^2$ ), são deslocados para ângulos superiores, indicando uma diminuição do volume da cela.

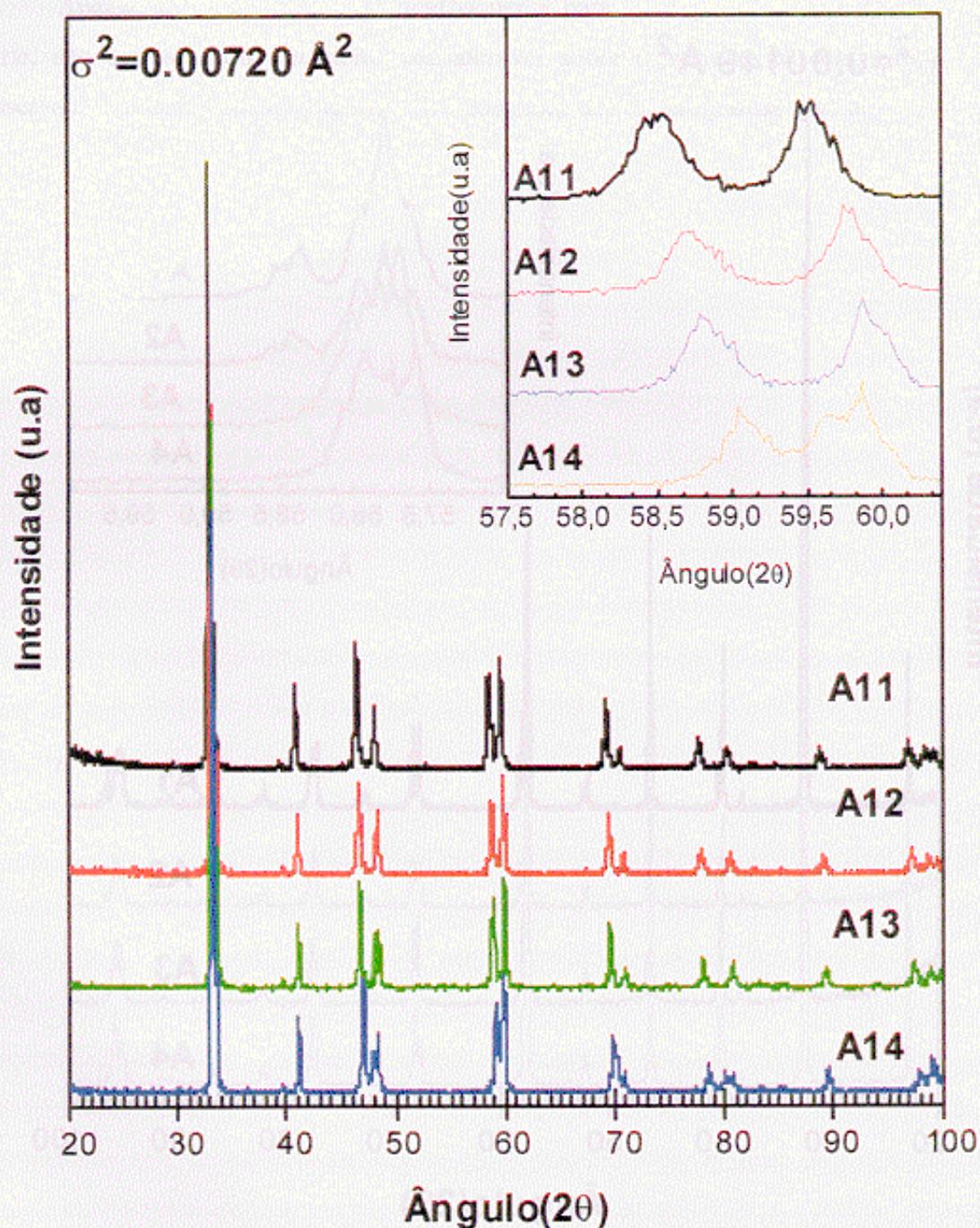
Apesar de  $\langle r_A \rangle$  variar significativamente para cada grupo de amostras da mesma série, não é observado um efeito considerável sobre o volume de cela, isto é, não é observado um deslocamento significativo dos picos dos difratogramas quando  $\langle r_A \rangle$  varia.

## Difração de raios-X ( $K\alpha$ -Cu )



**Figura 4. 1.-** Padrão de difração para os compostos  $(TR_1)_y(TR_2)_{1-y}(M_1)_x(M_2)_{1-x}MnO_3$  ( $TR_1, TR_2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y; M_1, M_2 = Ca, Sr$ ) cuja composição são mostrados na Tabela II.III com  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ .

## Difração de raios-X ( $K\alpha$ -Cu )



**Figura 4. 2.-** Padrão de difração para os compostos  $(TR_1)_y(TR_2)_{1-y}(M_1)_x(M_2)_{1-x}MnO_3$  ( $TR_1, TR_2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y; M_1, M_2 = Ca, Sr$ ) cuja composição são mostrados na Tabela II.III com  $\sigma^2 = 0,00720 \text{ \AA}^2$ .

Difração de raios-X  
(  $K\alpha$ -Cu )

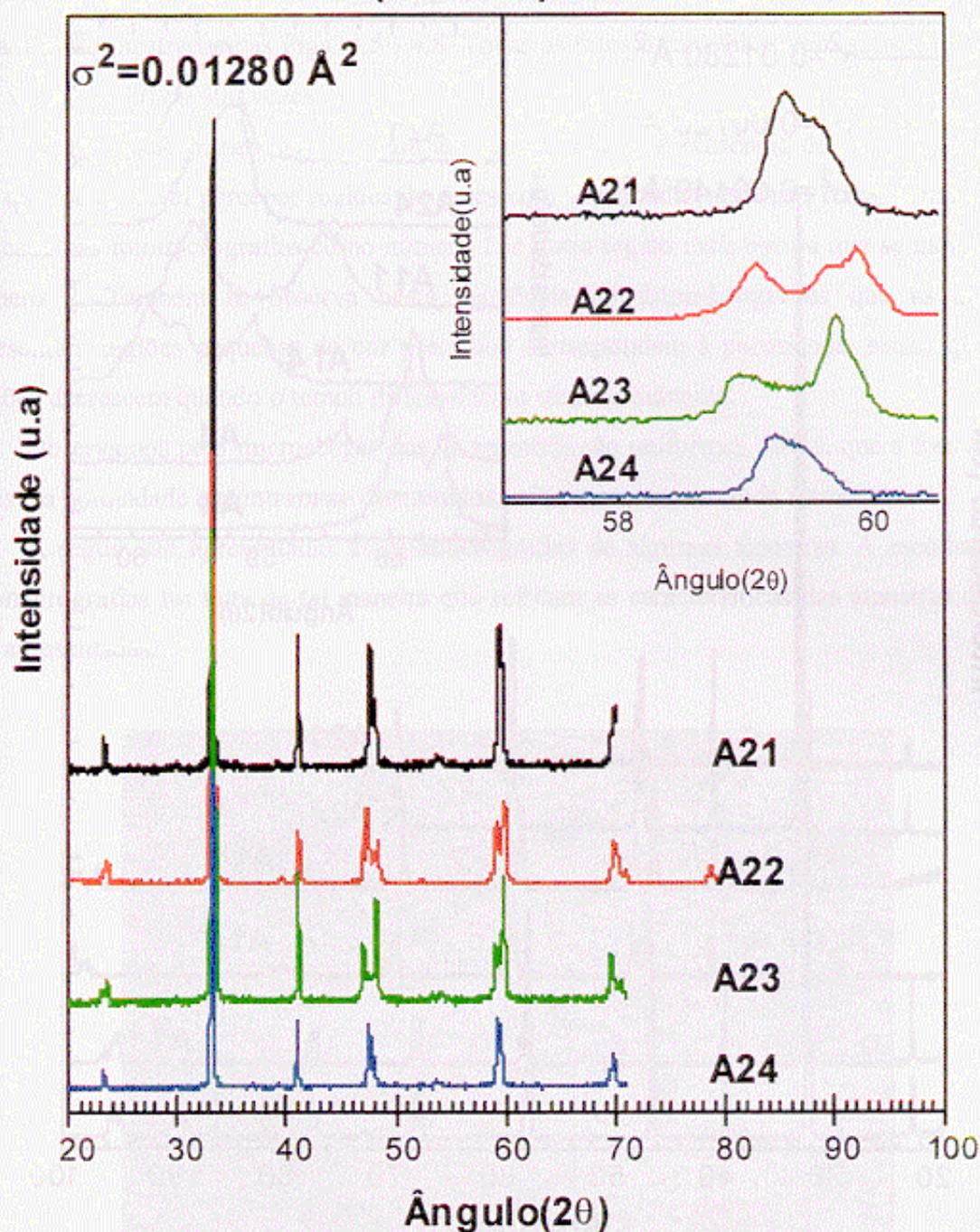
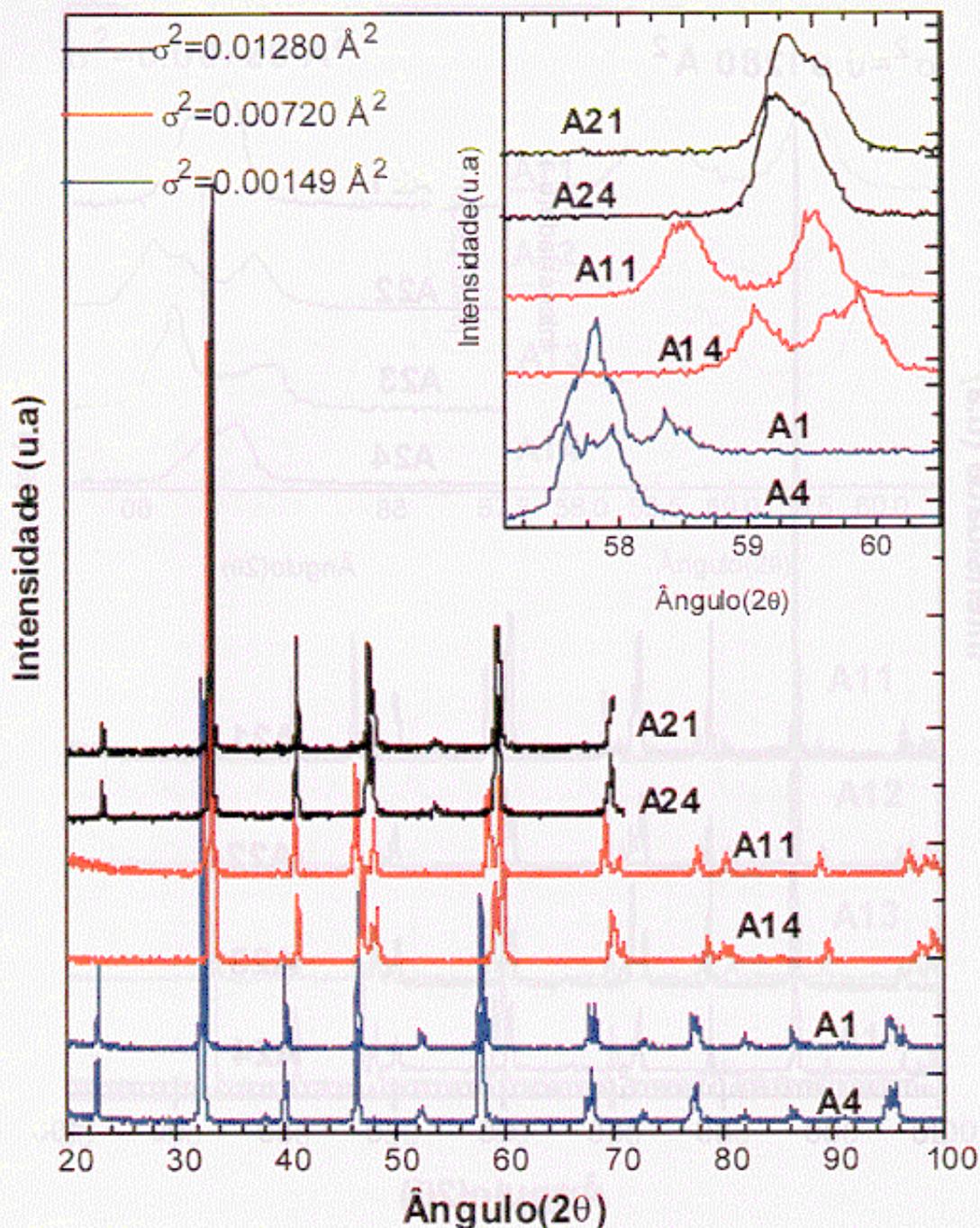


Figura 4. 3.- Padrão de difração para os compostos  $(TR1_y TR2_{1-y})_{1-x} (M1_z M2_{1-z})_x MnO_3$  ( $TR1, TR2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y; M1, M2 = Ca, Sr$ ) cuja composição são mostrados na Tabela II.III com  $\sigma^2 = 0,01280 \text{ \AA}^2$ .

## Difração de raios-X ( $K\alpha$ -Cu )



**Figura 4. 4.-** Padrão de difração para os compostos  $(TR_1, TR_2)_{1-x}(MI_1, MI_2)_x MnO_3$  ( $TR_1, TR_2 = La, Gd, Nd, Pr, Er, Y$ ;  $MI_1, MI_2 = Ca, Sr$ ) cuja composição são mostrados na Tabela II.III com  $\sigma^2$  igual a  $0,00149 \text{ \AA}^2$ ,  $0,00720 \text{ \AA}^2$  e  $0,01280 \text{ \AA}^2$ .

#### 4.2.1.2.- Propriedades estruturais - Metalografia

As fotomicrografias das análises metalográficas para as amostras *A02* e *A04* primárias e tratadas, são mostradas nas Figs. 4.5 - 4.8. Todas as fotos foram feitas com aumentos iguais a 100 vezes (x100) ou 400 vezes.

As fotomicrografias revelam para algumas amostras a existência de mais de uma fase, nas quais é possível perceber regiões de cores com tonalidades similares e mais claras, que é indicada nas fotomicrografias como número 1, e outra região mais escura que se indica como número 2. Também se observa nesta seqüência de fotomicrografias que as amostras apresentam regiões pequenas de cor preta que correspondem à porosidade, sendo que estas regiões decrescem quando o tempo de tratamento térmico aumenta.

Observamos pelo microscópio que as amostras são uniformes, isto é, que a formação de fases e a porosidade encontram-se distribuídos uniformemente em toda a amostra.

A seguir são apresentadas as fotomicrografias de algumas amostras. A escolha destas fotomicrografias foi feita de tal maneira que reflitam as características das amostras que não são apresentadas.

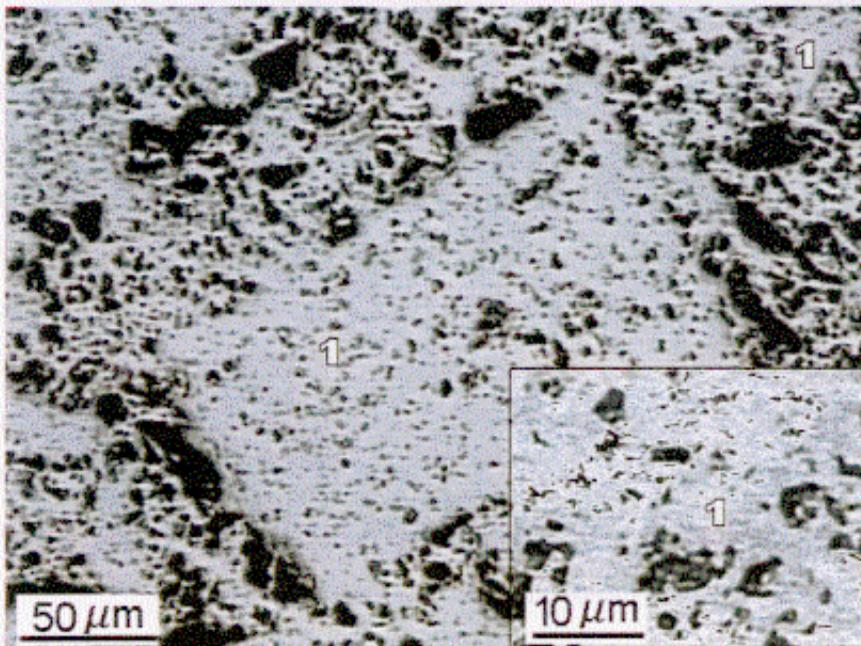


Figura 4. 5.- Fotomicrografia da amostra *A02* primária.

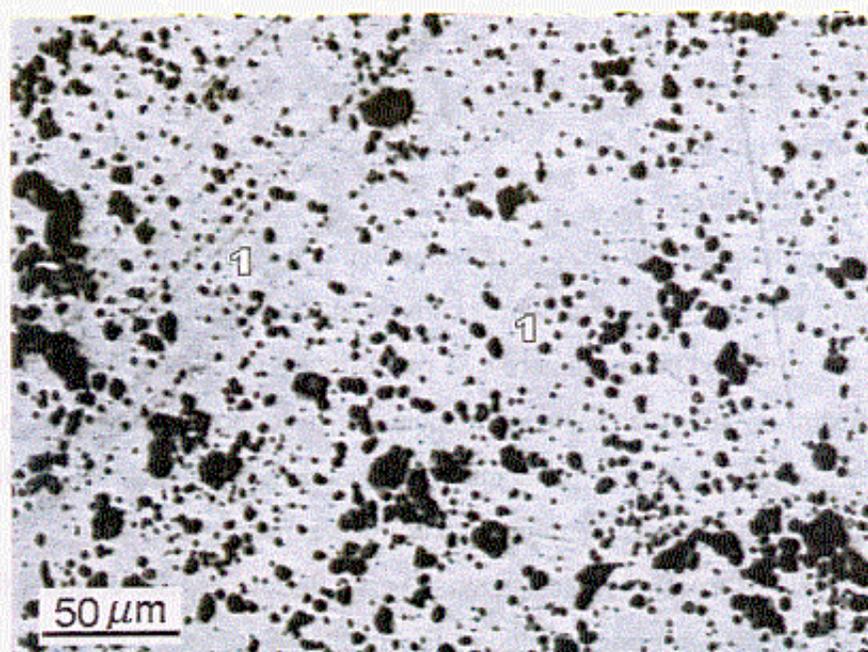


Figura 4. 6.- Fotomicrografia da amostra *A02* com tratamento térmico final de 60 h a 1400°C primária.

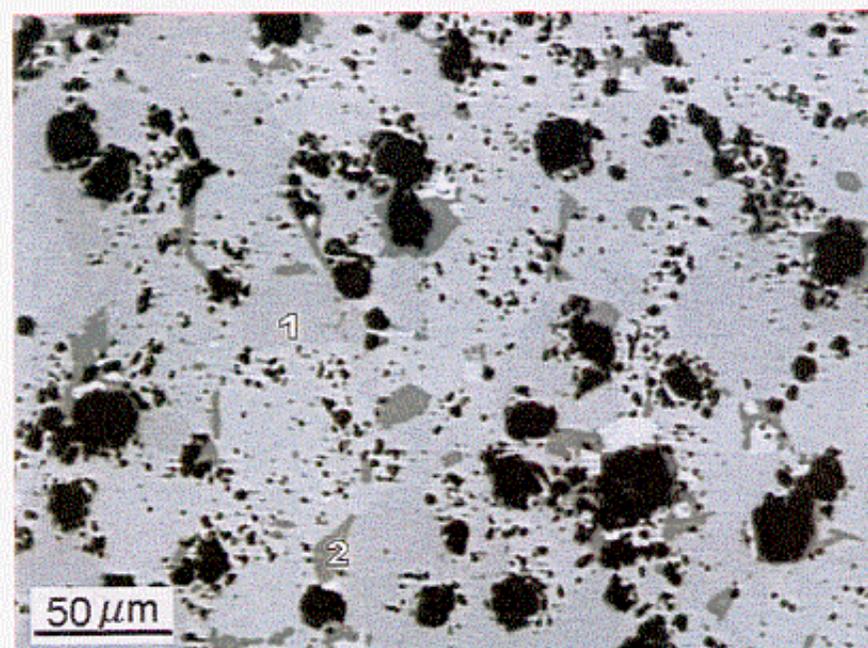


Figura 4. 7.- Fotomicrografia da amostra *A04* primária.

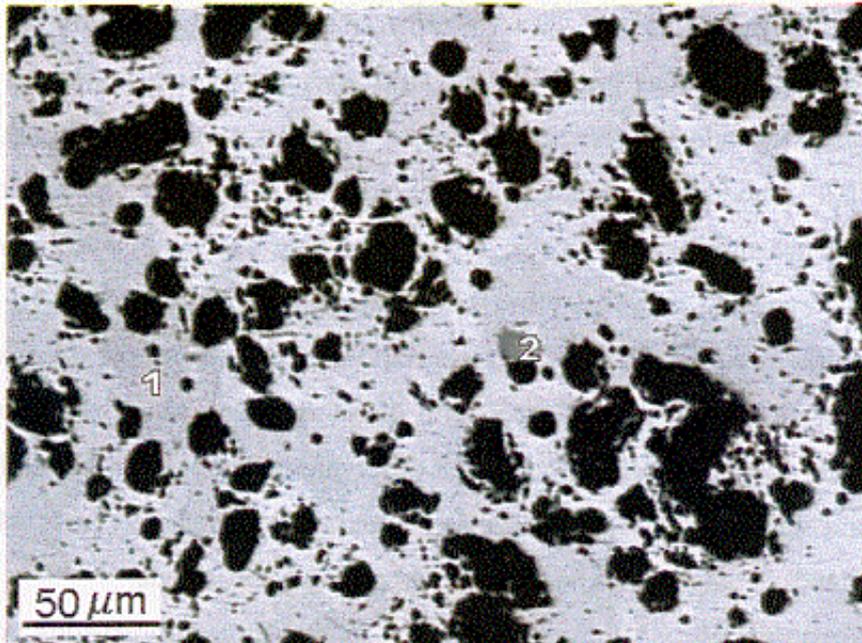


Figura 4. 8.- Fotomicrografia da amostra A04 com tratamento a térmico final de 60 h a 1400°C.

Nas amostras A02 primária e tratada termicamente (Figs. 4.5 e 4.6) observam-se regiões de cores com tonalidades claras (1). Esta região corresponde à formação de uma única fase, e as tonalidades observadas nesta região devem-se a que os grãos têm diferentes direções de crescimento. Esta afirmação foi baseada no fato de que, quando se faz incidir luz polarizada na amostra, estas apresentam diferentes tonalidades correspondentes aos grãos orientados, e à medida que se muda a orientação da amostra, as tonalidades são mantidas, mas trocam-se de um grão para outro. Isto indica que estes grãos correspondem a uma mesma fase composicional, portanto, a amostra A02 apresenta única fase, o que está de acordo com o difratograma correspondente a esta amostra. A amostra A02 primária (Fig. 4.5) apresenta maior quantidade de regiões de cor preta que a amostra A04 primária (Fig. 4.7), indicando que é altamente porosa. Na figura inserida não observamos uma clara definição dos grãos (manchas) e, é possível perceber que estes são muito pequenos e de formas diferentes, além de não se observar uma uniformidade nos tamanhos destes grãos. Na Fig. 4.6 observamos que a amostra A02 tratada termicamente por 60 h a 1400 °C apresenta menor porosidade e um pequeno aumento dos tamanhos de grãos (manchas).

As amostras *A04* primária e tratada termicamente, as quais se mostram nas Figs. 4.7 e 4.8, mostram a formação de duas fases, que são indicadas nas fotomicrografias como 1 e 2. Para determinar esta segunda fase (região 2) nós seguimos o mesmo procedimento anterior para a amostra *A02*. Quando iluminamos com luz polarizada a região 2 (cor escura), esta não apresenta uma mudança significativa na cor, que apresente alguma semelhança com a região 1, indicando que esta região 2 corresponde a outra fase, diferente da região 1. Na amostra primária *A04*, mostrada na Fig. 4.7, observam-se regiões pretas em menor quantidade que na amostra *A02*, indicando menor porosidade. Além disso, os grãos são bem definidos e bem maiores que os grãos da amostra *A02*. Na Fig. 4.8 observamos que a amostra tratada por 60 h a 1400 °C, apresenta uma diminuição drástica da segunda fase (região 2), mas não apresenta significativas mudanças com respeito ao tamanho de grão e à porosidade.

Os picos correspondentes à outra fase (região 2) não foram observados no padrão de difração de raios-X, isto possivelmente devido a que o tempo de exposição do difratômetro foi insuficiente e os picos correspondentes possivelmente foram mascarados devido à presença de ruído. Para isto o tempo de exposição do difratômetro tem que ser mudado para um tempo de exposição maior, para assim eliminar a influência do ruído.

Estes resultados indicam que a porosidade depende fortemente do tratamento térmico, como esperado. No caso da amostra *A04* uma análise de microsonda eletrônica deve ser feita para determinar a composição da outra fase, já que esta se encontra na amostra primária e na tratada.

Os resultados discutidos acima, considerando os difratogramas e a análise metalográfica, indicam que foi formada a fase desejada e em todos os casos esta é muito maior que a outra fase, o que nos remete à conclusão que as medidas subsequentes refletem o comportamento da fase perovskita, como desejado.

#### **4.2.1.3.- Propriedades magnéticas**

As medições magnéticas foram feitas em amostras em forma de paralelepípedo utilizando o magnetômetro SQUID descrito anteriormente. A tomada de dados foi feita na

maioria dos casos para temperaturas de subida automaticamente pelo computador que controla o SQUID. Os dados foram tomados para todas as amostras a um passo de 1 K e com uma taxa de aquecimento de 1,5 K/min, a partir de 5 K até temperaturas acima da temperatura ambiente.

A Fig. 4.9 mostra as curvas de magnetização como função da temperatura para as três séries de amostras com  $\sigma^2$  diferentes, as quais são descritas na Tabela II.III.

Nós observamos que as amostras A01 - A05 correspondentes à série  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$  (Fig. 4.9.a), apresentam comportamento ferromagnético. Observamos que os valores dos  $T_C$ 's são deslocados linearmente para temperaturas superiores à medida que  $\langle r_A \rangle$  aumenta (Fig. 4.10), comportamento típico das amostras manganitas que têm comportamento ferromagnético - metálico. Os resultados dos valores das  $T_C$ 's encontradas para esta série são mostrados na Tabela IV.I. Estes valores estão localizados ao redor da temperatura ambiente, entre 268 K e 314 K. Da literatura, encontramos que o composto  $La_{0,70}Ca_{0,11}Sr_{0,19}MnO_3$  com  $\sigma^2 = 0,0016 \text{ \AA}^2$  e  $\langle r_A \rangle = 1,23 \text{ \AA}$ , apresenta uma  $T_C = 363 \text{ K}$ .<sup>61</sup> Comparado com nosso resultado obtido para a amostra A04 ( $La_{0,77}Nd_{0,03}Ca_{0,02}Sr_{0,18}MnO_3$ ) que tem  $\langle r_A \rangle = 1,2306 \text{ \AA}$  e  $T_C = 300 \text{ K}$ , observamos que nosso material apresenta valores próximos. A diferença entre os valores de  $T_C$  se deve, em todo caso, à diferença nos valores da variância e à diferença na proporção  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ .

Na curva de magnetização da amostra A04 observamos dois comportamentos anômalos, isto é, uma diminuição leve da magnetização a 200 K e uma queda brusca da magnetização a 50 K. A amostra A05 também apresenta este mesmo comportamento anômalo a 150 K. Estes comportamentos anômalos podem ser devido a que a amostra apresenta aglomerados ou domínios antiferromagnéticos, ou também a que a amostra apresente uma estrutura magnética inclinada. Estas amostras A05 e A04 serão estudadas com mais detalhe nas seções seguintes.

As curvas de magnetização das amostras A11 - A14 correspondentes à série  $\sigma^2 = 0,00720 \text{ \AA}^2$  (Fig. 4.9.b), apresentam comportamentos diferentes da série anterior. As medidas de magnetização apresentam uma diferença substancial quando são tomadas resfriando a amostra sem campo aplicado (ZFC) e resfriando a amostra com campo aplicado (FC). Quando as medidas são tomadas a ZFC, observamos que, à medida que a

temperatura aumenta a magnetização aumenta, até atingir um máximo a uma temperatura,  $T_M$ , e acima desta temperatura se observa uma rápida diminuição da magnetização. Quando a medida de magnetização é tomada resfriando a amostra com campo aplicado, o valor da magnetização a 5 K é bem maior que a magnetização ZFC a 5 K. Quando a temperatura começa a aumentar, a magnetização (FC) diminui lentamente até atingir uma temperatura próxima a  $T_M$ , e acima desta temperatura a magnetização cai rapidamente. Segundo a literatura, este tipo de comportamento sugere uma semelhança ao comportamento vidro de spin. Por exemplo, apresentaram este tipo de comportamento os compostos  $La_{0,3}Ho_{0,4}Sr_{0,3}MnO_3$ <sup>50</sup> e  $La_{0,3}Dy_{0,4}Sr_{0,3}MnO_3$ <sup>18</sup>.

Também observamos que todas as nossas amostras têm valores semelhantes de  $T_M$ , ao redor de 40 K, e as curvas de magnetização têm comportamentos similares. Neste caso o  $\langle r_A \rangle$  não influencia na temperatura de transição magnética como na série anterior (Fig. 4.10). Um resultado muito diferente foi encontrado por Attfield et al.<sup>62</sup> para o composto  $Pr_{0,70}(Sr_{0,23}Ba_{0,07})MnO_3$  com  $\sigma^2 = 0,0074 \text{ \AA}^2$  e  $\langle r_A \rangle = 1,23 \text{ \AA}$ , o qual apresenta um comportamento ferromagnético com  $T_C = 247 \text{ K}$ . Este composto apresenta uma estequiometria ( $TR_{0,7}^{3+}M_{0,3}^{4+}MnO_3$ ), segundo nossa notação  $x = 0,30$ . Estudos feitos por muitos pesquisadores mostram que o comportamento ferromagnético - metálico da maioria das manganitas  $TR_{1-x}M_xMnO_3$  manifesta-se quando  $0,15 < x < 0,5$ ,<sup>87, 88, 89, 90</sup> e fora deste intervalo comportamentos diversos são encontrados, como por exemplo, ferromagnético - semicondutor, antiferromagnético - semicondutor, vidro de spin - semicondutor (ou metálico), etc; mas geralmente nos casos onde  $x > 0,5$ , não é observado comportamento ferromagnético. Nossos compostos estudados (A11 - A14) apresentam uma composição aproximada de  $TR_{0,17 \pm \delta}M_{0,83 \pm \delta}MnO_3$  ( $\delta = 0,06$ ), ou seja, mais ou menos  $x = 0,83$ , valor que está fora do intervalo onde as manganitas apresentam comportamento ferromagnético. Portanto, observa-se a importância da escolha do composto com a proporção  $x$  abaixo de 0,5, já que por ser  $\sigma^2$  uma função quadrática em  $x$  esta vai apresentar valores iguais para  $x$  abaixo de 0,5 e  $x$  acima de 0,5.

Também observamos que as amostras correspondentes à série com  $\sigma^2 = 0,00720 \text{ \AA}^2$  apresentam um aumento da magnetização (ZFC) a temperaturas abaixo de 15 K, indicando

uma transição magnética (*FM* ou *AFM*). Possivelmente aglomerados ou domínios magnéticos estejam presentes na amostra, correspondendo a uma fase magnética.

As curvas de magnetização das amostras *A21 - A24* correspondentes à série  $\sigma^2 = 0,01280 \text{ \AA}^2$  (Fig. 4.9.c), apresentam comportamento paramagnético em todo o intervalo de temperatura medido ( $4,2 \text{ K} - 300 \text{ K}$ ), todas as curvas têm comportamentos similares e não apresentam transição magnética no intervalo de temperatura medido. Abaixo de  $10 \text{ K}$ , observamos um aumento significativo da magnetização à medida que a temperatura diminui, indicando uma transição magnética a  $T_M$  menor que  $4,2 \text{ K}$ . Outros pesquisadores estudaram o composto  $Nd_{0,70}(Sr_{0,10}Ba_{0,20})MnO_3$ <sup>62</sup> ( $TR_{0,7}M_{0,30}MnO_3$ ,  $x = 0,30$ ), que apresenta uma  $T_C = 146 \text{ K}$  com  $\sigma^2 = 0,0123 \text{ \AA}^2$ . Este valor da variância é muito próximo ao valor de nossas amostras *A21 - A24* mas com diferente comportamento magnético. Nossas amostras *A21 - A24*, apresentam composições  $TR_{0,34 \pm \delta}M_{0,66 \pm \delta}MnO_3$  ( $\delta = 0,06$ ), com  $x = 0,66$ , ou seja, fora do intervalo mencionado anteriormente ( $x < 0,5$ ), onde a maioria das manganitas apresenta comportamento ferromagnético. Portanto, como no caso anterior, observamos a importância do valor de  $x$ .

Comparando os resultados do comportamento magnético para as três séries, observamos a forte influência da disparidade dos raios dos elementos envolvidos no sítio *A* ( $\sigma^2$ ), apesar de que o tamanho médio do raio iônico no sítio *A* das amostras para cada série, variar consideravelmente. Portanto, este parâmetro  $\langle r_A \rangle$  não influencia fortemente no comportamento magnético de nossas amostras, mas observa-se o grau de importância da proporção  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , que depende de  $x$ .

Os resultados destas medidas, para as três séries, mostram que a temperatura de transição magnética ( $T_M$  ou  $T_C$ ) desloca-se para temperaturas inferiores à medida que  $\sigma^2$  aumenta, independente de  $\langle r_A \rangle$ . Também é observada uma forte dependência sobre o comportamento magnético quando varia-se  $\sigma^2$ .

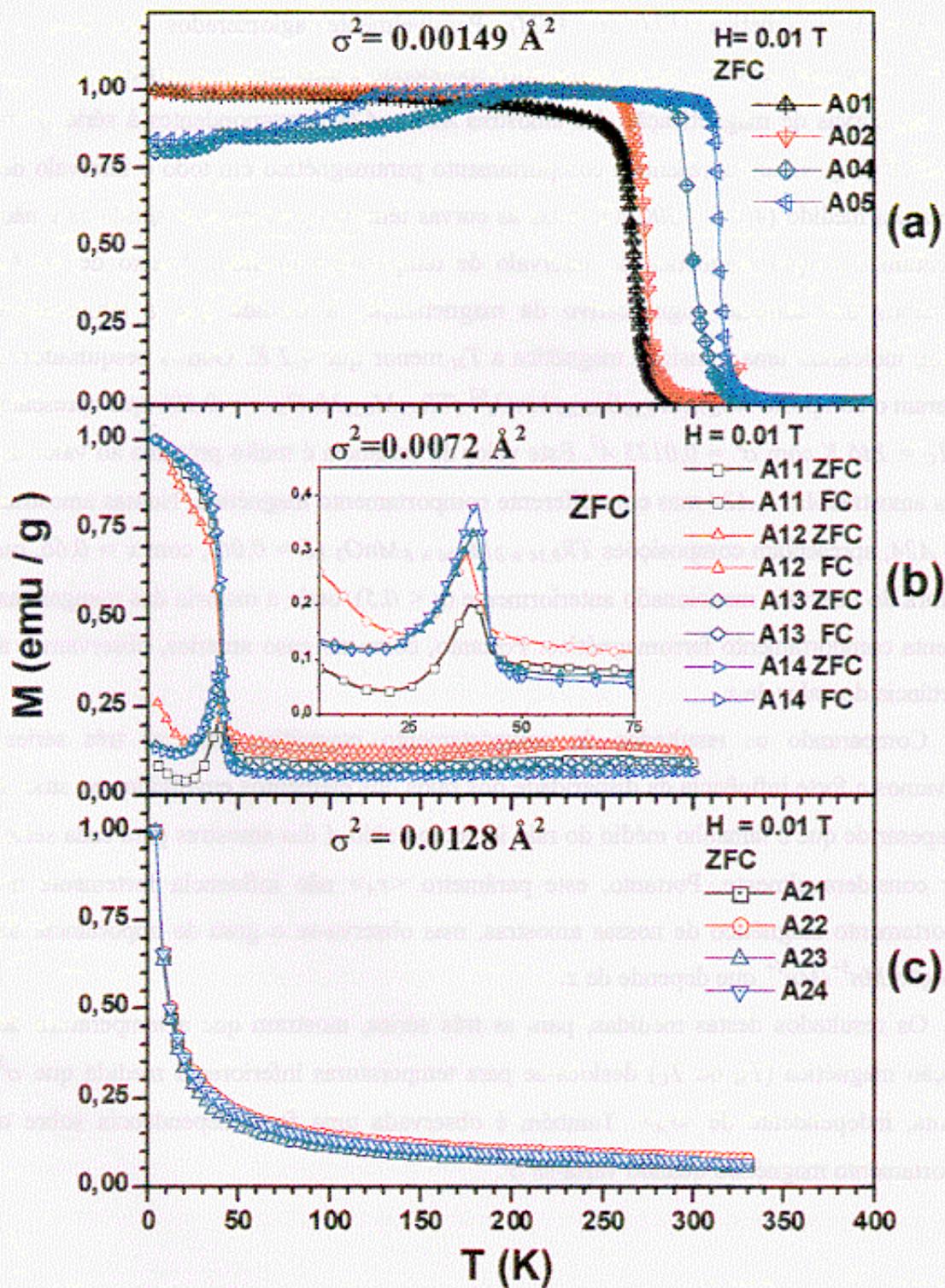


Figura 4.9.- Magnetização como função da temperatura de três séries de amostras que possuem  $\sigma^2$  diferentes. (a)  $0,00149 \text{ \AA}^2$ , (b)  $0,0072 \text{ \AA}^2$  e (c)  $0,0128 \text{ \AA}^2$ .

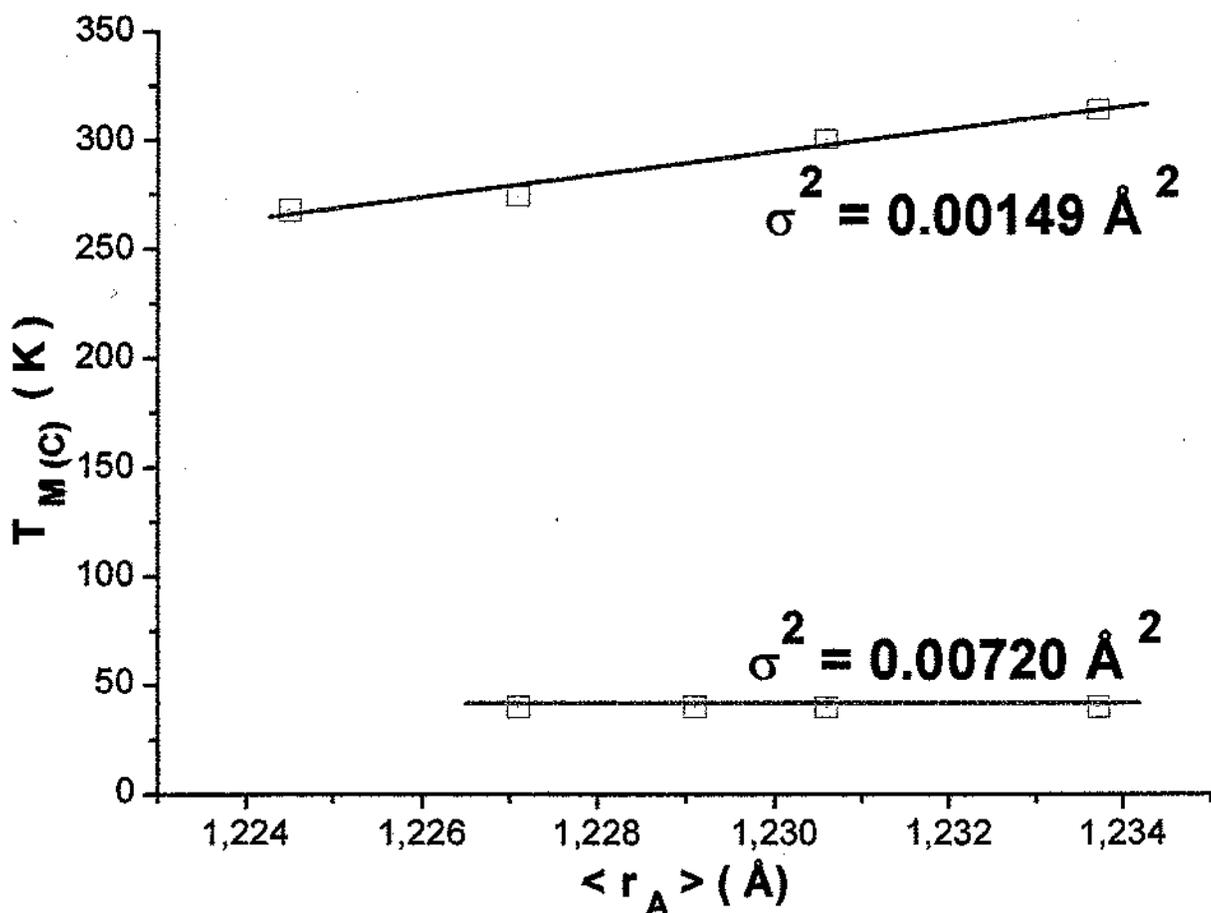


Figura 4. 10.- Curva da transição magnética ( $T_C$  ou  $T_M$ ) como função do tamanho médio do raio iônico no sítio A ( $\langle r_A \rangle$ ) das duas séries de amostras que possuem  $\sigma^2$  igual a  $0,00149 \text{ \AA}^2$  e a  $0,00720 \text{ \AA}^2$ .

As medidas de magnetização como função de campo aplicado a  $4,2 \text{ K}$  e  $300 \text{ K}$ , para as amostras com  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ , são mostradas na Fig. 4.11. Observamos que todas as amostras são saturadas a  $4,2 \text{ K}$  a baixos campos de  $\sim 0,5 \text{ T}$ .

Os valores de  $M_S$  das amostras  $A01$  e  $A02$  são quase iguais, mas o valor de  $M_S$  das amostras  $A04$  e  $A05$  são menores que das amostras  $A01$  e  $A02$ , indicando que não existe uma correlação entre  $\langle r_A \rangle$  e  $M_S$ . A  $300 \text{ K}$  observa-se que, à medida que  $\langle r_A \rangle$  aumenta, as amostras ( $A01 \rightarrow A05$ ) passam de um estado paramagnético para um estado ferromagnético, o que confirma as medidas de  $M \times T$ .

Estudos feitos por Maignan et al.<sup>91</sup> em manganitas de  $Th_{0,35}M_{0,65}MnO_3$  ( $M = Ca, Ba$  e  $Sr$ ) com  $\langle r_A \rangle = 1,255 \text{ \AA}$  e  $\sigma^2 \leq 0,0212 \text{ \AA}^2$ , mostram curvas características de um

ferromagneto quando  $\sigma^2 < 0,02 \text{ \AA}^2$ , enquanto para valores com  $\sigma^2 \square 0,02 \text{ \AA}^2$  encontraram uma fase ou duas fases magnéticas. Eles explicaram que a presença de dois picos nas medidas de susceptibilidade magnética poderia ser devido a aglomerados ferromagnéticos com diferentes  $T_C$ .

