

TESE DE DOUTORADO

NÃO-EXTENSIVIDADE MAGNÉTICA EM MANGANITAS

MARIO DE SOUZA REIS JUNIOR

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, SETEMBRO DE 2003

*À minha esposa, irmã, pai e mãe.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, realmente, à todas as pessoas que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho. Apesar de todas serem muito importantes, gostaria de citar alguns nomes:

IVAN OLIVEIRA, orientador (Brasil). Sempre otimista, me ensinou muito, desde a iniciação científica.

VITOR AMARAL, co-orientador (Portugal). Sempre com ótimas idéias e propostas. Entusiasta, ajudou muito na minha formação.

JOÃO PEDRO, amigo português. Fizemos bons trabalhos juntos.

ANGELO GOMES, camarada de longa data. Ajudou em grande parte dos resultados experimentais.

PIERRE PANISSOD, que auxiliou com os experimentos de ressonância magnética nuclear durante a estada em Estrasburgo.

ERVIN LENZI, que muito me ensinou sobre a estatística generalizada.

PEDRO TAVARES, químico de Vila Real, em Portugal, que me ensinou a confeccionar as manganitas.

ALBERTO PASSOS E ARMANDO TAKEUCHI, que participam do projeto de cooperação entre o CBPF e a Universidade de Aveiro.

SR. ROCHA, um dos bons amigos que fiz em Portugal. Sempre pronto para ajudar.

Além de dedicar, agradeço. À minha esposa THAIS, que me acompanha desde o dia em que a conheci. À minha irmã CRISTIANE, sempre preocupada. À meu pai MARIO, um grande Homem, e, sem dúvida, à minha mãe AMÉLIA, de quem muito me orgulho. Com certeza este trabalho não teria se realizado sem eles!

Por fim, agradeço ao CNPq, pela bolsa de doutorado no Brasil, e à CAPES, pela bolsa de doutorado-sanduíche em Portugal.

## RESUMO

Desde a década de 50 as manganitas de valência mista têm despertado a curiosidade científica de diversos pesquisadores, devido à riqueza de suas propriedades magnéticas, elétricas e cristalográficas. Entretanto, após a descoberta da magnetoresistência colossal o interesse nesses materiais não mais se limitou à curiosidade científica, tornando-se um problema com alta aplicabilidade tecnológica. Porém, apesar do crescente número de publicações na área, o atual conhecimento das manganitas provém, em sua grande maioria, de resultados experimentais. Não existe um modelo teórico que contemple, plenamente, as variadas características destes materiais, devido às complexidades intrínsecas a eles. Nesta direção, o presente trabalho propõe, baseado em dados experimentais e teóricos (desenvolvidos nesta tese e coletados na literatura), que as **manganitas de valência mista são objetos magneticamente não-extensivos**. De acordo com essa visão, as propriedades magnéticas destes materiais são melhores descritas com o uso da estatística generalizada proposta por TSALLIS, em lugar da estatística de Maxwell-Boltzmann. Diversos resultados suportam esta proposta. As manganitas são conhecidas por serem intrínsecamente **inhomogêneas**, devido à coexistência de diferentes fases, que se encontram em *clusters* (com forma **fractal**). Ainda, diversas particularidades somente são compreensíveis considerando-se uma **interação Coulombiana de longo alcance**. Estas características (confirmadas em diversos trabalhos experimentais e teóricos), são, exatamente, os ingredientes necessários para que determinado sistema possa ser descrito com o uso da estatística generalizada. Por outro lado, a partir do modelo magnético clássico generalizado desenvolvido nesta tese, pôde-se reproduzir uma série de peculiaridades observadas experimentalmente, tais como: o ponto de inflexão das curvas de  $M$  vs.  $H$ ; a forte mudança de derivada, próxima à  $T_C$ , nas curvas de  $1/M$  vs.  $T$ ; a ordem da transição de fase para-ferromagnética e, conseqüentemente, a construção de um diagrama de fases magnético generalizado. Outros resultados incluem a correlação entre o parâmetro entrópico  $q$  e a susceptibilidade magnética generalizada, o que abre caminho para uma possível interpretação física deste parâmetro entrópico dentro da aproximação de campo médio. Ainda, a partir do modelo magnético quântico generalizado, pôde-se reproduzir os saltos descontínuos freqüentemente encontrados nas curvas de  $1/M$  vs.  $T$  e, curiosamente, obter uma correlação **linear** entre o parâmetro  $q$  e o valor de  $T_C$  da manganita em questão. No âmbito experimental, este

trabalho dedicou-se às concentrações da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  que possuem coexistência de fases, magnetoresistência colossal e outras peculiaridades ( $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.32, 0.35, 0.40$  e  $0.45$ ). O estudo experimental destas manganitas foi bastante abrangente, contemplando a ressonância magnética nuclear dos isótopos  $^{55}\text{Mn}$  e  $^{141}\text{Pr}$ ; as propriedades cristalográficas, químicas, magnéticas e de transporte elétrico; o efeito magnetocalórico e outros. Todos estes resultados experimentais confirmaram o grande potencial tecnológico e acadêmico destes materiais, bem como fornecem suporte à proposta de que as manganitas são objetos não-extensivos.

## ABSTRACT

Since the 1950s mixed valence manganites have excited the scientific curiosity of many researchers, due their rich magnetic, electric and crystallographic properties. However, after the discovery of colossal magnetoresistance the attention to these materials has been acquired a technological point of view. Although the number of papers on this subject has been growing 'exponentially', most of the established facts about the manganites comes from experimental results. No known theoretical model can obtain plain agreement with the experimental results, due to the intrinsic complexity of these materials. In this direction, the present work propose, based on experimental and theoretical data (collected from the literature and developed in the present work), an alternative approach, according to which **manganites must be considered magnetically non-extensive objects**. That is, it is suggested that the magnetic properties of these materials are better described within the generalized statistics proposed by TSALLIS, instead of the Maxwell-Boltzmann's. We collected in the literature different results which support this claim. Manganites are known by their intrinsic inhomogeneity, due the coexistence of different phases in clusters (with fractal shape). In addition, various peculiarities are only possible to exist due the **long range Coulomb interaction**. These characteristics (confirmed on many experimental and theoretical works) are, precisely, the necessary ingredients for a physical system to be described within the framework of the generalized statistics. On another hand, from the classical and generalized magnetic model developed in this thesis, some of the 'unusual' experimental peculiarities observed on various manganites could be reproduced faithfully. For instance: the inflexion point of the  $M$  vs.  $H$  curves; the strong downturn, slightly above  $T_C$ , on the  $1/M$  vs.  $T$  curves; the order of the para-ferromagnetic transition, and so on. We also derived an analytical correlation between the entropic parameter  $q$  and the generalized magnetic susceptibility, which points to a possible way to the a physical interpretation of the entropic parameter, within the mean-field approximation. In addition, from our generalized magnetic model, the discontinuous steps frequently observed on the  $1/M$  vs.  $T$  curves could be reproduced and an interesting linear correlation between the entropic parameter  $q$  and the critical temperature,  $T_C$ , of some manganites was derived. In addition, in the experimental side, we worked on the  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  series in a concentration range which phase coexistence is observed, as well as colossal magnetoresistance and others peculiarities

( $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.32, 0.35, 0.40$  e  $0.45$ ). The experimental work includes measurements by nuclear magnetic resonance of  $^{55}\text{Mn}$  and  $^{141}\text{Pr}$ ; magnetic, electric, crystallographic and chemical analyses; magnetocaloric effect and others. These experimental results confirm the great technological and academic potential of these materials and support the propose that manganites are non-extensive objects.

# Índice

Agradecimentos . . . . .	i
Resumo . . . . .	ii
Abstract . . . . .	iv
Lista de Figuras . . . . .	ix
Lista de Tabelas . . . . .	xii
Lista de Publicações . . . . .	xiii
Prefácio . . . . .	xvii
<b>1 Introdução às Manganitas . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1 Porque as Manganitas são Interessantes? . . . . .	1
1.2 A Descoberta das Manganitas . . . . .	2
1.3 Principais Aspectos . . . . .	5
1.3.1 Desdobramento de Campo Cristalino . . . . .	5
1.3.2 Efeito Jahn-Teller . . . . .	8
1.3.3 Ordenamento de Cargas e Orbitais . . . . .	10
1.3.4 Competição de Fases e Inhomogeneidade . . . . .	12
1.4 Modelos . . . . .	14
1.4.1 Dupla-Troca . . . . .	14
1.4.2 Primeiros Princípios e Suas Aproximações . . . . .	16
1.4.3 Fenomenológicos . . . . .	20
1.5 Estado-da-Arte . . . . .	20



<b>2</b>	<b>Introdução à Estatística Generalizada</b>	<b>22</b>
2.1	Entropia de Tsallis . . . . .	23
2.2	Formalismo . . . . .	24
2.3	Domínios de Validade . . . . .	26
2.4	Parâmetro Entrópico $q$ . . . . .	27
2.5	Primeiras Evidências de Não-Extensividade nas Manganitas . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Resultados Teóricos: Modelos Magnéticos Generalizados Aplicados às Manganitas</b>	<b>31</b>
3.1	Sistema Magnético Clássico Generalizado: Diagrama de Fase . . . . .	31
3.1.1	Modelo Clássico . . . . .	32
3.1.2	Aproximação de Campo Médio . . . . .	33
3.1.3	Conexões com Resultados Experimentais . . . . .	45
3.2	Sistema Magnético Quântico Generalizado: Susceptibilidade Paramagnética . . . . .	49
3.2.1	Modelo Quântico . . . . .	50
3.2.2	Conexões com Resultados Experimentais . . . . .	55
3.3	Sistema Magnético Quântico Generalizado: Aproximação de Campo Médio . . . . .	57
3.3.1	Modelo . . . . .	57
3.3.2	Conexões com Resultados Experimentais . . . . .	58
3.4	Conclusões Parciais . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Resultados Experimentais: Propriedades Magnéticas e Elétricas em <math>\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3</math></b>	<b>62</b>
4.1	Introdução à Série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	63
4.2	Caracterização . . . . .	67
4.2.1	Microscópica, Cristalográfica e Química . . . . .	67
4.2.2	Magnética . . . . .	69
4.3	Influência do Ordenamento de Cargas no Efeito Magnetocalórico . . . . .	72
4.3.1	Introdução . . . . .	72
4.3.2	Resultados . . . . .	73
4.3.3	Discussões . . . . .	74

4.3.4	Conclusões . . . . .	79
4.4	Efeito Túnel em Interfaces Metal-Manganita . . . . .	80
4.4.1	Introdução . . . . .	80
4.4.2	Procedimento Experimental . . . . .	81
4.4.3	Modelo . . . . .	82
4.4.4	Resultados e Discussões . . . . .	84
4.4.5	Conclusões . . . . .	86
4.5	Transição de Fase Inhomogênea Entre Diferentes Estados Fundamentais Magnéticos . . . . .	88
4.5.1	Introdução . . . . .	88
4.5.2	Procedimento Experimental . . . . .	89
4.5.3	Modelo . . . . .	89
4.5.4	Resultados e Discussões . . . . .	90
4.5.5	Conclusões . . . . .	94
4.6	Conclusões Parciais . . . . .	95
<b>5</b>	<b>Conclusões e Futuros Trabalhos</b>	<b>96</b>
5.1	Conclusões . . . . .	96
5.2	Futuros Trabalhos . . . . .	97
5.2.1	Teóricos . . . . .	97
5.2.2	Experimentais . . . . .	99
<b>Apêndices</b>		
A	Infra-Estrutura . . . . .	101
B	Confecção das Manganitas . . . . .	103
C	Barreira de Potencial Trapezoidal . . . . .	106
<b>Referências</b>		<b>108</b>
<b>Índice Remissivo</b>		<b>123</b>

# Lista de Figuras

1.1	Número de publicações por ano a respeito das manganitas. . . . .	2
1.2	Célula unitária e cristal de uma perovskita perfeita. . . . .	4
1.3	Tipos de ordenamento antiferromagnético encontrados nas manganitas. . . . .	5
1.4	Orbitais $d$ dos metais de transição e $p$ do oxigênio. . . . .	6
1.5	Projeção, no plano $xy$ , dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{xy}$ . . . . .	7
1.6	Diagrama de energia dos orbitais $d$ em diferentes vizinhanças. . . . .	8
1.7	Distorções Jahn-Teller relevantes. . . . .	9
1.8	Representação esquemática dos ordenamentos de cargas e orbitais. . . . .	11
1.9	Imagem da coexistência de fases metálica e isolante, obtida com microscópio de tunelamento. . . . .	13
1.10	Representação esquemática do mecanismo de dupla-troca. . . . .	15
3.1	Energia livre de Gibbs em função da magnetização. . . . .	34
3.2	Dependência da magnetização com a temperatura, para diferentes valores de $q$ . . . . .	35
3.3	Dependência da susceptibilidade magnética, e sua inversa, com a temperatura. . . . .	37
3.4	Dependência da magnetização com a temperatura, para diferentes valores de $h$ . . . . .	38
3.5	Dependência da quantidade $h/\mathcal{M}_q$ com a temperatura. . . . .	38
3.6	Dependência da magnetização com o campo magnético, para diferentes valores de $t$ . . . . .	39
3.7	Diagrama de fases magnético generalizado. . . . .	40
3.8	Coefficientes de Landau generalizados. . . . .	43
3.9	<i>Arrot Plot</i> generalizado. . . . .	44
3.10	Momento magnético experimental e teórico em função do campo magnético. . . . .	48

3.11	Dependência dos parâmetros de ajuste, $q$ e $\mu$ , com a temperatura. . . . .	49
3.12	Valores experimentais e teóricos da quantidade $H/M$ vs. $T$ . . . . .	49
3.13	Dependência experimental e teórica do campo característico $H_c$ com a temperatura. . . . .	49
3.14	Função de Brillouin generalizada em função de $x$ . . . . .	52
3.15	Probabilidade de ocupação de cada nível de energia em função de $x$ . . . . .	53
3.16	Magnetização de saturação $B_S^{(q)} _{SAT}$ em função de $q$ . . . . .	53
3.17	Inverso da susceptibilidade paramagnética generalizada em função de $x^{-1}$ . . . . .	54
3.18	Inverso da magnetização experimental e teórica em função da temperatura. . . . .	56
3.19	Dependência experimental da magnetização com o campo magnético. . . . .	56
3.20	Momento magnético experimental e teórico em função da temperatura, para $La_{0.89}Sr_{0.11}Mn_{0.93}Cu_{0.07}O_{3+\delta}$ . . . . .	59
3.21	Momento magnético experimental e teórico em função da temperatura, para (a) $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{3+\delta}$ e (b) $La_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ . . . . .	60
3.22	Correlação entre $T_C$ e $q$ . . . . .	60
4.1	Diagrama de fase cristalográfico para a série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (PCMO). . . . .	64
4.2	Medidas de magnetoresistência, para $x = 0.35$ . . . . .	66
4.3	Medida de relaxação elétrica, para $x = 0.33$ . . . . .	66
4.4	Diagrama $H - T$ , para $x = 0.35$ . . . . .	66
4.5	Diagrama de fases magnético e elétrico para a série PCMO. . . . .	66
4.6	Fotografia, obtida com um microscópio eletrônico de varredura, para $x = 0.32$ . . . . .	68
4.7	Difratograma, para $x = 0.32$ . . . . .	69
4.8	Dependência térmica da susceptibilidade-DC e sua inversa, para $x = 0.20$ . . . . .	70
4.9	Dependência térmica da susceptibilidade-DC e sua inversa, para $x = 0.40$ . . . . .	71
4.10	Dependência de $\theta_p$ e $p_{ef}$ com a concentração de Ca, $x$ . . . . .	71
4.11	Dependência térmica da magnetização, para $x < 0.30$ . . . . .	75
4.12	Dependência térmica da magnetização, para $x > 0.30$ . . . . .	75
4.13	Dependência térmica da variação de entropia magnética $\Delta S_M(T)$ , $\forall x$ . . . . .	76

4.14 $\Delta S_M(T)$ e suas contribuições de spins $\Delta S_{\text{spin}}(T)$ e cargas $\Delta S_{\text{Co}}(T)$ , para $x > 0.30$ . . . . .	78
4.15 $\Delta S_M(T)$ , $\Delta S_{\text{Co}}(T)$ e $\Delta S_{\text{spin}}(T)$ para diversos valores de $\Delta H$ e $x = 0.32$ . . . . .	78
4.16 $\Delta S_M(T)$ em torno de $T^*$ , para $x > 0.30$ . . . . .	79
4.17 $\Delta S_M(T)$ em torno de $T^*$ , com e sem oscilação de campo magnético, para $x = 0.32$ . . . . .	81
4.18 $\Delta S_M(T)$ para diferentes valores de $\Delta H$ e $x = 0.32$ . . . . .	81
4.19 Barreira de potencial trapezoidal. . . . .	83
4.20 Valores experimentais e teóricos da quantidade $dV/dJ$ vs. $V$ , medidos em AP/PCMO. . . . .	84
4.21 Dependência térmica da largura $s$ e altura média $\phi_0$ da barreira de potencial, em AP/PCMO. . . . .	86
4.22 Dependência térmica da largura $s$ e altura média $\phi_0$ da barreira de potencial, em AP/PCMO, Al/PCMO e 'tinta prata'/PCMO. . . . .	86
4.23 Dependência térmica da resistência elétrica da série PCMO. . . . .	87
4.24 Dependência térmica da densidade de corrente em AP/PCMO. . . . .	87
4.25 Fração de fase ferromagnética embebida em uma matriz antiferromagnética. . . . .	91
4.26 Espectros de RMN para a série PCMO. . . . .	92
4.27 Valores experimentais e teóricos da fração de fase ferro embebida em uma matriz antiferro. . . . .	93
4.28 Contribuições dos núcleos de $\text{Pr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{4+}$ e $\text{Mn}^{3+}$ ao espectro de RMN. . . . .	93
B.1 Tratamentos térmicos para confecção das manganitas. . . . .	105
C.1 Poço de potencial na qual os elétrons em um metal estão confinados. . . . .	107
C.2 Poços de potencial para dois diferentes metais sem contato elétrico. . . . .	107
C.3 Com contato elétrico. . . . .	107
C.4 Com contato elétrico e submetidos a uma diferença de potencial externa $V$ . . . . .	107

# Lista de Tabelas

3.1	Manganitas cujo as curvas de magnetização foram analisadas com o modelo magnético quântico generalizado. . . . .	61
4.1	Parâmetros de rede para a série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	68
4.2	Concentrações nominais e efetivas de Ca para a série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	68
4.3	Temperaturas relevantes à série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	71
4.4	Comparação entre máximos da variação de entropia magnética, para manganitas e metais. . . . .	80

# Lista de Publicações

## ASSOCIADAS À TESE

1. **REIS M.S.**, VALENTE M.A., TAVARES P.B., ARAÚJO J.P., OLIVEIRA I.S. E AMARAL V.S.  
Tunnelling effects on metal-manganite interface.  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (submetido)
2. **REIS M.S.**, GOMES A.M., ARAÚJO J.P., TAVARES P.B., AMARAL J.S., OLIVEIRA I.S. E AMARAL V.S.  
Magnetocaloric effect in manganites: Ferromagnetism and charge-ordering effects.  
*Materials Science Forum* (submetido)
3. GOMES A.M., **REIS M.S.**, GUIMARÃES A.P., ARAÚJO J.P., TAVARES P.B. E AMARAL V.S.  
Magnetocaloric effect of the  $\text{Pr}_{0.43}\text{Gd}_{0.25}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ .  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (aceito para publicação)
4. **REIS M.S.**, ARAÚJO J.P., AMARAL V.S. E OLIVEIRA I.S.  
Magnetic nonextensivity on CMR manganites.  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (submetido)
5. LOPES A.M.L., ARAÚJO J.P., GOMES A.M., **REIS M.S.**, AMARAL V.S. E TAVARES P.B.  
Cadmium doping at Mn site in  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (submetido)

6. **REIS M.S.**, AMARAL V.S., ARAÚJO J.P., TAVARES P.B., GOMES A.M. E OLIVEIRA I.S.  
Influence of charge-ordering on the magnetocaloric effect of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  manganites.  
*Physical Review B* (submetido)
7. **REIS M.S.**, AMARAL V.S., TAVARES P.B., GOMES A.M., TAKEUCHI A.Y., GUIMARÃES A.P.,  
OLIVEIRA I.S. E PANISSOD P.  
NMR evidence for an inhomogeneous transition between the ferromagnetic and antiferromagnetic  
ground states in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  manganites.  
*Physical Review B* (submetido)
8. **REIS M.S.**, GOMES A.M., ARAÚJO J.P., TAVARES P.B., AMARAL J.S., OLIVEIRA I.S. E  
AMARAL V.S.  
Positive and colossal magnetocaloric effect due to charge ordering in CMR manganites.  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (aceito para publicação)
9. **REIS M.S.**, AMARAL V.S., ARAÚJO J.P. E OLIVEIRA I.S.  
Magnetic phase diagram for a non-extensive system: Experimental connection with manganites.  
*Physical Review B* **68** (2003) 014404.
10. **REIS M.S.**, FREITAS J.C.C., ORLANDO M.T.D., LENZI E.K. E OLIVEIRA I.S.  
Evidences for Tsallis non-extensivity on CMR manganites.  
*Europhysics Letters* **58** (2002) 42.
11. **REIS M.S.**, ARAÚJO J.P., AMARAL V.S., LENZI E.K. E OLIVEIRA I.S.  
Magnetic behavior of a non-extensive S-spin system: possible connections to manganites.  
*Physical Review B* **66** (2002) 134417.
12. **REIS M.S.**, FREITAS J.C.C., ORLANDO M.T.D., GOMES A.M., LIMA A.L., OLIVEIRA I.S.,  
GUIMARÃES A.P. E TAKEUCHI A.Y.  
Electric and magnetic properties of Cu-doped La-Sr manganites.  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242** (2002) 668.



## NÃO ASSOCIADAS À TESE

13. ALVARENGA A.D., GARCIA F., BREWER W.D., GRUYTERS M., GIERLINGS M., REIS M.S., PANISSOD P., SAMPAIO L.C. E GUIMARÃES A.P.  
A depth profile XMCD study of Au/CoO/Co.  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242** (2002) 958.
14. GOMES A.M., REIS M.S., OLIVEIRA I.S., GUIMARÃES A.P. E TAKEUCHI A.Y.  
Magnetocaloric effect in (Er,Tb)Co<sub>2</sub>.  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242** (2002) 870.
15. LIMA A.L., VON RANKE P.J., REIS M.S., TAKEUCHI A.Y., GUIMARÃES A.P. E OLIVEIRA I.S.  
The localized-itinerant magnetic system Gd<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Co<sub>3</sub> described by a statistical distribution mean-field model.  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242** (2002) 817.
16. REIS M.S., OLIVEIRA I.S., GARCIA F., GUIMARÃES A.P. E TAKEUCHI A.Y.  
A review of NMR studies in RCo<sub>3</sub> systems presenting d-moment instability.  
*Hyperfine Interactions* **133** (2001) 143.
17. REIS M.S., OLIVEIRA I.S., GARCIA F., GUIMARÃES A.P. E TAKEUCHI A.Y.  
Itinerant electron magnetism: NMR and magnetization studies in Y(Co<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>3</sub>.  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226** (2001) 1184.
18. REIS M.S., OLIVEIRA I.S., GARCIA F., TAKEUCHI A.Y. E GUIMARÃES A.P.  
<sup>59</sup>Co NMR spectroscopy and relaxation in the metamagnetic system Y<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Co<sub>3</sub>.  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **217** (2000) 49.
19. REIS M.S., OLIVEIRA I.S., GARCIA F., DUBENKO I., GAIDUKOVA I.Y., TAKEUCHI A.Y. E GUIMARÃES A.P.

$^{59}\text{Co}$  nuclear magnetic resonance in the metamagnetic system  $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_3$ .

*Journal of Applied Physics* **87** (2000) 4891.

20. DUBENKO I., GAIDUKOVA I.Y., MARKOSYAN A.S., REIS M.S., LEONARD M. E ALI N.

Evolution of the magnetic behavior of the Co subsystem in  $\text{YCo}_3$  caused by small variations in stoichiometry and Al substitution.

*Journal of Alloys and Compounds* **303** (2000) 285.

# Prefácio

Tudo começou em novembro de 1999, na 44<sup>th</sup> *Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, realizada em San Jose, EUA, onde conheci as manganitas e o PROF. VITOR AMARAL, da Universidade de Aveiro, Portugal. Deste primeiro contato Brasil-Portugal nasceu a cooperação entre os grupos de magnetismo do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e da Universidade de Aveiro, formalizada por um projeto bilateral CAPES/ICCTI. Este projeto, bastante proveitoso para ambas as instituições, dedica-se à pesquisa das propriedades físicas das manganitas, e, sem dúvida, os excelentes resultados obtidos devem-se à grande afinidade pessoal e profissional entre os grupos do CBPF e da UA. Os principais resultados deste projeto serão descritos nesta tese, cujo histórico descreve-se a seguir.

O primeiro ano de tese, a contar de Março de 2000, foi realizado no Brasil, junto ao CBPF, sendo dedicado aos primeiros estudos a respeito das manganitas, incluindo a familiarização aos aspectos básicos destes materiais [Capítulo 1], bem como a formulação das propostas de trabalho. Ainda no primeiro ano, dois artigos foram publicados: um experimental [1], em colaboração com a Universidade Federal do Espírito Santo, e outro teórico [2, Seção 3.3], onde apresentou-se as primeiras evidências de que as manganitas são objetos não-extensivos. O segundo ano foi realizado em Portugal, junto à UA, dentro do programa de doutorado-sanduiche da CAPES, calcado no projeto de cooperação bilateral acima mencionado. Em Portugal, deu-se início a um novo trabalho experimental, incluindo: fabricação das manganitas [Apêndice B], caracterização [Seção 4.2] e medidas elétricas [3, Seção 4.4] e magnéticas [4–6, Seção 4.3]. As medidas de ressonância magnética nuclear [7, Seção 4.5] foram realizadas junto ao grupo do PROF. PIERRE PANISSOD, em Estrasburgo. Ainda em Portugal, deu-se continuidade ao trabalho teórico que estava em andamento [8–10, seções 3.1 e 3.2]. De volta ao Brasil, o terceiro e último ano

foi dedicado à escrita dos artigos acima relacionados e a esta tese, bem como à participação em outros trabalhos [11, 12].

Os resultados obtidos nestes últimos três anos estão organizados nesta tese como segue. No primeiro capítulo será apresentada uma revisão geral das principais propriedades físicas das manganitas, bem como uma descrição das peculiaridades que as tornam boas candidatas a serem melhores descritas com o uso da estatística generalizada, que será discutida em detalhes no Capítulo 2. Em seguida, o Capítulo 3 apresentará os resultados teóricos, onde, baseando-se nos modelos magnéticos que utilizam a estatística generalizada\* (desenvolvidos nesta tese), confirma-se a hipótese de que as manganitas são objetos não-extensivos. O Capítulo 4, por sua vez, dedica-se aos resultados experimentais, confirmando o grande potencial tecnológico e acadêmico destes materiais. Por fim, o Capítulo 5 tratará das conclusões da tese, bem como da descrição de algumas propostas de continuação deste trabalho.

**Nota à pontuação decimal.** Devido ao fato de que a maioria expressiva dos artigos científicos são redigidos em Inglês, a pontuação decimal utilizando *ponto* tornou-se habitual. Assim, apesar da Língua Portuguesa definir esta pontuação com *virgula*, nesta tese será utilizado ponto. Como exemplo, será utilizado **0.7** ao invés de **0,7**.

---

\*No decorrer desta tese, os modelos magnéticos desenvolvidos com o uso da estatística generalizada serão denominados como 'modelos magnéticos generalizados'.

# Capítulo 1

## Introdução às Manganitas

Este primeiro capítulo dedica-se à apresentação das manganitas de valência mista, desde um breve histórico de sua descoberta até as questões atuais que carecem atenção. Ainda, serão descritas as principais particularidades destes materiais, bem como os principais modelos existentes para descrevê-las.

### 1.1 Porque as Manganitas são Interessantes?

Conforme será descrito ao longo desta tese, as manganitas de valência mista possuem três particularidades que estimulam a pesquisa sobre estes materiais:

- Magnetoresistência colossal;
- Complexo diagrama de fases;
- Inhomogeneidade.

