

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TRANSPORTE ELETRÔNICO EM
MANGANITAS SUBSTITUÍDAS**

ARLEI BORBA ANTUNES

Porto Alegre, 2005

**TRANSPORTE ELETRÔNICO EM MANGANITAS
SUBSTITUÍDAS**

ARLEI BORBA ANTUNES

**Tese de Doutorado apresentada ao
Curso de Pós Graduação em Física
como requisito parcial à obtenção do
título de Doutor em Ciências.**

**Orientador: Prof. Dr. Mario Norberto
Baibich**

Porto Alegre, 2005

À Maura

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que cooperaram e me deram força para chegar aqui. Faltarão páginas para agradecer a todos que foram importantes nessa trajetória. Assim gostaria de dizer um sincero *Muito Obrigado* de uma forma geral todas essas pessoas. Contudo não posso deixar de listar algumas pessoas que foram *fundamentais* para que este trabalho chegasse ao seu final. Sou muito agradecido

- À Maura, por compartilhar sua vida comigo e por não me deixar desistir.
- Ao Mario pela orientação e amizade, mas, principalmente, pela paciência a mim dedicada.
- Ao Caco pelo auxílio e convivência.
- À minha grande família (pai, mãe, sogro, sogra, irmãos, cunhados e sobrinhos) que sempre me incentivaram a chegar aqui e são exemplos de vida e motivos para viver.
- Ao Rosalvo e à Mari pela luta conjunta e apoio em momentos difíceis.
- Aos colegas do Laboratório (professores e estudantes)

Devo realmente muito a todos vocês. Mais uma vez muito obrigado.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	6
Lista de Tabelas	10
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1 INTRODUÇÃO	13
2 TEORIAS DE TRANSPORTE ELETRÔNICO EM MANGANITAS	21
2.1 HEMIMETAIS	21
2.2 INTERAÇÃO DE DUPLA TROCA (DE)	23
2.3 REGIÃO ISOLANTE (SEMICONDUCTORA)	24
2.3.1 Modelo da Condução por Polarons Pequenos	25
2.3.2 Modelo de “Variable Range Hopping” (VRH)	27
2.4 REGIÃO METÁLICA	30
2.5 REGIÃO DE BAIXAS TEMPERATURAS	31
2.5.1 Modelos tipo Kondo	32
2.5.2 Correções devido à Localização Fraca e Interação Elétron-Elétron.....	36
2.5.3 Modelo de Tunelamento Intergrãos	41
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	43
3.1 AMOSTRAS	43
3.2 DIFRAÇÃO POR RAIOS-X	45
3.3 TRANSPORTE ELETRÔNICO	46
3.4 TEMPERATURA	50

3.5	CRIOSTATO COM ÍMÃ SUPERCONDUTOR	52
3.6	PROGRAMA DE CONTROLE	53
3.7	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	DIFRAÇÃO POR RAIOS-X	65
4.2	MEDIDAS MAGNÉTICAS	67
4.3	TRANSPORTE ELETRÔNICO	80
4.4	ANÁLISE	92
4.4.1	Região de Baixas Temperaturas	93
4.4.2	Região Metálica	98
4.4.3	Região Semicondutora	100
5	CONCLUSÕES	111
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

Lista de Figuras

Figura 1.1 –	Diagramas de fase para os sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	16
Figura 1.2 –	Célula cúbica ideal do composto ABO_3	16
Figura 1.3 –	Célula unitária distorcida.	17
Figura 2.1 –	Esquema da interação de dupla troca (DE).	24
Figura 2.2 –	(a) Representação dos possíveis caminhos entre os pontos A e B indicando a ocorrência de laços. (b) Um laço podendo ser percorrido tanto no sentido horário quanto no anti-horário, com ψ_1 e ψ_2 representando as respectivas amplitudes de probabilidade	36
Figura 3.1 –	Esquema da lei de difração de Bragg em um grão da amostra	46
Figura 3.2 –	Método das quatro pontas.	47
Figura 3.3 –	Porta-amostra: (a) Mesa de fixação das amostras em cobre com o termômetro CGR-2000. (b) Esquema das conexões elétricas da mesa	48
Figura 3.4 –	Diagrama de blocos do circuito de medida da resistividade	50
Figura 3.5 –	Diagrama de blocos do circuito de medida/controla da temperatura.	51
Figura 3.6 –	Diagrama de blocos do controle/ leitura do campo do ímã supercondutor	53
Figura 3.7 –	Diagrama de blocos da rotina RXYvsTa.	54
Figura 3.8 –	Detalhes do módulo de leitura com as etapas de conversão de temperatura (CGR 474) e de campo ($I \rightarrow H$) e o controle de sensibilidade dos lock-ins (AutoRange).	55
Figura 3.9 –	Tela de comunicação com o usuário da rotina RXYvsTa.	56
Figura 3.10 –	Diagrama de blocos da rotina MRvsHb.	57
Figura 3.11 –	Módulo Seletor de Etapas.	58
Figura 3.11 –	Seleção dos valores do campo máximo e dos intervalos de variação do campo	58

Figura 3.12 – Tela de comunicação com o usuário da rotina MRvsHb.	59
Figura 3.13 – Diagrama do SQUID.	60
Figura 3.14 – Configuração de três bobinas detectoras utilizada no magnetômetro SQUID	62
Figura 4.1 – Espectro de raios-X das amostras $\text{La}_{0,6}\text{D}_{0,4}\text{MnO}_3$ com D = Ba, Pb, PbSr ($\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}$) e Sr.	65
Figura 4.2 – Espectro de raios-X das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ com x = 0,1; 0,4 e 0,6. .	66
Figura 4.3 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe.	67
Figura 4.4 – Ciclos de histerese função do campo aplicado para as temperaturas de 4.2 K e 300 K (a) e para 30 K (b) para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$	69
Figura 4.5 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe.	70
Figura 4.6 – Ciclos de histerese função do campo aplicado para as temperaturas de 4.2 K e 300 K para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$	71
Figura 4.7 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe ...	72
Figura 4.8 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe. As curvas foram realizadas nas condições ZFC e FC.	74
Figura 4.9 – Ciclos de histerese função do campo aplicado para as temperaturas de 4.2 K e 300 K (a) e para 40 K (b) para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	75
Figura 4.10 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe.	76
Figura 4.11 – Ciclos de histerese função do campo aplicado para as temperaturas de 4.2 K e 300 K para a amostra $\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$	77
Figura 4.12 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe.	78
Figura 4.13 – Ciclos de histerese função do campo aplicado para as temperaturas de 4.2 K e 300 K para a amostra $\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$	79
Figura 4.14 – Determinação da temperatura de transição para o estado paramagnético pela lei de Curie-Weiss para o inverso da susceptibilidade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe.	80
Figura 4.15 – Esquerda: Variação da resistência elétrica com a temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ em campo nulo (\square) e com campo magnético aplicado de 7 T (\bullet). Direita: Magneto-resistência (linha).	82

- Figura 4.16 – (a) Curvas de magneto-resistência da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ com campo magnético de até 70 kOe em diversas temperaturas. (b) Destaque da magneto-resistência em algumas temperaturas na região de campo magnético baixo. 83
- Figura 4.17 – Esquerda: Variação da resistência elétrica com a temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ em campo nulo (\square) e com campo magnético aplicado de 7 T (\bullet). Direita: Magneto-resistência (linha). 84
- Figura 4.18 – (a) Curvas de magneto-resistência da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ com campo magnético de até 70 kOe em diversas temperaturas. (b) Destaque da magneto-resistência em algumas temperaturas na região de campo magnético baixo. 85
- Figura 4.19 – Esquerda: Variação da resistência elétrica com a temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ em campo nulo (\square) e com campo magnético aplicado de 7 T (\bullet). Direita: Magneto-resistência (linha). 86
- Figura 4.20 – (a) Curvas de magneto-resistência da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ com campo magnético de até 70 kOe em diversas temperaturas. (b) Destaque da magneto-resistência em algumas temperaturas na região de campo magnético baixo..... 87
- Figura 4.21 – Esquerda: Variação da resistência elétrica com a temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ em campo nulo (\square) e com campo magnético aplicado de 7 T (\bullet). Direita: Magneto-resistência (linha). 89
- Figura 4.22 – (a) Curvas de magneto-resistência da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ com campo magnético de até 70 kOe em diversas temperaturas. (b) Destaque da magneto-resistência em algumas temperaturas na região de campo magnético baixo. 90
- Figura 4.23 – Resistividade Elétrica para as amostras da série do chumbo. (\bullet) $\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$, (∇) $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ e (\square) $\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$ 91
- Figura 4.24 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo de correções quânticas à condutividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ 94
- Figura 4.25 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo tipo Kondo para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ 96
- Figura 4.26 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo de tunelamento intergrãos para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ 98
- Figura 4.27 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região intermediária de temperaturas para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ 100
- Figura 4.28 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ ao modelo VRH com campo nulo e com $H = 7\text{T}$ 101
- Figura 4.29 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ ao modelo VRH com campo nulo e com $H = 7\text{T}$ 102

- Figura 4.30 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ao modelo VRH com campo nulo e com $H = 7\text{T}$ 102
- Figura 4.31 – Curvas da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ no formato a realizar o ajuste ao modelo VRH com campo nulo e com $H = 7\text{T}$ 103
- Figura 4.32 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região semicondutora para a amostra $\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$ ao modelo VRH com campo nulo. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.8. 105
- Figura 4.33 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região semicondutora para a amostra $\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ ao modelo VRH com campo nulo. 105
- Figura 4.34 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ ao modelo de polarons pequenos com campo nulo e com $H = 7\text{T}$ 107
- Figura 4.35 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ ao modelo de polarons pequenos com campo nulo e com $H = 7\text{T}$ 107
- Figura 4.36 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ao modelo de polarons pequenos com campo nulo e com $H = 7\text{T}$ 108
- Figura 4.37 – Curvas da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ no formato a realizar o ajuste ao modelo de polarons pequenos com campo nulo e com $H = 7\text{T}$. 108
- Figura 4.38 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ ao modelo de polarons pequenos com campo nulo. 109
- Figura 4.39 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$ ao modelo de polarons pequenos com campo nulo. 109

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 –	Temperaturas de sinterização das amostras estudadas.	45
Tabela 4.1 –	Propriedades magnéticas das amostras estudadas.	79
Tabela 4.2 –	Resumo de algumas propriedades da resistividade elétrica das amostras além da temperatura de transição magnética T_c e uma estimativa do tamanho dos cristalitos $\langle D \rangle$	92
Tabela 4.3 –	Coefficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo de correções quânticas para as amostras Ba04, Pb04, PbSr e Sr04 segundo a equação (4.4).	94
Tabela 4.4 –	Coefficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo tipo Kondo para as amostras Ba04, Pb04, PbSr e Sr04 segundo a equação (4.5).	95
Tabela 4.5 –	Coefficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo de tunelamento intergrão para as amostras Ba04, Pb04, PbSr e Sr04 segundo a equação (4.6).	97
Tabela 4.6 –	Coefficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica à equação (4.7) para as amostras Ba04, Pb04, PbSr e Sr04.	99
Tabela 4.7 –	Coefficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica à equação (4.8) para as amostras Ba04, Pb04, Pb01, Pb06 e PbSr com campo nulo e com campo aplicado de 7 T.	104
Tabela 4.8 –	Coefficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica à equação 4.10 para as amostras Ba04, Pb04, PbSr, Pb01 e Pb06.	106

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o transporte eletrônico em manganitas substituídas com valência mista através de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, entre 4.2 K e 300 K, com e sem campo aplicado, e magneto-resistência em temperatura fixa com campos de até 7 T. Além disso, o comportamento estrutural e magnético foi acompanhado por difratometria de raios-X e por medidas de magnetização, em função do campo (ciclos de histerese) e em função da temperatura, entre 4.2 K e 300 K, para campos fixos de 5 mT, 0,1 T e 5 T. Para este estudo foram utilizados dois conjuntos de amostras. No primeiro temos a composição $\text{La}_{0,6}\text{D}_{0,4}\text{MnO}_3$ onde se mantém a composição da terra rara (La) e se muda a composição para o íon divalente (D = Pb, Sr, Ba e Pb+Sr). Na segunda série as amostras foram dopadas com chumbo $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ em três composições distintas: $x = 0.1, 0.4$ e 0.6 . As amostras são policristalinas e foram obtidas junto ao Laboratório de Crescimento Cristalino do Instituto de Física do Estado Sólido da Academia de Ciências da Bulgária. Pelos espectros de difração podemos ver que as amostras apresentam fase única. Os dados de magnetização mostram claramente uma transição ferromagnética-paramagnética próxima à temperatura ambiente e grandes diferenças entre as curvas ZFC e FC. As curvas da resistividade em campo nulo para a maioria das amostras apresentam um pico largo em alta temperatura, cuja temperatura do máximo ficou entre 178 K e 267 K, e um mínimo em baixa temperatura com valores na faixa de 30 K, com um comportamento do tipo metálico entre a temperatura do mínimo e do pico. Com a aplicação de um campo magnético de 7 T houve uma queda significativa no valor da resistividade em toda a faixa de temperaturas, além de um aumento da temperatura do pico e uma queda da temperatura do mínimo da resistividade, aumentando a região de temperaturas com comportamento metálico. A profundidade do mínimo da resistividade diminuiu com o campo aplicado, mas não foi suficiente para suprimi-lo. Na região com comportamento metálico os dados se ajustaram melhor a uma lei de potência $T^{5/2}$. Já na região abaixo da temperatura do mínimo acreditamos que o tunelamento inter-grãos é o mecanismo mais importante pois, além do ajuste dos dados, a magneto-resistência também indica para um transporte inter-granular na presença de desordem. Isso é consistente com a resistividade em temperaturas intermediárias que também está associada ao espalhamento na presença de desordem.

Palavras-chave: Manganitas, Transporte Eletrônico, Magnetismo, Magneto-resistência Colossal.

ABSTRACT

We have studied the electronic transport in manganites with mixed valence by electrical resistivity measurements from 4.2K to 300K, in zero magnetic field and 7T, and magnetoresistance in several fixed temperatures in magnetic fields up to 7T. Also, the structural and magnetic behavior was verified by X-ray diffraction and magnetization measurements as a function of temperature between 4.2 and 400K in fixed magnetic fields (5 mT, 0,1 T and 5 T), and at fixed temperatures (4.2 K and 300 K) as a function of magnetic field up to 5 T. For this work we used two sets of samples. In the first one we have the basic composition $\text{La}_{0,6}\text{D}_{0,4}\text{MnO}_3$ where the rare-earth content is fixed and the divalent ion composition is changed (D = Pb, Sr, Ba and Pb+Sr). In the second one the samples were doped with lead $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ in three different contents: $x = 0.1, 0.4$ and 0.6 . The samples are polycrystalline and were obtained in the Laboratory of Crystal Growth of the Bulgarian Academy of Sciences. From the diffraction spectra we see that the samples are single phase. The magnetization results show clearly a paramagnetic transition near room temperature and large differences for ZFC and FC routes. The resistivity curves without magnetic field for most of the samples show a broad peak for temperatures between 178 K and 267 K and a minimum in temperature near 30 K, with a metallic behavior from the minimum temperature to the peak temperature. With an applied magnetic field of 7 T we see a significant drop in the resistivity value in the whole temperature range besides a higher maximum temperature and a lower minimum temperature with a larger region with metallic behavior. The depth of the minimum in the resistivity is smaller with an applied magnetic field (7 T) but this field seems not to be sufficient to extinguish it. In the metallic behavior region the data was fitted well to a $T^{5/2}$ power law. In the region below the minimum we believe inter-grain tunneling is the most important mechanism because, besides the quality of the fit, the magnetoresistance also leads to an intergranular electronic transport in the presence of disorder. This is consistent with the resistivity at intermediate temperatures that could also be associated to scattering in the presence of disorder.

1 INTRODUÇÃO

Em 1993 as manganitas foram redescobertas por apresentarem uma grande magnetorresistência, podendo chegar a valores “astronômicos”, da ordem de 100000% [1]. Amostras semelhantes já haviam sido estudadas no passado [2, 3, 4, 5], mas devido às possíveis aplicações tecnológicas e novas maneiras de obtenção desses compostos, despertaram um grande interesse na atualidade. Devido a esse elevadíssimo valor de magnetorresistência, Jin [6] denominou o fenômeno de magnetorresistência colossal ou CMR (do inglês Colossal Magneto Resistance) para fazer um contraponto com o termo magnetorresistência gigante – GMR (do inglês Giant Magneto Resistance) [7]. Este valor elevado de magnetorresistência está associado a uma transição metal-isolante induzida pelo campo magnético e tem este valor elevado próximo à temperatura de transição ferromagnética-paramagnética que aparece nesses materiais.

Estes materiais despertaram um grande interesse da comunidade científica devido às suas possíveis aplicações. Além disso, demonstraram ser um objeto de estudo riquíssimo por apresentarem um diagrama de fases complexo evidenciando a competição entre os diversos graus de liberdade [8] (orbital, de carga, de spin e de rede).

As aplicações desses materiais não despontaram de imediato, pois os “colossais” valores de magnetorresistência só apareciam para campos magnéticos também “colossais” para uso em dispositivos (da ordem de alguns teslas) [9].

Embora as características principais sejam semelhantes, muitas diferenças aparecem entre amostras monocristalinas e policristalinas. Em geral as amostras policristalinas apresentam uma transição metal-isolante com a curva da resistividade mais arredondada em relação aos monocristais e a magnetorresistência pode ter valores elevados em um largo intervalo de temperaturas enquanto que os monocristais só apresentam um valor elevado próximo à temperatura de transição [9]. Dessa forma alguns grupos [10] começaram a estudar os efeitos extrínsecos (relacionados à hetero-estrutura) da magnetorresistência, uma vez que davam indícios que valores altos de magnetorresistência poderiam aparecer mesmo para campos magnéticos baixos. Efeitos intrínsecos são aqueles relativos ao volume (bulk), e os extrínsecos não são apenas os advindos das hetero-estruturas, mas também os relacionados aos defeitos do material e de impurezas. Aplicações como cabeçotes de leitura só são possíveis em hetero-estruturas. As manganitas contendo uma grande quantidade de defeitos estendidos (como fronteiras de grãos) apresentam um alto valor extrínseco da magnetorresistência, que pode ser maior do que a magnetorresistência intrínseca [10].

Vários tipos de amostras com propriedades extrínsecas têm sido estudados como, por exemplo, cerâmicas policristalinas, filmes policristalinos e diversos tipos de junções [10]. Mesmo tendo características estruturais muito diferentes, o tunelamento de spins polarizados nas interfaces [11, 12] parece ter papel importante na magnetorresistência.

As manganitas apresentam uma estrutura de bandas interessante. Em geral são chamadas de hemimetais (do inglês half-metals), pois apresentam a densidade de estados (do inglês Density Of States - DOS) metálica para um dos canais de spin e um

hiato (gap) na DOS do outro canal de spin, ou seja, uma polarização de spin de 100% [13].

As manganitas perovskitas têm uma fórmula geral do tipo $\text{Ln}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$, onde Ln é um elemento terra rara trivalente, Ln^{+3} (ex.: La, Pr, Nd, Y) e D um metal divalente, D^{+2} (ex.: Ca, Ba, Sr, Pb). Dentre as diversas combinações, há muitos estudos nas séries para as amostras com composição $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [14]. Nesse composto, o oxigênio tem a última camada eletrônica preenchida ($1s^2 2s^2 2p^6$) ficando, portanto, no estado O^{-2} . Já o Mn poderá estar em dois estados de oxidação: Mn^{+4} e Mn^{+3} , dependendo da quantidade de terra rara e de metal divalente na amostra. Por este motivo, esses materiais são chamados de manganitas de valência mista. A composição fica portanto: $\text{Ln}_{1-x}^{+3}\text{D}_x^{+2}\text{Mn}_{1-x}^{+3}\text{Mn}_x^{+4}\text{O}_3$, uma vez que, para manter a carga total neutra é preciso que a razão $\frac{\text{Ln}^{+3}}{\text{D}^{+2}}$ seja a mesma do que $\frac{\text{Mn}^{+3}}{\text{Mn}^{+4}}$. Nos extremos das composições ($x = 0$ ou $x = 1$) o Mn está somente na valência +3 ou +4, respectivamente, não se configurando uma valência mista. Fazendo, portanto, a concentração x variar de 0 a 1, equivale a fazer o número total de átomos Mn ir do estado +3 para o +4, continuamente.

Devido à competição entre o ordenamento estrutural, de spin e de carga, o diagrama de fase magnética para estes compostos é extremamente complexo [15, 16]. A fase ferromagnética aparece, em geral, para $0,15 < x < 0,5$ sendo que a maior temperatura de Curie aparece em geral para $x \sim 1/3$ nos compostos do tipo $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$. As manganitas apresentam uma transição metal-isolante acompanhando a transição ferromagnética. Para exemplificar a complexidade desses sistemas, apresentamos na figura 1.1 o diagrama de fases para os compostos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. O

ordenamento ferromagnético nas manganitas de valência mista está intimamente ligado ao mecanismo de dupla troca [17] (double-exchange, DE).

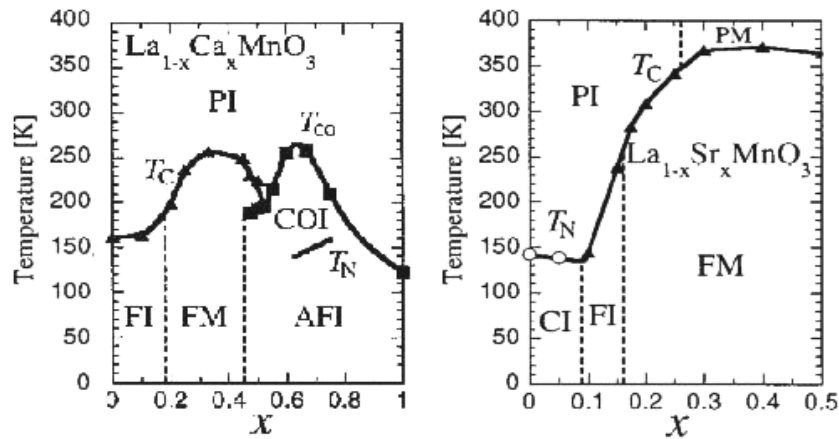


Figura 1.1 – Diagramas de fase para os sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [15, 16]. Nesta figura FI significa ferromagnético isolante, FM, ferromagnético metálico, AFI, anti-ferromagnético isolante, PI paramagnético isolante, PM, paramagnético metálico. CI e COI são estruturas antiferromagnéticas isolantes mais complexas.

A estrutura da perovskita cúbica ideal vem do titanato de cálcio CaTiO_3 .

Na figura 1.2 está apresentada a célula cúbica para um composto do tipo ABO_3 onde o oxigênio O está no centro das faces, o íon A (Ln,D) está nos cantos do cubo e o íon B (Mn) no centro do cubo.

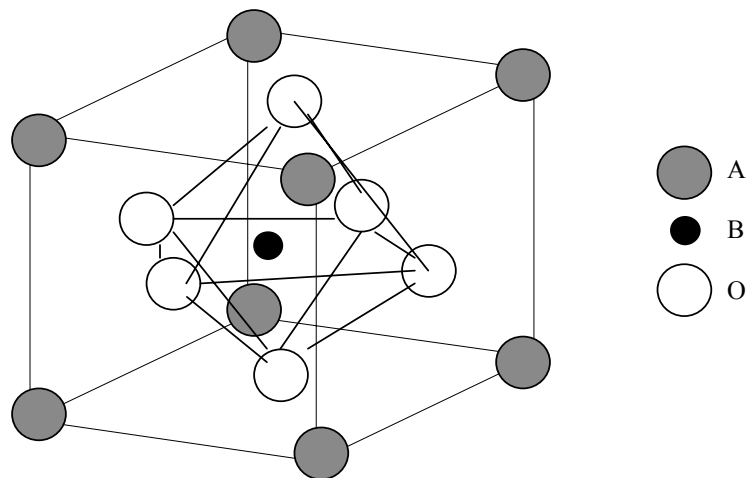


Figura 1.2 – Célula cúbica ideal do composto ABO_3 .

Para a formação da estrutura cúbica ideal é necessário que os raios atômicos tenham proporções bem definidas. Por exemplo, para um cubo de lado $a = 3,90\text{Å}$, devemos ter: $r_{\text{O}} = 1,40\text{Å}$, $r_{\text{A}} = r_{\text{O}} = 1,40\text{Å}$ e $r_{\text{B}} = (\sqrt{2} - 1) r_{\text{O}} = 0,58\text{Å}$.

Contudo, na situação real os raios atômicos não seguem essa mesma proporção, acarretando diferentes distâncias interatômicas, levando por fim a deformações na célula unitária, podendo chegar até à destruição da estrutura de perovskita [9]. Na figura 2 temos um exemplo dessas distorções. Para alguns íons temos listado abaixo os respectivos raios iônicos mostrando discrepâncias com o raio do oxigênio ($r_{\text{O}} = 1,40\text{Å}$) [18]:

$$\text{La}^{3+} \rightarrow r_{\text{A}} = 1,36\text{Å}$$

$$\text{Pr}^{3+} \rightarrow r_{\text{A}} = 1,29\text{Å}$$

$$\text{Y}^{3+} \rightarrow r_{\text{A}} = 1,19\text{Å}$$

$$\text{Ca}^{2+} \rightarrow r_{\text{A}} = 1,34\text{Å}$$

$$\text{Sr}^{2+} \rightarrow r_{\text{A}} = 1,44\text{Å}$$

$$\text{Pb}^{3+} \rightarrow r_{\text{A}} = 1,49\text{Å}$$

$$\text{Ba}^{2+} \rightarrow r_{\text{A}} = 1,61\text{Å}$$

$$\text{Mn}^{4+} \rightarrow r_{\text{B}} = 0,53\text{Å}$$

$$\text{Mn}^{3+} \rightarrow r_{\text{B}} = 0,65\text{Å}$$

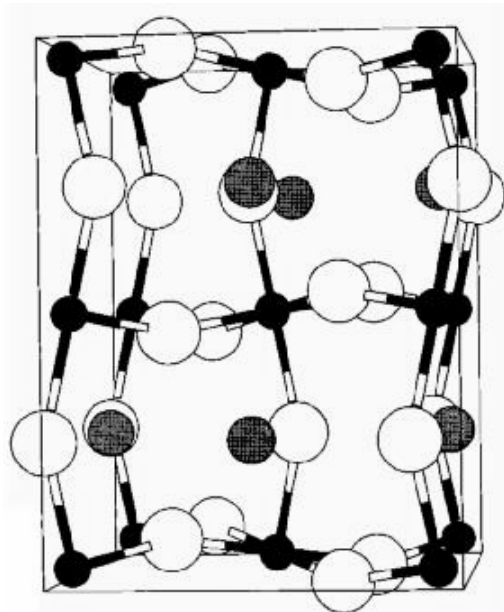


Figura 1.3 – Célula unitária distorcida.

A estabilidade da estrutura de perovskita pode ser medida pelo *fator de tolerância de Goldschmidt* [9], t' , definido pela equação:

$$t' = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

Para estes compostos, a estrutura de perovskitas será mantida se o fator de tolerância estiver dentro dos seguintes limites: $0,89 < t' < 1,02$ [9]. Contudo, essas distorções levarão ao aparecimento de graus de desordem e a célula unitária real deixará de ser cúbica para se tornar ortorrômbica.

Muitas propriedades de transporte eletrônico têm sido estudadas nestes materiais, em especial a resistividade que está correlacionada com as propriedades magnéticas e estruturais [19, 20]. O mecanismo de dupla troca (DE) foi usado para explicar a correlação entre o magnetismo e as propriedades de transporte [21], mas não se mostrou capaz de dar conta de todos os efeitos [22]. Nas manganitas que apresentam transição metal-isolante, o comportamento da resistividade em função da temperatura pode ser dividido em três regiões.

A primeira é a alta temperatura (acima do pico da resistividade) onde vemos um comportamento do tipo isolante. Nesta região duas teorias têm sido aplicadas com sucesso [23], a teoria de polarons pequenos (“small polarons”) [24] e a teoria de “saltos” com alcance variável (do inglês Variable Range Hopping, VRH) de Mott [25].

A segunda região (tipicamente entre 50K e 150 K), onde um comportamento do tipo metálico aparece, possui várias abordagens. Em monocristais alguns autores ajustaram seus dados a uma lei de potência T^2 associando este termo à uma interação elétron-elétron mas a magnitude do coeficiente obtido era muito maior do que fora predito pela teoria [26]. Este termo também poderia vir de um espalhamento

por um mágnon (com inversão de spin) que seria impossível para sistemas hemimetálicos, a menos que os magnons fossem ativados termicamente, ou seja, que o número de estados minoritários ficasse não nulo com o aumento de temperatura [27]. Outra possibilidade é o termo $T^{9/2}$ que está associado ao processo de espalhamento por dois magnons [28]. Este último, contudo, daria uma contribuição pequena para a resistividade [29]. Alguns resultados experimentais mostram bons ajustes para um termo $T^{5/2}$ [30] em policristais. Wang e colaboradores [31] haviam sugerido que este termo poderia surgir em sistemas aproximadamente hemimetálicos partindo da suposição que a densidade de estados para os spins minoritários seria finita no nível de Fermi e que deveriam ser levados em conta efeitos de desordem (localização de Anderson [32] dos elétrons) chegando a uma probabilidade não nula do espalhamento por um mágnon com inversão de spin.

A última é a região de baixa temperatura, abaixo do mínimo que tem sido reportado para algumas amostras [33, 34]. Este é um outro ponto de debate. Alguns autores ajustaram seus dados nesta região a um termo $T^{1/2}$ considerando correções quânticas à condutividade e interação elétron-elétron [35, 36]. Conforme foi destacado por Auslender e colaboradores [37, 38], isso somente seria correto em monocristais ou amostras policristalinas com grãos grandes. Eles usaram um modelo considerando o tunelamento intergrãos dos elétrons [39] que previa o aparecimento do mínimo na resistividade para amostras policristalinas. Outros pesquisadores [40] ajustaram seus dados nesta região de baixa temperatura a um termo logarítmico ($-\ln T$) e sugeriram um espalhamento do tipo Kondo [41] com a passagem para efeitos de interação elétron-elétron 3D aumentados pela desordem.

Levando em conta esses fatos, o principal objetivo desta tese é o de apresentar uma série de medidas de transporte eletrônico em manganitas substituídas que apresentam transição metal-isolante entre a temperatura do hélio líquido e a ambiente e comparar esses dados com algumas teorias citadas acima.

No capítulo 2 apresentamos brevemente as principais teorias para o transporte eletrônico em manganitas que serão comparadas com os dados no capítulo 4. No capítulo 3 descrevemos os procedimentos experimentais utilizados na realização das medidas e obtenção dos dados com um especial destaque para o sistema de aquisição de dados da resistividade elétrica onde um programa de armazenamento dos dados foi desenvolvido por nós. No capítulo 4 são apresentados os dados obtidos e é realizada uma discussão desses dados comparando os mesmos com as teorias citadas no capítulo 2. O capítulo 5 é reservado para apresentar as conclusões e os comentários finais.

2 TRANSPORTE ELETRÔNICO EM MANGANITAS

Neste capítulo apresentamos brevemente alguns conceitos importantes referentes ao transporte eletrônico em manganitas, em especial as teorias que dão conta do comportamento da resistividade com a temperatura. Isso é feito subdividindo esse comportamento em três regiões: região isolante, região metálica e região de baixas temperaturas. O conceito de hemimetalicidade e interação de dupla troca também são aqui apresentados.

2.1 HEMIMETAIS

Para os materiais magneto-resistivos uma propriedade muito importante, tanto para aplicações tecnológicas quanto do ponto de vista da física básica, é o grau de polarização de spin P no nível de Fermi. Para um material ferromagnético, a estrutura de bandas pode ser pensada como composta por duas sub-bandas, uma para os portadores majoritários (direção do spin paralelo à magnetização) e outra para os portadores minoritários (direção do spin antiparalelo à magnetização).

Para o caso de ferromagnetismo itinerante, a polarização de spin pode ser definida [42], como

$$P_n = \frac{n_{\uparrow}(\varepsilon_F) - n_{\downarrow}(\varepsilon_F)}{n_{\uparrow}(\varepsilon_F) + n_{\downarrow}(\varepsilon_F)}. \quad (2.1)$$

onde $n_{\uparrow}(\varepsilon_F)$ [$n_{\downarrow}(\varepsilon_F)$] é a densidade de estados para os portadores com spins na direção majoritária [minoritária] no nível de Fermi.

Essa definição está diretamente relacionada ao próprio conceito de magnetização M , que é proporcional à diferença integrada entre a densidade de portadores majoritários e minoritários [10]:

$$M = \mu_B \int (n_{\uparrow}(E) - n_{\downarrow}(E)) dE. \quad (2.2)$$

Em um ferromagneto, os portadores majoritários e minoritários podem ser pensados como dois canais paralelos de transporte como foi sugerido por Mott no modelo de duas correntes e desenvolvido mais tarde por Campbell et al. [43]. Neste modelo o grau de polarização de spin é definido em função das densidades de correntes majoritárias, J_{\uparrow} e minoritárias, J_{\downarrow} :

$$P_J = \frac{J_{\uparrow} - J_{\downarrow}}{J_{\uparrow} + J_{\downarrow}}. \quad (2.3)$$

Neste mesmo modelo de duas correntes, uma vez que a densidade de corrente e a resistividade estão relacionadas, podemos escrever a polarização de spin em termos da resistividade ρ_{\uparrow} devido aos portadores majoritários e ρ_{\downarrow} aos portadores minoritários [44]:

$$P_J = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow}} \quad (2.4)$$

O conceito de hemimetalicidade foi introduzido por de Groot e colaboradores com base nos cálculos da estrutura de bandas das ligas de Heusler [45]. Estes cálculos mostram um hiato (“gap”) na densidade de estados dos portadores minoritários. Hemimetalicidade é um conceito de partículas independentes com a inclusão de efeitos de muitos corpos levando ao aparecimento de estados de não-quasepartículas se estendendo até o nível de Fermi. Deste modo, a polarização de spin é total para um ferromagneto hemimetal, ou seja $P = 1$. Como um exemplo mais concreto, $P = 1$ para o $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ conforme apresentado por Pickett e Singh [13], de Bôer et al [46] e Livesay et al [47], reforçando a proposição de que essas manganitas perovskitas são magnetos hemimetálicos.