Podemos observar que os resultados obtidos por Maignan et al.<sup>91</sup> concordam com nossos resultados quando  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ , isto é, o comportamento encontrado para estas amostras é típico de um ferromagneto ordinário. Por outro lado, não concordam para nossos valores de  $\sigma^2 = 0,00720 \text{ \AA}^2$  e  $0,01280 \text{ \AA}^2$ , e isto reforça o dito anteriormente que o valor da variância está relacionado à proporção  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ .

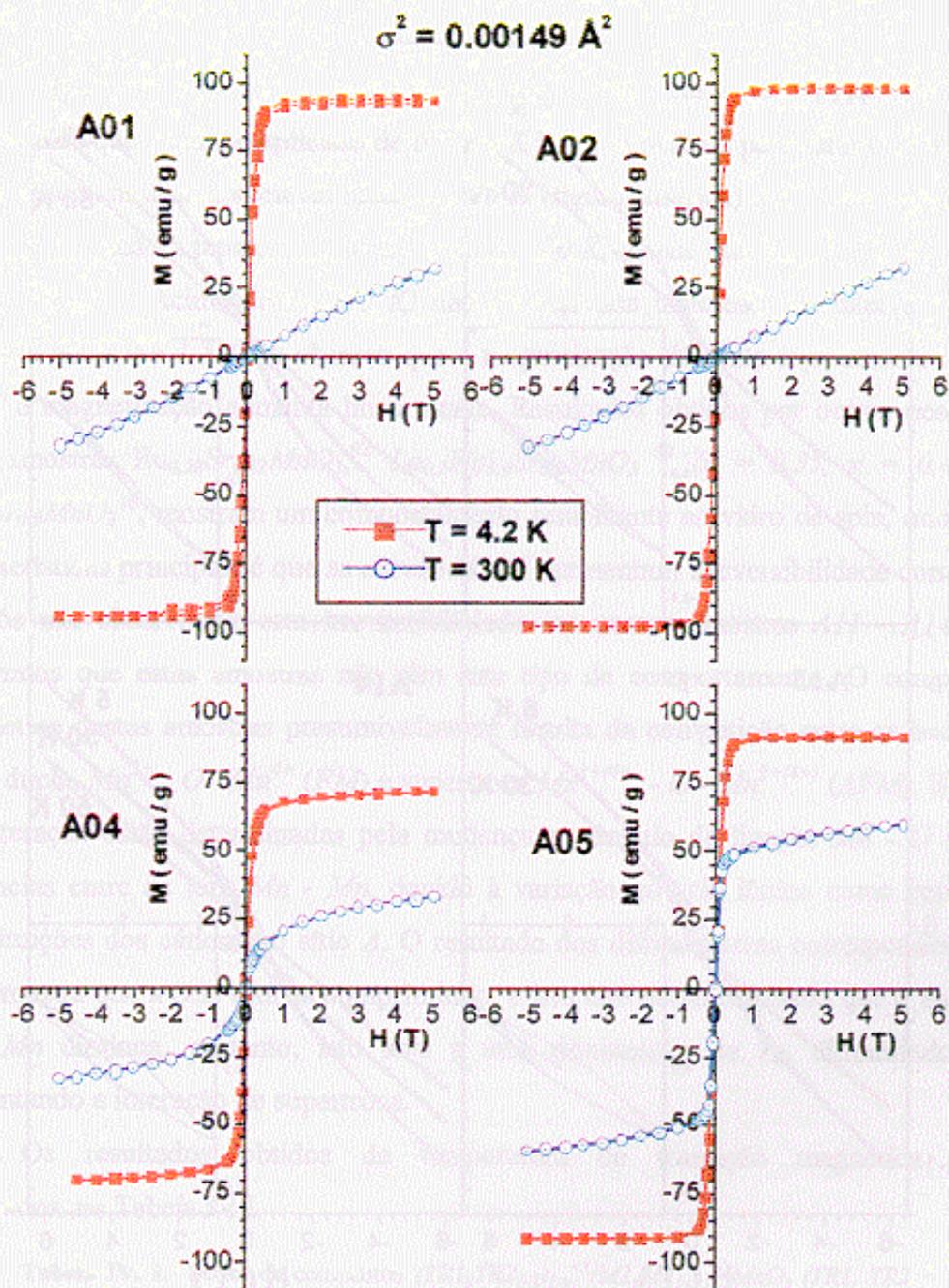


Figura 4.11.- Magnetização como função de campo aplicado para a série de amostras com variância,  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$  (ver Tabela II.III) a 4,2 K.

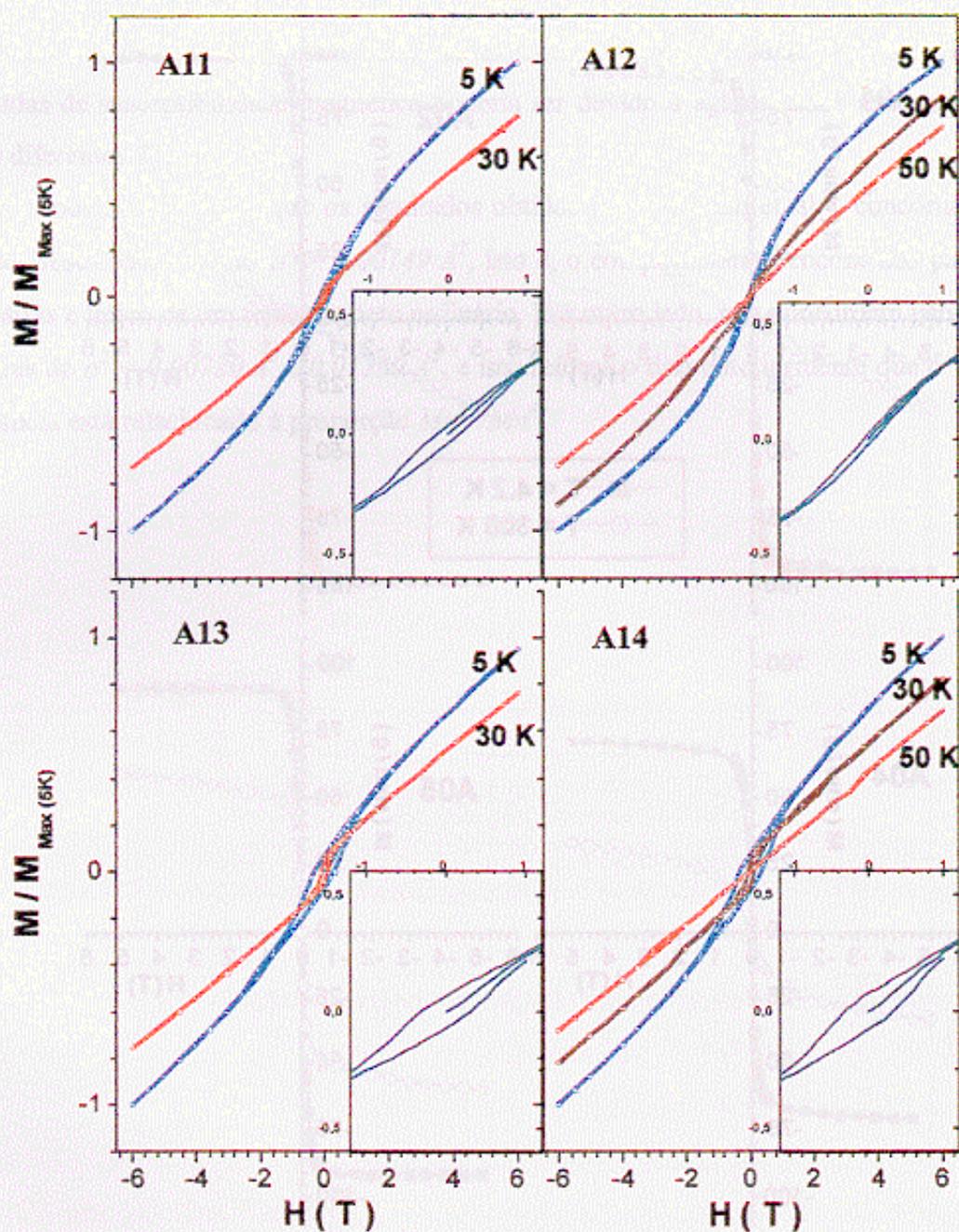


Figura 4. 12.- Magnetização como função de campo aplicado para a série de amostras com variância,  $\sigma^2 = 0,0072 A^2$  (ver Tabela II.III).

A Fig. 4.12 mostra as medidas de magnetização como função de campo aplicado a várias temperaturas (5 K, 30 K e 50 K), para as amostras com  $\sigma^2 = 0,00720 \text{ \AA}^2$ . Nós observamos que o campo aplicado de 6 T a 5 K não é suficiente para saturar estas amostras, que apresentam uma apreciável histerese a 5 K (figura inserida) com campo coercitivo  $H_C = 0,14 \text{ T}$ . Quando a temperatura é aumentada a 30 K, menor que  $T_M$ , esta histerese diminui e  $H_C = 0,08 \text{ T}$ . Acima de  $T_M$  (50 K) não é observada histerese. No intervalo de campo aplicado entre 0 e 1,5 T, se observa que a magnetização aumenta rapidamente e acima de 1,5 T a magnetização aumenta linearmente. Resultados obtidos por outros pesquisadores para amostras  $\text{Eu}_{0,59}\text{Sr}_{0,42}\text{MnO}_3$ ,<sup>92</sup>  $\text{La}_{0,3}\text{Ho}_{0,4}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ <sup>50</sup> ( $x = 0,35$ ,  $x = 0,4$ ) e  $\text{La}_{0,7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ <sup>18</sup>, mostram um comportamento semelhante ao vidro de spin, onde uma das características principais é que as curvas  $M \times H$  apresentam irreversibilidade com  $H_C = \sim 0 \text{ T}$ . Nós não observamos esta irreversibilidade em nossas amostras A11 - A14, portanto sugerimos que estas amostras não têm este tipo de comportamento. O comportamento magnético destas amostras presumivelmente resulta da competição entre as interações de troca dupla,  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$  (FM) e supertroca  $\text{Mn}^{3+(4+)} - \text{O} - \text{Mn}^{3+(4+)}$  (AFM). Estas forças de interação estão determinadas pela mudança no ângulo de ligação  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$  e as distâncias entre os íons  $\text{Mn} - \text{Mn}$ , devido à variação no raio iônico como resultado das substituições dos cátions no sítio A. O resultado dos difratogramas correspondentes a esta série mostra que a cela está se comprimindo, e isto tem como resultado que o ângulo  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$  diminua, portanto, isto leva a uma diminuição de  $T_C$ , diminuindo a  $DT$  e aumentando a interação de supertroca.

Os resultados obtidos da temperatura de transição magnética ( $T_C$ ) são mostrados na Tabela IV.I

Tabela IV. I- Séries de compostos  $(\text{TR}_1, \text{TR}_2)_{1-x}{}^{+3}(\text{M}_1, \text{M}_2)_{1-x}{}^{+2}\text{MnO}_3$  ( $\text{TR}_1, \text{TR}_2 = \text{La}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Er}, \text{Y}$ ;  $\text{M}_1, \text{M}_2 = \text{Ca}, \text{Sr}$ ).

Amostra	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\langle r_A \rangle$ ( $\text{\AA}$ )	$T_C$ ( $T_M$ ) (K)	$T_{MS}$ (K)	$T_{MR}$ (K)	MR (%)
A01	0,00149	1,2245	268	274	274	57,6
A02	0,00149	1,2271	274	269	270	55,5
A04	0,00149	1,2306	300	322	303	64,4

A05	0,00149	1,2337	314	330	317	53,8
A11	0,00720	1,2271	40	-	-	-
A12	0,00720	1,2291	40	-	-	-
A13	0,00720	1,2306	39	-	-	-
A14	0,00720	1,2337	40	-	-	-
A21	0,01280	1,2245	< 4,2	-	-	-
A22	0,01280	1,2262	< 4,2	-	-	-
A23	0,01280	1,2271	< 4,2	-	-	-
A24	0,01280	1,2321	< 4,2	-	-	-

#### 4.2.1.4.- Propriedades elétricas

Apresentamos na Fig. 4.13 as medidas de resistividade como função de temperatura sem e com campo aplicado para as amostras com  $\sigma^2$  igual  $0,00149 \text{ \AA}^2$ . Observamos que as amostras A01, A02, A04 e A05 apresentam um comportamento metal - semiconductor. A temperatura de transição metal-semiconductor,  $T_{MS}$ , foi tomada como a temperatura onde a resistência é máxima. Sob campo aplicado, as  $T_{MS}$ 's são deslocadas para temperaturas superiores e os valores da resistência diminuem, mostrando a dependência das propriedades de transporte com o campo magnético. Sob campo aplicado os valores da resistência ao redor de  $T_{MS}$  diminuem drasticamente, indicando que este pico da resistividade corresponde à desordem magnética, além de observar que a variação máxima da resistividade sem campo se dá na região de transição magnética. Abaixo de  $T_{MS}$  para todas as amostras desta série (A01 - A04) a resistividade decresce. No caso das amostras A01 e A02, quando a temperatura diminui até um certo valor, observa-se a formação de uma protuberância, que se faz mais notável quando um campo magnético é aplicado (Figs. 4.13.a e 4.13.b). As amostras A04 e A05 não apresentam estas protuberâncias, mas pode-se observar aumento na largura média de pico, abaixando a temperatura, a resistividade cai bruscamente, até uma certa temperatura, e abaixo desta temperatura diminui lentamente.

As temperaturas  $T_{MS}$ 's são deslocadas para temperaturas superiores quando o campo é aplicado. Isto não acontece com as protuberâncias observadas nas amostras *A01* e *A02*, pois não variam de posição (temperatura) sob campo aplicado, e os valores de resistividade destas protuberâncias diminuem muito menos que os valores correspondentes ao pico de  $T_{MR}$  quando o campo é aplicado. Uma vez que a temperatura deste máximo da protuberância permanece quase constante quando aplicamos o campo, inferimos que este pico não corresponde a outra fase magnética, o que é corroborado pelo fato de não se observar nenhuma transição magnética na curva  $M \times T$  (Fig. 4.9.a) ao redor da temperatura onde aparece a protuberância, que parece corresponder a um comportamento global da amostra. Portanto, estas protuberâncias não podem ser produto de um efeito do interior dos grãos, então, este efeito necessariamente provém dos efeitos associados aos grãos (interfaces entre grãos, tamanhos de grãos, deformação do grão, heterogeneidade nos tamanhos dos grãos).

As diferenças entre os valores das curvas de resistência sem e com campo aplicado para a amostra *A01* a temperaturas abaixo de  $T = T_C - 30 K$  (Fig. 4.13.a), é maior, em comparação à diferença entre as curvas de resistividade sem campo e com campo aplicado para a amostra *A04* (Fig. 4.13.c). Do mesmo modo para a amostra *A02*. Como observamos na literatura,<sup>93, 73, 11</sup> os monocristais apresentam pequenas diferenças entre as curvas de resistividade sem e com campo aplicado ( $H \leq 7 T$ ), a temperaturas bem abaixo de  $T_C$ , isto é devido ao fato que não apresentam fronteiras de grãos e defeitos associados aos grãos. Nas fotomicrografias da amostra *A01* (Fig. 4.5) observamos que os grãos são bem menores que os grãos correspondentes à amostra *A04* (Fig. 4.7) e a porosidade é bem maior que para a amostra *A04*. Quando os grãos são pequenos e a porosidade é alta a quantidade de fronteiras de grãos e defeitos associados aos grãos aumentam, influenciando nas propriedades elétricas.

Portanto, existe uma concordância entre nossos resultados das curvas de resistividade e a análise metalográfica, e podemos afirmar que o grau da influência dos efeitos de grão podem ser medidos mediante esta diferença entre as curvas de resistividade sem e com campo aplicado. Esta afirmação está em concordância com a literatura.<sup>16, 94, 104</sup>

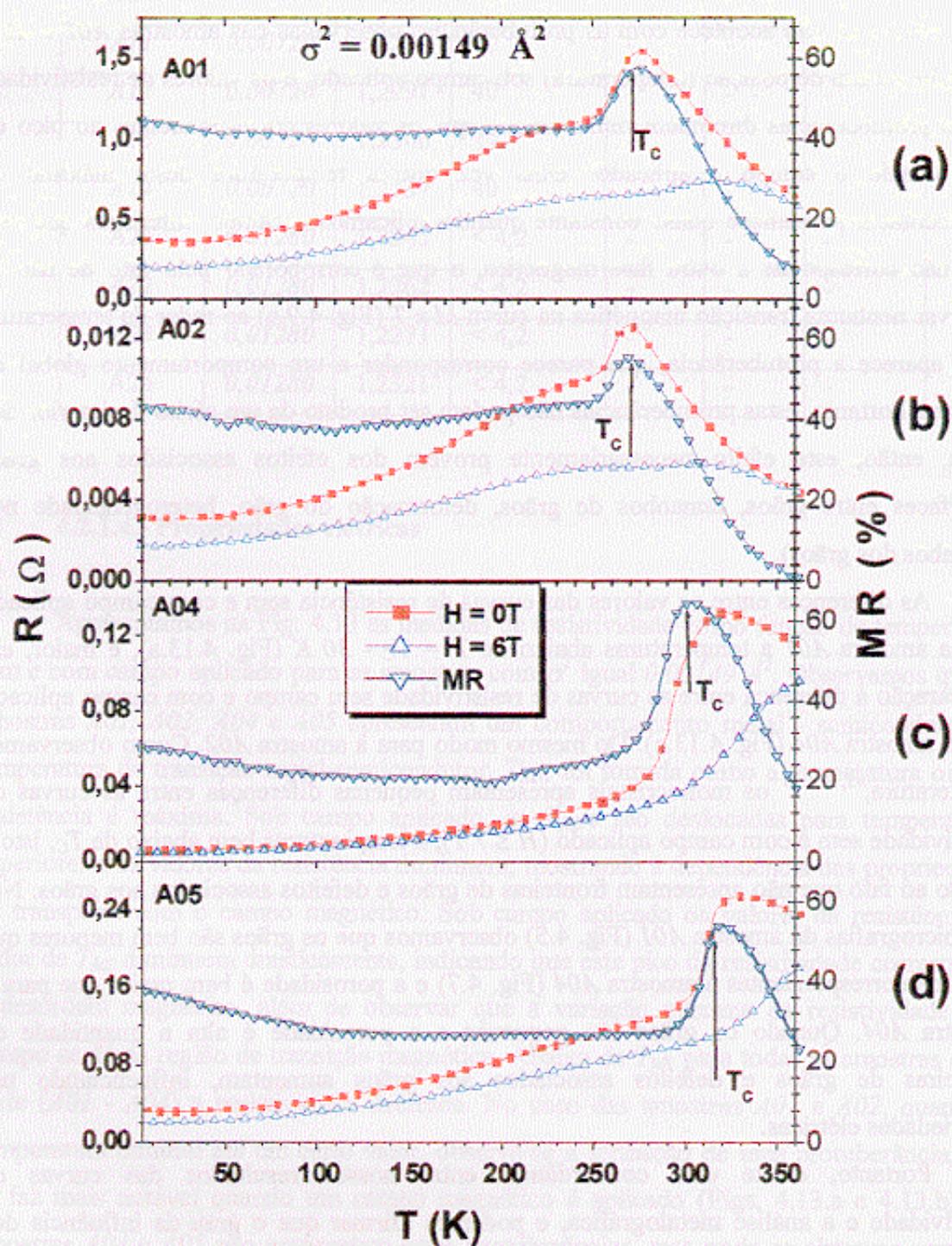


Figura 4.13.- Resistência como função de temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de  $6 T$  para as amostras,  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ . (a) A01, (b) A02, (c) A03 e (d) A04 (ver Tabela II. III).

Observamos na Fig. 4.13 que as curvas de magnetoresistência apresentam um máximo que está posicionado ao redor do pico da temperatura  $T_{MS}$ . A esta temperatura do pico da curva de magnetoresistência designaremos como  $T_{MR}$ .

Os picos formados nas curvas de  $MR$  posicionam-se ao redor da região de transição magnética, indicando que o transporte eletrônico está fortemente relacionado ao ordenamento dos spins. Todas as curvas da  $MR$  apresentam um aumento leve a baixas temperaturas ( $T < 50 K$ ) à medida que a temperatura diminui. Segundo a literatura este efeito são devidos aos efeitos de grãos. Acima da temperatura  $T_{MR}$ , os valores da  $MR$  decrescem até atingir valores muito baixos.

As curvas de  $MR$  como função da temperatura das amostras  $A01$  e  $A02$ , são similares. Os valores de  $MR$  abaixo de  $T_{MR}$  diminuem rapidamente, até atingir uma certa temperatura, onde começa a formação da protuberância, observada na curva de resistividade. Abaixo desta certa temperatura, a  $MR$  decai lentamente, quase constante, e os valores de  $MR$  são consideráveis, entre 40 % e 45%. Os valores picos obtidos da  $MR$  intrínseca, são bastantes altos, 57,6 % para a amostra  $A01$  e 56 % para a amostra  $A02$ , respectivamente. Os resultados são mostrados na Tabela IV.I.

Para a amostra  $A04$  podemos observar que a resistência abaixo de  $T_{MS}$  cai rapidamente até atingir uma certa temperatura e que abaixo desta temperatura decai lentamente. Aqui observamos que o pico de  $MR$  encontra-se bem definido e os valores de  $MR$  a baixas temperaturas são bem menores que para as amostras  $A01$  e  $A02$ , entre 20 % e 30 %. Os valores de  $MR$  e  $T_{MR}$  são mostrados na Tabela IV.I.

Liu et al.<sup>95</sup> estudaram um monocristal de  $La_{0.65}(PbCa)_{0.35}MnO_3$  e mostraram que a curva de  $MR$  apresenta um pico bem definido, onde os valores característicos são:  $T_{MR} = 300 K$ ,  $MR(T_{MR}) = 74 \%$  sob campo de 5,5 T,  $T_C = 300 K$  e  $T_{MS} = 320 K$  com  $\rho(T_{MS}) = 22 m\Omega.cm$ . Observamos que a curva de resistividade tem comportamento semelhante à curva de resistividade correspondente à amostra  $A04$ , tanto para as curvas sem e com campo aplicado. Nossos resultados dos valores de  $T_C$ ,  $T_{MS}$  e  $T_{MR}$ , (Tabela IV.I), são próximos aos valores obtidos por Liu et al.,<sup>95</sup> mas o valor pico da  $MR$  (= 64,4 %) são diferentes. Apesar desta pequena diferença com o valor de  $MR$  do monocristal, nosso resultado é bastante alto em comparação com os obtidos por outros pesquisadores em amostras policristalinas

mostradas na Tabela IV.II. Obviamente esta diferença nos valores de  $MR$  e resistividade se deve sobretudo à presença de defeitos nas fronteiras dos grãos.

As curvas de resistividade e de magnetoresistência para a amostra  $A05$  têm comportamentos semelhantes aos da amostra  $A04$ , sendo que a diferença entre estas amostras está em seus valores de  $T_{MS}$  e  $T_{MR}$ , que são mostrados na Tabela IV.I. O pico de  $MR$  é de menor altura e os valores de  $MR$  a temperaturas inferiores são maiores, com respeito à amostra  $A04$ .

As curvas de  $MR$  das amostras  $A01$ ,  $A02$ ,  $A04$  e  $A05$  mostram comportamentos similares a baixas temperaturas ( $T < 50$  K), portanto, podemos sugerir que têm a mesma origem física.

**Tabela IV.II.-** Séries de compostos com valores de  $T_C$ ,  $T_{MR}$  e  $MR$  próximos à temperatura ambiente encontradas por outros pesquisadores. <sup>96 . 101</sup>

Composto	$T_C$ (K)	H (T)	$T_{MR}$ (K)	$MR$ (%)
$La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ <sup>96</sup> (Pol.) <sup>a</sup>		7	300	60
$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ <sup>97</sup> (Pol.) <sup>a</sup>		5	260	53
$La_{0.6}Pb_{0.4}MnO_3$ <sup>98</sup> (Pol.) <sup>a</sup>		6	300	40
$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ <sup>99</sup> (Pol.) <sup>b</sup>	270	6	270	58
$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ <sup>100</sup> (Pol.) <sup>b</sup>	315	6	330	45
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ <sup>100</sup> (Pol.) <sup>b</sup>		6	330	45
$Pr_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ <sup>101</sup> (Pol.) <sup>b</sup>		7	285	50
$La_{0.65}(PbCa)_{0.35}MnO_3$ <sup>95</sup> (Mono.)	300	5.5	300	74

<sup>a</sup> Filme.

<sup>b</sup> Volume.

Comparando os resultados obtidos por outros pesquisadores, Tabela IV.II, com os nossos resultados mostrados na Tabela IV.I, observamos que nossas amostras apresentam melhores valores de  $MR$  próximo à temperatura ambiente.

$$\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$$

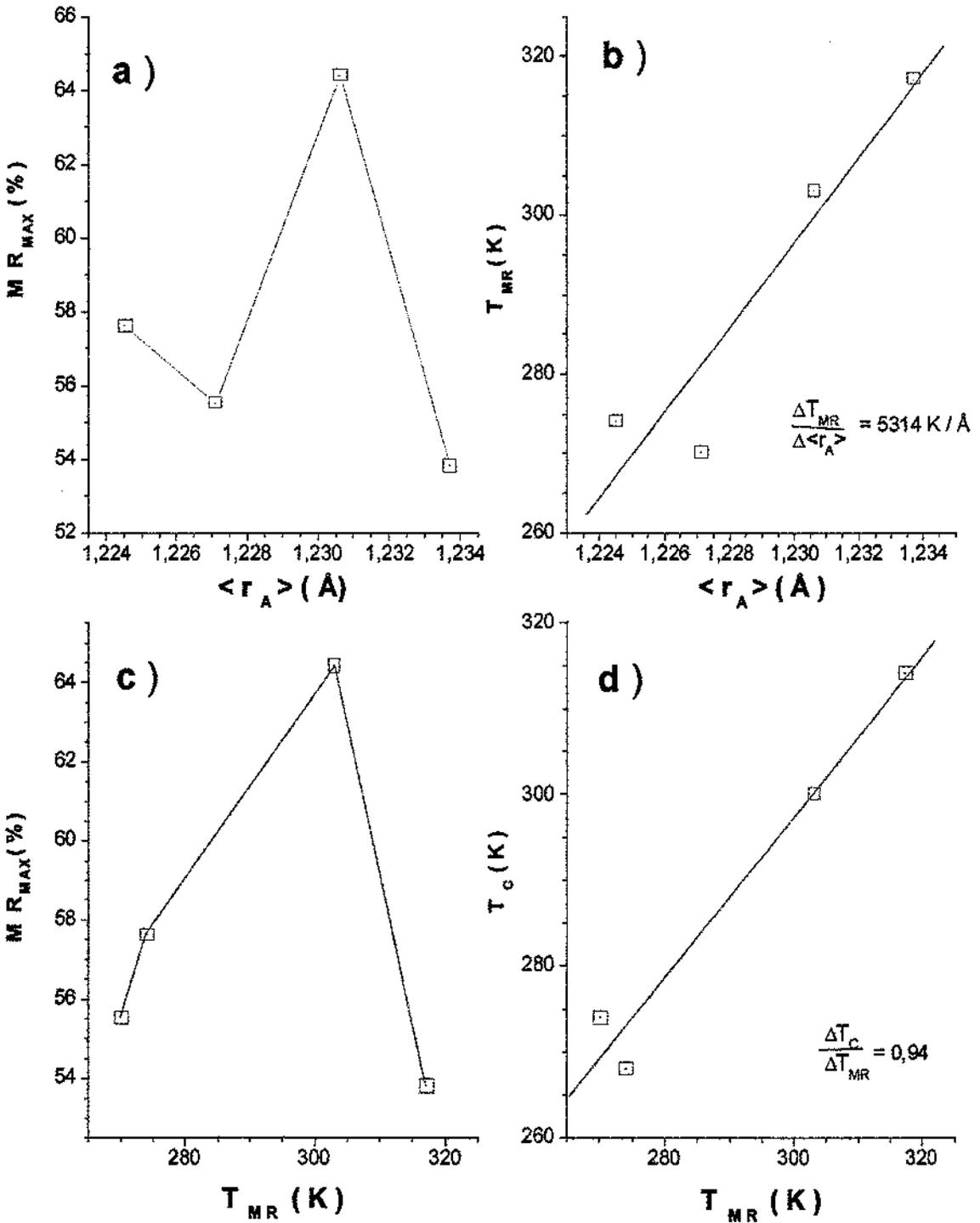


Figura 4. 14.- a) Valor do pico da magnetoresistência ( $MR_{MAX}$ ) como função de  $\langle r_A \rangle$ , b) temperatura pico da MR ( $T_{MR}$ ) versus  $\langle r_A \rangle$ , c)  $MR_{MAX}$  versus  $T_{MR}$ , d)  $T_C$  versus  $T_{MR}$  para as amostras,  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ . (ver Tabela II. III).

A Fig. 4.14 apresenta os resultados dos valores máximos da magnetoresistência ( $MR_{MAX}$ ) como função do tamanho médio do raio iônico no sítio  $A$  ( $\langle r_A \rangle$ ) e temperatura ( $T_{MR}$ ). São, mostrados os valores de  $T_{MR}$  como função de  $\langle r_A \rangle$  e de  $T_C$  como função de  $T_{MR}$ , correspondentes à amostra com  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ .

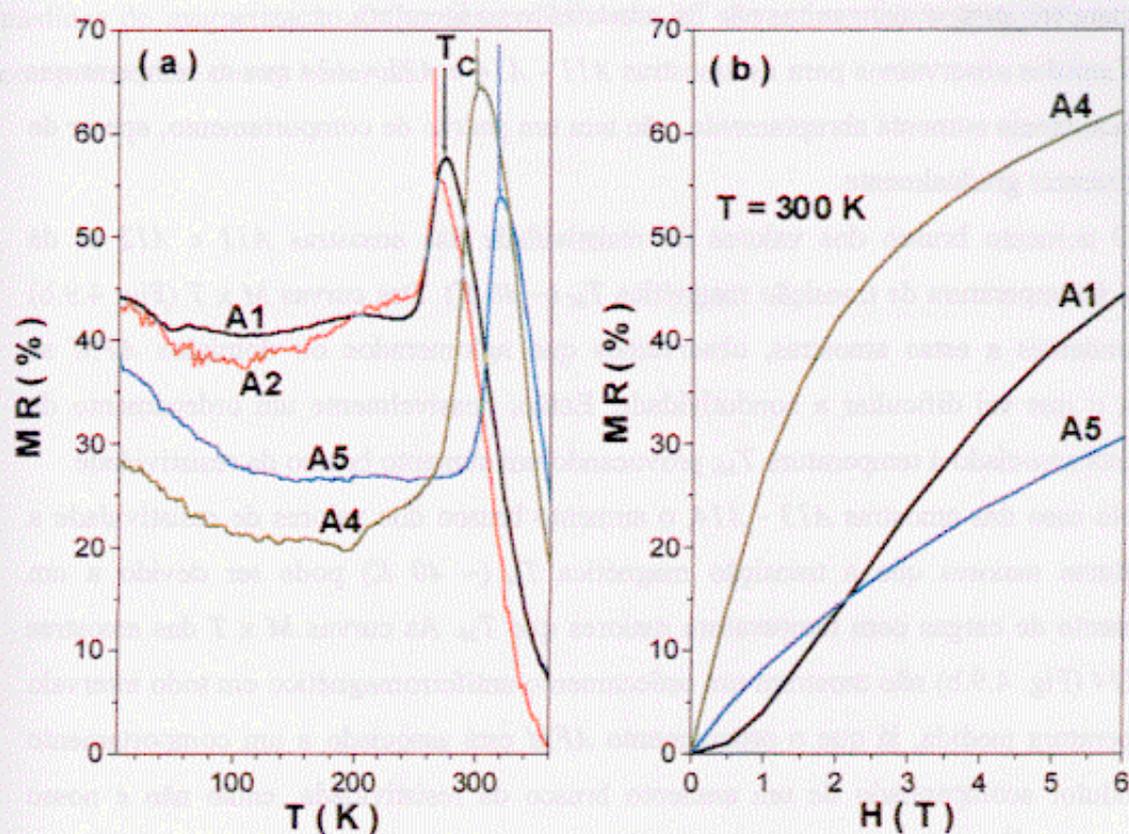
Na Fig. 4.14.a observamos que os valores máximos de  $MR$  não estão relacionados linearmente com os valores de  $\langle r_A \rangle$ , obtendo-se um máximo que corresponde à amostra  $A04$ . A Fig. 4.14.b mostra que os valores de  $T_{MR}$  estão relacionados linearmente com os valores de  $\langle r_A \rangle$ . Comportamento similar observa-se entre os valores  $T_C$  como função de  $T_{MR}$  (Fig. 4.14.d). Na Fig. 4.14.c observamos que os valores de  $MR$  não estão relacionados linearmente com os valores de  $T_{MR}$ .

Da curva de magnetoresistência versus temperatura (Fig. 4.15.a) podemos sugerir que o comportamento elétrico da amostra  $A01$  tem a mesma origem física que a amostra  $A02$  devido à similaridade entre seus comportamentos. Na curva de  $MR$  versus  $H$  (Fig. 4.15.b) para a amostra  $A04$  observamos um rápido incremento de  $MR$  a baixos campos. Neste caso a região de transição magnética da amostra  $A04$  é muito próxima à temperatura ambiente, então um aumento gradual do campo aplicado provoca um alinhamento brusco dos spins, conduzindo a um rápido aumento de  $MR$ . Acima de  $3 \text{ T}$  a  $MR$  aumenta lentamente, isto é devido a que os spins estão quase saturados (Fig. 4.11) e também às flutuações dos spins devido aos efeitos térmicos. A amostra  $A01$  encontra-se no estado paramagnético - semicondutor ( $T_C < 300 \text{ K}$ ) e a amostra  $A05$  encontra-se no estado ferromagnético - metálico ( $T_C > 300 \text{ K}$ ). Para a amostra  $A01$ , a baixos campos de até  $0,5 \text{ T}$ , a  $MR$  não varia consideravelmente, isto devido a que o campo aplicado não é suficiente para provocar um alinhamento significativo dos spins dentro e nas interfaces dos grãos. Acima de  $0,5 \text{ T}$  a  $MR$  varia rapidamente com uma taxa quase constante, e isto pode ser devido a uma contribuição à  $MR$  do interior dos grãos junto com os efeitos relacionados às fronteiras de grão.

A amostra  $A05$  apresenta um estado ferromagnético na temperatura ambiente. Da curva  $M \times H$  (Fig. 4.15.b), nós observamos que para campos de  $0 \text{ T}$  até  $0,5 \text{ T}$  a magnetização aumenta rapidamente, indicando um aumento rápido do alinhamento dos spins de  $Mn$ , provocando uma redução da resistividade, conseqüentemente aumenta  $MR$ .

Acima de  $0,5 T$  a magnetização permanece quase constante. Este comportamento da magnetização é refletido na curva de  $MR$ , já que, como podemos notar na Fig. 4.15.b, o aumento nos valores da  $MR$  é mais lento para campos maiores que  $\sim 0,5 T$ .

Observamos que a amostra  $A04$  apresenta o maior valor de  $MR$  destas amostras, ao redor de  $65 \%$  à temperatura de  $302 K$ . Os valores de  $MR$  obtidos são consideravelmente altos. Um fato muito importante na Fig. 4.15.b para esta amostra  $A04$  é o valor de  $MR = 12 \%$  a  $0,5 T$ , valor considerado ótimo para aplicações tecnológicas.



**Figura 4.15.-** a) Magnetoresistência ( $MR$ ) como função da temperatura ( $T$ ) sob campos de  $0 T$  e  $6 T$ . b)  $MR$  como função de campo aplicado, ( $H = 0 - 6 T$ ) para as amostras,  $\sigma^2 = 0,0072 \text{ \AA}^2$ . (a)  $A11$ , (b)  $A12$ , (c)  $A13$  e (d)  $A14$  (Tabela II.III).

As Figs. 4.16 e 4.17 apresentam as curvas de resistividade para as séries de amostras com  $\sigma^2 = 0,00720 \text{ \AA}^2$  (amostras  $A11 - A14$ ) e  $0,01280 \text{ \AA}^2$  (amostras  $A21 - A24$ ), respectivamente, sem e com campo aplicado de  $6 T$ , no intervalo de temperaturas de  $4,2 K$

e 300 K. Observamos que estas curvas são similares, e apresentam um comportamento semicondutor com ou sem campo magnético aplicado. Observamos que quando um campo é aplicado os valores de resistência não mudam significativamente para as amostras *A11 - A13* e *A21 - A23*, portanto, não apresentam *MR* significativa. Também não é observada a influência de  $\langle r_A \rangle$  sobre o comportamento da resistividade. As curvas de resistividade com e sem campo aplicado para as amostras *A14* e *A24* apresentam uma pequena diferença, estas amostras sob campo aplicado têm comportamento contrário às outras amostras estudadas, isto é, a resistência aumenta levemente sob campo aplicado. Comportamento similar para compostos manganitas não foi encontrado na literatura.

Também observamos para as amostras *A11 - A14* e *A21 - A24* que as temperaturas onde a resistência aumenta abruptamente, não tem um padrão de comportamento, apesar de  $\langle r_A \rangle$  aumentar gradualmente.

O aumento brusco dos valores de resistividade das amostras *A11* e *A12* se dá próximo à temperatura de transição magnética  $T_M$  ( $\sim 40$  K). Das curvas  $M \times T$  (Fig. 4.9.b) correspondentes a estas amostras, observamos que aglomerados ou domínios *AFM* se formam, o que vai dificultar a condutividade. Então, possivelmente um ordenamento de cargas está associado à temperatura  $T_M$ , provocando um aumento brusco da resistividade.

No caso das amostras *A13 - A14*, o aumento brusco dos valores de resistividade a temperaturas maiores que a transição magnética  $T_M$  ( $\sim 40$  K) pode ser devido a um ordenamento de cargas com temperatura maiores que  $T_M$ . As curvas  $M \times T$  das amostras *A11 - A14* (Fig. 4.9.b) não mostram um ordenamento antiferromagnético em todo intervalo de temperatura medida, já que o ordenamento *AFM* está associado a um comportamento semicondutor acompanhado de um aumento brusco da resistividade, então não é nosso caso. Rao et al.<sup>53</sup> classificaram dois tipos diferentes de ordenamento de cargas. O primeiro corresponde a um estado ferromagnético - metálico transformando-se para um estado de carga ordenado (*CO*) sob resfriamento, e para o segundo, o estado *CO* é encontrado no estado paramagnético e não existe ferromagnetismo a temperaturas mais baixas. Da literatura sabemos que o efeito de Jahn - Teller, que está associado aos íons  $Mn^{3+}$ , induz um efeito adicional, como uma distorção da rede, e promove a localização do elétron no estado *CO*.<sup>102, 53</sup> Nossas amostras apresentam uma considerável quantidade de íons de  $Mn^{3+}$  ( $Mn^{3+}$

$< Mn^{4+}$ ), portanto sugerimos que um ordenamento de cargas esteja acontecendo nas amostras *A13* e *A14*. Analogamente para as amostras *A21* - *A24* (Fig. 4.17), que apresentam também um aumento brusco da resistividade bem acima da temperatura de transição magnética.

A Tabela IV.I nos mostra as três séries de compostos com diferentes  $\sigma^2$ , assim como o valor do tamanho médio do sítio *A*, a temperatura de transição magnética ( $T_C$ ), transição metálica -semicondutora ( $T_{MS}$ ) e temperatura pico de *MR* ( $T_{MR}$ ).