Diversos estudos teóricos e experimentais confirmam a existência destas características, porém não há conhecimento detalhado a respeito dos mecanismos que geram tais particularidades. Nesta direção, na busca pela melhor compreensão destes materiais, pesquisadores de todo o mundo são conduzidos por dois objetivos básicos: pesquisa básica e pesquisa aplicada. O primeiro grupo, motivado pela curiosidade científica, destina-se a formular novos modelos e desenvolver novas manganitas, enquanto o segundo grupo

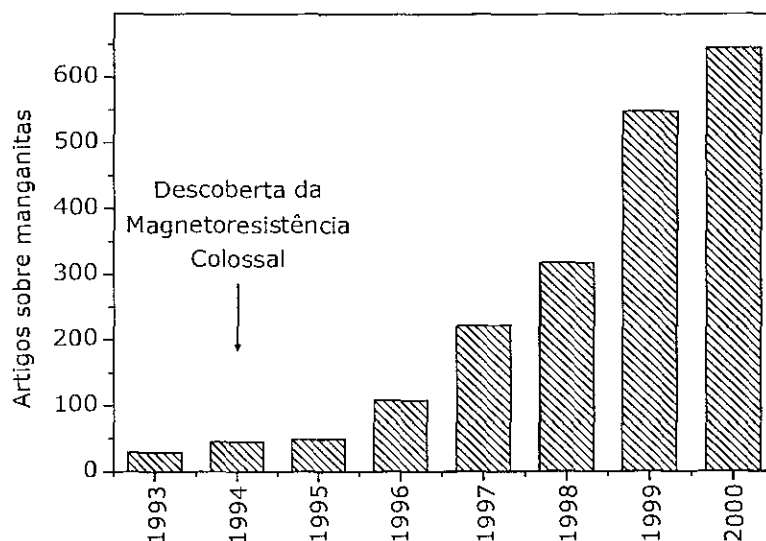


Figura 1.1: Número de publicações por ano a respeito das manganitas, desde 1993 até a data do início desta tese. Observe o crescimento ‘exponencial’ do interesse sobre estes materiais após a descoberta da magnetoresistência colossal em 1994.

procede de forma diferente, buscando a compreensão destes materiais para o desenvolvimento de futuros protótipos de dispositivos térmicos, elétricos e magnéticos .

O complexo diagrama de fases e a **inhomogeneidade** intrínseca às manganitas são fatos conhecidos desde a década de 50, conforme será discutido na seção seguinte, porém, após a descoberta da magnetoresistência colossal em 1994, o interesse por estes materiais cresceu de forma ‘exponencial’. A Figura 1.1 ilustra este fato, apresentando o número de publicações por ano a respeito das manganitas, desde 1993 até o início deste tese, em 2000. Perceba o forte crescimento do interesse por estes materiais após a descoberta da magnetoresistência colossal.

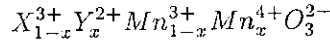
## 1.2 A Descoberta das Manganitas

O primeiro artigo a respeito das manganitas\* foi publicado por JONKER E VAN SANTEN [13], em 1950. Estes autores deduziram que as manganitas se cristalizam em uma estrutura *perovskita*<sup>†</sup>  $ABO_3$ , onde localizam-se no sítio *A* íons bivalentes e/ou trivalentes. Os íons bivalentes são os alcalinos-terrosos,

\*Designação proposta no artigo pioneiro de JONKER E VAN SANTEN [13].

†A título de curiosidade, as *perovskitas* são os mais abundantes minerais da Terra, sendo conhecido desde 1830, a partir de estudos do mineralogista russo COUNT LEV ALEKSEVICH VON PEROVSKI.

como por exemplo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ , enquanto os íons trivalentes são (pseudo-)terras-raras, como  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$ . Naturalmente, a mistura de íons bivalentes e trivalentes no sítio  $\mathcal{A}$  conduz à valência mista dos íons de manganês, localizados no sítio  $\mathcal{B}$ , de tal forma que a quantidade  $1 - x$  de íons trivalentes no sítio  $\mathcal{A}$  determina a quantidade de  $\text{Mn}^{3+}$  no sítio  $\mathcal{B}$  e, de forma complementar, a concentração  $x$  de íons bivalentes no sítio  $\mathcal{A}$  determina a concentração de  $\text{Mn}^{4+}$  no sítio  $\mathcal{B}$ , conforme demonstra a formulação genérica das manganitas de valência mista:



Em uma *perovskita* perfeita, os íons do sítio  $\mathcal{A}$  e  $\mathcal{B}$  apresentam simetria local cúbica, enquanto os íons de oxigênio organizam-se em um octaedro, envolvendo cada íon do sítio  $\mathcal{B}$ , conforme demonstra a célula unitária da Figura 1.2(a) e o cristal da Figura 1.2(b). Entretanto, grande parte das manganitas apresentam pequenas distorções a partir da estrutura cúbica ideal das *perovskitas*, formando redes romboédricas, ortorrômbricas e tetragonais. Estas deformações possuem duas causas básicas: efeito Jahn-Teller (descrito na Subseção 1.3.2) e/ou inclusão de íons com diferentes raios iônicos no sítio  $\mathcal{A}$ . Quantitativamente, esta distorção pode ser caracterizada pelo fator de tolerância, definido como [14]:

$$t = \frac{d_{\mathcal{A}\text{-O}}}{\sqrt{2} d_{\text{Mn-O}}} \quad (1.1)$$

onde  $d_{\mathcal{A}\text{-O}}$  representa a distância entre o sítio  $\mathcal{A}$  e o oxigênio mais próximo, enquanto  $d_{\text{Mn-O}}$  corresponde a menor distância Mn-O. Conforme pode ser observado na Figura 1.2, em uma *perovskita* cúbica perfeita os íons Mn-O-Mn são colineares, de tal forma que  $d_{\mathcal{A}\text{-O}} = \sqrt{2}/2$  e  $d_{\text{Mn-O}} = 1/2$ , em unidades da distância  $\mathcal{A}\text{-}\mathcal{A}$ , resultando em  $t = 1$  neste sistema perfeito. Na prática, para  $0.96 < t < 1$  uma estrutura romboédrica se estabelece, enquanto que, para  $t < 0.96$ , a estrutura torna-se ortorrômbrica [15].

De volta à história das manganitas, JONKER E VAN SANTEN, no pioneiro trabalho sobre estes materiais [13], documentaram as principais propriedades magnéticas das séries  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ , encontrando, como principal resultado, a existência de ferromagne-

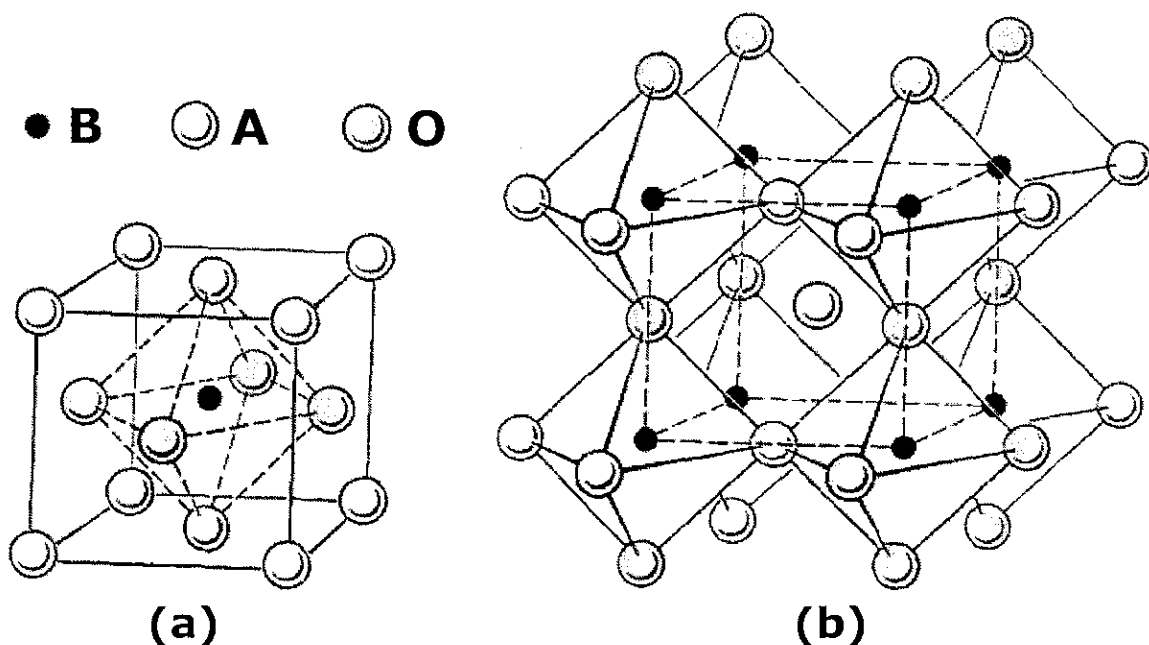


Figura 1.2: (a) Célula unitária da *perovskita* cúbica perfeita, com o octaedro  $BO_6$  localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio  $A$ . (b) Cristal de uma *perovskita*, onde torna-se clara a simetria cúbica do sítio  $B$ .

tismo, ordenamento até então inconcebível em óxidos<sup>†</sup>. Este fato foi atribuído a uma interação de troca indireta, mais tarde formalizada com o modelo de dupla-troca (discutido na Subseção 1.4.1). Cinco anos mais tarde, WOLLAN E KOEHLER [16], utilizando difração de nêutrons, encontraram nas manganitas, em adição ao ordenamento ferromagnético documentado por JONKER E VAN SANTEN, diferentes tipos de ordenamento antiferromagnético, conforme esquematizado na Figura 1.3. Nesta figura, os dois sinais existentes (positivo e negativo), indicam as duas orientações possíveis ao longo do eixo-z, sendo o referido cubo uma célula unitária magnética. Ainda, estes autores encontraram combinações destes ordenamentos e, em alguns casos, coexistência com ordenamento de cargas e orbitais (discutidos na Subseção 1.3.3).

Entretanto, apesar da riqueza de informações e estímulo científico que se obteve nos primeiros anos de estudo das manganitas, o número de publicações a respeito destes materiais foi diminuto até 1994 (veja Figura 1.1), quando JIN *et al.* [17] descobriram a magnetoresistência colossal em filmes finos de  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ , encontrando 100.000% de magnetoresistência<sup>§</sup> à 77 K e com 6 T de variação de

<sup>†</sup>Até a descoberta das manganitas, os óxidos, de uma maneira geral, apresentavam ordenamento antiferromagnético.

<sup>§</sup> $\Delta R/R = (R_H - R_0)/R_H$ , onde  $R_H$  e  $R_0$  representam, respectivamente, a resistência do material com e sem campo magnético externo aplicado.



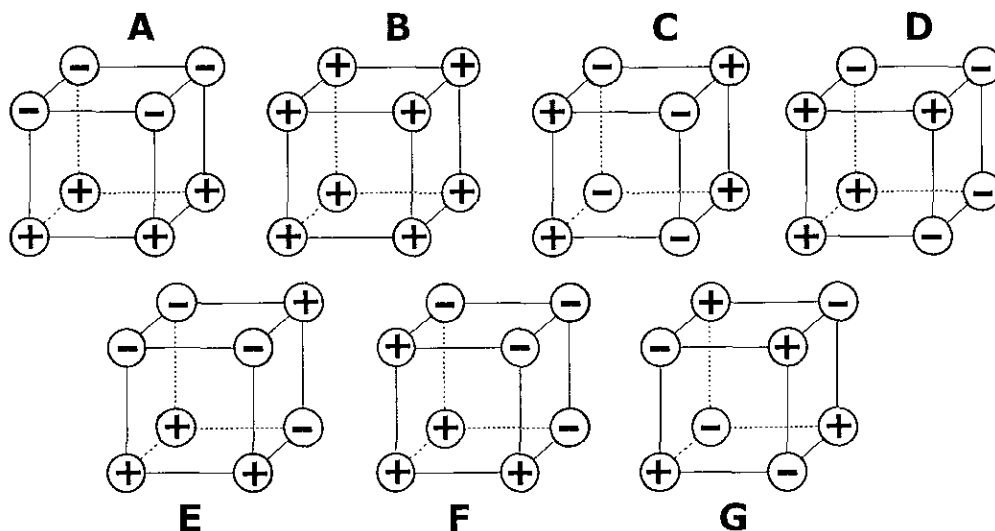


Figura 1.3: Tipos de ordenamento antiferromagnético encontrados nas manganitas. Os sinais (positivo e negativo), indicam as diferentes orientações possíveis ao longo do eixo  $z$ , enquanto o referido cubo corresponde à uma célula unitária magnética.

campo magnético. No ano seguinte, este impressionante valor de magnetoresistência foi superado por XIONG *et al.* [18] ao conseguirem 1.000.000 % de magnetoresistência em filmes finos de  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , à 60 K e com 8 T de variação de campo magnético. Estes resultados fizeram com que o número de publicações a respeito destes materiais crescesse ‘exponencialmente’, conforme pode ser observado na Figura 1.1.

## 1.3 Principais Aspectos

### 1.3.1 Desdobramento de Campo Cristalino

Os metais de transição  $3d$ , quando livres, possuem 5 diferentes orbitais<sup>¶</sup> degenerados em energia, apesar das diferentes formas e orientações destes orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ , conforme apresenta a Figura 1.4. O mesmo ocorre com o oxigênio  $2p$ , que, quando livre, possui 3 diferentes orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , também degenerados em energia. Entretanto, se estes metais de transição, como o  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) e  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ), estiverem no centro de um octaedro de oxigênio  $\text{O}^{2-}$  ( $2p^6$ ), como no caso das *perovskitas* (veja Figura 1.2), os orbitais  $d$  não mais serão degenerados, causa que pode ser compreendida com argumentos

<sup>¶</sup>Parte angular da função de onda eletrônica.

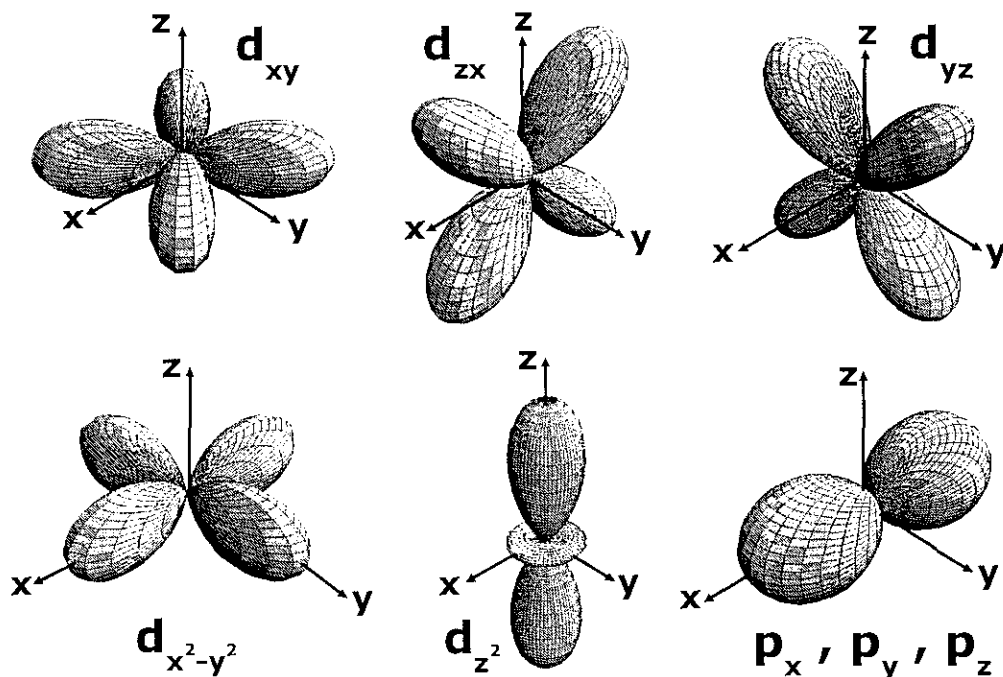


Figura 1.4: Orbitais  $d$  dos metais de transição e  $p$  do oxigênio.

puramente geométricos.

Considere um íon de manganês localizado na origem de um sistema de coordenadas e no centro do octaedro de oxigênio, que possui coordenadas  $(-x, x)$ ,  $(-y, y)$  e  $(-z, z)$ . Conforme pode ser observado na Figura 1.4, os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  apontam ao longo dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , contrariamente ao caso dos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$  que apontam ao longo dos planos  $xy$ ,  $zx$  e  $yz$ , respectivamente. Assim, devido à repulsão Coulombiana, os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ , que apontam diretamente para os íons de oxigênio, são desfavoráveis energeticamente em comparação ao orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$ , que apontam ao longo dos planos. A Figura 1.5 auxilia na visualização deste (des)favorecimento energético, apresentando a projeção dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  no plano  $xy$ , bem como os orbitais  $p$  dos íons de oxigênio. Assim, a presença de um octaedro de oxigênio levanta a degenerescência dos 5 orbitais  $d$ , resultando em dois subgrupos de orbitais novamente degenerados: um com energia  $2\Delta/5$  a menos que o caso do íon livre, contendo os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$ ; e outro com energia  $3\Delta/5$  a mais que o caso do íon livre, contendo os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ . Refere-se à esta diferença energética  $\Delta$  entre os subgrupos de orbitais como *desdobramento de campo cristalino*. Ainda, os orbitais triplamente degenerados são conhecidos como  $t_{2g}$ , enquanto os

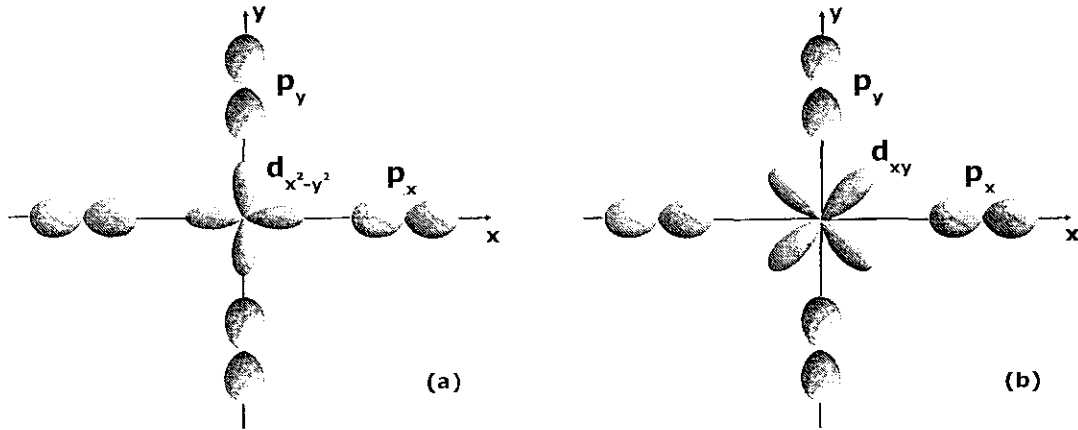


Figura 1.5: Quando os metais de transição encontram-se no interior de um octaedro de oxigênio, devido à repulsão Coulombiana, os orbitais que apontam ao longo dos eixos ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ ), são desfavoráveis energeticamente em comparação com os orbitais que apontam ao longo dos planos ( $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$ ). Esta figura apresenta a projeção, no plano  $xy$ , dos orbitais (a)  $d_{x^2-y^2}$  e (b)  $d_{xy}$ , bem como os orbitais  $p$  dos íons de oxigênio.

orbitais duplamente degenerados são conhecidos como  $e_g$ .

No caso do  $Mn^{3+}$ , com quatro elétrons  $3d$ , os três primeiros elétrons se estabelecem paralelamente nos orbitais  $t_{2g}$ , de acordo com a regra de Hund, enquanto o quarto elétron deve escolher entre o alinhamento antiparalelo aos primeiros elétrons nos orbitais  $t_{2g}$ , ou localizar-se em um dos orbitais  $e_g$ , paralelamente aos primeiros spins. Nas manganitas, a energia  $\Delta$  do desdobramento de campo cristalino corresponde a  $\sim 1$  eV [19–21], menor que a energia correspondente ao alinhamento antiparalelo do quarto elétron em um dos orbitais  $t_{2g}$  ( $\sim 2$  eV [21–26]), implicando que este quarto elétron se localize em um dos orbitais  $e_g$ <sup>||</sup>. Ainda, os elétrons  $t_{2g}$  possuem caráter localizado, com spin total  $S = 3/2$ , devido ao forte acoplamento Hund, enquanto o elétron  $e_g$  possui caráter itinerante, usando os orbitais  $p$  dos íons de oxigênio como ponte para o íon de manganês mais próximo. Por fim, a Figura 1.6 resume os conceitos acima discutidos. Maiores detalhes a respeito do desdobramento de campo cristalino podem ser encontrados nas Refs. [20, 28, 29].

<sup>||</sup>Um exemplo exatamente oposto ocorre em  $LaCoO_3$ , onde o  $Co^{3+}$  ( $3d^6$ ) possui seus 6 elétrons  $3d$  nos orbitais  $t_{2g}$  [27, pág 202].

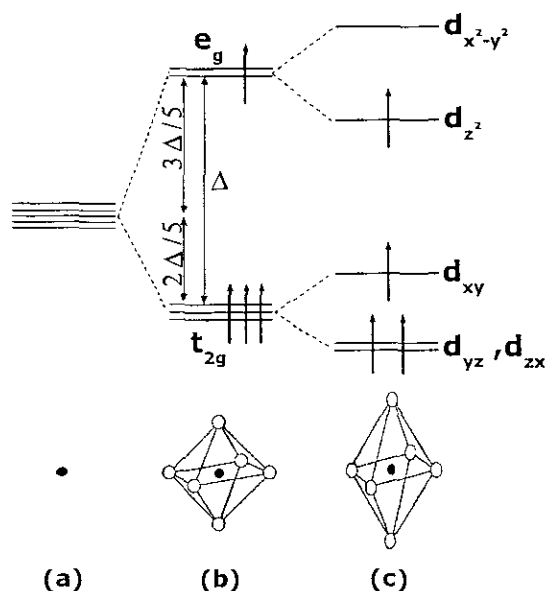


Figura 1.6: Diagrama de energia dos orbitais  $d$  de um metal de transição (a) livre e circundado por um octaedro de oxigênio (b) perfeito e (c) com deformação Jahn-Teller.

### 1.3.2 Efeito Jahn-Teller

A subseção anterior considerou que os íons de oxigênio estão fixos, formando um octaedro perfeito. Esta consideração remove a degenerescência dos orbitais  $d$  do íon de manganês livre, conduzindo, porém, a dois conjuntos de orbitais degenerados:  $e_g$  e  $t_{2g}$ . Entretanto, conforme discutido, os orbitais  $e_g$  sofrem uma forte penalização (aumento de energia) devido a vizinhança em forma de octaedro, de tal forma que os íons ligados procuram diminuir a energia total do sistema alterando suas posições iniciais e provocando distorções no octaedro  $MnO_6$ . Este processo remove a degenerescência dos orbitais  $e_g$ , sendo conhecido como efeito Jahn-Teller [30], muito importante na física das manganitas. Considerando um octaedro  $MnO_6$ , existem 21 graus de liberdade para a distorção Jahn-Teller (7 íons  $\times$  3 graus de liberdade cada). Porém, devido a argumentos consistentes com base na teoria de grupos [14, pág. 64], somente dois tipos de distorção, em primeira aproximação, são capazes de remover a degenerescência dos orbitais  $e_g$ . Estas distorções estão esquematizadas na Figura 1.7 e são conhecidas na literatura como  $Q_2$  e  $Q_3$  [14]. Nesta introdução às manganitas, argumentos geométricos são suficientes para explicar o efeito Jahn-Teller e suas conseqüências; porém, cálculos detalhados a este respeito podem ser encontrados nas Refs. [14, 21].

Assim, considere, por exemplo, a distorção Jahn-Teller do caso da Figura 1.7(b) e os orbitais

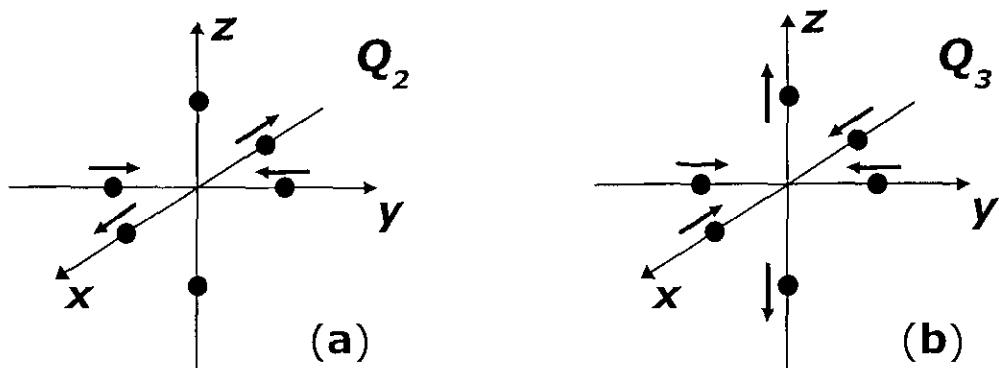


Figura 1.7: Existem 21 graus de liberdade para as distorções Jahn-Teller do octaedro  $\text{MnO}_6$  (7 íons  $\times$  3 graus de liberdade cada), porém, somente duas deformações são capazes de remover a degenerescência dos orbitais  $e_g$  [14, pág. 64]. Estes casos particulares são conhecidos na literatura como (a)  $Q_2$  e (b)  $Q_3$ .

degenerados  $e_g$ . No caso do orbital  $d_{z^2}$ , este, após a distorção mencionada, diminui sua energia com relação ao caso sem distorção, pois os íons de oxigênio se afastam dos lóbulos deste orbital, que apontam ao longo do eixo  $z$ . Por outro lado, o orbital  $d_{x^2-y^2}$ , que aponta ao longo dos eixos  $x$  e  $y$ , após a mesma distorção (Figura 1.7(b)), aumenta sua energia com relação ao caso sem distorção, pois os íons de oxigênio se aproximam dos lóbulos deste orbital, aumentando a repulsão Coulombiana. A Figura 1.6(c) representa os níveis de energia dos orbitais  $d$  após a distorção acima mencionada.

Entretanto, as distorções Jahn-Teller podem se tornar mais complicadas quando o octaedro  $\text{MnO}_6$  encontra-se em um cristal, como na realidade ocorre. Esta complicação surge, pois, caso um octaedro se alongue em uma determinada direção, os octaedros vizinhos serão comprimidos nesta mesma direção, e assim por diante. Sugestivamente, refere-se à este fenômeno como *efeito Jahn-Teller cooperativo*, que em nada altera os argumentos de remoção da degenerescência dos orbitais  $e_g$ .

Conforme acima mencionado, estas distorções implicam em severas conseqüências às propriedades magnéticas, elétricas e cristalográficas das manganitas. Por exemplo, certas deformações podem alterar o ângulo  $\theta$  da ligação Mn-O-Mn, diminuindo, conseqüentemente, a mobilidade eletrônica entre os íons de manganês. Em outras palavras, quando  $\theta \neq 180^\circ$  os orbitais  $p$  dos íons de oxigênio não conseguem apontar simultaneamente para dois íons de manganês, dificultando a mobilidade eletrônica.

Por fim, um detalhe que será útil em futuras discussões. Conforme mencionado, o octaedro  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  sofre distorções com o objetivo de levantar a degenerescência dos orbitais  $e_g$ , minimizando a energia do

quarto elétron do  $\text{Mn}^{3+}$  (Figura 1.6(c)). Porém, no caso do octaedro  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  não existem distorções Jahn-Teller, pois o  $\text{Mn}^{4+}$  possui somente 3 elétrons  $3d$  que se localizam nos orbitais  $t_{2g}$  de baixa energia.