2.2 INTERAÇÃO DE DUPLA TROCA (DE)

A interação de dupla troca foi usada por Zener [17] para descrever a correlação entre o ferromagnetismo e a condutividade metálica em manganitas [21]. Nas manganitas, esse mecanismo de DE é um acoplamento entre as camadas incompletas dos Mn.

Zener imaginou que a transferência de um elétron de um íon Mn para outro Mn adjacente ocorria com o auxílio do oxigênio localizado entre eles. Nesse mecanismo um elétron se transfere do íon Mn^{+3} para o oxigênio O^{-2} vizinho e, ao mesmo tempo, um elétron se transfere do O^{-2} para o Mn^{+4} vizinho sendo por isso chamado de dupla troca. Um esquema dessa interação está apresentado na figura 2.1 [48]. Para os átomos magnéticos as configurações $\text{Mn}^{+3}-\text{O}^{-2}-\text{Mn}^{+4}$ e $\text{Mn}^{+4}-\text{O}^{-2}-\text{Mn}^{+3}$ são degenerados se os

spins dos elétrons das camadas d externas são paralelos, pois os portadores de spin não invertem durante a transferência e precisam continuar satisfazendo a regra de Hund. A mobilidade dos elétrons descreverá se os spins dos íons Mn não forem paralelos ou se as ligações Mn-O-Mn não forem totalmente alinhadas. Desse modo a interação DE será sempre ferromagnética, diferentemente da interação de super-troca, que envolve uma transferência eletrônica virtual e é frequentemente antiferromagnética [17].

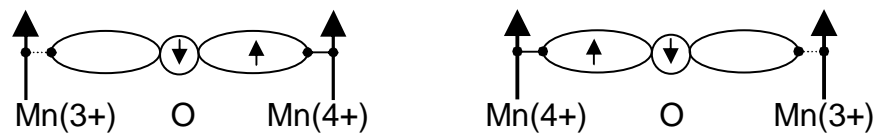


Figura 2.1 – Esquema da interação de dupla troca (DE).

Nessa teoria de Zener há, portanto, uma correlação direta entre a condutividade (σ) e o ferromagnetismo que pode ser expresso pela equação [17]:

$$\sigma = \frac{xe^2 T_C}{ah} T \quad (2.5)$$

onde x é a dopagem, a é a distância entre os íons Mn e T_C a temperatura de Curie.

2.3 REGIÃO ISOLANTE (SEMICONDUCTORA).

Muitas amostras apresentam uma transição metal-isolante. Conforme a temperatura aumenta a resistividade apresenta um máximo e, a partir daí começa a decrescer configurando um comportamento isolante (ou semicondutor, tendo em vista o valor baixo da resistividade). Podemos ter, portanto, uma transição metal-isolante

nessas amostras. Algumas amostras, contudo, apresentam apenas este comportamento do tipo semicondutor, não apresentando a transição.

4.4.1 Modelo da Condução por Polarons Pequenos

Em cristais iônicos, a presença de um elétron na banda de condução pode promover uma deformação no perfeito arranjo iônico da rede, provocando uma polarização. Assim, este conjunto (elétron – polarização induzida da rede) é chamado de “polaron”. Quando esta deformação da rede é fortemente localizada (interações de curto alcance) chamamos de “polarons pequenos”. Alexandrov e Bratkovski [49] propuseram que o transporte polarônico por polarons pequenos era o principal mecanismo, não só na região paramagnética como também para temperaturas abaixo de T_C .

A teoria, desenvolvida muitos anos atrás [24], mostra que para $k_B T < 2t_p$ a resistência é dada por:

$$\rho(T) = \left(\frac{\hbar^2}{ne^2 a^2 t_p} \right) \frac{1}{\tau} \quad \text{com} \quad \frac{1}{\tau} = \sum_{\alpha} \frac{A_{\alpha}}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2k_B T} \right)} \quad (2.6)$$

onde t_p é a integral de “hopping” efetiva dos polarons, n é a densidade de portadores, a é o parâmetro de rede e τ é o tempo de relaxação.

Aqui ω_{α} é a frequência média de um modo de fônon ótico e A_{α} é constante que depende do poder de acoplamento elétron-fônon. Nesta equação o tempo de relaxação foi generalizado para o caso de múltiplos modos de fônon óticos [50], pois compostos complexos como as manganitas possuem vários modos de fônons óticos.

Pode-se verificar que apenas os modos óticos de mais baixa energia com forte acoplamento elétron-fônon contribuirão para a resistividade em baixas temperaturas devido ao fator $1/\sinh^2(\hbar\omega_\alpha/2k_B T)$. Dentre esses modos de mais baixa energia, somente o ramo de fônons óticos mais leves, relacionados à inclinação ou rotação dos octaedros de oxigênio, é fortemente acoplado aos portadores. Outros modos de fônons de alta frequência, como os modos de Jahn-Teller, também possuem um forte acoplamento com os portadores, mas são desprezíveis para a resistividade em baixas temperaturas devido ao fator exponencial na equação 2.7.

Levando em conta um termo ρ_0 que é devido ao espalhamento por impurezas (independente da temperatura), a resistividade em baixas temperaturas, no modelo de polarons pequenos, pode ser descrita por [50]:

$$\rho(T) = \rho_0 + \frac{C}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_s}{2k_B T}\right)} \quad (2.7)$$

onde ω_s é a frequência média dos modos óticos mais leves e C é uma constante que é proporcional à massa efetiva m^* dos portadores ($C \sim m^*/n$).

Em baixas temperaturas um polaron, grande ou pequeno, se moverá através do material carregando junto sua polarização, comportando-se como uma partícula pesada, sendo espalhada pelas impurezas ou pelas imperfeições da rede.

No limite de polarons pequenos e na aproximação adiabática, a massa efetiva dos polarons m_p pode ser escrita como [25]:

$$m_p = \left(\frac{\hbar}{2\omega_0 R^2}\right) e^{\left(\frac{W_H}{\frac{1}{2}\hbar\omega_0}\right)} \quad (2.8)$$

onde W_H é a energia de hopping, R é a distância entre centros espalhadores e ω_0 é um modo de fônons óticos. Se $W_H > \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ a massa do polaron terá um valor elevado. Por exemplo, se $W_H / (\frac{1}{2}\hbar\omega_0) \sim 4$ teremos $m_p \sim 100 m_e$.

Os polarons pequenos serão fortemente espalhados por fônons óticos. Para temperaturas da ordem de metade da temperatura de Debye ($\frac{1}{2}\theta_D$), o livre caminho médio de um polaron com energias térmicas ($k_B T$) é da ordem do parâmetro de rede. Para temperaturas acima de $\frac{1}{2}\theta_D$ o transporte de carga será por hopping termicamente ativado. A mobilidade dos polarons pode ser escrita como [25]:

$$\mu = \left(\frac{A}{k_B T} \right) e^{\left(-W_H / k_B T \right)} \quad (2.9)$$

onde A é uma constante que depende de ω_0 e R . Uma vez que a mobilidade é proporcional à condutividade, e esta é recíproca da resistividade, a resistência no modelo adiabático de hopping de polarons pequenos será:

$$\rho(T) = BT e^{\left(E_p / k_B T \right)} \quad (2.10)$$

onde B é uma constante e $E_p = W_H$ é a energia de ativação da resistividade.

4.4.2 Modelo de “Variable Range Hopping” (VRH)

Para os materiais onde a corrente depende da mobilidade dos elétrons com energias no nível de Fermi (ou próximas do mesmo), Mott apresenta uma teoria que dá conta da condutividade elétrica, mesmo que essa condução se dê por um mecanismo do tipo “hopping” [25].

Se os estados são localizados, podemos descrever a probabilidade p de que um elétron salte de um estado localizado para outro estado de maior energia, com a seguinte expressão:

$$p = v_{ph} e^{-2\alpha R} e^{-W/k_B T} \quad (2.11)$$

onde v_{ph} depende do espectro de fônons, $e^{-W/k_B T}$ é o fator de Boltzmann, com W sendo a diferença de energia entre os dois estados e $e^{-2\alpha R}$ é um fator que depende da sobreposição das funções de onda, onde R é a distância entre os centros espalhadores.

Somente elétrons com energias da ordem de $k_B T$ no nível de Fermi precisam ser considerados no processo de condução. O número desses elétrons é $N(E_F)k_B T$. O coeficiente de difusão será: $pR^2 N(E_F)k_B T$, levando à condutividade

$$\sigma \cong \left(\frac{e^2}{k_B T} \right) pR^2 N(E_F)k_B T \cong e^2 pR^2 N(E_F) \quad (2.12)$$

com p dado por (2.11) e $N(E_F)$ a densidade de estado no nível de Fermi.

Em baixas temperaturas o elétron terá uma maior probabilidade de pular para um centro mais distante, pois com mais centros para escolher, a diferença de energia entre os estados será menor.

Para distâncias menores do que R de um dado átomo o número de estados com energias entre E e $E + dE$ será dado por:

$$\left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) N(E) dE \quad (2.13)$$

Se R é grande, o espaçamento médio W entre as energias dos estados próximos ao nível de Fermi é dado por:

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (2.14)$$

assim, a probabilidade de saltos p pode ser escrita usando a equação (2.14) como:

$$p = v_{ph} e^{\{-2\alpha R - [3/4\pi R^3 N(E_F) k_B T]\}} \quad (2.15)$$

Os saltos mais prováveis vêm do valor de R para

$$2\alpha = \frac{9}{4\pi R^4 N(E_F) k_B T} \quad (2.16)$$

Isolando R em (2.16) e colocando em (2.15) chegamos a

$$p = v_{ph} e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad \text{com} \quad (2.17)$$

$$T_0 = \frac{18,1}{k_B N(E_F) \xi^3} \quad (2.18)$$

e ξ é o comprimento de localização ($\xi = 1/\alpha$).

Uma vez que a condutividade é proporcional a p chegamos finalmente a

$$\sigma \sim e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (2.19)$$

Assim a resistividade fica [25]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = A e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (2.20)$$

2.4 REGIÃO METÁLICA

Na região entre o máximo e o mínimo (comportamento da resistividade do tipo metálico) muitos mecanismos de espalhamento foram propostos [19 , 29].

Um exemplo foi o mecanismo de espalhamento elétron-elétron que previa um comportamento do tipo T^2 se ajustando muito bem aos dados [51] pela equação:

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 , \quad (2.21)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual. Apesar disso, o coeficiente do termo T^2 (ρ_2) era 60 vezes maior do que se esperava para o espalhamento elétron-elétron, não confirmando esse mecanismo. Outra alternativa para explicar este termo foi tentar um espalhamento [52] de um mágnon com um corte para longos comprimentos de onda. Para tanto, foi considerado que a banda minoritária (\uparrow) ε_g do manganês estava ligeiramente abaixo do nível de Fermi (para a banda majoritária \downarrow) com um pequeno gap de energia de ~ 1 meV. Esses valores, contudo, não eram condizentes com valores obtidos de medidas óticas [51].

Muitos resultados experimentais [53] em amostras granulares apresentaram um bom ajuste para a equação:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{5/2} T^{5/2} , \quad (2.22)$$

Wang e colaboradores [31] argumentaram que este termo poderia vir da suposição que a densidade de estados para os spins minoritários é finita no nível de Fermi, e levaram em conta efeitos de desordem (com localização de Anderson [32]) levando a uma probabilidade não nula de espalhamento por um magnon com inversão de spin.

Outra possibilidade nesta região de temperaturas vem do processo de espalhamento por dois magnons sugerido por Kubo [28] que leva a um termo $T^{9/2}$:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{9/2} T^{9/2}, \quad (2.23)$$

Contudo esse termo não parece levar a uma contribuição significativa à resistividade frente aos outros mecanismos [29].

Alguns autores [54] apresentaram um termo cúbico para a resistividade sugerindo um mecanismo de espalhamento por magnons não usual que pode surgir em amostras onde os efeitos de desordem são muito grandes [29].

$$\rho = \rho_0 + \rho_3 T^3. \quad (2.24)$$

De uma forma geral podemos resumir o comportamento da resistividade nesta região, como uma lei de potências pela equação:

$$\rho = \rho_0 + \rho_\alpha T^\alpha, \quad (2.25)$$

cujo expoente α está associado a um dos diversos mecanismos de espalhamento. Outra possibilidade é a ocorrência simultânea de mais de um mecanismo de espalhamento ($\rho = \rho_0 + \rho_\alpha T^\alpha + \rho_\beta T^\beta + \dots$).

2.5 REGIÃO DE BAIXAS TEMPERATURAS

Este intervalo denominado por nós de região de baixas temperaturas é dedicado às teorias que visam explicar o mínimo que aparece em baixas temperaturas e o acréscimo da resistividade com o decréscimo da temperatura. Apresentamos aqui três teorias que entendemos adequadas a este fim. São elas: as teorias tipo Kondo, que predizem um decréscimo da resistividade com um termo $-\ln T$, a teoria de localização fraca e de correções quânticas à condutividade, e a teoria de tunelamento intergrãos.

2.5.1 Modelos tipo Kondo

A interação de troca entre os elétrons de condução e momentos magnéticos localizados pode levar a um mínimo na curva da resistividade com a temperatura como foi observado em sistemas cristalinos onde uma pequena quantidade de impurezas magnéticas é diluída em uma matriz metálica não magnética [55, 56]. No modelo de Kondo tradicional, como a concentração de impurezas magnéticas é muito pequena, os átomos magnéticos não interagem diretamente entre si. Contudo, os momentos magnéticos destes átomos interagem com os elétrons de condução. O espalhamento de um elétron de condução inicialmente em um estado \mathbf{k} para um estado \mathbf{k}' por um momento magnético localizado \mathbf{S}_n pode ser descrito pelo seguinte hamiltoniano (hamiltoniano de Kasuya-Yosida) [55]

$$H_{s-d} = \frac{J_{sd}}{2N} \sum_{n,k,k'} \left\{ (a_{k'\uparrow}^+ a_{k\uparrow} - a_{k'\downarrow}^+ a_{k\downarrow}) S_{nz} + a_{k'\uparrow}^+ a_{k\downarrow} S_{n-} + a_{k'\downarrow}^+ a_{k\uparrow} S_{n+} \right\} \quad (2.26)$$

onde J_{s-d} é a integral de troca s-d, que dá uma medida da intensidade da interação. Os operadores de criação e destruição $a_{k\sigma}$ e os operadores de "spin" \mathbf{S}_n têm o significado usual. As flechas indicam o momento magnético dos elétrons. Kondo [55] se serviu de teoria de perturbação em segunda ordem para calcular a probabilidade de transição por unidade de tempo entre os estados inicial a e final b encontrando

$$W(a \rightarrow b) \cong \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_a - E_b) \left\{ A_{ab} A_{ba} + \sum_{c \neq a} \frac{A_{ac} A_{cb} A_{ba}}{(E_a - E_c)} + \dots \right\} \quad (2.27)$$

onde $A_{ab} = \langle b | H_{sd} | a \rangle$.

De posse da probabilidade de transição podemos calcular o tempo de relaxação com o formalismo da equação de Boltzmann e então calcular a resistividade elétrica. Deste modo a expressão final para a resistividade devida a este mecanismo de espalhamento é [57]:

$$\rho_K = c \left[A + BJ_{sd} \ln \left(\frac{k_B T}{D} \right) \right] \quad (2.28)$$

onde A e B são constantes, c é a concentração de impurezas magnéticas e D é a largura da banda de condução. Se a interação for antiferromagnética ($J_{sd} < 0$), ρ_K decrescerá com o acréscimo de temperatura.

De acordo com a teoria de Kondo, para que o decréscimo logarítmico da resistividade com a temperatura ocorra, é necessário que o sistema espalhador (sistema de momentos magnéticos das impurezas) possua algum grau de liberdade intrínseco (possibilidade de mudança no spin da impureza).

Na equação 2.28 o termo $\ln T$ diverge quando a temperatura vai a zero. Esta divergência aparece devido ao método de perturbação utilizado [57] e pode ser removida com outros métodos de tratamento chegando a [56]:

$$\rho_K = \frac{2\pi C}{ne^2 k_F} \left\{ 1 - \frac{\ln(T/T_K)}{\sqrt{1n^2(T/T_K) + \pi^2 S(S+1)}} \right\} \quad (2.29)$$

onde S indica o spin da impureza, n a densidade de elétrons de condução e T_K é a temperatura de Kondo característica ($T_K = D/k_B$).

A aplicação de um campo magnético externo forte sobre uma amostra onde o efeito Kondo se manifesta resulta na aniquilação do efeito [56]. O mesmo acontece quando a concentração de impurezas magnéticas é aumentada [55]. Isto ocorre porque,

com a presença de um campo magnético ou com o aumento da concentração, os spins das impurezas acabam perdendo a "mobilidade", ou seja, deixam de ser livres para variar sua componente z . Assim o espalhamento adicional que gera o termo logarítmico é destruído, acabando com o efeito.

Em outros sistemas desordenados, foi sugerido que o mínimo na curva da resistividade não se originava de efeitos magnéticos, mas sim de efeitos estruturais [58]. Este modelo se baseia no fato de que, em materiais com um certo grau de desordem, pode haver muitas configurações locais de energias aproximadamente equivalentes. É possível que um número significativo de átomos ou grupos de átomos possam "tunelar" entre dois estados de energia aproximadamente iguais (poço duplo), ou seja, passar de um sítio a outro praticamente "equivalente". Este modelo é conhecido como modelo de "tunelamento entre dois níveis" e foi desenvolvido por Anderson e colaboradores [41] para explicar anomalias nas propriedades térmicas de vidros isolantes em baixas temperaturas. Deste modo foi feita uma analogia entre este sistema de dois níveis e a orientação dos spins das impurezas no problema de Kondo original e proposto que o mínimo na resistividade elétrica seria o resultado de um espalhamento do tipo Kondo dos elétrons pelos poços duplos onde os graus de liberdade intrínsecos necessários são gerados pela possibilidade de alguns átomos ocuparem dois sítios equivalentes [58]. Assim a interação elétron-poço duplo foi escrita em termos de um hamiltoniano não perturbado mais uma perturbação que descreve a interação ($H = H_0 + H_1$) onde

$$H_0 = \sum_{a=\pm} (\alpha\Delta) b_a^+ b_a + \sum_{k,a=\pm} \varepsilon_{ka} a_{ka}^+ a_{ka} b_a^+ b_a \quad (2.30)$$

é o hamiltoniano não perturbado e

$$H_1 = \sum_{kk',aa'=\pm} V_{kk'}^{aa'} a_{ka}^+ a_{k'a'} b \quad (2.31)$$

descreve o espalhamento dos elétrons pelos poços duplos ($V_{kk'}^{aa'}$). Nas expressões acima os operadores "a" e "b" são os operadores de criação e destruição dos elétrons e dos poços duplos, respectivamente, e Δ é a diferença de energia entre os dois estados do poço. k simboliza o estado eletrônico enquanto que α o estado do poço duplo. É importante notar que, nas expressões acima, os operadores não carregam sub-índice de spin, uma vez que é suposto que a interação é não-magnética.

Definindo os operadores de pseudo-spin ($b_{\pm}^+ b_{\pm} = \frac{1}{2} \pm I_Z$ e $b_{\pm}^+ b_{\mp} = I_{\pm}$), o termo de interação pode ser escrito como [58]:

$$H_{\text{int}} = V_c \sum_{kk'} \left\{ (a_{k_+}^+ a_{k'_+} - a_{k_-}^+ a_{k'_-}) I_Z + e^{-\lambda} (a_{k_+}^+ a_{k'_-} I_+ + a_{k_-}^+ a_{k'_+} I_-) \right\} \quad (2.32)$$

onde V_c é uma medida da intensidade da interação de troca e λ está relacionado a diferença de energia entre os dois estados ($|+\rangle$ e $|-\rangle$) do poço duplo pela relação: $2\Delta = (h\omega_0/2\pi)e^{-\lambda}$ sendo $(h\omega_0/2\pi)$ a energia de "ponto zero" do poço.

Como a equação 2.32 é semelhante ao hamiltoniano de Kondo (eq. 2.26) Cochrane *et al.* [58] aplicaram um formalismo semelhante ao de Kondo chegando a um comportamento logarítmico com uma equação semelhante à equação 2.28. Chegando até a quarta ordem na teoria de perturbação, obtiveram a seguinte expressão para a resistividade:

$$\rho = \rho_0 - C \ln(k_B^2 T^2 + \Delta^2) \quad (2.33)$$

onde C contém tanto a interação coulombiana quanto a concentração de poços duplos. O aparecimento de Δ na fórmula 2.33 garante que a resistividade não irá divergir quando a temperatura se aproximar de zero como ocorre na equação 2.28. Ao invés de divergir com o decréscimo de temperatura, a resistividade elétrica começa a saturar quando a

temperatura se aproxima de $T_{\Delta} = \Delta/k_B$ e torna-se praticamente independente da temperatura para valores menores que T_{Δ} .

2.5.2 Correções devido à Localização Fraca e Interação Elétron-Elétron

Quando o livre caminho médio eletrônico é pequeno (da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas) surge a possibilidade de acontecer o fenômeno conhecido como "localização fraca" ou "interferência quântica" [35, 36]. Neste limite de livre caminho médio pequeno, podemos pensar que os elétrons (melhor representados por ondas) difundem-se de um sítio a outro ao invés de deslocarem-se com movimento do tipo balístico, suposto pelas teorias semiclássicas. Desta forma, a interferência mútua entre as ondas espalhadas deve ser levada em conta.

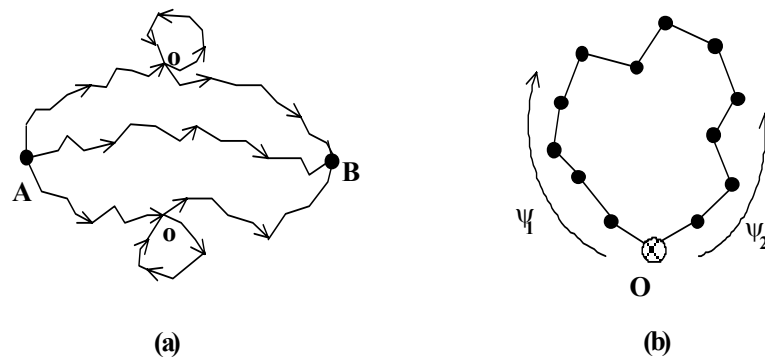


Figura 2.2 – (a) Representação dos possíveis caminhos entre os pontos A e B indicando a ocorrência de laços. (b) Um laço podendo ser percorrido tanto no sentido horário quanto no anti-horário, com ψ_1 e ψ_2 representando as respectivas amplitudes de probabilidade.

Classicamente falando, é preciso saber o que acontece quando a probabilidade de uma partícula retornar ao seu ponto de origem não é mais desprezível.

Para tanto vamos considerar o movimento dos elétrons entre o ponto A e o ponto B através de vários caminhos (fig. 2.2a).

Seja ψ_i^{AB} a amplitude de probabilidade do caminho "i" para o elétron ir de A até B, então a probabilidade de um elétron ir de A até B será

$$P_{AB} = \left| \sum_i \psi_i^{AB} \right|^2 \quad (2.34)$$

onde devemos levar em conta todos os possíveis caminhos que levam de A até B. Dentre todos estes caminhos é possível que em alguns ocorra um laço e que, nestes laços, o elétron possa se mover tanto no sentido horário quanto no anti-horário (figura 2.2b). Se ψ_1 é a amplitude de probabilidade do caminho no sentido horário saindo e retornando ao mesmo ponto "O" e ψ_2 a amplitude de probabilidade para o caminho no sentido anti-horário, então a probabilidade P_o de encontrar o elétron no ponto O será:

$$P_o = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_1 \psi_2^* \quad (2.35)$$

Os primeiros dois termos representam a probabilidade clássica enquanto que os outros dois são os termos de interferência que normalmente seriam desprezados. No nosso caso ψ_1 e ψ_2 são coerentes, pois possuem a mesma fase, uma vez que se referem ao mesmo caminho percorrido em direções opostas. Assim, como temos a mesma rota, $|\psi_1| = |\psi_2|$ e então $P_o = 4|\psi_1|^2$. A probabilidade total P_o será, portanto, duas vezes maior que a probabilidade clássica. Isto significa um aumento na probabilidade da partícula retornar ao ponto de origem, ou seja, uma redução na probabilidade de percorrer o caminho total de A até B. Como resultado, levando em conta este mecanismo de espalhamento, a resistividade será maior que a calculada pela teoria semi-clássica de Boltzmann.

Se todos os elétrons retornassem aos seus respectivos pontos de origem durante a trajetória, se obteria uma condutividade nula ($\sigma = 0$), ou seja, uma completa localização. Se não é este o caso, o fenômeno de interferência quântica é chamado de localização fraca.

Qualquer processo que destrua esta coerência de fase irá reduzir a resistividade adicional como é o caso de um campo magnético ou do espalhamento inelástico. Para o caso de campo nulo ($H = 0$), se aumentarmos a temperatura desde o zero absoluto, o espalhamento por fônons começará a induzir cada vez mais espalhamento inelástico, o que causará incoerência de fase e, portanto, diminuirá este acréscimo da resistividade. Deste modo, a resistividade irá cair com o acréscimo de temperatura.

Podemos ter uma estimativa do tipo de dependência que a resistividade tem com a temperatura considerando os elétrons que retornam ao seu local de origem utilizando idéias clássicas. Como os elétrons movem-se difusivamente, a probabilidade de encontrar o elétron a uma distância da origem entre r e $r + dr$ em um tempo entre t e $t + dt$ é dada pela equação da difusão clássica:

$$P(r, t)drdt = \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{3/2}} e^{-\left(r^2/4D_0 t\right)} drdt \quad (2.36)$$

Aqui D_0 é a constante de difusão dos elétrons que está relacionada à condutividade pela relação de Einstein

$$\sigma = e^2 D_0 D(\varepsilon_F) \quad (2.37)$$

onde $D(\varepsilon_F)$ é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi. Com isto, a probabilidade de um elétron retornar a um pequeno volume dr em torno da origem ($r = 0$) será proporcional a $t^{-3/2}$. Integrando a probabilidade nos limites $\tau_0 < t < \tau_i$, onde τ_0 é

o tempo mínimo para que um processo de espalhamento ocorra e τ_i o tempo máximo para coerência (tempo de espalhamento inelástico), encontramos que a probabilidade de retornar à origem é proporcional a $(\tau_o)^{-1/2} - (\tau_i)^{-1/2}$. É possível ver que, quando o tempo médio entre colisões para eventos inelásticos é igual ao tempo médio para processos elásticos ($\tau_o = \tau_i$), este efeito desaparece completamente. Também se pode ver que a dependência com a temperatura vem do termo $(\tau_o)^{-1/2}$, pois $(\tau_i)^{-1/2}$ é constante. Mais precisamente, as correções quânticas $\Delta\sigma$ para a condutividade de Boltzmann $\sigma_B(T)$ podem ser escritas como [35, 36]

$$\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma_B(T) = \left(\frac{e^2}{\pi^2 \hbar} \right) \frac{1}{L_i(T)} \quad (2.38)$$

onde L_i é o comprimento de difusão inelástico que é dado por: $L_i(T) = (D\tau_i)^{1/2} = [l_e(T)l_i/2]^{1/2}$ com l_e e l_i representando os livres caminhos médios elástico e inelástico respectivamente. Assim, podemos escrever a dependência com a temperatura devido às correções quânticas como [36]:

$$\Delta\sigma(T) = \left(\frac{e^2}{\pi^3 \hbar a} \right) (T)^{1/2} \quad (2.39)$$

O efeito de localização fraca, que foi considerado acima, envolve elétrons separados e pode ocorrer mesmo que os elétrons não interajam entre si.

Em contraste, o "efeito de interação" ou "anomalia de Coulomb" [59] surge da interação de um elétron com outro na presença de processos de espalhamento múltiplos que ocorrem em um sistema desordenado. Este efeito tem algumas características em comum com o efeito de localização, mas, é importante destacar, não pode ocorrer com elétrons não interagentes enquanto que a localização fraca pode.

Como no caso da localização fraca, ao estudar as anomalias de Coulomb acima referidas, estaremos tratando de efeitos de coerência e interferência. Contudo, ao invés de um, serão dois elétrons cujas funções de onda irão interferir. Pode assim haver uma diferença de energia entre os elétrons, que irá gerar uma nova fonte de defasagem entre eles, além daquelas induzidas por espalhamento inelástico ou campo magnético. Somente os elétrons que estiverem próximos ao nível de Fermi estarão envolvidos com uma diferença de energia da ordem de $(k_B T)$, resultando em uma diferença em frequência de $(k_B T/h)$. Assim, o tempo de coerência (intervalo de tempo entre duas ondas entrando e saindo fora de fase) é: $\tau_T \sim h/k_B T$. Como o efeito de interação elétron-elétron depende da coerência, então ele irá desaparecer quando a temperatura é aumentada.

Para ter uma idéia de como os elétrons interagem na presença de forte espalhamento elástico, vamos considerar que um dado elétron de condução percorre um caminho fechado (como o mostrado na figura 2.4) de modo que retorna ao seu ponto de origem [60]. O elétron interfere consigo próprio e estabelece neste ponto um padrão de carga que é determinado pelo deslocamento de fase total que ele sofreu em percorrer o caminho fechado. O padrão de carga é um "holograma eletrônico", isto é, um registro da mudança de fase. Um segundo elétron pode percorrer o mesmo caminho na mesma direção, sofrer uma mudança de fase e, se ele cruzar o holograma de cargas, a variação de fase que ele sofreu no caminho fechado pode ser revertida pelo holograma para restaurar exatamente sua fase original. Então a onda atenuada pode adicionar-se à sua amplitude original e aumentá-la. Deste modo a interação elétron-elétron pode aumentar a amplitude de probabilidade de um elétron pela interferência holográfica entre duas ondas eletrônicas.

Portanto, como no caso da localização fraca, a interação depende dos elétrons que podem percorrer caminhos fechados através de espalhamentos elásticos. Como anteriormente, o número de elétrons que retornam ao seu ponto de origem, em função de tempo, varia com $(D_0\tau)^{-3/2}$. Neste caso, contudo, estamos interessados em todos os caminhos que podem ser percorridos em um tempo menor que o tempo de coerência τ_T . Integrando o termo $(D_0\tau)^{-3/2}$ de t_0 (tempo mínimo para que um espalhamento elástico ocorra) até $\tau_T = h/4\pi^2k_B T$, se chega a um termo proporcional a $(D_0h/4\pi^2k_B T)^{-1/2}$. A contribuição adicional à condutividade elétrica devido ao efeito de interação elétron-elétron pode então ser escrita como [35, 36]:

$$\Delta\sigma_1 = \frac{1.3}{\sqrt{2}} \left(\frac{e^2}{4\pi^2\hbar} \right) \left(\frac{4}{3} - \frac{3}{2}F \right) \left(\frac{k_B T}{\hbar D_0} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

onde D_0 é a constante de difusão e F mede a intensidade da interação elétron-elétron e depende fracamente da temperatura.

Deste modo, a soma dos dois mecanismos quânticos levam a uma dependência da condutividade com \sqrt{T} e conseqüentemente da resistividade com $-\sqrt{T}$ (como resultado da expansão em série de $T^{-1/2}$).

2.5.3 Modelo de Tunelamento Intergrãos

Auslender e colaboradores [37, 38] argumentaram que as correções quânticas à condutividade somente deveriam dar conta dos dados em amostras monocristalinas ou policristalinas compostas por grãos grandes. Eles usaram um modelo considerando que ocorre o tunelamento dos elétrons entre os grãos [61, 62]. Este modelo leva em conta a

probabilidade de tunelamento de um elétron de um grão i para outro j , onde as orientações dos momentos magnéticos destes grãos formam um ângulo θ_{ij} . A resistividade elétrica neste modelo pode ser calculada por [38]:

$$\rho = \frac{\rho_U}{1 + \varepsilon \langle \cos \theta_{ij} \rangle} \quad (2.41)$$

onde ρ_U é a contribuição intrínseca da resistividade, ε é um coeficiente associado ao grau de polarização de spin ($\varepsilon = P^2$ com $P = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow})$, sendo $n_{\uparrow\downarrow}$ a ocupação de cada spin) e θ_{ij} é o ângulo entre a direção de magnetização de dois grãos adjacentes i e j . O termo $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$ representa a média que, para dois grãos acoplados sem a presença um campo magnético, pode ser substituído pela função de Langevin:

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = -L(x) = -\coth(x) + \frac{1}{x}. \quad (2.42)$$

com $x = |J| / k_B T$ [38].

A resistividade intrínseca usada neste modelo foi:

$$\rho_U = \rho_o + \rho_{3/2} T^{3/2} \quad (2.43)$$

onde ρ_o é a resistividade residual, $\rho_{3/2}$ é o coeficiente do termo $T^{3/2}$, que representa o termo de espalhamento por ondas de spin.

Desta forma a equação 2.41 pode ser reescrita como:

$$\rho = \frac{\rho_o + \rho_{3/2} T^{3/2}}{1 - \varepsilon \left[\coth\left(\frac{T_J}{T}\right) - \frac{T}{T_J} \right]} \quad (2.44)$$

onde T_J está relacionado à constante de acoplamento J entre os momentos magnéticos dos grãos ($T_J = |J| / k_B$).

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

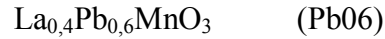
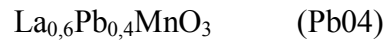
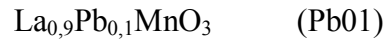
Para estudar os mecanismos de transporte eletrônico em óxidos com valência mista foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, com e sem campo aplicado, e magneto-resistência em temperatura fixa. Além disso, o comportamento estrutural e magnético foi acompanhado por difratometria de raios-X e por medidas de magnetização, em função do campo (ciclos de histerese) e em função da temperatura.

A seguir são descritos em detalhes os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

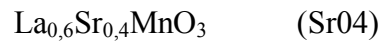
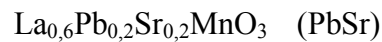
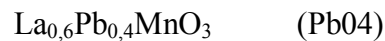
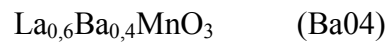
3.1 AMOSTRAS

As amostras são policristalinas e foram obtidas junto ao Laboratório de Crescimento Cristalino do Instituto de Física do Estado Sólido da Academia de Ciências da Bulgária.