Medidas de resistividade a altos campos ( $H > 6 T$ ) acompanhadas de algumas medidas de magnetização *DC* e susceptibilidade *AC* devem ser feitas para determinar o comportamento destes materiais.

$$\sigma^2 = 0.0072 \text{ \AA}^2$$

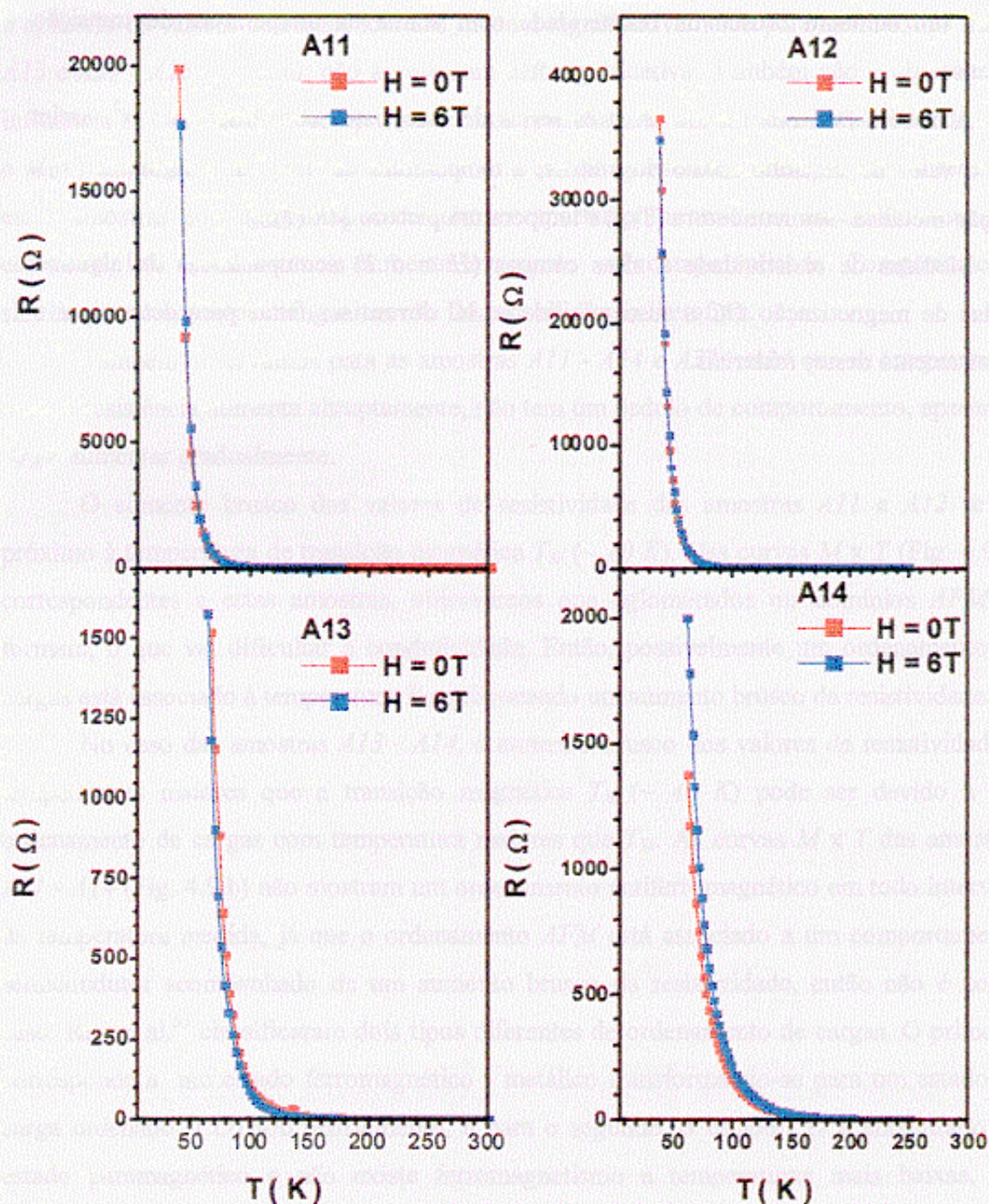


Figura 4.16.- Resistência como função de temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6 T para as amostras (a) A11, (b) A12, (c) A13 e (d) A14 (ver Tabela II.II).

$$\sigma^2 = 0.0128 \text{ \AA}^2$$

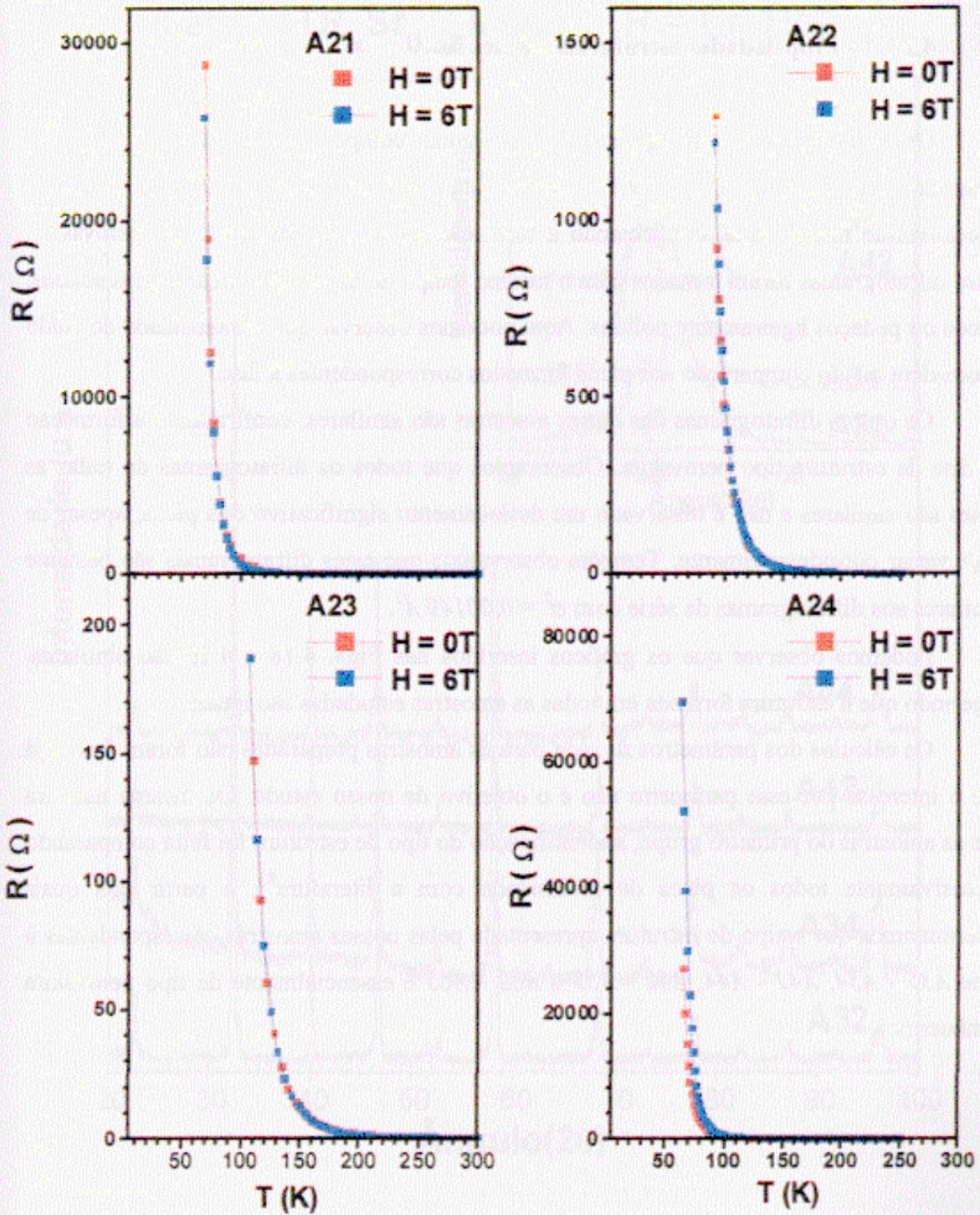


Figura 4. 17.- Resistência como função de temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6 T para as amostras (a) A21, (b) A22, (c) A23 e (c) A24 (ver Tabela II.III).

## 4.2.2 Amostras tomando como parâmetro $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ constante

### 4.2.2.1.- Propriedades estruturais - Raios X

Os difratogramas correspondentes a alguns compostos da Tabela II.III são mostrados nas Figs. 4.18 e 4.19, os quais estão em concordância com a literatura anteriormente mencionada, confirmando a formação da fase de estrutura tipo perovskita. Estes difratogramas foram tomados com o mesmo tempo de exposição em amostras sólidas, discos ou pedaços ligeiramente polidos. Aqui podemos observar que a intensidade do ruído é considerável em comparação aos picos formados correspondentes à fase.

Os outros difratogramas das outras amostras são similares, confirmando a formação da fase de estrutura tipo perovskita. Observamos que todos os difratogramas de todas as séries são similares e não é observado um deslocamento significativo dos picos, apesar de  $\langle r_A \rangle$  variar consideravelmente. Também observamos que estes difratogramas são bastante similares aos difratogramas da série com  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ .

Podemos observar que os gráficos inseridos nas Figs. 4.18 e 4.19 são similares, sugerindo que a estrutura formada em todas as amostras estudadas são iguais.

Os cálculos dos parâmetros de rede para as amostras preparadas não foram feitos, já que o interesse por esse parâmetro não é o objetivo de nosso estudo. Da mesma maneira que as amostras do primeiro grupo, a identificação do tipo de estrutura foi feita comparando sucessivamente todos os picos de intensidade com a literatura<sup>83</sup>, a partir dos quais determinamos que o tipo de estrutura apresentada pelas nossas amostras correspondentes à série A35 - A34, A42 - A44, A52 - A55 e A62 - A65 é essencialmente de tipo perovskita romboédrica.

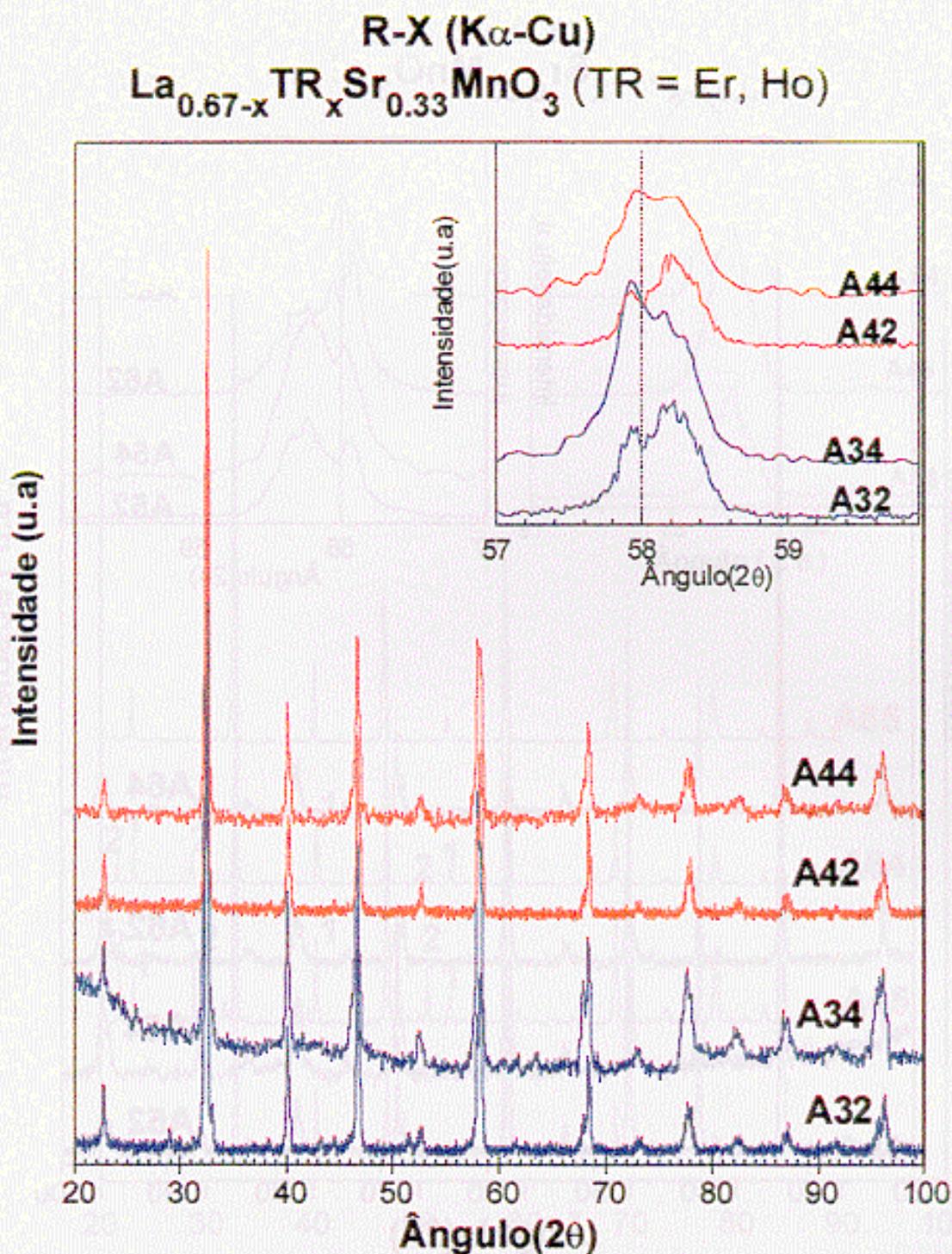


Figura 4. 18.- Padrão de difração para os compostos  $La-TR-Sr-Mn-O$  (TR = Er, Ho) mostrados na Tabela II.IV, quando a concentração  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  é mantida constante.

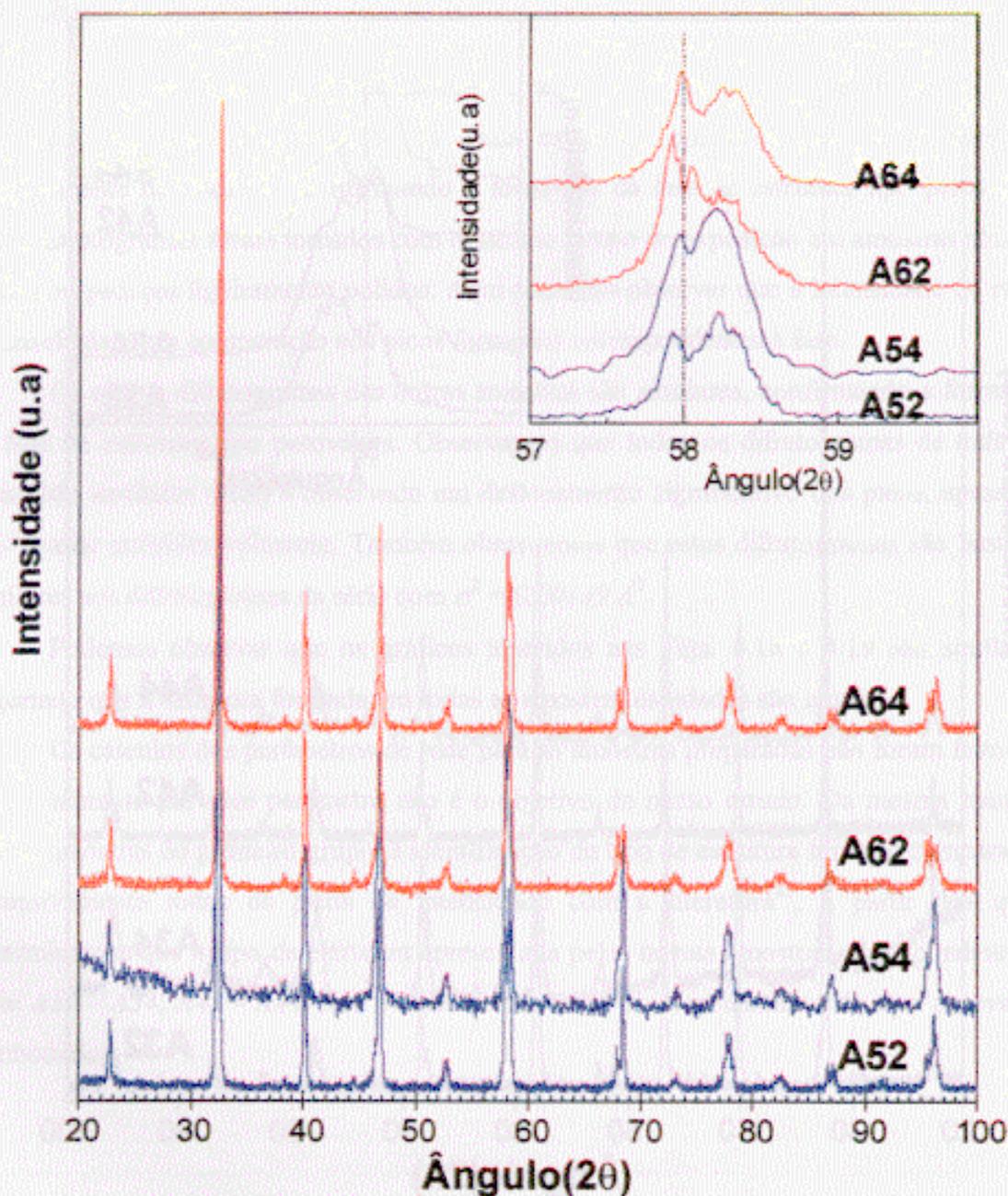
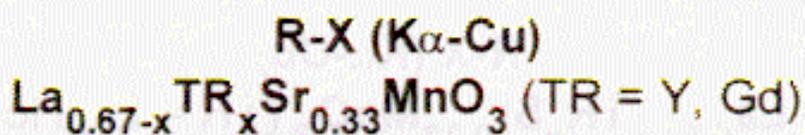


Figura 4. 19.- Padrão de difração para os compostos  $La-TR-Sr-Mn-O$  (TR = Y, Gd) mostrados na Tabela II.IV, quando a concentração  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  é mantida constante.

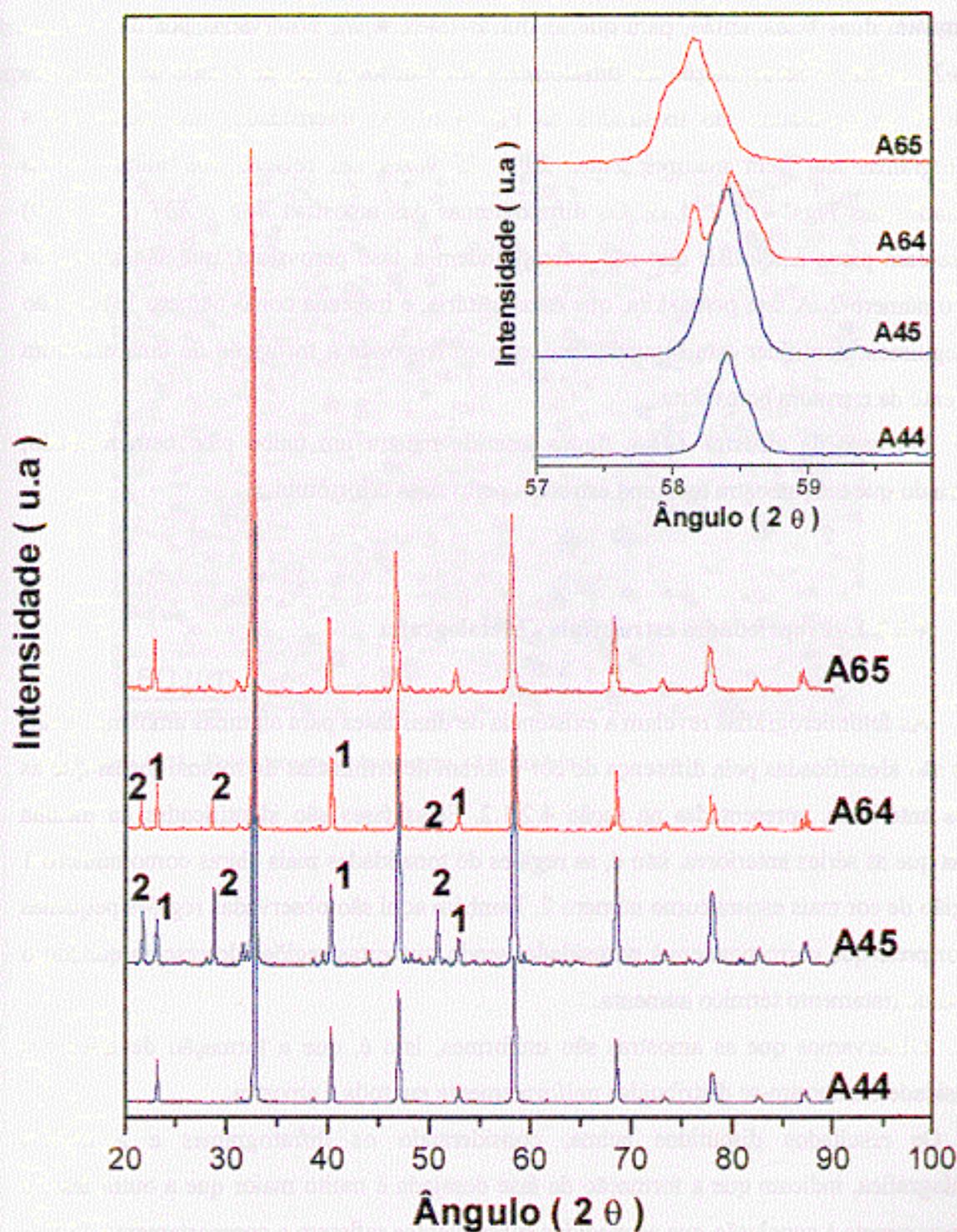


Figura 4. 20.- Padrão de difração com maior tempo de exposição para os compostos A44, A45, A64 e A65 mostrados na Tabela II.IV

O estudo da análise metalográfica (seção 4.2.2.2) para as amostras *A45*, *A64* e *A65* mostravam duas fases, então, para que as outras fases sejam observadas por difração de raios-X, o tempo de exposição do difratômetro foi mudado para um tempo de exposição maior, e os resultados são mostrados na Fig. 4.20. As intensidades dos picos destes difratogramas são bem maiores, entre 20 a 25 vezes em relação aos difratogramas mostrados nas Figs. 4.18 e 4.19. Os difratogramas das amostras *A45* e *A64* (Fig. 4.20) apresentam picos adicionais que não correspondem à fase perovskita, que são indicados com o número 2. A fase perovskita, que é majoritária, é indicada como número 1. Nós não conseguimos identificar esta segunda fase, que corresponde à formação de uma estrutura diferente da estrutura perovskita.

No caso da amostra *A45* a figura inserida mostra um único pico bem formado, sugerindo que esta amostra tem uma estrutura perovskita ortorrômbica.

#### **4.2.2.2.- Propriedades estruturais - Metalografia**

As fotomicrografias revelam a existência de duas fases para algumas amostras. Estas fases são identificadas pela diferença de cor e foram determinadas da mesma forma que as séries anteriores, apresentadas na seção 4.2.1.2. Estas fases são identificadas da mesma forma que as séries anteriores, isto é, as regiões de tonalidades mais claras como número 1 e região de cor mais escura como número 2. Também aqui são observadas regiões pequenas de cor preta que correspondem à porosidade, sendo que estas regiões decrescem quando o tempo de tratamento térmico aumenta.

Observamos que as amostras são uniformes, isto é, que a formação de fases e a porosidade encontram-se distribuídas uniformemente em toda a amostra.

Os resultados discutidos acima, considerando os difratogramas e a análise metalográfica, indicam que a formação da fase desejada é muito maior que a outra fase, o que nos remete à conclusão que as medidas subsequentes refletem o comportamento da fase perovskita, como desejado.

As fotomicrografias das análises metalográficas para algumas amostras primárias e tratadas, são mostradas nas Figs. 4.21 - 4.31. Do mesmo modo que a série de fotografias apresentadas anteriormente, estas foram tomadas sob as mesmas condições.

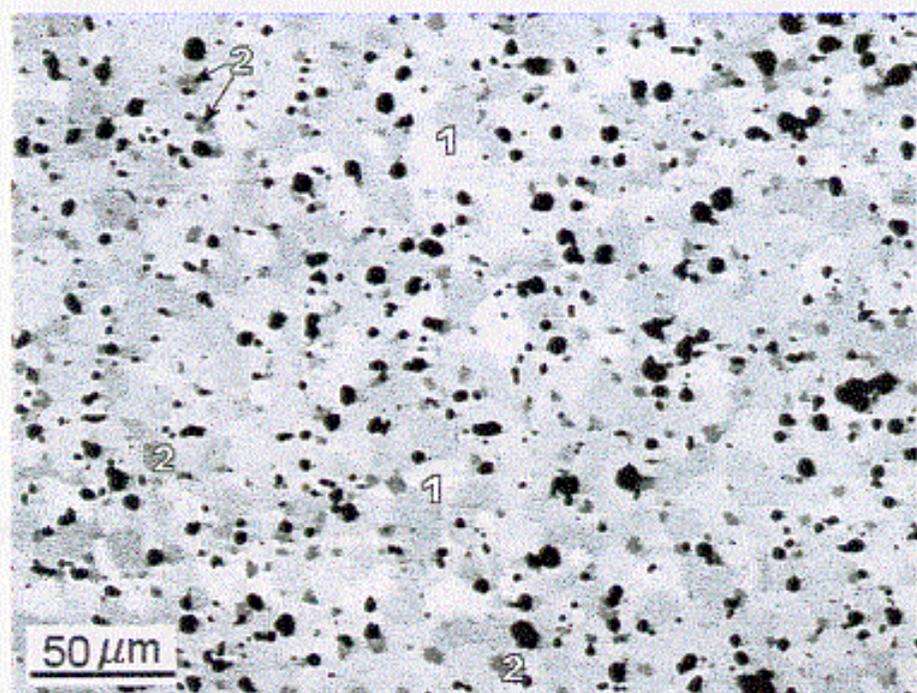


Figura 4. 21.- Fotomicrografia da amostra A34 primária.

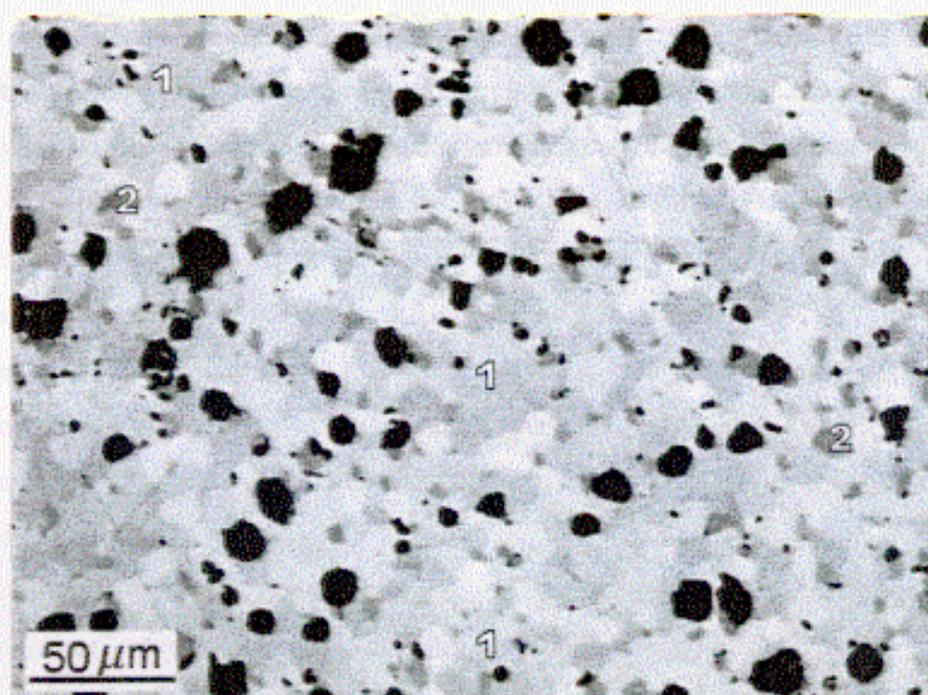


Figura 4. 22.- Fotomicrografia da amostra A35 com tratamento a térmico final de 60 h a 1400°C.

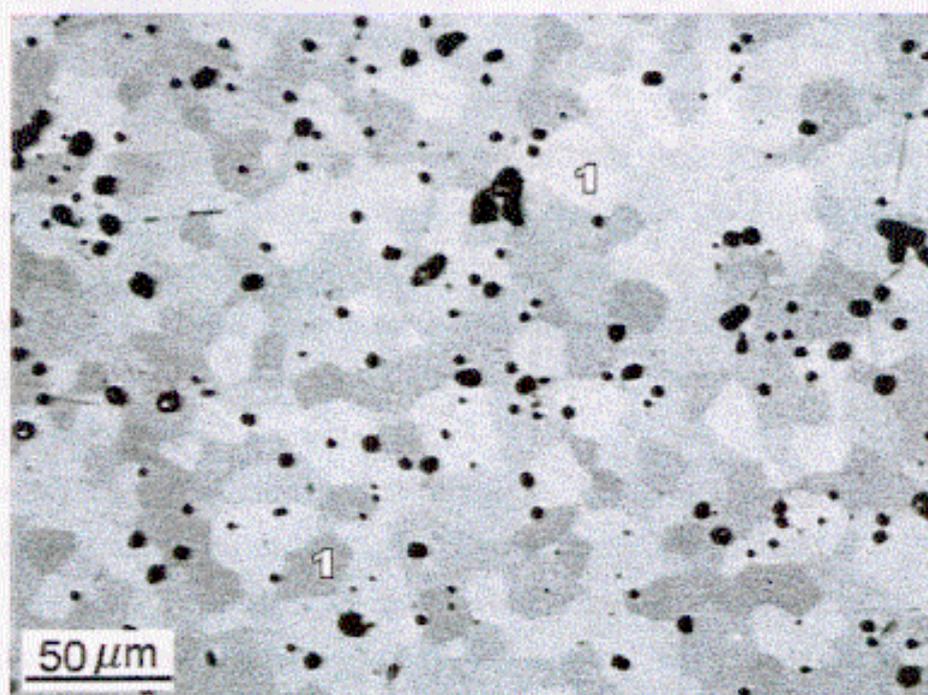


Figura 4. 23.- Fotomicrografia da amostra A44 primária.

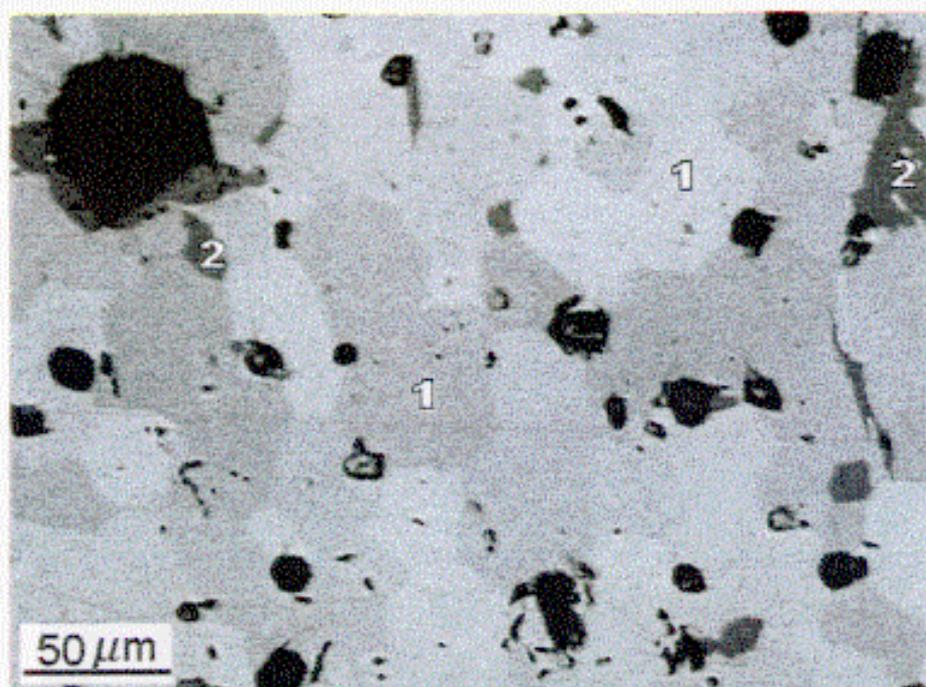


Figura 4. 24.- Fotomicrografia da amostra A45 primária.

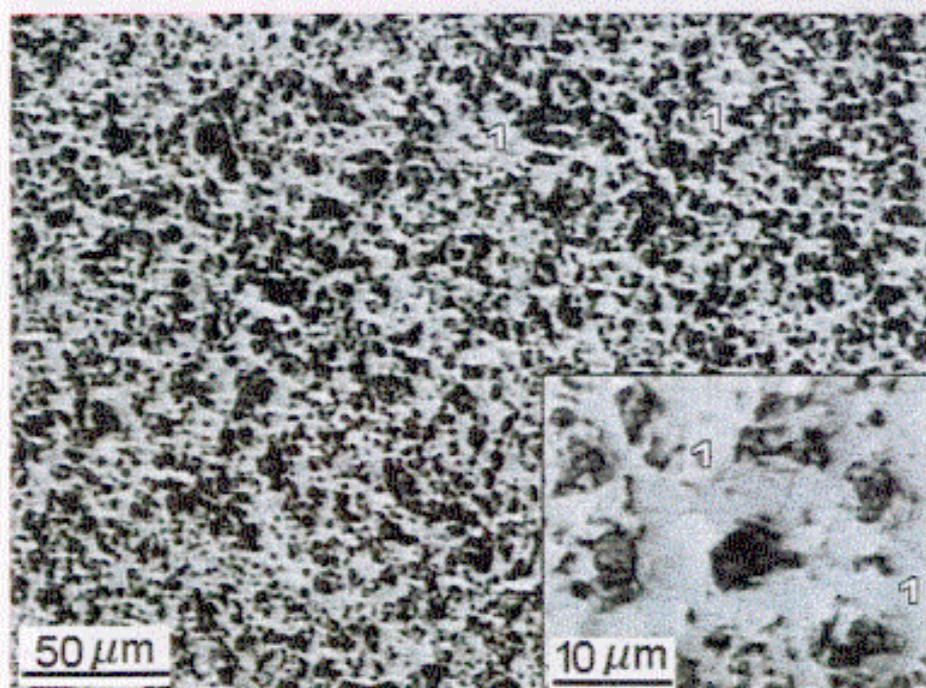


Figura 4. 25.- Fotomicrografia da amostra A54 primária.

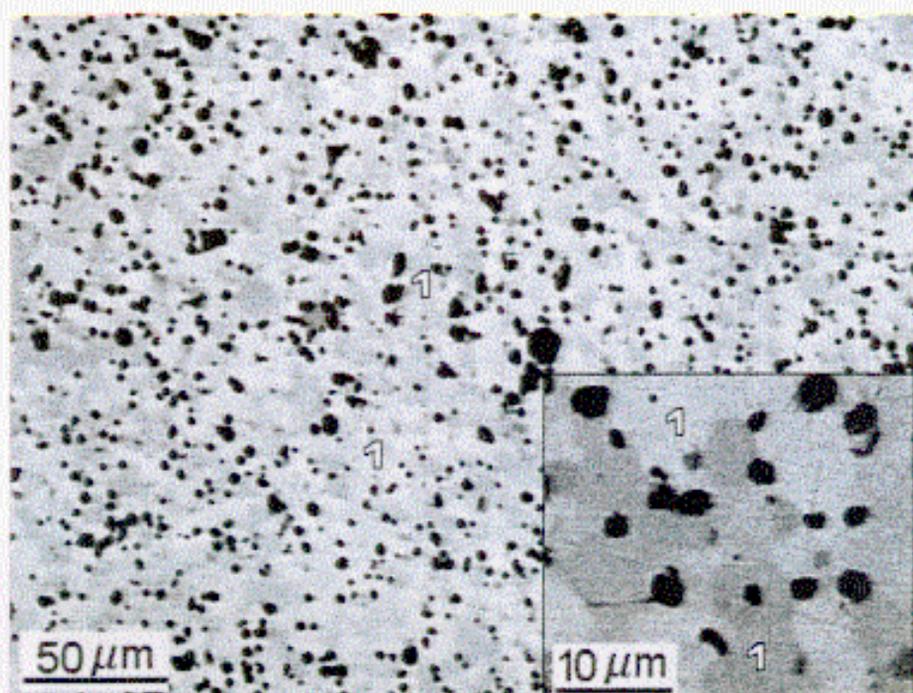


Figura 4. 26.- Fotomicrografia da amostra A54 com tratamento a térmico final de 60 h a 1400°C.

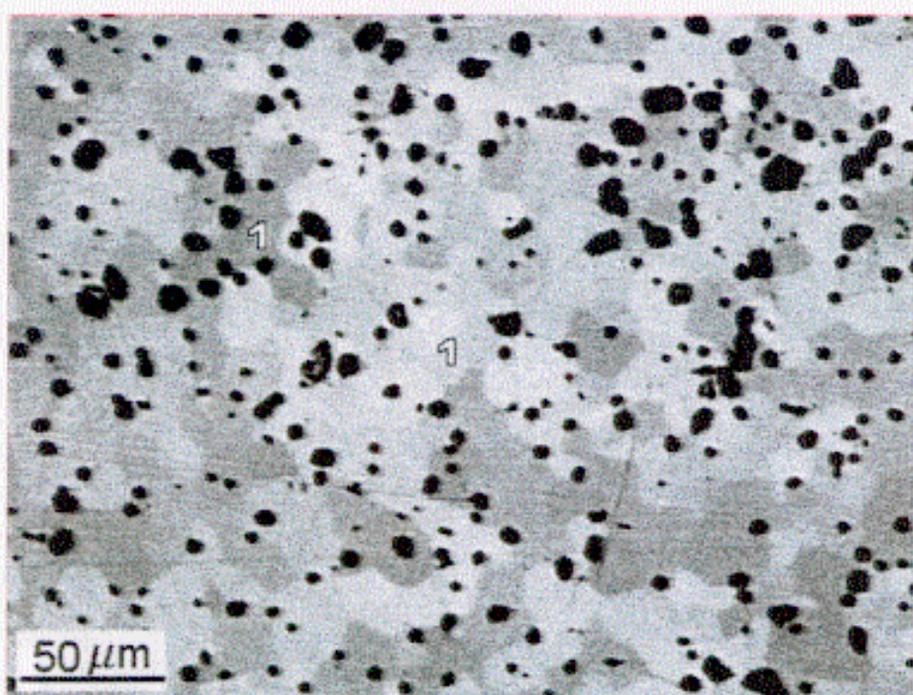


Figura 4. 27.- Fotomicrografia da amostra A63 primária.

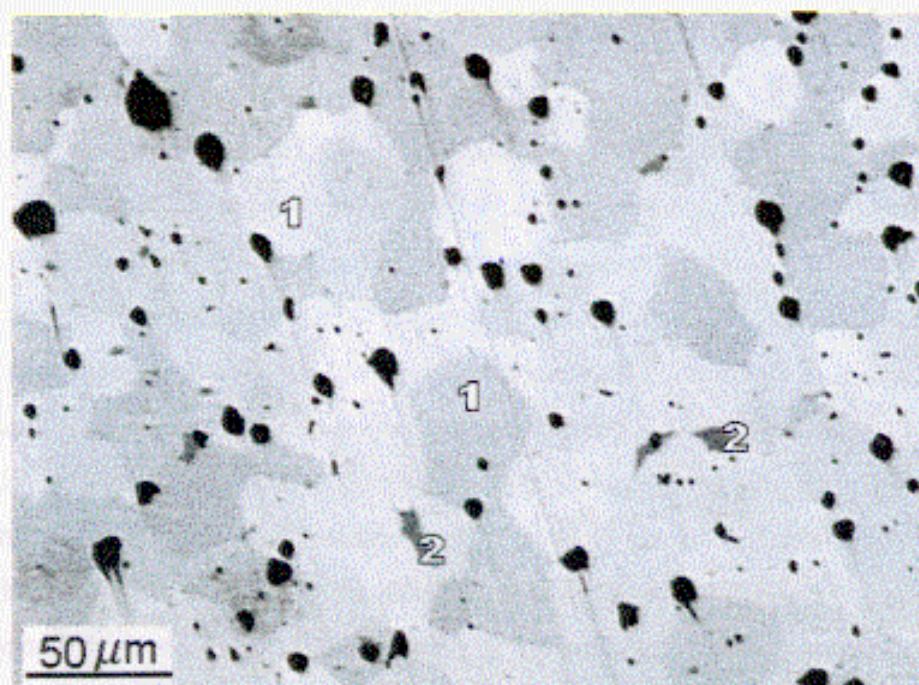


Figura 4. 28.- Fotomicrografia da amostra A64 primária.

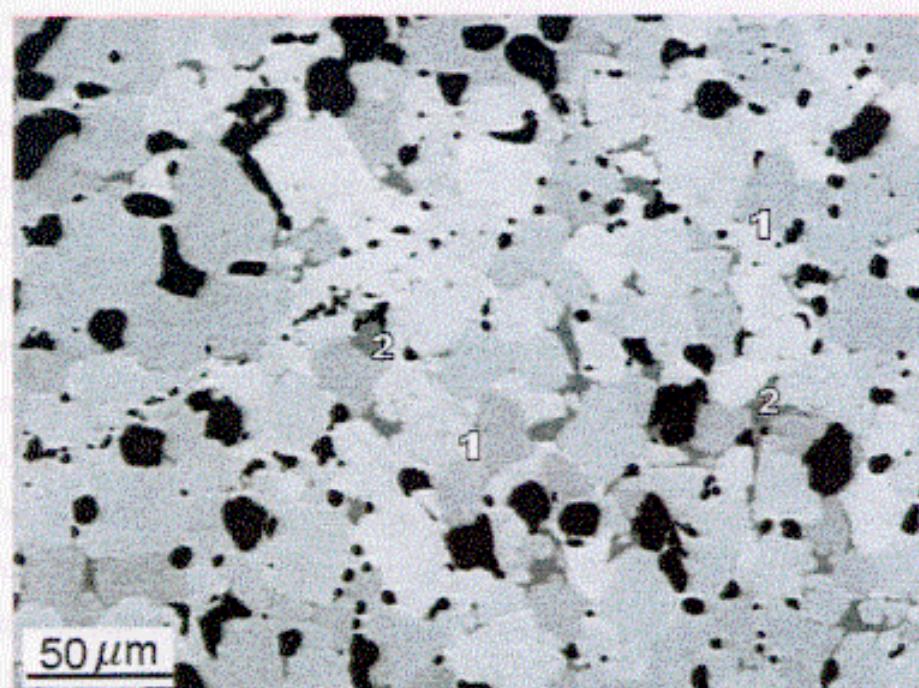


Figura 4. 29.- Fotomicrografia da amostra A65 primária.

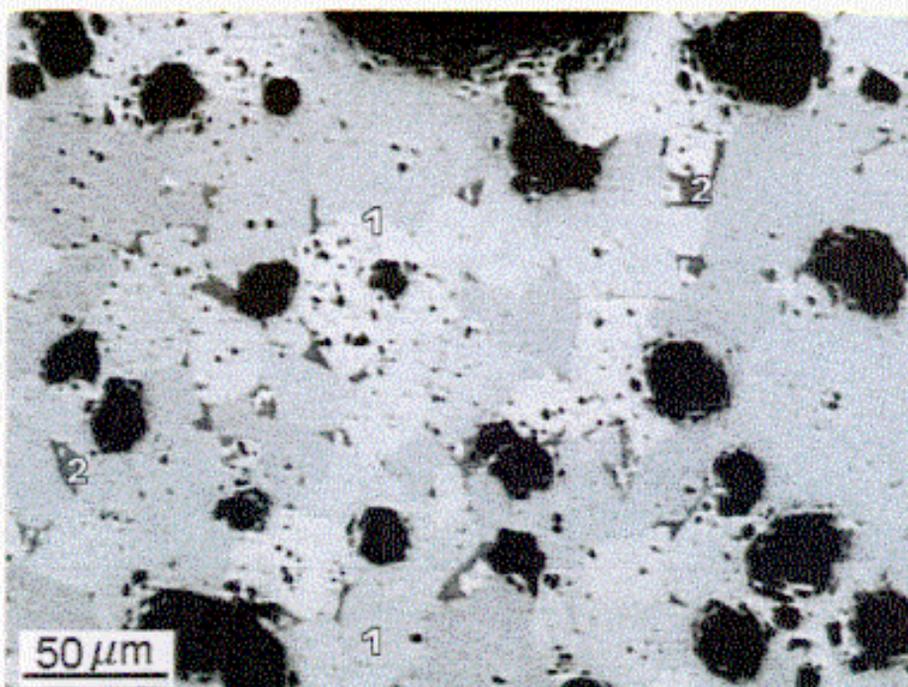


Figura 4. 30.- Fotomicrografia da amostra A65 com tratamento térmico final de 60 h a 1400°C .