### 1.3.3 Ordenamento de Cargas e Orbitais

Nas manganitas de valência mista os íons de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  podem se ordenar pelo cristal, formando estruturas periódicas destes dois íons, fenômeno sugestivamente conhecido como ordenamento de cargas, ou cristalização de Wigner. Naturalmente, no caso em que somente existam íons  $\text{Mn}^{3+}$ , ou seja, somente existam íons trivalentes no sítio  $\mathcal{A}$ , como por exemplo em  $\text{LaMnO}_3$ , este fenômeno de ordenamento de cargas não se estabelece. Analogamente, esta restrição também ocorre no caso onde somente existam íons  $\text{Mn}^{4+}$ , como por exemplo em  $\text{CaMnO}_3$ . Nesta direção, ZHENG *et al.* [31, e respectivas referências] e LI *et al.* [32] determinaram que o ordenamento de cargas em  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , por exemplo, torna-se máximo em torno de  $x \sim 0.75$ , ou seja, com 75% de íons  $\text{Mn}^{4+}$ . Analogamente ao ordenamento de cargas, os orbitais dos elétrons  $e_g$  dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  também podem se ordenar, formando estruturas periódicas destes orbitais, sendo este fenômeno conhecido como ordenamento de orbitais. Devido ao fato dos íons  $\text{Mn}^{4+}$  não possuírem elétrons  $e_g$ , este fenômeno de ordenamento de orbitais não ocorre em manganitas que possuam unicamente  $\text{Mn}^{4+}$ , como  $\text{CaMnO}_3$ . Por fim, a Figura 1.8 ajuda a visualizar os ordenamentos de cargas e orbitais, no caso da série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [21, 33]. Para  $x = 0$ , onde somente existem íons  $\text{Mn}^{3+}$ , não há ordenamento de cargas, mas existe um forte ordenamento dos orbitais  $d_{z^2}$ , conforme apresenta a Figura 1.8(a). Ao se substituir  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Mn}^{4+}$ , o ordenamento de cargas torna-se possível, em coexistência com o ordenamento de orbitais, conforme apresenta a Figura 1.8(b) e (c), para  $x = 1/2$  e  $2/3$ , respectivamente.

No que se refere a causa destes ordenamentos, resultados experimentais [34–36] e teóricos [37, 38] enfatizaram que uma **interação Coulombiana de longo alcance** representa o principal fator para a formação destes fenômenos. Ainda, outros trabalhos teóricos [21, 39–45] e experimental [31] mencionaram que estes ordenamentos de cargas e orbitais estimulam um efeito Jahn-Teller, para melhor acomodar estes íons e orbitais ordenados. Esta cooperação entre o efeito Jahn-Teller e a **interação Coulombiana de longo alcance** faz compreender o fato do ordenamento da cargas ser máximo em  $x \sim 0.75$ , no caso  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , conforme referido no parágrafo anterior. Os autores mencionados [31], determinaram

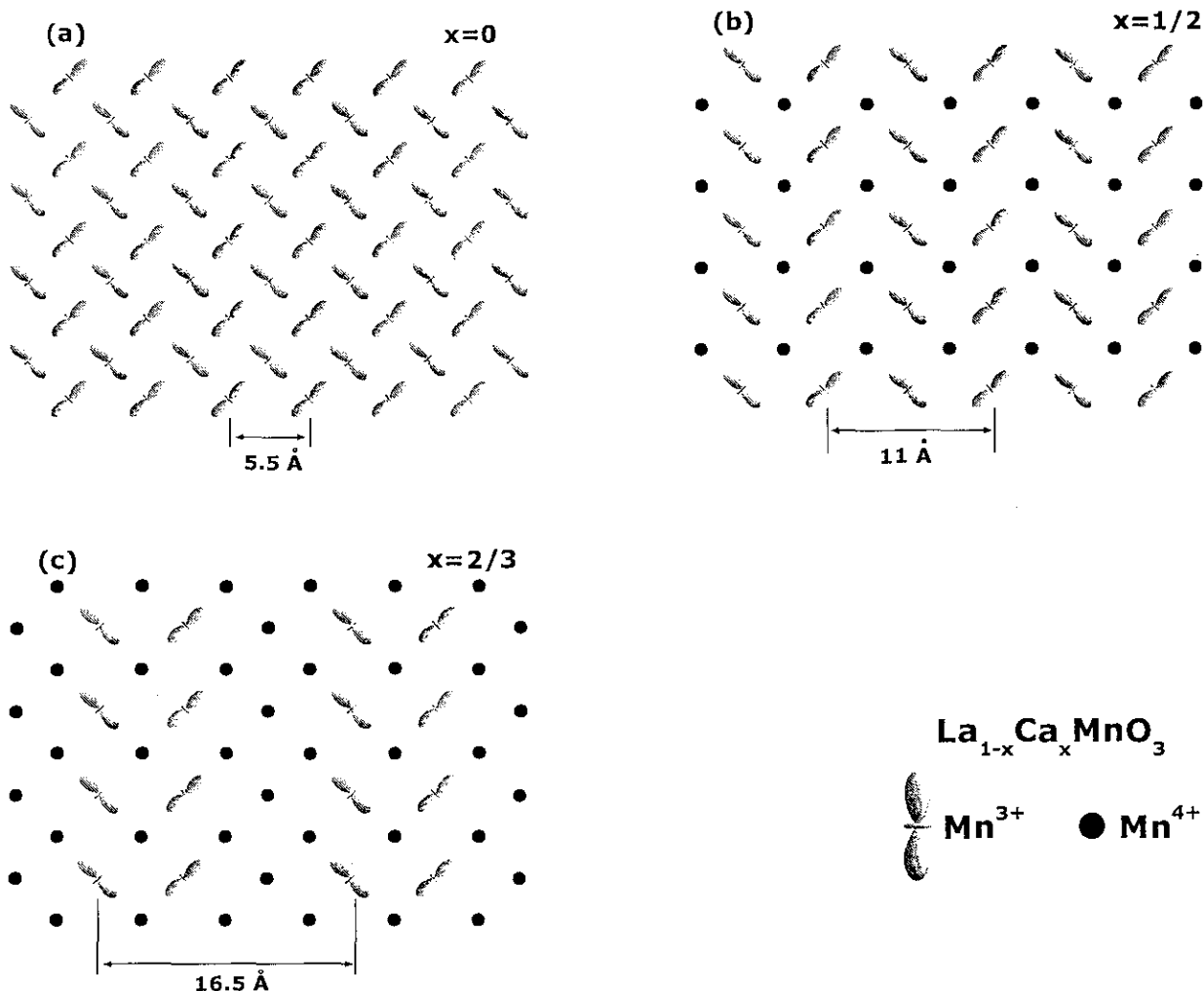


Figura 1.8: Representação esquemática dos ordenamentos de cargas e orbitais, no caso da série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , com (a)  $x=0$ , (b)  $x=1/2$  e (c)  $x=2/3$ .

que a distorção Jahn-Teller torna-se máxima nesta concentração, ajudando, assim, a melhor estabilizar o ordenamento de cargas. Ainda, estes ordenamentos somente são possíveis a baixas concentrações de  $\text{Mn}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$  devido a forte interação Coulombiana de longo alcance, como por exemplo no caso da referida série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , onde somente 12% de  $\text{Mn}^{3+}$  são suficientes para sustentar o ordenamento de cargas [14, 21].

### 1.3.4 Competição de Fases e Inhomogeneidade

*If the review could be summarized in just a few words, the overall conclusion would be that theoretical and experimental works are rapidly converging to an unified picture pointing toward a physics of manganites, in which the CMR regimes is clearly dominated by **inhomogeneities** in the form of **coexisting competing phases** .*

DAGOTTO, HOTTA AND MOREO, *Physics Reports* **344** (2001) 1.

*Evidences suggest that, even in the best crystal available, manganites are intrinsically **inhomogeneous**.*

DAGOTTO, em *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (2003), Springer-Verlag, Heidelberg.

De fato, conforme descrevem as citações acima, a coexistência de fases corresponde a um argumento fundamental na descrição dos mais diversos resultados experimentais das manganitas. Esta coexistência tem como causa uma forte competição entre os mais diversos estados magnéticos, elétricos e cristalográficos, que, por fim, criam um sistema fortemente **inhomogêneo**. Como exemplo, FATH *et al.* [46] observaram, através de microscopia de tunelamento em filmes finos de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , uma forte coexistência de fases metálica e isolante, para temperaturas ligeiramente abaixo de  $T_C$ . Ainda, determinaram que o tamanho dos *clusters* dependem fortemente do valor do campo magnético aplicado, conduzindo à idéia de percolação. Em outras palavras, o sistema, isolante à campo nulo, torna-se metálico quando submetido a um campo magnético externo, devido ao mecanismo de percolação entre os *clusters* metálicos. Este processo representa a chave do efeito de magnetoresistência colossal. A Figura 1.9 resume os resultados de FATH *et al.* [46], evidenciando a coexistência de fases e o processo percolativo. Ainda, DAGOTTO *et al.* [21] enfatizaram que estes *clusters* possuem forma **fractal**. Por fim, esta coexistência de fases metálica e isolante foi confirmada por outras técnicas experimentais, como: raio-X [47–49], dicroísmo circular magnético [50], efeito Hall [51] e outras.

Entretanto, a coexistência de fases não se limita aos estados metálico e isolante. DETERESA *et*



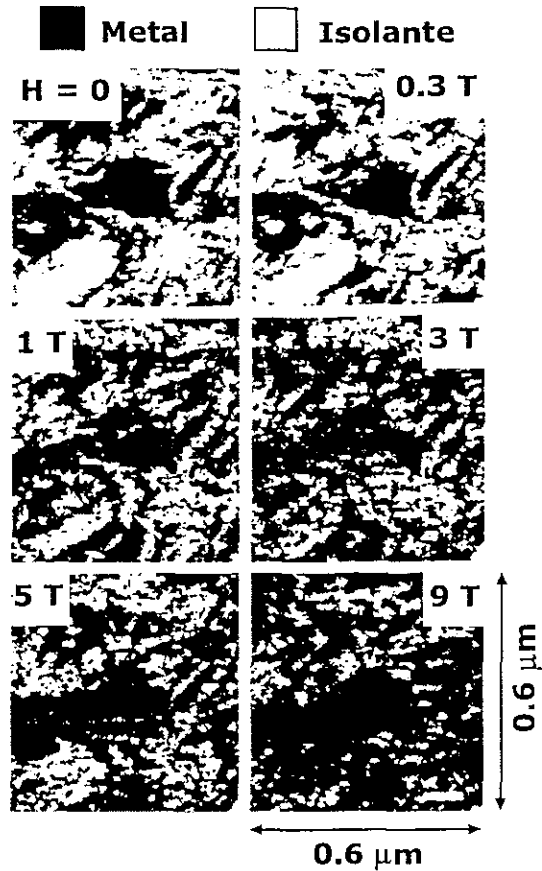


Figura 1.9: Imagem obtida por microscopia de tunelamento em um filme fino de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , logo abaixo de  $T_C$ . Resultado reproduzido do trabalho de FATH *et al.* [46]. A região em branco corresponde à fase isolante, enquanto a região em preto representa a fase metálica. Observe a coexistência de fases e o processo percolativo dos *clusters* metálicos (*fractais* [21]) a medida que o campo magnético aumenta. Este mecanismo representa a chave do efeito da magnetoresistência colossal.

*al.* [52] utilizaram a técnica de difração de nêutrons no mesmo composto acima referido e observaram a existência de *clusters* magnéticos, com aproximadamente 12 Å, ligeiramente acima de  $T_C$ , embebidos na fase paramagnética. IBARRA *et al.* [53] e IBARRA E DETERESA [54] também ressaltaram a existência de *clusters* magnéticos na fase paramagnética. Outros autores analisaram  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [55],  $\text{Pr}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$  e  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [56],  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  [57] e  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [58] usando difração de nêutrons e todos observaram uma forte competição de fases entre os estados ferromagnético metálico e paramagnético isolante. Ainda, estes autores observaram irreversibilidade na transição de fase para-ferro, caracterizada como de primeira ordem. Estes resultados estão de acordo com as propostas teóricas de YUNOKI *et al.* [45] e MOREO *et al.* [59], que enfatizaram a idéia de transições de fase de primeira

ordem serem cruciais para coexistência de *clusters* de diferentes fases. Ainda, competição entre as fases ferromagnética e antiferromagnética pode ser verificada com o uso de diversas técnicas experimentais, como: ressonância magnética nuclear (RMN) [60–64, Seção 4.5], difração de nêutrons [65–67], absorção de infra-vermelho [68], refletividade ótica [69] e outras.

Em resumo, esta subseção teve como principal objetivo demonstrar que a competição/coexistência de fases e, conseqüentemente, **inhomogeneidade**, corresponde à uma característica intrínseca às manganimas. Ainda, esta idéia representa um dos principais argumentos na discussão dos mais diversos resultados experimentais (veja, por exemplo, a Seção 4.5), podendo ser incluída em alguns modelos (veja Seção 1.4 e Capítulo 3). Por fim, outras evidências de competição/coexistência de fases e **inhomogeneidade** podem ser encontradas no Capítulo 4 e nas Refs. [14, 21, 27].

## 1.4 Modelos

### 1.4.1 Dupla-Troca

Conforme discutido na Seção 1.3, existe um forte acoplamento Hund intra-iônico, responsável pelo posicionamento do quarto elétron do  $\text{Mn}^{3+}$  nos orbitais  $e_g$  (paralelamente aos spins dos elétrons  $t_{2g}$ , de forma a minimizar a energia total do sistema - Figura 1.6). Baseado neste fato e no princípio de que os elétrons de condução não alteram seus spins ao se moverem de um íon para outro [14], ZENER concluiu que estes elétrons  $e_g$  trafegam pelo cristal sobre um *background* ferromagnético. Em outras palavras, os elétrons  $e_g$  minimizam sua energia caso os elétrons  $t_{2g}$  dos diferentes íons de manganês estejam completamente alinhados. Este mecanismo faz com que as camadas  $d$  estejam acopladas ferromagneticamente, via elétrons de condução. Ainda, o elétron  $e_g$  move-se de um íon de manganês para outro através de um íon de oxigênio, em um movimento *simultâneo* de dois elétrons: o primeiro move-se do oxigênio para o  $\text{Mn}^{4+}$  à direita, enquanto o segundo elétron move-se do  $\text{Mn}^{3+}$  à esquerda para o oxigênio, conforme ilustra a Figura 1.10(a) (os dois spins do íon de oxigênio devem ser antiparalelos, pois estes pertencem ao mesmo orbital  $p$ ). O estado  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$  (Figura 1.10(b)), posterior a troca do elétron  $e_g$  entre os íons de manganês, possui a mesma energia total do estado  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ , anterior a troca. Em outras

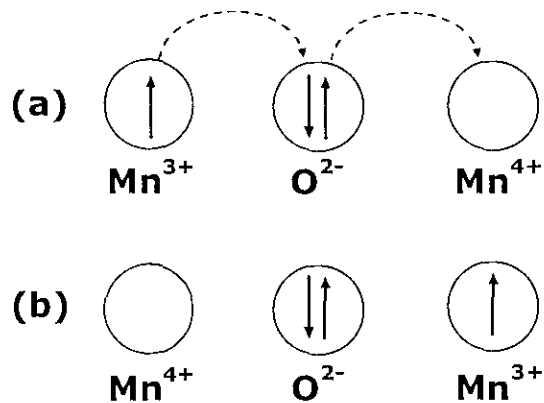


Figura 1.10: Representação esquemática do mecanismo de dupla-troca, (a) antes e (b) depois do elétron de condução  $e_g$  trocar de íon de manganês.

palavras, estes estados são degenerados. Por fim, refere-se à este mecanismo, proposto por ZENER em 1951 [70,71], como dupla-troca\*\*.

Quatro anos após o pioneiro trabalho de ZENER [70,71], ANDERSON E HASEGAWA [72] determinaram quantitativamente a mobilidade<sup>††</sup>  $T$  dos elétrons de condução  $e_g$ , encontrando:

$$T = T_0 \cos \frac{\theta}{2} \quad (1.2)$$

onde  $T_0$  representa a integral de transferência, que depende da função de onda eletrônica, enquanto  $\theta$  corresponde ao ângulo entre os spins localizados  $t_{2g}$  dos dois íons de manganês envolvidos no processo. Naturalmente, a máxima mobilidade eletrônica dos elétrons  $e_g$  ocorre para  $\theta = 0$ , ou seja, quando o sistema ordena-se ferromagneticamente. Por outro lado, quando o sistema possui ordenamento antiferromagnético ( $\theta = \pi$ ), os elétrons  $e_g$  perdem por completo a mobilidade. A versão quântica deste processo foi desenvolvida por KUBO E OHATA [73], em 1972.

Por fim, um detalhe que vale ressaltar. Conforme mencionado acima, as camadas  $d$  dos diferentes íons de manganês estão conectadas através dos elétrons de condução  $e_g$ , ou seja, elétrons livres pelo cristal. Tal fato restringe este modelo a casos onde não exista ordenamento de cargas. Ainda, este mecanismo de dupla-troca resolve apenas a questão do surgimento do ferromagnetismo em óxidos, estando

\*\*A título de curiosidade, a designação ‘dupla-troca’ tem origem neste movimento simultâneo de *dois* elétrons.

††Proporcional à energia cinética.

longe de descrever por completo as propriedades elétricas, magnéticas e cristalográficas das manganitas. Desta forma, diversos autores [21, e respectivas referências] enfatizaram a necessidade de um modelo mais sofisticado, que contenha os principais ingredientes para descrever as propriedades físicas das manganitas, conforme será descrito na subseção seguinte.

*To address the strong magnetoresistance effects and the overall phase diagram of manganites, the double-exchange framework must be supplemented with more refined ideas.*

MOREO *et al.*, *Science* **283** (1999) 2034.

*These simple effective hopping ideas guide research in manganites in the early days, but currently it is well known that far more elaborated theories are needed to explain the rich phase diagrams of these compounds, as well as the CMR effect.*

DAGOTTO, em *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (2003), Springer-Verlag, Heidelberg.

## 1.4.2 Primeiros Princípios e Suas Aproximações

Nesta subseção será descrita a Hamiltoniana de primeiros princípios, contendo as principais interações existentes nas manganitas. Primeiramente, considera-se o forte acoplamento Hund entre os elétrons  $e_g$  e  $t_{2g}$  de um mesmo íon de manganês. Esta interação pode ser representada pela Hamiltoniana  $\mathcal{H}_{Hund}$ , dada por [14, 21]:

$$\mathcal{H}_{Hund} = -J_H \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{S}_i \quad (1.3)$$

onde  $\vec{s}_i$  e  $\vec{S}_i$  representam os spins dos elétrons  $e_g$  e  $t_{2g}$ , respectivamente, enquanto  $J_H(>0)$  corresponde à constante de acoplamento entre estes elétrons.

Por outro lado, na ausência de elétrons  $e_g$ , ou seja, no caso  $x=1$ , existe um ordenamento antiferromagnético [21, 27] que não pode ser compreendido sem se considerar uma interação de Heisenberg entre

os elétrons localizados  $t_{2g}$  dos íons de manganês primeiros vizinhos. Esta interação pode ser descrita pela Hamiltoniana  $\mathcal{H}_{AF}$ , sendo [14, 21]:

$$\mathcal{H}_{AF} = J_{AF} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.4)$$

onde  $\vec{S}_i$  e  $\vec{S}_j$  representam os spins dos elétrons  $t_{2g}$  primeiros vizinhos, enquanto  $J_{AF}$  corresponde à constante de acoplamento antiferromagnética entre os referidos íons.

Ainda, deve-se considerar a interação entre os elétrons  $e_g$  e os fônons criados pela distorção Jahn-Teller. Esta interação, representada pela Hamiltoniana  $\mathcal{H}^{JT}$ , pode ser escrita como [14, 21]:

$$\mathcal{H}^{JT} = -g[Q_2\sigma_x + Q_3\sigma_z] + \frac{1}{2}M\omega^2[Q_2^2 + Q_3^2] \quad (1.5)$$

onde  $Q_2$  e  $Q_3$  representam os modos relevantes de distorção Jahn-Teller (Figura 1.7). Quantitativamente, estes são:

$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Delta X - \Delta Y] \quad (1.6)$$

$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}[2\Delta Z - \Delta X - \Delta Y] \quad (1.7)$$

onde  $\Delta X$ ,  $\Delta Y$  e  $\Delta Z$  correspondem à distância, nos respectivos eixos, entre os íons de oxigênio. Ainda,  $\sigma_x$  e  $\sigma_z$  representam as matrizes de Pauli,  $g$  corresponde à constante de acoplamento entre o elétron  $e_g$  e a distorção do octaedro  $\text{MnO}_6$ ,  $M$  a massa do íon  $\text{O}^{2-}$  e, finalmente,  $\omega$  representa a frequência de oscilação dos íons de oxigênio em torno das respectivas posições de equilíbrio. Por fim, somando sobre todos os sítios da rede, obtém-se o real acoplamento elétron-fônon  $\mathcal{H}_{ef}$ , dado por:

$$\mathcal{H}_{ef} = \sum_i \mathcal{H}_i^{JT} \quad (1.8)$$

Finalmente, duas contribuições ainda são relevantes: a interação Coulombiana (**de longo alcance**) entre elétrons  $e_g$ , representada pela Hamiltoniana  $\mathcal{H}_{ee}$ , e a energia cinética  $\mathcal{H}_{cin}$  destes elétrons<sup>†</sup>. Assim, a Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  de primeiros princípios que representa este (quase) completo modelo pode ser escrita

---

<sup>†</sup>Devido à extensa elaboração teórico-matemática, estas duas últimas contribuições não serão descritas em detalhes, mas podem ser encontradas nas Refs. [14, 21, 27].

como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Hund} + \mathcal{H}_{AF} + \mathcal{H}_{ef} + \mathcal{H}_{ee} + \mathcal{H}_{cin} \quad (1.9)$$

Entretanto, o modelo construído com a Hamiltoniana acima apresentada poderia descrever algumas das propriedades físicas das manganitas, caso não fosse a dificuldade técnica de se tratar um sistema com este grau de complexidade. Para contornar este problema, diversos autores [14, 21, 27, e respectivas referências] propuseram diferentes aproximações, tornando o referido modelo mais simples e, conseqüentemente, mais fácil de se derivar as quantidades de interesse. Assim, as descrições a seguir tratarão destes modelos simplificados, oriundos da Hamiltoniana de primeiros princípios acima apresentada.

### A. Um Orbital

Esta aproximação desconsidera a interação elétrons-fônons  $\mathcal{H}_{ef}$ , a interação Coulombiana entre elétrons  $\mathcal{H}_{ee}$  e os graus de liberdade dos orbitais  $e_g$ , simplificando demasiadamente a energia cinética  $\mathcal{H}_{cin}$ . Assim, a Hamiltoniana do modelo de um orbital torna-se [14, 21, 27]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Hund} + \mathcal{H}_{AF} + \mathcal{H}_{cin}^* \quad (1.10)$$

onde  $\mathcal{H}_{cin}^*$  representa a energia cinética simplificada, onde somente existe um grau de liberdade para os orbitais  $e_g$  [14, 21].

Estas aproximações são muito severas, tornando este modelo insuficiente para descrever as propriedades físicas das manganitas [14, 21], como por exemplo, o ordenamento de orbitais<sup>†</sup>. Por outro lado, este modelo consegue prever o ordenamento ferromagnético, bem como a coexistência de fases metálica e isolante.

### B. Dois Orbitais

O modelo de dois orbitais desconsidera, somente, a interação Coulombiana entre os elétrons  $e_g$ . Eliminar a referida contribuição não conduz a danos no modelo, pois o forte acoplamento Hund possui papel análogo à repulsão Colombiana intra-sítio, evitando a dupla ocupação dos orbitais  $e_g$ . Assim, a

---

<sup>†</sup>Fato compreensível, pois existe somente um grau de liberdade para os orbitais.

Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  para o modelo de dois orbitais pode ser escrita como [14, 21, 27]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Hund} + \mathcal{H}_{AF} + \mathcal{H}_{ef} + \mathcal{H}_{cin} \quad (1.11)$$

Este modelo consegue prever os mesmos fenômenos que o modelo de um orbital (ferromagnetismo e competição de fases entre o estado metálico e isolante), e, em adição, prediz o ordenamento de cargas. Entretanto, este modelo conduz a grandes dificuldades técnicas, devido à elaborada Hamiltoniana proposta (Eq. 1.11). Casos particulares podem simplificar o problema, como por exemplo a situação onde não existam íons de  $\text{Mn}^{3+}$  ( $x=1$ , como em  $\text{CaMnO}_3$ ). Por outro lado, quando se inclui íons de  $\text{Mn}^{3+}$ , o problema torna-se altamente complexo, impedindo um estudo mais rigoroso e detalhado das manganitas com este modelo, apesar de alguns resultados terem sido obtidos com simulação Monte Carlo [14, 21].

*(...) considerable progress is still needed to fully understand the phase diagram of models with two orbitals.*

DAGOTTO, em *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (2003), Springer-Verlag, Heidelberg.

Resumindo, esta subseção apresentou a Hamiltoniana de primeiros princípios (Eq. 1.9), que contém (quase) todas as interações relevantes ao problema. Entretanto, esta Hamiltoniana possui muitos graus de liberdade, dificultando em demasia o desenvolvimento do modelo. Como consequência, aproximações são necessárias, conforme descrito no modelo de um orbital (Eq. 1.10), e dois orbitais (Eq. 1.11). Outras aproximações podem ser encontradas nas Refs. [14, 21]. Estes modelos aproximados não obtiveram pleno sucesso na descrição detalhada das propriedades físicas das manganitas.

*A first-principles theoretical understanding of the CMR phenomenon seems unlikely.*

DAGOTTO, em *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (2003), Springer-Verlag, Heidelberg.

### 1.4.3 Fenomenológicos

Na literatura sobre as manganitas existe uma série de modelos fenomenológicos que tentam descrever as principais propriedades físicas destes materiais. Como exemplo, KRIVORUCHKO *et al.* [74], NÚÑEZ-REGUEIRO *et al.* [75] e DIONNE [76] elaboraram interessantes modelos com vários parâmetros livres, mas que falham ao tentar um pleno acordo com os dados experimentais das manganitas. RAVINDRANATH *et al.* [77] elaboraram diferentes modelos com dois parâmetros livres cada, mas que falharam ao tentar reproduzir os dados de resistividade em  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Outros exemplos nesta direção podem ser encontrados nos trabalhos de RIVAS *et al.* [78], HUESO *et al.* [79], HEREMANS *et al.* [80], PAL *et al.* [81], PHILIP *et al.* [82], SZEWCZYK *et al.* [83], VIRET *et al.* [84] e TKACHUK *et al.* [85]. Nenhum destes casos obteve um pleno acordo teórico-experimental, nem mesmo aqueles com um grande número de parâmetros livres.

## 1.5 Estado-da-Arte

Devido a inúmeras particularidades, tais como: magnetoresistência colossal, inhomogeneidade intrínseca, complexo diagrama de fases e outras, as manganitas são materiais que oferecem diversos estímulos à pesquisa. Estas características atraem pesquisadores teóricos e experimentais, motivados pela curiosidade científica ou pelo alto potencial de aplicabilidade destes materiais nas indústrias. Enquanto por um lado existem diversos aspectos intrínsecos às manganitas que possuem forte comprovação experimental e suporte teórico, no outro extremo existem peculiaridades que carecem de um satisfatório modelo para descrevê-las.

Como exemplo de característica bem estabelecida, sabe-se que a **inhomogeneidade** intrínseca às manganitas, confirmada por diversas técnicas experimentais e modelos teóricos, corresponde a um argumento fundamental na compreensão destes materiais. Esta **inhomogeneidade** tem como causa a competição entre diferentes fases que coexistem e, segundo DAGOTTO *et al.* [21], os *clusters* que contém estas diferentes fases são aleatoriamente distribuídos pelo material e possuem forma **fractal**. A medida que se introduz alguma ‘perturbação’ externa, como: campo magnético, pressão e outras, ocorre uma transição percolativa de uma fase para a outra. Ainda, sabe-se que a **interação Coulombiana** de



**longo alcance** também possui um papel fundamental nas manganitas, induzindo, por exemplo, o ordenamento de cargas e orbitais, que, por fim, ditam grande parte das propriedades elétricas, magnéticas e cristalográficas destes materiais.

Por outro lado, como exemplo de carência nos modelos a respeito deste materiais, o mecanismo de dupla-troca consegue prever o ferromagnetismo em óxidos, mas está longe de descrever as principais características físicas das manganitas, como por exemplo, a **inhomogeneidade**. Modelos mais sofisticados, como o de primeiros princípios, conseguem prever características interessantes, porém, são extremamente difíceis de serem tratados, devido a presença de diversos graus de liberdade na Hamiltoniana. Assim, pode-se concluir a falta de algum ingrediente fundamental nos modelos que descrevem estes materiais.

*Summarizing, the study of manganites continues challenging our understanding of transition metal oxides. While considerable progress has been achieved in recent years, much work remains to be done. (...) Work in this challenging area of research should continue at its present fast pace.*

DAGOTTO, HOTTA AND MOREO, *Physics Reports* **344** (2001) 1.

A título de informação, maiores detalhes a respeito das manganitas podem ser encontrados nos *reviews* escritos por DAGOTTO [14], TOKURA E TOMIOKA [15], DAGOTTO *et al.* [21], COEY *et al.* [27], MOREO *et al.* [86], RAMIREZ *et al.* [87], IBARRA E DETERESA [88], MOREO [89], ZIESE [90], IMADA *et al.* [91], TOKURA (editor) [92] e KAPLAN E MAHANTI (editores) [93].