Neste trabalho foram utilizados dois conjuntos de amostras. O primeiro foi a série $(\text{LaPb})\text{MnO}_3$ com três composições distintas:



O código entre parênteses será utilizado daqui em diante para se referir a estas amostras. Na segunda série se manteve a composição da terra rara ($\text{La}_{0,6}$) e se mudou a composição para o íon divalente ($\text{D}_{0,4}$) chegando a cinco amostras diferentes:



É importante salientar que a amostra Pb04 faz parte das duas séries.

As cerâmicas foram produzidas pelo método tradicional de reação de estado sólido [63]. Neste método os reagentes são moídos e misturados em um almofariz e então compactados na forma de pastilhas. Essas pastilhas são tratadas termicamente (sinterizadas) em temperaturas tipicamente entre 1000°C e 1500°C. Este processo é repetido várias vezes até que se obtenha a amostra final desejada. Para essas amostras não é esperada uma perda significativa de material no processo de sinterização. A principal fonte de desvio da composição final e nominal é o manuseio dos pós. Por isso o processo de moagem e mistura deve ser feito com muito cuidado. Na tabela abaixo

são apresentados as temperaturas e os tempos de sinterização para as amostras estudadas.

Tabela 3.1 – Temperaturas de sinterização das amostras estudadas.

Amostra	Composição	Tratamento Térmico
Pb01	$\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$	150°C (1h) - 400°C (1h) - 1000°C (½h) - 1100°C (4h)
Pb06	$\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$	1000°C (10h)
Pb04	$\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$	1000°C (½h) - 1000°C (5h)
PbSr	$\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	1000°C (4h) - 1450°C (6h)
Sr04	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	1000°C (½h) - 1450°C (4h)
Ba04	$\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$	1000°C (1h) - 1450°C (4h)

As pastilhas obtidas possuíam 2 cm de diâmetro e espessura típica de 2 mm.

3.2 DIFRAÇÃO POR RAIOS-X

Para obter as características estruturais das amostras foi utilizada a técnica de difração por raios-X pelo método do pó. Quando a amostra está na forma de pó ou quando é policristalina (nosso caso) esse é o método mais apropriado para o estudo de cristalinidade. Segundo a lei de Bragg, quando um feixe de raios-X incide em um cristal e encontra uma família de planos paralelos entre si, e separados por uma distância d , haverá uma interferência construtiva entre os raios espalhados. Isso ocorrerá se a diferença de caminho ótico for igual a um número inteiro de comprimentos de onda, ou seja:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

No método de pó a amostra é composta por grãos muito pequenos comparados com as dimensões da amostra, mas muito maior do que as distâncias interatômicas [64]. Os eixos cristalinos desses grãos estão orientados ao acaso. Podemos fazer o ângulo de incidência variar em conjunto com o ângulo de reflexão (detector) obtendo picos de difração sempre que a lei de Bragg for satisfeita, ou seja, sempre que o feixe encontrar uma família de planos (figura 3.1).

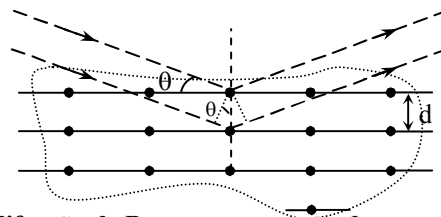


Figura 3.1 – Esquema da lei de difração de Bragg em um grão da amostra

Para as nossas amostras, a análise foi realizada em um difratômetro Siemens D500, que funciona na geometria de reflexão conhecida como $\theta - 2\theta$. Usamos a linha K_{α} do Cu para estas medidas, com comprimento de onda $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

3.3 TRANSPORTE ELETRÔNICO

As medidas de resistividade elétrica e magneto-resistência foram realizadas no mesmo aparato experimental. A seguir descrevemos alguns detalhes importantes do arranjo utilizado nas medidas, como o criostato, equipamentos, contatos elétricos da amostra e programas computacionais utilizados.

As amostras para transporte eletrônico foram cortadas das pastilhas sinterizadas na forma de pequenos paralelepípedos retangulares com dimensões típicas

de 2mm x 1,5mm x 15mm. Com esse formato fica facilitada a tarefa de determinar o valor absoluto da resistividade elétrica.

Fios de cobre com as pontas estanhadas foram conectados às amostras com o auxílio de uma tinta condutora à base de prata. Essas conexões foram realizadas pelo método das quatro pontas (figura 3.2).

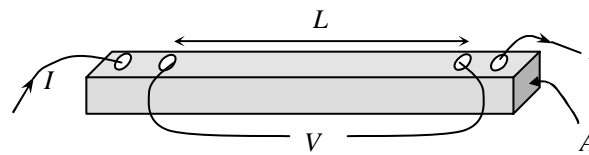


Figura 3.2 – Método das quatro pontas.

Nesta configuração, uma corrente conhecida I é aplicada nos terminais externos da amostra (figura) e a diferença de potencial ΔV gerada nos terminais internos é medida. Com este procedimento a resistência elétrica dos contatos e dos fios de medida é eliminada na medida da tensão ΔV [65]. A resistência elétrica do trecho L da amostra pode ser calculada então pela lei de Ohm ($R = \Delta V/I$). Para obtermos finalmente a resistividade elétrica ρ da amostra precisamos levar em conta os fatores geométricos da amostra (o comprimento L entre os contatos de tensão e a área A da seção reta perpendicular ao fluxo de corrente). Com isso a resistividade elétrica pode ser calculada por:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (3.2)$$

A corrente elétrica fornecida à amostra vem de uma fonte de corrente alternada (C.A.) de baixa frequência produzida no setor de eletrônica do IFURGS. Deste modo o sinal da amostra gerado também é um sinal C.A. Para detectar o sinal ΔV podemos nos valer do método de detecção síncrona [66], onde se mede apenas a parte

do sinal que está com a mesma frequência da corrente injetada na amostra, e em fase com este sinal. Os possíveis sinais espúrios captados no processo de medição serão eliminados (ou minimizados) com este procedimento, melhorando a relação sinal/ruído. O equipamento experimental a fazer esta detecção é o amplificador sensível à fase ou “Lock-in amplifier”.

Para otimizar o consumo de hélio, o porta-amostra foi construído de modo a medir a resistência elétrica de 4 amostras ao mesmo tempo (figura 3.3). Para tanto foram necessários quatro conjuntos individuais de equipamentos, sendo que a fonte de corrente era o único aparelho comum a todas as amostras. Caso fosse necessário utilizar valores distintos de correntes para cada amostra, as conexões foram projetadas para permitir essa modificação.

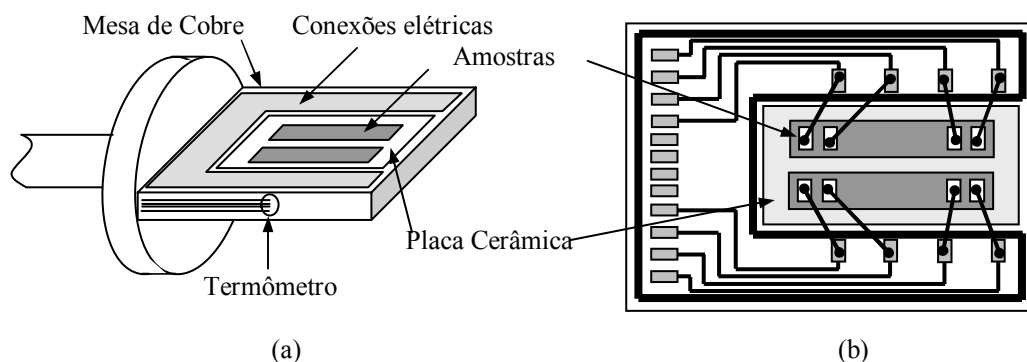


Figura 3.3 – Porta-amostra: (a) Mesa de fixação das amostras em cobre com o termômetro CGR-2000. (b) Esquema das conexões elétricas da mesa. Os terminais da esquerda não conectados na figura eram utilizados para as conexões do termômetro e do aquecedor. Na parte traseira da mesa havia uma montagem semelhante à apresentada em (b), totalizando 4 amostras.

O circuito de medida da resistência das amostras está apresentado na figura 3.4. O amplificador “lock-in” SR830¹ gera um sinal com a frequência escolhida que serve de referência para a fonte de corrente e para os outros “lock-ins”².

¹ Lock-in SR830 (Stanford Research Systems)

A corrente C.A. vinda da fonte de corrente estabilizada³ passa por cada uma das amostras e por uma resistência padrão de 1,0000 k Ω em série. Cada amostra está conectada em paralelo com uma chave que pode fazer um curto circuito sobre a amostra no caso de algum dos contatos desta amostra se romper, permitindo a medição das outras três amostras. O sinal de tensão sobre o resistor padrão de 1 k Ω é medido por um multímetro HP34401⁴ que possui uma precisão de 6½ dígitos. Este multímetro está conectado ao computador através de uma interface HP-IB⁵. Esta interface segue o padrão IEEE488 e é capaz de controlar simultaneamente até 23 equipamentos.

O sinal vindo da amostra passa por um transformador de baixo ruído que pode amplificar um pouco o sinal (1:3,33; 10:1000; 1:100) mas sua principal função é a de desacoplar os circuitos de medida das amostras. Este sinal vindo do transformador passa pelo “lock-in” que faz a detecção do sinal em uma banda de frequência muito estreita em torno da frequência da referência (figura 3.4).

A frequência utilizada pela fonte de corrente da amostra foi de 27 Hz e a amplitude típica era de 100 μ A rms (10 μ A rms ou 1 mA rms dependendo do valor da resistência da amostra).

Cada um dos “lock-ins” está conectado, em paralelo, ao computador através de uma placa de aquisição de dados HPIB. Os dados são então armazenados no computador através de um programa desenvolvido com o software HPVEE 3.2 que será apresentado mais adiante.

² Lock-in modelo SR530 (Stanford Research Systems); Lock-in modelo 5210 (EG&G Princeton Applied Research)

³ Fonte estabilizada de corrente (0 – 10 mA) produzida no setor de eletrônica do IFUFGRS.

⁴ Multímetro HP3441 (Hewlett-Packard)

⁵ Interface HP-IB modelo (Hewlett-Packard)

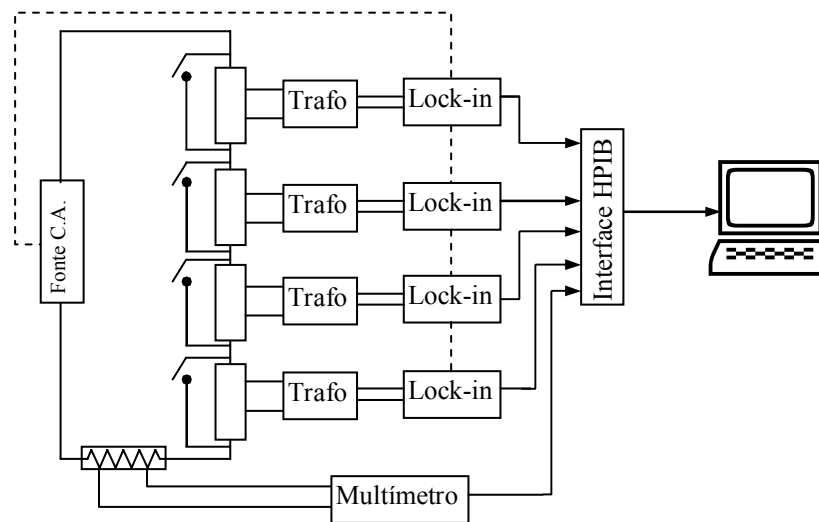


Figura 3.4 – Diagrama de blocos do circuito de medida da resistividade. As linhas cheias representam a passagem do sinal e a linha tracejada representa a conexão de referência para os equipamentos operarem na mesma frequência (27 Hz).

3.4 TEMPERATURA

Para determinar a temperatura durante as medidas de transporte eletrônico foi utilizado um termômetro de carbono vítreo CGR2000⁶ cuja resistência elétrica (ou condutância) varia com a temperatura com um comportamento do tipo semiconductor. O termômetro foi ancorado à mesa de cobre através de um pequeno orifício na lateral da mesa, próximo às amostras (figura 3.3(a)).

O esquema de medida/controla de temperatura está apresentado na figura 3.5. A condutância ($S = R^{-1}$) do termômetro é lida por um condutômetro construído no setor de eletrônica do IFURGS que utiliza o método de detecção síncrona [67], submetendo o termômetro a uma tensão constante (1mV ou 5mV) e lendo a corrente gerada. O condutômetro gera um sinal de tensão que é proporcional à corrente lida que,

por sua vez, é proporcional à condutância do termômetro. Este sinal de tensão é lido por um multímetro que está ligado ao computador por uma interface.

O sinal vindo do condutômetro também passa por um controlador de temperatura (produzido no setor de eletrônica do IFURGS) que compara este valor a um sinal de referência. Para manter a temperatura, o controlador pode enviar uma corrente até de 500mA a um aquecedor preso à mesa do porta-amostras. Este aquecedor foi feito de um fio de CuNi de 100Ω enrolado não indutivamente na mesa. Para termos uma variação suave e constante da temperatura o sinal de referência do controlador era fornecido por um gerador do tipo rampa (construído no setor de eletrônica do IFURGS) que variava lentamente este valor. Em algumas medidas este sinal de referência foi fornecido por uma saída auxiliar do “Lock-in” SR830 controlado pelo computador.

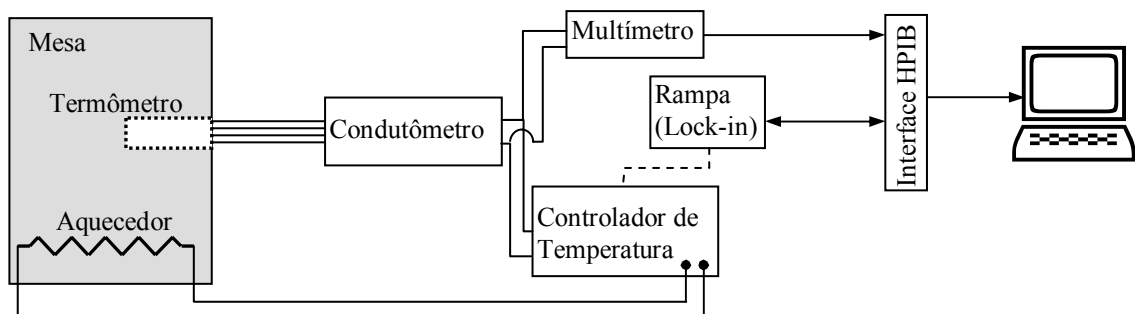


Figura 3.5 – Diagrama de blocos do circuito de medida/controle da temperatura. O gerador rampa pode ser a saída auxiliar do lock-in ou um equipamento específico para este fim produzido no Setor de Eletrônica do IFURGS.

⁶ Carbon Glass Resistance CGR2000 – n° 18474 (calibrado por Lake Shore Cryotronics)

3.5 CRIOSTATO COM ÍMÃ SUPERCONDUTOR

Para as medidas de transporte eletrônico, o sistema de resfriamento utilizado foi o criostato com ímã supercondutor *Superconducting Magnetic System* (SMS)⁷ que permitia a variação da temperatura entre 4.2 K e 300 K com campos magnéticos de até 7T. O sistema é composto por um vaso dewar de aço inoxidável de duplo isolamento, que utiliza blindagem de nitrogênio líquido no reservatório externo, e hélio líquido no interno. As paredes do criostato são duplas e isoladas por vácuo. Na parte interna existe um antecriostato (com paredes duplas, também isoladas por vácuo) onde a cana de medida é instalada. O hélio do reservatório pode passar para o interior do antecriostato através de uma válvula de agulha conectada por um capilar, permitindo o resfriamento da amostra.

A bobina supercondutora é composta por fios de NbTi (que é supercondutor até 9,8 K em campo nulo) recobertos por cobre. Esta bobina é alimentada por uma fonte de corrente contínua estabilizada⁸ até 100A conectada a um dispositivo inversor de corrente CRS100⁹. A fonte IPS100 gera um sinal de tensão proporcional à corrente fornecida à bobina (1,000 V/10,00A) que pode ser lido por um multímetro conectado ao computador pela placa de aquisição. Este sistema permite a realização de medidas com o campo magnético variando ou fixo (modo persistente). O diagrama do controle do campo magnético está apresentado na figura 3.6.

Todo o sistema supercondutor é controlado por uma interface (CIM-16), que é conectada ao microcomputador pela placa HP-IB.

⁷ Superconducting Magnetic System C-427-M (Cryomagnetics Inc).

⁸ Fonte de corrente IPS-100 (Cryomagnetics Inc)

⁹ Current Reversing Switch CRS100 (Cryomagnetics Inc)

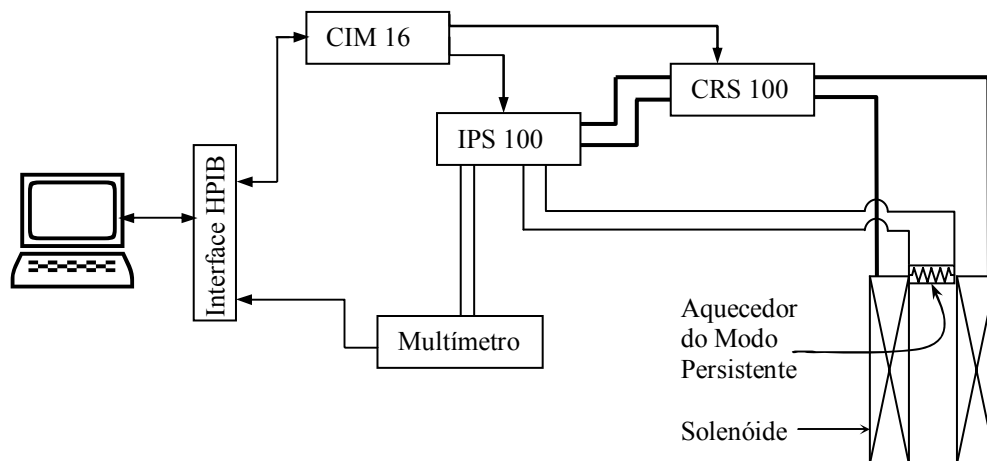


Figura 3.6 – Diagrama de blocos do controle/ leitura do campo do ímã supercondutor.

Algumas medidas de resistividade elétrica sem campo aplicado foram realizadas em um criostato de vidro (Pyrex) de duplo isolamento, utilizando-se hélio líquido como refrigerante e nitrogênio líquido como blindagem térmica, que foi utilizado para adaptar a mesma cana de medida do criostato supercondutor. Este criostato é espelhado para minimizar os efeitos de aquecimento por radiação e possui uma pequena “janela” vertical que possibilita o monitoramento do nível do hélio.

3.6 PROGRAMA DE CONTROLE

Para controlar o funcionamento do solenóide supercondutor e fazer a aquisição dos dados foi desenvolvida, através do programa HPVEE¹⁰, uma rotina para medidas de resistividade em função da temperatura com campo fixo (RXYvsTa) e uma rotina para medidas de magneto-resistência em temperatura fixa (MRvsHb). A seguir apresentamos o diagrama de blocos destas rotinas bem como a tela de operação do usuário.

A rotina RXYvsTa (figura 3.7) possui um módulo (Lê Voltímetros) que faz a leitura automática dos quatro lock-ins das amostras, do multímetro da tensão sobre o resistor padrão (corrente das amostras), do multímetro da tensão do condutômetro (temperatura), da corrente da fonte da bobina supercondutora (campo magnético) (figura 3.8). A leitura dos lock-ins é feita registrando os sinais dos dois canais (X e Y) sendo que na tela é apresentado apenas o sinal X. Como a resistência das amostras e, portanto, o sinal do lock-in varia muito durante a medição foi desenvolvido um módulo de “auto range” para variar automaticamente a sensibilidade do lock-in aumentando a precisão do sinal lido e evitando que o mesmo entre em sobrecarga.

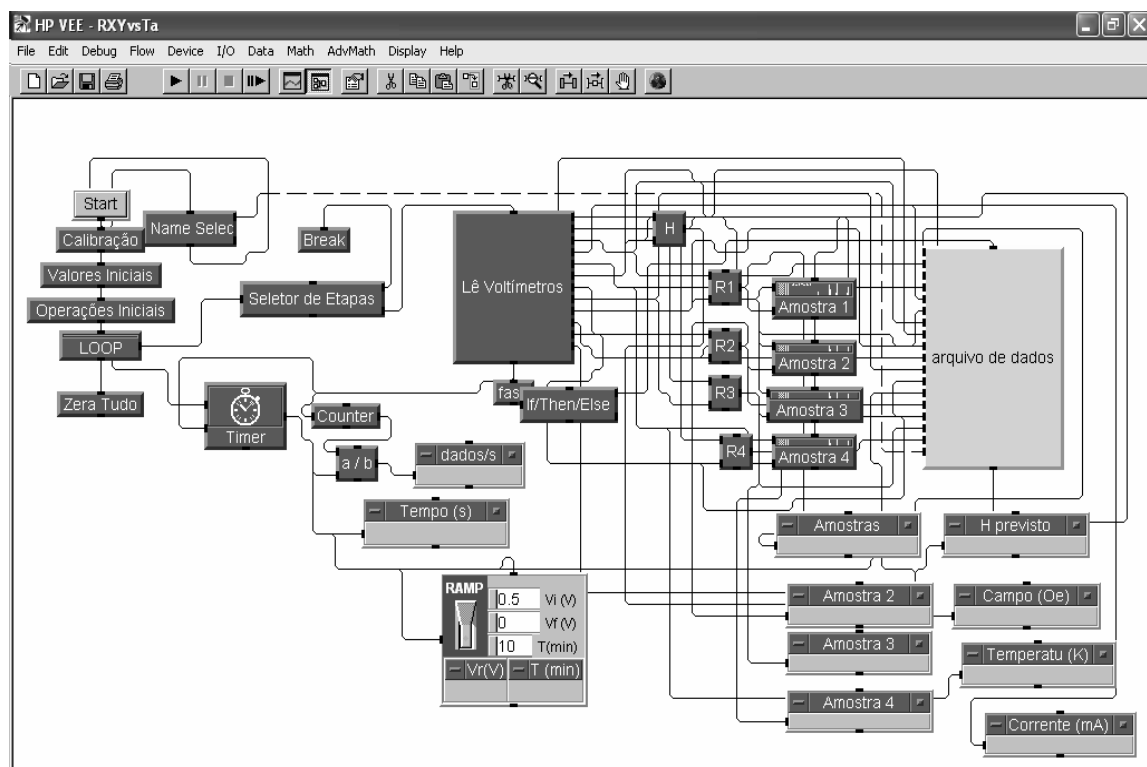


Figura 3.7 – Diagrama de blocos da rotina RXYvsTa.

Com a leitura da corrente da bobina supercondutora, a rotina faz a conversão para campo magnético (Oe) segundo a relação 1015 Oe/A que foi obtida

¹⁰ HP VEE 3.21 – 1996 (Hewlett-Packard Company)

através de calibração contra um sensor Hall. Com a leitura da tensão do condutômetro a rotina converte este sinal em valores de temperatura com base na tabela de calibração do termômetro através do módulo CGR 474.

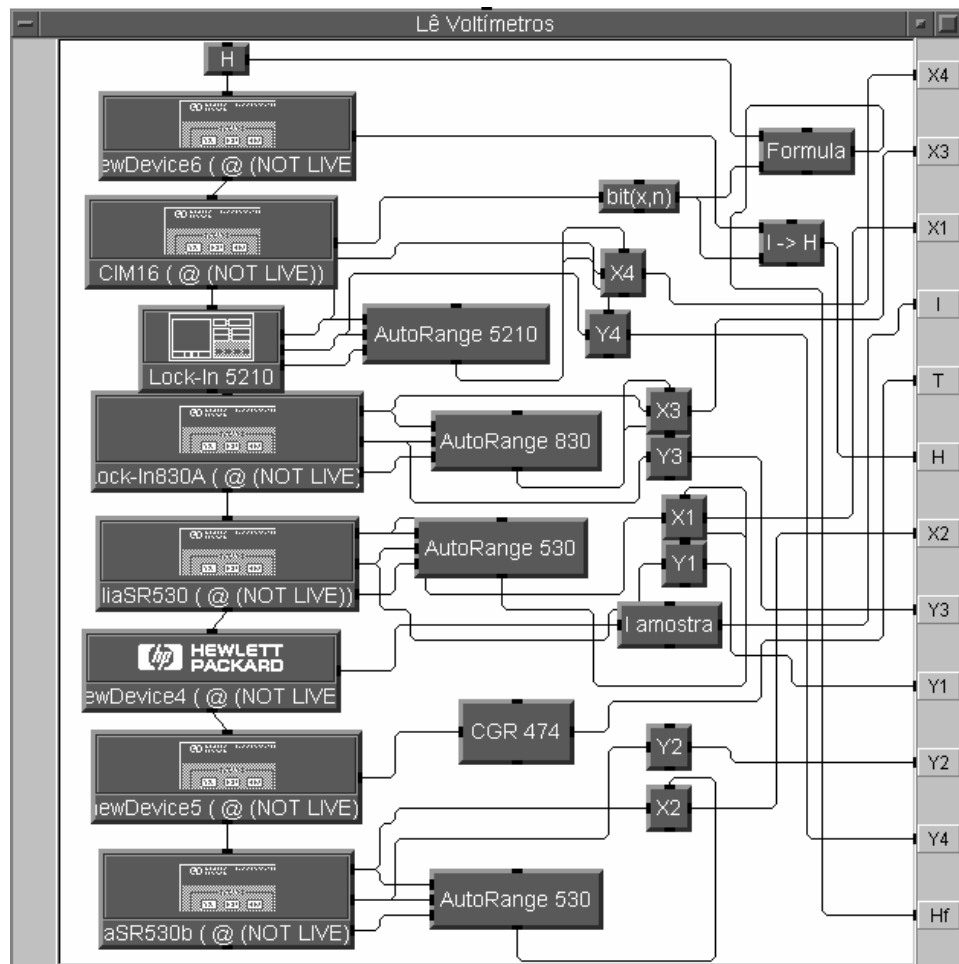


Figura 3.8 – Detalhes do módulo de leitura com as etapas de conversão de temperatura (CGR 474) e de campo (I → H) e o controle de sensibilidade dos lock-ins (AutoRange).

Para obtermos um acréscimo suave e contínuo da temperatura foi desenvolvido um módulo (RAMP) que simula um gerador de tensão do tipo rampa usando uma saída auxiliar do lock-in SR830. Este sinal serve de referência para o controlador de temperatura. O operador pode escolher os valores inicial e final da tensão de saída e o tempo para realizar esta variação, ou mesmo desativar este módulo através

de uma chave na tela. Deste modo a temperatura aumenta continuamente e suavemente enquanto as medidas são tomadas.

Após seleccionar os valores de campo magnético, ganhos de entrada dos lock-ins e a tensão de calibração do termômetro, o usuário digita o nome do arquivo de saída. Neste momento a rotina realiza as operações iniciais e começa a tomar as leituras apresentando os valores na tela. Nem os gráficos são formados na tela, nem os valores são gravados no disco rígido neste estágio. Caso o usuário deseje começar o processo de medição basta “clique” no quadro MEDIR da tela de apresentação para que este comece a registrar os dados e apresentar os gráficos na tela que prosseguirá até que o usuário encerre o programa (figura 3.9). A rotina é capaz de ler cerca de 1 ponto a cada segundo.

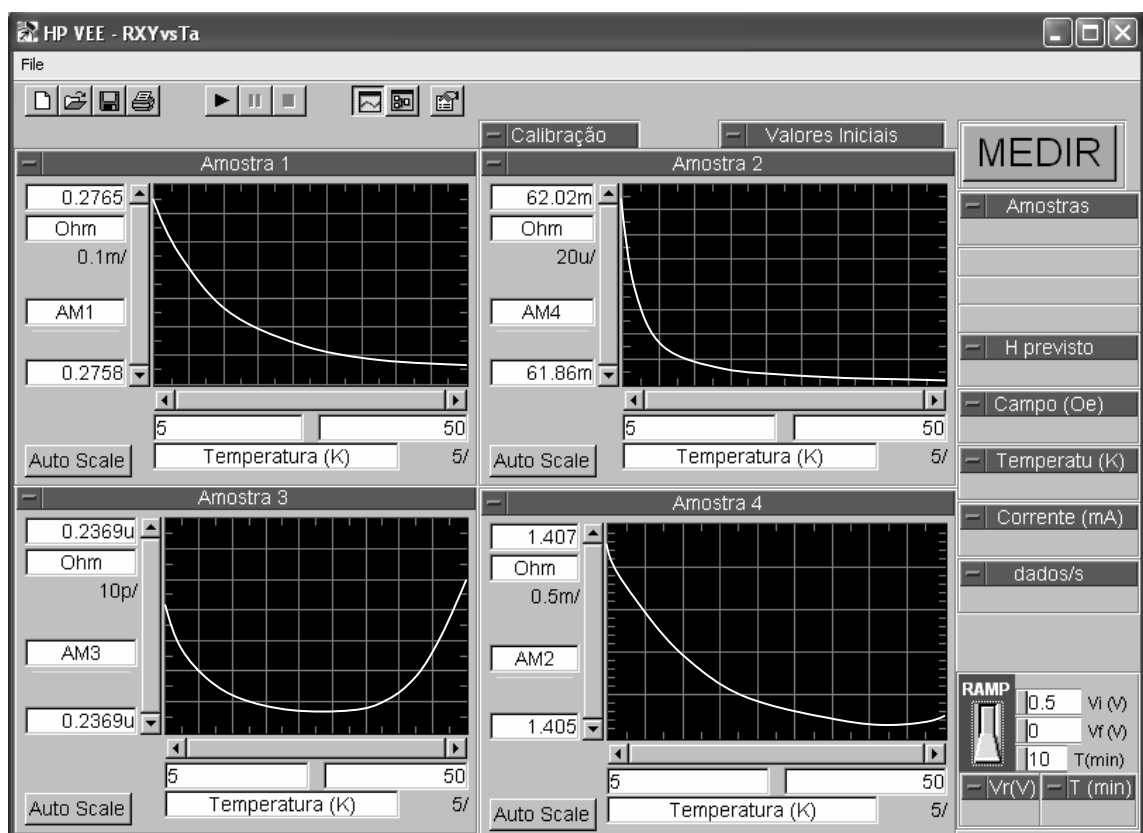


Figura 3.9 – Tela de comunicação com o usuário da rotina RXYvsTa.

A rotina MRvsHb (figura 3.10) também utiliza o mesmo módulo de leitura dos dados da rotina RXYvsTa apresentado na figura 8. Na rotina MRvsHb é feita a comunicação com a interface CIM-16 para obter informações do sinal do campo, limites do campo, status da fonte e do inversor de corrente e também para especificar valores de campo, taxa de variação do campo, sinal do campo, ou qualquer outro dado associado com o funcionamento do controle do campo. Com estes dados e com os valores iniciais informados pelo usuário, o módulo Seletor de Etapas (figura 3.11) realiza os diversos trechos da medida de magneto-resistência: Fase 1) campo nulo até campo máximo positivo, Fase 2) campo máximo até campo nulo, Fase 3) campo nulo até campo máximo negativo e Fase 4) campo máximo negativo até campo nulo.

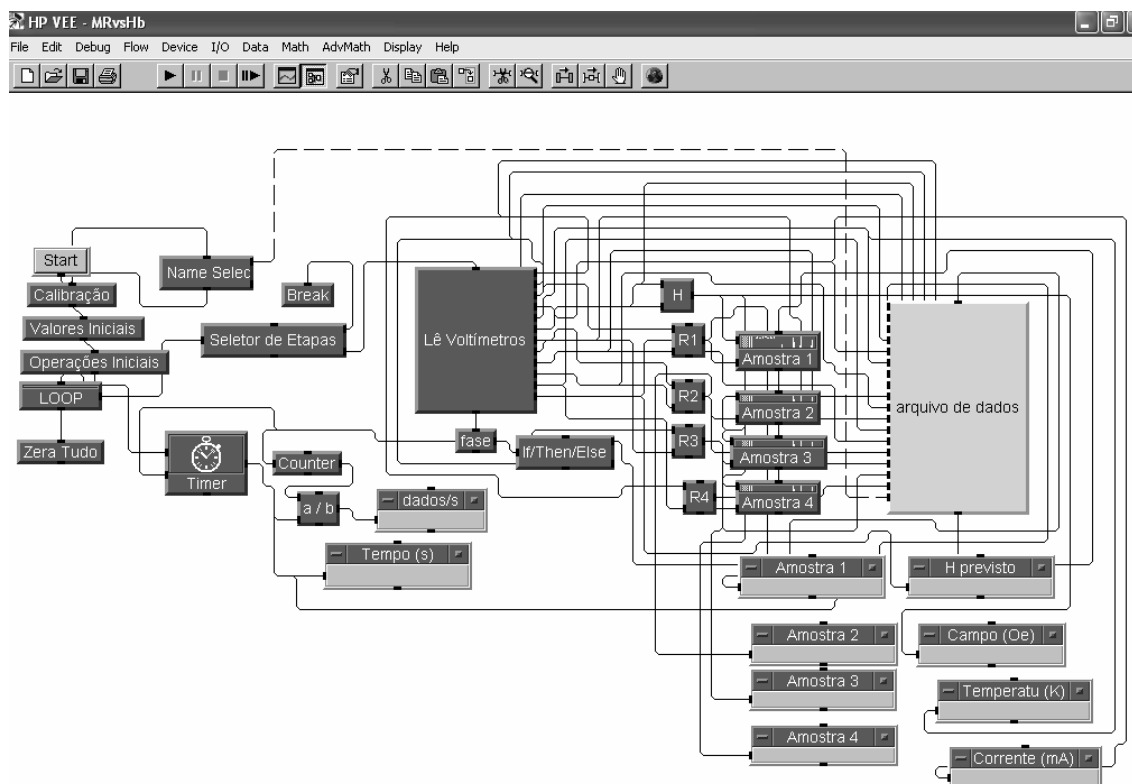


Figura 3.10 – Diagrama de blocos da rotina MRvsHb.