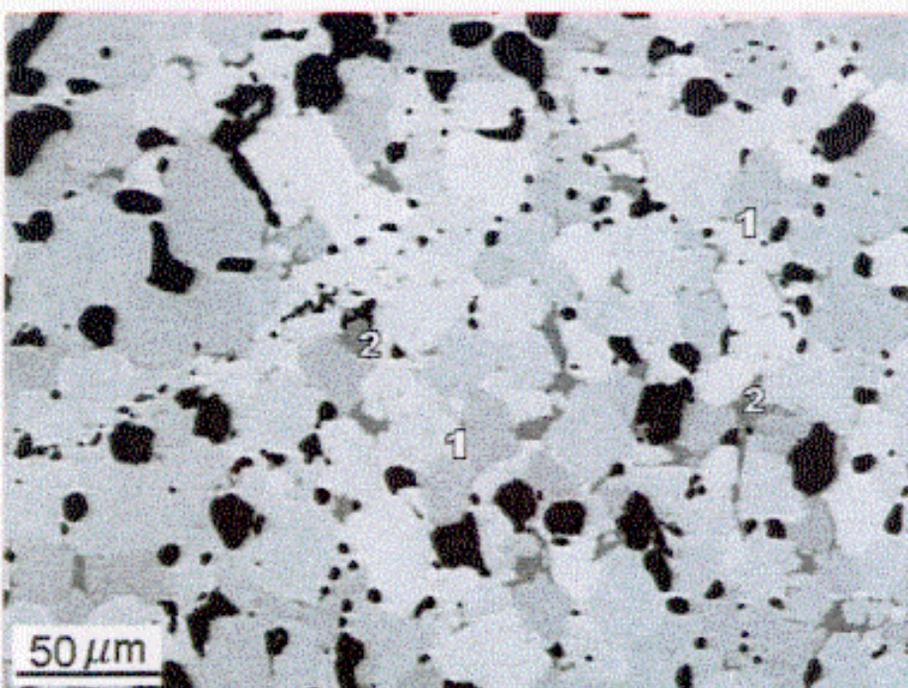


Figura 4. 31.- Fotomicrografia da amostra A65 com tratamento a térmico final de 48 h a 1500°C.

A escolha destas fotomicrografias foi feita de tal maneira, que reflitam as características das outras amostras que não são apresentadas.

Nas amostras *A34* primária e *A35* primária (Figs. 4.21 e 4.22), são observadas regiões de cores com tonalidades claras e regiões escuras, as quais são indicadas nas fotomicrografias como número 1 e 2 das mesmas características que as fotomicrografias correspondentes à amostra *A04* (Fig. 4.7). A quantidade da fase observada nas fotomicrografias das amostras *A34* e *A35*, indicada como número 1, é bem maior que a quantidade da fase número 2. No difratograma correspondente à amostra *A34* mostrado na Fig. 4.19, observamos os picos correspondentes à fase perovskita, e também observamos que a intensidade do ruído é bastante considerável, o que não permite identificar se outra fase diferente da fase perovskita foi formada. Portanto, concluímos que esta fase majoritária corresponde à fase desejada. Observamos que os poros e os grãos são bem definidos, mas de tamanho menor que para a amostra *A04*.

Nas Figs. 4.23 e 4.24 são mostradas as fotomicrografias das amostras *A44* primária e *A45* primária, respectivamente. A amostra *A44* apresenta fase única, que é indicada na fotomicrografia como número 1. A amostra *A45* apresenta duas fases, que são indicadas nas fotomicrografias como números 1 e 2, similares às amostras *A34* e *A35*. Também observamos que a porosidade e os tamanhos dos grãos das amostras *A44* e *A45* são similares à amostra *A35* (Fig. 4.21) e à amostra *A04* (Fig. 4.7), respectivamente. Os difratogramas correspondentes a estas amostras são apresentados na Fig. 4.20, e concordam com os resultados da análise metalográfica. Portanto, a fase majoritária, observada na fotomicrografia da amostra *A45*, indicada como número 1 (Fig. 4.24), corresponde à fase perovskita, e é bem maior que a segunda fase (2).

Nas amostras *A54* primária e tratada termicamente (Figs. 4.25 e 4.26), somente são observadas regiões de cores com tonalidades claras (região 1), das mesmas características que as fotomicrografias correspondentes à amostra *A02*. Isto é, os grãos correspondem a uma mesma fase composicional, portanto, a amostra *A54* apresenta fase única e esta é confirmada pelo difratograma correspondente (Fig. 4.19). Os grãos nesta amostra primária estão bem definidos (isto é observado como manchas na figura inserida), são de tamanhos bem menores que as anteriores amostras e de formas diferentes, não se observando uniformidade nos

tamanhos destes grãos em toda a amostra. Também observamos que apresenta maior porosidade que a amostra *A02* (Fig. 4.2). Na Fig. 4.26 observamos que a amostra *A54* tratada termicamente por 60 h a 1400 °C apresenta uma substancial diminuição da porosidade e um pequeno aumento nos tamanhos dos grãos. Na figura inserida observa-se que os grãos estão bem definidos.

A Fig. 4.27 mostra a fotomicrografia da amostra *A63* primária; observamos que só uma fase é formada e é semelhante à fotomicrografia da amostra *A44* primária (Fig. 4.21), mas esta apresenta menor porosidade.

As Figs. 4.28 e 4.29 mostram as fotomicrografias das amostras *A64* e *A65* primárias; observamos duas fases, uma fase majoritária indicada na fotomicrografia como 1 e outra fase minoritária indicada como 2.

No caso da amostra *A64* o resultado da análise metalográfica concorda com o difratograma correspondente (Fig. 4.20), portanto a fase majoritária (1) observada na microfotografia corresponde à fase perovskita como desejado, e a outra fase minoritária (2) é diferente da fase perovskita.

Na fotomicrografia da amostra *A65* primária, observamos menor porosidade que para as amostras anteriores e, além disso, os grãos são bem definidos e bem maiores que os grãos das amostras anteriores. Neste caso o difratograma apresentado na Fig. 4.20 mostra essencialmente uma fase e na microfotografia observamos claramente duas fases indicadas como 1 e 2. A literatura mostra que mudanças no tipo de estrutura perovskita de ortorrômbica para romboedral acontecem quando se tem uma entrada de oxigênio, e vice-versa; além disso, também a literatura mostra uma coexistência de duas estruturas perovskitas. Esta mudança de estrutura é acompanhada de uma transição magnética com  $T_C$  muito diferente. Observamos na fotomicrografia da amostra *A65* primária que a segunda fase (2) se encontra ao redor da fase majoritária (1) e dos poros, e isto é mais notório na amostra tratada a 1500 °C. Possivelmente está acontecendo que se tem uma entrada ou saída de oxigênio, portanto sugerimos que a fase escura indicada como número 2 corresponde, neste caso, a outra fase perovskita.

Na Fig. 4.30 observamos que a amostra *A65* tratada por 60 h a 1400 °C, apresenta uma diminuição drástica da segunda fase (região 2), indicando que parte da fase minoritária 2 se

transforma na fase majoritária 1. Também se observa um aumento significativo dos tamanhos dos grãos, mas não se observa mudanças significativas na quantidade da porosidade.

Na Fig. 4.31 observamos que a amostra *A65* tratada por 48 h a 1500 °C, apresenta um aumento significativo da segunda fase (região 2), efeito contrário da amostra anterior. Isto indica que parte da amostra majoritária 1, foi transformada para a fase 2. Também observamos um aumento significativo dos tamanhos dos grãos com respeito à amostra *A65* primária, assim como uma diminuição considerável da porosidade. A formação desta segunda fase é observada principalmente em volta das porosidades e dos contornos dos grãos da fase majoritária. Isto poderia sugerir que uma entrada ou saída de oxigênio pelas porosidades e defeitos nas fronteiras dos grãos está acontecendo.

Estas amostras *A65* (primária e as tratadas) que apresentam mais de uma fase têm a mesma porosidade, morfologia e tamanho de grão que a amostra *A34*.

Os padrões de difração de raios-X das amostras *A34* e *A35* não mostram nenhum pico extra que poderia corresponder a esta segunda fase (2) observada nas fotomicrografias respectivas. A quantidade desta segunda fase (2) é bem menor que a da fase majoritária (1), e a presença de ruído nos difratogramas não permite a identificação da fase minoritária, e por tal motivo não podemos afirmar se as fases indicadas como 2 correspondem a outra fase perovskita ou outra fase diferente da fase perovskita majoritária.

Comparando as fotomicrografias com seus respectivos difratogramas (Fig. 4.20), para as amostras *A45* e *A64*, afirmamos que a fase escura indicada como número 2 nas microfotografias respectivas, não corresponde a uma fase perovskita. No caso da amostra *A65* a fase escura indicada como número 2 pode corresponder a outra fase perovskita.

Estes resultados indicam que a porosidade depende fortemente do tratamento térmico, como esperado. No caso das amostras que apresentam mais de uma fase, uma análise de microsonda eletrônica deve ser feita para determinar a composição da outra fase.

Os resultados discutidos acima, considerando os difratogramas e a análise metalográfica, indicam que foi formada a fase desejada. Em alguns casos onde têm mais de uma fase esta fase majoritária corresponde à fase desejada, o que nos remete à conclusão que as medidas subsequentes refletem o comportamento da fase perovskita, como desejado para este conjunto de amostras.

#### 4.2.2.3.- Propriedades magnéticas

As medidas de magnetização indicam que as amostras *A32 - A35*, *A42 - A45*, *A52 - A55* e *A62 - A65*, mostradas na Fig. 4.32, são ferromagnéticas. As temperaturas de Curie foram encontradas tomando o mesmo critério que para materiais metálicos ferromagnéticos, isto é, derivando a curva de magnetização e tomando o valor mínimo, que vem a ser o ponto de inflexão da curva de magnetização. As temperaturas de Curie são mostradas na Tabela IV.VI.

A Fig. 4.32 mostra a magnetização como função da temperatura para as amostras  $La_{0,67-x}TR_xSr_{0,3}MnO_3$  ( $TR = Er, Ho, Gd, Y; x = 0 - 0,19$ ) no intervalo de 5 K a 400 K. A amostra pura *A71* (amostra sem dopagem) mostrada na Fig. 4.33, apresenta uma  $T_C$  igual a 370 K, o que está em concordância com a literatura.<sup>42</sup> A amostra sem dopagem apresenta um  $\langle r_A \rangle$  maior que as amostras quando dopadas, devido a que os elementos dopantes têm raio iônico menor que o *La*. Pode-se observar que todas as amostras, quando são dopadas entre  $x$  igual a 0,10 e 0,13, não apresentam outra fase magnética, mas para valores maiores que 0,13, outra fase ordenada aparece. Todos os compostos destas séries são ferromagnéticos a baixas temperaturas, resultados similares foram encontrados em compostos  $La_{(2-x/3)}Nd_{x/3}Ca_{1/3}MnO_3$  estudados por Rao et al.<sup>103</sup>

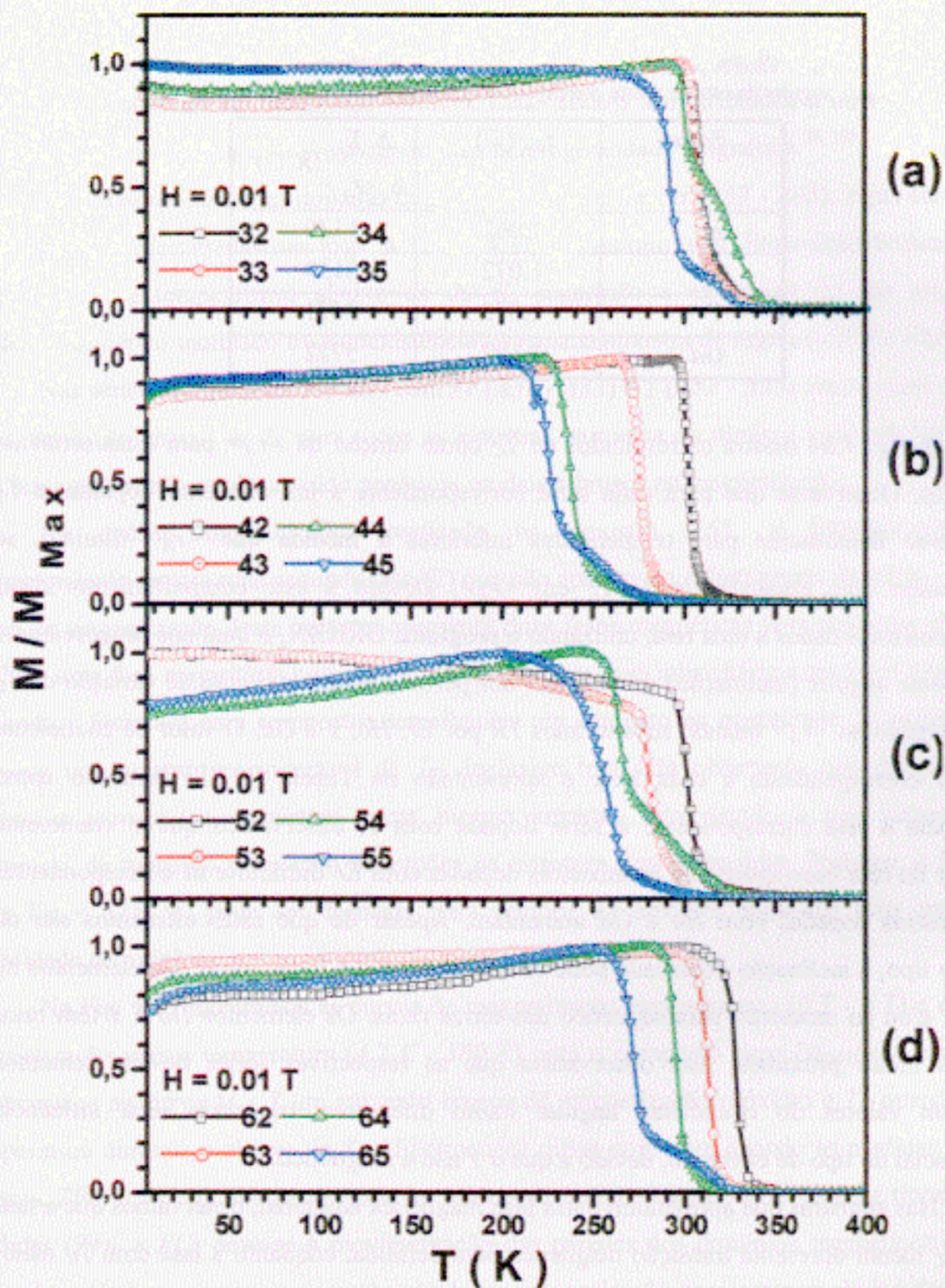


Figura 4.32.- Magnetização como função da temperatura para séries de amostras  $\text{La-TR-Sr-Mn-O}$  mantendo constante a concentração dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , cujas composições são mostradas na Tabela II. IV.

**Tabela IV. III.-** Valores dos raios iônicos dos elementos que formam cada série e o valor do coeficiente angular da reta de ajuste correspondente a cada série.

Series	$r_{TR}$ (Å)	$\frac{\Delta T_C}{\Delta \langle r_A \rangle}$ (K/Å)
<i>Er</i>	1,062	1130
<i>Ho</i>	1,072	6139
<i>Y</i>	1,075	3471
<i>Gd</i>	1,107	5722

A Fig. 4.34 mostra os resultados de  $T_C$  como função de  $\langle r_A \rangle$  para estas séries de amostras. Observa-se que para cada série correspondente a um elemento dopante, a  $T_C$  desloca-se linearmente para temperaturas inferiores à medida que  $\langle r_A \rangle$  diminui, se observando uma dependência de  $T_C$  em  $\langle r_A \rangle$ . Devido a este comportamento linear ajustamos estes dados a uma reta, utilizando o programa ORIGIN, o qual nos proporciona o coeficiente angular (inclinação) da reta. Isto nos permite observar o grau de variação de  $T_C$  com respeito ao  $\langle r_A \rangle$  quando substituímos *TR* por *Er*, *Ho*, *Y* e *Gd*. O valor de coeficiente angular correspondente a cada série é apresentado na Tabela IV.III. Tomando como referência a reta correspondente à série dopada com *Y*, observamos que o coeficiente angular da reta correspondente às amostras dopadas com *Er* diminui e as correspondentes às amostras dopadas com *Ho* e *Gd* aumentam. Apesar de que estes elementos são do mesmo tipo, a inclinação observada pode estar relacionada à disparidade dos elementos no sítio *A* e/ou ao momento paramagnético das terras raras. Os elementos *Ho* e *Y* têm raios iônicos muito próximos, mas observamos que as respectivas séries destes elementos mostram valores do coeficiente angular muito diferentes, sugerindo uma influência substancial do tipo de elemento, devido a que o *Y* não é magnético.

Nas amostras que apresentam outra fase magnética adicional, observamos que a fase com  $T_C$  menor apresenta transição magnética bem definida, enquanto a fase com  $T_C$  maior apresenta uma região ampla de transição magnética. As transições de fases magnéticas bem definidas indicam homogeneidade magnética. A fase com  $T_C$  menor concorda com estudos feitos por outros pesquisadores, isto é, quando  $\langle r_A \rangle$  diminui a  $T_C$  desloca-se para

temperaturas inferiores. As regiões amplas de transição magnética, pode ser causadas pela formação de gradientes de concentração de oxigênio ao redor da fase majoritária no processo de síntese ou no tratamento térmico. Estes efeitos são atribuídos a uma variação na estequiometria do oxigênio provocando uma heterogeneidade magnética.<sup>36, 105</sup>

As amostras das séries dopadas com *Ho* (A42 - A45) e *Gd* (A62 - A65), cujas curvas de  $M \times T$  são apresentadas nas Figs. 4.32.b e 4.32.d, mostram uma diminuição brusca da magnetização a temperaturas abaixo de 20 K, sugerindo a existência de um estado antiferromagnético inclinado ou a coexistência na mesma amostra de regiões *AFM* e *FMM*.

Nas séries de amostras dopadas com *Er* (A32 - A35) e *Y* (A52 - A55) observamos que a magnetização abaixo de  $T_C$  para todas as amostras, aumenta ou diminui uniformemente, mas lentamente, não se observando nenhuma mudança brusca na magnetização.

Na análise metalográfica realizada na amostra A65, a fotomicrografia correspondente mostra uma segunda fase (2) que não aparece no difratograma de raios X. A curva de magnetização desta amostra apresenta duas fases magnéticas bem definidas (Fig. 4.32.d), uma fase majoritária com  $T_C = 271$  K e a outra fase minoritária com  $T_C = 314$  K. Segundo a literatura para compostos semelhantes um aumento na quantidade de oxigênio provoca um aumento considerável de  $T_C$ , inclusive tem sido observado que diferentes estruturas perovskitas coexistem numa mesma amostra, isto devido a que pequenas diferenças de oxigênio provocam distorções na estrutura tipo perovskita. Portanto, a fase com  $T_C = 315$  °C pode ser formada para regiões da amostra contendo uma maior quantidade de oxigênio.

Na Fig. 4.33 mostramos as curvas de magnetização versus campo (0 T - 6 T) e a de magnetização versus temperatura (4,2 K - 380 K) para o composto puro  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ . Observamos na curva  $M \times T$  um aumento brusco da magnetização próximo a  $T_C$  quando a temperatura diminui, e abaixo da  $T_C$   $M$  permanece quase constante quando as medidas são feitas a *ZFC* e *FC*. A diferença entre os valores de magnetização entre os dois tipos de medidas (*ZFC* e *FC*) deve-se à movimentação das paredes dos domínios magnéticos. Na curva  $M \times H$  observamos um aumento rápido da magnetização para campos abaixo de 0,5 T, a magnetização é saturada para campos acima de 1 T, e além disso, esta curva não apresenta histerese. Este tipo de comportamento é típico de um ferromagneto ordinário. A

curva  $M \times T$  não apresenta nenhuma anomalia a baixas temperaturas, como é observado para as amostras dopadas com  $Ho$  e  $Gd$ .

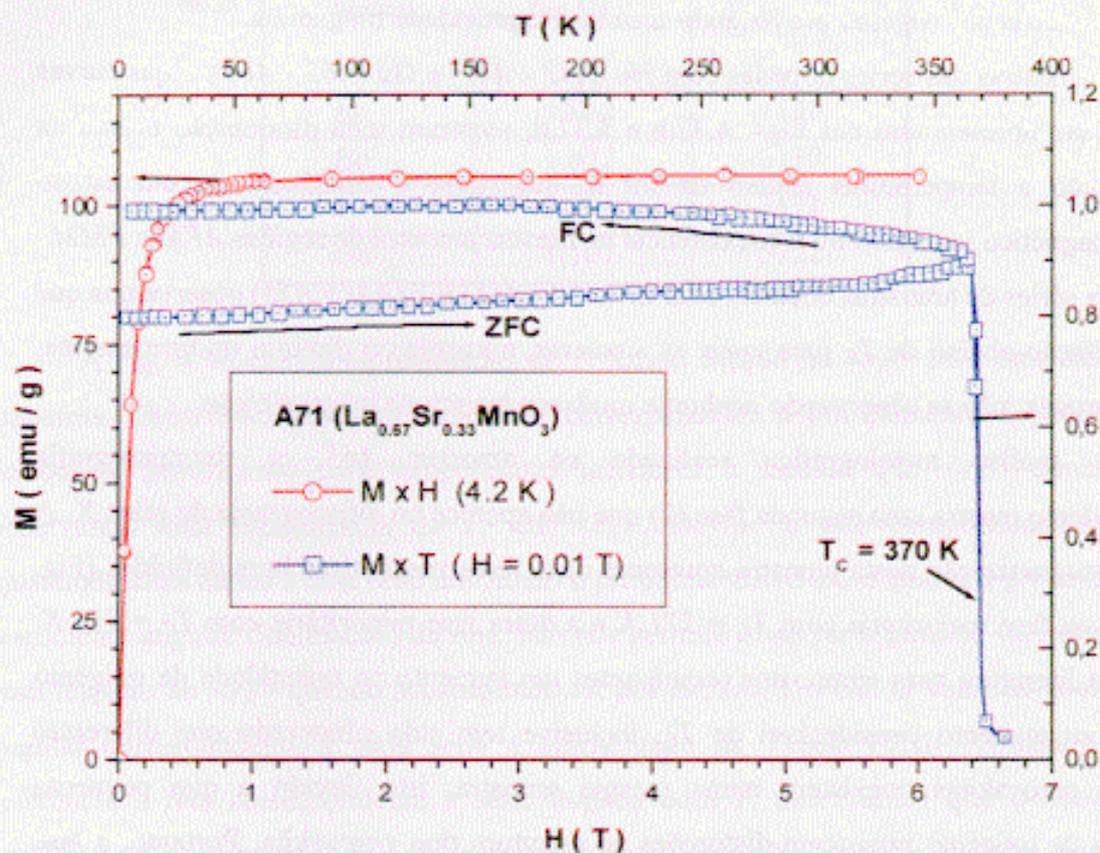
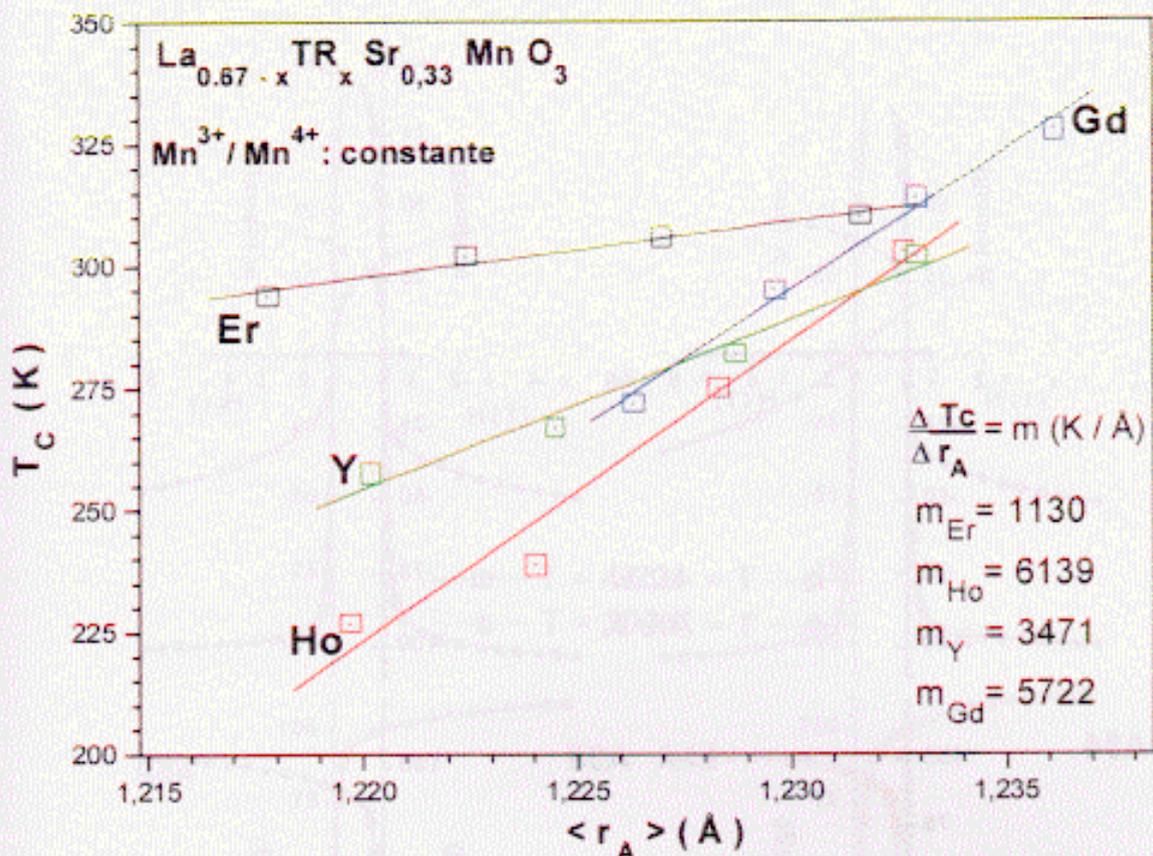


Figura 4. 33.- Magnetização como função do campo aplicado e temperatura para o composto sem dopagem  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ .



**Figura 4. 34.-** Temperatura de transição magnética ( $T_c$ ) versus tamanho médio do raio iônico no sítio A ( $\langle r_A \rangle$ ) para os compostos das séries de amostras *La-TR-Sr-Mn-O* mantendo constante a concentração dos íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , cujas composições são mostradas na Tabela II. IV.

As Figs. 4.35, 4.36, 4.37 e 4.38 mostram a curva de magnetização como função de campo aplicado para as amostras *A32 - A35*, *A42 - A45*, *A52 - A55* e *A62 - A63* a temperaturas de *4,2 K* e *300 K*. Estas curvas têm comportamentos similares, apresentando um comportamento ferromagnético a *4,2 K* e altos valores de magnetização. Observamos que todas as curvas têm um comportamento linear para campos maiores de *2,0 T*. Para poder observar se as amostra saturam para campos altos, foram ajustadas as curvas a uma reta para campos acima de *2,5 T*, onde as curvas  $M \times H$  têm um comportamento uniforme. Este ajuste foi feito mediante o programa ORIGIN, o qual nos proporciona o coeficiente angular da reta de ajuste. Então, baseado no critério do valor do coeficiente angular, determinamos se a amostra satura ou não. O valor do coeficiente angular correspondente a cada amostra é mostrado na Tabela IV.IV.

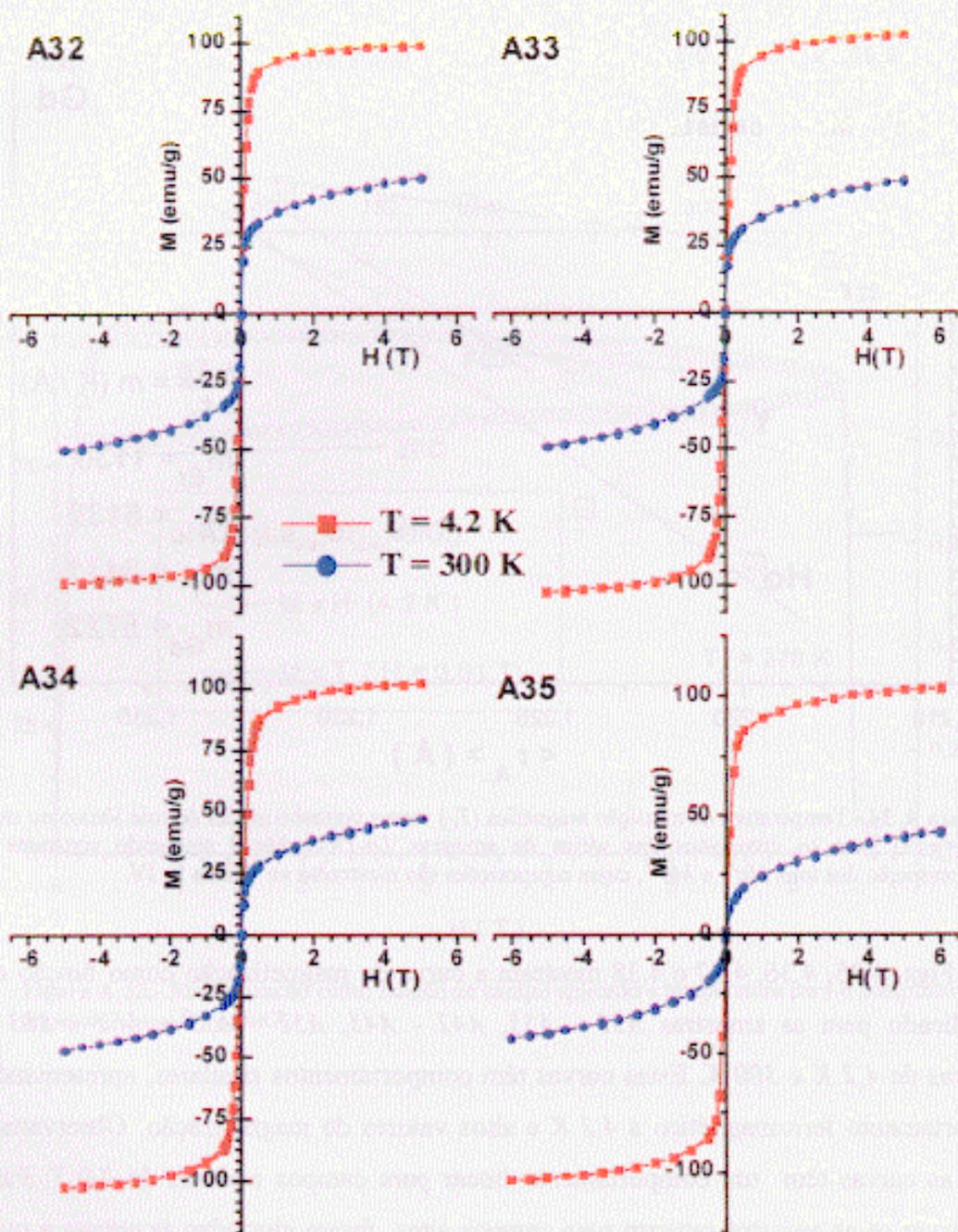


Figura 4. 35.- Magnetização como função do campo aplicado para os compostos  $La_{0.67-x}Er_xSr_{0.33}MnO_3$  ( $x = 0, 10, 0, 13, 0, 16, 0, 19$ ) (Tabela II.IV).

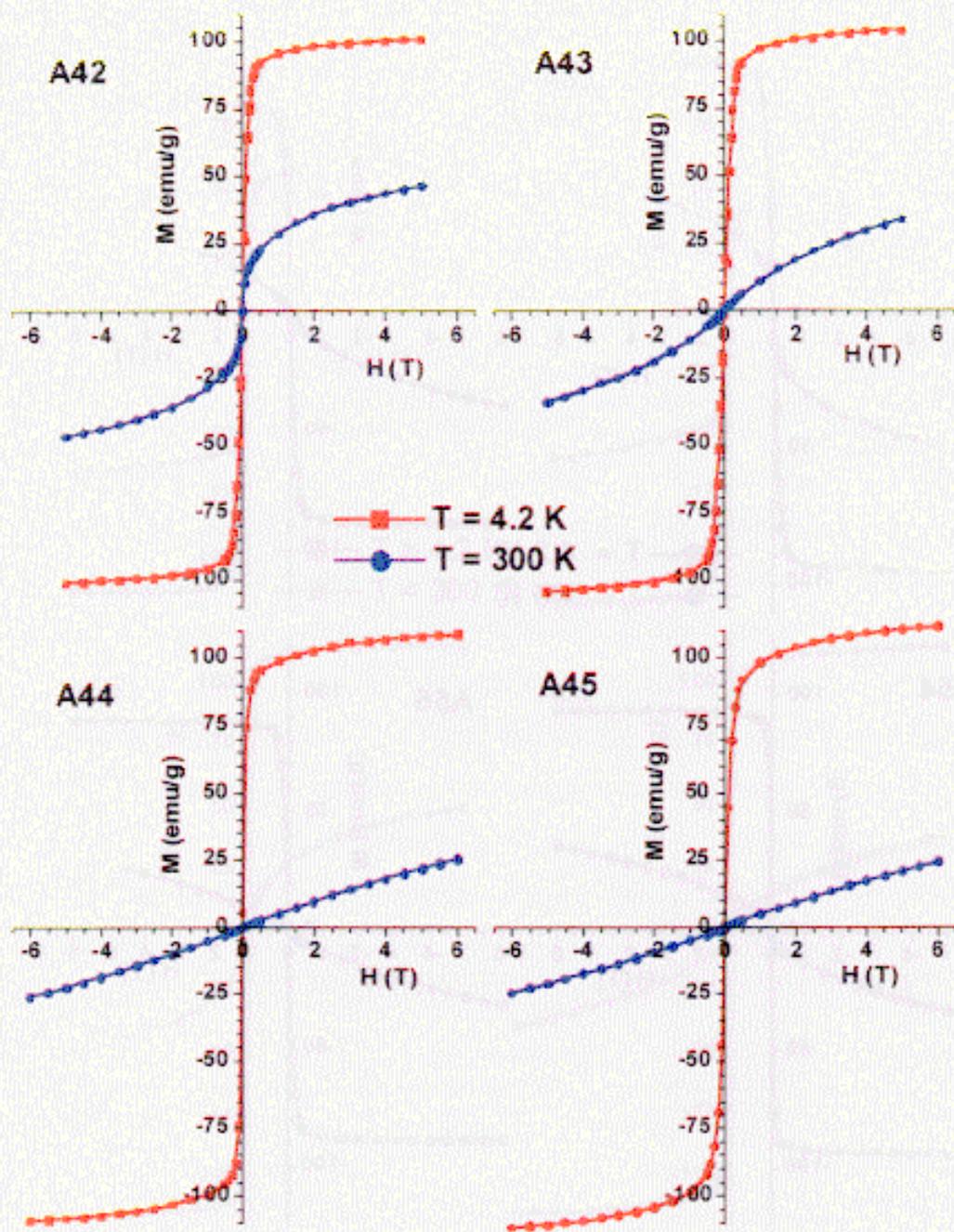


Figura 4. 36.- Magnetização como função do campo aplicado para os compostos  $La_{0.67-x}Ho_xSr_{0.33}MnO_3$  ( $x = 0, 10, 0, 13, 0, 16, 0, 19$ ) (Tabela II. IV).

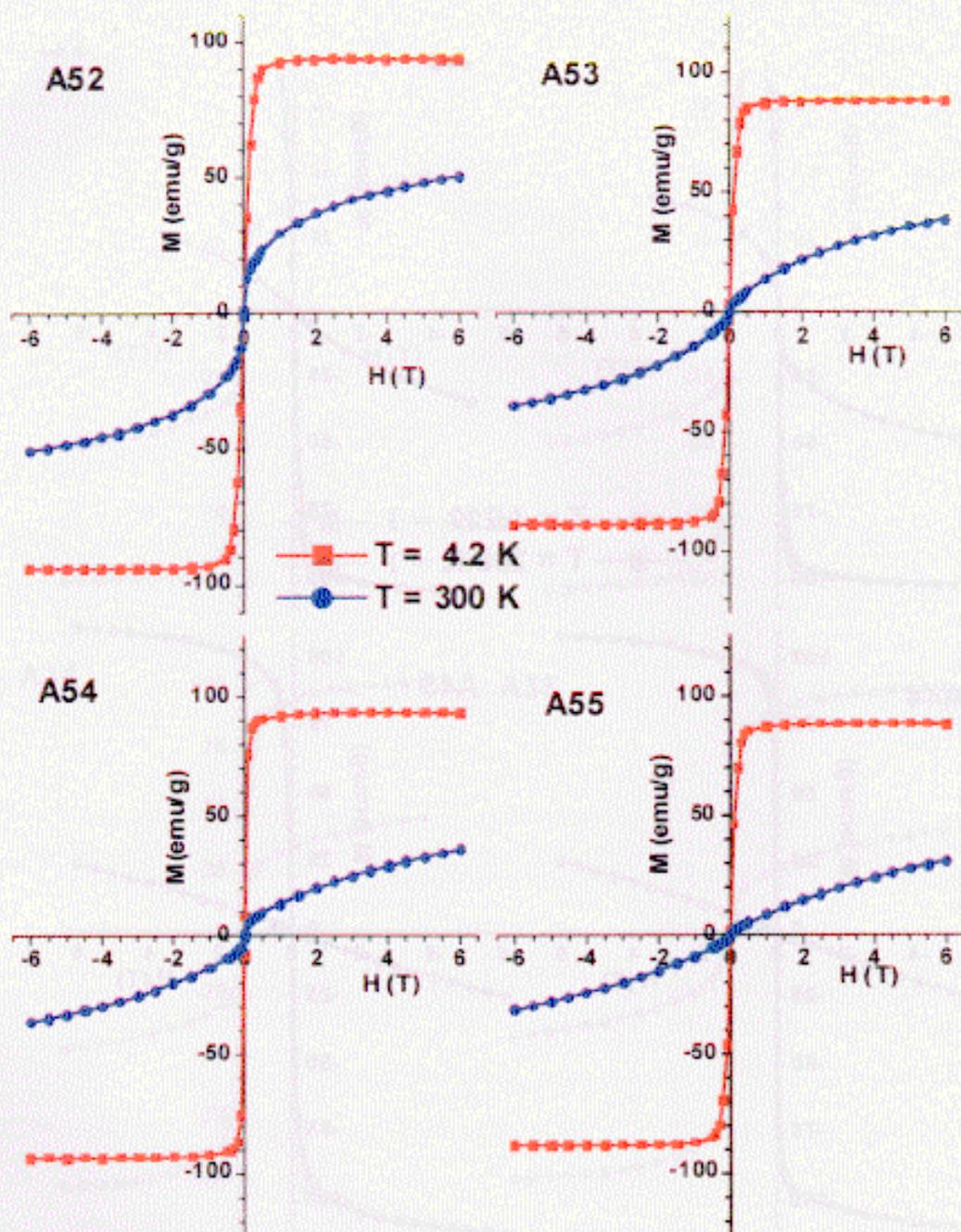


Figura 4. 37.- Magnetização como função do campo aplicado para os compostos  $La_{0,67-x}Y_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16, 0,19$ ) (Tabela II. IV).

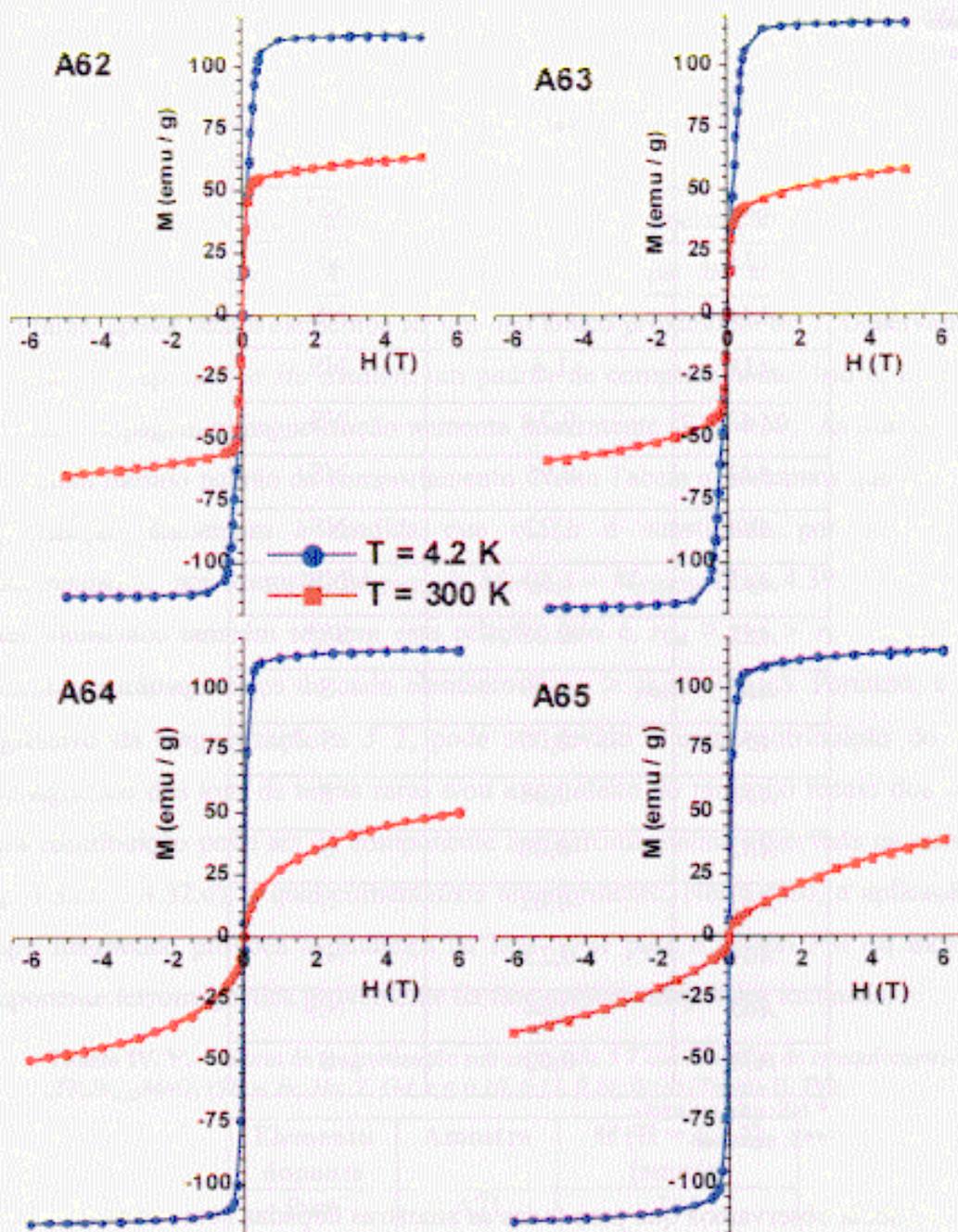


Figura 4. 38.- Magnetização como função do campo aplicado para os compostos  $La_{0.67-x}Gd_xSr_{0.33}MnO_3$  ( $x = 0, 10, 0, 13, 0, 16, 0, 19$ ) (Tabela II. IV).

Tabela IV. IV.- Valor do gradiente da curva  $M \times H$  para altos campos e o respectivo estado, correspondente a cada amostra de todas as séries.

Amostra	$\frac{\Delta M}{\Delta H}$ (emu/g.T)	Estado de saturação
A32	0,52	NS*
A33	0,80	NS
A34	1,04	NS
A35	1,4	NS
A42	0,74	NS
A43	0,95	NS
A44	1,22	NS
A45	1,59	NS
A52	-0,08	S**
A53	-0,09	S
A54	-0,07	S
A55	-0,08	S
A62	-0,08	S
A63	-0,02	S
A64	0,23	NS
A65	0,64	NS
A71	0,02	S

\* NS: não saturado

\*\*S: saturado

Desta Tabela observamos que para todas as amostras dopadas com terras raras, com exceção das amostras A62, A63 e as dopadas com Y, o campo aplicado de 6 T a 4,2 K não é suficiente para as saturar. Isto é mais notório, quando a quantidade de dopagem de terras raras aumenta ou quando o tamanho médio do cátion A diminui. Notamos que para as amostras que não saturam, a variação da magnetização com respeito ao campo aplicado (inclinação da reta) aumenta gradualmente à medida que a quantidade de terra rara

aumenta, indicando que há uma contribuição paramagnética da terra rara na magnetização total das amostras.