## Capítulo 2

# Introdução à Estatística Generalizada

*Einstein never accepted Boltzmann's principle  $S = k \log W$ , because he argued that the statistics  $W$  of a system should follow from its dynamics and, in principle, could not be postulated a priori. A possible consequence of Einstein's criticism is that for systems with sufficiently complex dynamics, other than Boltzmann-Gibbs statistics might be appropriate.*

BECK E COHEN, cond-mat/0205097.

Este capítulo tem como objetivo apresentar os principais aspectos da estatística generalizada de Tsallis, limitando-se, porém, às informações necessárias para a compreensão dos modelos desenvolvidos e apresentados no Capítulo 3. Desta forma, será apresentada, primeiramente, as principais propriedades da entropia de Tsallis, origem do formalismo inerente à estatística generalizada. Em seguida, tal formalismo será descrito, bem como seu domínio de validade, ou seja, os requisitos necessários para que determinado sistema possa ser descrito com o uso desta estatística e, na Seção 2.4, será discutido o possível significado físico do parâmetro entrópico  $q$ . Por fim, na Seção 2.5 serão apresentadas evidências experimentais e teóricas, coletadas na literatura, de que as manganitas possuem todos os ingredientes necessários para serem descritas com o uso da estatística generalizada.

## 2.1 Entropia de Tsallis

A estatística generalizada tem como ponto de partida a entropia de Tsallis<sup>†</sup> [94]:

$$S_q = k \frac{1 - \text{Tr}\{\hat{\rho}^q\}}{q - 1} \quad (2.2)$$

onde  $k$  representa uma constante positiva e  $\hat{\rho}$  o operador densidade que descreve o sistema, satisfazendo a condição  $\text{Tr}\{\hat{\rho}\} = 1$ . Esta versão da entropia de Tsallis, em termos do operador densidade, foi proposta por PLASTINO E PLASTINO [95], sendo adotada nesta tese devido a generalidade, elegância e praticidade de tal operador.

Esta entropia possui interessantes propriedades, dentre as quais, algumas merecem destaque. Para discuti-las, considere a composição de dois sistemas  $A$  e  $B$  estatisticamente independentes, ou seja, que satisfaçam a condição  $p_{ij}^{A+B} = p_i^A p_j^B$ , onde  $p_i^A$  e  $p_j^B$  representam os conjuntos de probabilidades de cada sistema independente. Esta condição implica que a entropia generalizada do conjunto total,  $S_q^{A+B}$ , seja não-extensiva, como segue [96–98]:

$$S_q^{A+B} = S_q^A + S_q^B + \frac{1}{k}(1 - q)S_q^A S_q^B \quad (2.3)$$

onde o parâmetro entrópico  $q$  fornece uma medida direta do grau de não-extensividade do sistema, que pode ser: super-extensivo ( $q < 1$ ), sub-extensivo ( $q > 1$ ) e extensivo ( $q = 1$ ). Uma outra propriedade interessante da entropia de Tsallis refere-se ao limite  $q \rightarrow 1$ , onde, neste caso, pode-se recuperar a entropia de Gibbs-Von Neumann [99]

$$S = -k \text{Tr}\{\hat{\rho} \ln \hat{\rho}\} \quad (2.4)$$

e, conseqüentemente, a extensividade desta grandeza [94, 96–98, 100]. Além do limite à unidade, o

---

<sup>†</sup>A título de fidelidade ao artigo original [94], a entropia postulada por Tsallis tem a forma:

$$S_q = k \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i^q}{q - 1} \quad (2.1)$$

onde  $p_i$  representa a probabilidade de ocorrer o evento  $i$ , dentre os  $W$  prováveis, satisfazendo a condição  $\sum_{i=1}^W p_i = 1$ . Em outras palavras, no caso do operador densidade ser diagonal no espaço de Hilbert de dimensão  $W$ ,  $p_i$  representará os autovalores deste operador.

parâmetro  $q$  pode assumir qualquer valor real, sendo a entropia côncava para  $q > 0$  e convexa para  $q < 0$  [94, 96, 97, 100].

A título de complementaridade, existem outras formas [9] de se escrever a entropia de Tsallis, como segue:

$$S_q = -kTr\{\hat{\rho}^q \ln_q \hat{\rho}\} \quad (2.5)$$

onde  $\ln_q$  representa o logaritmo generalizado, definido como [101]:

$$\ln_q x \equiv (1 - q)^{-1}(x^{1-q} - 1) \quad (2.6)$$

Oportunamente, apresenta-se a exponencial generalizada, função inversa do logaritmo generalizado [96–98, 101]:

$$\exp_q x \equiv e_q^x \equiv [1 + (1 - q)x]^{1/(1-q)} \quad (2.7)$$

bem como a generalização das principais funções circulares e hiperbólicas [101].

$$\cos_q x \equiv \frac{e_q^{ix} + e_q^{-ix}}{2} \quad \sin_q x \equiv \frac{e_q^{ix} - e_q^{-ix}}{2i} \quad \tan_q x \equiv \frac{\sin_q x}{\cos_q x} \quad (2.8)$$

$$\cosh_q x \equiv \frac{e_q^x + e_q^{-x}}{2} \quad \sinh_q x \equiv \frac{e_q^x - e_q^{-x}}{2} \quad \tanh_q x \equiv \frac{\sinh_q x}{\cosh_q x} \quad (2.9)$$

## 2.2 Formalismo

Para se obter qualquer grandeza termodinâmica com o uso da estatística generalizada, primeiramente deve-se conhecer o operador densidade que maximiza a entropia em questão (Eq. 2.2), obedecendo aos vínculos apropriados. No caso de um *ensemble canônico*, estes vínculos são [96–98]:

$$U_q = \frac{Tr\{\hat{\mathcal{H}}\hat{\rho}^q\}}{Tr\{\hat{\rho}^q\}} \quad (2.10)$$

que representa a energia interna do sistema, ou seja, o valor médio da Hamiltoniana  $\hat{\mathcal{H}}$ , e a condição de normalização do operador densidade  $Tr\{\hat{\rho}\} = 1$ . Assim, mediante maximização da entropia [96, 102, e

respectivas referências], obtém-se o operador densidade de equilíbrio:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_q} \left[ 1 - (1-q) \frac{\beta}{Tr\{\hat{\rho}^q\}} (\hat{\mathcal{H}} - U_q) \right]^{\frac{1}{1-q}} \quad (2.11)$$

onde  $Z_q$  representa a função de partição generalizada:

$$Z_q = Tr \left\{ \left[ 1 - (1-q) \frac{\beta}{Tr\{\hat{\rho}^q\}} (\hat{\mathcal{H}} - U_q) \right]^{\frac{1}{1-q}} \right\} \quad (2.12)$$

enquanto  $\beta$  representa o parâmetro de Lagrange associado ao vínculo de energia interna (Eq. 2.10).

Entretanto, o operador densidade de equilíbrio acima apresentado pode ser reescrito como [9, 96]:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z'_q} \left[ 1 - (1-q) \beta^* \hat{\mathcal{H}} \right]^{\frac{1}{1-q}} = \frac{1}{Z'_q} \exp_q(-\beta^* \hat{\mathcal{H}}) \quad (2.13)$$

$$Z'_q = Tr \left\{ \left[ 1 - (1-q) \beta^* \hat{\mathcal{H}} \right]^{\frac{1}{1-q}} \right\} = Tr\{\exp_q(-\beta^* \hat{\mathcal{H}})\} \quad (2.14)$$

onde

$$\beta^* = \frac{\beta}{Tr\{\hat{\rho}^q\} + (1-q)U_q\beta} \quad (2.15)$$

representa o inverso da temperatura efetiva do sistema:

$$T = \frac{1}{k\beta^*} \quad (2.16)$$

Esta liberdade deve-se ao fato do conceito de temperatura dentro do formalismo da estatística generalizada não estar completamente estabelecido [2, 9, 96, 97, 102–109]. Todos os resultados a serem apresentados no Capítulo 3, bem como os artigos associados a esta tese (ver página xiii), foram analisados com esta escolha de temperatura efetiva.

A definição do vínculo de energia interna (Eq. 2.10), sugere que o valor médio generalizado de um determinado observável seja calculado da mesma forma:

$$\langle \hat{\mathcal{O}} \rangle_q = \frac{Tr\{\hat{\mathcal{O}}\hat{\rho}^q\}}{Tr\{\hat{\rho}^q\}} \quad (2.17)$$

A título de exemplo, a magnetização generalizada pode ser calculada como:

$$\mathcal{M}_q = \frac{\text{Tr}\{\hat{\mu}\hat{\rho}^q\}}{\text{Tr}\{\hat{\rho}^q\}} \quad (2.18)$$

onde  $\hat{\mu}$  representa o operador momento magnético e  $\hat{\rho}$  o operador densidade, apresentado na Eq. 2.13.

Por fim, para encerrar esta seção, uma importante condição deve ser mencionada. Devido ao fato de que todos os autovalores do operador densidade devem ser iguais ou maiores que zero [110], deve-se impor a condição

$$1 - (1 - q)\beta^* \mathcal{H} \geq 0 \quad (2.19)$$

conhecida como *cut-off* de Tsallis [97, 98, 111, 112].

## 2.3 Domínios de Validade

Apesar do incontestável sucesso da estatística de Maxwell-Boltzmann, existem restrições físicas para que tal estatística seja válida, analogamente ao caso da mecânica clássica. Por exemplo, quando as velocidades envolvidas no sistema em estudo se aproximam da velocidade da luz no vácuo, a mecânica clássica torna-se uma aproximação, sendo, então, este sistema melhor descrito pela relatividade especial. Por outro lado, quando as massas envolvidas no problema são tão pequenas quanto a massa do elétron, novamente a mecânica clássica deixa de ser válida, dando lugar à mecânica quântica. Em um outro extremo, caso o sistema em estudo envolva massas suficientemente grandes, a mecânica clássica novamente torna-se uma aproximação, devendo ser substituída pela relatividade geral. Do ponto de vista quantitativo, quando o inverso da velocidade da luz no vácuo,  $1/c$ , ou a constante de Planck,  $\hbar$ , ou a constante gravitacional,  $G$ , tornam-se significativas, a mecânica clássica deixa de ser válida.

A estatística de Maxwell-Boltzmann não possui limites de validade bem definidos, comparativamente ao caso da mecânica clássica, porém, sempre será válida para sistemas que possuam [97]:

1. Condições de contorno não fractais;
2. Condições iniciais usuais;

3. Interação microscópica de curto alcance;
4. Memória microscópica de curto alcance; e, de uma maneira geral,
5. homogeneidade.

Assim, caso o sistema em estudo viole uma ou mais das restrições acima descritas, ou seja, possua memória ou **interação de longo alcance**, condições de contorno **fractais**, condições iniciais anômalas, algum tipo de **inhomogeneidade**, ou, por fim, esteja sobre a atuação de algum tipo de **dissipação**, haverá necessidade do uso da estatística generalizada para que se possa descrever a natureza de tal sistema.

Assim, com o desenvolvimento do formalismo desta estatística, os sistemas físicos com características fora do domínio de validade da estatística de Maxwell-Boltzmann puderam ser estudados. A Ref. [113] apresenta uma completa e atualizada lista de referências sobre diversas aplicações da estatística generalizada, nas mais variadas áreas do conhecimento. No que se refere a problemas em Matéria Condensada, aplicações da estatística generalizada incluem: ferromagnetos de Ising [114–116], aproximação de campo molecular [117, 118], problemas de percolação [119], diamagnetismo de Landau [120], sistemas elétron-fônon e Hamiltonianas *tight-binding* [121, 122], sistemas metálicos [123] e supercondutores [124], e etc. As primeiras evidências de que as propriedades magnéticas das manganitas poderiam ser descritas com o uso da estatística generalizada foram apresentadas nos artigos vinculados a esta tese [2, 8, 9], citados em detalhes na página xiii.

## 2.4 Parâmetro Entrópico $q$

A estatística generalizada tem sido aplicada com grande sucesso nas mais diversas áreas da física e do conhecimento [113]. Entretanto, apesar do êxito, algumas questões ainda estão em discussão na literatura, como por exemplo, o significado físico do parâmetro entrópico  $q$ . Não há dúvida, a partir da Eq. 2.3, que este parâmetro fornece uma medida direta da não-extensividade do sistema, porém, uma interpretação deste parâmetro em termos das grandezas físicas do sistema torna-se cada vez mais necessário.

Neste sentido, alguns trabalhos se destacam, como o de BECK E COHEN [125]. Estes autores consideram o movimento 'Browniano' de uma partícula através de diferentes regiões de um mesmo sistema, com diferentes temperaturas  $1/\beta$ . Para tal sistema inhomogêneo<sup>‡</sup>, o fator de Boltzmann efetivo será dado por:

$$B(E) = \int_0^{\infty} d\beta f(\beta) e^{-\beta E} \quad (2.20)$$

onde  $f(\beta)$  representa a distribuição de temperaturas no sistema, podendo esta ser: gaussiana, uniforme, de dois-níveis, gamma, log-normal, distribuição-F, entre outras. Como exemplo, para a distribuição Gamma

$$f(\beta) = \frac{1}{b\Gamma(c)} \left[ \frac{\beta}{b} \right]^{c-1} e^{-\frac{\beta}{b}} \quad (2.21)$$

onde  $c > 0$  e  $b > 0$  são os parâmetros da distribuição, o fator de Boltzmann efetivo (Eq. 2.20) será o próprio fator de Tsallis (Eq. 2.13):

$$B(E) = (1 + bE)^{-c} = \exp_q(-\langle\beta\rangle E) \quad (2.22)$$

onde  $c = 1/(q - 1)$  e  $b = \langle\beta\rangle(q - 1)$ .

Entretanto, para **qualquer** distribuição  $f(\beta)$  e para pequenos valores do desvio padrão  $\sigma = \pm\sqrt{\langle\beta^2\rangle - \langle\beta\rangle^2}$ , o fator de Boltzmann efetivo será:

$$B(E) = e^{-\langle\beta\rangle E} \left[ 1 + \frac{1}{2}\sigma^2 E^2 \right] \quad (2.23)$$

Como pode ser observado, devido ao fato do modelo em consideração estar fora dos domínios de validade da estatística de Maxwell-Boltzmann, o fator de Boltzmann tradicional ( $e^{-\langle\beta\rangle E}$ ), necessita de uma correção quadrática, que dependente dos parâmetros da distribuição e, conseqüentemente, do parâmetro  $q$ . Para a distribuição Gamma, por exemplo, pode-se expandir a Eq. 2.22 para pequenos valores de

---

<sup>‡</sup>Note que o sistema em consideração, devido a inhomogeneidade, está fora dos limites de validade da estatística de Maxwell-Boltzmann.



$\sigma = \pm b\sqrt{c}$  e compará-la com a Eq. 2.23, de forma a determinar o parâmetro  $q$ , sendo este dado por:

$$q = \frac{\langle \beta^2 \rangle}{\langle \beta \rangle^2} \quad (2.24)$$

Este resultado confere um significado físico preciso para o parâmetro  $q$ : trata-se de uma medida direta dos parâmetros da distribuição de temperaturas.

Resumindo, qualquer sistema físico que possua inhomogeneidade em qualquer uma de suas grandezas intensivas, necessitará de correções no fator de Boltzmann tradicional. Desta forma, os modelos desenvolvidos para descrever tais sistemas poderão usar a estatística de Maxwell-Boltzmann, matematicamente associada às informações de inhomogeneidade, ou usar a estatística generalizada, onde o parâmetro  $q$  conterà todas as informações sobre estas inhomogeneidades.

Por fim, cabe ressaltar um detalhe. O cálculo do fator de Boltzmann efetivo para o caso da distribuição Gamma (Eq. 2.22) representa, exatamente, a formulação integral [126–128], para  $q > 1.0$ , da exponencial generalizada (Eq. 2.7). Desta forma, os resultados acima apresentados somente serão válidos para  $q > 1.0$ , fornecendo, entretanto, excelentes indicações a respeito do significado físico deste parâmetro  $q$ .

## 2.5 Primeiras Evidências de Não-Extensividade nas Manganitas

Conforme discutido na Seção 2.3, a estatística generalizada somente pode ser utilizada para descrever sistemas que estão fora do domínio de validade da estatística de Maxwell-Boltzmann, ou seja, sistemas que possuam uma ou mais das seguintes particularidades: memória ou **interação de longo alcance**, condições de contorno **fractais**, condições iniciais anômalas, **inhomogeneidade** e/ou esteja sob a atuação de algum tipo de **dissipação**.

Por outro lado, conforme discutido no Capítulo 1, as manganitas possuem intrinsecamente algumas destas características. Especificamente, diversos trabalhos experimentais e teóricos confirmam a formação de fases coexistentes [7, 21, 45–69, 129–137], o que conduz a um estado **inhomogêneo** [14, 21]. Segundo DAGOTTO *et al.* [21] os *clusters* onde estão contidas estas fases possuem forma **fractal**. Ainda, a intera-

ção **Coulombiana de longo alcance** possui papel fundamental na física das manganitas [34–38], sendo, por exemplo, a principal contribuição à formação dos ordenamentos de cargas e orbitais. Maiores detalhes a respeito destas particularidades podem ser obtidos no Capítulo 1 e suas respectivas referências. A título de complementaridade, SATOU E YAMANAKA [138], baseando-se no modelo de dupla-troca, conseguiram um interessante resultado ao descreverem a estrutura eletrônica de um sistema unidimensional. Estes autores observaram que o espectro de energia da Hamiltoniana de dupla-troca espontaneamente exhibe auto-similaridade, ou seja, possui forma **fractal** (espectro de *Cantor*). Em outras palavras, a Hamiltoniana de dupla-troca, base de muitos modelos para as manganitas, possui, intrínsecamente, características **fractais**. Estes autores ainda relataram que tal resultado pode ser extensivo a um sistema bidimensional.

Por fim, os fatos descritos acima fornecem as primeiras evidências de que as manganitas estão fora dos limites de validade da estatística de Maxwell-Boltzmann e, conseqüentemente, terão suas propriedades físicas melhores descritas com o uso da estatística generalizada. Neste contexto, o capítulo seguinte descreverá os modelos magnético generalizados elaborados nesta tese, onde, em seguida, serão comparados com os resultados experimentais das mangánitas. A não-extensividade magnética das manganitas será notória.

## Capítulo 3

# Resultados Teóricos: Modelos

# Magnéticos Generalizados Aplicados às

# Manganitas

O presente capítulo refere-se a descrição detalhada dos modelos magnéticos desenvolvidos nesta tese com base na estatística generalizada, bem como a comparação qualitativa e quantitativa entre estes resultados teóricos e os dados experimentais, obtidos com diversas manganitas. Assim, baseando-se na discussão da Seção 2.5 e no excelente acordo teórico-experimental a ser apresentado neste capítulo, pretende-se estabelecer a idéia de que as manganitas são objetos magneticamente não-extensivos. Por fim, todos os resultados e discussões a serem apresentados neste capítulo, a menos da Seção 3.3, foram desenvolvidos durante doutorado-sanduiche junto à Universidade de Aveiro, Portugal.

### 3.1 Sistema Magnético Clássico Generalizado: Diagrama de Fase

Nesta seção será apresentado um modelo magnético com spins clássicos (*clusters*), desenvolvido com o uso da estatística generalizada. Neste modelo, considera-se que a não-extensividade está presente nas interações intra-cluster, enquanto as interações inter-cluster permanecem extensivas. Esta condição

garante que a magnetização total seja proporcional ao número de *clusters*. Dando continuidade, será feita uma análise da energia livre de Gibbs dentro da aproximação de campo médio, obtendo-se, desta forma, uma série de propriedades magnéticas inerentes ao modelo, sendo estas organizadas em um diagrama de fases magnético não-extensivo. Por fim, será apresentada uma conexão quantitativa entre o modelo proposto e as medidas magnéticas realizadas em  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , sendo estas completamente reproduzidas com o referido modelo.

Os resultados a serem apresentados nesta seção estão publicados em:

REIS M.S., AMARAL V.S., ARAÚJO J.P. E OLIVEIRA I.S.

Magnetic phase diagram for a non-extensive system: Experimental connection with manganites.

*Physical Review B* **68** (2003) 014404

### 3.1.1 Modelo Clássico

Considere um spin clássico  $\vec{\mu}$  submetido a um campo magnético homogêneo  $\vec{H}$ , de tal forma que a Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  que descreve o sistema possa ser escrita como:

$$\mathcal{H} = -\mu H \cos \theta \quad (3.1)$$

onde  $\theta$  representa o ângulo entre  $\vec{\mu}$  e  $\vec{H}$ . Desta forma, seguindo o formalismo de Tsallis (descrito na Seção 2.2), a magnetização generalizada  $\mathcal{M}_q$  pode ser determinada a partir da Eq. 2.18, resultando:

$$\frac{\mathcal{M}_q}{\mu} = \mathcal{L}_q(x) = \frac{1}{(2-q)} \begin{cases} 1 - \frac{1}{x}, & x > \frac{1}{1-q} \\ \coth_q(x) - \frac{1}{x}, & x < \frac{1}{1-q} \end{cases} \quad (3.2)$$

onde  $x = \mu H/kT$  e  $\coth_q$  representa a co-tangente hiperbólica generalizada, definida na Ref. [101] e na Seção 2.1. A função acima apresentada ramifica-se como consequência do *cut-off* de Tsallis [97,98,111,112, Seção 2.2]. Devido à similaridade entre a Eq. 3.2 e a tradicional função de Langevin, tal equação será denominada como *Função de Langevin Generalizada*. O resultado acima descrito somente será válido

para  $0 \leq q \leq 1^\dagger$ .

A susceptibilidade paramagnética generalizada  $\chi_q$  apresenta a usual dependência com o inverso da temperatura absoluta

$$\chi_q = \lim_{H \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial \mathcal{M}_q}{\partial H} \right] = \frac{q\mu^2}{3kT} = q\chi_1 \quad (3.3)$$

sendo, também, proporcional a usual susceptibilidade paramagnética de Langevin  $\chi_1$ .

### 3.1.2 Aproximação de Campo Médio

#### A. Energia Livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs pode ser representada, dentro da aproximação de campo médio, como:

$$G = \frac{kT}{\mu} \int_0^{\mathcal{M}_q} \mathcal{M}_q^{-1}(\mathcal{M}'_q) d\mathcal{M}'_q - H\mathcal{M}_q - \frac{\lambda}{2} \mathcal{M}_q^2 \quad (3.4)$$

onde o primeiro termo representa a entropia, sendo  $\mathcal{M}_q^{-1}$  a inversa da função de Langevin generalizada. O segundo termo refere-se ao desdobramento Zeeman, enquanto o terceiro representa a energia de troca, sendo  $\lambda$  o parâmetro de troca. A magnetização generalizada de equilíbrio pode ser encontrada a partir da minimização da energia livre de Gibbs, onde, dependendo do valor de  $q$ , transições de fase de primeira ou segunda ordem podem ser encontradas. A campo magnético nulo, e  $q > 0.5$ , a energia livre apresenta, a qualquer temperatura, somente um mínimo. Desta forma, uma transição de fase de segunda ordem, do estado paramagnético para o ferromagnético, ocorre em  $T_c^{(q)} = qT_c^{(1)}$ , conforme apresenta a Figura 3.1(a). Neste caso,  $T_c^{(1)} = \mu^2\lambda/3k$  representa a temperatura crítica do modelo de Langevin usual. Visando futuras normalizações, define-se a temperatura reduzida  $t = T/T_c^{(1)}$  e o campo reduzido  $h = \mu H/kT_c^{(1)}$ .

Para  $q \leq 0.5$  a natureza da transição de fase torna-se mais complexa, apresentando um típico comportamento de transição de fase de primeira ordem [139]. Conforme ilustrado na Figura 3.1(b), para altos valores de temperatura ( $t > t_{SH}$ ), somente um mínimo em  $\mathcal{M}_q = 0$  pode ser observado. Diminuindo-se a temperatura, em  $t = t_{SH}$ , um segundo mínimo aparece para valores finitos de magnetização, e, diminuindo-se ainda mais a temperatura, em  $t = t_c$ , estes dois mínimos tornam-se degenerados. Para

---

<sup>†</sup>Fora destes limites surgem inconsistências físicas, como por exemplo: a magnetização da fase paramagnética diminuir com o aumento do campo magnético.

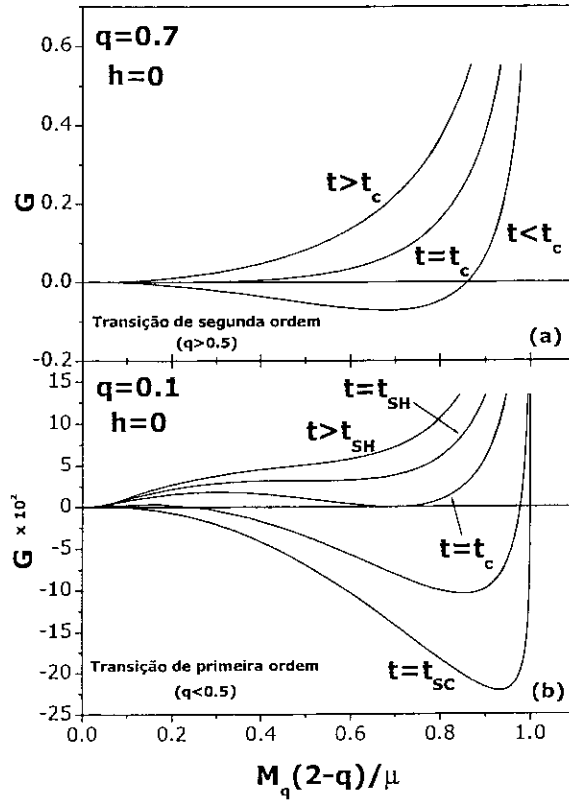


Figura 3.1: Energia livre de Gibbs (Eq. 3.4) dentro da aproximação de campo médio e  $h = 0$ , em função da magnetização generalizada reduzida. (a) Para  $q > 0.5$  observa-se somente um mínimo, para qualquer valor de temperatura ( $t > t_c$  e  $t < t_c$ ), representando uma transição de fase de segunda ordem. (b) Para  $q < 0.5$  e  $t = t_c$  dois mínimos degenerados são observados, representando uma transição de fase de primeira ordem. As temperaturas  $t_{SH}$  e  $t_{SC}$  representam o ciclo *superheating-supercooling*, responsável pela histerese térmica normalmente observada em transições de fase de primeira ordem.

$t < t_c$ , o mínimo global de energia, antes em magnetização nula, ocorre agora para valores finitos de magnetização, determinando o novo valor de equilíbrio. Entretanto, este estado de equilíbrio (mínimo global), pode não ser o observado experimentalmente, pois existe uma barreira de energia entre os dois mínimos, impedindo que o sistema por completo alcance o mínimo global de energia. A temperatura mínima que pode sustentar magnetização nula corresponde a  $t = t_{SC}$ , onde a barreira de energia anula-se e somente um mínimo de energia existe a valores finitos de magnetização. Analogamente,  $t_{SH}$  corresponde a temperatura máxima que pode sustentar uma magnetização finita. Este fenômeno refere-se ao bem conhecido ciclo *superheating-supercooling*, responsável pela histerese térmica normalmente observada em transições de fase de primeira ordem [139]. As temperaturas  $t_{SH}$  e  $t_{SC}$  podem ser derivadas analiticamente

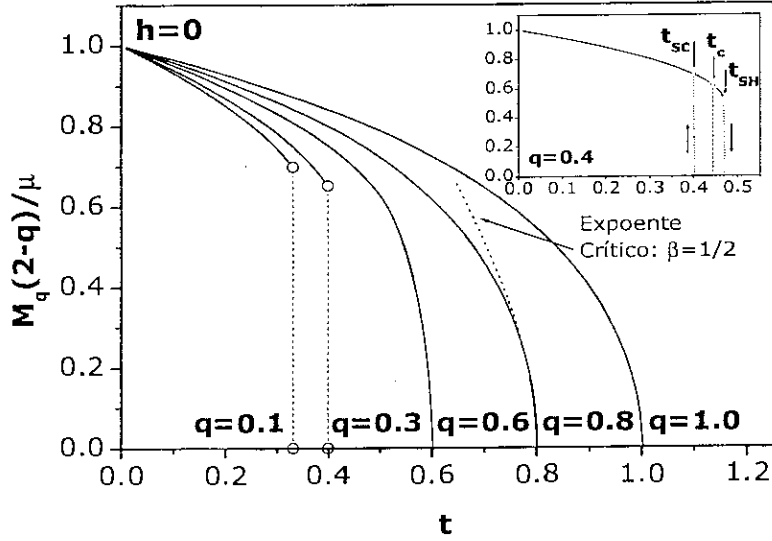


Figura 3.2: Dependência da magnetização de equilíbrio reduzida com a temperatura, para vários valores de  $q$  e  $h=0$ . A transição de fase apresenta características de primeira e segunda ordem, para  $q < 0.5$  e  $q > 0.5$ , respectivamente. A discussão a respeito do expoente crítico inicia-se na página 43. Detalhe: Histerese térmica normalmente observada em transições de fase de primeira ordem, com o ciclo *superheating-supercooling*.

a partir das condições acima descritas (válidas somente para  $q \leq 0.5$ ), resultando:

$$t_{SH} = \frac{3}{4} \frac{1}{(2-q)} \quad (3.5)$$

$$t_{SC} = q \quad (3.6)$$

Por outro lado, uma expressão fechada para  $t_c$  não pode ser derivada, pois envolve equações acopladas e não-lineares. A dependência da magnetização de equilíbrio reduzida  $M_q(2-q)/\mu$  com a temperatura resume as propriedades acima descritas, como pode ser observado na Figura 3.2 e seu respectivo detalhe. A discussão a respeito do expoente crítico inicia-se na página 43.