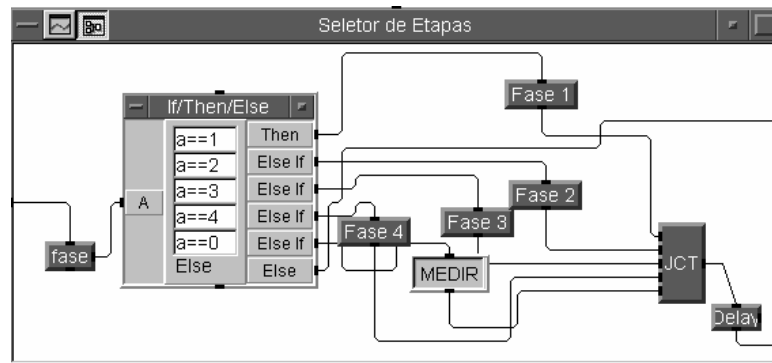


Figura 3.11 – Módulo Seletores de Etapas.

No momento de selecionar os valores de ganhos de entrada dos lock-ins, a tensão de calibração do termômetro e nome do arquivo de dados, o usuário deve também selecionar os valores de campo. Estes valores englobam o valor do campo máximo, o passo inicial de variação do campo (passo menor), o campo no qual este passo será trocado (campo de saturação) e o passo final de variação do campo (passo maior). A janela de seleção destes valores está apresentada na figura 3.11.

Valores Iniciais	
Campo Máximo (Oe)	70k
Campo de Sat. (Oe)	5000
Step Menor (Oe/s)	200
Step Maior (Oe/s)	1000

Figura 3.11 - Seleção dos valores do campo máximo e dos intervalos de variação do campo.

Com isto a rotina realiza as operações iniciais e começa a tomar as leituras apresentando os valores na tela sem iniciar o processo de variação do campo, nem a gravação de dados no disco. Quando o usuário desejar começar o processo de medição basta “clique” no quadro MEDIR da tela de apresentação para que este comece a registrar os dados, apresentar os gráficos na tela e fazer as variações do campo nos

intervalos selecionados. Antes de cada medição o programa espera alguns segundos para que o campo se estabilize e só então registra os valores. Após serem realizadas as quatro etapas de variação do campo descritas acima, o programa zera todos os valores da fonte colocando-a no modo de espera e finaliza sua execução.

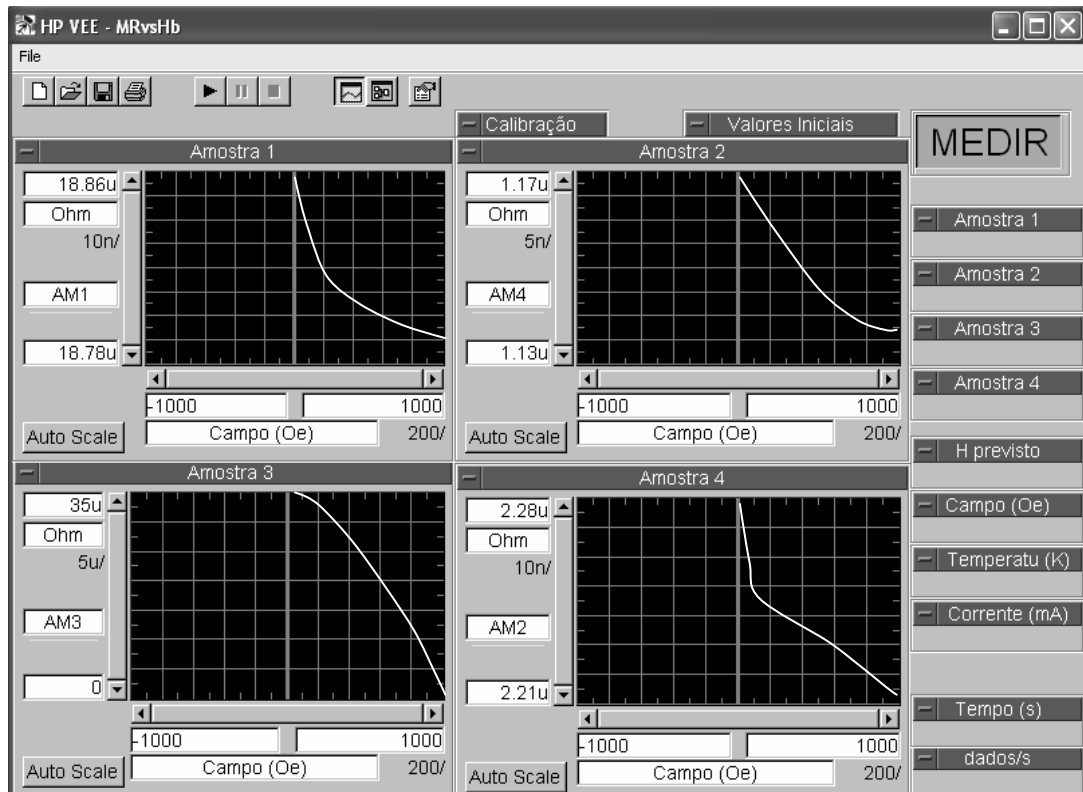


Figura 3.12 – Tela de comunicação com o usuário da rotina MRvsHb.

3.7 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para cada amostra foram realizadas em um magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), fabricado pela Quantum Design¹¹.

¹¹ Magnetic Properties Measurement System - modelo MPMS2000 (Quantum Design)

O SQUID é o sistema mais sensível de medida de campos magnéticos [68], sendo capaz de resolver variações de campo de até 10^{-15} T, mesmo operando a campos tão altos quanto 5T. O SQUID consiste basicamente em um anel supercondutor com duas junções Josephson. A Junção Josephson [69] baseia-se no efeito de tunelamento de pares de elétrons que ocorre entre dois materiais supercondutores separados por uma camada isolante fina (tipicamente 1nm).

A figura 3.13 mostra um esquema da parte do equipamento que corresponde ao sistema criogênico, onde está a bobina supercondutora mantida à temperatura de He líquido. No interior da bobina está a região do porta-amostra.

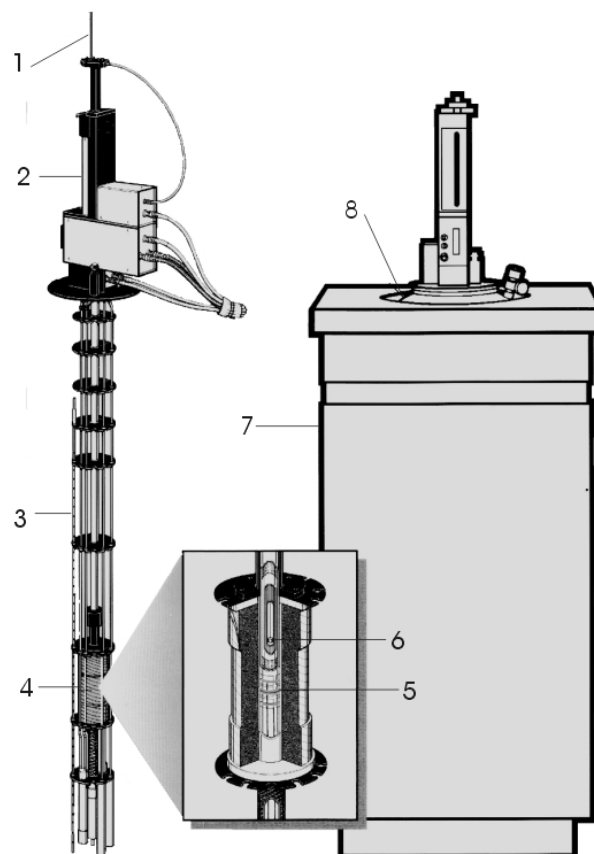


Figura 3.13 - Diagrama do SQUID: 1-Porta-amostra; 2-“servo-motor”; 3-sensor de nível de He; 4-solenóide supercondutor; 5-bobinas de detecção supercondutoras; 6-amostra; 7- gabinete de isolamento do criostato e 8-criostato.

O campo magnético é gerado por um solenóide supercondutor através do qual circula uma corrente. Depois de estabelecida a corrente, esta permanece no chamado modo persistente, pois não há dissipação no material supercondutor. As variações do campo são obtidas da seguinte forma: o *loop* supercondutor é eletricamente aberto por uma chave de corrente-persistente onde uma pequena parte do circuito é aquecida, tornando-se normal e com isso dissipando corrente. Acoplando uma fonte de tensão (que atua como fonte de corrente) a cada ponta desta chave, é possível mudar a corrente no ímã supercondutor. Desta forma é possível varrer campos de -5T a $+5\text{T}$.

O controle de temperatura é feito por um sistema de vácuo, de controle de fluxo de gás He, aquecedor e por dois termômetros próximos à amostra. A temperatura pode ser variada na faixa de 2K a 350K, a uma taxa máxima de 10K/min e lida com precisão de 0.01K.

A amostra, mantida em um campo magnético uniforme, é movida através de um sistema de bobinas de detecção supercondutoras, que são conectadas ao SQUID por fios supercondutores, formando um circuito fechado. Quando a amostra se move através das bobinas o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção. Qualquer mudança no fluxo magnético nas bobinas detectoras produz uma mudança na corrente deste circuito, que é proporcional à mudança no fluxo magnético. O sistema eletrônico é configurado de tal forma que o SQUID produz uma voltagem de saída proporcional à corrente gerada nas bobinas detectoras e, portanto, proporcional ao momento magnético da amostra.

O sistema de detecção em nosso aparelho é formado por três bobinas, conforme mostra a figura 3.14. A bobina superior e a inferior têm apenas uma volta em sentido horário. A bobina central é formada por duas voltas em sentido anti-horário.

Estas bobinas são posicionadas no centro do ímã supercondutor, mas fora da câmara que contém o porta-amostra. Então, como já mencionado, quando a amostra é movida o campo magnético gerado por esta acopla indutivamente às bobinas. A configuração de três bobinas minimiza ruídos causados pela relaxação no campo magnético do ímã supercondutor.

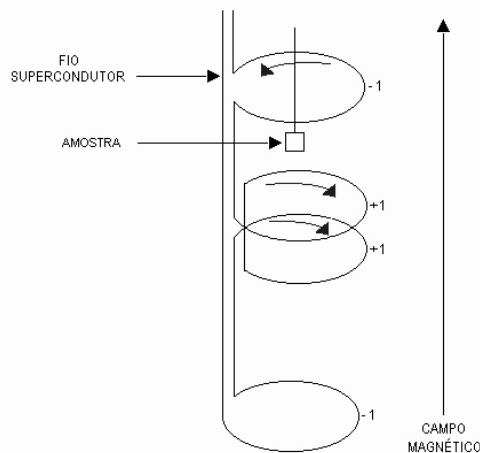


Figura 3.14 - Configuração de três bobinas detectoras utilizada no magnetômetro SQUID.

A amostra é fixada na extremidade de uma longa vara porta-amostra que é capaz de movê-la, de acordo com o tipo de medida, transmitindo virtualmente nenhum tipo de vibração mecânica ao SQUID. A região da amostra no equipamento é mantida a baixa pressão de gás Hélio, que vem do Hélio evaporado no criostato. Na opção de medida chamada RSO (Reciprocating Sample Option), que foi utilizada neste trabalho, a amostra é movida senoidalmente próximo à bobina de detecção. Um servo motor mantém a amostra em movimento durante a aquisição de dados que é feita por um processador de sinais digitais baseado na técnica de detecção síncrona (lock-in). Durante a medida RSO a posição da amostra e o sinal SQUID são registrados simultaneamente. Os dados são analisados usando uma rotina de mínimos quadrados que tenta ajustar os dados a uma resposta ideal de dipolo. A calibração é tal que

amostras com menos de 3mm de diâmetro por 3mm de altura comportam-se como um dipolo ideal com precisão de aproximadamente 0.1%. Com isso são obtidas, de forma relativamente rápida, medidas com sensibilidade de 5×10^{-9} emu.

O controle de todo o sistema: temperatura, movimento do porta-amostra, campo, aquisição de dados, etc. é feito por computador através do programa MPMS desenvolvido pela Quantum Design¹².

Para cada amostra foi medida a magnetização (emu/g) em função do campo magnético (ciclo de histerese) numa temperatura fixa. Os campos variaram de -5T a $+5\text{T}$ e as temperaturas de medida foram 4, 20 e 300K. Antes de cada medida as amostras foram cortadas, limpas e pesadas, tendo tipicamente massa de 5 mg.

¹² Quantum Design – MPMS - XL

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das medidas obtidas para as manganitas estudadas são apresentados neste capítulo. Primeiramente apresentamos os espectros de raios-X abordando as características estruturais das amostras. Em seguida o estudo magnético em função do campo aplicado em temperatura fixa bem como em função da temperatura em campo magnético fixo. Por fim as medidas de resistividade elétrica em função da temperatura na presença e na ausência de campo magnético e as medidas de magneto-resistência em temperatura fixa. Na parte final do capítulo, os resultados da resistividade serão comparados às teorias apresentadas no capítulo 2.

Para se referir às amostras será utilizada a nomenclatura definida no capítulo 3. Elas serão, na maioria dos casos, separadas em duas séries: a primeira, em que a quantidade de íon divalente é fixa ($\text{La}_{0,6}\text{D}_{0,4}\text{MnO}_3$), composta pelas amostras Ba04, Pb04, PbSr e Sr04 e a segunda série, onde o íon divalente é o chumbo em três composições distintas ($\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$) com Pb01, Pb04 e Pb06.

4.1. DIFRAÇÃO POR RAIOS-X

Na figura 4.1 está apresentado o padrão de difração de raios-X para a série com composição $x = 0,4$ dos íons divalentes realizado em temperatura ambiente.

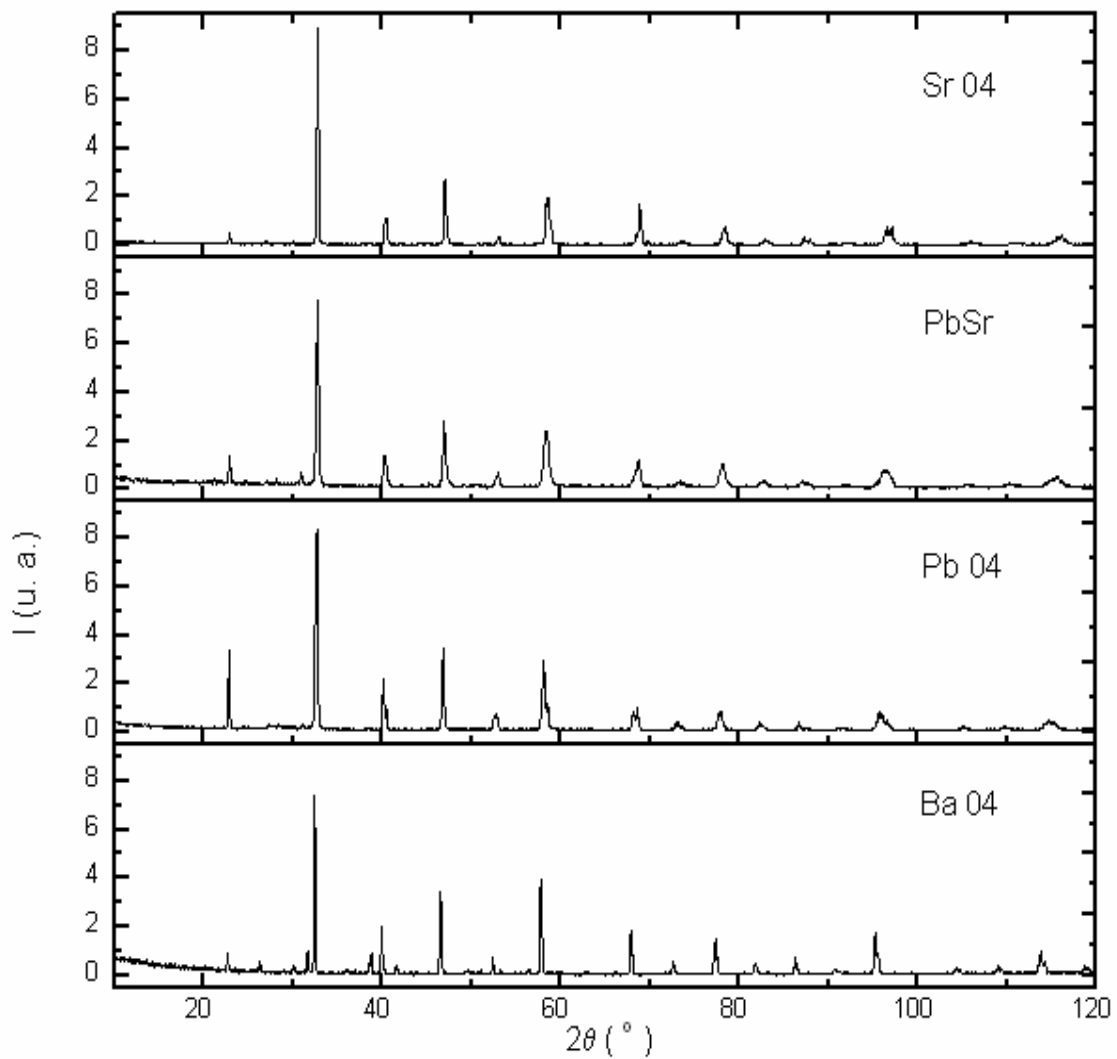


Figura 4.1 - Espectro de raios-X das amostras $\text{La}_{0.6}\text{D}_{0.4}\text{MnO}_3$ com $\text{D} = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{PbSr} (\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{0.2})$ e Sr . A intensidade I está em unidades arbitrárias (u.a.).

Na figura 4.2 está mostramos os resultados do espectro de difração por raios-X para a série do chumbo (Pb01, Pb04 e Pb06) em temperatura ambiente.

Tanto na figura 4.1 quanto na figura 4.2 podemos ver que as amostras apresentam fase única. Estes padrões de difração são semelhantes aos encontrados na literatura para amostras semelhantes, como para a amostra policristalina de $\text{La}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$ [70, 71] e para a amostra policristalina $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ [72]. Todas as nossas amostras apresentam estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ (n° 62). Para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ os parâmetros de rede obtidos foram $a = 5.477 \text{ \AA}$, $b = 5.441 \text{ \AA}$ e $c = 7.690 \text{ \AA}$. Para as outras amostras, os parâmetros permanecem muito próximos a estes. Em alguns espectros de raios-X (por exemplo a amostra Ba04), algumas linhas de intensidade muito baixa, correspondem a uma parcela de óxido de manganês (MnO) que não sofreu a reação de estado sólido.

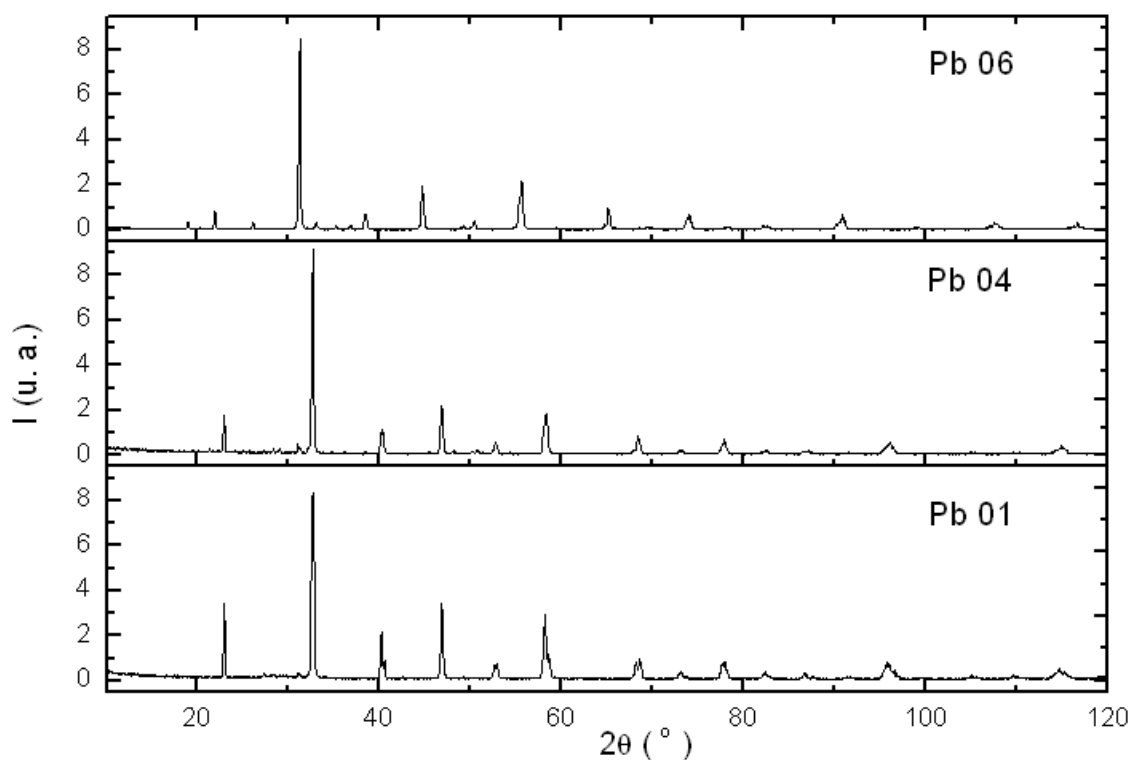


Figura 4.2 - Espectro de raios-X das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ com $x = 0,1; 0,4$ e $0,6$. A intensidade I está em unidades arbitrárias (u.a.).

4.2. MEDIDAS MAGNÉTICAS

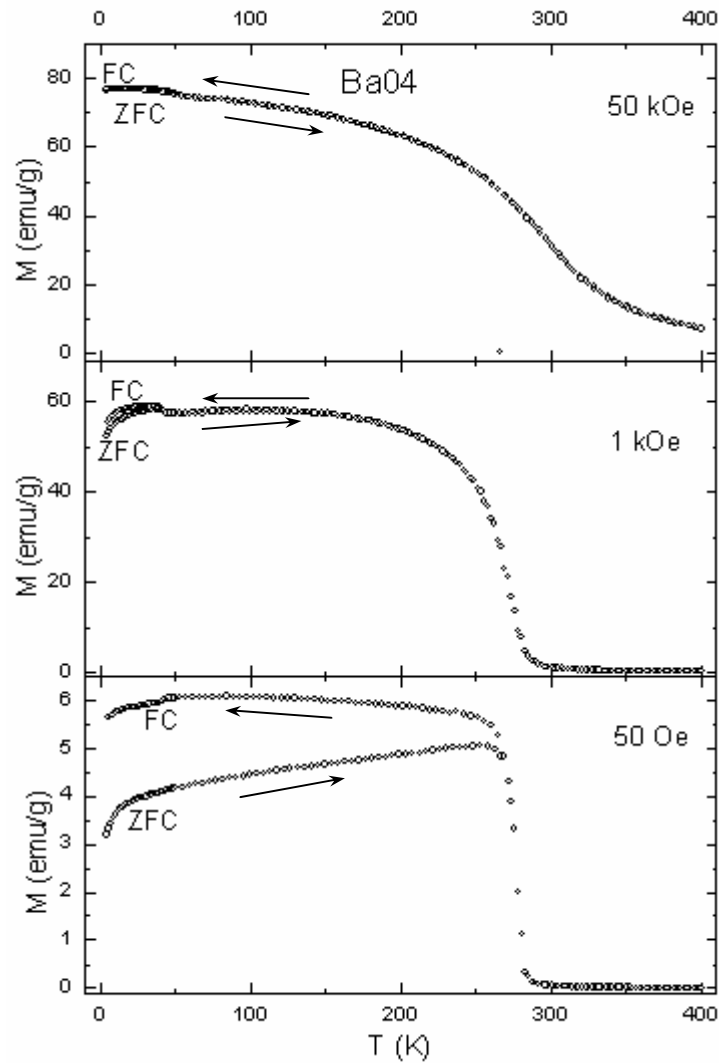


Figura 4.3 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe. As curvas foram realizadas nas condições ZFC e FC.

Nesta seção apresentamos os resultados das medidas magnéticas para as diversas amostras estudadas. Nas curvas de magnetização em função da temperatura as medidas foram realizadas resfriando a amostra em campo nulo (ZFC) e a seguir foi aplicado o campo magnético (50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe). A temperatura foi aumentada

lentamente e foi medido o momento magnético até 400 K. Por fim a amostra foi resfriada lentamente com este campo aplicado (FC) e medido o momento magnético. Os ciclos de histerese foram tomados entre – 50 kOe e 50 kOe partindo do campo nulo. As figuras 4.3 a 4.8 apresentam esses resultados para as amostras Ba04, Pb04, PbSr, Sr04, Pb01 e Pb06.

Para a amostra Ba04 (figura 4.3) vemos que a magnetização, na curva ZFC com campo de 50 Oe, aumenta rapidamente com a temperatura e a seguir tem um aumento com taxa menor e constante até chegar à temperatura de transição de 284 K para o estado paramagnético. Já na curva FC, após a transição, a magnetização aumenta lentamente com o decréscimo da temperatura até cerca de 30 K onde sofre uma pequena anomalia com um leve decréscimo. Esta anomalia deve vir de uma pequena quantidade de óxido de manganês (MnO) que não participou da reação de estado sólido. Estas diferenças entre as curvas ZFC e FC foram encontradas em diversas amostras manganitas e estão associadas à competição entre um acoplamento ferromagnético e antiferromagnético entre os Mn, evidenciado a complexidade das propriedades magnéticas destes materiais [73, 74]. O máximo, semelhante a um anti-ferromagneto, é característico de estruturas magnéticas do tipo “canted”, onde interações anti-ferromagnéticas interplanares competem com interações de troca ferromagnéticas no plano. Com um campo magnético intermediário (1000 Oe) as curvas ZFC e FC coincidem entre 30 K e 400 K apresentando leves diferenças apenas abaixo de 30 K, onde vemos um pequeno degrau na magnetização atingindo um valor de cerca de 60 emu/g. Com campo magnético de 50 kOe as curvas ZFC e FC coincidem em toda a faixa de temperatura com a magnetização aumentando com o decréscimo de temperatura até atingir o valor de 77 emu/g em 4,2 K. O valor da temperatura de transição permanece inalterado para os diversos valores de campo aplicado.

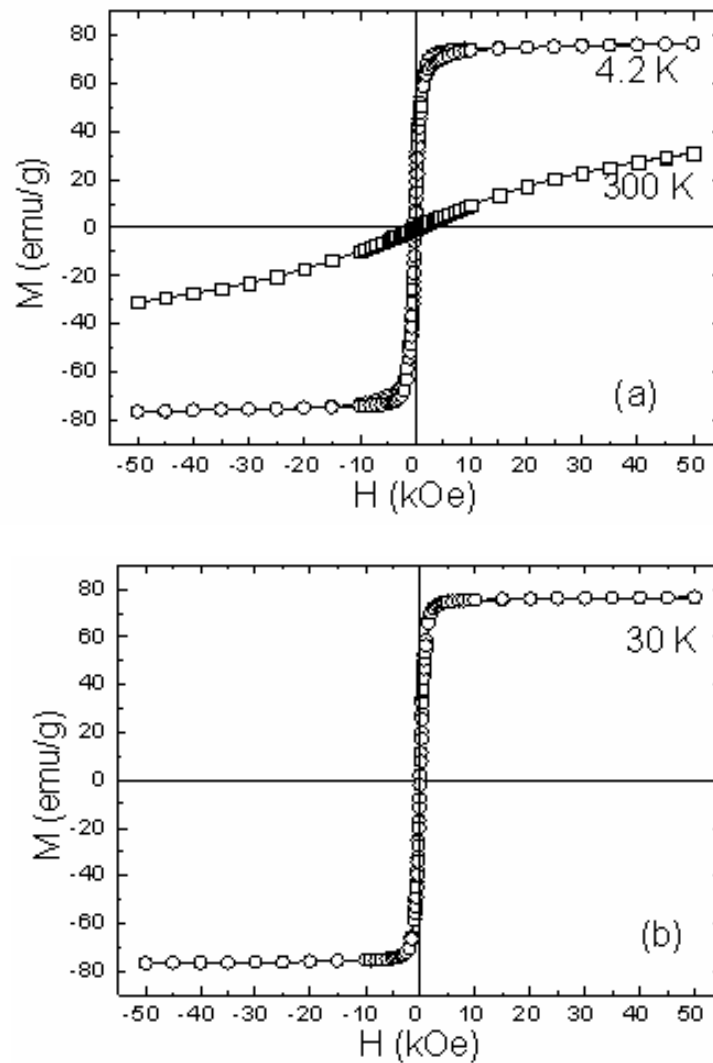


Figura 4.4 – Ciclos de histerese função do campo aplicado para as temperaturas de 4.2 K e 300 K (a) e para 30 K (b) para a amostra $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$.

No ciclo de histerese a 300 K (figura 4.4a) para a amostra Ba04 vemos claramente um comportamento do tipo paramagnético uma vez que esta temperatura está acima da transição magnética. Para a temperatura de 4,2 K, a curva apresenta uma saturação do tipo ferromagnética com baixo campo coercivo (40 Oe), fraca remanência (4 emu/g) e com pequenas diferenças no joelho da curva entre o campo magnético aumentando e diminuindo. A curva para 30 K (figura 4.4b) é basicamente igual à de 4,2 K sem as diferenças no joelho da curva entre o campo subindo e descendo, o que sugere

um comportamento ferromagnético padrão (campo coercivo fraco, de 20 Oe e remanência de 2 emu/g).

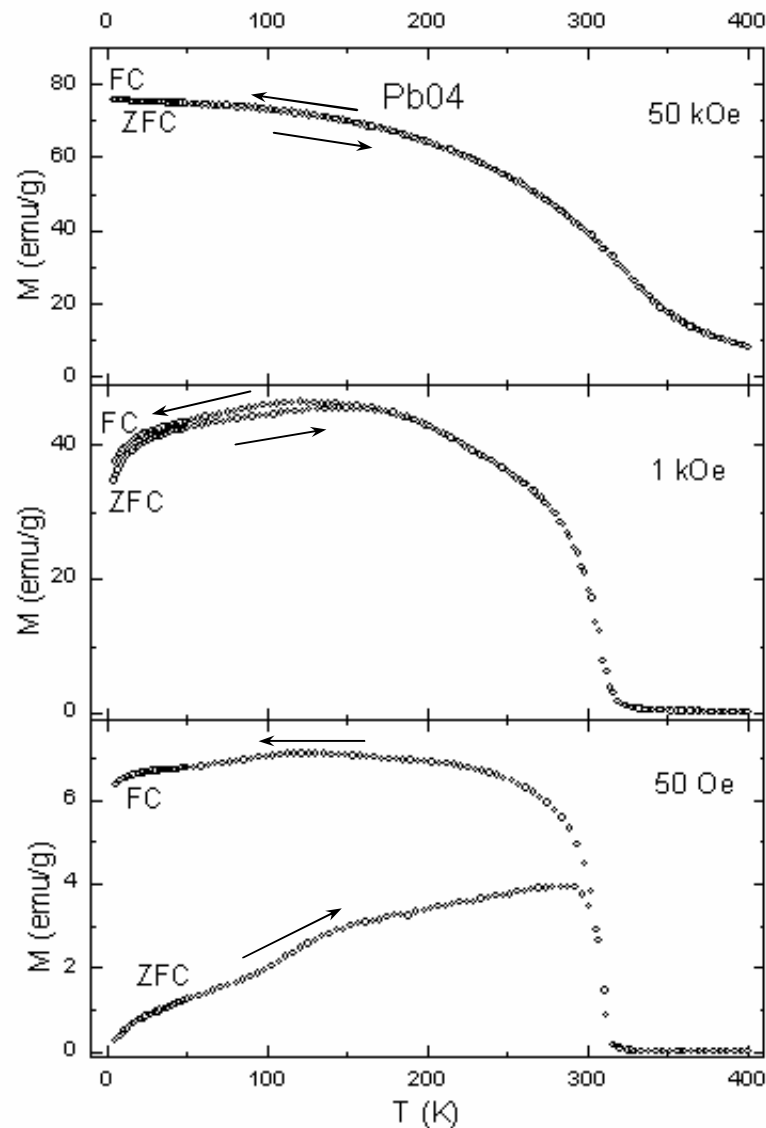


Figura 4.5 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe. As curvas foram realizadas nas condições ZFC e FC.

Para a amostra Pb04 vemos na figura 4.5 que com campo magnético baixo (50 Oe), a curva ZFC parte de um valor de magnetização muito pequeno e aumenta sensivelmente com o acréscimo de temperatura até chegar à temperatura de 300 K onde ocorre uma queda abrupta indicando a transição para o estado paramagnético ($T = 308$

K). Na curva FC, ao baixarmos a temperatura, após a subida abrupta, a magnetização aumenta lentamente apresentando um leve máximo por volta de 100 K e, a partir daí, decresce até chegar a 4.2 K. Para o campo de 1000 Oe vemos pequenas diferenças entre as curvas ZFC e FC entre 4.2 e 150 K. Para este campo também vemos que a magnetização não apresenta claramente um patamar, mas sim um máximo por volta de 150 K. Para o campo de 50 kOe, a magnetização aumenta lentamente com a diminuição da temperatura, após a temperatura de transição, não apresentando diferenças entre o caminho ZFC e o caminho FC. Em 4.2 K ela atinge o valor de 76 emu/g.

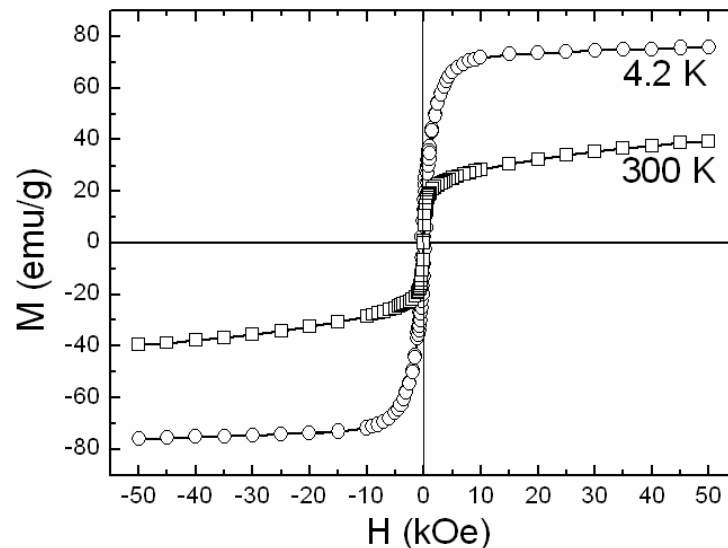


Figura 4.6 – Ciclos de histerese função do campo aplicado para as temperaturas de 4.2 K e 300 K para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$.