As amostras *A62* e *A63* saturam acima de  $1\text{ T}$  a  $4,2\text{ K}$ , assim como as amostras dopadas com ítrio (*A52* - *A55*).

Na Tabela IV.V observamos que os valores de magnetização sob campo de  $5\text{ T}$  para as amostras dopadas com *Y* (*A52* - *A54*) são menores que das amostras dopadas com as terras raras, apesar destes elementos ter um raio iônico próximo ao do *Y*. Observamos que a série que corresponde ao *Ho* mantém um padrão de comportamento, isto é, à medida que aumenta a dopagem a magnetização aumenta linearmente (Fig. 4.39). As outras séries não apresentam mesmo padrão de comportamento. Nesta Tabela observamos que os valores de magnetização aumentam à medida que o *La* é substituído por *Er*, *Ho* e *Gd*, respectivamente, por exemplo,  $M_{5T(A65)} > M_{5T(A45)} > M_{5T(A35)}$  (Fig. 4.39). Os raios iônicos destes elementos também seguem esta relação, isto é,  $r_{Gd} > r_{Ho} > r_{Er}$ , assim como, os momentos paramagnéticos de cada elemento ( $\mu_{pGd} > \mu_{pHo} > \mu_{pEr}$ ). Portanto, o aumento progressivo da magnetização a  $5\text{ T}$ , pode ser devido a uma contribuição do momento paramagnético dos íons de terras raras e/ou a um efeito do tamanho médio dos cátions *A*. Outra contribuição pode ser da componente antiferromagnética observada na curva  $M \times T$  (Fig. 4.32.b e 4.32.d), a qual comentamos anteriormente. Neste caso, a aplicação de um campo magnético provoca a mudança da fase *AFM* para o estado *FM* ou incrementa a componente ferromagnética proveniente da fase antiferromagnética inclinada.

**Tabela IV. V.** - Valores de magnetização sob campo de  $5\text{ T}$  das amostras de estequiometria de  $La_{0,60-x}TR_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $TR = Er, Ho, Y, Gd; x = 0,10, 0,13, 0,16, 0,19$ ) (Tabela II. IV)

Elemento dopante	Amostra	$M$ ( $H = 4.2\text{ T}$ ) (emu/g)
Puro	A71	105
<i>Er</i>	A32	99
<i>Er</i>	A33	102
<i>Er</i>	A34	102
<i>Er</i>	A35	102
<i>Ho</i>	A42	101

<i>Ho</i>	<i>A43</i>	104
<i>Ho</i>	<i>A44</i>	108
<i>Ho</i>	<i>A45</i>	111
<i>Y</i>	<i>A52</i>	94
<i>Y</i>	<i>A53</i>	88
<i>Y</i>	<i>A54</i>	93
<i>Y</i>	<i>A55</i>	88
<i>Gd</i>	<i>A62</i>	112
<i>Gd</i>	<i>A63</i>	116
<i>Gd</i>	<i>A64</i>	115
<i>Gd</i>	<i>A65</i>	115

Observamos das curvas  $M$  versus *amostras* (Fig. 4.39), que para as amostras dopadas com *Er* (*A32 - A35*), *Ho* (*A42 - A43*) e *Y* (*A52 - A55*), os correspondentes valores de magnetização a altos campos são menores que o valor de  $M_S$  sem dopagem.

Na Fig. 4.39 observamos que, no caso das amostras dopadas com *Ho* temos um aumento linear da magnetização à medida que a dopagem de *Ho* aumenta ( $\langle r_A \rangle$  diminui). Neste caso isto indica que o aumento da magnetização deve-se a uma diminuição do  $\langle r_A \rangle$  e/ou ao aumento do momento paramagnético (*Ho* aumenta). As outras séries não apresentam uma correlação entre a magnetização e a dopagem correspondente a cada série; em média pode-se sugerir que a magnetização a altos campos não varia quando aumenta a dopagem para cada série.

As amostras *A44*, *A45* e as dopadas com *Gd* (*A62 - A65*) têm uma magnetização maior que a amostra sem dopagem, que tem raio iônico maior que as amostras dopadas. Isto indica claramente que o aumento da magnetização deve-se ao momento paramagnético dos íons de terras raras.

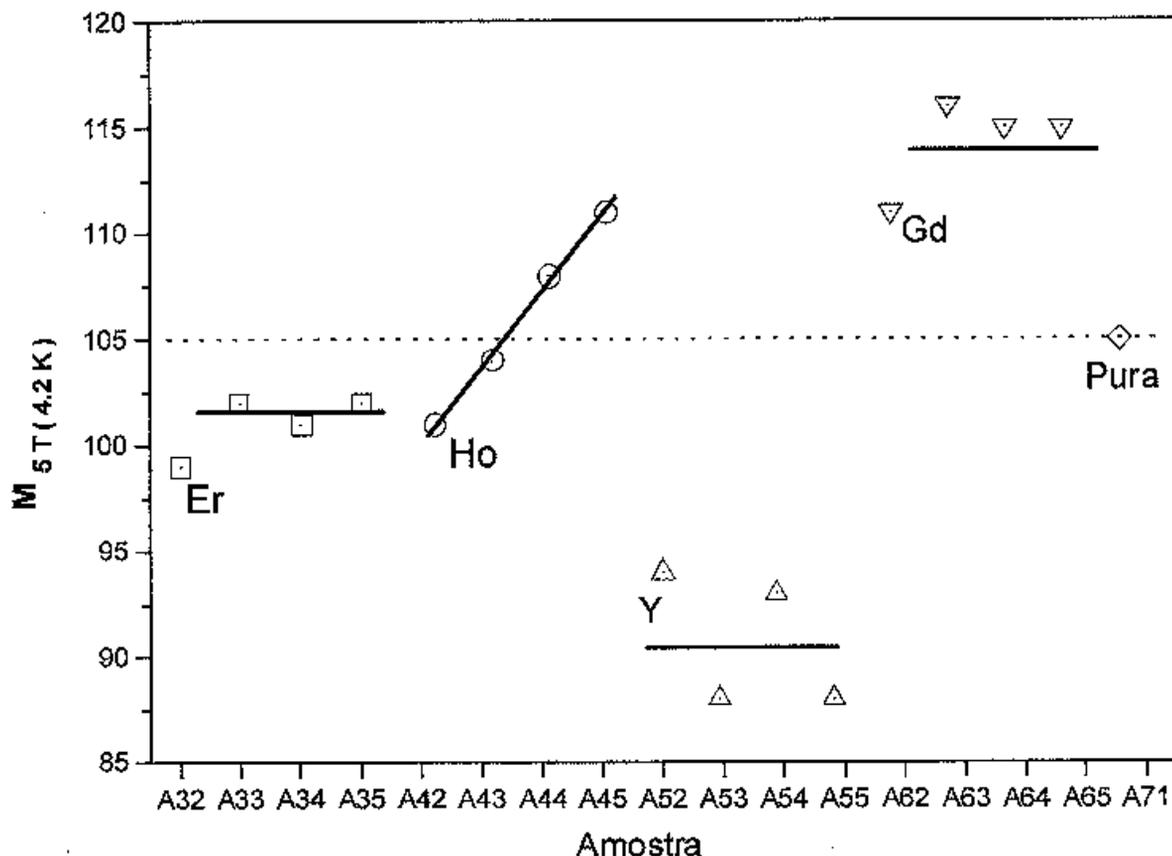


Figura 4. 39.- Curva de magnetização versus amostras sob campo de 5 T a 4.2 K mostradas na Tabela IV.III

Como observamos antes, os valores de magnetização a altos campos para as amostras dopadas com *Gd* são maiores que para as amostras dopadas com *Ho*, e estas são maiores que as amostras dopadas com *Er* (Fig. 4.39), observando uma correlação com os momentos paramagnéticos respectivos. Portanto, podemos sugerir que o aumento da magnetização é devido à contribuição do momento paramagnético da terra rara. Isto explicaria o aumento da inclinação da curva  $M \times H$  a altos campos quando aumenta a dopagem de terras raras para as amostras em que a magnetização não satura.

Comparando as amostras dopadas com *Ho* e *Y*, os quais têm similares raios iônicos, a magnetização a altos campos das amostras dopadas com *Ho* (A42 - A45), são maiores que a magnetização das amostras dopadas com *Y* (A52 - A55), indicando uma contribuição importante do momento paramagnético do *Ho*, já que o *Y* não apresenta momento magnético.

No caso das amostras dopadas com  $Y$ , os valores de magnetização são menores que a amostra sem dopagem (Fig. 4.39, linha tracejada), além de apresentar  $T_C$  muito menor que a amostra pura. Neste caso a redução de  $T_C$  e a magnetização deve-se principalmente ao decréscimo de  $\langle r_A \rangle$ . A diminuição de  $\langle r_A \rangle$  tem dois efeitos, o primeiro é a diminuição do ângulo  $Mn - O - Mn$ , o que provoca uma diminuição de  $T_C$ , e segundo um aumento na interação de supertroca, diminuindo a magnetização.

Com o objetivo de obter o comportamento da magnetização com a temperatura, foram feitas medidas de magnetização como função da temperatura sob campos de  $0,01 T$ ,  $0,1 T$  e  $1,5 T$  a  $ZFC$  e  $FC$  no intervalo entre  $4,2 K$  e  $350 K$ , para as amostras  $A35$ ,  $A45$ ,  $A55$  e  $A65$  (Figs. 4.40.a - 4.40.d). Como observamos das curvas  $M \times H$  (Figs. 4.35 - 4.38), as amostras são quase saturadas para campos acima de  $1 T$ . Observamos nas Figs. 4.40.b e 4.40.d que as curvas correspondentes de magnetização sob campo de  $0,01 T$  das amostras dopadas com terras raras ( $Ho$  e  $Gd$ ) têm comportamentos anômalos a baixas temperaturas, isto é, uma queda brusca da magnetização abaixo de  $20 K$ , enquanto a amostra dopada com  $Y$  ( $A55$ ) tem uma gradual diminuição da magnetização ( $ZFC$ ) abaixo de  $T_C$ .

A curva de magnetização da amostra  $A35$  (dopada com  $Er$ ) sob campo de  $0,01 T$  é mostrada na Fig. 4.40.a. Observamos uma considerável diferença entre as medidas feitas a  $ZFC$  e  $FC$  em comparação às outras amostras dopadas com  $Ho$ ,  $Y$  e  $Gd$ . Abaixo de  $T_C$  a magnetização permanece constante, comportamento típico de um ferromagneto ordinário. Apesar da amostra  $A35$  ser dopada com uma quantidade considerável de  $Er$ , não apresenta uma queda brusca na magnetização a baixas temperaturas sob campo de  $0,01 T$ , como observada para as amostras dopadas com  $Ho$  e  $Gd$  (Figs. 4.40.b e 4.40.d), sugerindo que esta amostra  $A35$  não apresenta nenhum domínio ou aglomerado  $AFM$ .

Quando é aplicado um campo de  $0,1 T$  a amostra  $A35$  apresenta um comportamento anômalo a baixas temperaturas, semelhante às amostras dopadas com  $Ho$  e  $Gd$ , isto é a magnetização aumenta rapidamente quando diminui a temperatura, abaixo de  $20 K$ . Então, o aumento brusco da magnetização deve-se possivelmente à contribuição do momento paramagnético do  $Er$ .

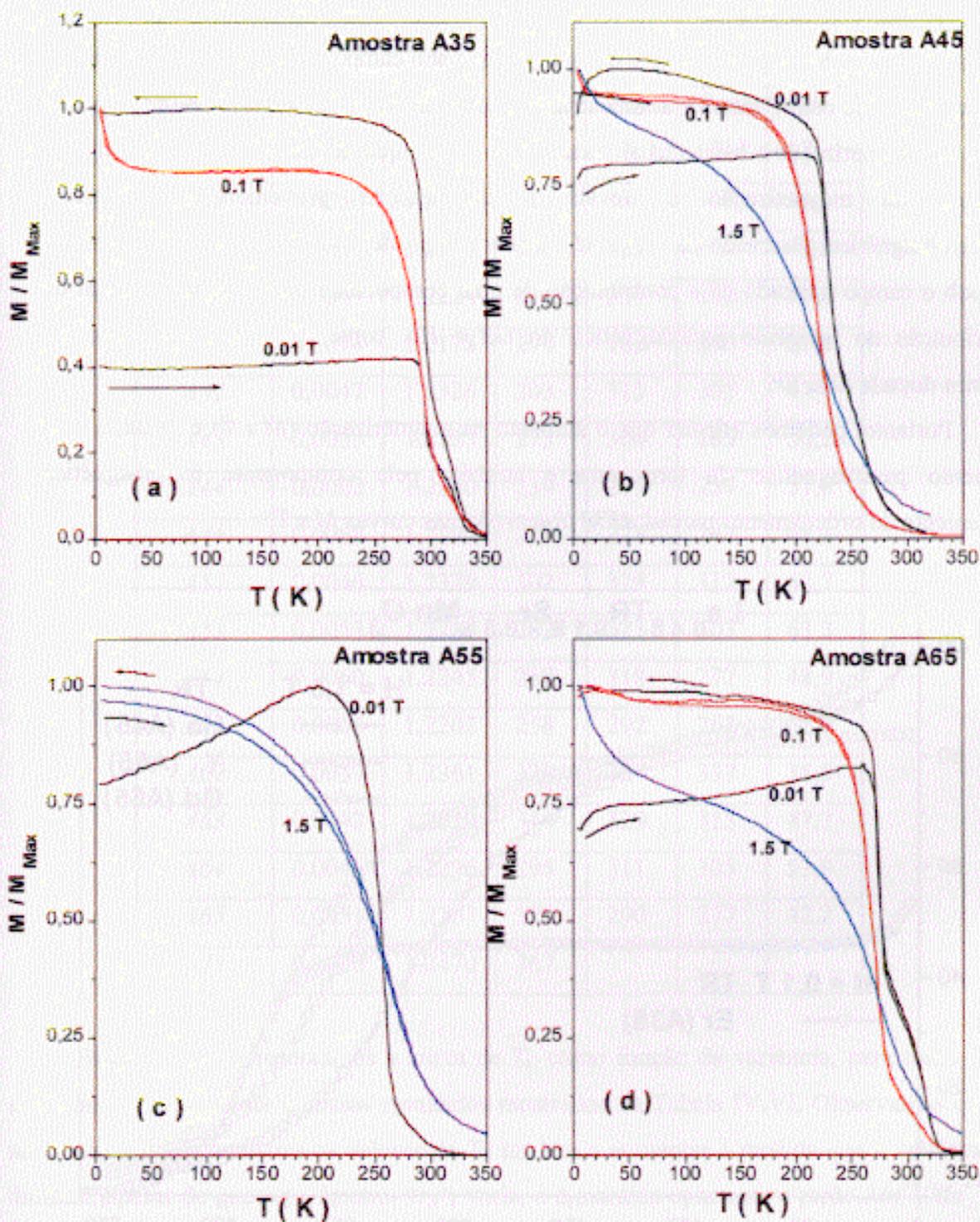


Figura 4. 40.- Curvas de magnetização normalizada versus temperatura para as amostras de sob campo de 0,01 T, 0,1 T e 1,5 T, a) A35, b) A45, c) A55 e d) A65.

Na Fig. 4.41 mostramos as curvas de magnetização versus temperatura das amostras *A45*, *A55* e *A65* sob campo de  $1,5\text{ T}$  e da amostra *A35* sob campo de  $0,1\text{ T}$ . Observamos que a amostra dopada com *Y* satura e as amostras dopada com *Ho* e *Gd* apresentam um aumento rápido da magnetização a baixas temperaturas ( $T < 50\text{ K}$ ), quando diminui a temperatura. O aumento da magnetização é devido à contribuição proveniente do arranjo antiferromagnético observado na curva  $M \times T$  sob campo de  $0,01\text{ T}$  (Fig. 4.40.b e 4.40.d), que sob o campo aplicado dá a contribuição de uma componente ferromagnética, além da contribuição do momento paramagnético do *Gd* e *Ho*, como observamos no caso da amostra dopada com *Er*.

Portanto, podemos afirmar que o aumento na magnetização ( $M \times T$ ) é causado pelo momento paramagnético da terra rara e também pela componente ferromagnética proveniente do ordenamento parcial *AFM* observado nas curvas  $M \times T$ .

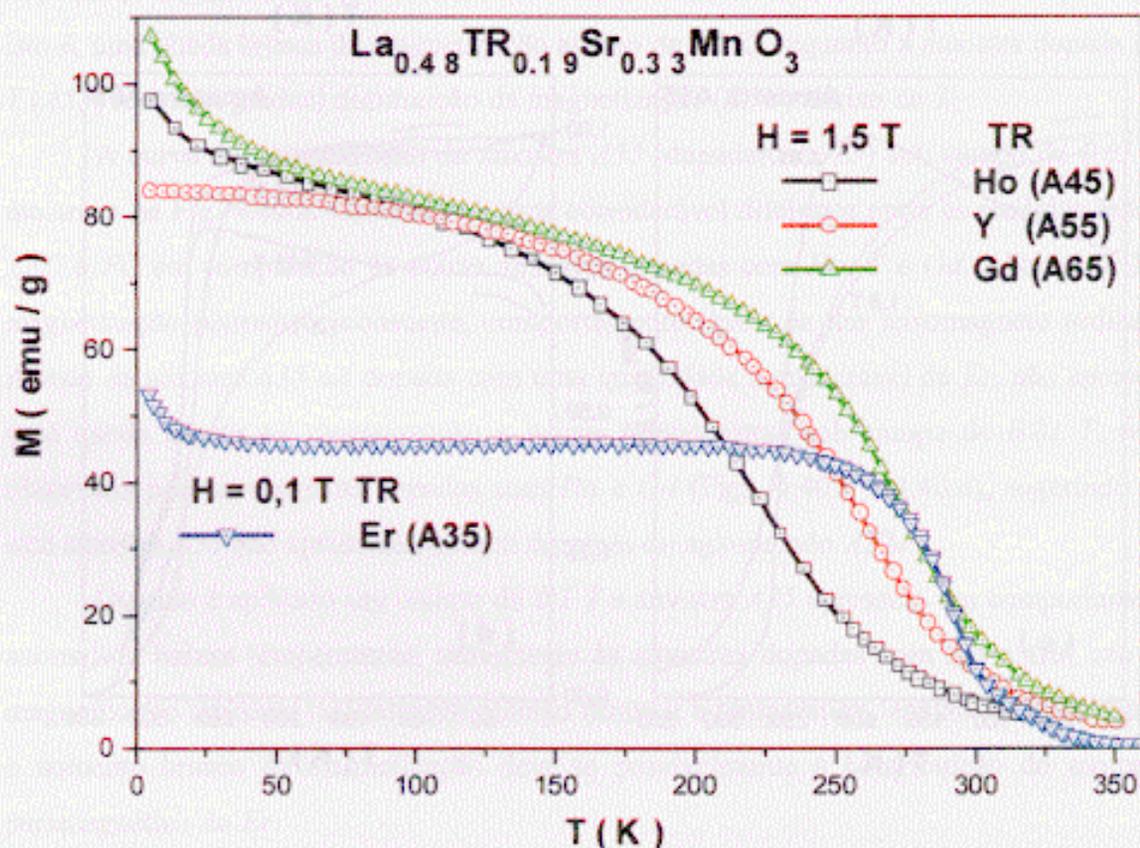


Figura 4. 41.- Curva de magnetização versus temperatura para a amostra *A35* sob campo de  $0,1\text{ T}$ , e para as amostras *A45*, *A55* e *A65* sob  $1,5\text{ T}$ .

**Tabela IV. VI.** Séries de compostos  $La_{0,67-x}TR_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $TR = Er, Ho, Gd, Y; x = 0 - 0,19$ ).

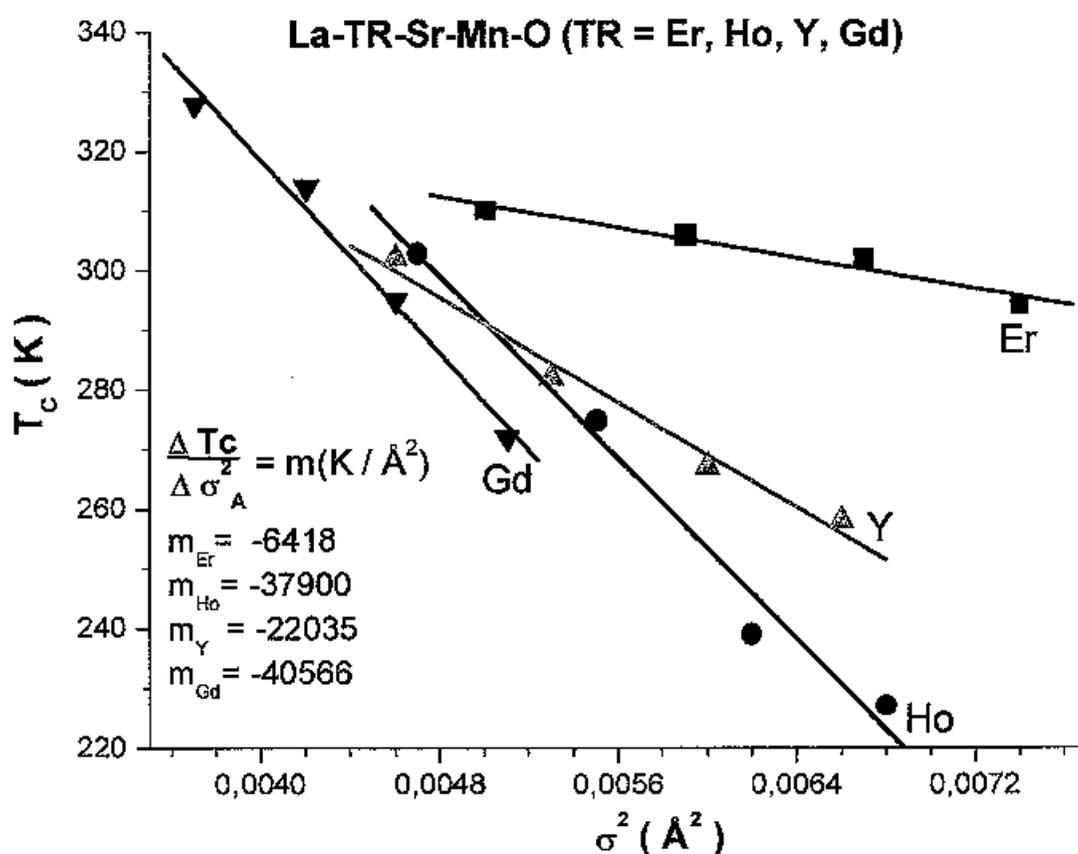
Amostra	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\langle r_A \rangle$ ( $\text{\AA}$ )	$T_C$ (K)	$T_{MS}$ (K)	$T_{MR}$ (K)	$MR$ (%)
A32	0,0050	1,2316	310	330	316	43,1
A33	0,0059	1,2270	306	323	309	42,8
A34	0,0067	1,2224	302	327	303	36,5
A35	0,0074	1,2178	294	182	290	21,8
A42	0,0047	1,2326	303	315	305	47,7
A43	0,0055	1,2283	275	304	285	50,2
A44	0,0062	1,2240	239	277	257	57,0
A45	0,0068	1,2197	227	278	247	61,3
A52	0,0046	1,2329	302	328	312	40,7
A53	0,0053	1,2287	282	323	303	63,3
A54	0,0060	1,2245	267	318	277	48,9
A55	0,0066	1,2202	258	292	268	52,9
A62	0,0037	1,2361	328	363	337	38,5
A63	0,0042	1,2329	314	329	315	47,7
A64	0,0046	1,2296	295	311	305	53,9
A65	0,0051	1,2263	272	290	277	42,2
A71	0,0020	1,2470	367			

Na Fig. 4.42 apresentamos a curva de  $T_C$  como função da variância, para todas as amostras correspondente a nossos resultados mostrados na Tabela IV.VI. Observamos que para cada série de amostras os valores de  $T_C$  tendem a aumentar à medida que a variância diminui, apesar de que o parâmetro  $\langle r_A \rangle$  varia, e é mantida constante a razão  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Os resultados obtidos foram ajustados a uma reta mediante a relação

$$T_C = T_C^0 - m \cdot \sigma^2$$

Os coeficientes angulares correspondentes para as séries dopadas com elementos magnéticos (Fig. 4.42) indicam claramente uma correlação com a disparidade dos íons no sítio A. Isto indica claramente que a  $T_C$  depende em maior grau da variância e em menor grau do parâmetro  $\langle r_A \rangle$ .

Comparando os coeficientes angulares das séries dopadas com Ho e Y, os quais têm similares raios iônicos, podemos observar que estes coeficientes são muito diferentes, indicando a importância do elemento dopante devido a que Y não é magnético.



**Figura 4. 42.-** Temperatura de Curie como função da variância das séries de amostras  $La_{0,67-x}TR_xSr_{0,33}MnO_3$  (TR = Er, Ho, Gd e Y;  $x = 0,10 - 0,19$ ).

#### 4.2.2.4.- Propriedades elétricas

Nas Figs. 4.43, 4.44, 4.45 e 4.46 são mostradas as curvas de resistividade e magneto-resistência como função da temperatura para todo o conjunto de séries  $La_{0,67-x}TR_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $TR = Er, Ho, Gd$  e  $Y$ ;  $x = 0,10 - 0,19$ ). Observamos que as curvas de todas as amostras correspondentes à resistência elétrica sem e com campo aplicado, apresentam um comportamento metálico - semicondutor. A temperatura  $T_{MS}$  posiciona-se entre  $10 K$  e  $40 K$  acima de  $T_C$ . Em campo aplicado a resistência elétrica diminui e  $T_{MS}$  desloca-se para temperaturas inferiores. Isto indica a dependência que existe entre o campo magnético e as propriedades de transporte. Este tipo de comportamento é característico de manganitas ferromagnéticas - metálicas.

As curvas de magnetoresistência correspondentes a todas as séries, também apresentam um máximo a uma temperatura  $T_{MR}$ , com exceção da amostra  $A35$ .

Os picos que aparecem à temperatura  $T_{MR}$  correspondem à componente intrínseca da magnetoresistência, e ficam entre  $0 K$  e  $10 K$  acima das respectivas  $T_C$ 's.

Todos os picos da magnetoresistência e da resistividade apresentam diferentes larguras, apesar de que foram preparadas sob as mesmas condições; segundo outros pesquisadores isto está relacionado aos efeitos de grãos.<sup>7, 16, 77</sup>

Todas as amostras apresentam valores significativos de magnetoresistência a baixas temperaturas, e este efeito está relacionado com os defeitos relacionados aos grãos.

Os comportamento da curva de resistividade para as amostras  $A32$ ,  $A33$  e  $A34$ , é similar ao das amostras da série  $\sigma^2 = 0.00149 A^2$ .

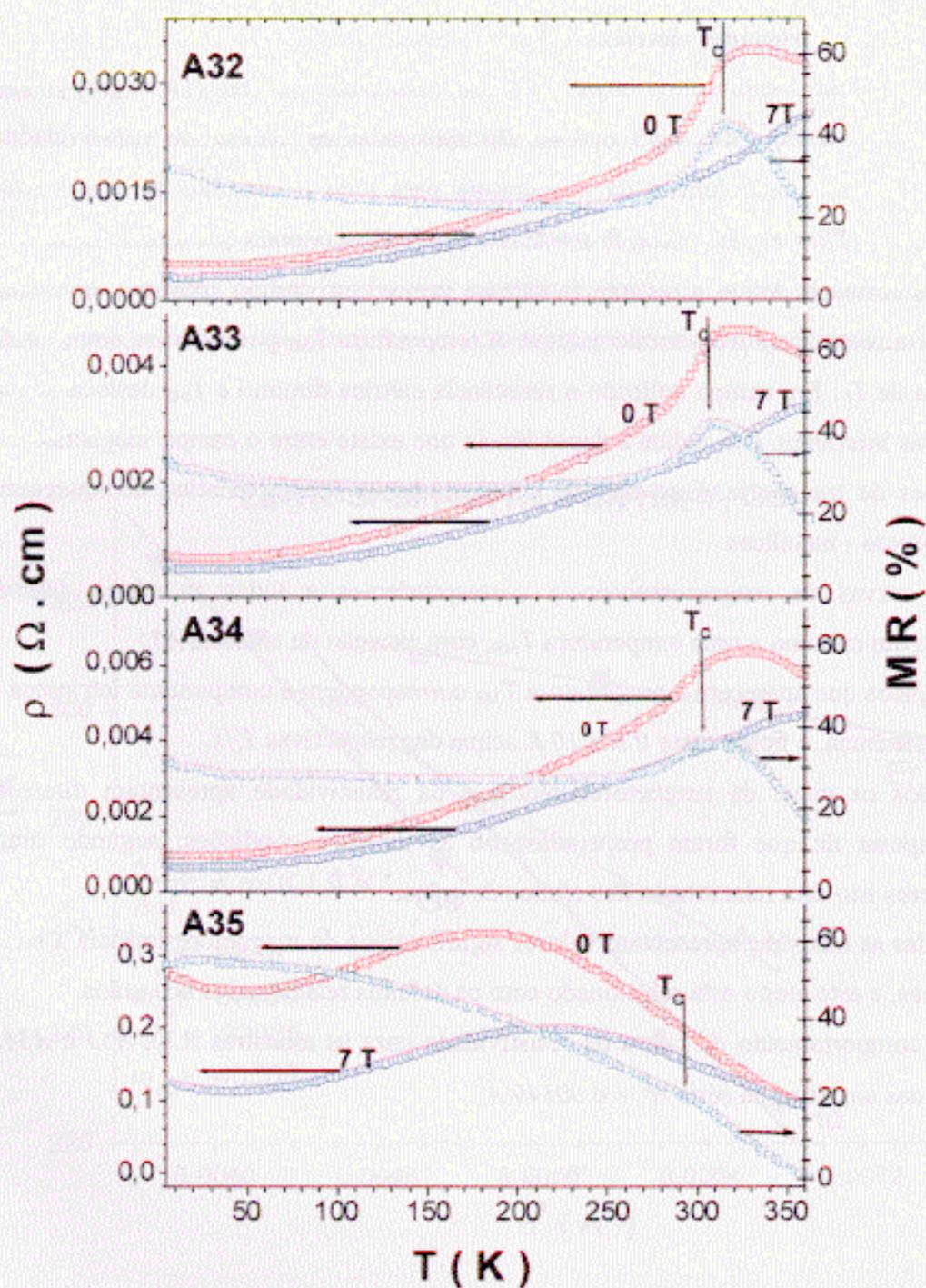


Figura 4. 43.- Resistência como função da temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6 T para as amostras  $\text{La}_{0,67-x}\text{Er}_x\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ ) (Tabela II. IV).

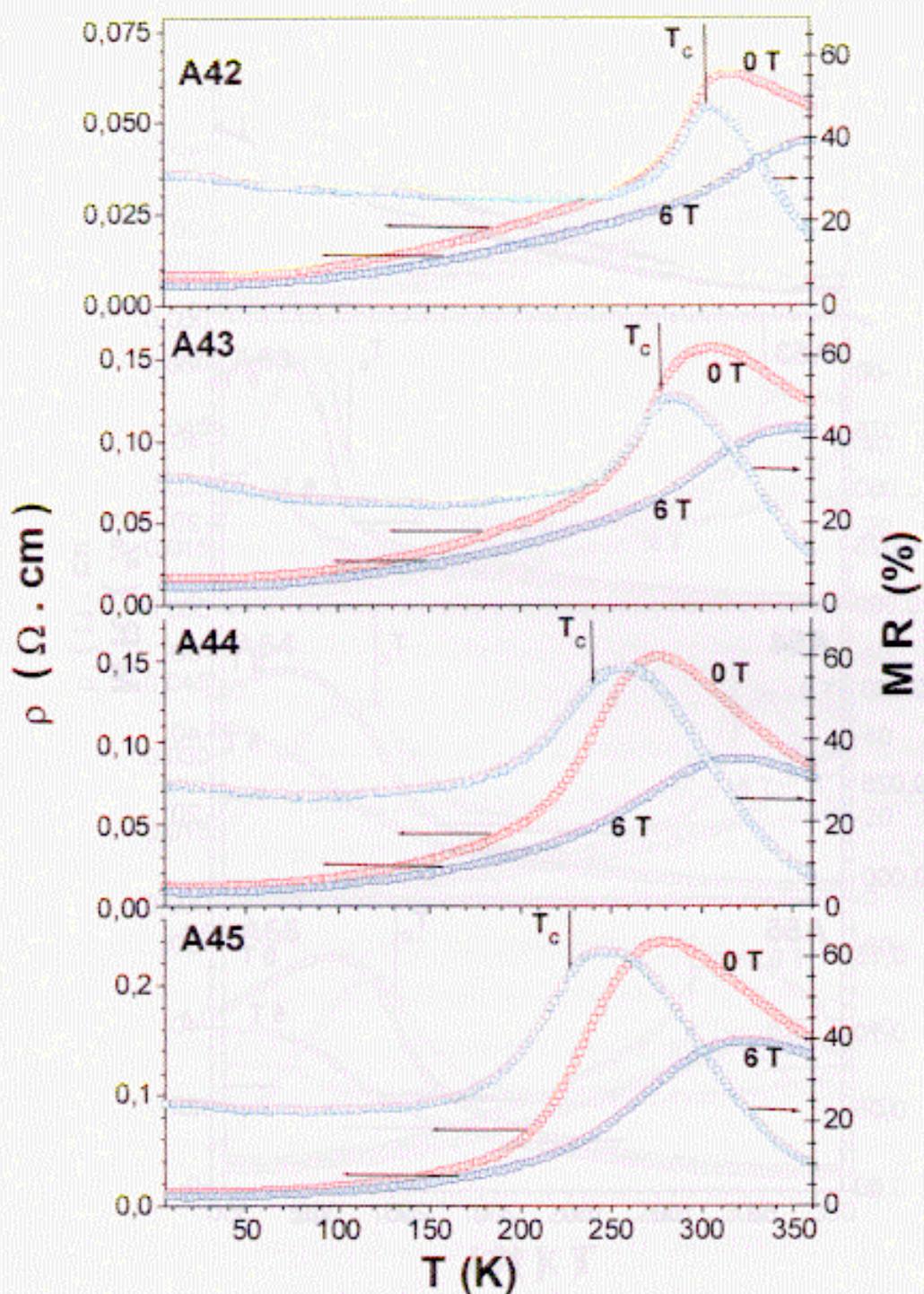


Figura 4. 44.- Resistência como função da temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6 T para as amostras  $\text{La}_{0.57-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ ) (Tabela II. IV).

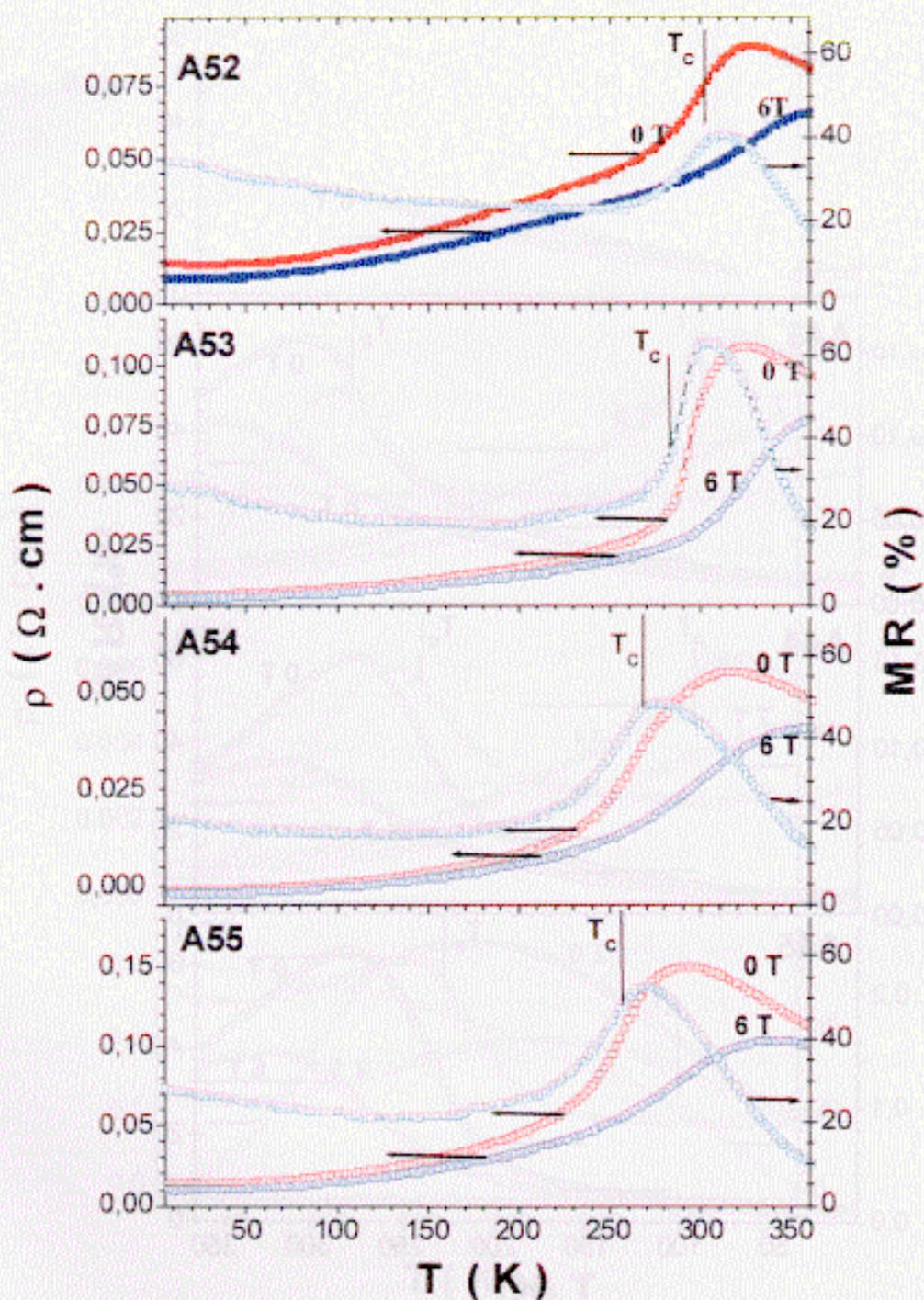


Figura 4. 45.- Resistência como função da temperatura sem campo aplicado e sob campo aplicado de 6 T para as amostras  $\text{La}_{0,67-x}\text{Y}_x\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ ) (Tabela II. IV).

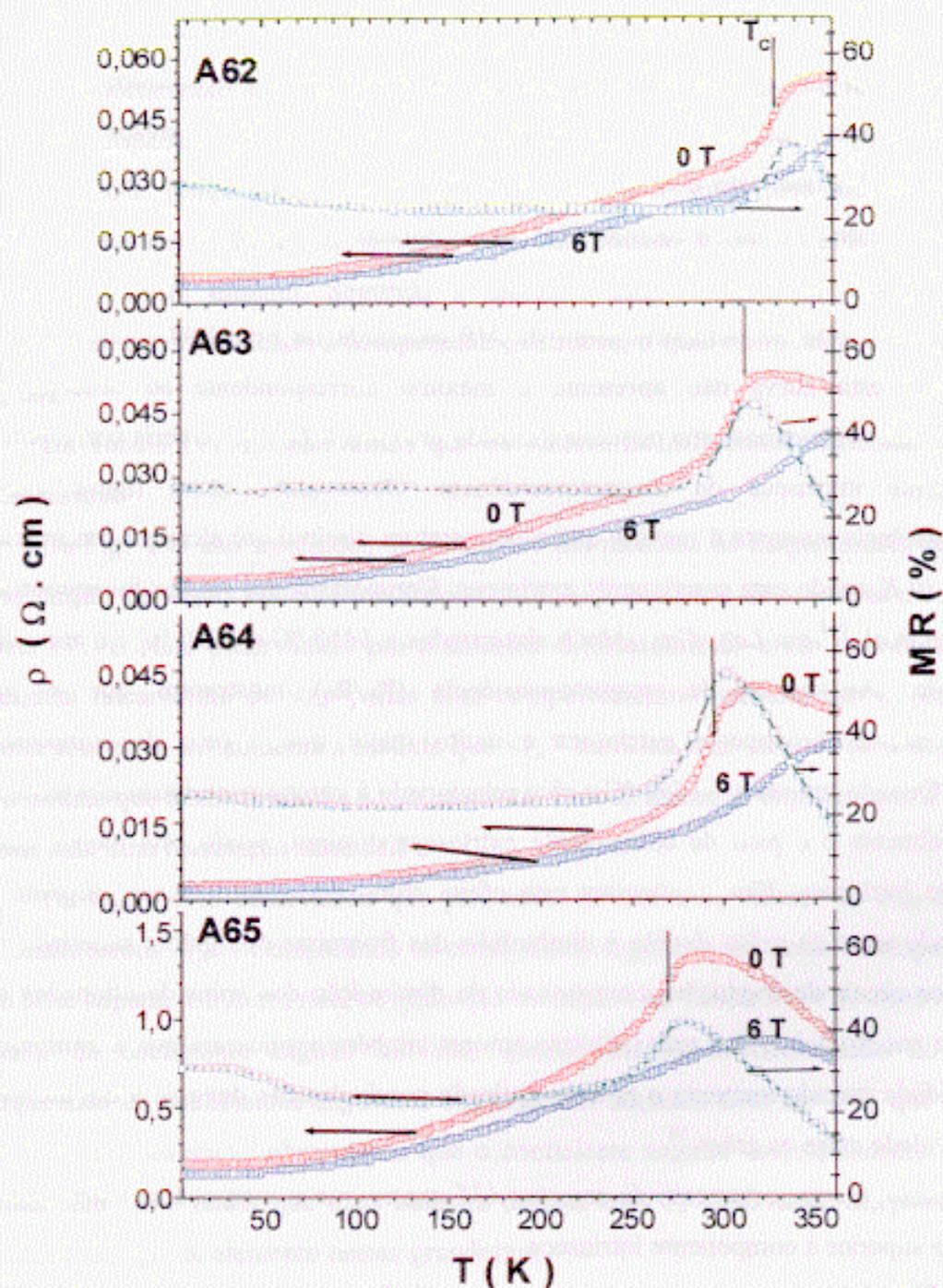


Figura 4. 46.- Resistência como função da temperatura sem campo aplicado e sob campo de 6 T para as amostras  $\text{La}_{0,67-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0,32}\text{MnO}_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ ) (Tabela II. IV).