### B. Susceptibilidade Magnética

A susceptibilidade magnética generalizada  $\chi_q$ , para qualquer valor de  $q$ , pode ser derivada a partir da Eq. 3.4, fornecendo:

$$\chi_q = \frac{C^{(q)}}{t - \theta_p^{(q)}} \quad (3.7)$$

onde,

$$C^{(q)} = \frac{\mu}{kT_c^{(1)}} \left[ \frac{\partial \mathcal{M}_q^{-1}}{\partial \mathcal{M}_q} \Big|_{\mathcal{M}_q(h \rightarrow 0, t)} \right]^{-1} \quad (3.8)$$

Entretanto, na fase paramagnética ( $t > t_c$ ),  $\mathcal{M}_q(h \rightarrow 0, t) = 0$ , e as funções  $C^{(q)}$  e  $\theta_p^{(q)} = \lambda C^{(q)}$  tornam-se constantes:

$$C^{(q)} = \frac{q}{\lambda} \quad (3.9)$$

$$\theta_p^{(q)} = q \quad (3.10)$$

o que leva à *Lei de Curie-Weiss Generalizada*:

$$\chi_q = \frac{q/\lambda}{t - q}, \quad t > t_c \quad (3.11)$$

A dependência térmica da susceptibilidade magnética generalizada  $\chi_q$ , e sua inversa  $\chi_q^{-1}$ , está intimamente vinculada ao valor do parâmetro entrópico  $q$ , conforme apresenta a Figura 3.3. Para  $q > 0.5$ , Figura 3.3(b), a susceptibilidade diverge em  $t_c$ , a mesma temperatura  $\theta_p^{(q)}$  onde sua inversa intercepta a abscissa. Para  $q < 0.5$ , Figura 3.3(a), a susceptibilidade apresenta sempre valores finitos, com um máximo e uma descontinuidade em  $t_c$ , enquanto sua inversa apresenta, também, uma descontinuidade em  $t_c$ . Neste caso,  $q < 0.5$ , a inversa da susceptibilidade não intercepta a abscissa, mas a extrapolação da lei de Curie-Weiss generalizada intercepta tal eixo em  $\theta_p^{(q)} < t_c$ .

### C. Influência da Campo Magnético na Magnetização

A partir da análise da energia livre de Gibbs, pôde-se concluir que para  $q < 0.5$  e  $h = 0$ , a magnetização de equilíbrio sofre uma transição de fase de primeira ordem. Entretanto, um campo magnético alto o suficiente ( $h \geq h_{0q}$ ), consegue remover a barreira de energia entre os dois mínimos da energia livre de Gibbs e, conseqüentemente, a descontinuidade na curva de magnetização de equilíbrio. Este efeito está ilustrado na Figura 3.4. A expressão para  $h_{0q}$  pode ser derivada a partir das condições acima descritas, sendo:

$$h_{0q} = \frac{3(1 - 2q)}{2 - q} \quad (3.12)$$



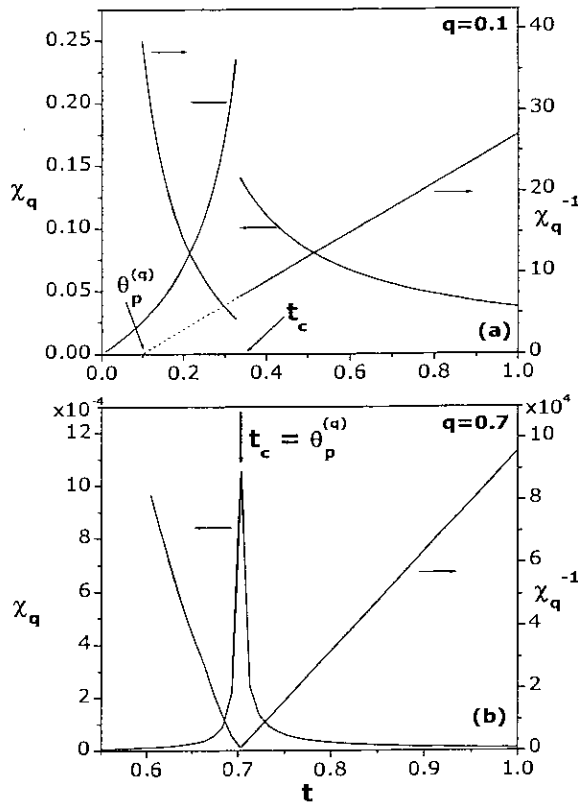


Figura 3.3: Dependência da susceptibilidade magnética generalizada, e sua inversa, com a temperatura, para (a)  $q < 0.5$  e (b)  $q > 0.5$ .

A quantidade  $h/\mathcal{M}_q$  possui um particular interesse do ponto de vista experimental, sendo, então, apresentada na Figura 3.5, para  $q < 0.5$  e  $h = 3h_{0q}$ .

Uma outra importante e interessante particularidade deste modelo, para  $q < 0.5$ , refere-se a existência de uma *transição de fase induzida por campo magnético*, do estado paramagnético para o ferromagnético. De fato, suficientemente próximo à  $t_c$ , os dois mínimos têm valores de energia livre similares e, conseqüentemente, a energia devido ao campo magnético tem uma vital importância, sendo capaz de alternar o sistema entre valores de alta e baixa magnetização, através de uma transição de fase descontínua. Entretanto, para valores de temperatura altos o suficiente  $t \geq t_{0q}$ , somente um mínimo existe para qualquer valor de campo magnético, tornando a transição de fase contínua. Este efeito está ilustrado na Figura 3.6. A temperatura  $t_{0q}$ , que determina a natureza contínua ou descontínua da curva de magnetização em função do campo magnético, pode ser determinada a partir das condições acima descritas,

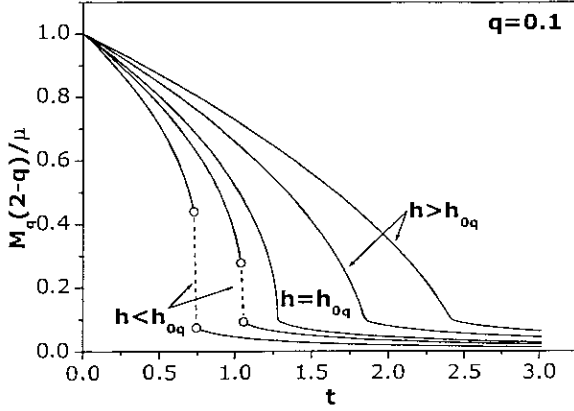


Figura 3.4: Dependência da magnetização de equilíbrio reduzida com a temperatura, para vários valores de  $h$  e  $q=0.1$ . Um campo magnético alto o suficiente  $h \geq h_{0q}$  (Eq. 3.12), consegue remover a barreira de energia entre os dois mínimos da energia livre de Gibbs e, conseqüentemente, a descontinuidade na curva de magnetização de equilíbrio.

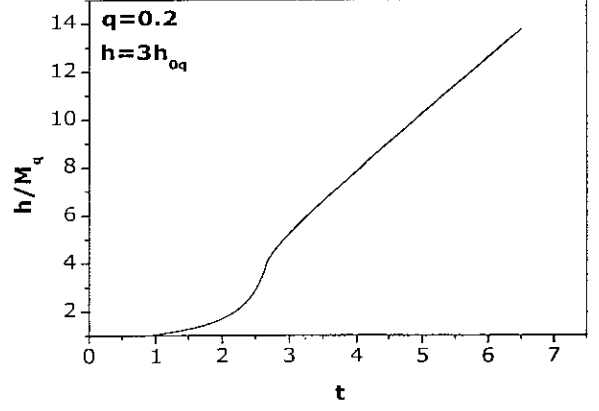


Figura 3.5: Dependência da quantidade  $h/M_q$  com a temperatura, para  $q=0.2$  e  $h=3h_{0q}$ .

sendo:

$$t_{0q} = \frac{3(1-q)^2}{2-q} \quad (3.13)$$

Conforme mencionado, para valores de temperatura maiores que  $t_{0q}$ , a curva de magnetização em função do campo magnético apresenta uma forma contínua, possuindo, entretanto, uma mudança de derivada a um certo valor de campo magnético  $h_c$ , que varia linearmente com a temperatura, sendo este dado por:

$$h_c = \alpha(t - t') \quad (3.14)$$

onde

$$t' = \frac{3q(1-q)}{(2-q)} \quad (3.15)$$

e

$$\alpha = \frac{1}{1-q} \quad (3.16)$$

#### D. Diagrama de Fase Magnético

Neste ponto será conveniente resumir as principais propriedades encontradas nesta Subseção 3.1.2. Conforme apresentado, o comportamento da magnetização generalizada e da susceptibilidade magnética

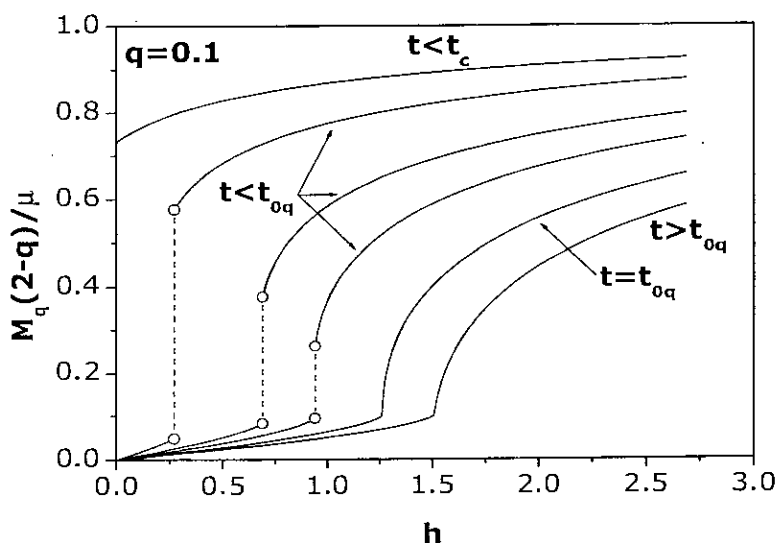


Figura 3.6: Dependência da magnetização de equilíbrio reduzida com o campo magnético, para vários valores de  $t$  e  $q=0.1$ . Este resultado representa uma transição de fase induzida por campo, do estado paramagnético para o ferromagnético. Para valores de temperatura altos o suficiente  $t \geq t_{0q}$  (Eq. 3.13), a transição torna-se contínua.

generalizada em função da temperatura e campo magnético, dependem fortemente do valor do parâmetro entrópico  $q$ , que rege, inclusive, a natureza da transição de fase. Desta forma, será interessante apresentar as projeções do diagrama fase magnético generalizado nos planos  $t - q$ ,  $h - q$  e  $h - t$ .

A Figura 3.7(a) apresenta a projeção do diagrama de fase no plano  $t - q$ , para vários valores de  $h$ . As linhas sólidas dividem o diagrama em duas regiões: ferromagnética (abaixo) e paramagnética (acima). Para  $h = 0$  e  $q > 0.5$  a transição de fase do estado paramagnético para o ferromagnético será sempre de segunda ordem, enquanto que para  $q < 0.5$  a transição será de primeira ordem. As linhas pontilhadas delimitam a região de irreversibilidade, enquanto a área hachurada entre tais linhas representa uma *coexistência de fases* ferro-paramagnética, que pode existir para temperaturas entre  $t_{SC}(q)$  e  $t_{SH}(q)$ .

De um ponto de vista rigoroso, na presença de um campo magnético  $h$  não existe transição de fase, pois a magnetização  $M_q$  nunca se anula. De qualquer maneira, para  $q < 0.5$  e um pequeno valor de campo magnético  $h < h_{0q}$ , a energia livre de Gibbs, para valores de temperatura próximos a  $t_c$ , apresenta dois mínimos e pode-se, desta maneira, sempre distinguir duas fases: uma com pequena magnetização  $M_q^{pma}$  e outra com grande magnetização  $M_q^{gde}$ . Neste caso, pode-se definir uma transição de fase descontínua, com as áreas hachuradas na Figura 3.7(a) correspondendo aos valores de temperatura e  $q$  onde há coexistência

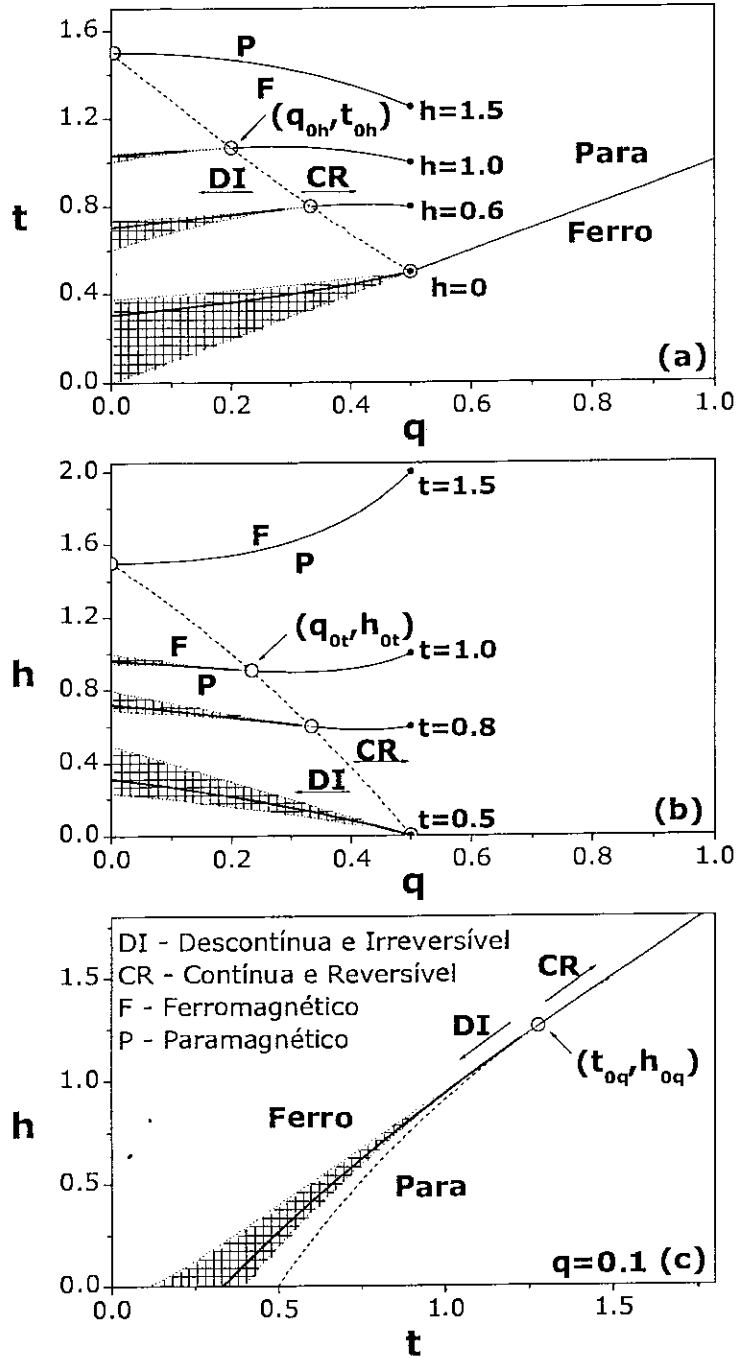


Figura 3.7: Diagrama de fase magnético generalizado, resumindo as principais características encontradas neste modelo. (a) Projção do diagrama de fase no plano  $t-q$ . As linhas sólidas dividem o plano nas fases ferromagnética (abaixo) e paramagnética (acima), com a região de coexistência de fases entre as linhas pontilhadas (área hachurada). As transições de fase são descontínuas e irreversíveis (DI) ou contínuas e reversíveis (CR), dependendo se estão à esquerda ou direita, respectivamente, da linha tracejada. (b) Projção do diagrama de fase no plano  $h-q$ , para várias temperaturas  $t > t_c$ . Este caso possui uma completa analogia com o caso anterior, porém, agora, o sistema está no estado ferromagnético acima das linhas de transição, pois estas linhas representam uma transição induzida por campo magnético, do estado paramagnético para o ferromagnético. (c) Projção do diagrama de fase no plano  $h-t$ , para  $q=0.1$ . Acima de certos valores de campo  $h \geq h_{0q}$  (Eq. 3.12) e temperatura  $t \geq t_{0q}$  (Eq. 3.13), a transição torna-se contínua e reversível.

de fases. A magnitude da descontinuidade  $\Delta\mathcal{M}_q$  diminui com o aumento do campo magnético aplicado, desaparecendo para  $h \geq h_{0q}$  (Eq. 3.12), campo acima do qual a transição será sempre contínua (veja Figura 3.4), porém, com uma característica mudança de derivada na curva de magnetização em função da temperatura, o que não ocorre para  $q > 0.5$ .

A linha tracejada corta as linhas de transição nos pontos  $(q_{0h}, t_{0h})$ , formando duas regiões: uma com transições descontínuas e irreversíveis (à esquerda), e outra com transições contínuas e reversíveis (à direita). A medida que o campo magnético aplicado  $h$  aumenta, este ponto segue a linha tracejada de acordo com as equações paramétricas abaixo:

$$q_{0h} = \frac{3 - 2h}{6 - h} \quad (3.17)$$

$$t_{0h} = \frac{1}{3} \frac{(3 + h)^2}{6 - h} \quad (3.18)$$

De uma maneira análoga, a Figura 3.7(b) apresenta a projeção do diagrama de fase no plano  $h - q$ , para várias temperaturas  $t > t_c$ . As linhas sólidas dividem o diagrama em duas fases: ferromagnética (acima) e paramagnética (abaixo). Para  $q < 0.5$  e suficientemente próximo a  $t_c$ , a transição induzida por campo, do estado paramagnético para o ferromagnético, ocorre descontinuamente, com a área hachurada correspondendo à região de coexistência de fases e irreversibilidade. A magnitude da descontinuidade  $\Delta\mathcal{M}_q$  diminui com o crescimento da temperatura, desaparecendo para  $t \geq t_{0q}$  (Eq. 3.13), temperatura acima da qual a transição será sempre contínua e reversível (veja Figura 3.6). A linha tracejada corta as linhas de transição nos pontos  $(q_{0t}, h_{0t})$ , nos quais, à semelhança do diagrama anterior, dividem o diagrama em duas regiões: uma com transições descontínuas e irreversíveis (à esquerda), e outra com transições contínuas e reversíveis (à direita). Com o crescimento da temperatura, este ponto move-se ao longo da linha tracejada, de acordo com as equações paramétricas:

$$q_{0t} = \frac{6 - t - \sqrt{t^2 + 12t}}{6} \quad (3.19)$$

$$h_{0t} = \frac{6(t - 3 + \sqrt{t^2 + 12t})}{t + 6 + \sqrt{t^2 + 12t}} \quad (3.20)$$

A projeção do diagrama de fase no plano  $h - t$  encontra-se na Figura 3.7(c), no caso  $q = 0.1$ . Novamente, a área hachurada representa a região de irreversibilidade, bem como os valores de campo e temperatura onde as fases ferro e paramagnética podem coexistir. Acima de certos valores de campo  $h \geq h_{0q}$  e temperatura  $t \geq t_{0q}$ , a transição torna-se contínua e reversível e o campo característico  $h_c$  linearmente dependente com a temperatura, conforme dado pela Eq. 3.14. O ponto  $(t_{0q}, h_{0q})$  move-se ao longo da linha tracejada de acordo com as Eqs. 3.12 e 3.13, e divide o diagrama em duas regiões: uma com transições de fase descontínuas e irreversíveis (à esquerda), e outra com transições de fase contínuas e reversíveis (à direita).

### E. Coeficientes de Landau Generalizados

Para finalizar esta subseção, os coeficientes da teoria de Landau [139] para transição de fase serão analisados dentro do modelo acima descrito. Assumindo como a energia livre de Gibbs reduzida a quantidade  $\mathcal{G} = G/kT_c^{(1)}$  e como a magnetização reduzida a quantidade  $m = \mathcal{M}_q/\mu$ , pode-se expandir, para pequenos valores de magnetização, a energia livre de Gibbs apresentada na Eq. 3.4, fornecendo:

$$\mathcal{G} = \frac{A_q}{2} m^2 + \frac{B_q}{4} m^4 + \frac{C_q}{6} m^6 - hm \quad (3.21)$$

onde,

$$A_q = \frac{3}{q}(t - q) \quad (3.22)$$

$$B_q = \frac{9(-3 + 8q - 4q^2)t}{5q^3} \quad (3.23)$$

$$C_q = \frac{27(54 - 318q + 623q^2 - 464q^3 + 116q^4)t}{175q^5} \quad (3.24)$$

Dentro da teoria de Landau,  $B < 0$  significa transição de fase de primeira ordem. Nesta direção, existe uma óbvia correlação entre o modelo acima proposto e a usual teoria de Landau, pois para  $q < 0.5$  o coeficiente de Landau generalizado  $B_q$  também assume valores negativos, conforme apresenta a Figura 3.8. Note que para  $q < 0.5$  o modelo acima proposto também prevê transições de primeira ordem. Ainda dentro da teoria de Landau, o coeficiente  $\mathcal{A}$  usualmente assume a forma  $\mathcal{A} = a(T - T_0)$  (Lei de Curie-Weiss), sendo esta exatamente a relação obtida para o coeficiente de Landau generalizado  $A_q$  (Eq. 3.22

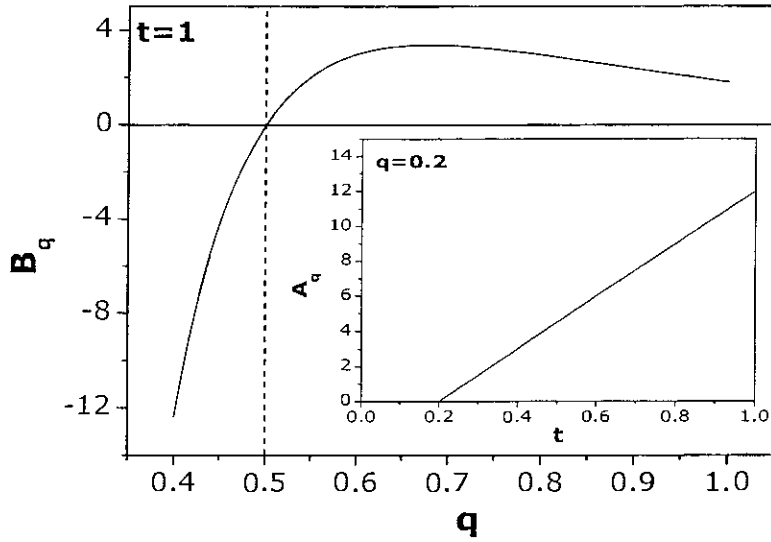


Figura 3.8: Coeficiente de Landau generalizado  $B_q$  em função do parâmetro entrópico  $q$ . Para  $q < 0.5$ ,  $B_q$  assume valores negativos, indicando transição de fase de primeira ordem. Detalhe: Dependência térmica do coeficiente  $A_q$ , que representa o inverso da susceptibilidade generalizada (Eq. 3.11).

e detalhe da Figura 3.8), que representa o inverso da susceptibilidade generalizada (Eq. 3.11).

Sabe-se da literatura [140–142] que, usando-se a formulação clássica da teoria de Landau, ou similar, uma derivada negativa das curvas isotermas  $h/m$  vs.  $m^2$  (*Arrot Plot*), indica uma transição de fase de primeira ordem. Desta forma, derivando-se o mínimo da energia livre de Gibbs reduzida ( $dG/dm = 0$ ), pode-se expressar esta quantidade como:

$$\frac{h}{m} = A_q + B_q m^2 + C_q (m^2)^2 \quad (3.25)$$

Conforme esperado, para  $q < 0.5$  o *Arrot Plot Generalizado* possui derivada negativa, indicando transição de fase de primeira ordem, enquanto que, para  $q > 0.5$ , estes *Plots* são retas, característica de transição de fase de segunda ordem. Este comportamento está apresentado na Figura 3.9(a) e (b), para  $q > 0.5$  e  $q < 0.5$ , respectivamente.

Por outro lado, os expoentes críticos (para  $q > 0.5$  - transição de fase de segunda ordem), podem ser diretamente derivados a partir dos resultados acima apresentados. A partir da Eq. 3.21 e  $t \lesssim q$ , pode-se derivar:

$$m \simeq F_q \left( \frac{q}{t} - 1 \right)^{1/2} \quad (3.26)$$

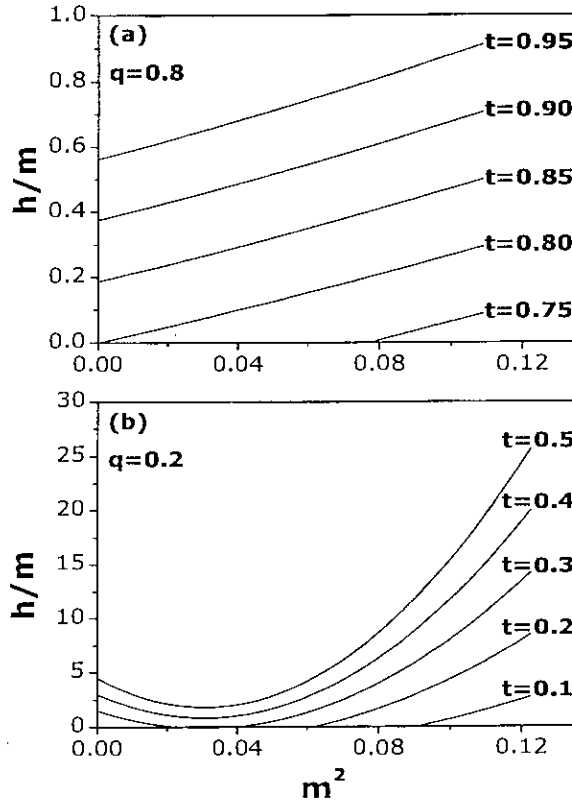


Figura 3.9: Arrot Plot generalizado, para (a)  $q > 0.5$  e (b)  $q < 0.5$ .

onde,

$$F_q = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{q^2}{(-3 + 8q - 4q^2)}} \quad (3.27)$$

Assim, o expoente crítico  $\beta = 1/2$  descreve, a campo nulo, a dependência térmica da magnetização reduzida  $m$ , conforme representa a linha pontilhada na Figura 3.2, para  $q = 0.8$ . Ainda, a isoterma crítica, em  $t_c$ , que descreve o campo magnético em função da magnetização reduzida, pode também ser derivada a partir da Eq. 3.21, sendo, para pequenos valores de  $m$ :

$$h \simeq \frac{3}{F_q^2} m^3 \quad (3.28)$$

com o expoente crítico  $\delta = 3$ . Ainda, a dependência térmica da susceptibilidade magnética generalizada



$\chi_q$ , a campo nulo, pode também ser obtida a partir da Eq. 3.21, sendo:

$$\chi_q = \{\mathcal{A}_q + 3[m(h \rightarrow 0, t)]^2 \mathcal{B}_q\}^{-1} \quad (3.29)$$

onde  $m(h \rightarrow 0, t)$  se anula para valores de temperatura ligeiramente acima de  $t_c$  ( $t_c = q$ , para  $q > 0.5$ ).