Na figura 4.6 vemos que a curva de histerese para a amostra Pb04 em $T = 4.2 \text{ K}$ é semelhante à da amostra Ba04 nesta temperatura, mas possui os cantos da curva mais arredondados não iniciando a saturação antes do campo de 10 kOe. À temperatura de 300 K temos um comportamento semelhante à curva em 4.2 K, mas com um valor inferior. Isso ocorre pois a 300 K a transição para o estado paramagnético ainda não ocorreu totalmente. Para temperaturas abaixo da transição temos um comportamento

principal ferromagnético com algumas características de congelamento de spins uma vez que em alguns trechos a magnetização decresce com o decréscimo da temperatura.

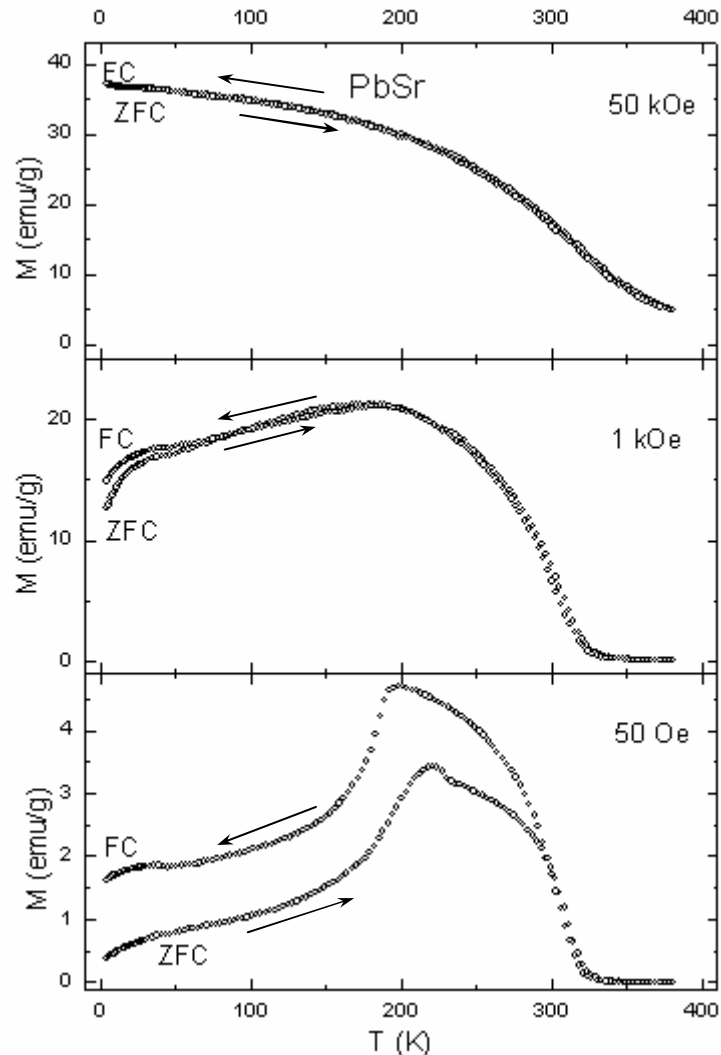


Figura 4.7 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe. As curvas foram realizadas nas condições ZFC e FC.

Para a amostra PbSr (figura 4.7) temos um comportamento interessante da magnetização. Na curva ZFC com campo de 50 Oe, a magnetização aumenta com a temperatura até atingir um máximo perto de 200 K e, a partir daí decresce lentamente até sofrer uma transição para o estado paramagnético. A temperatura de transição paramagnética medida foi de 309 K. A curva FC mostra também um pico, semelhante à

curva ZFC, apenas com um valor maior da magnetização. Este comportamento é típico de congelamento de spins. Para o campo de 1000 Oe a magnetização apresenta um pico na temperatura de 180 K e decresce com a diminuição da temperatura com as curvas ZFC e FC muito próximas, mas se cruzando em alguns pontos.

Para o campo de 50 kOe a magnetização aumenta com o decréscimo da temperatura e as curvas ZFC e FC coincidem, atingindo um valor de 37 emu/g em 4.2 K que é bem inferior ao valor da magnetização das outras amostras com a mesma quantidade de íon divalente, nesta temperatura. Isto pode vir do fato que esta amostra ($\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) apresenta uma desordem adicional por termos dois tipos de íons divalentes: o Pb e o Sr.

Na figura 4.8 temos as curvas de magnetização para a amostra Sr04. Na curva ZFC com campo de 50 Oe, a magnetização aumenta com a temperatura até chegar a um máximo a 300 K, antes de passar à transição para o estado paramagnético em 330 K. Já na curva FC, após a transição, a magnetização permanece aproximadamente constante com a temperatura até cerca de 30 K, onde tem um leve decréscimo até 4.2 K. Novamente aqui temos a presença de interações anti-ferromagnéticas interplanares competindo com interações ferromagnéticas que ocorrem no plano. Para o campo de 1000 Oe as curvas ZFC e FC apresentam um pequeno máximo para 200 K e diferem entre 4.2 K e 150 K e um pequeno máximo aparece próximo a 30 K que deve estar associado a uma pequena quantidade de MnO ainda presente na amostra. Com campo magnético de 50 kOe as curvas ZFC e FC coincidem em toda a faixa de temperatura com a magnetização aumentando com o decréscimo de temperatura até atingir o valor de 93 emu/g em 4.2 K.

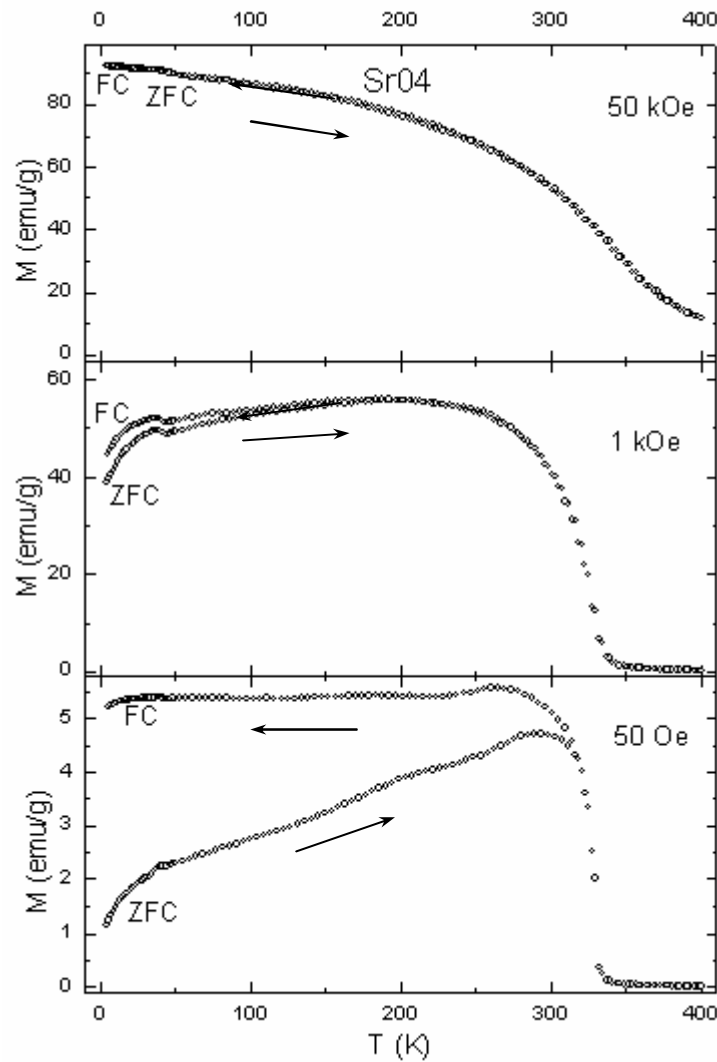


Figura 4.8 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe. As curvas foram realizadas nas condições ZFC e FC.

A curva de histerese para a amostra Sr04 (figura 4.9 a) em $T = 4.2$ K é semelhante à da amostra Ba04 nesta temperatura mas possui os cantos da curva mais arredondados. À temperatura de 300 K, o comportamento é semelhante à curva em 4.2 K, mas com um valor inferior, uma vez que a transição para o estado paramagnético ainda está em curso. A curva para 40 K (figura 4.9b) é basicamente igual à de 4.2 K, apenas com o joelho mais acentuado, o que indica um comportamento do tipo ferromagnético.

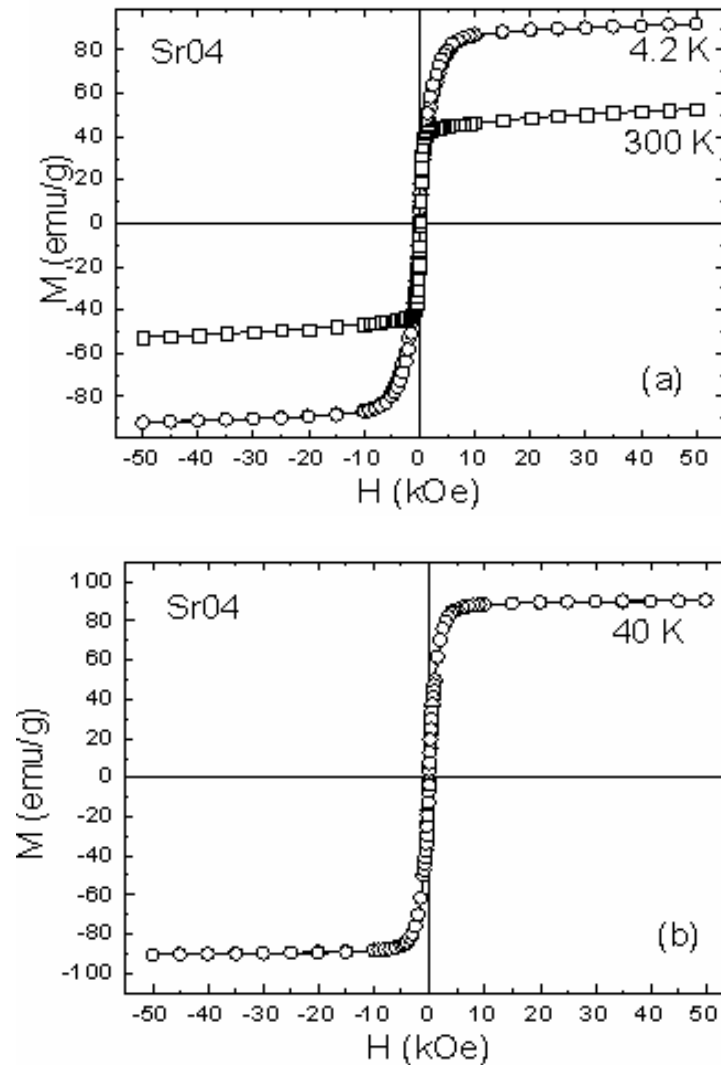


Figura 4.9 – Ciclos de histerese função do campo aplicado para as temperaturas de 4.2 K e 300 K (a) e para 40 K (b) para a amostra $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$.

A magnetização em função da temperatura para a amostra Pb01 está apresentada na figura 4.10. Esta amostra é a que apresenta a menor temperatura de transição de todas as estudadas (164 K). A curva ZFC com campo de 50 Oe apresenta um acréscimo da magnetização com o acréscimo da temperatura até a formação de um máximo em 75 K. A partir daí a magnetização começa a diminuir até ocorrer a transição paramagnética. Na curva FC vemos um leve máximo na temperatura, a aproximadamente 30 K. Para o campo magnético intermediário, as curvas ZFC e FC

apresentam diferenças apenas para temperaturas inferiores a 40 K, ambas decrescendo com a temperatura. Para o campo magnético alto, as curvas ZFC e FC coincidem a menos de uma mínima diferença abaixo de 40 K. Para este campo, a magnetização aumenta continuamente com o decréscimo de temperatura não apresentando tendência à saturação, chegando a um valor de 75 emu/g em 4.2 K.

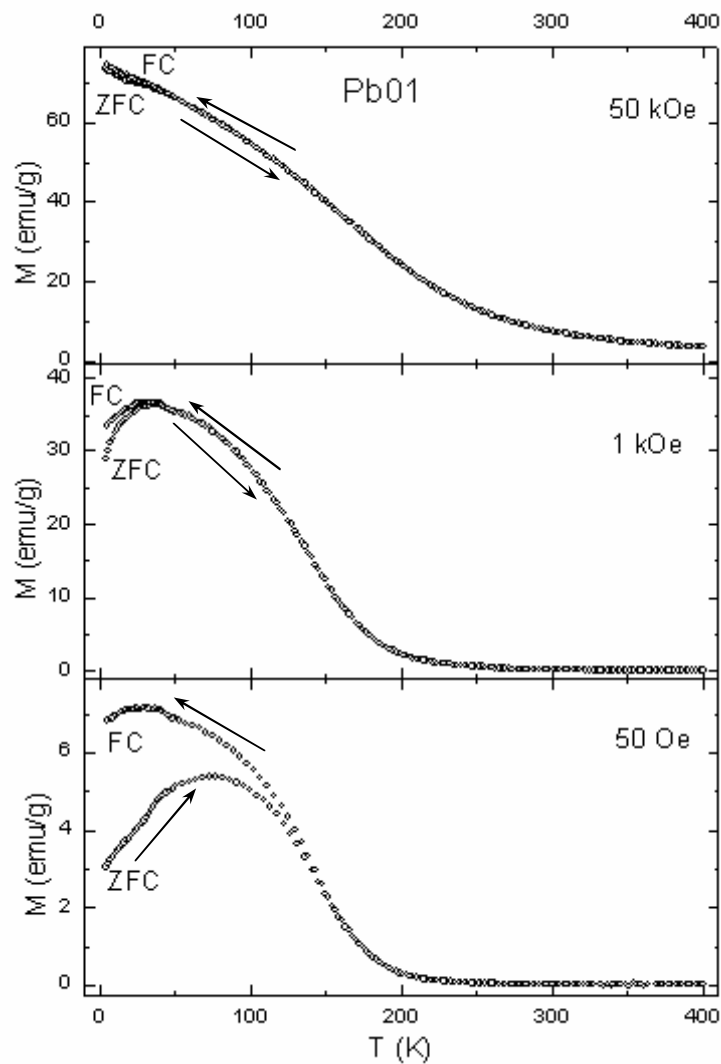


Figura 4.10 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe. As curvas foram realizadas nas condições ZFC e FC.

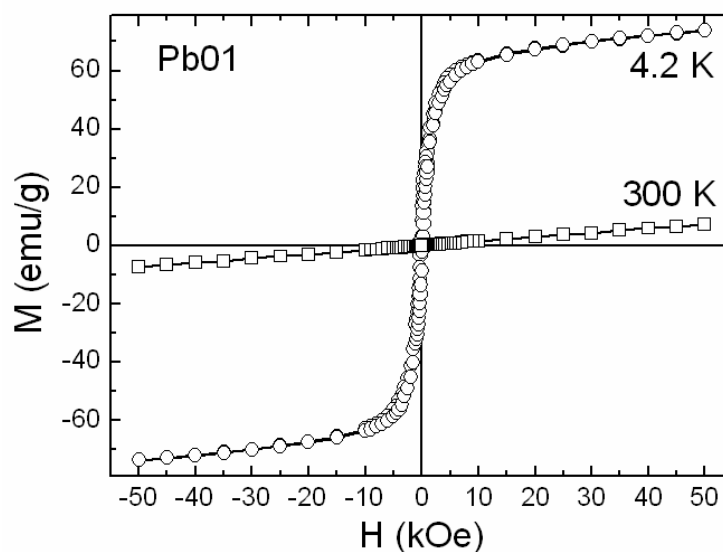


Figura 4.11 – Ciclos de histerese função do campo aplicado para as temperaturas de 4.2 K e 300 K para a amostra $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$.

A curva de histerese para a amostra Pb01 em 300 K (figura 4.11) apresenta um comportamento paramagnético típico. Já para a temperatura de 4,2 K o ciclo de histerese não apresenta uma tendência a saturação mesmo para o campo de 50 kOe, não indicando um comportamento ferromagnético padrão evidenciando uma forte presença de interações antiferromagnéticas.

A magnetização da amostra Pb06 (figura 4.12) mostra também características de congelamento de spin, pois a magnetização aumenta com a temperatura na curva ZFC para campo de 50 Oe até formar um máximo próximo a 200 K. Já a curva FC apresenta um patamar abaixo da transição paramagnética tendo uma leve queda para temperaturas baixas. Para o campo de 1000 Oe continuamos tendo diferenças significativas entre as curvas ZFC e FC, que apresentam um patamar com uma queda acentuada para temperaturas baixas. Essas diferenças para as curvas ZFC e FC ainda persistem mesmo para o campo de 50 kOe, onde a curva FC aumenta com a diminuição da temperatura não mostrando uma tendência à saturação, com a

magnetização chegando a um valor de 18 emu/g, o menor de todas as amostras estudadas.

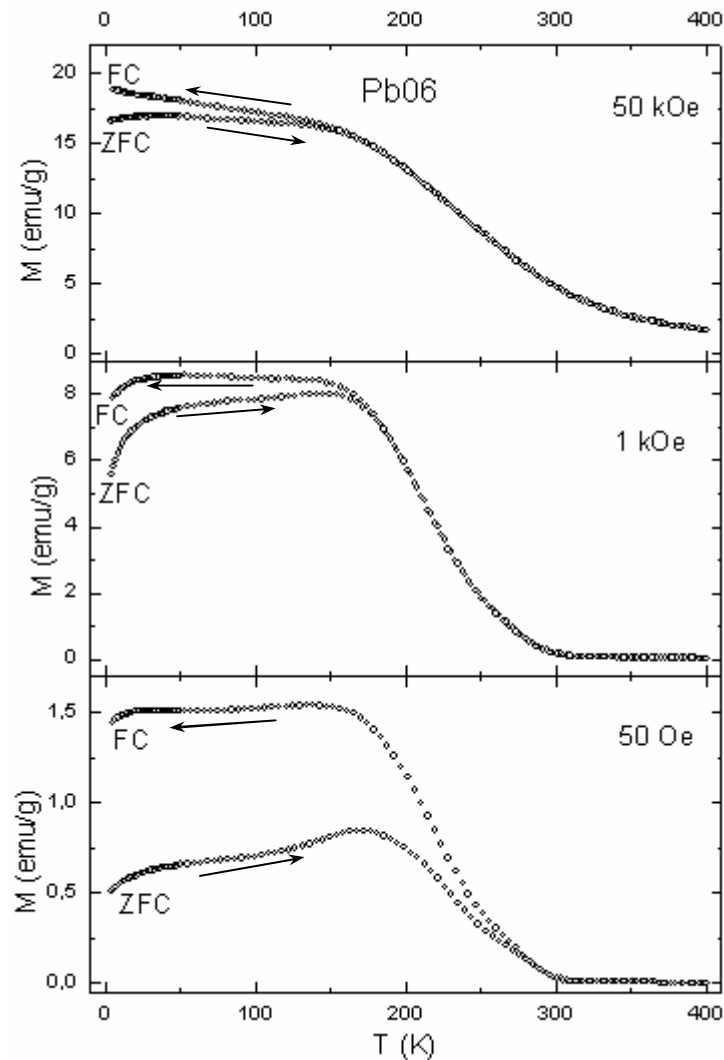


Figura 4.12 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe, 1000 Oe e 50 kOe. As curvas foram realizadas nas condições ZFC e FC.

A curva de histerese a 300 K (figura 4.13), para a amostra Pb06, mostra claramente um comportamento do tipo paramagnético. Já a curva a 4.2 mostra que, mesmo para campos elevados, não há uma tendência à saturação da magnetização.

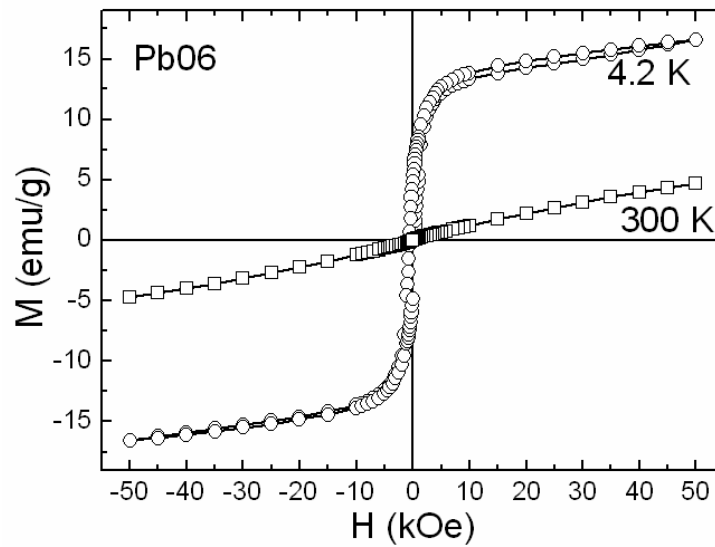


Figura 4.13 – Ciclos de histerese função do campo aplicado para as temperaturas de 4.2 K e 300 K para a amostra $\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$.

Na tabela 4.1 é apresentado um resumo dos dados magnéticos das amostras estudadas: a temperatura de transição paramagnética e a magnetização em 4.2 K. A temperatura de transição foi estimada fazendo um ajuste linear na região paramagnética segundo a lei de Curie-Weiss $\chi = C/(T - T_c)$ [75]. Um exemplo deste ajuste é mostrado na figura 4.14 para a amostra Sr 04 onde a temperatura de transição é definida como a projeção da reta sobre o eixo $1/\chi = 0$.

Tabela 4.1 – Propriedades magnéticas das amostras estudadas.

Amostra	Ba04	Pb04	PbSr	Sr04	Pb01	Pb06
T_c (K)	284	309	309	330	164	256
$M_{4.2}$ (emu/g)	76	77	37	93	75	18

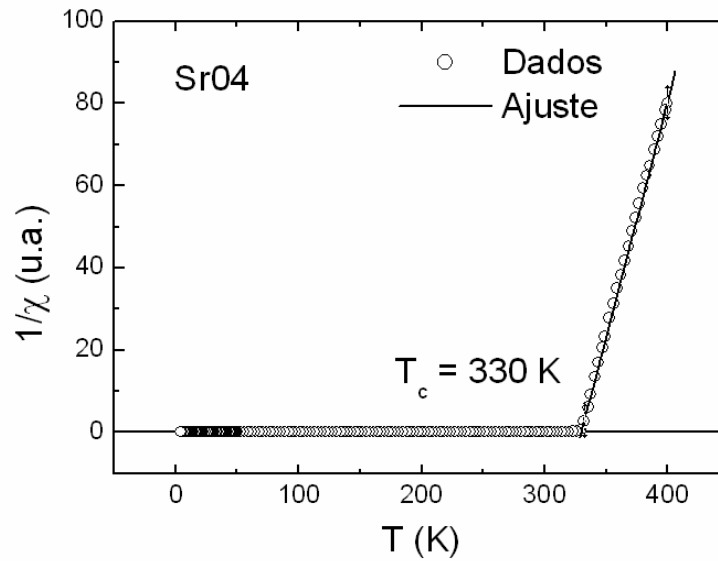


Figura 4.14 – Determinação da temperatura de transição para o estado paramagnético pela lei de Curie-Weiss para o inverso da susceptibilidade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ com campo aplicado de 50 Oe.

4.3. TRANSPORTE ELETRÔNICO

A seguir apresentamos as medidas de transporte eletrônico (resistividade elétrica e magneto-resistência) para as diversas amostras estudadas. Cada amostra será apresentada separadamente e após será feita uma comparação entre elas.

Na figura 4.15 temos as curvas de resistividade elétrica da amostra Ba04 em campo nulo e com campo aplicado de 7 T, bem como a magneto-resistência $MR\%$ (calculada conforme a equação 4.1) para temperaturas entre 4,2 K e 300 K. Em campo nulo, a resistividade apresenta inicialmente um decréscimo com o aumento da temperatura chegando a um mínimo em $T_{\text{MIN}} = 27$ K. A partir daí, a resistividade aumenta com o aumento da temperatura configurando uma condução do tipo metálica até um pico largo na temperatura de $T_p = 230$ K. A seguir a resistividade decai com o

aumento da temperatura até o final da curva apresentando um comportamento do tipo semicondutor. É importante destacar que a temperatura do pico é inferior à temperatura da transição paramagnética ($T_c = 248$ K). Quando é aplicado um campo de 7 T à amostra, a curva de resistividade apresenta um comportamento semelhante à curva com campo nulo, mas a temperatura do pico aumenta para 242 K e a temperatura do mínimo se altera ligeiramente para 28 K. A magneto-resistência em função da temperatura foi calculada pela diferença entre as duas curvas ($H = 0$ e $H = 7T$) com a seguinte expressão:

$$MR\% = \frac{\rho(7T) - \rho(0)}{\rho(0)} \times 100 \quad (4.1)$$

Para a amostra Ba04 (lado direito da figura 4.15) a magneto-resistência (MR%) é de -53% e seu módulo aumenta ligeiramente até 27 K, passando por uma leve queda e depois aumentando até 57 % em $T = 200$ K, que é abaixo da temperatura do pico da resistividade com $H = 0$. Acima de 200 K a magneto-resistência tem uma queda acentuada até 300 K mas conserva um valor elevado de 36 % em temperatura ambiente.

A magneto-resistência em função do campo magnético para a amostra Ba04 é mostrada na figura 4.16(a) para diversas temperaturas. Nestas curvas podemos ver que mesmo para campos elevados de 7 T, a magneto-resistência não apresenta qualquer sinal de saturação em qualquer das temperaturas estudadas. Isso pode ser associado à granularidade da amostra, uma vez que estamos trabalhando com amostras cerâmicas [76]. Na figura 4.16(b) destacamos a parte central das curvas nas temperaturas menores, onde vemos que a evolução da magneto-resistência se dá em duas etapas. Ela varia rapidamente com o campo até aproximadamente 1 kOe, e depois aumenta quase linearmente não chegando à saturação. Do mesmo modo que acontece com a

magnetização em função do campo (figura 4.4), a magneto-resistência também não apresenta coercividade.

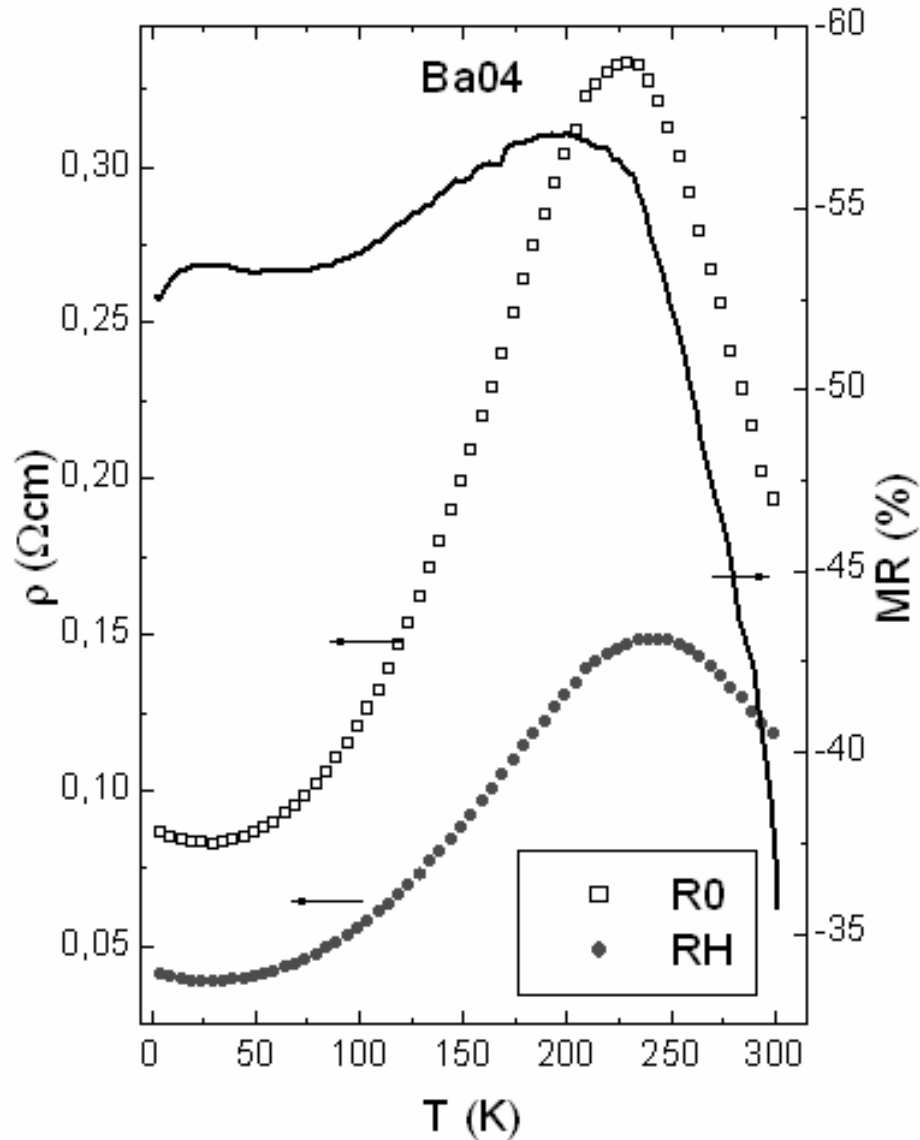


Figura 4.15 - Esquerda: Variação da resistência elétrica com a temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ em campo nulo (\square) e com campo magnético aplicado de 7 T (\bullet). Direita: Magneto-resistência (linha).

Quando a temperatura é pequena (menor do que 150 K) temos uma contribuição importante vinda do espalhamento eletrônico na superfície dos grãos [73]. Este espalhamento é importante em amostras cerâmicas e está diretamente ligado à

granularidade da amostra. Conforme a temperatura aumenta, esta contribuição se torna menos importante até desaparecer. Em altas temperaturas temos apenas a contribuição vinda do interior dos grãos [73].

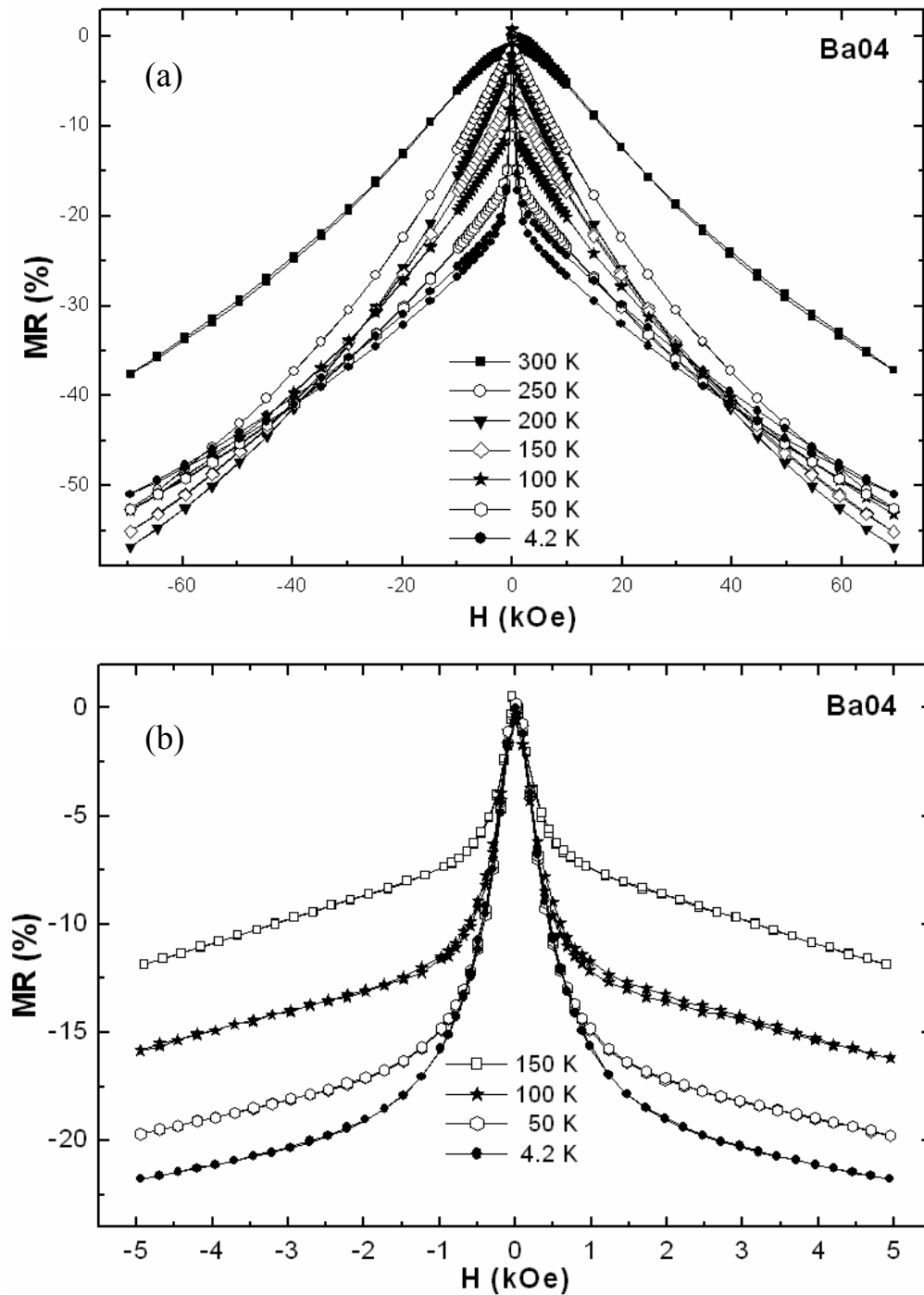


Figura 4.16 – (a) Curvas de magneto-resistência da amostra $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ com campo magnético de até 70 kOe em diversas temperaturas. (b) Destaque da magneto-resistência em algumas temperaturas na região de campo magnético baixo.