No caso da amostra dopada com *Er* com  $x$  igual a  $0,19$  (amostra *A35*), observamos que a largura do pico da curva de resistência versus temperatura é bastante ampla e que a temperatura à qual corresponde a transição metal-semicondutor não se encontra próximo à região de transição magnética, conseqüentemente este pico não corresponde a um ordenamento magnético. Isto é confirmado quando é aplicado um campo de  $7 T$ , pois o deslocamento deste pico não é considerável, como deveria se esperar se correspondesse à parte intrínseca.

Isto é refletido no comportamento da *MR* mostrada na Fig. 4.43, onde podemos observar que esta curva não apresenta o máximo correspondente ao ordenamento magnético, mas observamos uma pequena lombada próxima a  $T_C$  que poderia corresponder à componente intrínseca da magnetoresistência. Observamos nesta figura que a magnetoresistência aumenta à medida que a temperatura diminui até alcançar um máximo próximo a  $30 K$ , sendo esta componente extrínseca. Comportamento similar foi encontrado por Pradhan et al.,<sup>104</sup> em  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$  sinterizadas a  $1450\text{ }^\circ C$  e  $1550\text{ }^\circ C$  em atmosfera de oxigênio. As curvas de magnetoresistência ( $R_H/R_0$ ) mostraram que o pico correspondente à componente extrínseca é muito maior que o pico da componente intrínseca. Quando tratada a  $\sim 1600\text{ }^\circ C$  o pico relacionado à componente intrínseca aumenta consideravelmente e o pico da componente extrínseca diminui, sendo esta menor que a componente intrínseca. Eles explicaram este efeito como decorrente de um aumento da conectividade entre os grãos devido à diminuição das fronteiras dos grãos, sugerindo um aumento nos canais de condução acompanhado da diminuição dos spins desalinhados dos íons de *Mn* nas fronteiras dos grãos. Outros autores também explicaram que a diminuição da resistividade quando aumenta a pressão aplicada possivelmente deve-se a um aumento da conectividade entre os grãos.<sup>58</sup>

Portanto, o comportamento da amostra *A35* sugere que a componente extrínseca de *MR* é muito superior à componente intrínseca.

Na Fig. 4.44 apresentamos as curvas de resistência e magnetoresistência versus temperatura para a série de amostras dopadas com *Ho*. Observamos que as curvas de resistência sem e com campo aplicado apresentam o mesmo comportamento, assim como as curvas de magnetoresistência correspondente a esta série são similares entre si. Todas as

curvas de  $MR$  apresentam uma largura de pico a média altura bem ampla, entre  $50 K$  e  $80 K$ .

Comportamento similar apresentam as curvas de magnetização e resistividade para as amostras dopadas com  $Y$  ( $A52 - A55$ ) e  $Gd$  ( $A62 - A65$ ) mostradas nas Figs. 4.45 e 4.46.

A baixas temperaturas, inferiores a  $150 K$ , observamos para todas as amostras estudadas mostram valores apreciáveis de  $MR$ , aumentando levemente este valor à medida que a temperatura diminui. Segundo a literatura esta componente está ausente nos monocristais, correspondendo à componente extrínseca, a qual está relacionada aos efeitos de grãos.

Da Tabela IV.VI, observamos que os valores de  $MR$  correspondentes a  $T_{MR}$  são consideráveis.

Na Fig. 4.47 são mostrados os resultados das medidas de magnetoresistência e  $T_{MR}$  como função de  $\langle r_A \rangle$ ,  $MR$  e  $T_C$  em função de  $T_{MR}$ , para a série de amostras mostradas na Tabela IV.VI. Nela observamos que a amostra dopada com  $Er$  e  $Ho$  os valores de  $MR$  dependem linearmente de  $\langle r_A \rangle$ , mas com comportamentos opostos, isto é, para a série dopada com  $Er$  a  $MR$  aumenta à medida que  $\langle r_A \rangle$  aumenta e no caso da série dopada com  $Ho$  à medida que a  $MR$  diminui a  $\langle r_A \rangle$  aumenta. Para as amostras dopadas com  $Y$  e  $Gd$  não é observada uma correlação entre  $MR$  e  $\langle r_A \rangle$ .

Na Fig. 4.47.b observamos que para todas as séries os valores de  $T_{MR}$  aumentam linearmente com  $\langle r_A \rangle$ . Comparando os coeficientes angulares das retas correspondentes a cada série dopada com terra rara, os quais são mostrados na Tabela IV.VII, observamos que o valor do coeficiente angular aumenta quando diminui a disparidade no sítio A. Comparando os coeficientes angulares das amostras dopadas com  $Ho$  e  $Y$ , que têm raios iônicos muito próximos, observamos que o coeficiente angular correspondente à amostra dopada com  $Ho$  é maior que o da amostra dopada com  $Y$ , observando-se, portanto, uma influência do tipo de elemento nestas grandezas.

A Fig. 4.47.c mostra que a  $MR_{MAX}$  em função de  $T_{MR}$  tem comportamento similar ao da  $MR$  em função de  $\langle r_A \rangle$ , como mostrada na Fig. 4.47.a. No caso da amostra dopada com  $Ho$  ( $A42 - A45$ ) observamos que os valores de  $MR$  diminuem linearmente à medida que  $T_{MR}$  diminui. Segundo a literatura este comportamento é esperado nas manganitas, já que

normalmente é de se esperar que quando  $T_{MR}$  desloca-se para temperaturas inferiores, o valor correspondente da  $MR$  aumenta. Comportamento contrário é observado nas amostras dopadas com  $Er$  (A32 - A35), isto é, a  $MR$  diminui à medida que  $T_{MR}$  diminui.

Na Fig. 4.47.d observamos que  $T_C$  aumenta à medida que  $T_{MR}$  aumenta, mostrando um comportamento linear, indicando uma forte dependência entre a temperatura do ordenamento magnético e a temperatura do pico da magnetoresistência. Também se observa que o coeficiente angular da reta correspondente a cada série de amostras não mostra um comportamento padrão, entre si, como pode se observar na Tabela IV.VII. A derivada correspondente às amostras dopadas com  $Ho$  é maior que da amostra dopada com  $Y$ , indicando a influência do tipo de elemento.

**Tabela IV.VII.-** Valores dos raios iônicos dos elementos que formam cada série e o valor do coeficiente angular correspondente a cada série.

Series	$r_{TR} (\text{Å})$	$\frac{\Delta T_{MR} (K/\text{Å})}{\Delta \langle r_A \rangle}$	$\frac{\Delta T_C (K/\text{Å})}{\Delta \langle T_{MR} \rangle}$
<i>Er</i>	1,062	1826	0,62
<i>Ho</i>	1,072	4697	1,30
<i>Y</i>	1,075	3733	0,89
<i>Gd</i>	1,107	5810	0,96

Em geral da Fig. 4.47 podemos observar que as amostras dopadas com  $Ho$  e as dopadas com  $Er$  têm um comportamento bem definido, isto é, todas as figuras apresentam um comportamento linear.

No caso da amostra A65 o valor pico de magnetoresistência é menor que o esperado (Figs. 4.47.a e 4.47.c). A literatura mostra que à medida que o valor do pico de  $MR$  aumenta o valor de  $\langle r_A \rangle$  diminui e  $T_{MR}$  desloca-se para temperaturas inferiores, e vice-versa, quando  $MR$  aumenta. Comportamento contrário é observado para amostra A53 (dopada  $Y$ ), onde observamos que o valor pico de magnetoresistência é muito mais alto que o esperado.

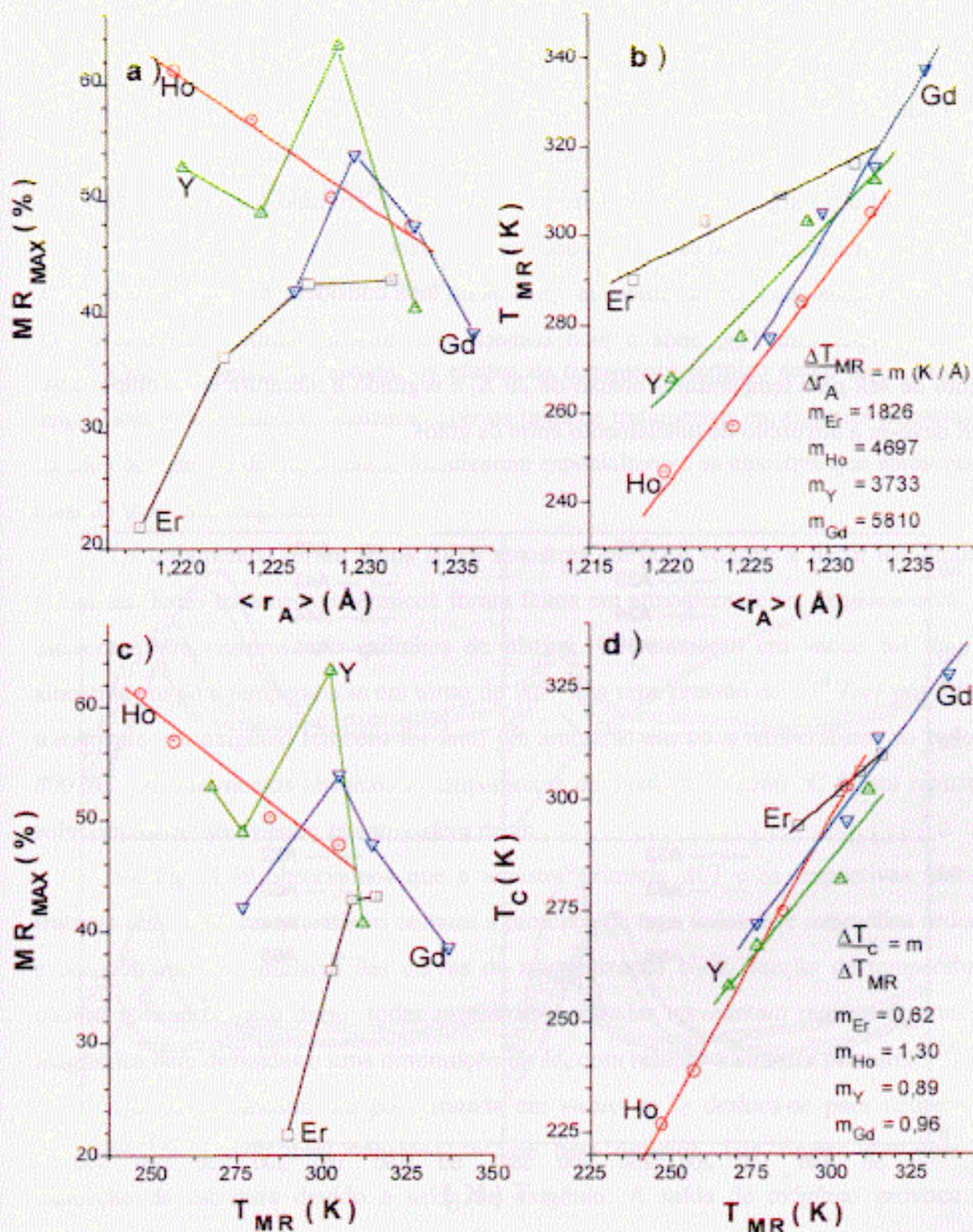


Figura 4. 47.- a) Valor pico da magnetoresistência ( $MR_{MAX}$ ) versus tamanho médio do raio iônico no sítio A ( $\langle r_A \rangle$ ), b) temperatura do  $MR_{MAX}$  ( $T_{MR}$ ) versus  $\langle r_A \rangle$ , c)  $MR_{MAX}$  versus  $T_{MR}$  e d)  $T_C$  versus  $T_{MR}$ , para as séries de amostras  $La_{0.67-x}TR_xSr_{0.33}MnO_3$  ( $TR = Er, Ho, Gd$  e  $Y$ ;  $x = 0,10 - 0,19$ ).

A Fig. 4.48 apresenta as curvas de magnetoresistência como função da temperatura para todas as séries.

Podemos observar que todas as amostras, com exceção da amostra *A35*, apresentam um pico com largura diferente, por exemplo a amostra *A53* apresenta uma largura de 40 K e a amostra *A45* uma largura de 100 K. Este pico encontra-se próximo à  $T_C$  e corresponde à componente intrínseca, a qual está relacionada com o interior dos grãos.

Observamos que todas as amostras apresentam uma considerável magnetoresistência abaixo da temperatura  $T_{MR}$ , onde o pico começa a se formar, também se observa um aumento de *MR* para temperaturas abaixo de 20 K, e segundo a literatura esta componente da *MR* deve-se a um efeito de tunelamento entre os grãos.

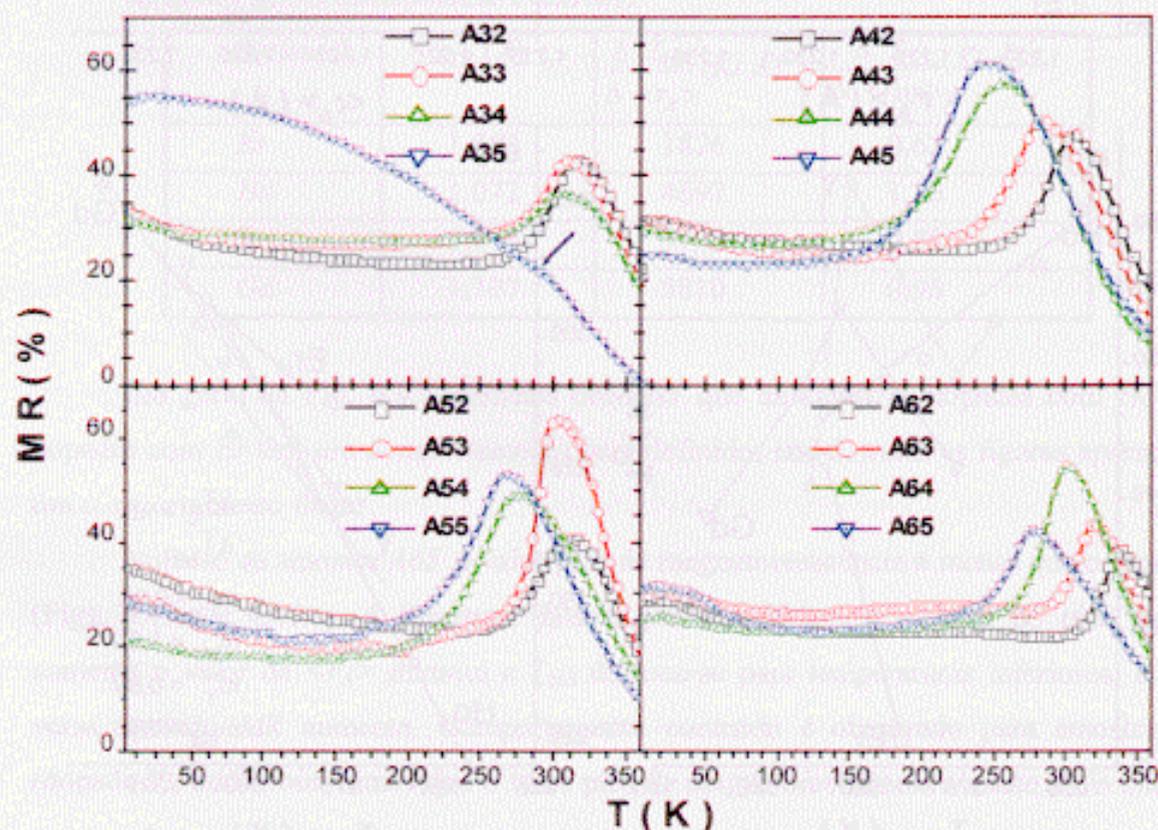


Figura 4. 48.- Curva de magnetoresistência como função de temperatura correspondente à série de amostras  $La_{0,67-x}TR_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $TR = Er, Ho, Gd$  e  $Y$ ;  $x = 0,10 - 0,19$ )(Tabela II. IV)

### 4.4.3.- Estudo dos efeitos de tratamento térmico sobre propriedades magnéticas e elétricas

#### 4.4.3.1.- Amostras tomando como parâmetro a variância $\sigma_{(A)}^2$

##### 4.4.3.1.1.- *Propriedades magnéticas*

Com o objetivo de estudar os efeitos de tratamento térmico sobre as propriedades magnéticas e de transporte realizamos vários tipos de tratamentos em algumas amostras. Os estudos dos efeitos de tratamentos focalizaram especialmente as amostras que apresentaram mais de uma fase magnética.

Os tratamentos foram feitos sobre amostras em pó e volume a partir das amostras primárias. Estes tratamentos térmicos foram feitos em atmosfera de ar, oxigênio e vácuo a diferentes temperaturas, em cadinhos de platina. O tratamento em vácuo foi feito em amostras em pó a temperaturas em torno de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  a uma pressão de  $10^{-6}$  Torr por 24 h. O tratamento em oxigênio também foi feito em amostras em pó a temperaturas ao redor de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Os tratamentos térmicos a temperaturas de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  foram realizados sobre amostras em volume em atmosfera de ar.

Na Fig. 4.49 observamos que a amostra primária A01 e as respectivas amostras tratadas têm como características comuns a presença de uma única fase magnética ordenada e comportamentos similares das curvas de magnetização como função de temperatura e campo aplicado. Além disso, todas as amostras tratadas apresentam regiões de transição magnética bem definidas e uma diminuição de  $M_S$  com relação à amostra primária.

Quando a amostra em pó é tratada em vácuo, a  $T_C$  desloca-se para temperaturas inferiores, mostrando uma transição de fase bem definida. Isto sugere que uma leve distorção da estrutura devido à saída de oxigênio. A saída de oxigênio provoca uma diminuição da quantidade de íons  $Mn^{4+}$ , os quais têm raio menor que os íons  $Mn^{3+}$ , portanto afetam os parâmetros de rede, conseqüentemente varia o ângulo  $Mn - O - Mn$ , o qual está relacionado à  $T_C$ . Em nosso caso houve uma diminuição do ângulo  $Mn - O - Mn$

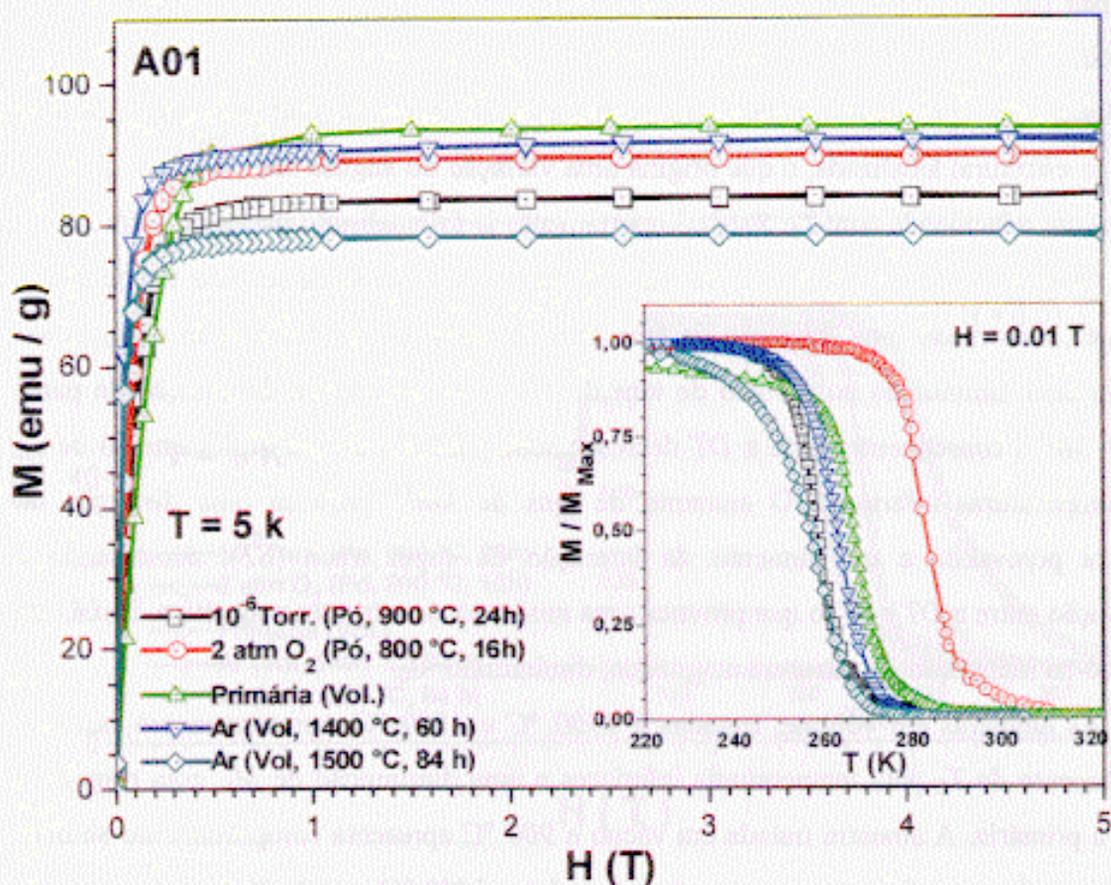
devido a que  $T_C$  diminui. A diminuição de  $M_S$  se deve ao enfraquecimento da interação de  $DT$  (ângulo  $Mn - O - Mn$  diminui) e um aumento da interação de  $ST$ , provocando um incremento na competição entre  $DT$  e  $ST$ , a qual provoca uma mudança na estrutura magnética.

Resultados similares foram obtidos por Ju et al.<sup>36, 54</sup> em amostras  $La_{0,80}Ca_{0,20}MnO_z$  e  $La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_z$  ( $2,96 < z < 3,01$ ). Eles mostraram que a redução da quantidade de oxigênio reduz  $T_C$  e  $M_S$  e aumenta o volume da rede, sem transição estrutural.

Portanto, isto reforça o que foi dito anteriormente, o tratamento em vácuo provoca redução na quantidade de oxigênio da amostra *A01*.

As amostras em volume tratadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentam um leve deslocamento de  $T_C$  para temperaturas inferiores, acompanhado de uma diminuição do valor de  $M_S$  com respeito à amostra primária. Aplicando o mesmo raciocínio anterior, isto sugere que nas amostras tratadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  houve saída de oxigênio, formando uma composição com diferente estequiometria de oxigênio.

A amostra tratada em atmosfera de oxigênio, apresenta uma diminuição de  $M_S$ , com aumento de  $T_C$ , contrariamente aos resultados descritos por Ju et. al.,<sup>36, 54</sup> onde um aumento de oxigênio conduz a um aumento de  $T_C$  e  $M_S$ . No nosso caso supomos que este efeito pode estar associado possivelmente a distorção causada pela entrada de oxigênio provocando uma transição estrutural, de romboedral para ortorrômbica, modificando a estrutura magnética. No nosso caso pode ser um aumento na inclinação dos spins dos íons de  $Mn$  na estrutura, conduzindo a uma diminuição de  $M_S$ . Transições estruturais provocadas pela variação da estequiometria de oxigênio em manganitas foram estudadas por muitos pesquisadores.<sup>14, 83</sup>



**Figura 4.49.-** Amostra *A01* ( $La_{0,77}Gd_{0,02}Ca_{0,07}Sr_{0,14}MnO_3$ ). Curva de magnetização como função do campo aplicado entre 0 e 5 T a 5 K. Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função da temperatura sob campo de 0,01 T (figura inserida).

Observamos na Fig. 4.50 que a amostra *A02* primária e as derivadas tratadas apresentam características similares às da amostra *A01*, sugerindo que os mesmos fenômenos físicos aconteçam durante os tratamentos. Podemos observar que estas amostras têm facilidade de perder oxigênio, já que, quando a amostra é tratada a 1400 °C (temperatura de sinterização), esta perde uma quantidade considerável de oxigênio. Isto é mostrado pelo deslocamento de  $T_C$  e a diminuição considerável de  $M_S$ . Além disso, podemos ver que, quando a amostra é tratada em oxigênio, apresenta um alargamento na região de transição magnética em direção de temperaturas superiores, além de observar que a fase primária ainda está presente. Isto sugere que a amostra apresenta um gradiente de oxigênio com  $T_C$  ao redor do  $T_C$  da fase primária, o qual leva à formação de camadas ao

redor das partículas de pó com diferentes estequiometrias de oxigênio. Dos dados de magnetização versus campo, observa-se uma leve diminuição de  $M_S$ , sugerindo também que estas podem apresentar um processo de distorção da estrutura, que pode provocar uma transição estrutural localizada, o que origina uma variação do ângulo  $Mn - O - Mn$ , que está diretamente relacionada com  $T_C$ . Este comportamento já foi analisado para a amostra A01.

Quando a amostra em pó é tratada em vácuo, a  $T_C$  desloca-se para temperaturas inferiores, mostrando uma transição de fase bem definida. Uma diminuição de oxigênio provoca uma diminuição no número de íons de  $Mn^{4+}$ , provocando a diminuição de pares  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , conseqüentemente a  $DT$  decresce acompanhado de um deslocamento de  $T_C$  para temperaturas inferiores. O aumento de íons de  $Mn^{3+}$  provoca uma distorção da estrutura perovskita e um aumento da interação de super troca ( $ST$ ), aumentando a competição entre a  $DT$  e  $ST$ , o que provoca uma mudança na estrutura magnética, isto é, um aumento na inclinação da estrutura magnética, diminuindo  $M_S$ .

As amostras em volume, tratadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentam um razoável deslocamento de  $T_C$  para temperaturas inferiores e uma diminuição de  $M_S$ , com respeito à amostra primária. A amostra tratada em vácuo a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  apresenta comportamento similar. Portanto, podemos inferir que nas amostras tratadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  houve uma saída de oxigênio.

Estas transições magnéticas bem definidas, também sugerem que estas amostras apresentam fase única. Isto é confirmado pela fotomicrografia da amostra A02 primária (Fig. 4.2).

Estes resultados para a amostra A02 indicam que ela tende a perder oxigênio e que a composição mais estável seria com uma deficiência na estequiometria de oxigênio. Este resultado é bastante razoável devido à dificuldade em absorver oxigênio quando foi tratada em atmosfera de oxigênio, indicando que está quase saturada de oxigênio.

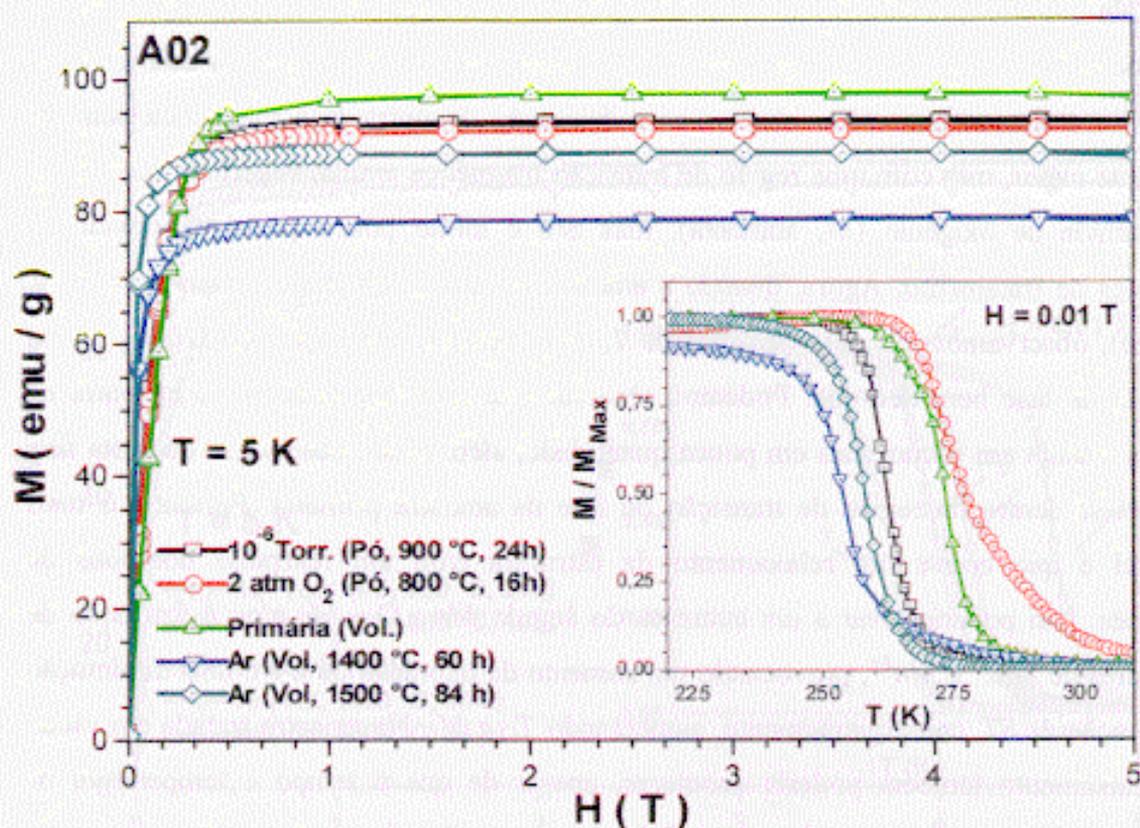


Figura 4. 50.- Amostra  $A02$  ( $La_{0,80}Er_{0,01}Ca_{0,04}Sr_{0,15}MnO_3$ ). Curva de magnetização versus campo aplicado. Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima versus temperatura (figura inserida).

Na Fig. 4.51 apresentamos a curva de magnetização versus campo aplicado e magnetização normalizada versus temperatura (figura inserida) da amostra  $A04$  primária e tratadas em diferentes condições. Observamos que todas as amostras saturam sob altos campos; além disso, os valores de magnetização aumentam em relação à amostra primária, o que é contrário às amostras  $A01$  e  $A02$  tratadas. Quando esta amostra é tratada em diferentes condições, como em oxigênio e a  $1400$  °C ao ar, os comportamentos das curvas de magnetização da Fig. 4.51 e sua correspondente figura inserida parecem indicar que houve uma absorção de oxigênio, o que é característico quando se tem um aumento de  $T_C$  acompanhado de um aumento de  $M_S$ . Os argumentos e alguns trabalhos citados foram já discutidos com respeito a estes comportamentos.

Na amostra primária observa-se um pequeno alargamento da região de transição magnética (295 K - 315 K), que poderia indicar a presença de outra fase ordenada. Quando a amostra é tratada em vácuo observa-se a formação de outra fase magnética com  $T_C$  levemente maior, mas com uma região de transição magnética ampla, sugerindo que houve uma entrada de oxigênio ( $M_S$  aumenta), mas isto é muito pouco provável, devido às condições de tratamento. Agora, quando a amostra é tratada por longo tempo a 1400 °C (volume), observamos um deslocamento de  $T_C$  para temperatura superior (310 K) e uma transição de fase bem definida. Podemos observar que esta fase também se encontra na amostra tratada em vácuo, mas em pouca quantidade; além disso, observa-se que esta fase encontra-se dentro da região de transição de fase da amostra primária. Portanto, o mais provável é que houve um relaxamento da estrutura e/ou um rearranjo dos íons de manganês. Isto poderia levar a um aumento do ângulo Mn - O - Mn e/ou à formação de mais pares de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , provocando um aumento da interação de  $DT$  e uma diminuição da interação de  $ST$ , conseqüentemente, aumentando  $T_C$  e  $M_S$ . Na amostra tratada em vácuo este relaxamento também poderia acontecer, apesar de que o tempo e temperatura de tratamento são menores, mas a área superficial da amostra é maior.

Quando a amostra é tratada em atmosfera de oxigênio podemos observar que  $T_C$  desloca-se para temperaturas superiores, onde a transição está bem definida, mas ainda se observa a fase primária, também bem definida. Este tipo de comportamento é típico da entrada de oxigênio na amostra.

Quando a amostra é tratada a 1500 °C, observamos, também, uma transição magnética bem marcada, mas o  $T_C$  deslocou-se para temperaturas inferiores e  $M_S$  é similar à da amostra primária. A diferença entre a amostra primária e a amostra tratada é que a amostra tratada satura rapidamente acima de 0,5 T e a amostra primária satura com campo acima de 5 T. Isto indica que a amostra primária tem uma estrutura inclinada e com o tratamento térmico a 1500 °C, houve uma mudança na estrutura magnética, que provocou uma diminuição do ângulo Mn - O - Mn. Portanto, a interação de dupla troca diminuiu, conseqüentemente a  $T_C$  desloca-se para temperaturas inferiores.

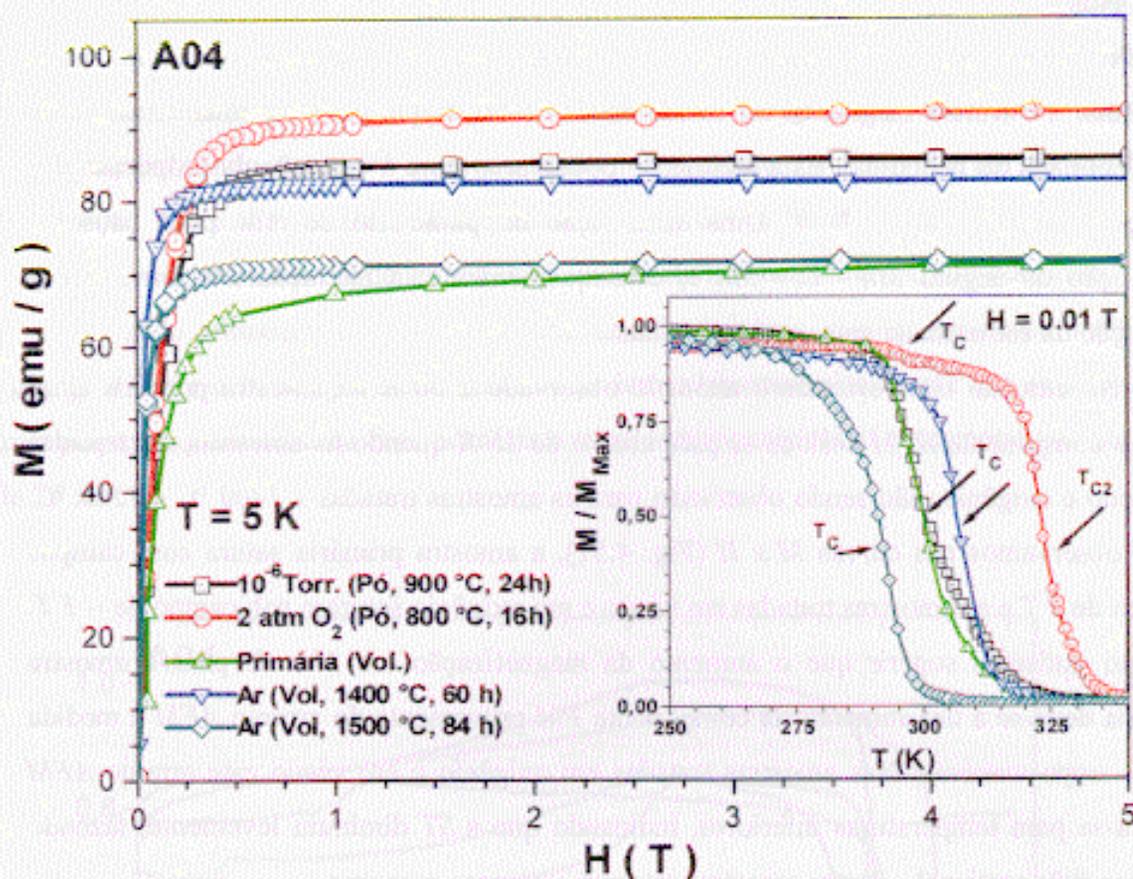


Figura 4. 51.- Amostra A04 ( $La_{0,77}Nd_{0,09}Ca_{0,02}Sr_{0,18}MnO_3$ ). Curva de magnetização versus campo aplicado. Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima versus temperatura (figura inserida).

Na Fig. 4.52 observamos que a curva de magnetização em função da temperatura para a amostra A04 primária tem dois comportamentos anômalos, o primeiro próximo a 50 K e o segundo ao redor de 200 K, a que designaremos como temperatura  $T_A$ . Em  $T_A$  observa-se uma pequena queda brusca na magnetização à medida que a temperatura diminui e abaixo desta temperatura, a magnetização é quase constante. Quando atinge temperatura de 50 K o outro comportamento anômalo aparece, o que leva novamente a uma pequena diminuição brusca da magnetização quando a temperatura diminui. Estas diminuições da magnetização em ambos os casos, indicam a presença de arranjo AFM abaixo de 200 K e de 50 K.

Nas manganitas estão presentes principalmente as interações de *ST* (antiferromagnética) e *DT* (ferromagnética),<sup>31</sup> sendo que a competição entre elas pode determinar a estrutura magnética no estado fundamental, e que pode ser uma estrutura de spins inclinada ou helicoidal. Esta inclinação pode variar com a variação da proporção das interações de *DT* / *ST*.<sup>7, 50, 105</sup> Uma diminuição do parâmetro de rede pode causar a diminuição do ângulo *Mn - O - Mn* e, conseqüentemente, a interação *DT* diminui e a inclinação da estrutura de spins pode aumentar.

No caso do comportamento anômalo observado a 50 K na amostra primária (Fig. 4.52), a componente *AFM* desloca-se para abaixo de 15 K quando as amostras são tratadas em vácuo e oxigênio, não sendo observado para as amostras tratadas a 1400 °C e 1500 °C. Como observamos nas curvas *M x H* (Fig. 4.51), a amostra primária satura com campos maiores de 5 T e as amostras tratadas em vácuo e em oxigênio saturam sob campo de ~ 1 T. Portanto podemos sugerir que o aumento da magnetização em *M x H* para a amostra primária deve-se a um aumento da componente *FM* proveniente do arranjo *AFM* à medida que o campo aumenta. Nas amostras tratadas em oxigênio e em vácuo este arranjo *AFM* desloca-se para temperaturas inferiores, indicando que a *ST* diminuiu levemente, fazendo com que a magnetização destas amostras saturem a campos menores.

No caso das amostras tratadas a 1400 °C e 1500 °C, as quais saturam rapidamente sob campo de ~ 0,5 T, não se observa o arranjo *AFM* a baixas temperaturas, mas apenas o comportamento anômalo a  $T_A$ . Portanto, o arranjo *AFM* próximo a  $T_A$  é magneticamente mais mole que o arranjo *AFM* encontrado a temperaturas bem menores que  $T_A$ .

No caso das amostras tratadas em vácuo e a 1500 °C a  $T_A$  não é afetada, mas quando é tratada em oxigênio a transição em  $T_A$  some e quando é tratada a 1400 °C a  $T_A$  se desloca para temperatura inferior.

O comportamento das curvas de magnetização das amostras primária e tratada em vácuo é muito similar, sendo notável o aumento da  $M_S$ , enquanto  $T_C$  é essencialmente preservado.

A amostra tratada a 1400 °C o comportamento anômalo em  $T_A$  é deslocado para temperatura inferior (~90 K), indicando uma diminuição da interação de *ST* e um aumento relativo da interação de *DT* ( $T_C$  aumenta levemente).

Na amostra tratada a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observamos um enfraquecimento considerável da magnetização abaixo da temperatura  $T_A$ , indicando que a interação de  $ST$  aumentou, pois  $T_A$  também aumenta levemente, indicando um aumento da componente  $AFM$ . A  $T_C$  diminuiu levemente indicando que a  $DT$  diminuiu também levemente. Isto provoca um aumento na competição entre  $ST$  e  $DT$ , conseqüentemente provoca uma mudança na estrutura magnética, que neste caso pode levar a um aumento da inclinação da estrutura de spins.

Quando a amostra é tratada em atmosfera de oxigênio o comportamento anômalo (arranjo  $AFM$ ) em  $T_A$  desaparece; no entanto podemos observar claramente que ainda existe uma pequena quantidade da fase primária e uma componente  $AFM$  a temperaturas abaixo de  $15\text{ K}$ .

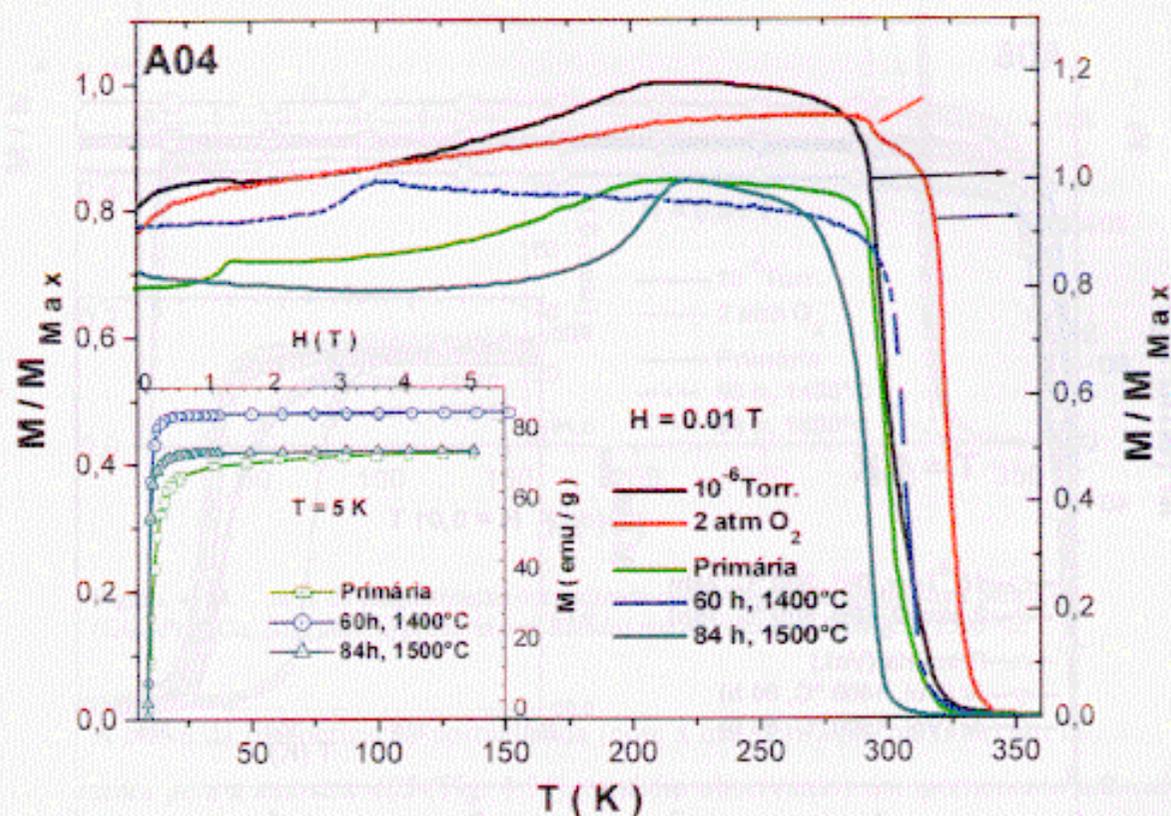


Figura 4.52.- Amostra A04 ( $\text{La}_{0.77}\text{Nd}_{0.03}\text{Ca}_{0.02}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_3$ ). Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima versus temperatura. Curva de magnetização versus campo aplicado (figura inserida).