Assim, para  $t \gtrsim t_c$  a susceptibilidade generalizada torna-se:

$$\chi_q = \frac{q}{3}(t - q)^{-1} \quad (3.30)$$

conforme descrito pela Eq. 3.11. Por outro lado, para  $t \lesssim t_c$ ,  $m(h \rightarrow 0, t)$  assume os valores descritos na Eq. 3.26, e a susceptibilidade generalizada torna-se:

$$\chi_q = \frac{1}{2} \frac{q}{3}(q - t)^{-1} \quad (3.31)$$

Assim, o expoente crítico  $\gamma = 1$ , que define a dependência térmica da susceptibilidade generalizada em torno de  $t_c$ , bem como  $\beta$  e  $\delta$ , são os mesmos do caso da aproximação de campo médio elaborada com o uso da estatística de Maxwell-Boltzmann.

### 3.1.3 Conexões com Resultados Experimentais

Nesta subseção será apresentado, primeiramente, detalhes de algumas interessantes e peculiares propriedades magnéticas das manganitas. Em seguida, será apresentada a aplicação dos resultados teóricos, obtidos no modelo anteriormente descrito, à resultados experimentais, obtidos em  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

#### A. Detalhes de Propriedades Magnéticas das Manganitas

O comportamento magnético das manganitas, em função da temperatura e/ou campo magnético, apresenta interessantes aspectos. Neste sentido, MIRA *et al.* [142, 143] analisaram a série  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1/3}\text{MnO}_3$  e concluíram que a transição de fase será de primeira ordem quando  $y = 0$ , enquanto no caso  $y = 1$ , a transição de fase será de segunda ordem. Outros trabalhos, incluindo alguns que

usam ressonância magnética nuclear (RMN), asseguram este resultado [144,145]. AMARAL *et al.* [146–148] enfatizaram que  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  exibem transição de fase de primeira ordem, com histerese, para valores de campo magnético menores que um campo crítico  $H < H_c^*$ , e valores de temperatura entre  $T_C$  e uma temperatura crítica  $T_C^*$ . Para a última manganita acima citada, por exemplo, as curvas de magnetização em função do campo magnético, em valores de temperatura entre  $T_C = 150$  K e 220 K, apresentam um ponto de inflexão em um campo característico  $H_c(T)$ , que possui uma dependência linear com a temperatura. Além disto, uma forte histerese térmica pode ser claramente definida para temperaturas entre  $T_C$  e  $T_C^* \sim 170$  K. Um comportamento análogo pode ser encontrado em  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$  [146],  $\text{Sm}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  [149],  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  [150] e outros.

Uma outra interessante característica no comportamento magnético de algumas manganitas refere-se a quantidade  $H/M$  *vs.*  $T$ , que apresenta uma forte mudança de derivada para valores de temperatura ligeiramente acima de  $T_C$ , alterando rapidamente a fase magnética do sistema e produzindo um desvio da lei de Curie-Weiss. Tal comportamento pode ser encontrado em:  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$  [148],  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  [15, 151],  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{Mn}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}\text{O}_3$  [152],  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  com  $x \leq 0.1$  [153] e outros.

Entretanto, mesmo com uma enorme quantidade de medidas magnéticas nas manganitas (veja, por exemplo, o *review* escrito por Dagotto e co-autores [21]), a discussão a respeito da natureza da transição de fase ainda apresenta controvérsias. Nesta direção, AMARAL *et al.* [146, 148] enfatizaram a necessidade de novos modelos que envolvam sugestões a respeito do caráter da transição de fase nas manganitas, mesmo com a existência dos trabalhos teóricos propostos por JAIME *et al.* [154], ALONSO *et al.* [155] e NOVÁK *et al.* [144].

Como alternativa para se analisar a ordem da transição de fase e descrever teoricamente o comportamento de quantidades magnéticas relevantes, AMARAL e co-autores [146, 148] usaram a teoria de Landau, expandindo a energia livre até a sexta potência da magnetização. Nesta descrição fenomenológica, se o coeficiente  $B$  (associado ao termo  $M^4$ ), for negativo, a transição será de primeira ordem. Neste caso, a magnetização apresenta uma forte irreversibilidade para valores de temperatura e campo magnético abaixo de  $T_C^*$  e  $H_c^*$ , respectivamente. Ainda dentro da teoria de Landau, mesmo para  $B < 0$

e altos valores de temperatura e campo ( $T > T_C^*$  e  $H > H_c^*$ ), a magnetização em função do campo magnético apresenta um peculiar ponto de inflexão em  $H_c$ , que aumenta linearmente com a temperatura,  $H_c(T) \propto (T - T_0)$ . Entretanto, os resultados da teoria de Landau não são suficientes para reproduzir todas as propriedades magnéticas das manganitas, tal como o comportamento anômalo da quantidade  $H/M$  vs.  $T$ , apresentado nas Figuras 3.5 e 3.12.

### B. Não-Extensividade Magnética em $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

As medidas magnéticas em  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  foram realizadas pelo PROF. VITOR AMARAL usando um SQUID *Quantum Design* e um VSM *Oxford Instruments*. Detalhes a respeito destas medidas podem ser obtidos nas Refs. [146, 148].

Conforme mencionado na Subseção 3.1.2, o modelo proposto foi construído dentro da aproximação de campo médio, e, para tal,  $x$  deve assumir a expressão:

$$x = \frac{\mu(H + \lambda\mathcal{M}_q)}{kT} \quad (3.32)$$

onde  $\lambda$  representa o parâmetro de troca. Assim, a Figura 3.10 apresenta o momento magnético experimental e teórico em função do campo magnético externo, para vários valores de temperatura acima de  $T_C$ . O excelente acordo teórico-experimental deve-se ao uso da estatística generalizada, que considera a inhomogeneidade do sistema (veja Seção 2.3).

Os parâmetros de ajuste usados foram  $q$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$  e  $N$ , o número de *clusters* na amostras. O momento magnético  $\mu$  dos *clusters*, obtido nos ajustes, segue a tendência usual de uma transição para-ferromagnética, enquanto  $q$  aumenta em direção à unidade com o crescimento da temperatura (Figura 3.11). A dependência do parâmetro  $q$  com a temperatura pode ser justificada de forma qualitativa, pois para uma temperatura alta o suficiente não existirão *clusters*, e, conseqüentemente, o sistema se tornará extensivo ( $q = 1$ ).

De posse dos resultados acima descritos, pode-se agora fazer uma análise da anomalia usualmente encontrada na quantidade  $H/M$  vs.  $T$ , conforme descrito no início desta subseção. Para tal, será usada somente a dependência térmica dos parâmetros  $q$  e  $\mu$ , obtida a partir dos ajustes da Figura 3.10, e os valores aproximadamente constantes de  $\lambda$  e  $N$ . Assim, os valores calculados de  $H/\mathcal{M}_q$  vs.  $T$  e o

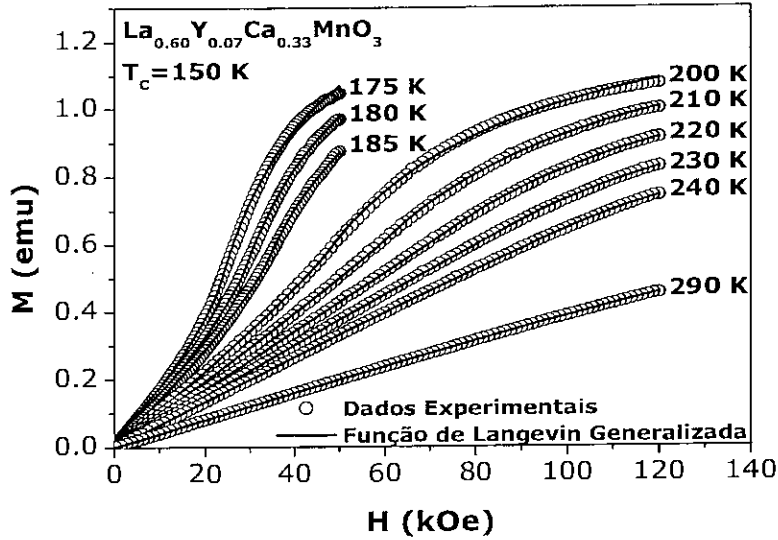


Figura 3.10: Momento magnético experimental (círculos abertos) e teórico (linha contínua - Eqs. 3.2 e 3.32) em função do campo magnético, para vários valores de temperatura acima de  $T_C = 150$  K.

correspondente experimental podem ser observados na Figura 3.12. Deve-se frisar que a linha sólida neste gráfico **não** inclui nenhum parâmetro de ajuste adicional! A curva foi calculada usando-se somente os valores obtidos a partir dos ajustes da Figura 3.10.

Ainda, AMARAL *et al.* [146] enfatizaram que os pontos de inflexão encontrados nas curvas de  $M$  vs.  $H$  de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  apresentam duas diferentes características: uma para  $T > T_C^*$ , onde o campo característico  $H_c$  possui uma dependência linear com a temperatura; e outra para  $T_C < T < T_C^*$ , onde, devido a uma histerese, existem dois campos característicos. A Figura 3.13(a) apresenta um diagrama de  $H_c$  vs.  $T$ , construído a partir dos dados experimentais. Observe a semelhança entre este diagrama experimental e o teórico, apresentado na Figura 3.7(c) e, para efeitos de visualização, reproduzido na Figura 3.13(b).

Finalmente, os *Arrot Plots* apresentados por AMARAL *et al.* [146, 148] e MIRA *et al.* [142, 143] possuem um excelente acordo qualitativo com os apresentados nas Figuras 3.9(a)(b), obtidos a partir do modelo acima proposto. Ainda, os expoentes críticos  $(\beta, \gamma, \delta)$ , medidos em  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , são  $(0.50, 1.05, 3.13)$  [156] e  $(0.5, 1.0, -)$  [157], em acordo com o descrito teoricamente na Subseção 3.1.2. Este resultado contrasta com o divulgado na literatura para  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ :  $(0.46, 1.39, 4.02)$  [158]. Esta diferença deve-se ao fato de que este último composto não possui **interações de longo alcance** abaixo da

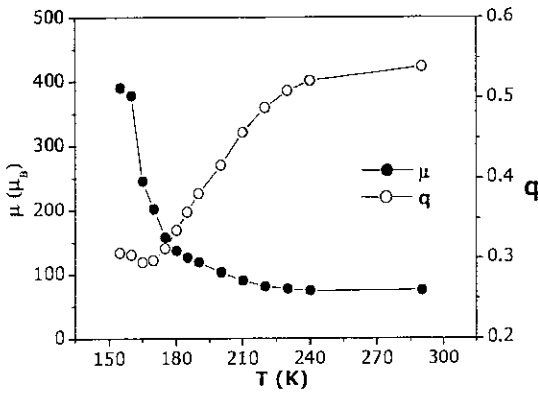


Figura 3.11: Dependência dos parâmetros de ajuste,  $q$  e  $\mu$ , com a temperatura.

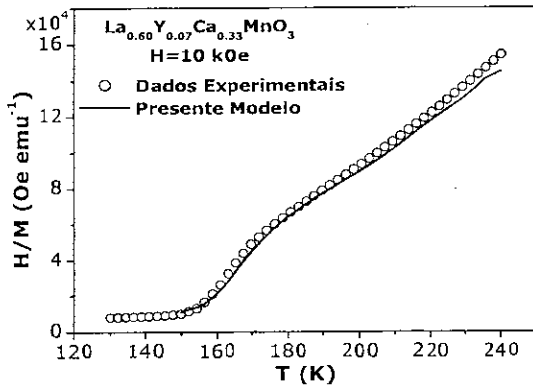


Figura 3.12: Valores experimentais (círculos abertos) e teóricos (linha sólida) da quantidade  $H/M$  vs.  $T$ . A linha sólida neste gráfico **não** utiliza nenhum parâmetro de ajuste, sendo calculada usando-se somente os parâmetros obtidos nos ajustes da Figura 3.10.

temperatura de Curie [158].

## 3.2 Sistema Magnético Quântico Generalizado: Susceptibilidade Paramagnética

Esta seção tem como objetivo apresentar novas evidências de que as manganitas são objetos não-extensivos. Para isto, na primeira parte desta seção será apresentado um modelo magnético não-extensivo com  $N$  spins  $S$ , tendo, como consequência direta da estatística generalizada, uma série de propriedades

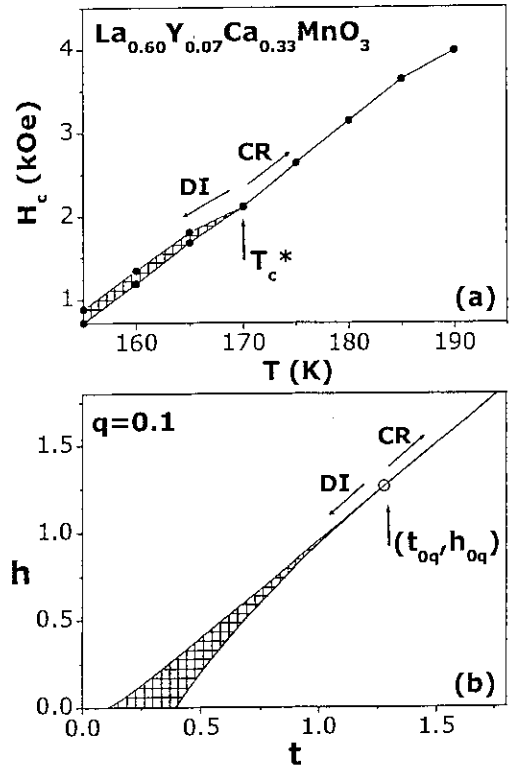


Figura 3.13: (a) Dependência linear do campo característico  $H_c$  com a temperatura, para  $T > T_c^*$ . A área hachurada, entre  $T_c = 150$  K e  $T_c^*$ , representa a histerese.  $H_c$  corresponde ao ponto de inflexão nas curvas experimentais de  $M$  vs.  $H$ , medidas em  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  (Figura 3.10). Observe a semelhança entre os diagramas (a) experimental e (b) teórico, reproduzido, para efeitos de comparação, da Figura 3.7(c).

não usuais na magnetização e susceptibilidade. Na segunda e última parte desta seção, será apresentada uma conexão qualitativa entre o modelo proposto e as medidas magnéticas em  $\text{La}_{0.67}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  e  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ .

Todos os resultados a serem apresentados nesta seção estão publicados em:

REIS M.S., ARAÚJO J.P., AMARAL V.S., LENZI E.K. E OLIVEIRA I.S.  
Magnetic behavior of a nonextensive S-spin system: Possible connections to  
manganites  
*Physical Review B* **66** (2002) 134417

### 3.2.1 Modelo Quântico

Considere um spin  $S$  submetido a um campo magnético homogêneo  $\vec{H}$ . Neste caso, a Hamiltoniana  $\hat{\mathcal{H}}$  que descreve o sistema será:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hat{\mu} \cdot \vec{H} = -\hat{\mu}_z H = -g\mu_B \hat{S}_z H \quad (3.33)$$

onde  $\hat{S}_z$  representa o operador de spin, com autovalores  $m_s = -S, \dots, +S$ , e  $g = 2$  para  $J = S$ . Desta forma, a magnetização generalizada  $\mathcal{M}_q$  será dada por:

$$\mathcal{M}_q = g\mu_B \langle \hat{S}_z \rangle_q = g\mu_B S B_S^{(q)} \quad (3.34)$$

onde  $B_S^{(q)}$  define a *Função de Brillouin Generalizada* e  $\langle \hat{S}_z \rangle_q$  representa a média térmica generalizada do operador de spin, que pode ser escrita a partir da Eq. 2.17, sendo:

$$\langle \hat{S}_z \rangle_q = \frac{\text{Tr}\{\hat{S}_z \hat{\rho}^q\}}{\text{Tr}\{\hat{\rho}^q\}} \quad (3.35)$$

onde  $\hat{\rho}$  representa o operador densidade (Eq. 2.13). Desta forma, a função de Brillouin generalizada pode ser escrita como:

$$B_S^{(q)} = \frac{1}{S} (\hat{S}_z)_q = \frac{1}{S} \frac{\sum_{m_s=-S}^{+S} m_s [1 + (1-q)x \frac{m_s}{S}]^{\frac{q}{1-q}}}{\sum_{m_s=-S}^{+S} [1 + (1-q)x \frac{m_s}{S}]^{\frac{q}{1-q}}} \quad (3.36)$$

onde,

$$x = \frac{g\mu_B SH}{kT} \quad (3.37)$$

Entretanto, quando o parâmetro  $q$  se desvia da unidade, algumas grandezas físicas, como o caso da Eq. 3.36, tornam-se difíceis de serem derivadas analiticamente, sendo o cálculo numérico uma alternativa segura e simples. Assim, a função de Brillouin generalizada será analisada numericamente, com o auxílio da infra-estrutura descrita no Apêndice A. Uma observação importante, antes da descrição das peculiares propriedades magnéticas da função de Brillouin generalizada, refere-se ao *cut-off* de Tsallis [97,98,111,112, Seção 2.2], impondo que todos os estados que não satisfaçam a condição

$$1 + (1-q)x \frac{m_s}{S} \geq 0 \quad (3.38)$$

sejam excluídos do somatório. Em outras palavras, estes estados possuirão uma amplitude de probabilidade nula, preservando a condição de que todos os elementos do operador densidade são maiores ou iguais a zero [110].

A Figura 3.14 apresenta o comportamento da função de Brillouin generalizada (Eq. 3.36), em função do parâmetro  $x$ , para diversos valores de  $q$  e  $S = 5/2$ . Como pode-se observar, o parâmetro  $q$  determina fortemente as características magnéticas do sistema, onde, no caso, destacam-se duas interessantes propriedades: a diminuição da magnetização de saturação  $B_S^{(q)}|_{SAT}$  ao se diminuir o valor do parâmetro entrópico  $q$  e os saltos descontínuos na curva de magnetização, para  $q < 0.5$ .

Estas duas características podem ser compreendidas a partir da análise da probabilidade de ocupação (PO) de cada estado quântico em função do parâmetro  $x$ , como pode ser observada na Figura 3.15, para (a)-(c)  $S = 5/2$  e (d)  $S = 2$ , e diferentes valores de  $q$ . Observe que a PO dos estados com energia negativa ( $m_s > 0$ ) não tendem à zero, mesmo para grandes valores de  $x$ , em contraste com o caso  $q = 1.0$

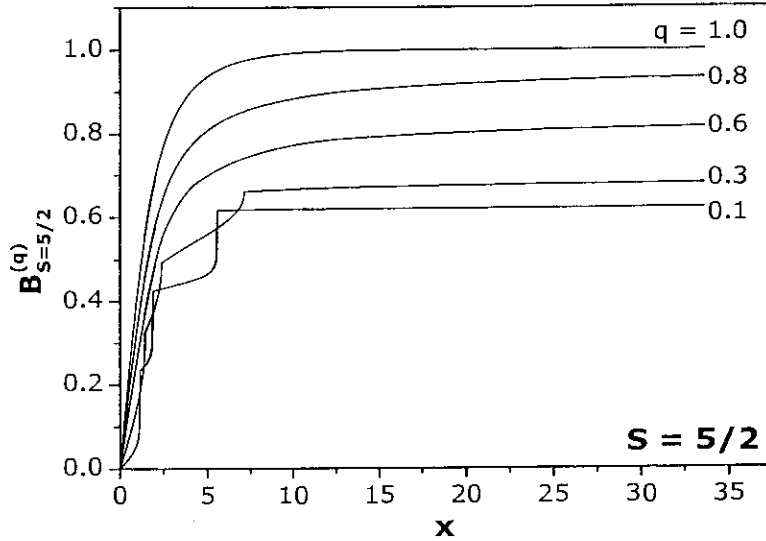


Figura 3.14: Função de Brillouin generalizada em função de  $x$ , para vários valores de  $q$  e  $S=5/2$ .

(Maxwell-Boltzmann), apresentado na Figura 3.15(a). Observe ainda que os estados com energia negativa tendem a equiprobabilidade no limite  $q \rightarrow 0$ . Este peculiar fato explica a dependência da magnetização de saturação  $B_S^{(q)}|_{\text{SAT}}$  com o parâmetro  $q$ , apresentada na Figura 3.16 para valores de spin (a) semi-inteiro e (b) inteiro. Para um spin clássico, esta dependência pode ser derivada analiticamente a partir da Eq. 3.36 e com as condições  $S \rightarrow \infty$  e  $x \rightarrow \infty$ , onde o resultado

$$B_S^{(q)}|_{\text{SAT}} = \frac{1}{2-q} \quad (3.39)$$

encontra-se, também, na Figura 3.16. Note que a equação acima coincide com o valor da magnetização de saturação da Eq. 3.2.

Ainda a respeito da PO em função de  $x$ , a Figura 3.15 (c), por exemplo, torna evidente que os níveis com energia positiva ( $m_s < 0$ ), não conseguem sustentar uma PO maior que zero para valores de  $x$  superiores àqueles onde ocorrem os saltos na curva de magnetização (Figura 3.14). Ou seja, os saltos descontínuos observados na Figura 3.14, para  $q < 0.5$ , são conseqüências diretas da perda total e súbita de ocupação do nível de energia mais alto disponível no sistema. Esta peculiar e interessante propriedade surge neste modelo simples devido ao uso da estatística generalizada, pois tal fato deve-se ao *cut-off* de



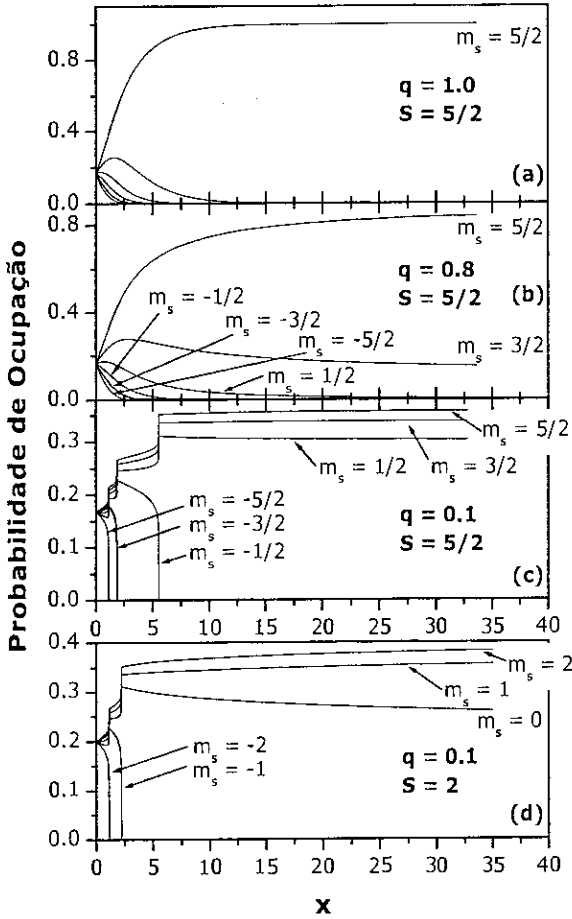


Figura 3.15: Probabilidade de ocupação de cada nível de energia em função de  $x$ , para (a)-(c)  $S=5/2$  e (d)  $S=2$ , e diferentes valores de  $q$ .

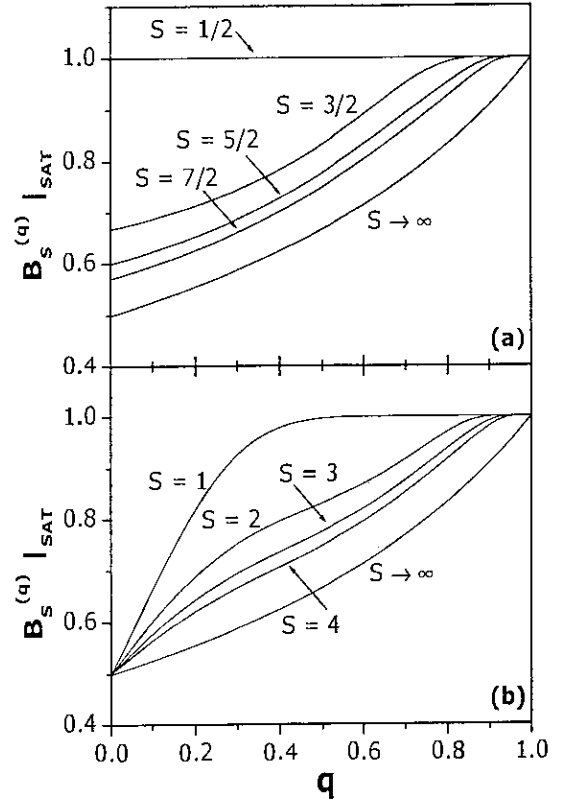


Figura 3.16: Magnetização de saturação  $B_s^{(q)}|_{SAT}$  em função de  $q$ , para spin (a) semi-inteiro e (b) inteiro.

Tsallis. Assim sendo, a partir da Eq. 3.38, pode-se determinar os valores de  $x$  onde ocorrem os saltos:

$$x_{m_s}^{saltos} = \frac{S}{|m_s|(1-q)} \quad (3.40)$$

Devido ao fato de que todos os níveis com energia positiva ( $m_s < 0$ ) terão perda total e súbita de suas populações, em diferentes valores de  $x$ , conclui-se que para um spin semi-inteiro existam  $S+1/2$  saltos, enquanto que para um spin inteiro existam  $S$  saltos.

Com relação a susceptibilidade paramagnética generalizada, esta pode ser calculada usando-se a Eq. 3.34, resultando:

$$\chi_q = \lim_{H \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial \mathcal{M}_q}{\partial H} \right] = \frac{C^{(q)}}{T} \quad (3.41)$$

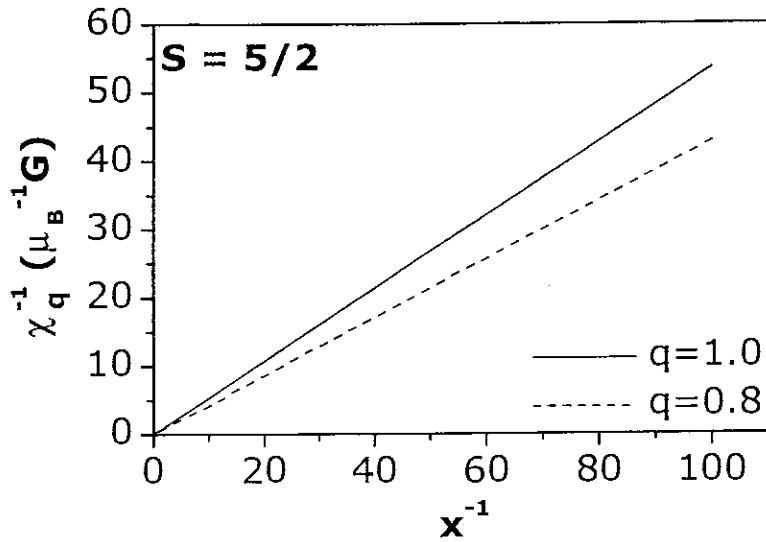


Figura 3.17: Inverso da susceptibilidade paramagnética generalizada em função de  $x^{-1}$ , para  $S = 5/2$  e  $q = 0.8$  e  $1.0$ .

onde  $C^{(q)} = qC^{(1)}$  representa a constante de Curie generalizada. A Figura 3.17 apresenta o inverso da susceptibilidade  $\chi_q^{-1}$  em função de  $x^{-1}$ , para  $S = 5/2$  e  $q = 0.8$  e  $1.0$ .