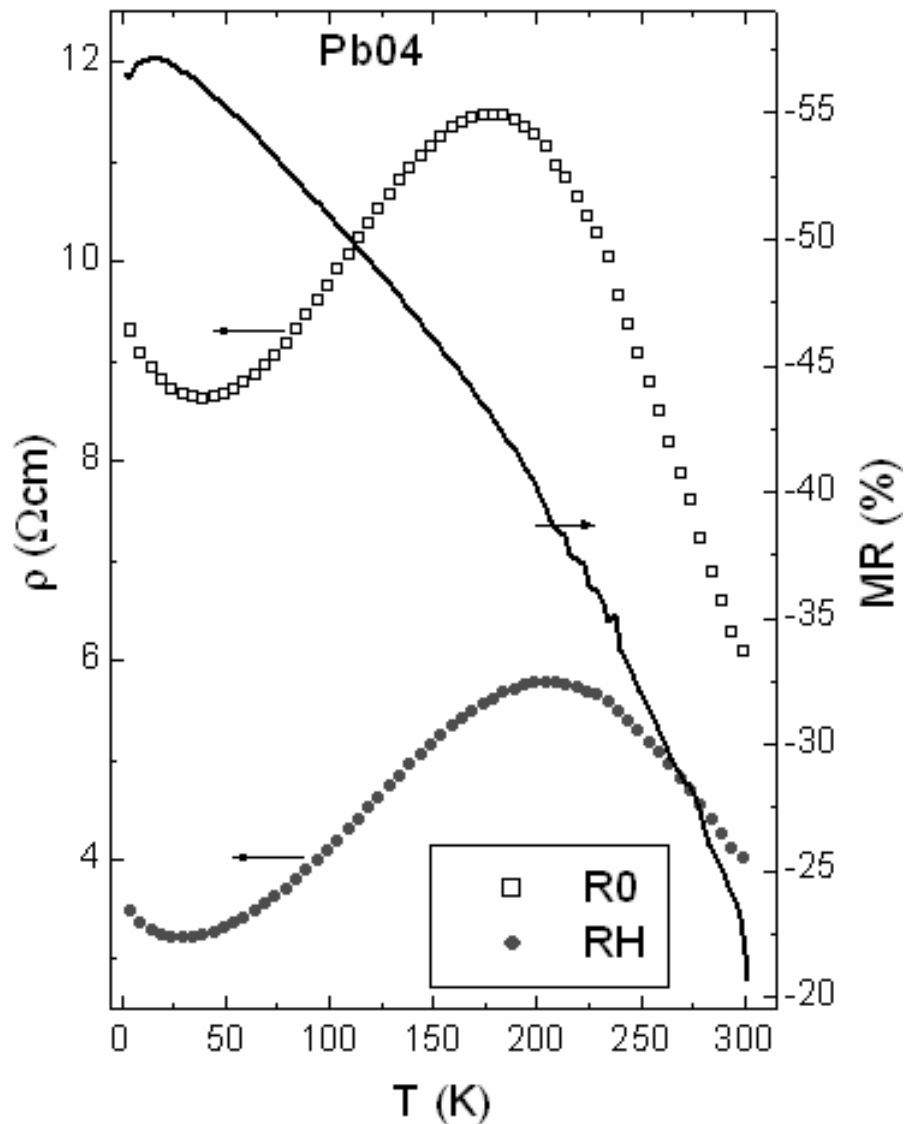


Figura 4.17 - Esquerda: Variação da resistência elétrica com a temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ em campo nulo (\square) e com campo magnético aplicado de 7 T (\bullet). Direita: Magnetoresistência (linha).

As características da curva da resistividade elétrica para a amostra Pb04 (figura 4.17) são semelhantes às apresentadas anteriormente para a amostra Ba04. Temos um mínimo na região de baixa temperatura cuja temperatura varia de 39 K em campo nulo para 29 K quando um campo de 7 T é aplicado. Já a temperatura do máximo da resistividade varia de 178 K na curva sem campo aplicado para 205 K com campo de 7T, mostrando um aumento da região com condução metálica.

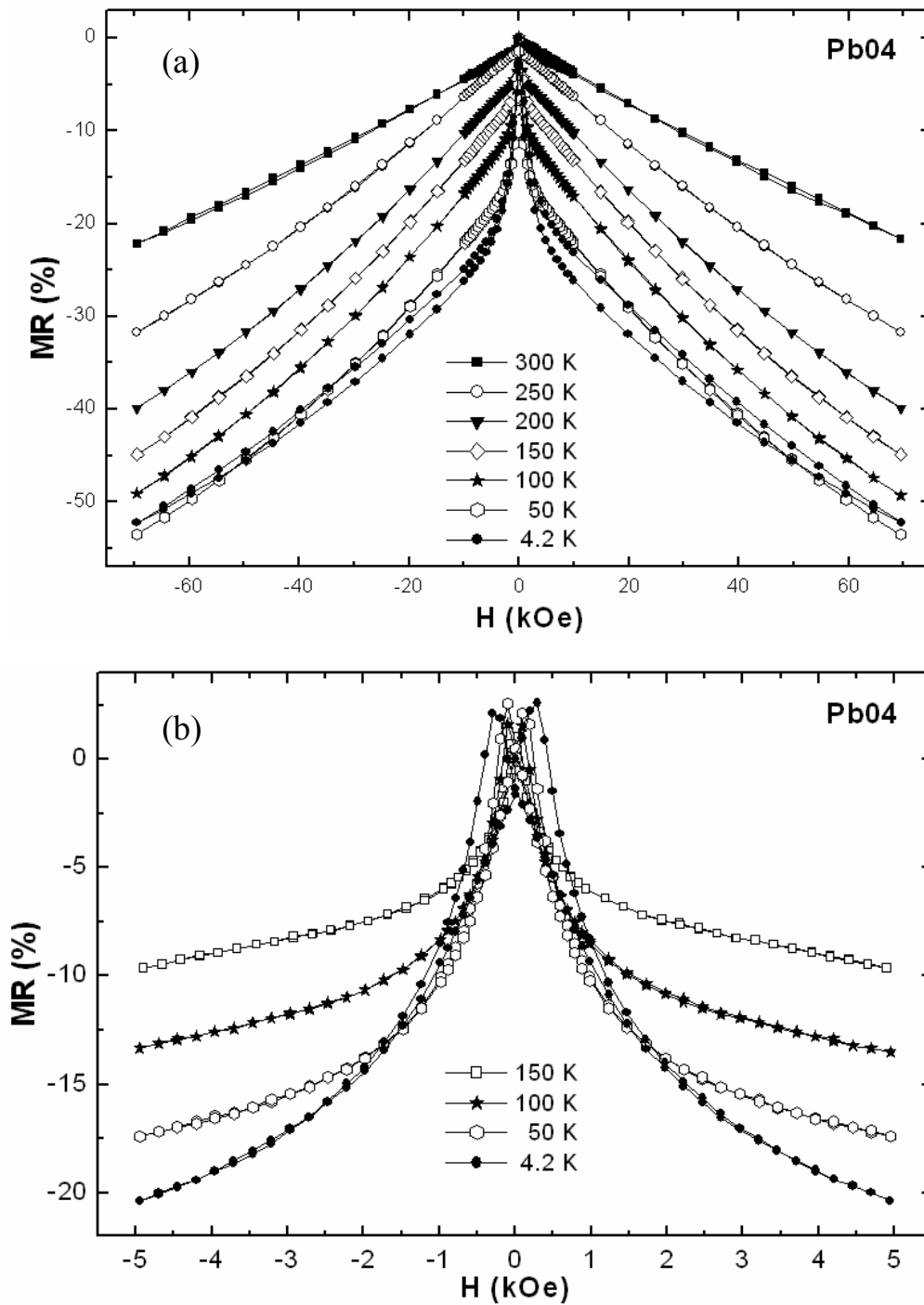


Figura 4.18 – (a) Curvas de magneto-resistência da amostra $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ com campo magnético de até 70 kOe em diversas temperaturas. (b) Destaque da magneto-resistência em algumas temperaturas na região de campo magnético baixo.

A magneto-resistência para a amostra Pb04 difere significativamente da amostra Ba04. Após ter um leve aumento em função da temperatura (figura 4.17), a

magneto-resistência ($-MR\%$) diminui monotonicamente de 57% a 15 K para 21% em temperatura ambiente.

As curvas de magneto-resistência em função do campo magnético são apresentadas na figura 4.18 para a amostra Pb04 em temperaturas entre 4.2 K e 300 K. Suas características são semelhantes às da amostra Ba04, inclusive com a variação em função do campo ocorrendo em dois passos, um mais acentuado na região de baixo campo até aproximadamente 1 kOe, e outro mais lento para campos menores, conforme destacado na figura 4.18(b).

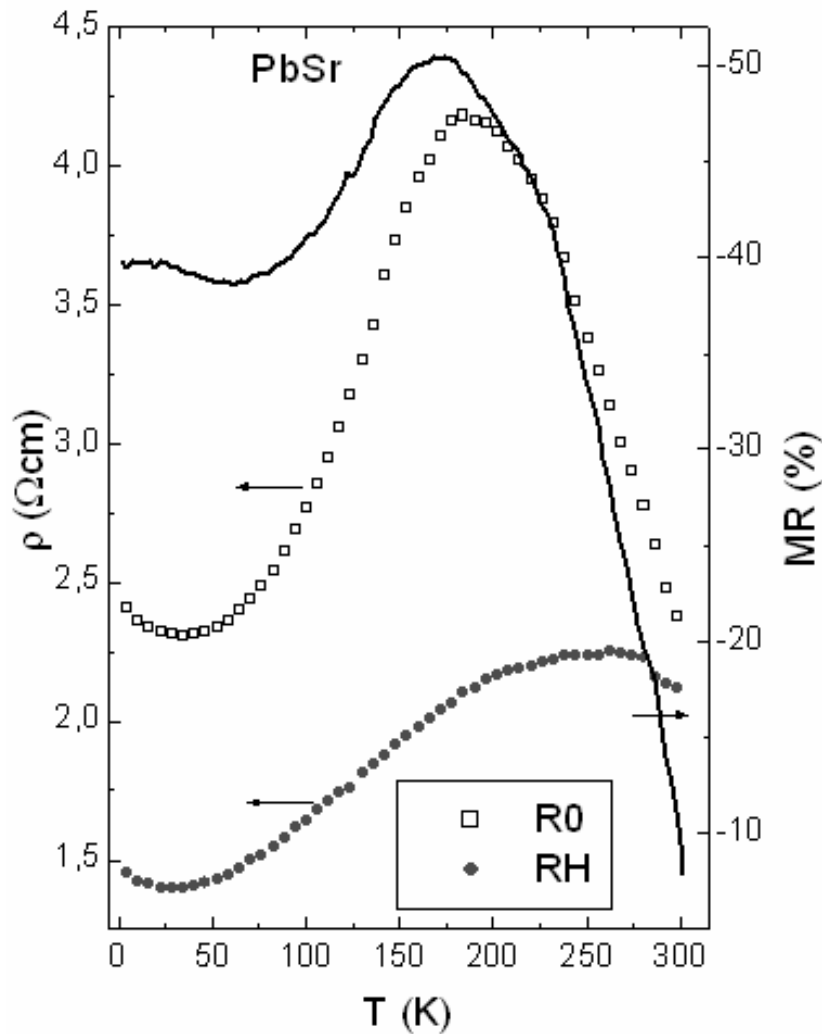


Figura 4.19 - Esquerda: Variação da resistência elétrica com a temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ em campo nulo (\square) e com campo magnético aplicado de 7 T (\bullet). Direita: Magneto-resistência (linha).

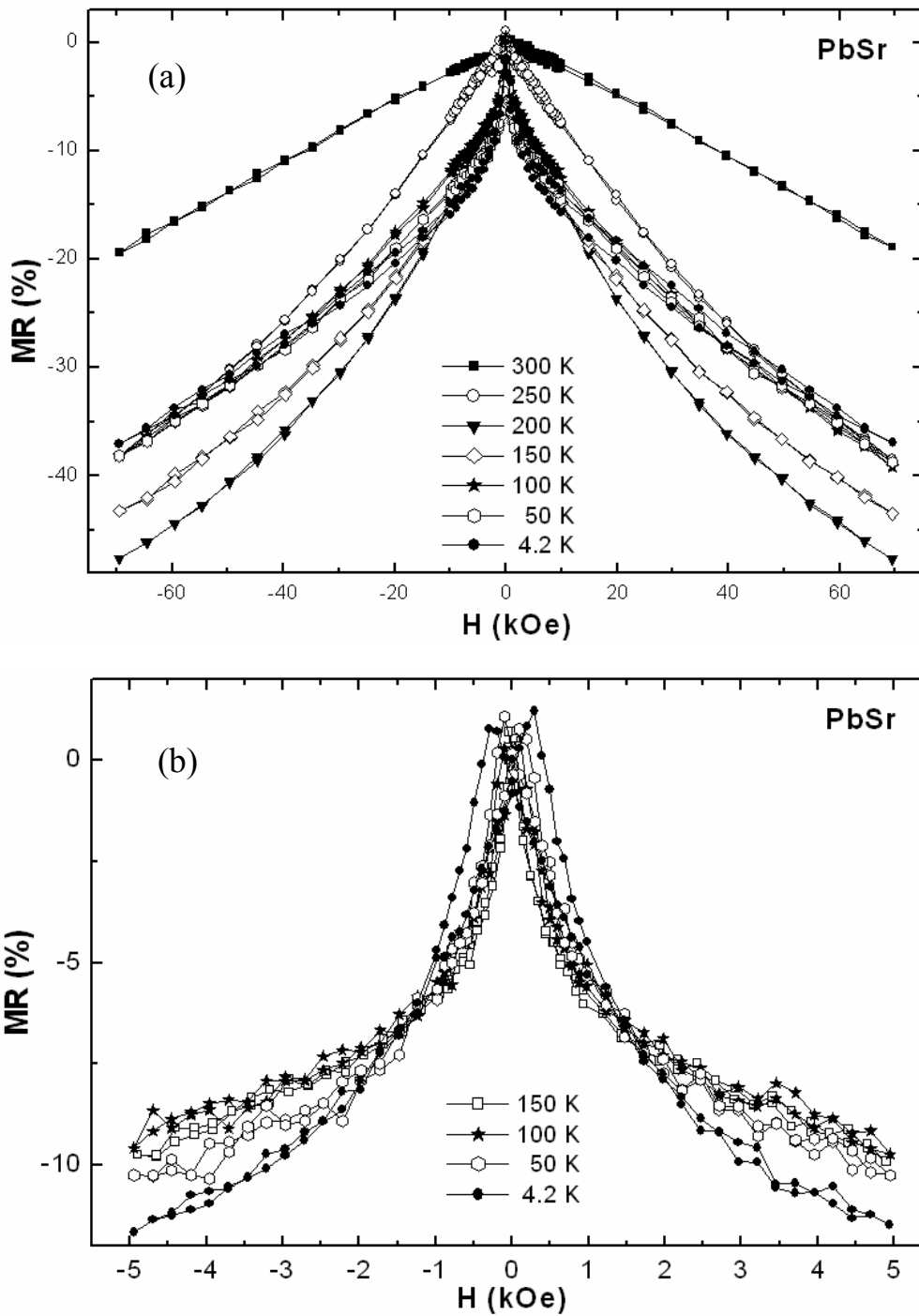


Figura 4.20 – (a) Curvas de magneto-resistência da amostra $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ com campo magnético de até 70 kOe em diversas temperaturas. (b) Destaque da magneto-resistência em algumas temperaturas na região de campo magnético baixo.

Na figura 4.19 vemos a evolução da resistividade elétrica com a temperatura para a amostra PbSr que é semelhante a apresentada pelas outras amostras, com um mínimo e um pico. A temperatura do mínimo evolui de 35 K em campo nulo para 28 K

em campo de 7 T. Já a temperatura do máximo tem uma grande variação de 186 K sem campo aplicado para 260 K, quando submetida a um campo magnético de 7 T. A magneto-resistência em função da temperatura calculada pela expressão (4.1) para a amostra PbSr é semelhante à curva da amostra Ba04, porém as variações são mais acentuadas. Partindo de um valor de 40 % (-MR%) a magneto-resistência oscila levemente e depois sobe até 50% em $T = 170$ K para depois cair abruptamente até 8% a 300K. As oscilações da magneto-resistência com a temperatura para esta amostra podem ser verificadas também na figura 4.20(a) pela alteração na inclinação da magneto-resistência para as diferentes temperaturas.

Conforme pode ser visto na figura 4.21, a temperatura do mínimo da resistividade para a amostra Sr04 é de 28 K em campo nulo e 23 K com campo aplicado de 7T. Nesta série onde o íon dopante foi alterado mantendo o percentual de lantânio, a amostra Sr04 é a que apresenta a maior temperatura do pico da resistividade em campo nulo ($T_p = 267$ K). Contudo, com campo de 7T aplicado a temperatura do pico tem uma pequena variação para 286 K. A evolução da magneto-resistência com a temperatura (lado direito da figura 4.21) para esta amostra é semelhante ao apresentado pela amostra Pb04 mas sua variação não é tão grande quanto a anterior. O valor da magneto-resistência (-MR%) parte de 46% em 4.2 K e decresce monotonicamente com o aumento da temperatura até atingir 25% a 300 K. Na figura 4.22(a) temos a magneto-resistência em função do campo magnético para a amostra Sr04 em diversas temperaturas. De forma semelhante ao que ocorre para a amostra Ba04 vemos que, mesmo para campos elevados de 7 T, a magneto-resistência não atinge a saturação em qualquer das temperaturas estudadas, característica da granularidade da amostra, uma vez que estamos trabalhando com amostras cerâmicas [77]. Na figura 22(b) vemos que a magneto-resistência varia rapidamente com o campo aplicado até aproximadamente 1

kOe, e depois aumenta quase linearmente não chegando à saturação. A magneto-resistência também não apresenta coercividade, de forma semelhante ao que ocorre com a magnetização em função do campo (figura 4.9).

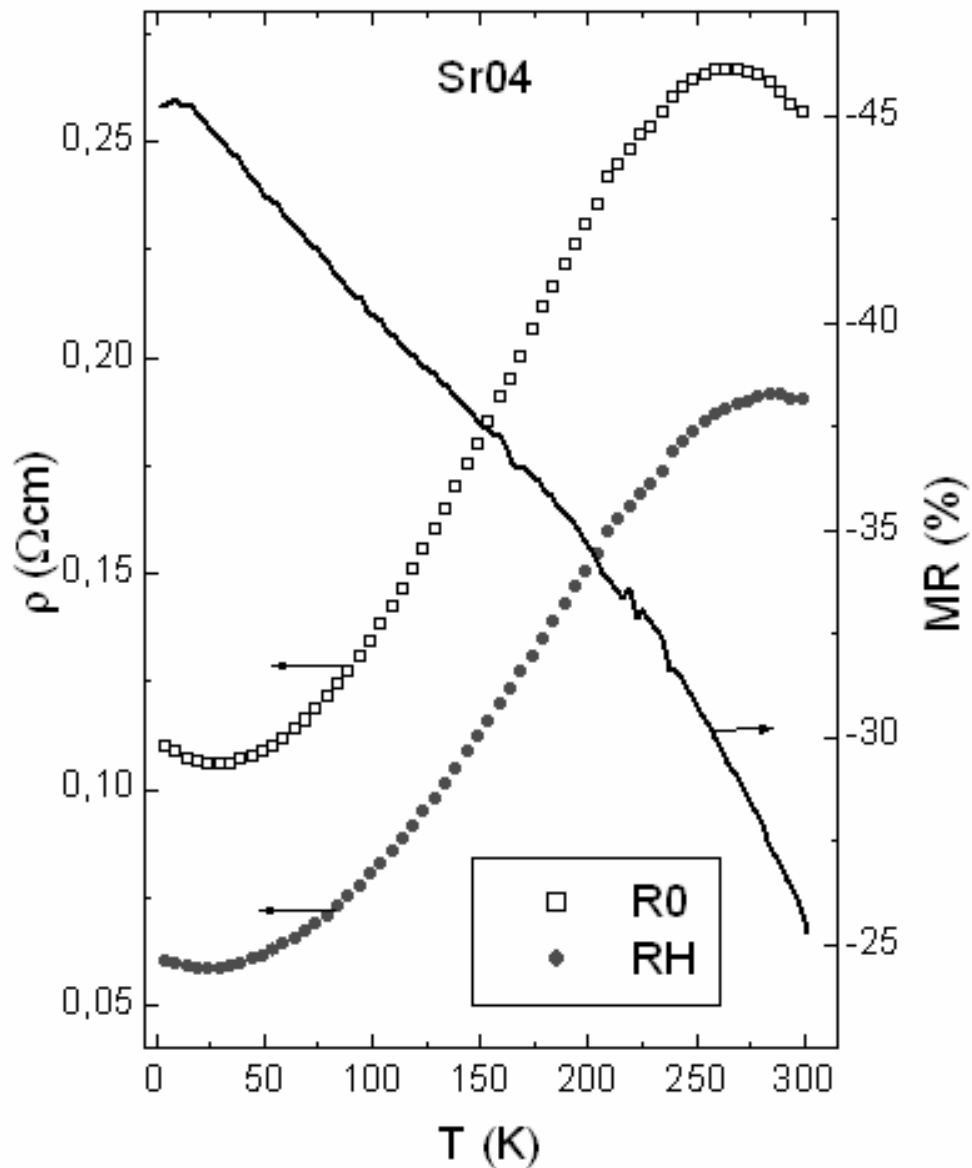


Figura 4.21 - Esquerda: Variação da resistência elétrica com a temperatura para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ em campo nulo (\square) e com campo magnético aplicado de 7 T (\bullet). Direita: Magneto-resistência (linha).

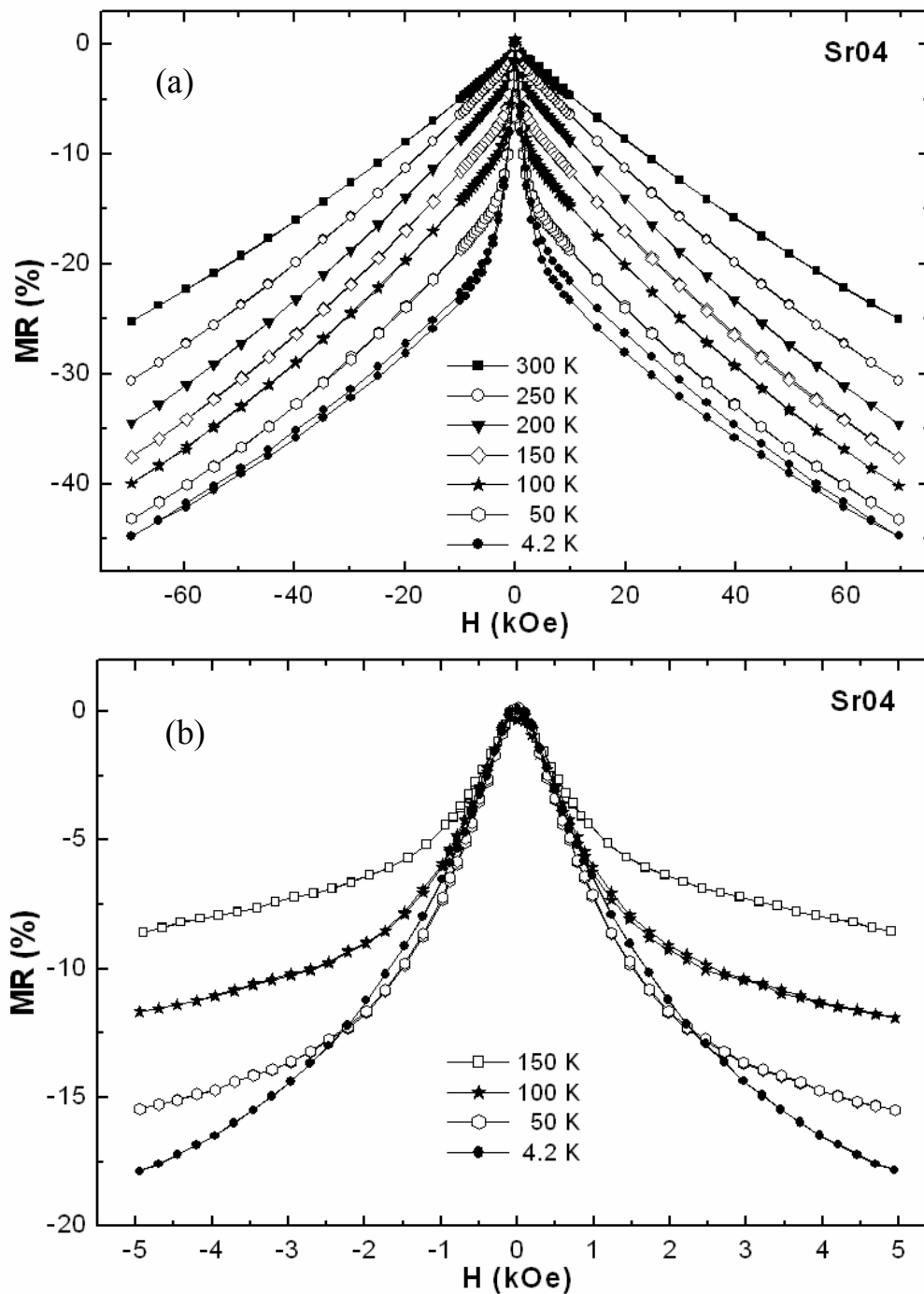


Figura 4.22 – (a) Curvas de magneto-resistência da amostra $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ com campo magnético de até 70 kOe em diversas temperaturas. (b) Destaque da magneto-resistência em algumas temperaturas na região de campo magnético baixo.

Na figura 4.23 estão apresentadas as curvas da resistividade em campo nulo para as três amostras da série do chumbo. Vemos que para as amostras Pb06 e Pb01 não aparece uma região com comportamento metálico, pois a resistividade decai com o

aumento da temperatura, além de apresentarem valores muito mais elevados da resistividade em relação à amostra Pb04.

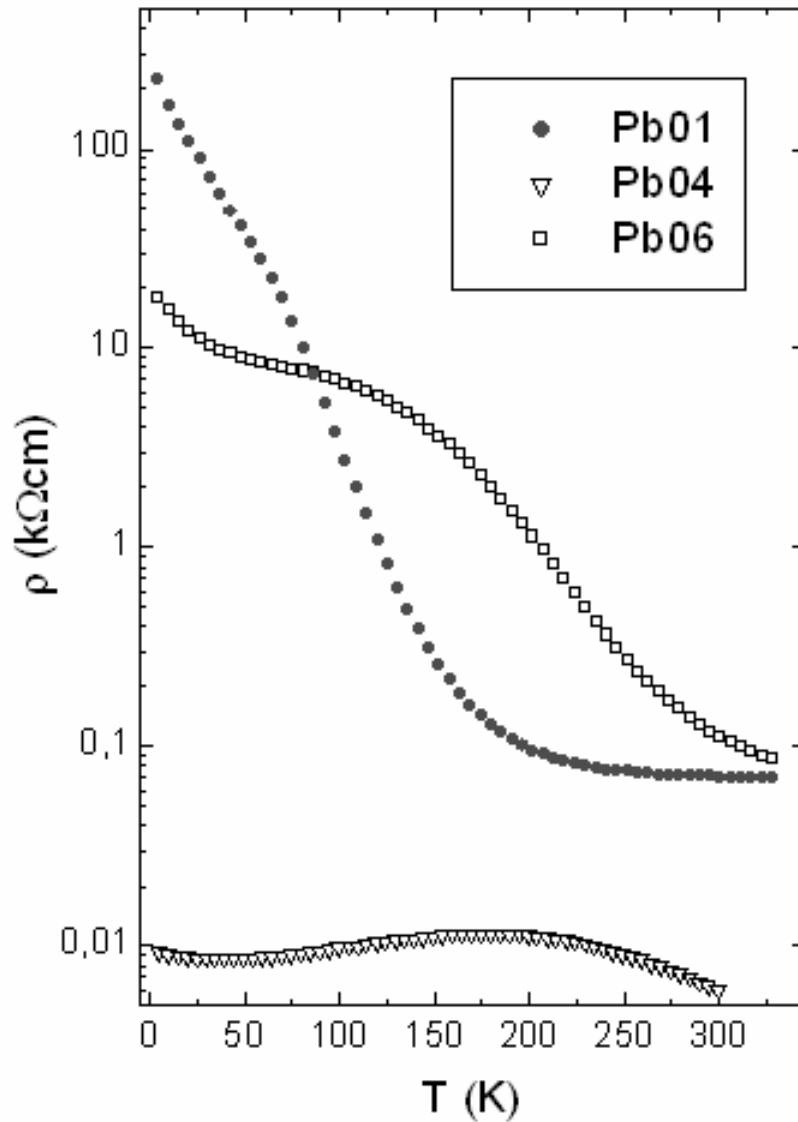


Figura 4.23 – Resistividade Elétrica para as amostras da série do chumbo. (●) $\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$, (▽) $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ e (□) $\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$.

Na tabela 4.2 apresentamos um resumo dos valores da resistividade elétrica das amostras Ba04, Pb04, PbSr e Ba04. T_{\min} é a temperatura do mínimo na resistividade, T_{Max} é a temperatura do máximo que está associada à transição metal isolante, T_c e $\rho_{300\text{K}}$ é o valor absoluto da resistividade na temperatura de 300K. O

tamanho médio dos cristalitos foi estimado a partir dos dados de raios-X pela fórmula de Debye-Scherrer, $\langle D \rangle = 0,89\lambda/\beta \cos(2\theta/2)$, onde λ é o comprimento de onda do raio-X incidente, β a largura do pico a meia altura e θ o ângulo do raio-X espalhado. Podemos ver que há uma correlação direta entre o tamanho dos cristalitos, o valor absoluto da resistividade e a temperatura do mínimo. Quanto menor o tamanho dos cristalitos maior é o valor absoluto da resistividade e maior é a temperatura do mínimo.

Tabela 4.2 – Resumo de algumas propriedades da resistividade elétrica das amostras além da temperatura de transição magnética T_c e uma estimativa do tamanho dos cristalitos $\langle D \rangle$.

Amostra	T_c (K)	$\langle D \rangle$ (nm)	Resistividade (H = 0)			Resistividade (H = 7T)	
			T_{min} (K)	T_{Max} (K)	ρ_{300K} (Ωcm)	T_{min} (K)	T_{Max} (K)
Ba04	284	67	27	230	0.193	28	242
Pb04	330	56	39	178	6.09	29	205
PbSr	309	58	35	186	2.36	28	260
Sr04	309	67	28	267	0.257	23	286

4.4. ANÁLISE

Nesta seção faremos uma discussão dos resultados da resistividade elétrica levando em conta os modelos apresentados no capítulo 2. Esta discussão será dividida em três regiões de temperatura. A primeira será para temperaturas por volta e abaixo do mínimo, a segunda na região metálica (entre o mínimo e o máximo da resistividade) e a terceira para temperaturas acima do pico.

4.4.1 Região de Baixas Temperaturas

O mínimo que aparece na resistividade elétrica pode ser explicado pela existência de dois mecanismos de espalhamento eletrônico competitivos: um mecanismo preponderante a baixas temperaturas que faz com que a resistividade elétrica decresça com o acréscimo da temperatura e outro que domina a médias e altas temperaturas que faz com que a resistividade aumente monotonicamente com a temperatura. Assim, a temperatura do mínimo não teria um significado físico direto, mas seria o resultado da competição entre estes dois mecanismos.

Para a região abaixo do mínimo, ajustaremos os dados a três modelos já apresentados no Capítulo 2. São eles o modelo de correções quânticas, o modelo tipo Kondo e o modelo de tunelamento intergrãos. Para comparar o desempenho do ajuste desses modelos aos dados da resistividade usaremos o critério do intervalo de temperaturas ao qual o modelo pôde ser ajustado e o coeficiente de determinação R^2 , definido pela equação:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\rho_{i,med} - \rho_{i,calc})^2}{\sum_{i=1}^n (\rho_{i,med} - \bar{\rho})^2} \quad (4.2)$$

com

$$\bar{\rho} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \rho_{i,med} \right) \quad (4.3)$$

onde “med” se refere ao valor medido e “calc” ao valor calculado usando o modelo.

Na figura 4.24 apresentamos o ajuste ao modelo de correções quânticas à condutividade para a amostra Ba04 usando a equação à seguir:

$$\rho = \rho_o - \rho_{1/2}\sqrt{T} \quad (4.4)$$

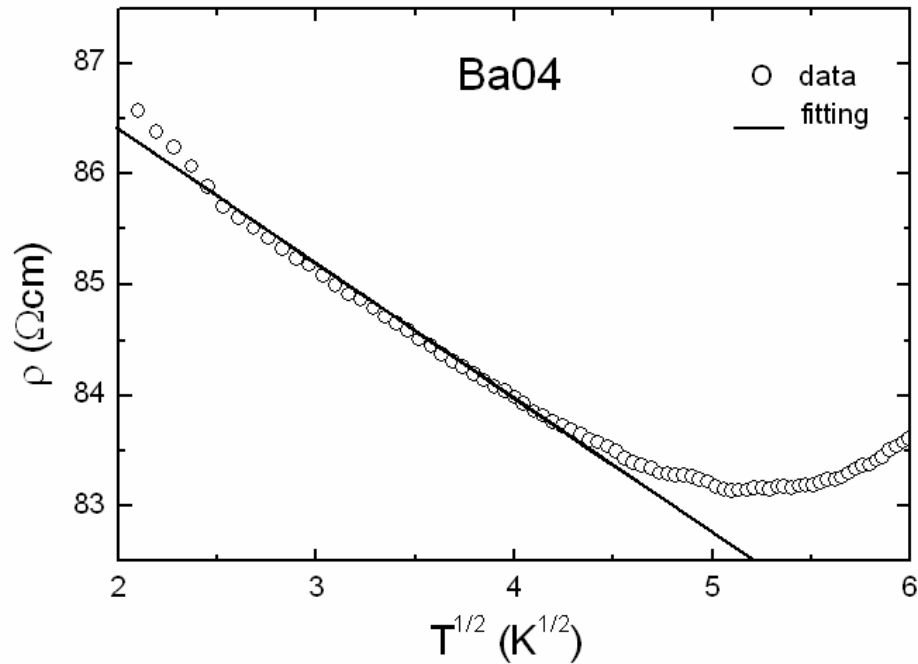


Figura 4.24 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo de correções quânticas à condutividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste.

Os valores dos coeficientes dos ajustes dos dados (ρ_o , $\rho_{1/2}$ e R^2) são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo de correções quânticas para as amostras Ba04, Pb04, PbSr e Sr04 segundo a equação (4.4).