A Fig. 4.53 apresenta as curvas de magnetização versus campo e a figura inserida a curva normalizada com a magnetização máxima para a amostra A05. Notamos que as amostras tratadas em oxigênio e em vácuo apresentam comportamentos similares aos da amostra primária, não observando-se variação significativa em  $M_S$  nem em  $T_C$ . Isto indica que os respectivos tratamentos não afetaram significativamente as propriedades magnéticas.

Na amostra tratada a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  observamos que os valores da magnetização da curva  $M \times H$  a campos maiores de  $0,5\text{ T}$  são praticamente constantes. Na figura inserida observamos que uma pequena parte da fase primária se transformou em outra fase magnética com  $T_C$  menor com uma região de transição ampla. Isto também pode indicar que houve uma saída pequena de oxigênio.

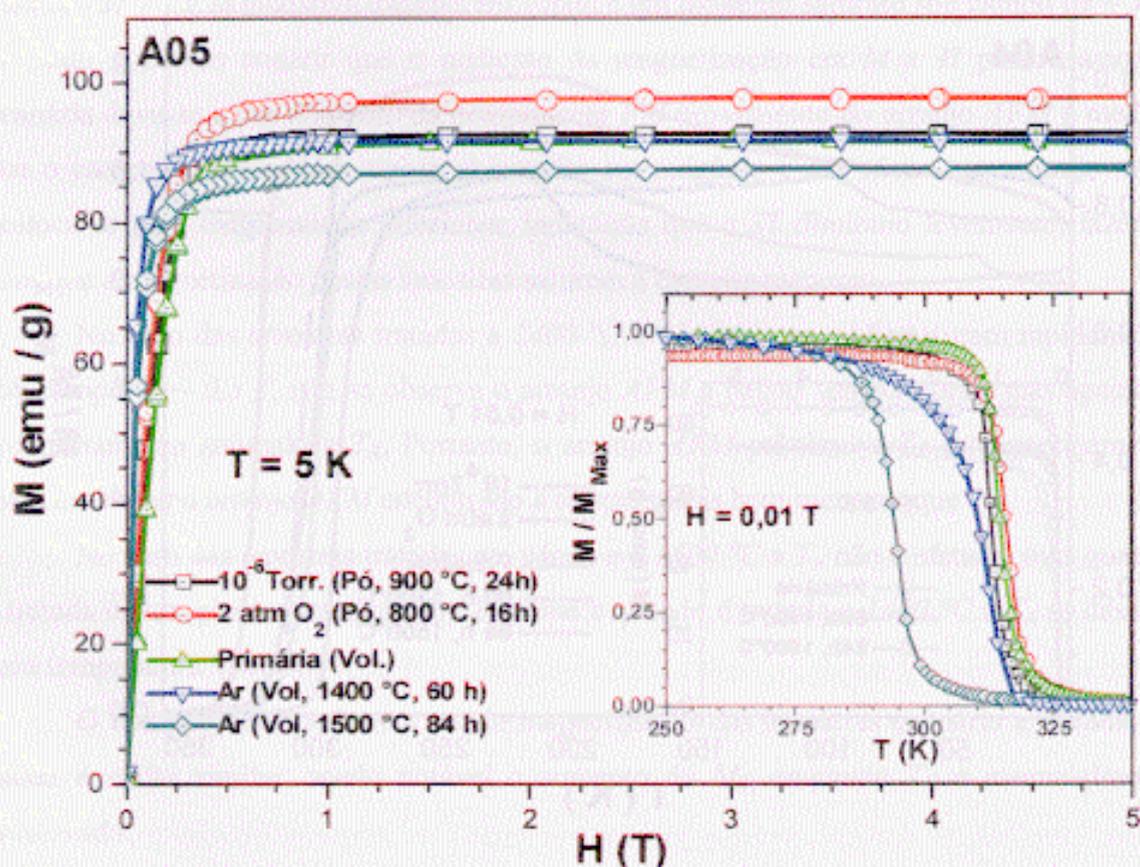


Figura 4. 53.- Amostra A05 ( $La_{0,77}Pr_{0,02}Ca_{0,01}Sr_{0,2}MnO_3$ ). Curva de magnetização normalizada como função de temperatura para a primária e as tratadas em Ar, vácuo, a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Para a amostra tratada a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observamos um deslocamento de  $T_C$  para temperaturas inferiores, sendo a região de transição magnética bem definida; além disso, não observamos a presença de outra fase magnética. Também se observa uma pequena diminuição de  $M_S$  que não é muito significativa. Portanto, sugerimos que houve uma maior perda de oxigênio, pelos argumentos mencionados anteriormente.

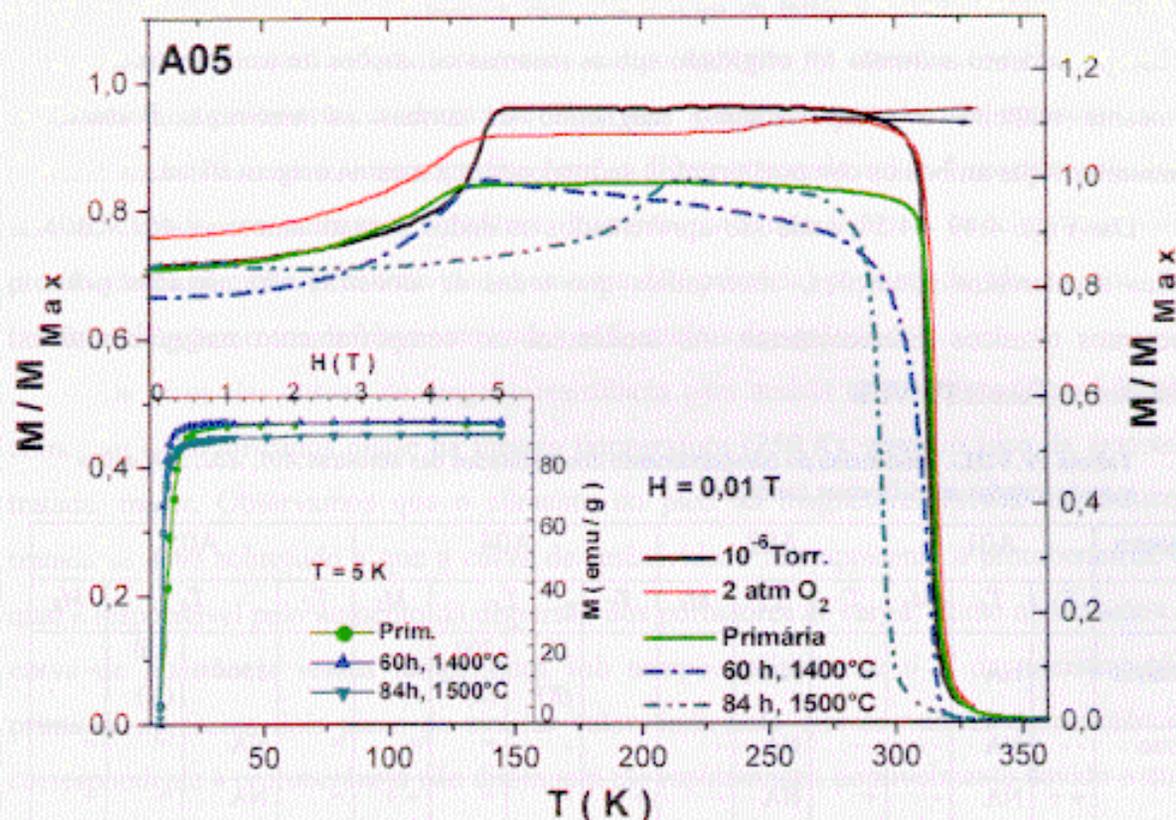


Figura 4. 54.- Curva de magnetização normalizada como função de temperatura para a amostra A05 ( $\text{La}_{0,77}\text{Pr}_{0,02}\text{Ca}_{0,01}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ) primária e as tratadas em Ar, vácuo, a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A curva da magnetização normalizada (com a magnetização máxima) em função da temperatura para a amostra A05 (Fig. 4.54), também observamos comportamento anômalo (temperatura  $T_A$ ) a baixas temperaturas, para as amostras tratadas a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em oxigênio e em vácuo. A temperatura  $T_A$  é praticamente a mesma para todas estas amostras.

No caso das amostras tratadas em oxigênio e em vácuo estes comportamentos de  $M \times T$  são refletidos nas medidas de  $M \times H$ , mostrando praticamente as mesmas propriedades magnéticas, ou seja, não é observada uma variação das interações de  $DT$  e de  $ST$ .

Para a amostra tratada a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , cuja temperatura  $T_A$  é a mesma, não é observada uma variação da interação de  $ST$ , mas a interação de  $DT$  varia levemente.

Para a amostra tratada a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  esta temperatura  $T_A$  desloca-se para temperaturas superiores, comportamento similar ao da amostra  $A04$  tratada a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Observamos que este comportamento anômalo foi originado sob as mesmas condições de tratamento e afeta da mesma maneira o comportamento magnético de ambas as amostras. Portanto, consideramos que ambos os comportamentos anômalos têm a mesma origem física.

Das Figs. 4.49 - 4.54, onde são apresentados os dados para as amostras  $A01 - A05$  tratadas a diferentes condições, observamos que todas as amostras são afetadas pelos tratamentos térmicos diferentemente. As tendências no comportamento magnético são mostradas na Tabela IV.VIII.

**Tabela IV.VIII.** - Tendências do comportamento dos resultados das amostras  $A01, A02, A04$  e  $A05$  quando tratadas em diferentes condições.

Amostra	A01			A02			A04			A05				
	$T_C$	$T_A$	$M_S$	$T_C$	$T_A$	$M_S$	$T_C$	$T_A$		$M_S$	$T_C$	$T_A$		$M_S$
Primária		NA	=	=	NA	=	=	50 (K)	200 (K)	=	=	150<<	150 (K)	=
Vácuo	--	NA	--	--	NA	-	+	-	=	+	=	NA	=	=
O <sub>2</sub>	++	NA	-	+	NA	-	++	-	=	++	=	NA	=	+
1400 °C	-	NA	-	--	NA	-	+	NA	=	+	=	NA	=	=
1500 °C	--	NA	--	--	NA	--	--	NA	+	=	-	NA	++	-

= : temperatura da amostra primária.

- : diminui levemente a temperatura com relação à temperatura primária.

--: diminui consideravelmente a temperatura com relação à temperatura primária.

+ : aumenta levemente a temperatura com relação à temperatura primária.

++ : aumenta consideravelmente a temperatura com relação à temperatura primária

NA: Não apresenta a temperatura.

#### 4.4.3.1.2.- Propriedades elétricas

Na Fig. 4.55.a observamos que a curva de magnetização versus temperatura para a amostra *A02* primária tem similar característica que a amostra tratada a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ou seja, estas amostras apresentam uma única fase magnética bem definida. Na curva  $M \times H$  observamos que a amostra tratada a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  satura rapidamente a baixos campos,  $H = \sim 0,1\text{ T}$ , enquanto que a amostra primária satura para campos acima de  $0,5\text{ T}$ .

A curva de resistividade sem e com campo aplicado da amostra *A02* (Fig. 4.55.b) apresenta uma protuberância abaixo de  $T_{MS}$ , mas a amostra tratada não apresenta esta protuberância. Nem as fotomicrografias nem o difratograma de raios-X mostram alguma fase adicional para ambas as amostras. Portanto, isto nos induz a concluir que esta protuberância na curva de resistividade (amostra *A02* primária) pode ser devido ao efeito de tamanho de grão ou aos defeitos associados às fronteiras dos grãos.

Os picos das curvas de magnetoresistência para ambas as amostras (Fig. 4.55.b), começam a ser formados quase na mesma temperatura ( $250\text{ K}$ ), sendo o pico da amostra tratada, maior. Observamos que o aumento do pico da magnetoresistência da amostra tratada se deve sobretudo a que a curva de resistividade não apresenta a protuberância, a qual é responsável pelo aumento da dispersão dos portadores de carga. Como observamos a curva de resistência versus temperatura sob campo aplicado de  $6\text{ T}$  da amostra *A02* primária, apresenta dois picos de similar valor, indicando que os valores de resistência correspondente à protuberância não diminuem tão rapidamente, possivelmente devido a que os spins localizados nas fronteiras dos grãos são magneticamente mais duros que os spins localizados dentro do grão. Portanto, uma variação considerável do valor pico de  $MR$  a  $T_{MR}$  desde  $55\%$  a  $70\%$  acontece quando a amostra *A02* é tratada.

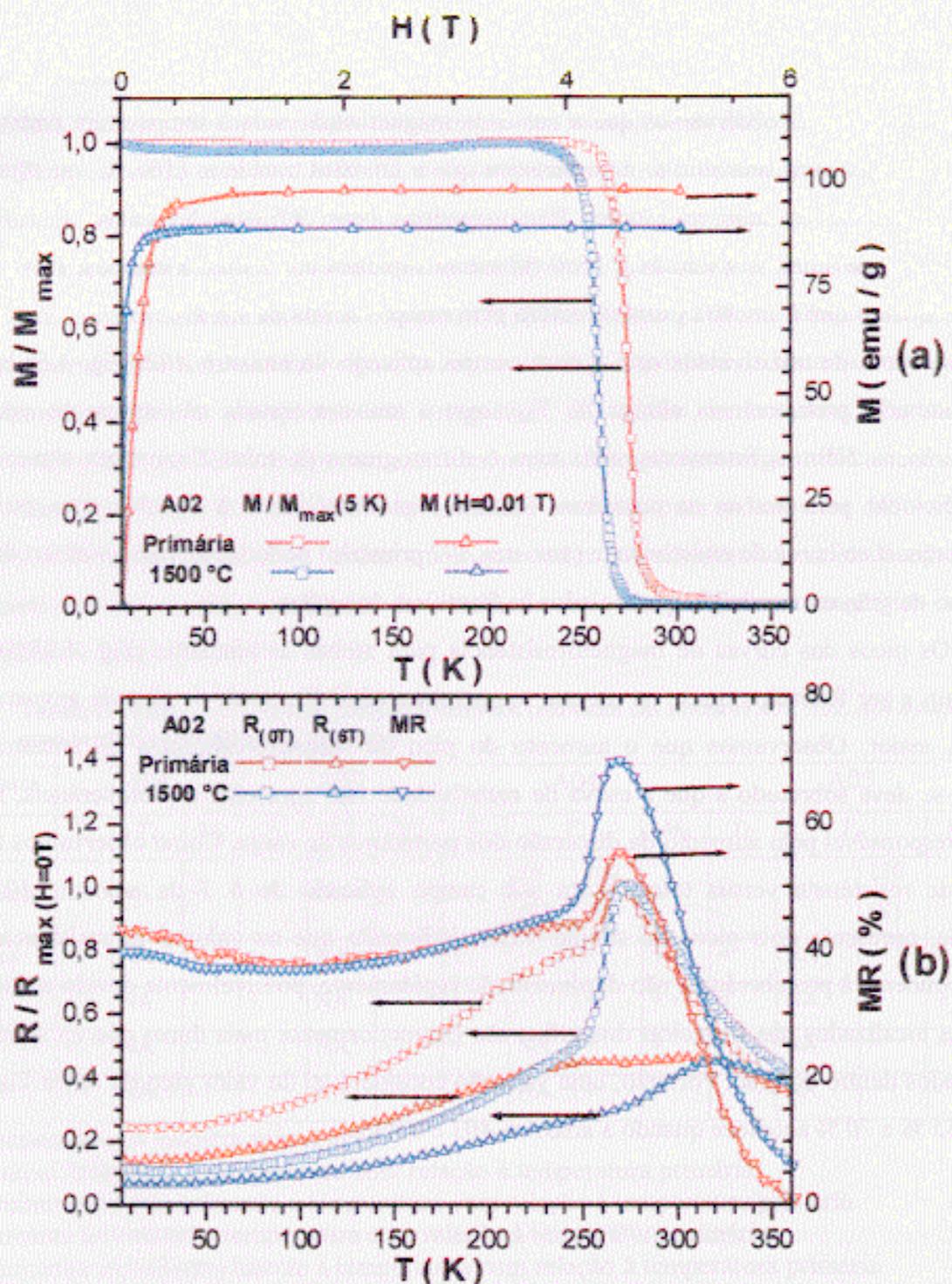


Figura 4. 55.- Amostra A02 ( $La_{0.80}Er_{0.01}Ca_{0.94}Sr_{0.15}MnO_2$ ). a)-Curva de magnetização normalizada como função de temperatura (esquerda) e curva de magnetização como função de temperatura (direita). b) Curva de resistência normalizada como função de temperatura (esquerda) e curva de magnetoresistência como função de temperatura (direita).

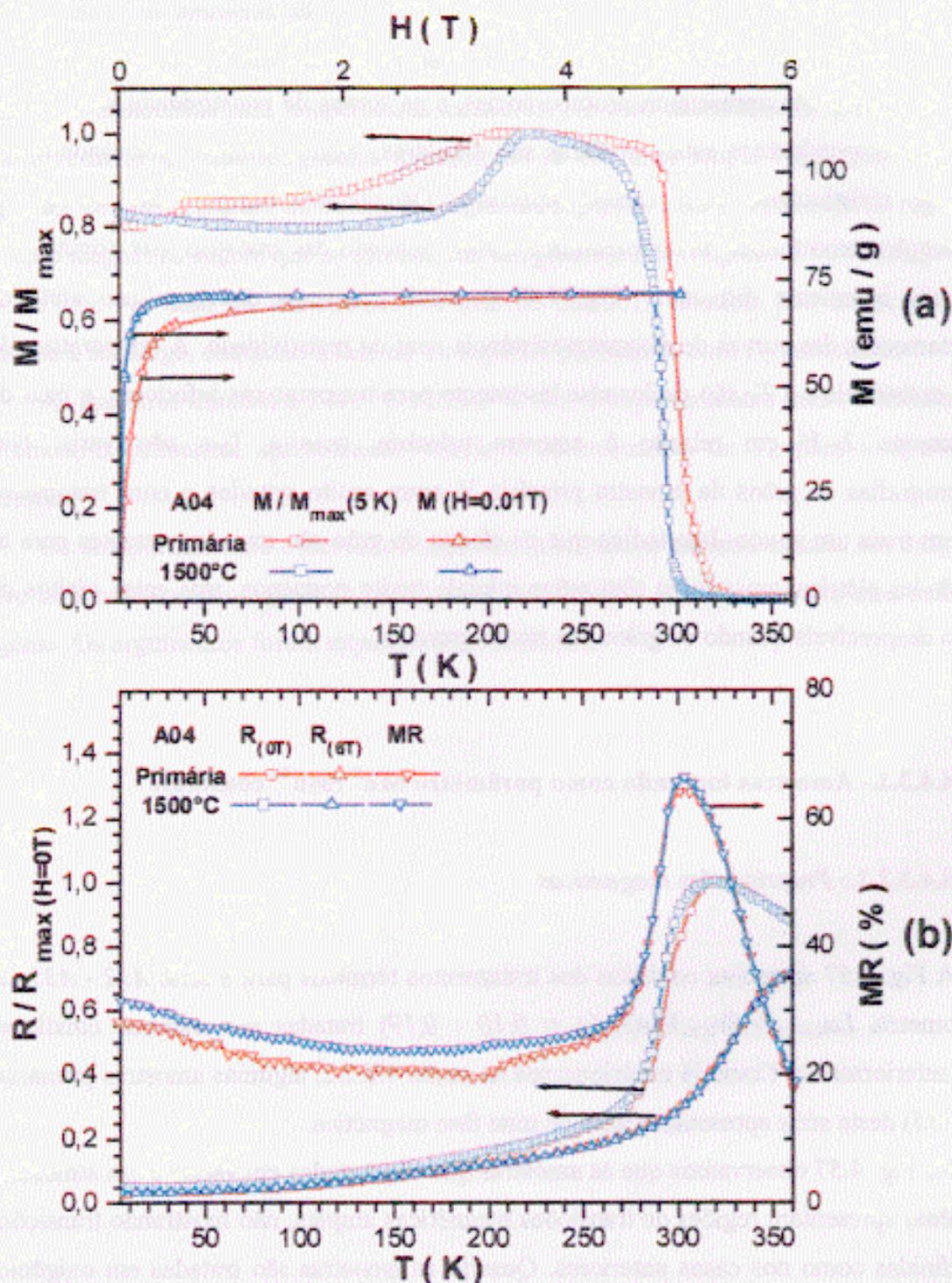


Figura 4. 56.- Amostra A04 ( $La_{0.77}Nd_{0.03}Ca_{0.02}Sr_{0.18}MnO_2$ ). a).-Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função de temperatura (esquerda) e curva de magnetização como função de temperatura (direita). b) Curva de resistência normalizada com a resistência máxima a campo zero como função de temperatura (esquerda) e curva de magnetoresistência como função de temperatura (direita).

Na Fig. 4.56.b podemos ver que as curvas de resistividade das amostras A04 primária e tratada não apresentam protuberâncias, e as curvas de resistividade sem campo aplicado correspondente a estas amostras são similares, assim como as correspondentes curvas de resistividade com campo aplicado. Os comportamentos das curvas de magnetização como função de temperatura e campo aplicado das amostras A04 primária e a tratada são levemente diferentes (Fig. 4.47.a), sendo que esta diferença não afeta os comportamentos das curvas de magnetoresistência nem da resistividade. A temperatura do pico da resistência e a  $T_C$  são deslocadas levemente para temperaturas inferiores, o pico de  $MR$  aumenta 2 % em relação à amostra primária, mas a  $T_{MR}$  não varia. Nas fotomicrografias os grãos da amostra primária já eram muito grandes e com tratamento cresceram mais um pouco. Isto indica que os efeitos de grão são mais importantes para as propriedades elétricas quando se têm grãos iniciais muito pequenos, mas estes efeitos de grão são desprezíveis quando os grãos são muito grandes.

#### 4.4.3.2.- Amostras tomando como parâmetro $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ constante

##### 4.4.3.2.1.- *Propriedades magnéticas*

A Fig. 4.57 apresenta os dados dos tratamentos térmicos para a série A32 - A35, de estequiometria  $La_{0,67-x}Er_xSr_{0,33}MnO_3$  ( $x = 0,10 - 0,19$ ) tratadas nas mesmas condições citadas anteriormente. Como já mencionamos na seção 4.2.2.2, algumas amostras primárias (A34 - A35) desta série apresentam mais de uma fase magnética.

Na Fig. 4.57 observamos que as amostras que são tratadas em vácuo e em atmosfera de oxigênio apresentam regiões de transições magnéticas amplas, não mostrando transições bem definidas como nos casos anteriores. Quando as amostras são tratadas em oxigênio, uma parte destas transições bem definidas são modificadas em amplas regiões de transições magnéticas, as quais são deslocadas para temperaturas superiores. Em todos os casos observou-se a coexistência com uma pequena parte da fase primária.

Quando as amostras são tratadas em vácuo, parte da fase que apresenta  $T_C$  mais baixa é modificada em uma ampla região de temperatura de transição magnética. Estas regiões são deslocadas para temperaturas inferiores. No caso das amostras *A32*, *A33* e *A35* a parte restante da fase magnética transformou-se em uma ampla região de transição magnética com temperatura de transição magnética superior. Este alargamento da região de transição magnética sugere que se estabeleceu um gradiente de oxigênio e/ou rearranjos dos íons de *Mn*. No caso da amostra *A34* a fase de baixa  $T_C$  diminui sua temperatura de transição e se alarga, enquanto a fase de  $T_C$  superior permanece com  $T_C$  inalterado.

As amostras tratadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  têm comportamentos muito similares aos das amostras primárias, apresentando um leve deslocamento de  $T_C$  para temperaturas inferiores.

Os comportamentos observados sugerem que, para a amostra tratada em oxigênio, houve uma entrada de oxigênio, e para as amostras tratada em vácuo houve uma saída de oxigênio. Os argumentos foram expostos anteriormente.

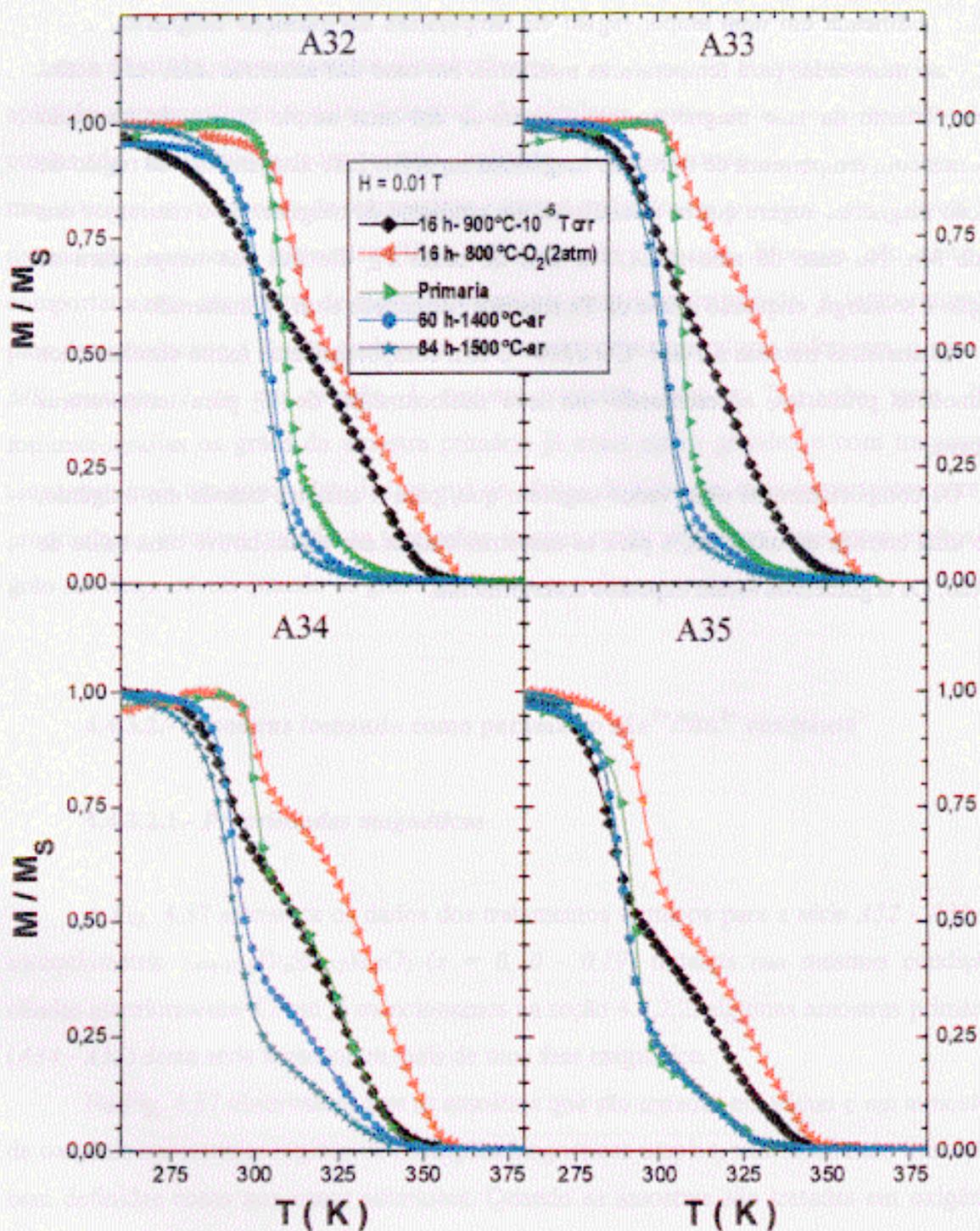


Figura 4. 57.- Curvas de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função da temperatura das amostras primárias das séries A32 - A35, tratadas a 1400 °C e 1500 °C com estequiometria  $La_{0,67-x}Er_xCa_{0,33}MnO_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ ).

A Fig. 4.58 apresenta as curvas de magnetização versus temperatura de todas as amostras tratadas em volume para a série A62 - A65 de estequiometria  $La_{0.67-x}Gd_xSr_{0.33}MnO_3$ . Observamos que as amostras A62, A63 e A64 não apresentam uma mudança significativa de suas  $T_C$ 's, nem de suas regiões de transição magnética, respectivas.

Para a amostra A65, quando tratada a 1400 °C, a fase de  $T_C$  mais baixa sofre um deslocamento em direção a temperaturas superiores, tendendo a formar uma única região de transição magnética bem larga (figura inserida) com a outra fase de  $T_C$  maior, a qual desloca-se para temperaturas inferiores. Isto sugere que não houve uma alteração na quantidade de oxigênio, mas sim que houve um rearranjo dos íons de Mn e de oxigênio, provocando distorções estruturais. Estas distorções provocam uma variação do ângulo Mn - O - Mn, que está diretamente relacionado com a  $T_C$ .

A amostra tratada a 1500 °C apresenta duas amplas regiões de transições, sendo que a região da fase a baixo  $T_C$  sofre um alargamento em direção a temperaturas inferiores. A região da fase de alto  $T_C$  não sofre alteração muito significativa, mas observa-se um leve alargamento e deslocamento para temperaturas inferiores da transição magnética acompanhado de um pequeno aumento desta fase. Também observamos uma tendência a formar uma única região de transição magnética bem larga maior que para a amostra tratada a 1400 °C, mas essencialmente observamos duas fases magnéticas. Estes resultados para amostra tratada a 1500 °C sugere que possivelmente houve uma saída de oxigênio.

A fotomicrografia correspondente à amostra A65 mostra duas fases (Fig. 4.29), que já foram estudadas na seção 4.2.2.2, onde concluímos que estas correspondiam a duas estruturas perovskitas.

A curva de magnetização da amostra A65 tratada a 1400 °C mostra essencialmente duas fases magnéticas, uma fase de  $T_C$  menor correspondente à fase primária restante, e outra com uma região de transição magnética larga de  $T_C$  maior. Isto é refletido na fotomicrografia (Fig. 4.30) onde se observam duas fases, uma fase majoritária e outra fase minoritária.

Na fotomicrografia correspondente à amostra tratada a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 4.31) também se observam duas fases, e um leve aumento da fase minoritária, o que concorda com a curva de magnetização, onde observamos que a fase minoritária aumenta levemente.

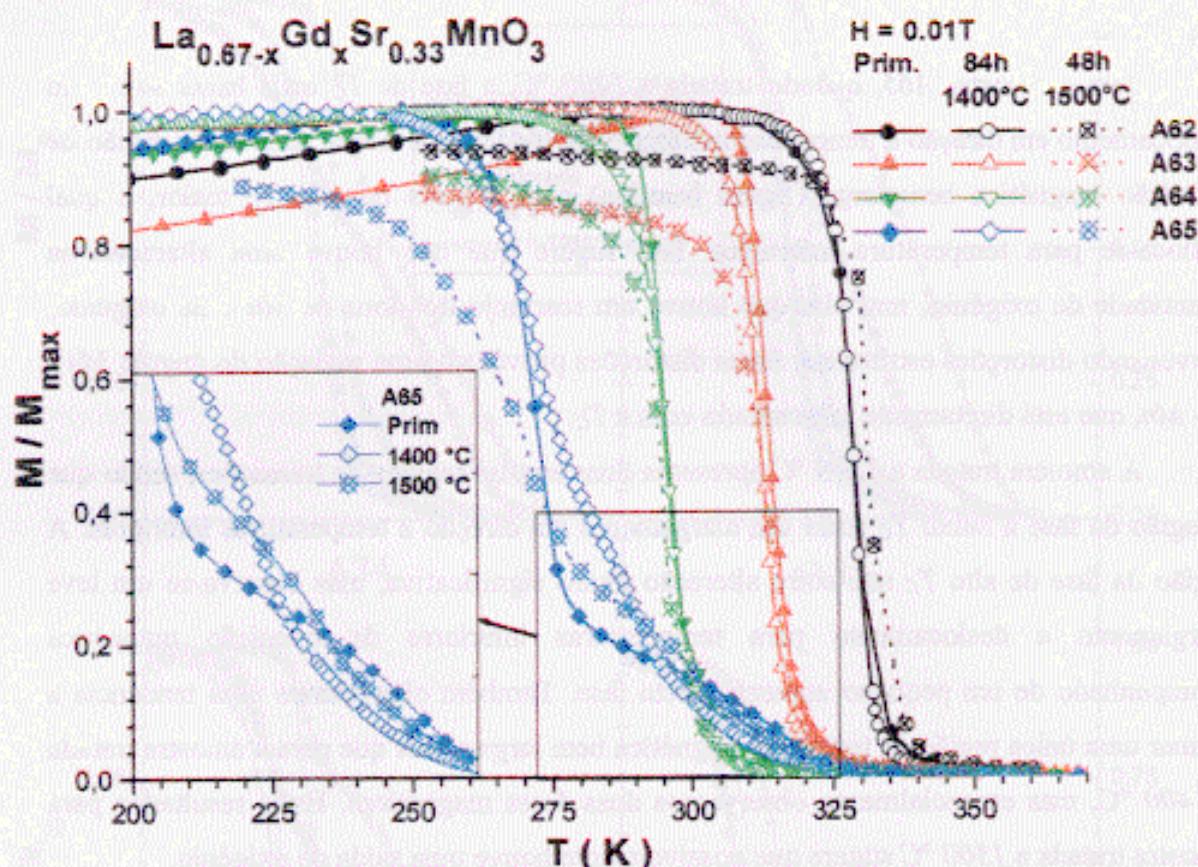


Figura 4.58.- Curvas de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função de temperatura para todas as amostras primárias, tratadas a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  com estequiometria  $\text{La}_{0.67-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16$  e  $0,19$ ).

Na Fig. 4.59 apresentamos a curva de magnetização versus campo aplicado para todas as amostras da série A62 - A65 estudadas. Na Fig. 4.59.a, observamos que, quando as amostras são tratadas a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , os valores de magnetização para altos campos diminuem em relação à amostra primária, mas os comportamentos são similares aos da amostra primária.

Quando as amostras são tratadas a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 4.59.b), observamos que o comportamento é similar às amostras primárias, mas os valores de magnetização a campos

altos aumentam para as amostras *A63* e *A64* em relação às amostras primárias, o que é contrário ao observado quando a amostra é tratada a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os valores de magnetização a altos campos das amostras *A62* e *A65* diminuem em relação às amostras primárias.

Os resultados das medidas da magnetização versus temperatura e campo aplicado, para as amostras *A65* tratadas a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  mostrados nas Figs. 4.58 e 4.59.b, respectivamente, indicam que houve uma saída de oxigênio para estas amostras. Nos outros casos não é possível afirmar se houve entrada ou saída de oxigênio.

Os dados de  $M \times H$  (Fig. 4.59.a e 4.59.b) das amostras *A62* e *A63* tratadas a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , indicam que saturam para altos campos, enquanto as outras amostras não apresentam saturação, mostrando todas elas o mesmo comportamento das amostras primárias.

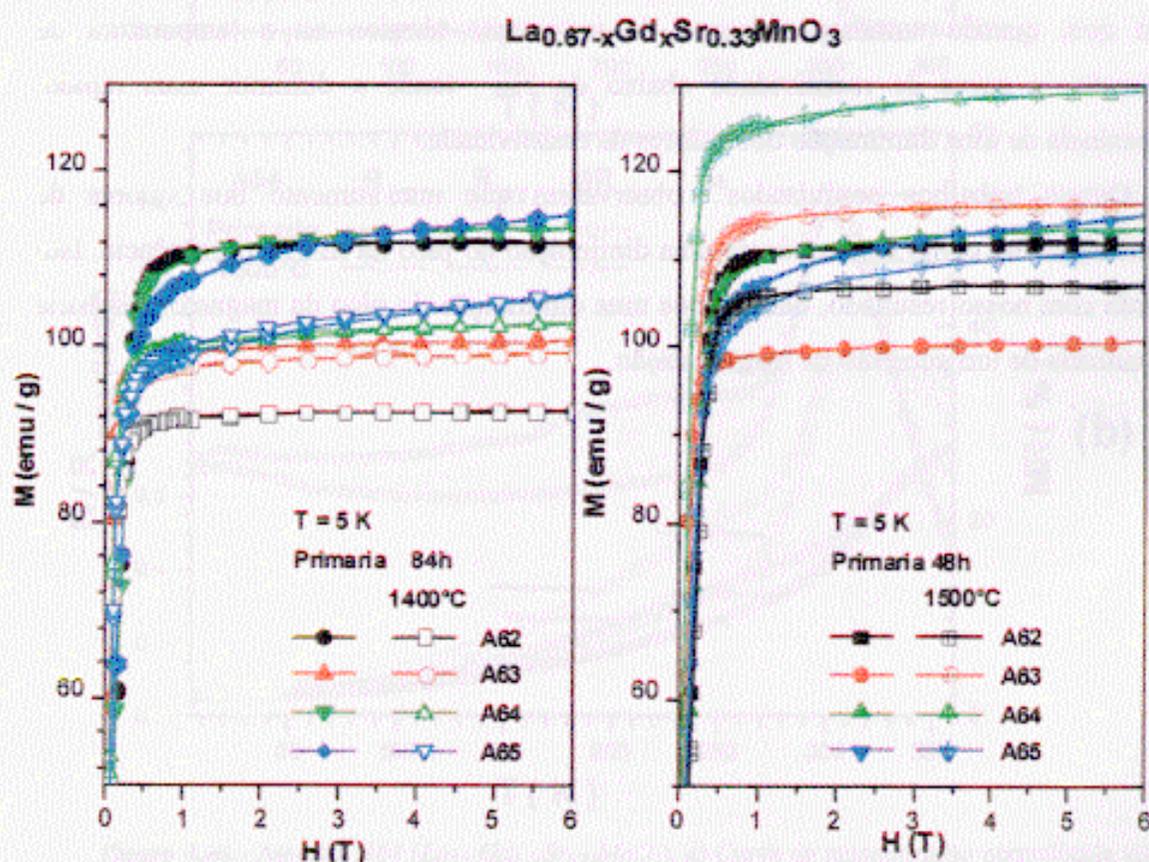


Figura 4. 59.- Curvas de magnetização como função de campo magnético da amostra de  $\text{La}_{0.67-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16, 0,19$ ) primária, tratada a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.4.3.2.2.- Propriedades elétricas

Na Fig. 4.60.b observamos que a amostra *A64* tratada a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $84\text{ h}$ , apresenta, para os dados de resistividade, a formação de uma protuberância abaixo da temperatura  $T_{MS}$ . O pico de resistividade da amostra tratada é deslocado levemente para temperaturas inferiores e o valor do pico da magnetoresistência diminui. Dos dados de magnetização determinamos que esta protuberância não corresponde a nenhuma outra fase magnética, tudo parecendo indicar que é um comportamento intrínseco da amostra. O comportamento da resistividade para a amostra tratada é contrário ao esperado, já que o tratamento térmico deveria diminuir os defeitos na amostra e portanto deveria se observar uma melhora no comportamento da curva de resistência em relação à amostra primária. A literatura<sup>7, 106</sup> mostra que, quando aumenta o tempo do tratamento térmico ou a temperatura de sinterização, a curva de resistividade abaixo de  $T_{MS}$  tende a diminuir mais rápido, acompanhada de uma diminuição dos valores de resistividade.

Outros trabalhos pesquisados<sup>54</sup> observaram que um aumento nos valores de magnetização têm como consequência uma diminuição no pico da magnetoresistência. Isto concorda com nosso resultado, onde temos uma diminuição do pico da magnetoresistência acompanhada de um aumento na magnetização.

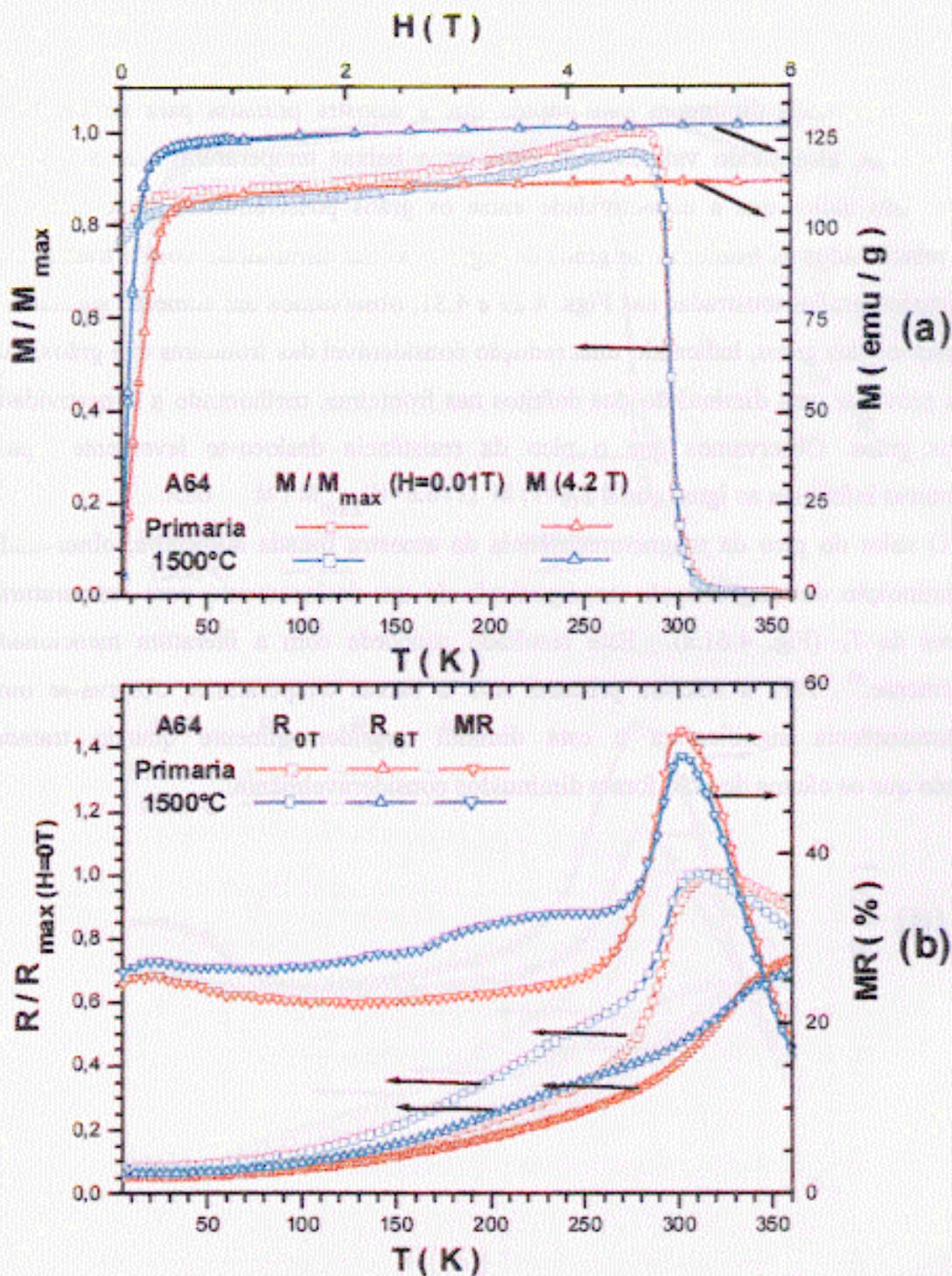


Figura 4.60.- Amostra A64 ( $\text{La}_{0.51}\text{Gd}_{0.10}\text{Sr}_{0.39}\text{MnO}_3$ ). a) Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função de temperatura (esquerda) e curva de magnetização como função de temperatura (direita). b) Curva de resistência normalizada com a resistência máxima a campo zero como função de temperatura (esquerda) e curva de magnetoresistência como função de temperatura (direita).