Entretanto, antes de comparar os resultados do presente modelo com dados experimentais, torna-se necessário uma análise da dependência das quantidades magnéticas acima descritas com o número de partículas  $N$  no sistema. Para que a grandeza de interesse seja mensurável, esta deve possuir uma linearidade com  $N$ , de forma que, uma grandeza genérica  $\mathcal{F}$ , por exemplo, possa ser representada por:

$$\mathcal{F}_N = N\mathcal{F}_1 \quad (3.42)$$

Desta maneira, para um sistema constituído por  $N$  partículas com spin  $S$ , a média térmica generalizada do operador de spin  $\hat{S}_z$  (Eqs. 3.35 e 3.36), deverá ser reescrita como:

$$\langle \hat{S}_z \rangle_{q,N} = \frac{\sum_{m_s=-NS}^{+NS} Y(m_s) m_s [1 + (1-q)x \frac{m_s}{S}]^{\frac{q}{1-q}}}{\sum_{m_s=-NS}^{+NS} Y(m_s) [1 + (1-q)x \frac{m_s}{S}]^{\frac{q}{1-q}}} \quad (3.43)$$

onde,  $Y(m_s)$  representa a multiplicidade, com a propriedade:

$$\sum_{m_s=-NS}^{NS} Y(m_s) = (2S + 1)^N \quad (3.44)$$

Para o caso particular de  $N$  partículas com spin  $1/2$ , por exemplo,  $Y(m_s)$  será dado por:

$$Y(m_s) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - m_s\right)! \left(\frac{N}{2} + m_s\right)!} \quad (3.45)$$

Assim, a partir das Eqs. 3.34 e 3.43 a susceptibilidade paramagnética generalizada pode ser calculada, resultando:

$$\chi_q = \lim_{H \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial \mathcal{M}_q}{\partial H} \right] = \frac{C_{s=1/2}^{(q)}}{T} \quad (3.46)$$

onde

$$C_{s=1/2}^{(q)} = q C_{s=1/2}^{(1)} = q \frac{(g\mu_B)^2}{4k} N \quad (3.47)$$

representa a constante de Curie generalizada para  $S = 1/2$ . Observe, então, que a susceptibilidade paramagnética generalizada possui uma dependência linear com o número de partículas  $N$ , sendo, portanto, mensurável. Casos em que esta grandeza possui uma dependência não linear com  $N$  podem ser encontrados nos trabalhos realizados por PORTESI *et al.* [110], NOBRE E TSALLIS [159] e MARTÍNEZ *et al.* [160].

### 3.2.2 Conexões com Resultados Experimentais

AMARAL *et al.* [147] analisaram, em detalhes, o comportamento magnético de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  e verificaram, na fase paramagnética, a existência de diversos saltos na curva do inverso da magnetização  $1/M$  em função da temperatura  $T$ , como pode ser observado na Figura 3.18(a). Estes autores associaram estes saltos à formação de *clusters*, capazes de alterar o momento paramagnético efetivo dos íons de manganês, e, conseqüentemente, a constante de Curie. Estes *clusters* podem formar uma estrutura fractal [21], um dos ingredientes que justificam o uso da estatística generalizada, conforme discutido na Seção 2.3.

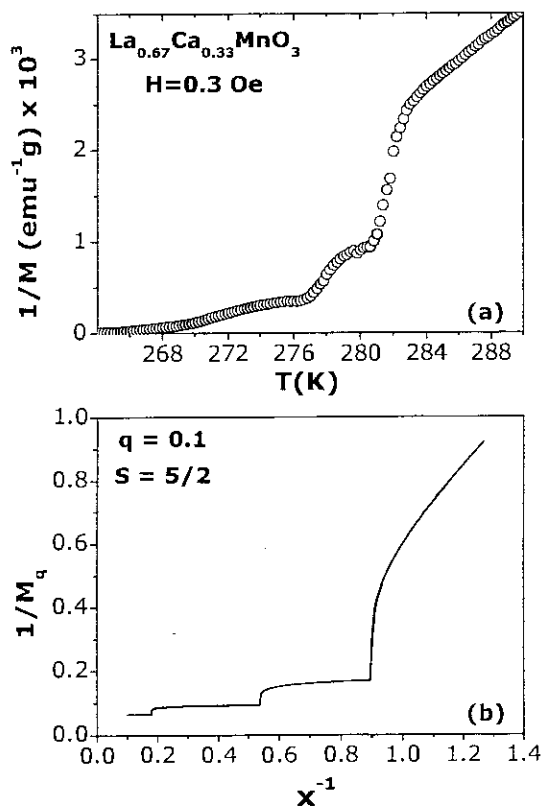


Figura 3.18: (a) Dependência do inverso da magnetização com a temperatura, obtida em  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [147]. (b) Dependência do inverso da magnetização com  $x^{-1}$ , para  $q=0.1$  e  $S=5/2$ .

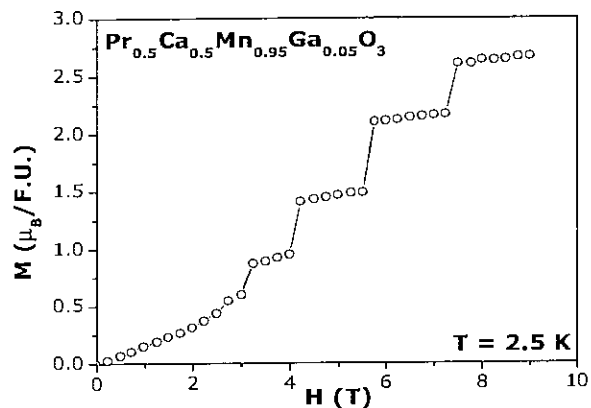


Figura 3.19: Dependência da magnetização com o campo magnético. Resultado obtido em  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ , à 2.5 K [161].

Uma outra evidência de que as manganitas são objetos não-extensivos, encontra-se na comparação qualitativa entre os saltos encontrados experimentalmente por AMARAL e co-autores [147] (Figura 3.18(a)) e a curva calculada a partir do modelo acima proposto, que representa o inverso da magnetização generalizada em função de  $x^{-1}$ , para  $S=5/2$  e  $q=0.1$  (Figura 3.18(b)). Por fim, em  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ , HÉBERT *et al.* [161] observaram saltos na curva de magnetização em função do campo magnético (Figura 3.19), que são análogos aos observados na função de Brillouin generalizada, apresentada na Figura 3.14. Estas evidências fornecem suporte a proposta de que as manganitas são objetos não-extensivos.

### 3.3 Sistema Magnético Quântico Generalizado: Aproximação de Campo Médio

Nas seções anteriores as particularidades dos modelos magnéticos generalizados foram discutidas em detalhes. Em seguida, estes resultados foram aplicados, com sucesso, aos dados experimentais obtidos em várias manganitas. Na presente seção, o modelo proposto possui uma vertente aplicada, sendo construído objetivamente para as manganitas e tendo como base o modelo descrito na seção anterior.

Os resultados a seguir apresentados estão publicados em:

REIS M.S., FREITAS J.C.C., ORLANDO M.T.D., LENZI E.K. E OLIVEIRA I.S.

Evidences for Tsallis non-extensivity on CMR manganites

*Europhysics Letters* 58 (2002) 42

#### 3.3.1 Modelo

O presente modelo considera que existam duas contribuições para a magnetização generalizada total  $\mathcal{M}_q$  das manganitas:

$$\mathcal{M}_q = (1 - y)\mathcal{M}_q^{(3+)} + y\mathcal{M}_q^{(4+)} \quad (3.48)$$

Estas contribuições são provenientes das subredes  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , ponderadas pelas concentrações dos respectivos íons, conforme descrito na equação acima, onde  $y$  representa a quantidade de íons  $\text{Mn}^{4+}$ , enquanto  $\mathcal{M}_q^{(4+)}$  corresponde a magnetização generalizada desta subrede. Para detalhes a respeito da distribuição de valência nas manganitas, veja a Seção 1.2. O modelo ainda considera que a magnetização generalizada de cada subrede seja descrita pela função de Brillouin generalizada (Eqs. 3.34 e 3.36), dentro da aproximação de campo médio. Como consequência, o campo magnético  $H$ , presente no argumento da Eq. 3.36, deve ser substituído pelo campo magnético efetivo que atua em cada subrede de  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ , sendo, respectivamente:

$$H^{(4+)} = H_0 + \lambda\mathcal{M}_q^{(4+)} + \gamma\mathcal{M}_q^{(3+)} \quad (3.49)$$

$$H^{(3+)} = H_0 + \Lambda\mathcal{M}_q^{(3+)} + \Gamma\mathcal{M}_q^{(4+)} \quad (3.50)$$

onde  $H_0$  representa o campo magnético externo, e  $\lambda$ ,  $\Lambda$ ,  $\gamma$  e  $\Gamma$  os parâmetros de troca.

Ainda como consequência direta da aproximação de campo médio, o modelo proposto envolve equações acopladas, não-lineares e auto-consistentes, porém, possíveis de serem resolvidas numericamente. Entretanto, o grau de complexidade do modelo depende do nível das interações a serem consideradas. Por exemplo, a interação entre as subredes de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  pode ser cancelada, anulando-se os parâmetros de troca  $\gamma$  e  $\Gamma$ . Esta e outras alternativas serão discutidas na subseção a seguir, na tentativa de se obter o melhor acordo entre o modelo acima proposto e os dados experimentais.

### 3.3.2 Conexões com Resultados Experimentais

A validade do modelo acima proposto será analisada, primeiramente, na série  $La_{0.89}Sr_{0.11}Mn_{1-x}Cu_xO_{3+\delta}$  ( $x=0.00; 0.07$ ) [1], confeccionada para este propósito através da colaboração com o Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo. Para efeitos de comparação entre a estatística generalizada e a estatística de Maxwell-Boltzmann, a Figura 3.20 apresenta os dados experimentais, medidos em  $La_{0.89}Sr_{0.11}Mn_{0.93}Cu_{0.07}O_{3+\delta}$ , e calculados (Eq. 3.48), seguindo diversas alternativas de interação (com  $q=1.0$ ), a saber: *caso 1*- somente interação entre íons de manganês de mesma valência, ou seja,  $\gamma=0$  e  $\Gamma=0$ . Estas condições implicam que este caso tenha somente 2 parâmetros de ajuste. *Caso 2*- análogo ao caso 1, porém, considera-se a existência do momento magnético do Cu, conforme descrito em [162] (4 parâmetros de ajuste). *Caso 3*- considera-se a existência do momento magnético do Mn e Cu, além de interações inter- e intra-rede, ou seja, todos os quatro parâmetros de troca das Eqs. 3.49 e 3.50 são diferentes de zero (8 parâmetros de ajuste, 2 para cada subrede de cada elemento - Mn e Cu). Entretanto, o melhor acordo entre o modelo proposto e os dados experimentais ocorreu no *caso 4*, que considera somente interações entre os íons de manganês com a mesma valência, analogamente ao *caso 1*, porém, com  $q=1.09$ , ou seja, com o uso da estatística generalizada. Neste caso, existem 3 parâmetros de ajuste:  $\lambda$ ,  $\Lambda$  e  $q$ . Finalmente, além dos três casos extensivos ( $q=1.0$ ), descritos acima, e que falharam na tentativa de ajustar os dados experimentais, outros casos, ainda dentro da estatística de Maxwell-Boltzmann, foram utilizados. Considerou-se, por exemplo, a distribuição estatística dos íons de manganês e cobre pelo cristal, não alcançando, mesmo com esta consideração, um resultado

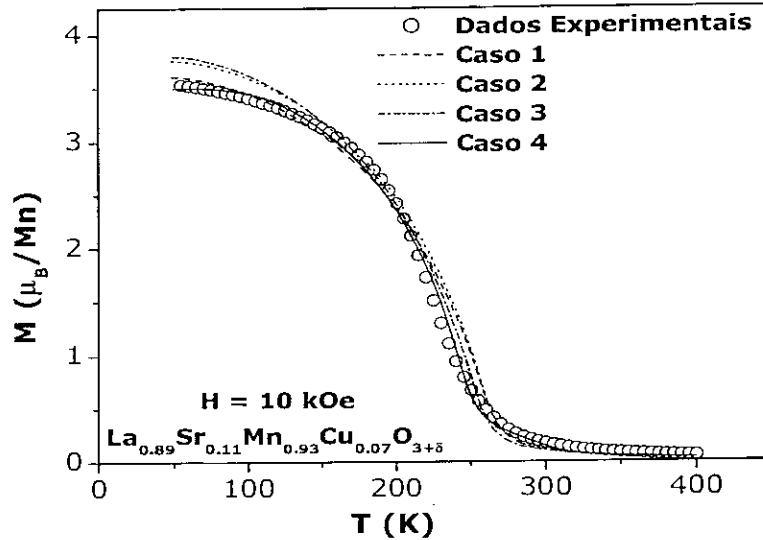


Figura 3.20: Momento magnético experimental (círculos abertos) e teórico (diversas linhas - ver texto) em função da temperatura e com campo magnético externo de 10 kOe.

tão satisfatório quanto o do *caso 4*.

Entretanto, apesar dos resultados da Figura 3.20 não apresentarem grandes diferenças quantitativas, estes fornecem evidências adicionais a favor da proposta de que as manganitas são objetos não-extensivos, motivando a procura na literatura por outros dados experimentais onde o presente modelo pudesse ser testado. A escolha dos dados nos artigos publicados obedeceram apenas a condição de que a amostra fosse ferromagnética e que todas juntas cobrissem diferentes valores de  $T_C$ , entre 100 K e 400 K, sendo completamente aleatória para outras condições. Esta flexibilidade implicou que, dentre os dados experimentais escolhidos, as correspondentes manganitas possuísem as mais diversas características, como por exemplo: diferentes valores da razão  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  e do raio iônico do íon bivalente; diferentes processos de preparação da amostra e etc. Assim, a Tabela 3.1 apresenta as manganitas que serão analisadas com o modelo acima proposto (*caso 4*), bem como suas respectivas referências.

De maneira representativa, a Figura 3.21 apresenta a curva de magnetização em função da temperatura para (a)  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{3+\delta}$  [163] e (b)  $La_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$  [164], com os respectivos ajustes usando a Eq. 3.48 e o *caso 4*, com (a)  $q = 0.86$  e (b)  $q = 1.07$ . A análise dos outros compostos apresentados na Tabela 3.1 seguiram o mesmo procedimento. Um fato importante refere-se a fidelidade à forma com que os dados foram publicados nas respectivas referências, ou seja, estes foram analisados da maneira

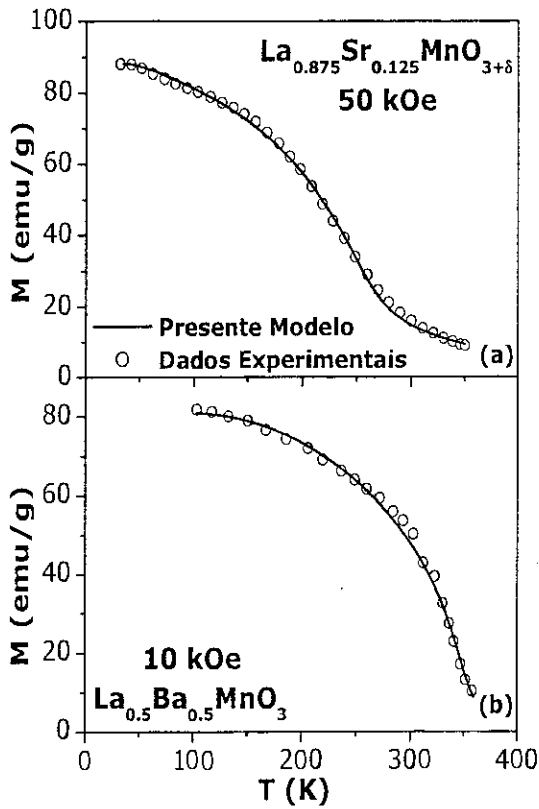


Figura 3.21: Momento magnético experimental (círculos abertos) e teórico (linha contínua - Eq. 3.48 e caso 4), onde os melhores ajustes aos dados experimentais foram obtidos com (a)  $q = 0.86$  e (b)  $q = 1.07$ .

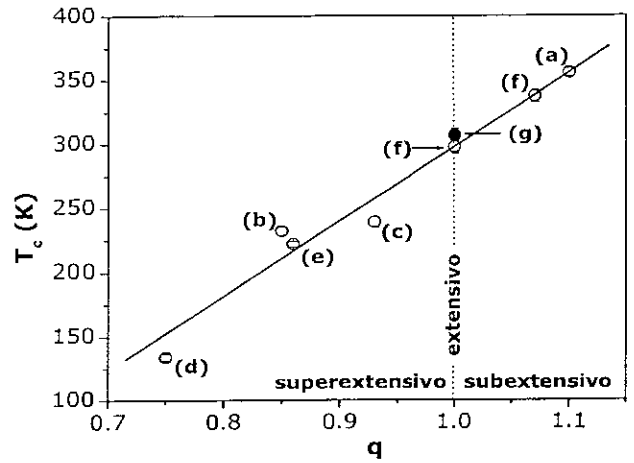


Figura 3.22: Correlação entre o valor de  $T_C$  experimental e o valor de  $q$  que melhor ajusta a correspondente curva de  $M$  vs.  $T$ . Cada ponto corresponde a uma referência: (a)- [165]; (b)- [166]; (c)- [85]; (d)- [167]; (e)- [163]; (f)- [164] e (g)- presente trabalho.

com que foram publicados e nenhum tratamento, como *smoothing*, normalização, filtro e etc., foi feito.

Por fim, de posse dos dados experimentais ajustados com a Eq. 3.48 e o caso 4, pôde-se descobrir uma interessante correlação entre o valor de  $T_C$  do composto e o valor de  $q$  que melhor ajusta a respectiva curva de  $M$  vs.  $T$ . A mais importante característica deste resultado refere-se a sua simplicidade, pois todos os pontos, apesar de procederem das mais diversas manganitas (veja Tabela 3.1), formam uma reta, conforme apresentado na Figura 3.22. Este resultado fortemente contrasta com a usual complexidade das manganitas.



Tabela 3.1: Manganitas cujo as curvas de magnetização em função da temperatura foram analisadas pelo presente modelo, com as respectivas referências. Os dados experimentais foram escolhidos aleatoriamente, respeitando, somente, o critério de ser um composto ferromagnético e que, todos juntos, cobrissem diferentes valores de  $T_C$ , entre 100 K e 400 K.

Composto	Referência
$\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	[85]
$\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_{3+\delta}$	[163]
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$	[164]
$\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$	[164]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$	[165]
$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	[166]
$\text{La}_{0.62}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.31}\text{MnO}_{3+\delta}$	[167]
$\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.11}\text{MnO}_{3+\delta}$	Presente trabalho
$\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.11}\text{Mn}_{0.93}\text{Cu}_{0.07}\text{O}_{3+\delta}$	Presente trabalho

### 3.4 Conclusões Parciais

*Just as the Boltzmann-Gibbs theory successfully explained the equilibrium features of simple systems, the Tsallis theory explicates nonequilibrium stationary features of complex systems.*

ABE E RAJAGOPAL *Science* **300** (2003) 249

Na Seção 2.5 apresentou-se evidências qualitativas de que as manganitas são boas candidatas a terem suas propriedades físicas melhores descritas com o uso da estatística generalizada. Com os resultados do presente capítulo, estas evidências tornaram-se uma proposta sólida, consistente e bem fundamentada, com a qual pode-se enfatizar que *as manganitas são objetos não-extensivos*. Por fim, um resumo das principais propriedades discutidas neste capítulo encontra-se publicado em:

REIS M. S., ARAÚJO J. P., AMARAL V. S. E OLIVEIRA I. S.

Magnetic nonextensivity on CMR manganites

*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* - submetido para publicação

## Capítulo 4

### Resultados Experimentais:

### Propriedades Magnéticas e Elétricas em

### $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Conforme discutido no Capítulo 1, as manganitas de valência mista possuem uma série de estimulantes propriedades, seja na âmbito da física básica, encorajando a formulação de novos modelos teóricos e materiais, seja no âmbito da física aplicada, onde estes materiais possuem uma grande potencialidade para serem utilizados em dispositivos elétricos, magnéticos e térmicos . Particularmente interessante são as manganitas da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , principalmente em  $0.15 < x < 0.50$ , que contém grande parte das características comuns encontradas nas manganitas, como por exemplo: coexistência/competição de fases e, conseqüentemente, inhomogeneidade; ordenamento de cargas e orbitais; transição isolante-metal; magnetoresistência colossal e outras. Desta maneira, este capítulo destina-se aos mais diversos resultados experimentais obtidos nas manganitas da referida série, com  $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.32, 0.35, 0.40$  e  $0.45$ . Porém, antes da apresentação desses resultados, na Seção 4.1 será feita uma breve introdução à série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  e, em seguida, na Seção 4.2, será apresentada a caracterização das amostras confeccionadas.

Os resultados experimentais discutirão diferentes aspectos, como: a influência do ordenamento de cargas no efeito magnetocalórico (Seção 4.3); o tunelamento da corrente elétrica através de barreiras de potencial, existentes nas interfaces metal/manganita (Seção 4.4), e, por fim, a transição de fase inhomogênea entre diferentes estados fundamentais magnéticos, usando a ressonância magnética nuclear (Seção 4.5). Finalmente, o capítulo será encerrado com as conclusões parciais, que, conforme se verificará, terão como ‘palavras-chave’ alguns dos ingredientes necessários para a existência da não-extensividade, como: inhomogeneidade, *cluster* (com possíveis formas fractais) e etc.

## 4.1 Introdução à Série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Nesta seção serão apresentadas as principais propriedades elétricas, magnéticas e cristalográficas da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Estes resultados, porém, são provenientes de vários artigos publicados sobre o assunto, estando organizados de maneira tal que forneça a melhor seqüência na apresentação destes compostos.

Para  $x < 0.30$  uma estrutura cristalina ortorrômbica  $O'$  ( $c/\sqrt{2} \lesssim a < b$ ) se estabelece abaixo de 950 K ( $x = 0$ ) e 325 K ( $x \sim 0.30$ ), enquanto que, para  $0.30 < x < 0.75$ , a estrutura cristalina torna-se pseudo-tetragonal comprimida  $T$  ( $c/\sqrt{2} < a$ ), abaixo da temperatura de ordenamento de cargas  $T_{CO}$ . Para altos valores de temperatura, a fase cristalina torna-se ortorrômbica do tipo  $O$  ( $a \simeq b \simeq c/\sqrt{2}$ ) [168]. Para  $x \sim 0.30$ , a baixas temperaturas ( $< 300$  K), existe uma forte competição/coexistência de fases cristalinas entre as estruturas ortorrômbica  $O'$  e pseudo-tetragonal comprimida  $T$  [168]. A Figura 4.1, parcialmente reproduzida da Ref. [168], ajuda a visualizar estas diferentes estruturas cristalinas, que dependem da concentração de Ca,  $x$ , e da temperatura.

Entretanto, a coexistência de fases em torno de  $x \sim 0.30$  não está limitada a aspectos cristalográficos, havendo, também, uma forte coexistência de fases elétricas [7, 46–51] e magnéticas [52–58, 60–69, 129–137]. Nesta direção, estudos utilizando difração de nêutrons [130] e relaxação de spin com *muons* ( $\mu\text{SR}$ ) [131] encontraram, para  $x \sim 0.30$ , duas transições magnéticas: uma em torno de 140 K e outra à 120 K. A primeira transição, à mais alta temperatura, corresponde a um arranjo antiferromagnético do sistema, enquanto a transição à mais baixa temperatura refere-se a uma contribuição ferromagnética.

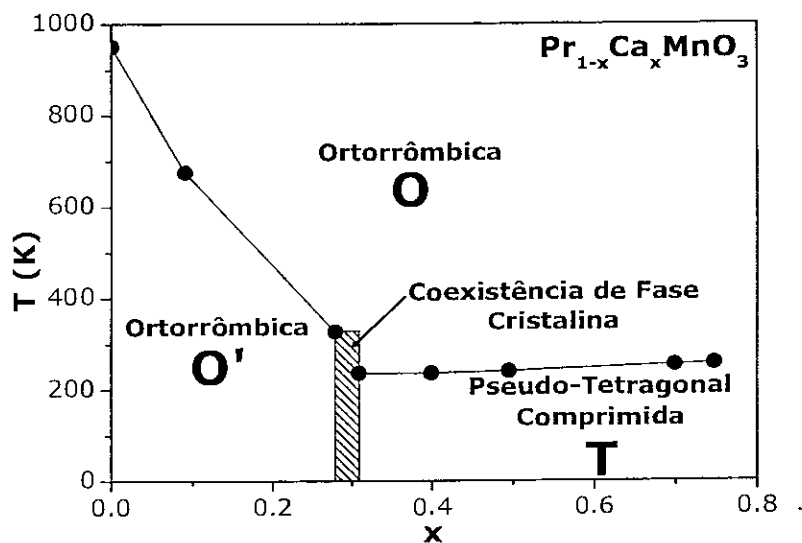


Figura 4.1: Diagrama de fase cristalográfico, com as estruturas ortorrômbica  $O$  ( $a \approx b \approx c/\sqrt{2}$ ), ortorrômbica  $O'$  ( $c/\sqrt{2} \lesssim a < b$ ) e pseudo-tetragonal comprimida  $T$  ( $c/\sqrt{2} < a$ ). Parcialmente reproduzido da Ref. [168].

Para este resultado existem, em princípio, duas interpretações possíveis: a primeira refere-se a duas fases magnéticas distintas, com diferentes temperaturas críticas, enquanto a segunda corresponde a uma fase antiferromagnética-colinear com uma adicional transição para uma estrutura antiferromagnética ‘canted’\*, à mais baixa temperatura. Estas duas hipóteses são amplamente usadas e discutidas na literatura [4, e respectivas referências]. Entretanto, DE GENNES [169] relatou que um uniforme ‘canting’ somente pode ser obtido na presença de livres portadores de carga, ou seja, em um metal, enquanto o presente sistema possui propriedades isolantes. Assim, no caso de um sistema isolante, os elétrons ligados formam pequenos *clusters* ferromagnéticos embebidos em uma matriz antiferromagnética, tornando o sistema inhomogêneo [169], onde, neste caso, os *clusters* de spins se alinham paralelamente uns com os outros em  $T_C$  [130]. Ainda, a presença da fronteira de fase, em  $x \sim 0.30$ , entre dois diferentes tipos de estrutura cristalina ( $O'$  e  $T$ ), conduz, também, à conclusão de que a coexistência de fases torna-se mais provável do que uma estrutura antiferromagnética-‘canted’. Finalmente, resultados usando ressonância magnética nuclear (RMN) [7],  $\mu$ SR [131] e difração de nêutrons [130, 168] fornecem suporte a esta interpretação, que será usada em futuras discussões.

\*Devido a familiaridade ao termo ‘canted’, este será utilizado ao longo desta tese, mesmo havendo tradução para tal.

Para  $x < 0.15$ , uma estrutura 'spin-canted' isolante **CI** se estabelece abaixo de 100 K [129, 134, 136, 168], enquanto que, para  $0.15 < x < 0.30$ , o ordenamento torna-se ferromagnético isolante **FMI**, com temperatura de Curie em torno de 120 K [129, 134–136]. Para  $0.30 < x < 0.80$ , uma estrutura do tipo antiferromagnética isolante **AFMI** se estabelece para valores de temperatura tipicamente abaixo de 170 K [134, 135, 168], coexistindo com um estado de ordenamento de cargas **CO**, que surge, ainda na fase paramagnética, para valores de temperatura abaixo de  $T_{CO} = 210$  K ( $x = 0.30$ ) e 170 K ( $x = 0.80$ ) [135]. Ainda, alguns trabalhos [130, 131, 168] indicam que os *clusters* embebidos na matriz antiferromagnética alcançam a ordem ferromagnética entre 110 K ( $x = 0.30$ ) e 42 K ( $x = 0.40$ ) [134]. Nesta direção, o trabalho de RMN [7], a ser descrito na Seção 4.5, fornece a fração de fase ferromagnética dentro de uma matriz antiferromagnética, em função do teor de Ca,  $x$ .

Para valores de temperatura menores que  $T^*$  (60 K em  $x = 0.30$  e 20 K em  $x = 0.35$  [134]), um campo magnético externo induz uma transição de fase de primeira ordem e irreversível, da fase inhomogênea **FMI+AFMI** para um estado completamente ferromagnético metálico **FMM** [15, 129, 134, 170], onde o sistema permanece em tal estado metaestável mesmo após se remover o campo magnético, conforme apresenta a curva de magnetoresistência da Figura 4.2 (parcialmente reproduzida do trabalho de TOMIOKA *et al.* [134]), à 4.2 K e  $x = 0.35$ . Esta impressionante transição isolante-metal representa um exemplo genuíno de **Magnetoresistência Colossal**. Após retirar o campo magnético, o sistema permanecerá neste estado metaestável **FMM** um intervalo de tempo finito, retornando para o estado inhomogêneo **FMI+AFMI** descontínuamente, conforme demonstrou RENARD E ANANE [136], medindo a resistência do estado **FMM**, para  $x = 0.33$ , em função do tempo (Figura 4.3). Por outro lado, para  $T^* < T < T_{CO}$ , ainda existe transição induzida por campo, porém, o sistema retorna ao estado isolante, com histerese, após se remover o campo magnético, conforme apresenta a Figura 4.2, para 120 K e 175 K. Esta forte histerese, associada à transição isolante-metal, está indicada pela região hachurada no diagrama  $H - T$ , obtido por TOMIOKA *et al.* [134] e apresentado na Figura 4.4, para  $x = 0.35$ . Este estado isolante também pode se tornar metálico pela aplicação de uma campo elétrico [171, 172], alta pressão [173], luz visível [174, 175] ou raio-X [130, 176]. Por fim, esta transição isolante-metal tem como origem o processo percolativo dos *clusters* metálicos, conforme discutido na Subseção 1.3.4 e apresentado na Figura 1.9.