Amostra	ρ_o	$\rho_{1/2}$	Intervalo (K)	R^2
Ba04	0,0888	0,00122	4.4–20	0,9906
Pb04	9,71	0,207	4.4–20	0,9962
PbSr	2,47	0,0339	4.4–20	0,9876
Sr04	0,114	0,00164	4.4–20	0,9938

Este modelo só foi ajustado até a temperatura de 20 K ($T^{1/2} = 4.47 \text{ K}^{1/2}$), pois para temperaturas mais altas as divergências entre o modelo e os dados ficam maiores conforme pode ser visto na figura 4.24.

Para testar as contribuições do modelo tipo Kondo à resistividade elétrica, que prevê um comportamento logarítmico na região abaixo da temperatura do mínimo, os dados foram ajustados à seguinte equação:

$$\rho = \rho_o - \rho_{\ln} \ln(T). \quad (4.5)$$

onde ρ_o e ρ_{\ln} são os parâmetros do ajuste.

Um exemplo do ajuste ao modelo tipo Kondo para a amostra Ba04 é apresentado na figura 4.25. Os dados do ajuste para as amostras Ba04, Pb04, PbSr e Sr04 são mostrados na tabela 4.4.

Na comparação deste ajuste com o ajuste para o modelo de localização fraca, como podemos ver através da figura 4.25, temos uma melhor concordância entre os valores medidos e os calculados pelo modelo tipo Kondo. Os coeficientes de determinação para estes ajustes são mais próximos da unidade do que para o modelo de correções quânticas como podem ser vistos nas tabelas. Além disso, podemos ver que o intervalo no qual o ajuste logarítmico foi realizado é maior (4.2 K – 25 K ou 35 K) do que para o modelo de correções quânticas (4 K – 20 K).

Tabela 4.4 – Coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo tipo Kondo para as amostras Ba04, Pb04, PbSr e Sr04 segundo a equação (4.5).

Amostra	ρ_o	ρ_{\ln}	Intervalo (K)	R^2
Ba04	0,0894	0,00196	4.4–25	0,9986
Pb04	9,82	0,340	4.4–35	0,9981
PbSr	2,48	0,0517	4.4–35	0,9908
Sr04	0,115	0,00264	4.2–25	0,9976

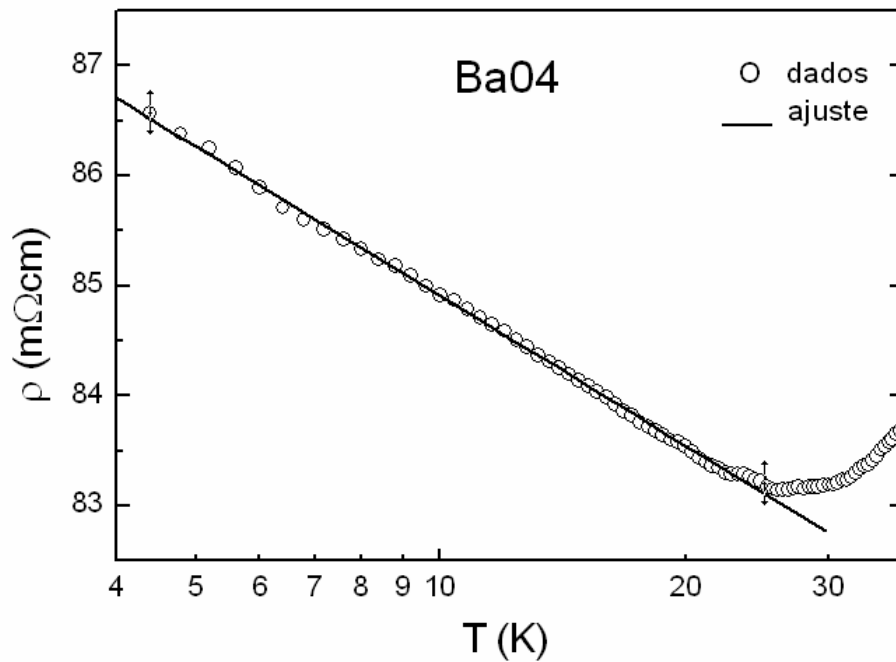


Figura 4.25 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo tipo Kondo para a amostra $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste.

Deste modo, com base nestes ajustes, podemos afirmar que entre estes dois modelos o modelo tipo Kondo parece o mais correto.

Estes dois modelos apresentados acima, são modelos que pressupõem que o espalhamento principal se dá no interior dos grãos (“bulk”). Uma vez que nossas amostras possuem um caráter granular, podemos esperar contribuições ao transporte eletrônico vindas do espalhamento nas superfícies.

Finalmente, nesta região de baixa temperatura, testamos o modelo de tunelamento intergrãos [39]. Para tanto utilizamos a seguinte equação:

$$\rho = \frac{\rho_o + \rho_{3/2}T^{3/2}}{1 + \varepsilon \left[\coth\left(\frac{T_J}{T}\right) - \frac{T}{T_J} \right]} \quad (4.6)$$

onde $\varepsilon = P^2$ (com P sendo a polarização de spin), ρ_0 é a resistividade residual, $\rho_{3/2}$ é o coeficiente do termo $T^{3/2}$, que representa o termo de espalhamento por ondas de spin, e T_J está relacionado à constante de acoplamento J entre os momentos magnéticos dos grãos. ($T_J = |J|/k_B$).

Na figura 4.26 temos um exemplo do modelo de tunelamento intergrão ajustado aos dados da resistividade para a amostra Ba04. Os coeficientes dos ajustes para este modelo são apresentados na tabela 4.5. Também estão apresentados na tabela os valores de P extraídos dos ajustes.

Tabela 4.5 – Coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo de tunelamento intergrão para as amostras Ba04, Pb04, PbSr e Sr04 segundo a equação (4.6).

Amostra	ρ_0 (Ωcm)	$\rho_{3/2}$ ($\Omega\text{cmK}^{-3/2}$)	ε	T_J (K)	Intervalo (K)	R^2	P
Ba04	0,0596	3,82 E-5	0,324	82,3	4.4 – 50	0,9974	0,569
Pb04	4,41	3,14 E-3	0,537	152	4.4 – 50	0,9995	0,733
PbSr	1,39	7,82 E-4	0,430	144	4.4 – 50	0,9955	0,656
Sr04	0,0693	5,03 E-5	0,385	103	4.4 – 50	0,9988	0,620

Analisando os valores do coeficiente de determinação, obtidos na tabela 4.5 e a figura 4.27 vemos que a equação 4.6 se ajusta muito bem aos dados. Além disso, vemos que este modelo pode ser aplicado até um valor mais elevado de temperatura (50 K), mostrando que os efeitos de tunelamento entre grãos, que ocorre devido à desordem, é importante para a compreensão da resistividade em baixas temperaturas. Medidas de outras grandezas, como o calor específico [78], têm mostrado também que a desordem joga um papel importante nessas amostras.

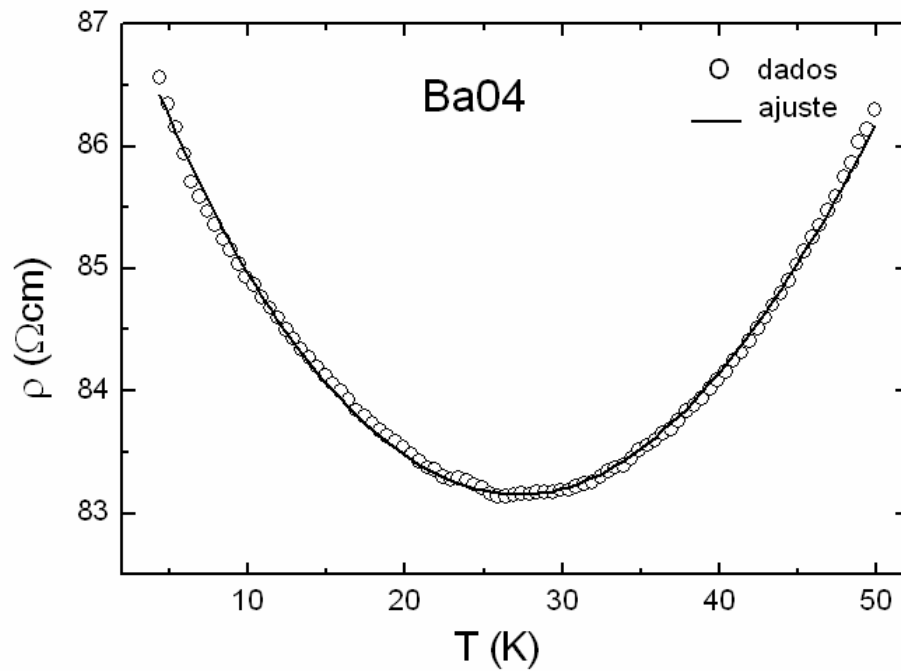


Figura 4.26 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica ao modelo de tunelamento intergrão para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.6.

4.4.2 Região Metálica

Esta região, definida por nós em temperaturas intermediárias, corresponde ao intervalo de temperaturas onde o comportamento metálico se manifesta (tipicamente 50 K – 150 K). Várias teorias procuram dar conta da resistividade “metálica”; todas elas predizem que a resistividade aumenta com alguma potência da temperatura (T^α). Em monocristais alguns autores ajustaram seus dados a um termo quadrático, associando esse termo à interação elétron-elétron, mas argumentaram que o valor do coeficiente era mais elevado do que o esperado [26]. Outra possibilidade para este expoente é o espalhamento por um mágnon com inversão de spin, que seria impossível em um sistema “half-metal”. Isso só poderia ocorrer se os magnons fossem ativados

termicamente, ou seja, o número de estados minoritários fica diferente de zero com o aumento da temperatura. Também seria possível, nesta região, um termo $T^{9/2}$ que é atribuído a um processo de espalhamento por dois magnons [28]. Outros ajustes foram feitos a um expoente 5/2 [31], que pode surgir supondo que a densidade de estados dos spins minoritários é finita no nível de Fermi, mas, devido aos efeitos de desordem, os elétrons ficam localizados (localização de Anderson). Isso leva a uma probabilidade de espalhamento por um mágnon com inversão de spin.

Para testar essas diversas contribuições à resistividade, realizamos o ajuste dos dados à equação:

$$\rho = \rho_o + \rho_\alpha T^\alpha \quad (4.7)$$

onde temos três parâmetros de ajuste (ρ_o , ρ_α e α). Um exemplo deste ajuste para a amostra Ba04 está mostrado na figura 4.27 e os valores obtidos com este procedimento está mostrado na amostra Ba04, Pb04, PbSr e Sr04.

Tabela 4.6 – Coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica à equação (4.7) para as amostras Ba04, Pb04, PbSr e Sr04.

Amostra	ρ_o (Ωcm)	ρ_α ($\Omega\text{cmK}^{-\alpha}$)	α	Intervalo (K)	R^2
Ba04	0,0773	3,93 E-7	2,53	60–160	0,9999
Pb04	8,28	7,59 E-5	2,15	60–110	0,9998
PbSr	2,22	3,79 E-6	2,62	60–120	0,9998
Sr04	0,0984	3,74 E-6	2,01	60–160	0,9998

Os valores R^2 obtidos para este ajuste são muito próximos da unidade, ou seja, a equação se ajusta muito bem aos dados como pode ser comprovado pela figura 4.27. Os valores obtidos para α (de 2.01 a 2.62) indicam uma contribuição pelo

espalhamento por um mágnon (com inversão de spin [51] ou na presença de estados localizados devido à desordem [31]). Isso evidencia novamente que a desordem tem um papel importante na interpretação da resistividade para estas amostras.

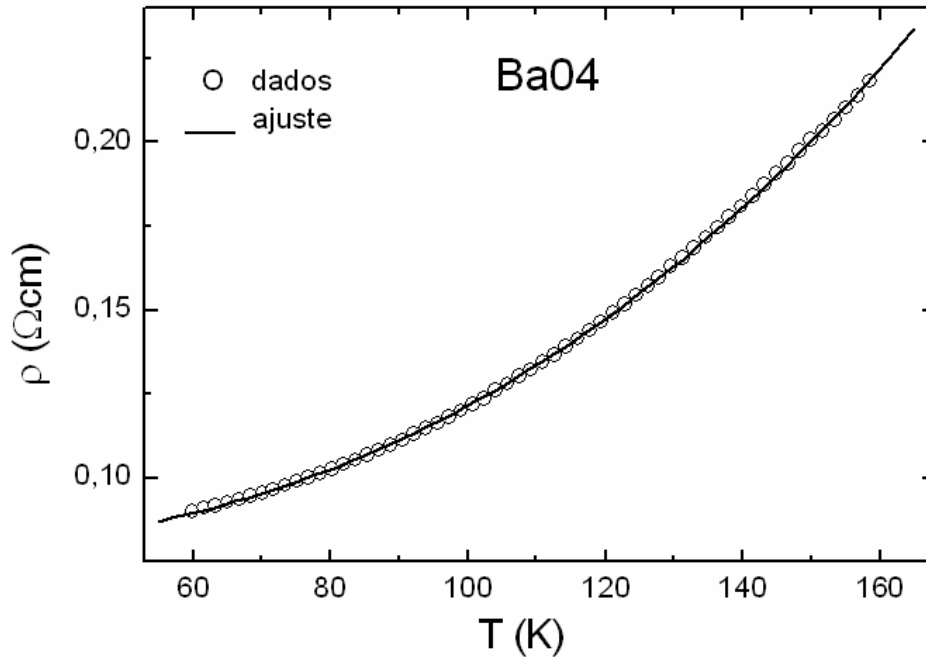


Figura 4.27 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região intermediária de temperaturas para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.7.

4.4.3 Região Semicondutora

Na região de temperaturas acima do pico da resistividade onde a resistividade decai com o acréscimo da temperatura, temos duas teorias principais que procuram explicar este comportamento, conforme apresentado no capítulo 2: a teoria de espalhamento por polarons pequenos [24] e a teoria de “variable range hopping” (VRH) [25]. Além das manganitas, a teoria VRH tem sido aplicada a vários sistemas

granulares, como é o caso de filmes de Fe-Al₂O₃ [79, 80]. Para testar este comportamento modificamos a equação (2.20) aplicando o logaritmo natural a ambos os lados da equação:

$$\ln \rho = a + \frac{b}{T^{1/4}} \quad (4.8)$$

Este ajuste foi realizado apenas para as temperaturas mais altas por nós atingidas. Exemplos deste ajuste estão apresentados nas figuras 4.28, 4.29 e 4.30 para as amostras Ba04, Pb04 e PbSr. Os valores para as amostras Ba04, Pb04, Pb01, Pb06 e PbSr estão listados na tabela 4.7 para o caso de campo nulo e campo de 7T. A amostra Sr04 não foi analisada nesta região devido à sua temperatura do pico ser muito elevada, não tendo um intervalo significativo de temperaturas para realizar o ajuste (figura 4.31).

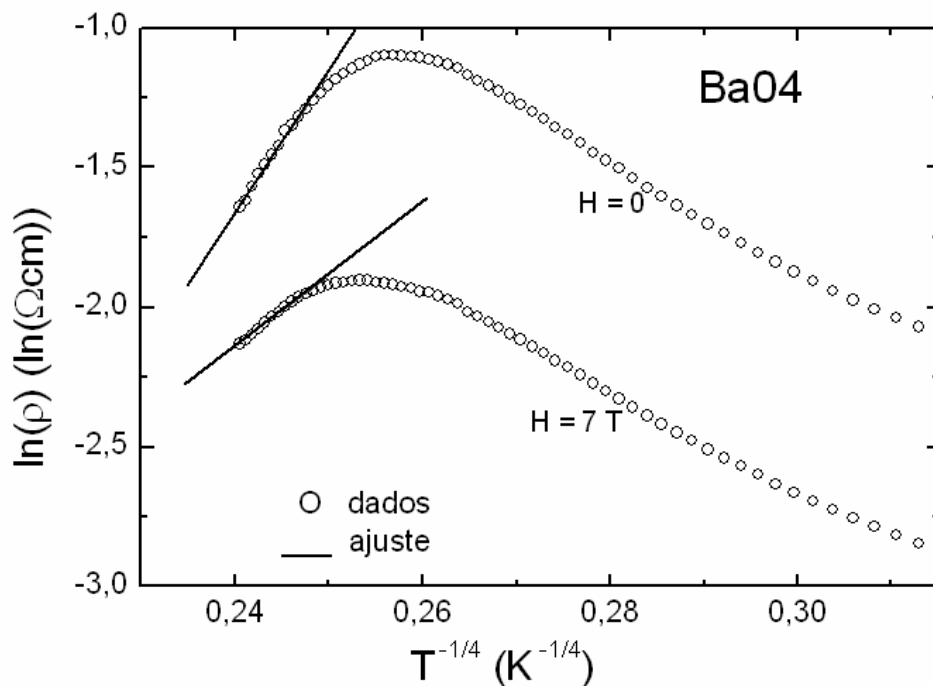


Figura 4.28 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra La_{0,6}Ba_{0,4}MnO₃ ao modelo VRH com campo nulo e com H = 7T. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.8.

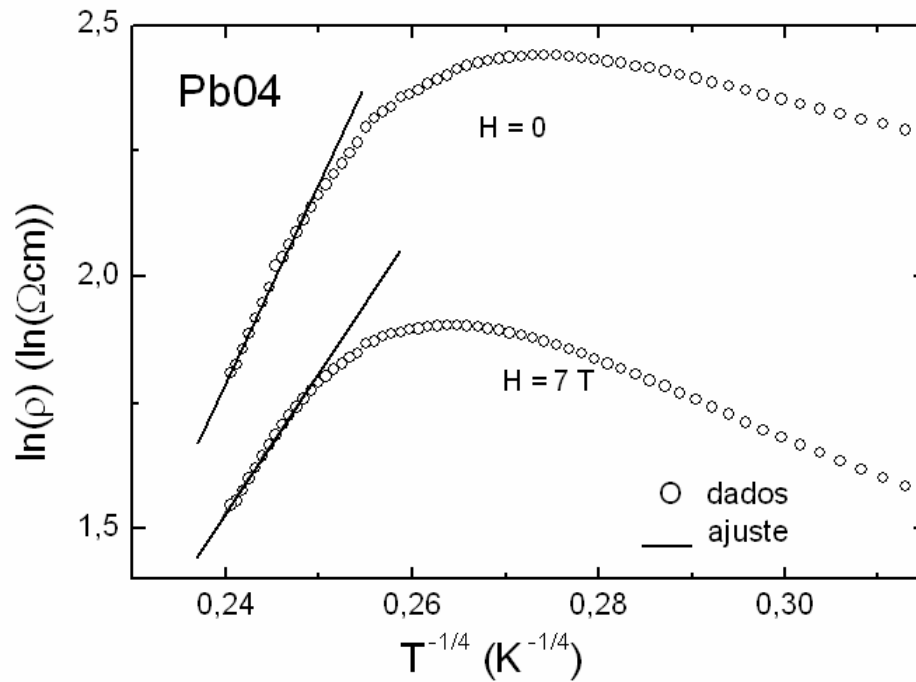


Figura 4.29 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ ao modelo VRH com campo nulo e com $H = 7 \text{ T}$. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.8.

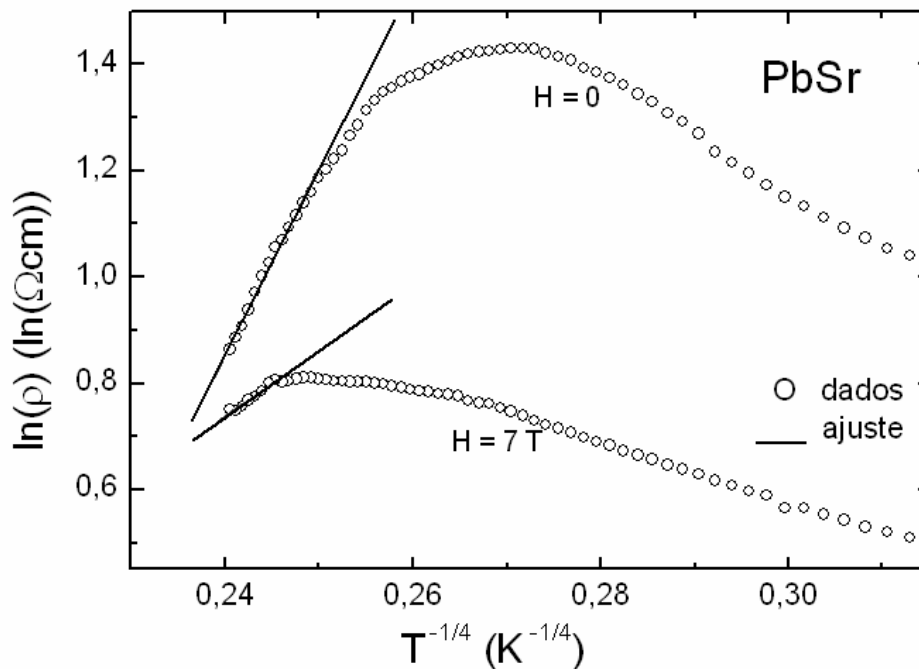


Figura 4.30 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ao modelo VRH com campo nulo e com $H = 7 \text{ T}$. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.8.

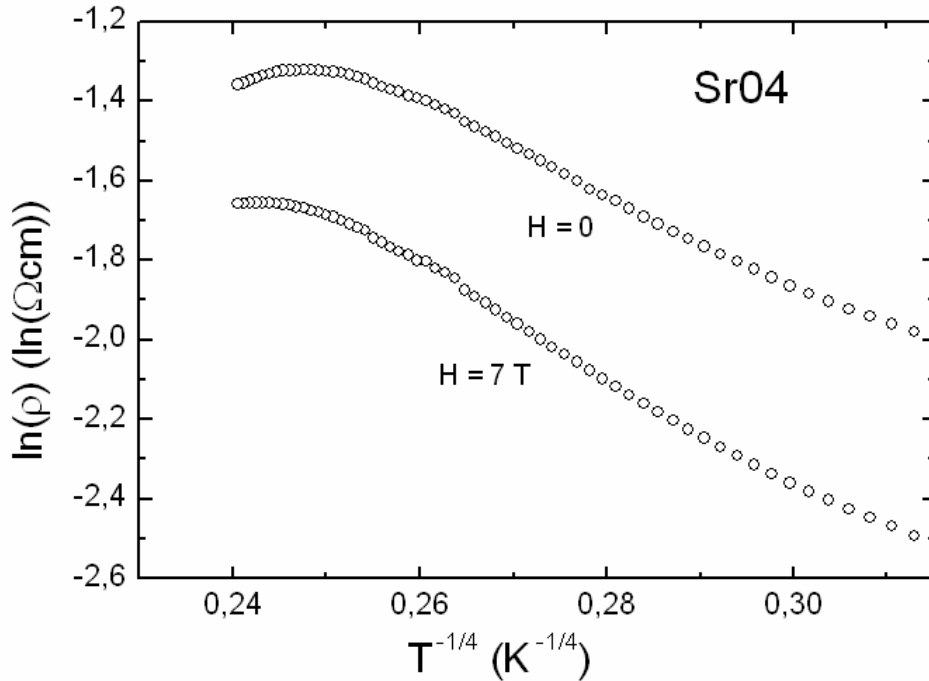


Figura 4.31 – Curvas da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ no formato a realizar o ajuste ao modelo VRH com campo nulo e com $H = 7 \text{ T}$. Como a região semicondutora é muito estreita o ajuste não foi realizado.

Pelo valor do coeficiente de determinação R^2 , vemos que, nesta região, os dados seguem o modelo VRH. Este resultado também já foi verificado por outros autores [70, 71, 81]. Um parâmetro importante que vem desta teoria é o coeficiente T_o que é inversamente proporcional à densidade de estados no nível de Fermi:

$$T_o = \frac{18,1}{k_B N(E_F) \xi^3} \quad (4.9)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e ξ é o comprimento de localização. Observando os dados da tabela 4.7, vemos que T_o diminui com a aplicação do campo. Desta forma o produto $N(E_F) \xi^3$ aumenta com a aplicação do campo. Assumindo que o comprimento de localização permaneça fixo nessa região, podemos dizer que a densidade de estados aumenta com a aplicação do campo, conforme relatado em medidas para outras manganitas [70, 71], ou

considerando que a densidade de estados não varie significativamente com a aplicação do campo, que o comprimento de localização também aumenta com a aplicação do campo. Tanto uma quanto a outra possibilidade (ou ambas em conjunto) estão diretamente relacionadas com o valor absoluto da resistividade que diminui com a aplicação do campo magnético.

Olhando agora para a série do chumbo vemos que o parâmetro T_0 para a amostra Pb04 é uma ordem de grandeza inferior ao valor para as amostras Pb01 e Pb06, que é semelhante ao que ocorre com o valor absoluto da resistividade em temperatura ambiente: 70 Ωcm para Pb01, 6 Ωcm para Pb04 e 113 Ωcm para Pb06.

Tabela 4.7 – Coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica à equação (4.8) para as amostras Ba04, Pb04, Pb01, Pb06 e PbSr com campo nulo e com campo aplicado de 7 T.

H = 0					
Amostra	a	b	Intervalo (K)	T_0 (K)	R^2
Ba04	-13,61	49,81	260 – 302	$6,15 \times 10^6$	0,991
Pb04	-7,86	40,21	260 – 302	$2,61 \times 10^6$	0,996
PbSr	-7,73	35,76	260 – 302	$1,63 \times 10^6$	0,992
Pb01	-15,75	75,10	75 – 185	$3,18 \times 10^7$	0,998
Pb06	-16,56	88,47	160 – 305	$6,12 \times 10^7$	0,994
H = 7 T					
Amostra	a	b	Intervalo (K)	T_0 (K)	R^2
Ba04	-8,16	25,08	260 – 302	$3,96 \times 10^5$	0,988
Pb04	-5,14	27,81	260 – 302	$5,98 \times 10^5$	0,996
PbSr	-2,02	11,51	280– 302	$1,75 \times 10^4$	0,936

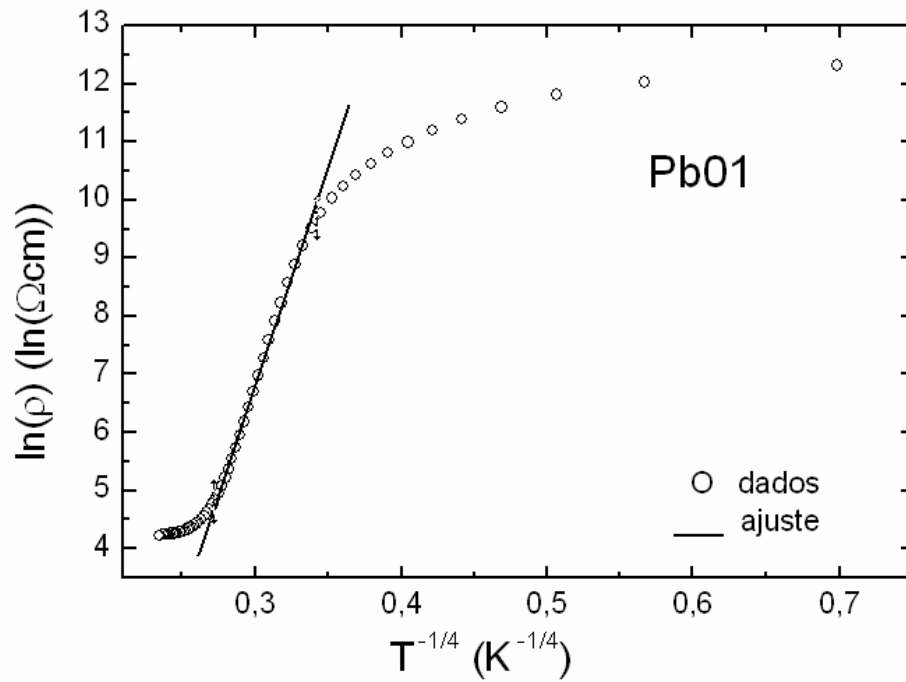


Figura 4.32 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região semicondutora para a amostra $\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$ ao modelo VRH com campo nulo. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.8.

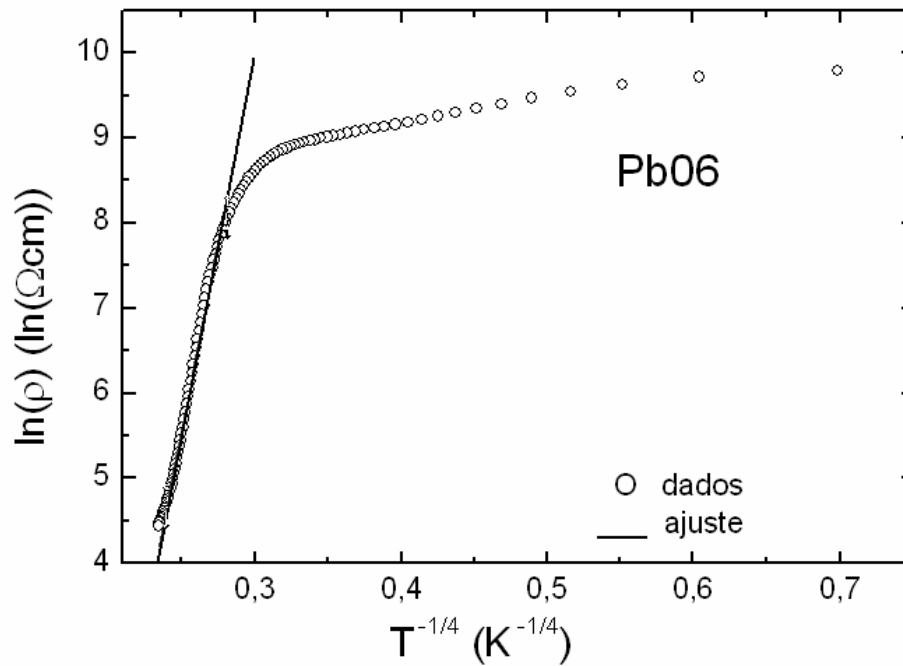


Figura 4.33 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região semicondutora para a amostra $\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ ao modelo VRH com campo nulo. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.8.

Para testarmos possíveis contribuições do espalhamento por polarons pequenos modificamos a equação (2.10) do capítulo 2 para facilitar a realização do ajuste. Assim, temos a seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{\rho}{T}\right) = c + \frac{d}{T} \quad (4.10)$$

onde c e d são os parâmetros do ajuste. O parâmetro d está associado à energia de ativação da resistividade apresentada no capítulo 2 ($d = \frac{E_{\rho}}{k_B}$).

Nas figuras 4.34 a 4.39 são mostrados os ajustes dos dados à equação 4.10 para as amostras Ba04, Pb04, Pb04, Pb01 e PbSr. O ajuste não foi realizado para a amostra Sr04 pois os dados não apresentavam uma região semicondutora significativa. Os valores dos coeficientes obtidos estão listados na tabela 4.8 na situação de campo nulo e com campo aplicado de 7 T, para as amostras que apresentavam uma região semicondutora onde era possível realizar o ajuste.

Tabela 4.8 – Coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados da resistividade elétrica à equação 4.10 para as amostras Ba04, Pb04, PbSr, Pb01 e Pb06.

H = 0					
Amostra	c	d	Intervalo (K)	R²	E_p (meV)
Ba04	-11,12	1131,76	260 – 302	0,992	97,52
Pb04	-7,13	969,19	260 – 302	0,996	83,51
PbSr	-7,81	891,61	260 – 302	0,994	76,83
Pb01	-4,15	740,83	85 – 330	0,985	63,84
Pb06	-6,38	1631,48	185 – 330	0,998	140,58
H = 7 T					
Amostra	a	b	Intervalo (K)	R²	E_p (meV)
Ba04	-10,20	709,00	260 – 302	0,993	61,09
Pb04	-6,68	756,91	260 – 302	0,997	65,22
PbSr	-6,37	426,59	260 – 302	0,987	36,76

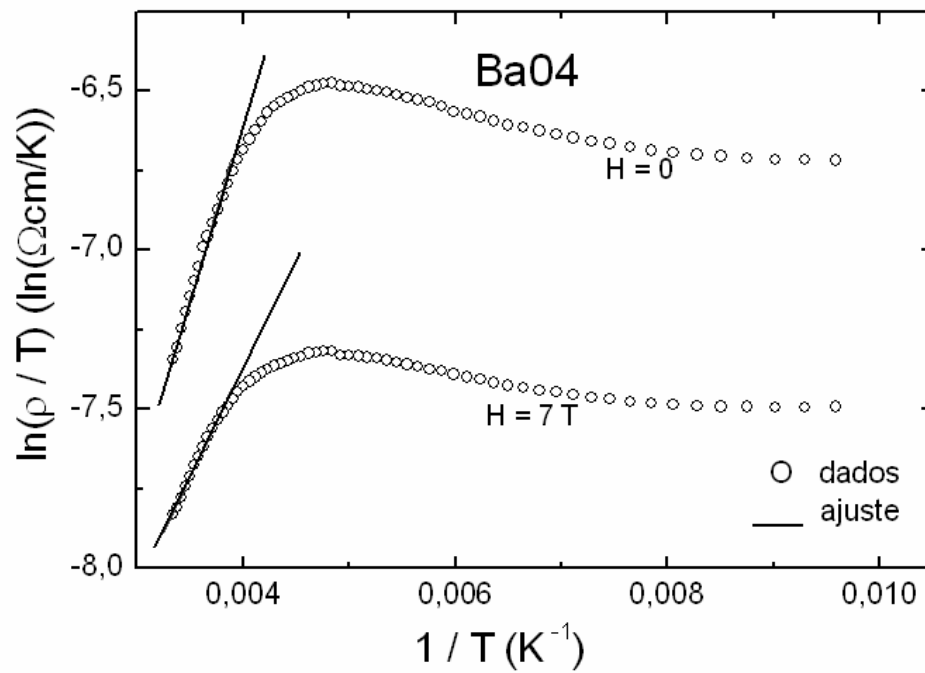


Figura 4.34 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MnO}_3$ ao modelo de polarons pequenos com campo nulo e com $H = 7 \text{ T}$. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.10.