Na Fig. 4.61.b observamos que a curva de resistividade para a amostra *A65* primária apresenta uma largura de pico maior a média altura que a amostra tratada a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e os valores de resistência diminuem mais rápido que a amostra primária para temperaturas abaixo de  $T_{MS}$ , alcançando valores bem menores a baixas temperaturas que a amostra primária. Isto indica que a conectividade entre os grãos possivelmente aumentou e os efeitos relacionados às fronteiras de grãos de alguma forma diminuíram com o tratamento. Nas microfotografias mostradas nas Figs. 4.29 e 4.31, observamos um aumento substancial nos tamanhos dos grãos, indicando uma redução considerável das fronteiras dos grãos, que poderia provocar uma diminuição dos defeitos nas fronteiras, melhorando a conectividade entre os grãos. Observamos que o pico da resistência desloca-se levemente para temperaturas inferiores ao igual que a  $T_C$ .

O valor do pico da magnetoresistência da amostra tratada aumentou, observando uma diminuição da magnetização acompanhada de um deslocamento para temperaturas inferiores de  $T_C$  (Fig. 4.61.a). Este resultado concorda com a literatura mencionada anteriormente.<sup>54</sup> Para a amostra primária *A65* a baixas temperaturas, observa-se uma magnetoresistência significativa e esta diminui consideravelmente quando tratada, indicando que os efeitos de grão foram diminuídos consideravelmente.

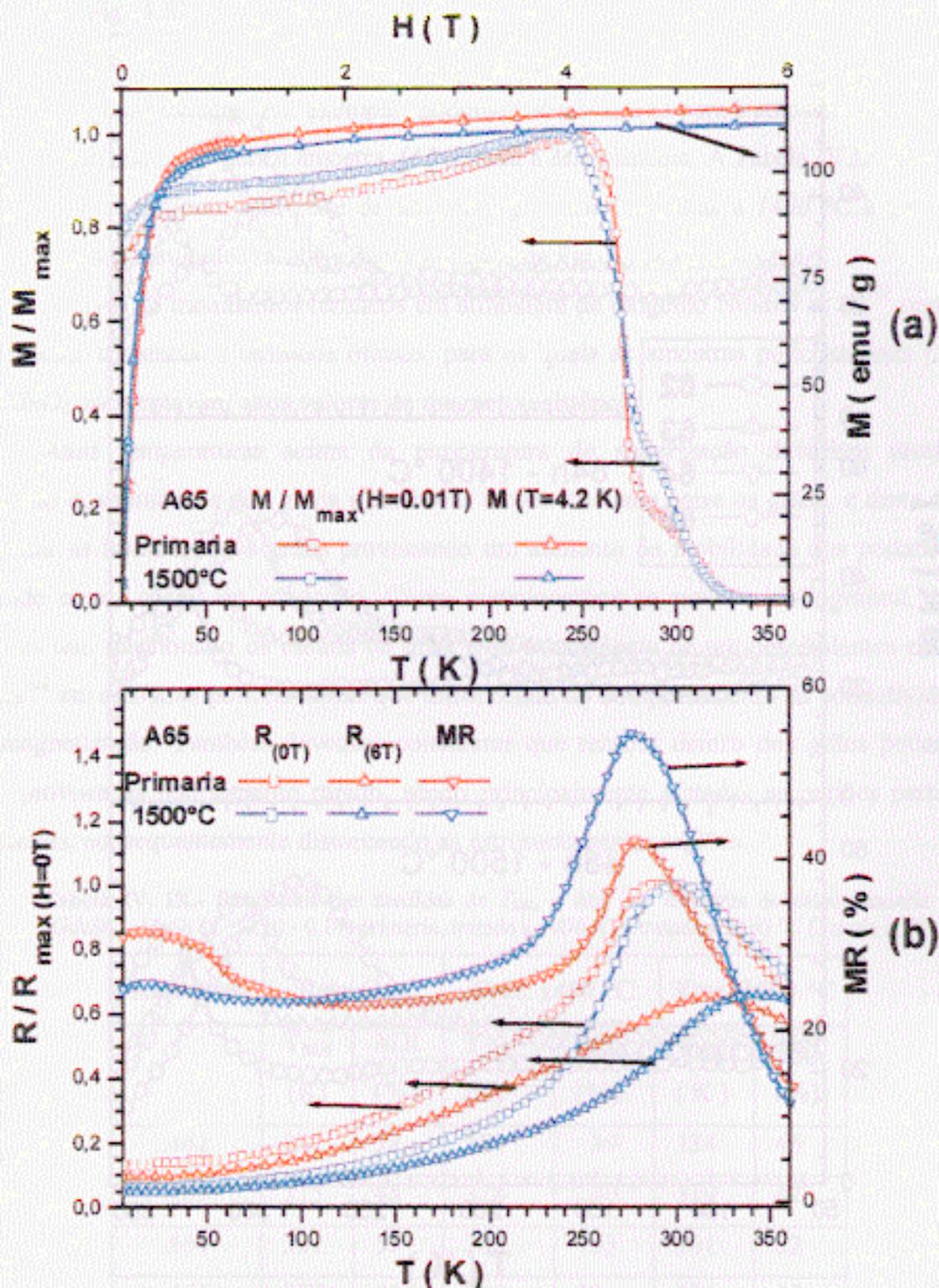


Figura 4. 61.- Amostra 65 ( $La_{0.48}Gd_{0.19}Sr_{0.33}MnO_3$ ). a) Curva de magnetização normalizada com a magnetização máxima como função de temperatura (esquerda) e curva de magnetização como função de temperatura (direita). b) Curva de resistência normalizada com a resistência máxima a campo zero como função de temperatura (esquerda) e curva de magnetoresistência como função de temperatura (direita).

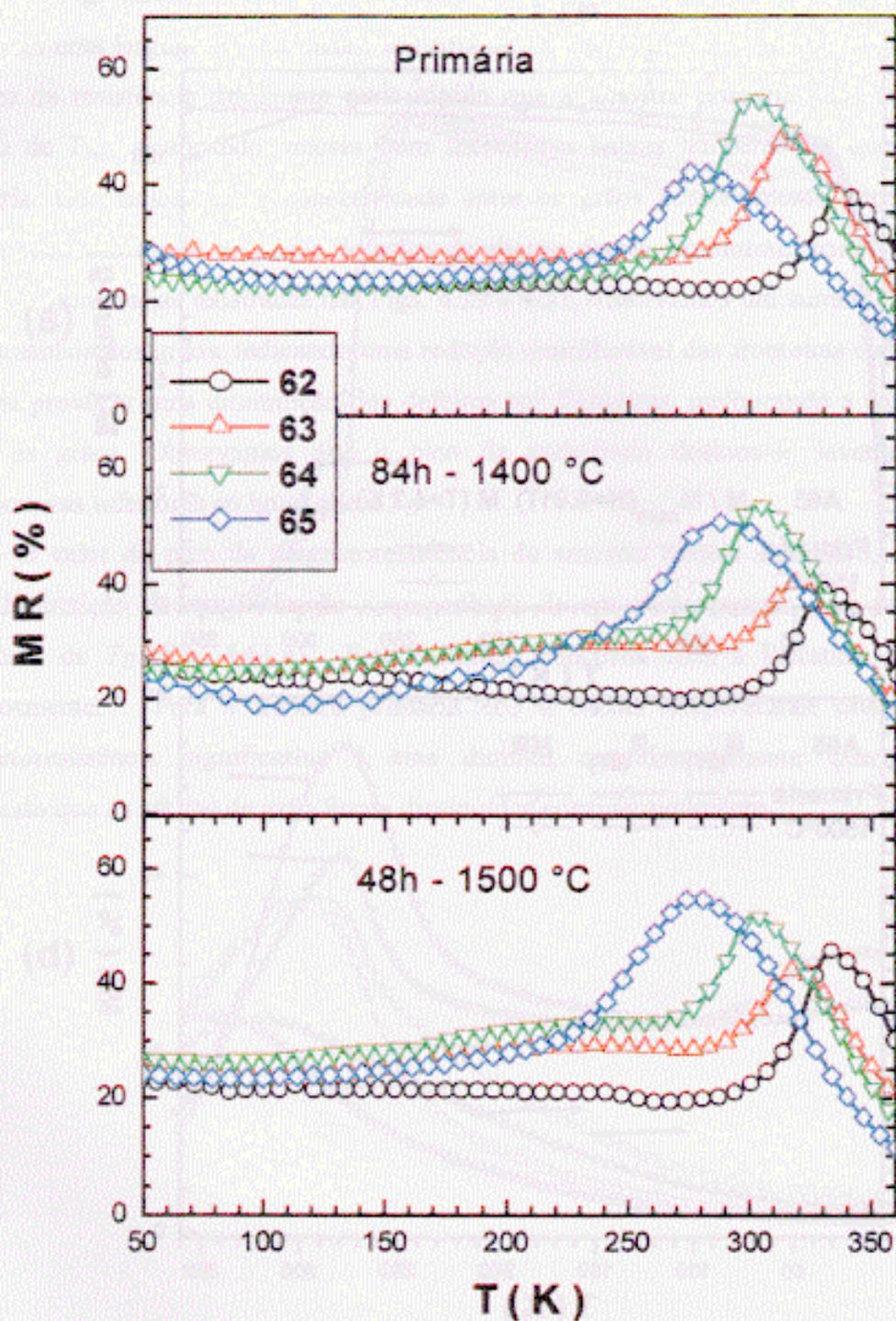


Figura 4.62.-Curvas de magnetoresistência como função da temperatura dos compostos  $La_{0,67-x}Gd_xCa_{0,33}MnO_3$  ( $x = 0,10, 0,13, 0,16, 0,19$ ; Tabela III.IV) das amostras primárias e tratadas a temperaturas de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na Fig. 4.62 observamos que as amostras da série *A62 - A65* são afetadas pelos tratamentos térmicos e que nem todas as amostras seguem um padrão de comportamento esperado quando tratadas. Por exemplo, podemos observar que para a amostra *A64* tratada a *MR* diminui, enquanto para a amostra *A65* tratada a *MR* aumenta. A Tabela IV.IX mostra os resultados obtidos para esta série de amostras primárias, tratadas a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e tratadas a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Estes resultados também são esboçados na Fig. 4.63.

Através de tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio Nossov et al.<sup>107</sup> puderam estabelecer tratamentos térmicos ótimos, para os quais as amostras policristalinas (*La-Y-Ca*)*MnO*<sub>3</sub> apresentavam altos valores de magnetoresistência.

Altas temperaturas acima da temperatura de sinterização deveriam promover aumento dos tamanhos dos grãos e melhorar a conectividade entre os grãos, e desta forma diminuir as fronteiras dos grãos provocando um aumento da mobilidade dos portadores e abrindo novos canais de condução. Como mencionamos na revisão bibliográfica, alguns autores tem relacionado os efeitos de grão e/ou a existência de regiões isolantes entre os grãos<sup>108</sup> em amostras policristalinas que influenciam no comportamento da condutividade e da magnetização. Também devemos considerar que tensões dentro dos grãos podem ter sido provocadas resfriamento rápido, sendo principalmente afetadas as regiões perto das fronteiras, conseqüentemente distorcendo as estruturas nestas regiões.

**Tabela IV. IX.-** Resultados das medidas de  $T_{MR}$  e *MR* das amostras de estequiometria  $La_{0.67-x}GdxSr_{0.33}MnO_3$  ( $x = 0.10 - 0.19$ ) primária, tratada a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e tratada a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Tabela II.IV).

Amostras	Primária		Trat. $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$		Trat. $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$T_{MR}$ (K)	MR (%)	$T_{MR}$ (K)	MR (%)	$T_{MR}$ (K)	MR (%)
<i>A62</i>	337	38	329	39	334	46
<i>A63</i>	315	48	318	40	319	42
<i>A64</i>	301	55	302	53	301	52
<i>A65</i>	277	42	288	50	276	55

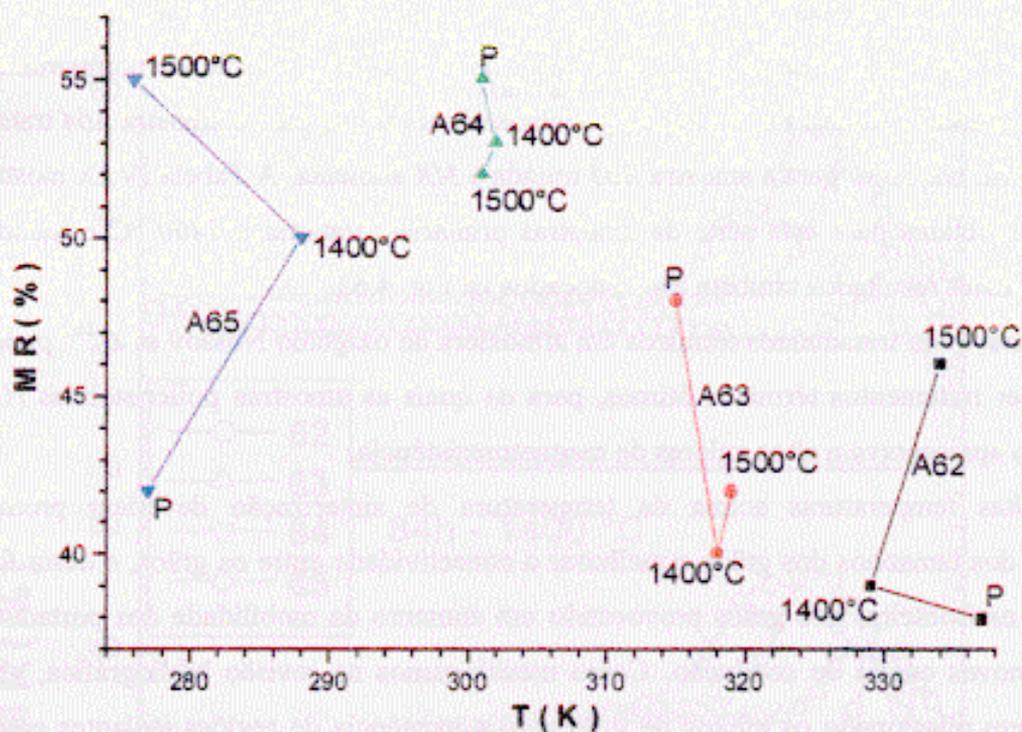


Figura 4. 63.- Magnetoresistência ( $MR$ ) como função da temperatura pico de  $MR$  ( $T_{MR}$ ) dos resultados mostrados na Tabela IV.V.

Sample	$T_{MR}$ (K)	$MR$ (%)	Sample	$T_{MR}$ (K)	$MR$ (%)
A65	275	55	A62	335	46
A65	288	50	A62	330	39
A64	302	53	A63	315	48
A64	305	52	A63	318	40
A63	315	48	A63	320	42
A63	318	40	A62	330	39
A63	320	42	A62	335	46

# CAPÍTULO 5.-

## CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Devido aos diferentes parâmetros utilizados no preparo e tratamento térmico das amostras, dividimos esta seção em três partes:

### 5.1.- AMOSTRAS TOMANDO COMO PARÂMETRO EXPERIMENTAL $\sigma^2$

- Para o conjunto de amostras preparadas utilizando como variável experimental  $\sigma^2$  foi encontrado que a estrutura perovskita é romboedral, com exceção das amostras A04 e que são ortorrômbicas.
- Para este conjunto de amostras não foi observada uma influência de  $\langle r_A \rangle$  sobre a estrutura cristalina apesar de  $\langle r_A \rangle$  variar significativamente em cada série, com exceção das amostra com  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$ , onde os picos são desdobrados à medida que  $\langle r_A \rangle$  diminui. Portanto, temos uma transição de fase estrutural provocada pela variação de  $\langle r_A \rangle$  de ortorrômbica para romboedral.
- aumento do valor de  $\sigma^2$  influencia consideravelmente nos deslocamentos dos picos para ângulos superiores, levando a rede se comprimir à medida que  $\sigma^2$  aumenta.
- A análise metalográfica revela para algumas amostras a existência de mais de uma fase, e que a distribuição de fases e da porosidade é uniforme em toda a amostra, além de se observar grãos relativamente grandes.
- Os picos correspondentes à segunda fase não foram observados no padrão de difração de raios-X, possivelmente mascarados devido à presença de ruído, pelo fato da segunda fase corresponder a outro tipo de estrutura perovskita.

- Os resultados discutidos acima, considerando os difratogramas e a análise metalográfica, indicam que foi formada a fase desejada e em todos os casos esta é muito maior que a segunda fase, o que nos remete à conclusão que as medidas realizadas refletem o comportamento da fase perovskita, como desejado.
- Os resultados do comportamento magnético para as três séries, indicam uma forte influência de  $\sigma^2$ , apesar de que o  $\langle r_A \rangle$  das amostras para cada série, variar consideravelmente.
- À medida que o valor de  $\sigma^2$  aumenta a temperatura de transição magnética desloca-se para temperaturas inferiores até desaparecer.
- No caso da série com  $\sigma^2 = 0,00149 \text{ \AA}^2$  o comportamento é ferromagnético e os valores dos  $T_C$ 's são deslocados linearmente para temperaturas superiores à medida que  $\langle r_A \rangle$  aumenta. Para as outras séries não é observada nenhuma influência de  $\langle r_A \rangle$  na temperatura de transição magnética. No caso da série com  $\sigma^2 = 0,01280 \text{ \AA}^2$  há indícios fortes de um ordenamento magnético abaixo de  $4,2 \text{ K}$ .
- As medidas de resistividade como função de temperatura mostram diferentes comportamentos para valores de  $\sigma^2$  diferentes.
- As amostras com  $\langle r_A \rangle$  muito próximos, mas com valores diferentes de  $\sigma^2$ , mostraram comportamentos magnético e elétrico muito diferentes, indicando a forte influência da variância nestas propriedades.
- No caso da série com  $\sigma^2$  igual a  $0,00149 \text{ \AA}^2$  o comportamento é metal - semicondutor e os picos formados nas curvas de  $MR$  posicionam-se ao redor da região de transição magnética, indicando que o transporte eletrônico está fortemente relacionado ao ordenamento dos spins.
- Para esta série os valores máximos de  $MR$  não estão relacionados linearmente com  $\langle r_A \rangle$ , mas mostra uma tendência a diminuir quando  $\langle r_A \rangle$  diminui. Os valores de  $T_{MR}$  estão relacionados linearmente com os valores de  $\langle r_A \rangle$ , assim como os valores de  $T_C$  em função de  $T_{MR}$ .
- Para esta série, as temperaturas onde a resistência aumenta abruptamente, não seguem um padrão de comportamento, apesar de  $\langle r_A \rangle$  aumentar gradualmente.

- As curvas de resistividade para as outras séries de amostras não apresentam uma variação da resistividade sob campo aplicado, portanto os portadores de carga não são afetados sob campo para estas séries.
- aumento brusco dos valores de resistividade para as outras séries ( $\sigma^2 = 0,0072 \text{ \AA}^2$  e  $0,00128 \text{ \AA}^2$ ) quando T diminui pode ser devido a um efeito de ordenamento de cargas.
- Nossos resultados dos comportamentos da magnetização e resistividade diferem consideravelmente da literatura para as séries de amostras com  $\sigma^2$  igual a  $0,0072 \text{ \AA}^2$  e  $0,0128 \text{ \AA}^2$ , portanto, indicando que devemos considerar a proporção  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  no preparo das amostras quando é tomada a variância como parâmetro experimental.
- Os resultados da magnetização e resistência elétrica mostram que existe uma escala de importância dos parâmetros estudados para o comportamento magnético e elétrico das manganitas, sugerindo uma ordem de prioridade como segue: a variância ( $\sigma^2$ ), a razão  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  e o  $\langle r_A \rangle$ .
- A variação no volume de cela afeta consideravelmente o comportamento magnético e elétrico, portanto, o aumento na variância provoca uma mudança considerável nos ângulos Mn – O – Mn.

## 5.2.- AMOSTRAS TOMANDO COMO PARÂMETRO EXPERIMENTAL $Mn^{3+}/Mn^{4+}$

- Observamos que todos os difratogramas de todas as séries (Er, Ho, Y, Gd) são similares e não é observado um deslocamento significativo dos picos de difração, apesar de  $\langle r_A \rangle$  variar consideravelmente. A identificação do tipo de estrutura indica que para série A31 - A34, A42 - A44, A52 - A55 e A62 - A65 a estrutura perovskita é de tipo romboedral, com exceção da amostra A45, que é ortorrômbica.
- A análise metalográfica revela que as amostras são uniformes e a existência de duas fases para algumas amostras (A34, A35, A45, A64 e A65). Não se conseguiu identificar esta segunda fase, que corresponde à formação de uma estrutura diferente da estrutura perovskita.

- Todas as amostras apresentam uma considerável porosidade e os tamanhos dos grãos são relativamente grandes, com exceção da amostra *A54*, que apresenta grãos bem menores que as outras amostras.
- As medidas de magnetização indicam que as amostras *A31 - A35*, *A41 - A45*, *A51 - A55* e *A61 - A65* são ferromagnéticas.
- As amostras com baixa dopagem apresentam uma única fase magnética com uma região de transição bem definida, indicando homogeneidade magnética.
- Nas amostras com alta dopagem outra fase ordenada aparece, com uma região de transição bem ampla, indicando heterogeneidade magnética para estas amostras.
- Observamos que para cada série correspondente a um elemento dopante (*Er*, *Ho*, *Y* e *Gd*), os valores de  $T_C$  aumentam linearmente à medida que  $\langle r_A \rangle$  aumenta. Todas as retas apresentam inclinações diferentes, e no caso particular das séries com *Y* e *Ho*, que têm  $\langle r_A \rangle$  similares, a inclinação da reta correspondente à série de *Ho* é o dobro que a do *Y*, portanto temos evidência de uma influência substancial do tipo de elemento nas propriedades destas amostras.
- No caso particular da amostra *A65*, concluímos que a segunda fase corresponde a outra fase perovskita. Portanto, a fase com  $T_C$  maior pode ser formada por regiões da amostra contendo uma maior quantidade de oxigênio
- As amostras dopadas com terras raras não saturam, com exceção do *Y*, quando a quantidade de dopagem aumenta, sugerindo que há uma contribuição paramagnética da terra rara, e/ou um efeito da variação de  $\langle r_A \rangle$  nas propriedades magnéticas.
- Os dados de  $M \times T$  sob baixos campos indicam a existência de um estado antiferromagnético inclinado ou a coexistência na mesma amostra de regiões *AFM* e *FMM*.
- Em média os valores de magnetização de saturação não mudam quando o  $\langle r_A \rangle$  varia para cada série, com exceção da série correspondente ao *Ho*, que mostra um aumento linear à medida que o  $\langle r_A \rangle$  diminui.
- Os valores de magnetização a altos campos para as amostras dopadas com *Gd* são maiores que para as amostras dopadas com *Ho*, e estas são maiores que as amostras

dopadas com  $Er$ , portanto, existe uma correlação com os momentos paramagnéticos respectivos.

- aumento da inclinação da curva  $M \times H$  a altos campos quando aumenta a dopagem de terras raras para as amostras em que a magnetização não satura, é devido à contribuição do momento paramagnético da terra rara. Isto é evidente quando comparamos a magnetização a altos campos das amostras dopadas com o  $Ho$  e o  $Y$ .
- No caso das amostras dopadas com  $Ho$  e  $Gd$  o aumento da magnetização a altos campos a baixas temperaturas é dado pelo momento paramagnético da terra rara e pela componente ferromagnética proveniente do ordenamento parcial  $AFM$ .
- Nesta série, onde a proporção  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  é mantida constante e  $\langle r_A \rangle$  varia, os valores de  $T_C$  tendem a diminuir linearmente à medida que a variância aumenta, portanto, a  $T_C$  depende em maior grau do valor da variância e em menor grau do parâmetro  $\langle r_A \rangle$ .
- Em relação à resistência elétrica sem e com campo aplicado as amostras correspondentes, apresentam um comportamento metálico - semicondutor. Quando um campo é aplicado a resistência elétrica diminui e o pico da curva desloca-se para temperaturas superiores. Isto indica a dependência que existe entre o campo magnético e as propriedades de transporte.
- A baixas temperaturas todas as amostras mostram valores apreciáveis de  $MR$ , aumentando levemente este valor à medida que a temperatura diminui, revelando a influência dos efeitos de grãos.
- Observamos que para todas as séries os valores de  $T_{MR}$  aumentam linearmente à medida que o  $\langle r_A \rangle$  aumenta, indicando uma forte correlação entre  $T_{MR}$  e  $\langle r_A \rangle$ . As inclinações destas retas aumentam quando a disparidade no sítio A diminui.
- Não é observado uma correlação significativa entre a  $MR$  e  $\langle r_A \rangle$  correspondente a cada série. No caso da série  $A42 - A45$  os valores de  $MR$  diminuem linearmente à medida  $T_{MR}$  diminui, enquanto para a série  $A32 - A35$  a  $MR$  aumenta à medida que  $T_{MR}$  diminui. Para as amostras dopadas com  $Y$  e  $Gd$  não é observada uma correlação entre  $MR$  e  $\langle r_A \rangle$ .
- Observamos que  $T_C$  aumenta à medida que  $T_{MR}$  aumenta, mostrando um comportamento linear, indicando uma forte dependência entre a temperatura do

ordenamento magnético e a temperatura do pico da magnetoresistência, pois ambos variam linearmente com  $\langle r_A \rangle$ .

- Os resultados da magnetização e resistência elétrica mostram que também existe a escala de importância dos parâmetros estudados para o comportamento magnético e elétrico destas séries de manganitas, sugerindo uma ordem de prioridade como segue: a variância ( $\sigma^2$ ) e  $\langle r_A \rangle$ .

### 5.3.- AMOSTRAS TRATADAS

- As amostras de todas as séries respondem diferentemente aos tratamentos feitos, e isto pode ser devido à influência dos efeitos de grão, já que o método de preparação utilizado conduz a obter grãos de diferentes tamanhos; além disso, uma deformação nos grãos pode ser criada devido a que as amostras são resfriadas rapidamente, conduzindo a obter diferentes comportamentos.
- A região de transição magnética das diferentes amostras é afetada diferentemente, levando a uma heterogeneidade magnética.
- Para o tratamento em oxigênio as  $T_C$ 's aumentam e a região de transição magnética se alarga. A magnetização de saturação também aumenta (com exceção da amostra A02), indicando que houve um aumento na estequiometria do oxigênio nestas amostras.
- Para o tratamento sob vácuo em geral observa-se uma diminuição na concentração de oxigênio, revelada por um deslocamento de  $T_C$  para baixas temperaturas e um alargamento da região de transição. No caso particular da amostra A04 se tem um aumento de  $T_C$ , efeito contrário ao esperado, indicando que o tratamento de alguma provocou uma distorção na estrutura magnética ou um rearranjo dos íons de Mn.
- Para as amostras tratadas a 1400 °C, as  $T_C$ 's diminuem e na maioria dos casos ocorre um alargamento da região de transição.
- As amostras tratadas a 1500 °C, sofrem uma diminuição em  $T_C$ , assim como na magnetização de saturação, efeitos equivalentes aos provocados por uma saída de oxigênio.

- Os tratamentos térmicos afetam fortemente os comportamentos magnético e elétrico das amostras, concluindo-se, portanto, que as interações de dupla troca e super troca são alteradas. Não se descarta que aglomerados ou domínios magnéticos estão sendo criados ou destruídos pelos tratamentos.
- Os valores picos da magnetoresistência são afetados diferentemente para diferentes amostras, em alguns casos melhorando ou piorando o pico de MR, o que sugere que tem-se um efeito conjunto entre os efeitos relacionados às fronteiras do grão e à estrutura magnética
- Nas microfotografias observamos um aumento substancial nos tamanhos dos grãos, após dos tratamentos indicando uma redução considerável dos defeitos relacionados às fronteiras dos grãos, melhorando a conectividade entre os grãos.
- Os resultados da magnetoresistência mostram para estas séries de amostras que as temperaturas do pico de MR ( $T_{MR}$ ) e de resistividade ( $T_{MS}$ ), não são afetadas significativamente quando as amostras são tratadas termicamente.

#### 5.4.- TRABALHOS FUTUROS

Propomos as seguintes atividades como continuidade ao trabalho já realizado.

Estudos de susceptibilidade *AC* e de calor específico deverão esclarecer se as propriedades magnéticas de algumas amostras correspondem a um estado vidro de spin.

Realizar análises mais detalhadas por difração de raios X nos compostos tratados correspondentes às amostras primárias com o objetivo de determinar o tipo de estrutura mais o grupo espacial, além da variação dos parâmetros de rede juntamente com o volume.

Realizar análises de microsonda eletrônica para determinar a composição da outra fase, já que esta se encontra nas amostras primárias e tratadas.

Estudo morfológico e estrutural utilizando a técnicas de microscopia eletrônica para observar a morfologia dos grãos, a distribuição de tamanhos de grão e as possíveis microfases precipitadas nos contornos de grãos.

Re-inserir o Nitrogênio, em doses controladas, através do equipamento de plasma ou equipamento Sieverts e estudar as propriedades estruturais (via medidas de RX e microscopia eletrônica), magnéticas e elétricas.

## BIBLIOGRAFIA:

- <sup>1</sup> C. Zener, *Phys. Rev.* 81 (1951) 440, 82 (1951) 403.
- <sup>2</sup> S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, *Science* 264 (1994) 413.
- <sup>3</sup> N. F. Mott and E.A. Davies, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials* (Clarendon, Oxford 1979).
- <sup>4</sup> S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, *Science* 264 (1994) 413.
- <sup>5</sup> K. N. Clausen, W. Hayes, D. A. Keen, R. M. Kusters, R. L. McGreevy and J. Singleton, *J. Phys. Condens. Matter.* 1 (1989) 2721.
- <sup>6</sup> R. M. Kusters, J. Singleton, V. A. Keen, R. McGregy and W. Hayes, *Physica B* 155 (1989) 362.
- <sup>7</sup> H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 914.
- <sup>8</sup> J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Pinol, J. L. Garcia-Muños, X. Obradors, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1122.
- <sup>9</sup> N. -C. Yeh, R. P. Vasquez, D. A. Beam, C. -C. Fu, J. Huynh and G. Beach, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 3713.
- <sup>10</sup> M. E. Hawley, C. D. Adams, P. N. Arendt, E. L. Brosha, F. H. Garzon, R. J. Houlton, M. F. Hundley, R. H. Heffner, Q. X. Jia and J. J. Neumeier, *J. Cryst. Growth* 174 (1997) 455.
- <sup>11</sup> H. Y. Hwang, S-W Cheong, N.P. Ong, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 2041.
- <sup>12</sup> Y. Fu, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 118.
- <sup>13</sup> Z. B. Guo, J. R. Zhang, H. Huang, W. P. Ding and Y. W. Du, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 904.
- <sup>14</sup> M. Itoh, K. Nishi, J. D. Yu and Y. Inaguma, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 14408.
- <sup>15</sup> V. Cainaert, A. Maignan, B. Raveau, *Solid State Commun.* 95 (1995) 357.

- 
- <sup>16</sup> LL. Balcells, B. Martinez, F. Sandiumenge and J. Fontcuberta, *J. Magn. Magn. Mater.* 211 (2000) 193.
- <sup>17</sup> G. H. Rao, J. R. Sun and J. K. Liang, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 4687.
- <sup>18</sup> C. Mitra, P. Raychauduri, S. K. Dhar, A. K. Nigam, R. Pinto, S. M. Pattalwar, *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999) 130.
- <sup>19</sup> J. Mira and J. Rivas, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 2998.
- <sup>20</sup> S. Pignart, H. Vincent, J. P. Senateur, K. Frohlich and J. I. Souc, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1998) 999.
- <sup>21</sup> D. Bahadur, M. Yewondwossen, Z. Koziol, M. Foldeaki and R. A. Dunlap, *J. Phys. Condens. Matter* 8 (1996) 5235.
- <sup>22</sup> A. de Andrés, M. García-Hernández, J. L. Martínez and C. Prieto, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 999.
- <sup>23</sup> A. K. Pradhan, B. K. Roul, J. G. Wen, Z.F. Ren, M. Muralidhar, P. Dutta, D. R. Sahu, S. Mohanty and P. K. Patro, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 763.
- <sup>24</sup> Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 63 (1994) 3214.
- <sup>25</sup> J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen and E. H. P. Cordfunke, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 516.
- <sup>26</sup> J. B. A. Elemans, B. Van Laar, K.R. van der Veen and B.O. Loopstra, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 238.
- <sup>27</sup> M. Hervieu, G. Van Tendelou, V. Caignaert, A. Maignan, B. Raveau, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 14274.
- <sup>28</sup> V. Caignaert, E. Suard, A. Maignan, Ch. Simon, B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mater.* 153 (1996) L260.
- <sup>29</sup> B. Raveau, A. Maignan, C. Martin and M. Hervieu, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2641.
- <sup>30</sup> P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* 100 (1955) 675.
- <sup>31</sup> P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* 118 (1960) 141.
- <sup>32</sup> H. Y. Hwang, T. T. M. Palstra, S-W. Cheong and B. Batlogg, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 15046.

- 
- <sup>33</sup> S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, *Science* 264, (1994) 413.
- <sup>34</sup> H. Schmalzried, *Solid State Reactions* (Weinheim, Deerfield Beach, FL, Verlag, 1980).
- <sup>35</sup> D. Bahadur, M. Yewondwossen, Z. Koziol, M. Foldeaki and R. A. Dunlap, *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 5235
- <sup>36</sup> H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng, Qi Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 6143.
- <sup>37</sup> J. R. Sun, G. H. Rao and Y. Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3208.
- <sup>38</sup> K. P. S. Anil, J. P. Alias and S. K. Date, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1219.
- <sup>39</sup> R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri and C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.* 120 (1995) 204.
- <sup>40</sup> F. Damay, C. Martin, A. Maignan and B. Raveau, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 6181.
- <sup>41</sup> J. B. Torrance, P. Lacorre, A. Nazzal, E. J. Ansaldo, C. Niedermayer, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 8209.
- <sup>42</sup> A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert, B. Raveau, *Phys.B* 99 (1996) 305.
- <sup>43</sup> A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert, B. Raveau, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7891.
- <sup>44</sup> F. Millange, A. Maignan, V. Caignaert, Ch. Simon, B. Z. Raveau, *Phys.B* 101 (1996) 169.
- <sup>45</sup> F. Damay, A. Maignan, C. Martin and B. Raveau, *J. Appl. Phys.* 81, 1372 (1997).
- <sup>46</sup> J. Wolfman, A. Maignan, C. Simon and B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mater.* 159 (1996) L299.
- <sup>47</sup> T. Tokura, H. Kuwahara Y. Moritomo, Y. Tomioka and A. Asamitsu, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3184.
- <sup>48</sup> Z. Guo, J. Zhang, N. Zhang, W. Ding, H. Huang and Y. Du, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1897.
- <sup>49</sup> J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London, 1993.
- <sup>50</sup> P. Raychaudhuri, T. K. Nath, P. Sinha, C. Mitra, A. K. Nigam, S. K. Dhar and R. Pinto, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 10919.

- 
- <sup>51</sup> J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. García, J. Blasco, C. Ritter, P. A. Algarabel, C. Marquina, A. del Moral, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3392.
- <sup>52</sup> J. R. Sun, G. H. Rao and J. K. Liang, *App. Phys. Lett.* 70 (1997) 1900.
- <sup>53</sup> G. H. Rao, J. R. Sun, Y. Z. Sun, Y. L. Zhang and J. K. Liang, *J. Phys. Condens. Matter.* 8 (1996) 5393.
- <sup>54</sup> H. L. Ju, H. Sohn, *J. Magn. Magn. Mater.* 167 (1997) 200.
- <sup>55</sup> G. C. Xiong, Qi Li, H. L. Ju, S. N. Mao, L. Senapati, X. X. Xi, R. L. Greene and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1427.
- <sup>56</sup> A. Nossov, J. Pierre, V. Vassiliev and V. Ustinov, *J. Phys. Condens. Matter* 8 (1996) 8513.
- <sup>57</sup> Z. Arnold, K. Kamenev, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco and J. Garcia, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2875.
- <sup>58</sup> J. J. Neumeier, M. F. Hundley, J. D. Thompson and R. H. Heffner, *Phy. Rev B* 52 (1995) R7006.
- <sup>59</sup> B. Raveau, A. Maignan, C. Martin and M. Hervieu, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2641.
- <sup>60</sup> Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, M. Kasai, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 5288.
- <sup>61</sup> L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* 54 (1996) R15622.
- <sup>62</sup> J. P. Attfield, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3239.
- <sup>63</sup> C. N. R. Rao, A. Arulraj, P.N. Santosh and A. K. Cheetham, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2714.
- <sup>64</sup> H. Kuwara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Science* 270 (1995) 961.
- <sup>65</sup> A. Biswas, A. K. Raychaudhuri, R. Mahendiram, A. Guha, R. Mahesh, C. N. R. Rao, *J. Phys. Condens. Matter.* 9 (1997) L335.
- <sup>66</sup> Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwara, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1689.
- <sup>67</sup> T. Vogt, A. Cheetham, R. Mahendiram, A. K. Raychaudhuri, R. Mahesh, C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 15303.
- <sup>68</sup> H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 13145.

- 
- <sup>69</sup> A. P. Ramirez, P. Schiffer, S. W. Cheong, C. H. Chen, W. Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop, B. Zegarski, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3188.
- <sup>70</sup> P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S. W. Cheong, *Phys. Rev.* B55 (1997) 3015.
- <sup>71</sup> A. Alrulraj, R. Gundakaram, A. Biswas, N. Gayathri, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *J. Phys. Condens. Matter.* 10 (1998) 4447.
- <sup>72</sup> A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, *Phys. Rev.* B 51 (1995) 14103.
- <sup>73</sup> J. Z. Liu, I.C. Chang, S. Irons, P. Klavins, R. N. Shelton, K. Song and S. R. Wasserman, *App. Phys. Lett.* 66 (1995) 3218.
- <sup>74</sup> A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouil-loud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid and J. Z. Sun, *Phys. Rev. B* 54 (1996) R15629.
- <sup>75</sup> X. L. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, M. Lonescu and B. Zeimetz, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 396.
- <sup>76</sup> X. W. Li, A. Gupta, G. Xião and G. Q. Gong, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1124.
- <sup>77</sup> L. E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla and M. A. López-Quintela, *J. Appl. Phys.* 86 (1996) 3881.
- <sup>78</sup> R. D. Sánchez, J. Rivas, C. Vazquez, A. Lopez-Quintela, M.T. Causa, M. Tovar, S. Oseroff, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1.
- <sup>79</sup> R. Landauer, *Philos. Mag.* 21 (1997) 863.
- <sup>80</sup> J. S. Helman and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1429.
- <sup>81</sup> R. D. Shannon, *Acta Crys.* A32 (1976) 751.
- <sup>82</sup> G. Q. Gong, Ch. Canedy and G. Xião, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1783.
- <sup>83</sup> N. Zhang, W. Yang, G. Li, W. Ding, D. Xing and Y. Du, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 69.
- <sup>84</sup> J. A. Alonso, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 356 (1998) 1617.
- <sup>85</sup> R. Mahesh, K. R. Kanna and C.N.Rao, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 294.
- <sup>86</sup> R. N. Singh, C. Shivakumara, N. Y. Vasanthacharya, S. Subramaniam, M.S. Hedge, H Rajagopal and A. Sequeira *J. Solid State Ch.* 137 (1998) 19.
- <sup>87</sup> G. H. Jonker and J.H. van Santen, *Physica* 16 (1950) 337.

- 
- <sup>88</sup> J. H. van Santen, *Physica* 16 (1950) 559.
- <sup>89</sup> J. Volgar, *Physica* 20 (1954) 49.
- <sup>90</sup> P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3336.
- <sup>91</sup> A. Maignan, C. Martin, G. Van Tedelo, M. Hervieu and B. Raveau, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 15214.
- <sup>92</sup> A. Sundaresan, A. Maignan and B. Raveau, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 5596.
- <sup>93</sup> C. N. Rao and A. K. Cheeham, *Advanced Materials* 13 (1997) 1009.
- <sup>94</sup> LL. Balcells, Fontcuberta, B. Martinez and X. Obradors, *J. Phys. Condens. Matter.* 10 (1998) 1883.
- <sup>95</sup> J. Z. Liu, I. C. Cahng, S. Irons, P. Klavins and N. Shelton , K. Song and S.R. Wasserman, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3218.
- <sup>96</sup> R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Shultz and K. Sanwer , *Phys. rev Lett.* 71 (1993) 2331.
- <sup>97</sup> H. L. Ju, C. KWon, Qi Li, R. L. Greene and T. Vankatesan, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 3045.
- <sup>98</sup> S. S. Manoharan, N. Y. Vasanthachaya, M. S. Hedge, K. M. Satyalakshmi, V. Prasad and S. V. Subramanyam, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 3923.
- <sup>99</sup> R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri and C.N. Rao *Appl. Phys. Lett* 68 (1996) 2291.
- <sup>100</sup> R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri and C.N. Rao, *J. Solid. State Chem.*120 (1995) 204.
- <sup>101</sup> Y. X. Jia. Li Ju, K. Hhazeni, D. Yen, C. S. Lee and Zetti, *Solid. State Com.* 94 (1995) 917.
- <sup>102</sup> A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, *Phys. Lett.* B74 (1995) 5144
- <sup>103</sup> G. H. Rao, J.R. Sun, J. K. Liang and W. Y. Zhou, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 3742.
- <sup>104</sup> A. K. Pradhan, B. K.Roul, J. G. Wen, Z.F. Ren M. Muralidhar, P. Dutta, D. R. Sahu, S. Mohanty and P.K. Patro, *Appl. Phys. Lett.* 76 (1998) 763.
- <sup>105</sup> J. R. Sun, G. H. Rao, J. K. Liang and B. G. Shen, *App. Phys. Lett.* 71 (1997) 3718.
- <sup>106</sup> A. N. Pogorily, N. A. Belous and A.I. Tovstolytkin, *Low Temp. Phys.* 25 (1999) 74.

- 
- <sup>107</sup> A. Nossov, J. Pierre, V. Vassiliev and V. Ustinov, *J. Phys. Condes. Matter.* 8 (1996) 8513.
- <sup>108</sup> S. Pignard, H. Vincent, J. P. Senateur, K. Frohlich and J. I. Souc, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 999.