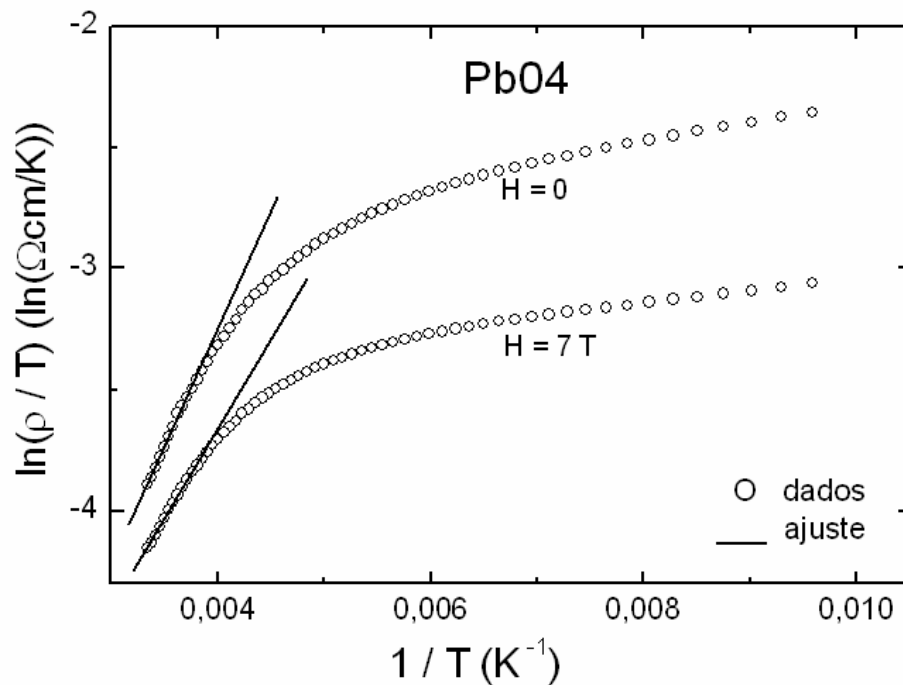


Figura 4.35 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ ao modelo de polarons pequenos com campo nulo e com $H = 7 \text{ T}$. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.10.

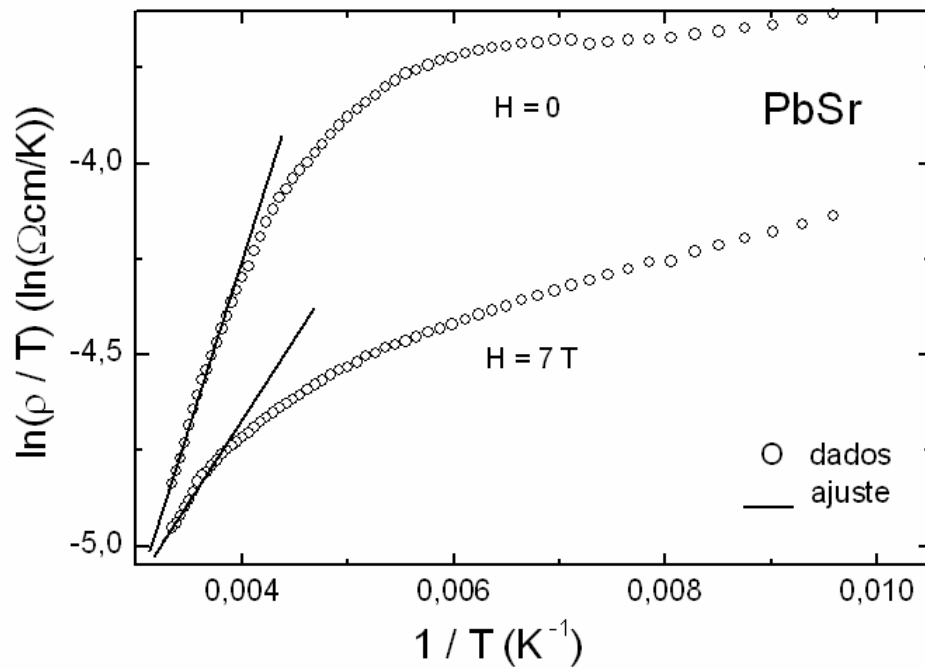


Figura 4.36 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ao modelo de polarons pequenos com campo nulo e com $H = 7$ T. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.10.

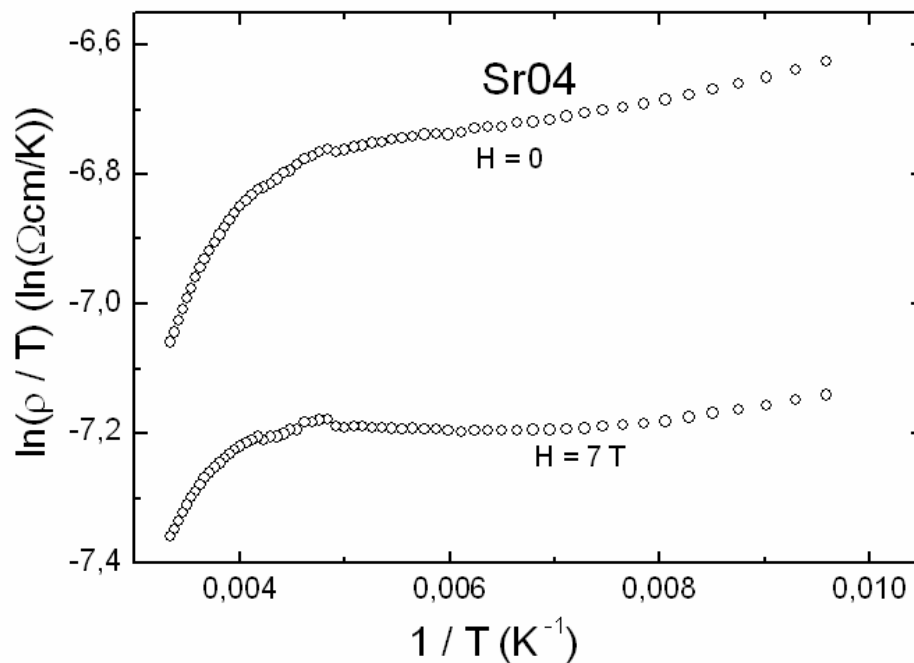


Figura 4.37 – Curvas da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ no formato a realizar o ajuste ao modelo de polarons pequenos com campo nulo e com $H = 7$ T. Como a região semicondutora é muito estreita o ajuste não foi realizado.

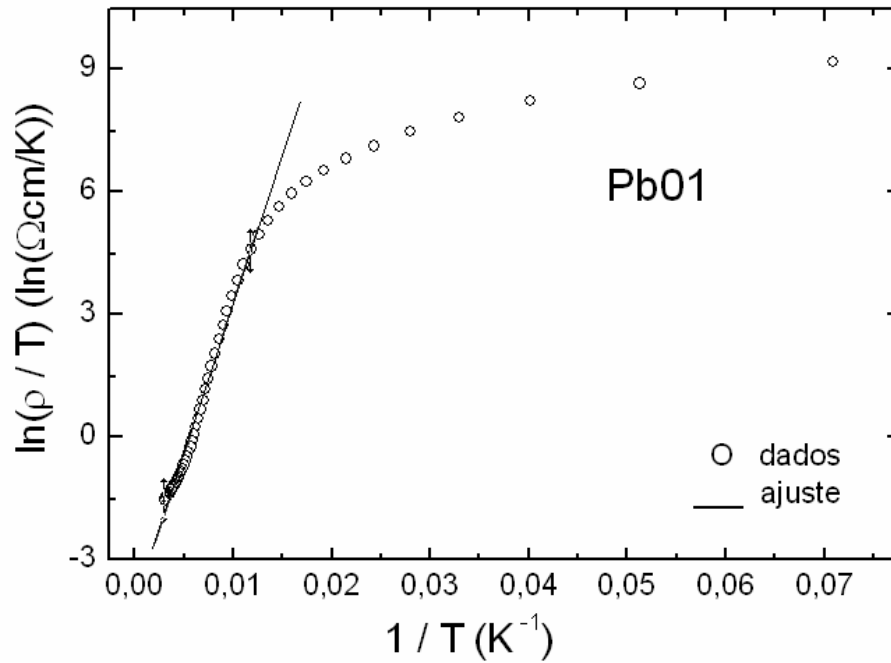


Figura 4.38 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ ao modelo de polarons pequenos com campo nulo. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.10.

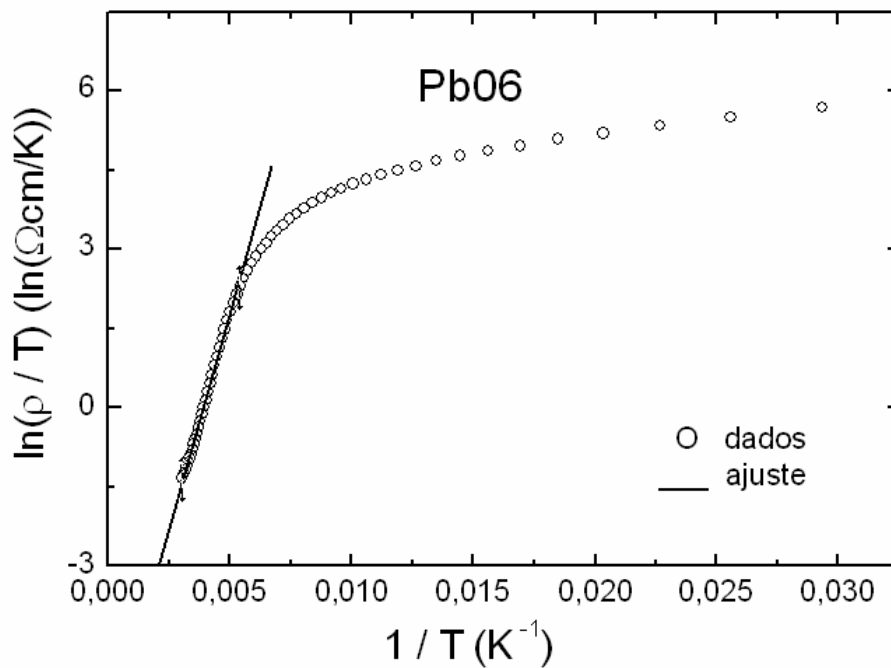


Figura 4.39 – Ajuste dos dados da resistividade elétrica na região acima do pico da resistividade para a amostra $\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$ ao modelo de polarons pequenos com campo nulo. Os símbolos (O) representam os dados medidos e a linha cheia (—) representa o ajuste calculado pela equação 4.10.

Como pode ser visto na tabela 4.8, o valor da energia de ativação da resistividade diminui com a aplicação do campo magnético para as três amostras apresentadas. Isso está relacionado com o fato do valor absoluto da resistividade diminuir bastante com a aplicação do campo magnético, ou seja, com o campo magnético estamos diminuindo a barreira de energia, favorecendo a condução.

Analisando as amostras pela quantidade de chumbo, vemos que a energia de ativação é de 63,84 meV para a amostra Pb01 e aumenta com o aumento da quantidade de chumbo chegando a 140,58 meV para a amostra Pb06. Este fato pode estar relacionado à distorção estrutural causada pelo acréscimo de chumbo, uma vez que este possui um raio iônico (1,49Å) maior do que o lantânio (1.36 Å).

Nesta região semicondutora, vemos mais uma vez que com a aplicação do campo magnético diminuímos os efeitos de desordem, facilitando a condução.

Em resumo, podemos ver também nesta região que a energia de ativação está relacionada ao valor da resistividade em temperatura ambiente.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos uma série de amostras manganitas substituídas nanocristalinas. O estudo foi realizado através de medidas de transporte eletrônico na presença e ausência de campo magnético aplicado, acompanhadas por medidas de magnetização e difratometria de raios-X. O intervalo de temperaturas estudado ficou entre 4.2 K e 300 K para medidas de transporte e entre 4.2 K e 400 K para as medidas magnéticas.

As amostras da série $\text{La}_{0,6}\text{D}_{0,4}\text{MnO}_3$ (com D = Pb, Sr, Ba e Pb+Sr) apresentaram propriedades de transporte eletrônico semelhantes. A curva da resistividade elétrica em campo nulo apresenta inicialmente um decréscimo com o aumento da temperatura chegando a um mínimo por volta de 30 K. A partir daí a resistividade aumenta com o aumento da temperatura, configurando uma condução do tipo metálica até um pico largo em uma temperatura da ordem de 200 K (entre 178 K e 267 K). A seguir, a resistividade decai com o aumento da temperatura até o final da curva, apresentando um comportamento do tipo semicondutor. A temperatura do pico é, para todas as amostras, inferior à temperatura da transição paramagnética extraída das medidas de magnetização. Quando um campo de 7 T foi aplicado a estas amostras, a curva de resistividade manteve o mesmo comportamento descrito acima para o caso de campo nulo, mas a temperatura do mínimo decresceu e a temperatura do máximo

aumentou, levando a uma maior região com comportamento metálico (e ordem magnética). A profundidade do mínimo da resistividade diminuiu com o campo aplicado, mas, embora seu valor elevado (7 T), não foi suficiente para suprimi-lo. É importante salientar que o valor absoluto da resistividade diminuiu significativamente com a aplicação do campo levando a um valor de magneto-resistência elevado principalmente em baixas temperaturas (~50%), mas ainda mantendo um valor significativo em temperatura ambiente (~10%).

Analisando os possíveis mecanismos de espalhamento eletrônico responsáveis pelo comportamento da resistividade encontramos que, na região de baixas temperaturas, as correções quânticas à condutividade não são o fator mais importante. Os modelos que melhor descreveram esta região são: o modelo tipo Kondo (que pode ser magnético ou estrutural), uma vez que a resistividade apresentou um comportamento logarítmico abaixo do mínimo e o modelo de tunelamento intergrãos, que também apresentou coeficientes de determinação dos ajustes muito próximos à unidade e abrange um intervalo maior de temperatura. Deste último modelo extraímos o grau de polarização de spins P , que ficou entre 0.57 e 0.73 mostrando que para estas mostras não temos hemimetais perfeitos [82], onde se esperaria $P = 1$. Tanto no modelo tipo Kondo quanto no de tunelamento, os efeitos de desordem apresentados por estas amostras jogam um papel importante no transporte eletrônico.

Na região com comportamento metálico, obtivemos melhores ajustes às curvas da resistividade para expoentes entre 2.01 e 2.63 [82], que foram associados ao espalhamento por um mágnon onde, novamente, a desordem possui um papel importante.

Na região semicondutora os modelos de polarons pequenos e “variable range hopping” se mostraram capazes de descrever o comportamento da resistividade para estas amostras. Nesta região novamente ficou evidente que a desordem tem um papel importante no transporte eletrônico e que a condução é facilitada pela aplicação do campo, seja diminuindo o valor da energia de ativação da resistividade ou aumentando o comprimento de localização (e/ou a densidade de estados no nível de Fermi).

Para as outras duas amostras com composição do íon divalente diferente ($\text{La}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{MnO}_3$) não foi evidenciado o aparecimento de uma região metálica, nem um mínimo nem um máximo nas curvas da resistividade. A resistividade elétrica decresce com a temperatura nestas amostras configurando um comportamento do tipo semicondutor. Para estas amostras os modelos de polarons pequenos e o modelo VRH se ajustaram em uma faixa maior de temperatura do que para as amostras com $D_{0,4}$. O valor da resistividade absoluta aumenta para estas duas amostras quando a composição do íon divalente aumenta ou diminui em relação a $D_{0,4}$, configurando uma situação onde o aparecimento da região metálica está associado ao equilíbrio entre o íon divalente e o lantânio (na proporção de dois para três).

As curvas de magnetização também evidenciaram efeitos de desordem, uma vez que apresentaram desvios significativos entre as curvas ZFC e FC, evidenciando uma competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas nestas amostras.

Embora a resistividade elétrica seja uma propriedade de fácil acesso e com riqueza de informações sobre o transporte eletrônico, este estudo poderia ser complementado com medidas de outras propriedades como, por exemplo, o calor

específico, que poderia fornecer informações sobre a densidade de estados no nível de Fermi, importante para estabelecer, por exemplo, o parâmetro de hopping ótimo ou a energia de ativação do processo de condução. Além deste, o poder termoelétrico, medidas óticas e difração de nêutrons forneceriam mais parâmetros para testar os modelos discutidos acima.

Como conclusão final, poemos reforçar que os efeitos de desordem se manifestaram em diversas etapas deste estudo e se mostraram de suma importância na compreensão do transporte eletrônico dessas amostras. A desordem nestes materiais é um desafio a ser enfrentado no futuro; uma correta descrição do tipo de desordem estrutural ou magnética se faz necessária para estabelecer qual dos possíveis mecanismos está realmente presente nesse tipo de material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] von HELMHOLT, R.; WECKER, J.; SAMWER, K.; BÄRNER, K. Transport properties of manganites with giant magnetoresistance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 151, n. 3, p. 411-416, Dez. 1995.
- [2] JONKER, G. H.; van SANTEM, J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v.16, n. 3, p. 337-349, Mar. 1950.
- [3] van SANTEM, J. H.; JONKER, G. H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v. 16, n. 7-3, Jul./Ago. 1950.
- [4] WOLLAN, E. O.; KOEHLER, W. C. Neutron diffraction study of magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. *Physical Review*, v.100, n. 2, p. 545-563, Out. 1955.
- [5] KUSTERS, R. M.; SINGLETON, J.; KEEN, D. A.; MCGREEVY, R.; HAYES, W. Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $\text{Nd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$. *Physica B*, v. 155, n. 1-3, p. 362-365, Mar. 1989.
- [6] JIN, S.; TIEFEL, T. H.; MCCORMACK, M.; FASTNACHT, R. A.; RAMESH, R.; CHEN, J. H. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*, v. 264, n. 5157, p. 413-415, Abr. 1994.
- [7] BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; van DAU, Nguyen F.; PETROFF, F.; EITENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, Nov. 1988.
- [8] KHOMSKII, D. I.; SAWATZKY, G. A. Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides. *Solid State Communications*, v. 102, n. 2-3, p. 87-99, Abr. 1997.
- [9] COEY, J.M.D.; VIRET, M.; von MOLNAR, S. Mixed valence manganites. *Advances of Physics*, v. 48, n. 2, p. 167-293, Mar, 1999.

-
- [10] ZIESE, M. Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides. *Reports on progress in physics*, v. 65, n. 2, p. 143-249, Fev. 2002.
- [11] SUN, J. Z.; GUPTA, A. Spin-dependent transport and low-field magnetoresistance in doped manganites. *Annual Review of Materials Science*, v. 28, p. 45-78, Ago. 1998.
- [12] LIU, J. M.; HUANG, Q.; LI, J.; ONG, C. K.; CHEN, X. Y.; LIU, Z. G.; DU, Y. W. Low-field magneto-transport property of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films deposited at low temperature by laser ablation. *Materials Letters*, v. 50, n. 2-3, p. 97-102, Ago. 2001.
- [13] PICKETT, W. E.; SINGH, D. J. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system. *Physical Review B*, v. 53, n. 3, p. 1146-1160, Jan. 1996.
- [14] DAGOTTO, E.; HOTTA, T.; MOREO, A. Colossal magnetoresistance materials: The key role of phase separation. *Physics Reports*, v. 344, n. 1-3, p. 1-153, Abr. 2001.
- [15] TOKURA, Y.; TOMIOKA, Y. Colossal magnetoresistive manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 200, n. 1-3, p. 1-23, Out. 1999
- [16] URUSHIBARA, A.; MORITOMO, Y.; ARIMA, T.; ASAMITSU, A.; KIDO, G.; TOKURA, Y. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, v. 51, n. 20, p. 14103-14109, Mai. 1995.
- [17] ZENER, Clarence. Interaction between d shells in the transition metals. *Physical Review*, v. 81, n. 4, p. 440-444, Out. 1950.
- [18] SHANNON, R. D.; PREWITT C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica B*, v. 25, n. 5, p. 925-946, Mai. 1969.
- [19] RAMIREZ, A. P. Colossal magnetoresistance. *Journal of physics: Condensed Matter*, v. 9, n. 39, p. 8171-8199, Set. 1997.
- [20] COHN, J. L. Electrical and Thermal Transport in Perovskite Manganites. *Journal of Superconductivity*, v. 13, n. 2, p. 291-304, Abr. 2000.
- [21] ZENER, Clarence. Interaction between d shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, v. 82, n. 3, p. 403-405, Mai 1951.
- [22] MILLIS, A. J.; LITTLEWOOD, P. B.; SHRAIMAN, B. I. Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters*, v. 74, n. 25, p. 5144-5147, Jun. 1995.

-
- [23] ZIESE, Michael; SRINITIWARAWONG, Chatchai. Polaronic effects on the resistivity of manganite thin films. *Physical Review B*, v. 58, n. 17, p. 11519-11525, Nov. 1998.
- [24] EMIN, D.; HOLSTEIN, T. Studies of small-polaron motion IV. Adiabatic theory of the Hall effect. *Annals of Physics (NY)*, v. 53, n. 3, p.439-520, Jul. 1969.
- [25] MOTT, N. F.; DAVIS, E.A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press-Oxford, 1971.
- [26] JAIME, M.; LIN, P.; SALAMON, M. B.; HAN, P. D. Low-temperature electrical transport and double exchange in $\text{La}_{0.67}(\text{Pb,Ca})_{0.33}\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, v. 58, n. 10, p. 5901-5904, Set. 1998.
- [27] SALAMON, M. B.; JAIME, M. The physics of manganites: Structure and transport. *Review of Modern Physics*, v. 73, n. 3, p. 583-628, Jul. 2001.
- [28] KUBO, Kenn; OHATA, Nagao. A Quantum Theory of Double Exchange. I. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 33, n. 1, p. 21-32, Jul. 1972.
- [29] MERCONE, S.; PERRONI, C. A.; CATAUDELLA, V.; ADAMO, C.; ANGELONI, M.; ARUTA, C.; DE FILIPPIS, G.; MILETTO, F.; OROPALLO, A.; PERNA, P.; PETROV, A. Yu; SCOTTI DI UCCIO, U.; MARITATO, L. Transport properties in manganite thin films. *Physical Review B*, v. 71, n. 6, p. 064415-9, Fev. 2005.
- [30] ZHAO, G.-M.; SMOLYANINOVA, V.; PRELLIER, W.; KELLER, H. Electrical Transport in the Ferromagnetic State of Manganites: Small-Polaron Metallic Conduction at Low Temperatures. *Physical Review Letters*, v. 84, n. 26, p. 6086-6089, Jun. 2000.
- [31] WANG, Xindong; ZHANG, X.-G. Low-Temperature Resistivity in a Nearly Half-Metallic Ferromagnet. *Physical Review Letters*, v. 82, n. 21, p. 4276-4279, Mai. 1999.
- [32] ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, v. 109, n. 5, p. 1492-1505, Mar. 1958.
- [33] RAYCHAUDHURI, P.; SHESHADRI, K.; TANEJA, P.; BANDYOPADHYAY, S.; AYYUB, P.; NIGAM, A. K.; PINTO, R.; CHAUDHARY, Sujeet, ROY, S. B. Spin-polarized tunneling in the half-metallic ferromagnets $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0$ and 0.15): Experiment and theory. *Physical Review B*, v. 59, n. 21, p. 13919-13926, Jun. 1999.
- [34] de ARAÚJO, A. E. P.; MACHADO, F. L. A.; RODRIGUES, A. R.; NIGAM, A. K.; PINTO, R. Low temperature magnetotransport properties of $\text{La}_{0.55}\text{Ho}_{0.15}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Physica B: Condensed Matter*, v. 320, n. 1-4, p. 67-70, Jul. 2002.

-
- [35] ALTSHULER, B. L.; ARONOV, A. G. Contribution to the theory of disordered metals in strongly doped semiconductors. *Soviet Physics-JETP*, v. 50, p. 968-976, Mar. 1979.
- [36] LEE, P.A.; RAMAKRISHNAN, T.V.; Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, v. 57, n. 2, p. 287-337, Abr. 1985.
- [37] AUSLENDER, M. I.; ROZENBERG, E.; KAR'KIN, A. E.; CHAUDHURI, B. K.; GORODETSKY, G. The nature of the low-temperature minimum of resistivity in ceramic manganites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 326, n. 1-2, p. 81-84, Ago. 2001.
- [38] ROZENBERG, E.; AUSLENDER, M. I. Comment on 'Low-temperature transport properties of non-stoichiometric $\text{La}_{0.95-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ '. *Journal of physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 37, p. 8755-8757, Set. 2002.
- [39] ROZENBERG, E.; AUSLENDER, M.; FELNER, I.; GORODETSKY, G. Low-temperature resistivity minimum in ceramic manganites. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n.5, p. 2578-2582, Set. 2000.
- [40] SYSKAKIS, Emmanuel; CHOUDALAKIS, Georgios; PAPASTAIKOUDIS Constantinos. Crossover between Kondo and electron-electron interaction effects in $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ manganite doped with Co impurities? *Journal of physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 45, p. 7735-7749, Nov. 2003.
- [41] ANDERSON, P. W., HALPERIN, B. I., VARMA, C. M. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. *Philosophical Magazine*, v. 25, p.1-9, Jan. 1972.
- [42] CHIKAZUMI, S. Magnetism of Metals and Alloys. In: _____. *Physics of Ferromagnetism*. 2.ed. Oxford: Oxford Univeity Press, 1997. cap. 8, p. 163-196. (International Series of Monographs on Physics)
- [43] CAMPBELL, I. A.; FERT, A.; JAOUL, O. The spontaneous resistivity anisotropy in Ni-based alloys. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 3, n. 1, p. 95-101, Mai. 1970.
- [44] FERT, A.; CAMPBELL, I. A. Two-Current Conduction in Nickel. *Physical Review Letters*, v. 21, n. 16, p. 1190-1192, Out. 1968.
- [45] de GROOT, R. A.; MUELLER, F. M.; van ENGEN, P. G.; BUSCHOW, K. H. J. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters*, v. 50, n. 25, p. 2024-2027, Jun. 1983.
- [46] ROJO, T.; BARBERIS, G. E.; DE BOER, P. K.; van LEUKEN, H.; de GROOT, R. A. Electronic structure of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Solid State Communications*, v. 102, n. 8, p. 621-626, Mai. 1997.

-
- [47] LIVESAY, E. A.; WEST, R. N.; DUGDALE, S. B.; SANTI G.; JARLBORG, T. Fermi surface of the colossal magnetoresistance perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Journal of physics: Condensed Matter*, v. 11, n. 25, p. 279-285, Jun. 1999.
- [48] GOODENOUGH John B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$. *Physical Review*, v. 100, n. 2, p. 564-573, Out. 1955.
- [49] ALEXANDROV, A. S.; BRATKOVSKY, A. M. Theory of colossal magnetoresistance in doped manganites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 11, n. 8, p. 1989-2005, Mar. 1999.
- [50] ZHAO, Guo-meng; KELLER, H.; PRELLIER, W. Unusual electrical transport mechanism in the ferromagnetic state of the magnetoresistive manganites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 12, n. 23, p. L361-L366, Mar. 2000.
- [51] JAIME, M.; SALAMON, M. B.; RUBINSTEIN, M.; TREECE, R. E.; HORWITZ, J. S.; CHRISEY, D. B. High-temperature thermopower in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ films: Evidence for polaronic transport. *Physical Review B*, v. 54, n. 17, p.11914-11917, Nov. 1996.
- [52] SALAMON, M. B.; JAIME, M. The physics of manganites: Structure and transport. *Review of Modern Physics*, v. 73, n. 3, p. 583-628, Jul. 2001.
- [53] ZHAO, Guo-meng; SOLYMANINOVA, V.; PRELLIER, W.; KELLER, H. Electrical Transport in the Ferromagnetic State of Manganites: Small-Polaron Metallic Conduction at Low Temperatures. *Physical Review Letters*, v. 84, n. 26, p. 6086-6089, Jun. 2000.
- [54] AKIMOTO, T.; MORITOMO, Y.; NAKAMURA, A.; FURUKAWA, N. Observation of Anomalous Single-Magnon Scattering in Half-Metallic Ferromagnets by Chemical Pressure Control. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 18, p. 3914-3917, 2000.
- [55] KONDO, J. Theory of dilute magnetic alloy. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D.; EHRENREICH, H (eds.). *Solid State Physics*. Advances in Research and Applications. New York: Academic Press, 1969. v. 23, p.184-282.
- [56] HEEGER, J. A. Localized Moments and Non-Moments in Metals: the Kondo Effect. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D.; EHRENREICH, H (eds.). *Solid State Physics*. Advances in Research and Applications. New York: Academic Press, 1970. v. 23, p.283-411.
- [57] KONDO, J., Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Progress of Theoretical Physics*, v. 32, n. 1, p. 37-49 Jul. 1964.
- [58] COCHRANE, R. W.; HARRIS, R.; STRÖM-OLSON, J. O.; ZUCKERMANN, M. J. Structural Manifestations in Amorphous Alloys: Resistance Minima. *Physical Review Letters*, v. 35, n. 10, p. 676-679, Set. 1975.

-
- [59] DUGDALE, J.S. Electron transport in metallic glasses, *Contemporary Physics*, v.28, n. 6, p. 547-572, Dez. 1987.
- [60] BERGMANN, G. Electron scattering by electron holograms: The physical interpretation of the Coulomb anomaly in disordered electron systems. *Physical Review B*, v. 35, n. 9, p. 4205-4215, Mar. 1987.
- [61] RAYCHAUDHURI, P.; SHESHADRI, K.; TANEJA, P.; BANDYOPADHYAY, S.; AYYUB, P.; NIGAM, A. K.; PINTO, R.; CHAUDHARY, S.; ROY, S.B. Spin-polarized tunneling in the half-metallic ferromagnets $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0$ and 0.15): Experiment and theory. *Physical Review B*, v. 59, n. 21, p. 13919-13926, Jun. 1999.
- [62] RAYCHAUDHURI, P.; NATH, T. K.; NIGAM, A. K.; PINTO, R. A phenomenological model for magnetoresistance in granular polycrystalline colossal magnetoresistive materials: The hole of spin polarized tunneling at the grain boundaries. *Journal of Applied Physics*, v. 84, n. 4, p. 2048-2052, Ago. 1998.
- [63] BALCHEV, N.; KUNEV, B.; PIROV, J.; SOULEVA, A.; NENKOV, K. Synthesis, Magnetic, and Transport Properties of Highly Doped with Cu or Ru Manganites, *Journal of Superconductivity*, v. 17, n. 4, p. 519-523, Ago. 2004.
- [64] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of x-ray diffraction. 2.ed. Oxford: Prentice Hall, 2001. 644 p.
- [65] ANTUNES, Arlei B. *Medidas de transporte eletrônico em ligas amorfas ferromagnéticas*. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Instituto de Física-UFRGS, 1995. 94 p.
- [66] HOROWITZ, P.; HILL, W. Feedback and operational amplifiers. In : _____. *The Art of Eletronics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1980. cap. 4, p. 171-250.
- [67] FIN, M.; BAIBICH, M. N. Inexpensive conductance measurement device for low-temperature thermometry. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v. 22, n. 9, p. 700-702, Set. 1989.
- [68] JENKS, W. G; SADEGHI, S. S. H; WIKSWO, J. P. SQUIDS for nondestructive evaluation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 30, n. 3, p. 293-323, Fev. 1997.
- [69] ROSE-INNES, A. C.; RHODERICK, E. H. *Introduction to Superconductivity*. 2.ed. Oxford: Pergamon Press, 1978. 261 p.
- [70] BANERJEE, A.; PAL, S.; CHAUDHURI, B. K. Nature of small-polaron hopping conduction and the effect of Cr doping on the transport properties of rare-earth manganite $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. *Journal of Chemical Physics*, v. 115, n. 3, p. 1550-1558, Jul. 2001.

- [71] BANERJEE, A.; PAL, S.; BHATTACHARYA, S.; CHAUDHURI, B. K.; YANG, H. D. Particle size and magnetic field dependent resistivity and thermoelectric power of $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ above and below metal-insulator transition. *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 8, p. 5125-5134, Apr. 2002.
- [72] DUTTA, Anulenkha; GAYATHRI, N.; RANGANATHAN, R. Effect of particle size on the magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, v. 68, n. 5, p. 054432-8p, Ago. 2003.
- [73] RIVAS-PADILLA, E. P.; ORTIZ, W. A. Study of the magnetic properties of $\text{La}_{0.53}\text{Tb}_{0.14}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ sintered in different Conditions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 279, n. 1, p. 51-58, Ago. 2004.
- [74] RIVAS-PADILLA, E. P.; LISBOA-FILHO, P. N.; ORTIZ, W. A. Study of magnetotransport properties in manganites with fixed structural parameters. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 4-5, p. 1338-1345, Abr. 2004.
- [75] CHEN, Chih-Wen. *Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials*. 1.ed. New York: Dover, 1986. 571 p.
- [76] RIVAS, J.; HUESO, L. E.; FONDADO, A.; RIVADULLA, F.; LÓPEZ-QUINTELA, M. A. Low field magnetoresistance effects in fine particles of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 221, n. 1-2, p. 57-62, Nov. 2000.
- [77] BALCELLS, LI.; FONTCUBERTA, J.; MARTÍNEZ, B.; OBRADORS, X. High-field magnetoresistance at interfaces in manganese perovskites. *Physical Review B*, v. 58, n. 22, p. R14697-R14700, Dez. 1998.
- [78] GUSMÃO, M. A.; GHIVELDER, L.; FREITAS, R. S.; RIBEIRO, R. A.; de LIMA, O. F.; DAMAY, F.; COHEN, L. F. Disorder effects at low temperatures in $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. *Solid State Communications*, v. 127, n. 9-10, p. 683-687, Set. 2003.
- [79] BOFF, M. A. S.; GESHEV, J.; SCHMIDT, J. E.; FLORES, W. H.; ANTUNES, A. B.; GUSMÃO, M. A.; TEIXEIRA, S. R. Bias dependence of magnetoresistance in Fe- Al_2O_3 granular thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 12, p. 9909-9914, Jun. 2002.
- [80] BOFF, M. A. S.; TEIXEIRA, S. R. SCHMIDT, J. E.; ANTUNES, A. B. Change of the electrical properties in Fe- Al_2O_3 granular films. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 5, p. 757-758, Ago. 2004.
- [81] DAS, D.; SAHA, A.; SRIVASTAVA, C. M.; RAJ, R.; RUSSEK, S. E.; BAHADUR, D. Magnetic and electrical transport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO): $x\text{SiCN}$ composites. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 11, p. 7106-7108, Jun. 2004.

-
- [82] ANTUNES, A. B.; BAIBICH, M. N.; GOSPODINOV, M. Electronic transport on doped $\text{La}_{0,6}\text{D}_{0,4}\text{MnO}_3$ ceramic manganites. *Physica B: Condensed Matter*, v. 384, n. 1-2, p. 47-50, Out. 2006.