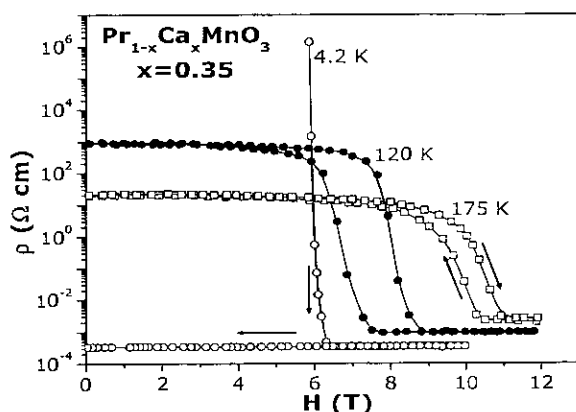


Figura 4.2: Medida de magnetoresistência à 4.2 K ( $<T^*$ ), onde o sistema sofre uma irreversível transição isolante-metal induzida por campo. Para 120 K e 175 K ( $>T^*$ ), a transição torna-se reversível, porém, com histerese. Parcialmente reproduzido da Ref. [134].

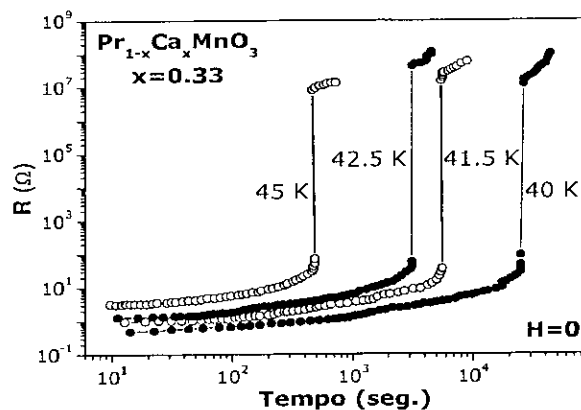


Figura 4.3: Medida de relaxação elétrica, com campo magnético externo nulo, após induzir o sistema para o estado metaestável FMM. Reproduzido da Ref. [136].

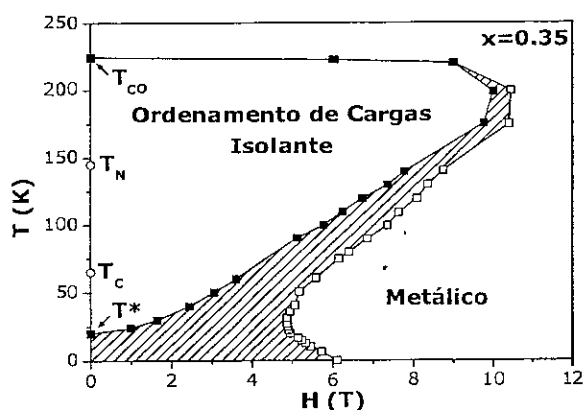


Figura 4.4: Diagrama  $H - T$  indicando, a campo nulo, a temperatura de ordenamento de cargas  $T_{CO}$ , de Néel  $T_N$ , de Curie  $T_C$  e característica  $T^*$ . A região hachurada representa a histerese associada à transição isolante-metal induzida por campo magnético. Parcialmente reproduzido da Ref. [134].

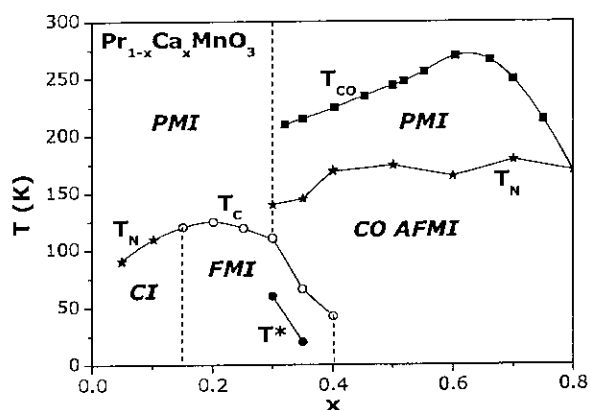


Figura 4.5: Diagrama de fases magnético e elétrico. PMI-paramagnético isolante, CI-'spincanted' isolante, FMI-ferromagnético isolante e CO AFMI-antiferromagnético isolante com ordenamento de cargas.

Resumindo as propriedades acima descritas, a Figura 4.5 apresenta um completo diagrama de fases magnético e elétrico para a série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Entretanto, os valores mencionados possuem uma pequena dependência com o processo de preparação da amostra, de tal forma que a possível discrepância existente entre os mais diversos resultados da literatura seja proveniente de diferentes causas, tais como: tamanho de grãos [78, 79, 166, 177]; teor de oxigênio [79, 163, 178–180]; lacunas na rede cristalina [61] e outras.

## 4.2 Caracterização

Conforme descrito na seção anterior, as manganitas da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  possuem interessantes propriedades magnéticas, elétricas e cristalográficas. Porém, estas propriedades são suscetíveis ao processo de fabricação dos referidos compostos, de tal forma que uma completa caracterização das amostras confeccionadas torna-se imprescindível. Assim, na próxima subseção serão analisadas as manganitas em questão, a nível micrométrico e nanométrico, bem como por análise química. Por fim, a Subseção 4.2.2 descreverá a caracterização magnética básica dos compostos confeccionados. Para uma completa descrição do processo de preparação das amostras, veja o Apêndice B.

### 4.2.1 Microscópica, Cristalográfica e Química

A estrutura física dos grãos que constituem as manganitas em estudo pôde ser analisada com o auxílio de fotografias, obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, localizado no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro, Portugal. Conforme apresenta a Figura 4.6, para a amostra com  $x = 0.32$ , pode-se observar alta porosidade, com boa sinterização entre os grãos, que possuem extensão de alguns micrômetros. Não existem grãos estranhos à fase. As demais concentrações preparadas possuem uma estrutura bastante similar.

Por outro lado, a estrutura cristalina da série em questão pôde ser analisada através de difratogramas, obtidos no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, Portugal. A partir dos difratogramas obtidos, confirma-se que as amostras são ortorrômbicas (grupo espacial  $Pbnm$ ) e não possuem vestígios de fases espúrias. Ainda, estas medidas de raio-X foram analisadas com o auxílio do

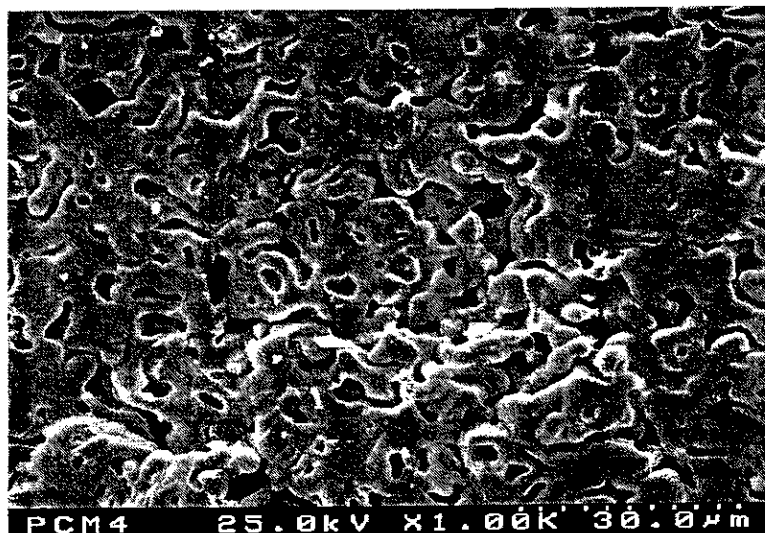


Figura 4.6: Fotografia obtida com um microscópio eletrônico de varredura, para  $x=0.32$ .

Tabela 4.1: Parâmetros de rede, à temperatura ambiente, para a série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , obtidos com o auxílio do programa Rietica.

$x$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c/\sqrt{2}(\text{Å})$
0.20	5.4383(5)	5.4672(6)	5.4411(5)
0.25	5.4479(5)	5.4846(4)	5.4339(4)
0.30	5.4008(6)	5.4580(2)	5.5016(5)
0.32	5.4379(5)	5.4607(6)	5.4399(5)
0.35	5.4401(2)	5.4629(2)	5.4357(2)
0.40	5.4312(1)	5.4792(3)	5.4325(1)

Tabela 4.2: Concentrações nominais e efetivas de Ca para a série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .

Nominal	Efetiva
0.20	-
0.25	-
0.30	-
0.32	-
0.35	0.34
0.40	0.39
0.45	0.44

programa Rietica<sup>†</sup>, que, usando o método de RIETVELD, fornece diversas informações, como por exemplo: parâmetros de rede; posições e distâncias atômicas e outras. Estas análises permitiram a construção da Tabela 4.1, que apresenta os parâmetros de rede para todas as amostras fabricadas. A Figura 4.7 apresenta o difratograma da amostra com  $x = 0.32$ , representativo para todas as demais, onde os pontos em cinza representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua em preto corresponde ao ajuste realizado pelo programa Rietica. Ainda, a linha contínua em cinza representa a diferença entre os dados experimentais e calculados.

Por fim, a concentração efetiva de cada composição pôde ser verificada através de análise química, realizada junto ao Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro,

<sup>†</sup>Disponível em <http://www.rietica.org/>.



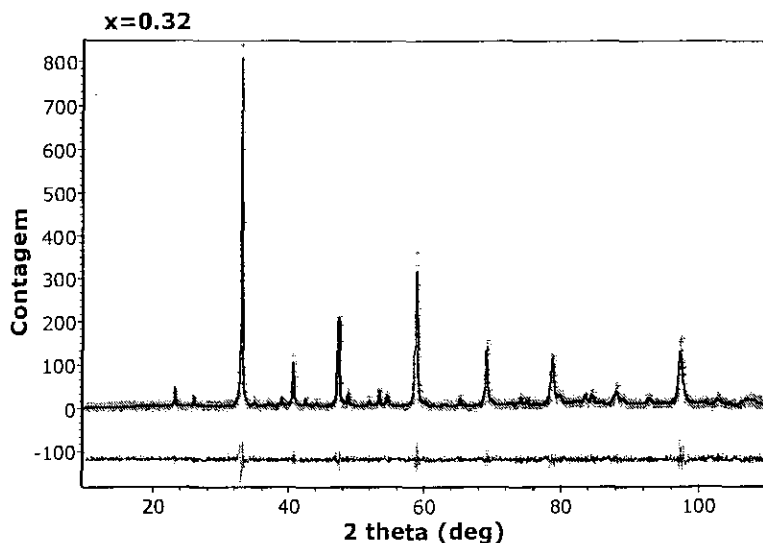


Figura 4.7: Difratograma, à temperatura ambiente, da amostra com  $x = 0.32$ . Os pontos em cinza correspondem aos dados experimentais, enquanto a linha contínua em preto representa o ajuste usando o método RIETVELD, com o auxílio do programa Rietica. Por fim, a linha contínua em cinza corresponde à diferença entre os dados experimentais e calculados. Comprimento de onda:  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ .

Portugal. Assim, a Tabela 4.2 apresenta as concentrações nominais e efetivas de Ca na série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Para as amostras com  $x = 0.20, 0.25, 0.30$  e  $0.32$ , alguns problemas experimentais impediram a obtenção precisa da concentração efetiva.

## 4.2.2 Magnética

Nesta subsecção será apresentada a caracterização magnética das manganitas com  $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.32, 0.35$  e  $0.40$ . Os principais parâmetros magnéticos inerentes ao sistema, como temperatura de ordenamento de cargas  $T_{CO}$ , crítica  $T_{crit}$ , característica  $T^*$ , de Curie paramagnética  $\theta_p$  e momento paramagnético efetivo  $p_{ef}$ , foram obtidos a partir das curvas de susceptibilidade-DC  $\chi_{DC}$  ( $=M/H$ , com  $H=10 \text{ Oe}$ ), medidas nos magnetômetros SQUID da Universidade do Porto, Portugal, e do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

As medidas de susceptibilidade-DC  $\chi_{DC}$  'field-cooled' (FC) e 'zero-field-cooled' (ZFC) apresentam um comportamento similar para todas as amostras com  $x < 0.30$  (concentrações que não apresentam ordenamento de cargas), com uma transição de fase para-ferro bem definida. A partir da quantidade  $1/\chi_{DC}$ , verifica-se a usual lei de Curie-Weiss, permitindo, assim, estimar o valor do momento paramagnético

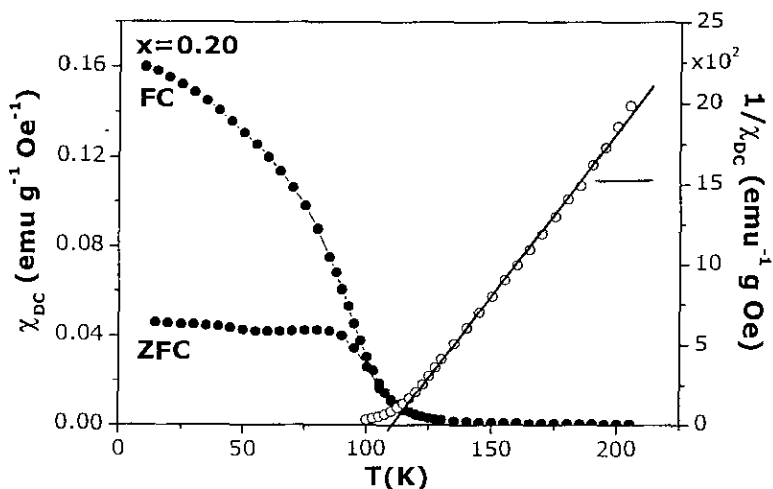


Figura 4.8: Eixo à esquerda: susceptibilidade-DC  $\chi_{DC}$  ( $=M/H$ , com  $H=10$  Oe) ‘field-cooled’ (*FC*) e ‘zero-field-cooled’ (*ZFC*) em função da temperatura, para  $x=0.20$ . Eixo à direita: dependência térmica do inverso da susceptibilidade-DC, onde a linha sólida representa o ajuste linear da lei de Curie-Weiss.

efetivo  $p_{ef}$  e da temperatura de Curie paramagnética  $\theta_p$ . A Figura 4.8 apresenta a susceptibilidade-DC e sua inversa, para  $x=0.20$ , sendo este resultado representativo para todas as amostras  $x < 0.30$ .

Por outro lado, para  $x > 0.30$ , a susceptibilidade-DC possui uma forte mudança de derivada em torno de  $T_{CO}$  (temperatura abaixo da qual existe ordenamento de cargas), implicando em duas diferentes leis de Curie-Weiss, dependendo da faixa de temperatura: uma para  $T > T_{CO}$  e outra para  $T_N < T < T_{CO}$ . Este comportamento, conhecido antemão [131], está ilustrado na Figura 4.9, para  $x=0.40$ . Ainda, uma bem definida transição de fase para-antiferro pode ser observada, bem como a temperatura característica  $T^*$ , abaixo da qual a transição, de fase induzida por campo magnético torna-se irreversível (veja Seção 4.1). Este resultado, para  $x=0.40$ , possui um comportamento similar ao encontrado nas amostras com  $x > 0.30$ . Por fim, as quantidades obtidas a partir da análise da susceptibilidade-DC estão resumidas na Tabela 4.3, bem como na Figura 4.10, que apresenta a dependência da (a) temperatura de Curie paramagnética  $\theta_p$  e do (b) momento paramagnético efetivo  $p_{ef}$  em função da concentração de Ca,  $x$ . A ramificação das curvas apresentadas, em  $x \sim 0.30$ , tem como causa a existência de duas diferentes leis de Curie-Weiss: uma para  $T > T_{CO}$  e outra para  $T_N < T < T_{CO}$ .

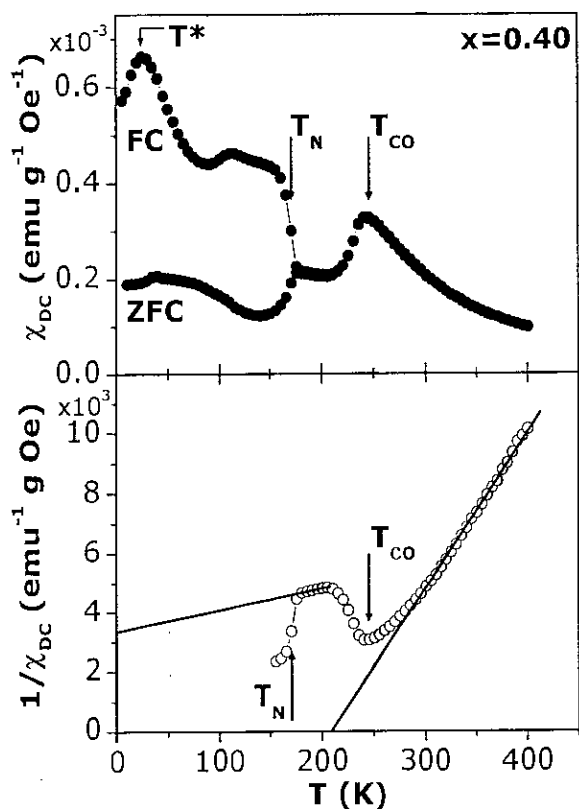


Figura 4.9: Dependência térmica da susceptibilidade-DC (gráfico superior) e sua inversa (gráfico inferior), para  $x = 0.40$ . As duas linhas sólidas representam a lei de Curie-Weiss para  $T_N < T < T_{CO}$  e  $T > T_{CO}$ .

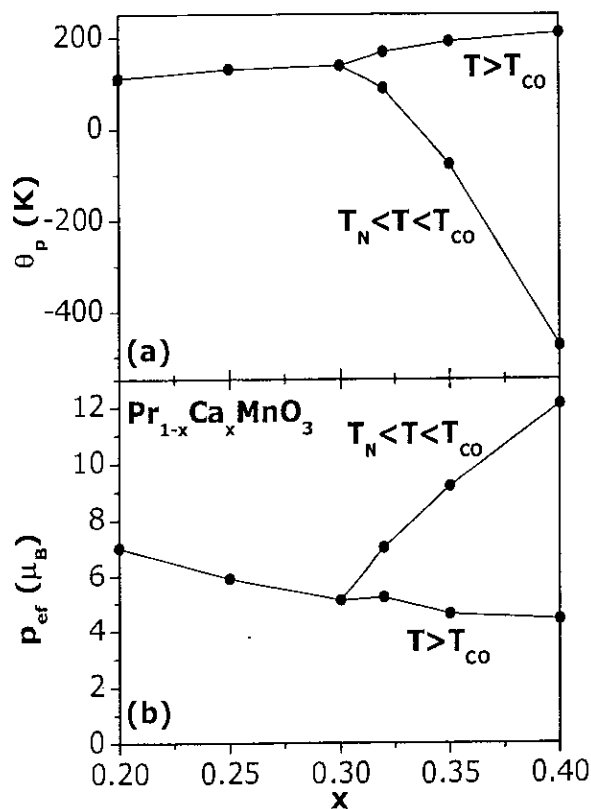


Figura 4.10: Dependência da (a) temperatura de Curie paramagnética  $\theta_p$  e (b) momento paramagnético efetivo  $p_{ef}$  com a concentração de Ca,  $x$ . A ramificação nestas curvas tem como causa as duas diferentes leis de Curie-Weiss, uma para cada faixa de temperatura:  $T_N < T < T_{CO}$  e  $T > T_{CO}$ .

Tabela 4.3: Temperatura característica  $T^*$ , de ordenamento de cargas  $T_{CO}$ , crítica  $T_{crit}$ , de Curie paramagnética  $\theta_p$  e momento paramagnético efetivo  $p_{ef}$ , para a série  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ .

$x$	$T^*$ (K)	$T_{CO}$ (K)	$T_{crit}$ (K)	$\theta_p$ (K)	$p_{ef}$ ( $\mu_B$ )
0.20	-	-	100 <sup>a</sup>	110	7.0
0.25	-	-	120 <sup>a</sup>	130	5.9
0.30	-	-	128 <sup>a</sup>	137	5.1
0.32	26	210	113 <sup>b</sup>	88 <sup>c</sup> 167 <sup>d</sup>	7.0 <sup>c</sup> 5.2 <sup>d</sup>
0.35	19	222	152 <sup>b</sup>	-78 <sup>c</sup> 190 <sup>d</sup>	9.2 <sup>c</sup> 4.6 <sup>d</sup>
0.40	11	244	170 <sup>b</sup>	-477 <sup>c</sup> 209 <sup>d</sup>	12.1 <sup>c</sup> 4.4 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Temperatura de Curie

<sup>b</sup> Temperatura de Néel

<sup>c</sup>  $T_N < T < T_{CO}$

<sup>d</sup>  $T > T_{CO}$

## 4.3 Influência do Ordenamento de Cargas no Efeito Magnetocalórico

Os resultados a serem apresentados nesta seção foram obtidos nas dependências do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e analisados no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Portugal, e estão publicados em:

REIS M.S., AMARAL V.S., ARAÚJO J.P., TAVARES P.B., GOMES A.M. E OLIVEIRA I.S.

Influence of charge ordering on the magnetocaloric effect of  $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$   
manganites

*Physical Review B* - submetido para publicação

REIS M.S., GOMES A.M., ARAÚJO J.P., TAVARES P.B., OLIVEIRA I.S. E AMARAL V.S.

Positive and 'colossal' magnetocaloric effect due to charge ordering in CMR  
manganites

*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* - aceito para publicação

REIS M.S., GOMES A.M., ARAÚJO J.P., TAVARES P.B., AMARAL J.S., OLIVEIRA I.S. E

AMARAL V.S.

Magnetocaloric effect in manganites: ferromagnetism and charge-ordering effects

*Materials Science Forum* - submetido para publicação

### 4.3.1 Introdução

O efeito magnetocalórico (EMC), intrínseco a materiais magnéticos, pode ser estimado através da variação de entropia magnética  $\Delta S_M(T, \Delta H)$ , que está associada a uma variação de campo magnético

$\Delta H$ . Este efeito possui grande importância tecnológica, pois materiais com altos valores de  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  podem ser empregados em diversos dispositivos térmicos [181]. Do ponto de vista quantitativo, a entropia magnética  $S_M$  está relacionada com a magnetização  $M$ , campo magnético  $H$  e temperatura  $T$  através da relação de Maxwell [182]:

$$\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (4.1)$$

onde, após integração, pode-se obter a variação de entropia magnética:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_I}^{H_F} dS_M(T, H)_T = \int_{H_I}^{H_F} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (4.2)$$

Desta forma,  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  pode ser calculada numericamente, a partir da magnetização experimental  $M(T, H)$ . Maiores detalhes a respeito do EMC podem ser encontrados nos trabalhos de PECHARSKY E GSCHNEIDNER [181, 183] e FOLDEAKI *et al.* [184].

Diversos autores, durante várias décadas, estudaram o EMC em uma grande variedade de materiais magnéticos, porém, recentemente, uma enorme quantidade de trabalhos foram dedicados a explorar tal efeito nas manganitas [1, 83, 177, 185–197]. Particularmente interessante, conforme descrito na Seção 4.1, são as manganitas da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Nesta direção, esta seção tem como objetivo explorar o EMC através das concentrações com competição entre as fases antiferromagnética isolante com ordenamento de cargas CO AFMI e ferromagnética isolante FMI ( $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.32, 0.35$  e  $0.40$ ), bem como analisar a influência do ordenamento de cargas no EMC. Assim, na próxima subseção serão apresentados os resultados experimentais, seguidos de uma completa discussão e análise na Subseção 4.3.3. Por fim, na Subseção 4.3.4 serão apresentadas as principais conclusões.

### 4.3.2 Resultados

A dependência da magnetização com a temperatura e campo magnético foi obtida com o uso de um magnetômetro SQUID. As isotermas  $M(H)$  (0-50 kOe) foram coletadas entre 10 K e 400 K, sendo que qualquer variação de temperatura ocorreu com campo magnético externo nulo.

A partir dos dados de diversas isotermas  $M(H)$ , para uma determinada concentração de Ca,  $x$ ,

pode-se construir as curvas que representam a dependência térmica da magnetização, a um determinado valor de campo magnético externo. Desta forma, para  $x = 0.20$ , por exemplo, observa-se que a curva de magnetização inicia um forte crescimento em torno de 100 K, alcançando um pico em torno de 35 K, conforme apresenta a Figura 4.11(a). Este comportamento está associado ao fato de que a referida amostra possui uma concentração próxima à  $x = 0.15$ , abaixo da qual existe um ordenamento ‘spin-canted’ [129,134, Figura 4.5]. Por outro lado, para  $x = 0.25$  e  $0.30$ , observa-se uma usual dependência térmica da magnetização, conforme apresenta a Figura 4.11(b), em contraste com as amostras com  $x > 0.30$ . Para  $x = 0.32$ , por exemplo, existem três picos: o primeiro, em torno de 220 K, está associado ao início do ordenamento de cargas, ainda na fase paramagnética, enquanto o segundo, a 130 K, corresponde ao início do ordenamento antiferromagnético. Estes resultados estão em acordo com diversos trabalhos [129,134], incluindo alguns que usam difração de nêutrons [130,168,198,199]. Com a redução da temperatura, observa-se um forte crescimento da magnetização abaixo de 50 K, alcançando um terceiro pico em torno de  $T^* = 26$  K, com uma subsequente perda de momento magnético, atingindo 40 emu/g à 5 K e 40 kOe. Este comportamento, representativo para as amostras com  $x > 0.30$ , pode ser observado na Figura 4.12 para (a)  $x = 0.32$  e (b)  $x = 0.40$ . Um resultado análogo foi observado por HARDY *et al.* [133] para  $x = 0.37$ .

Entretanto, nos experimentos realizados, permitiu-se que o campo magnético oscilasse em torno de campo nulo após cada isoterma  $M(H)$ , de forma a evitar campo residual nas bobinas. Caso não se realizasse tal procedimento, a consequência seria uma significativa diferença nos valores de magnetização a baixas temperaturas. Assim, o detalhe da Figura 4.12 apresenta a dependência térmica da magnetização, no caso em que não há oscilação do campo magnético. Observe que estas curvas ainda possuem um máximo em torno de  $T^* = 26$  K, porém, permanecem com um alto valor de magnetização para  $T < T^*$ , alcançando 80 emu/g à 5 K e 40 kOe.

### 4.3.3 Discussões

Esta subseção tem como objetivo analisar a influência do ordenamento de cargas no efeito magnetocalórico, no qual será estimado a partir dos resultados da subseção anterior, processados de acordo com a Eq. 4.2.

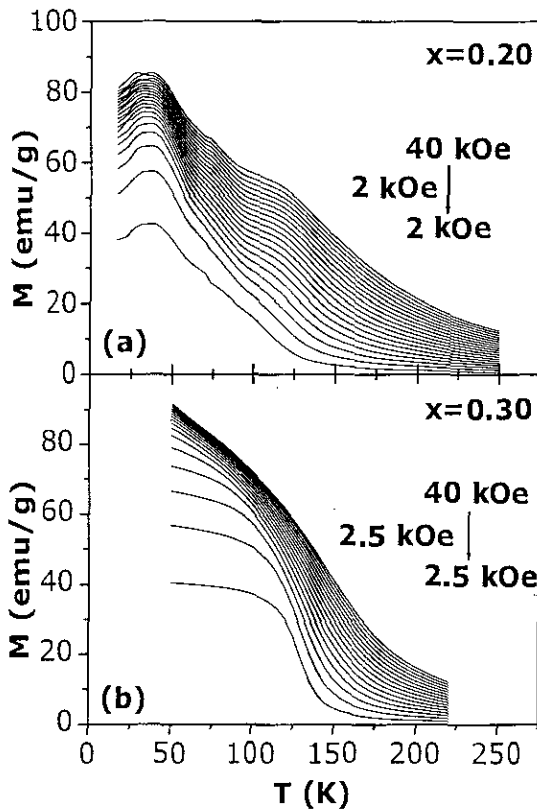


Figura 4.11: Dependência térmica da magnetização para diversos valores de campo magnético. Estes dados experimentais foram obtidos após o processamento de diversas isotermas  $M(H)$ , medidas nas manganitas da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , com (a)  $x = 0.20$  e (b)  $x = 0.30$ .

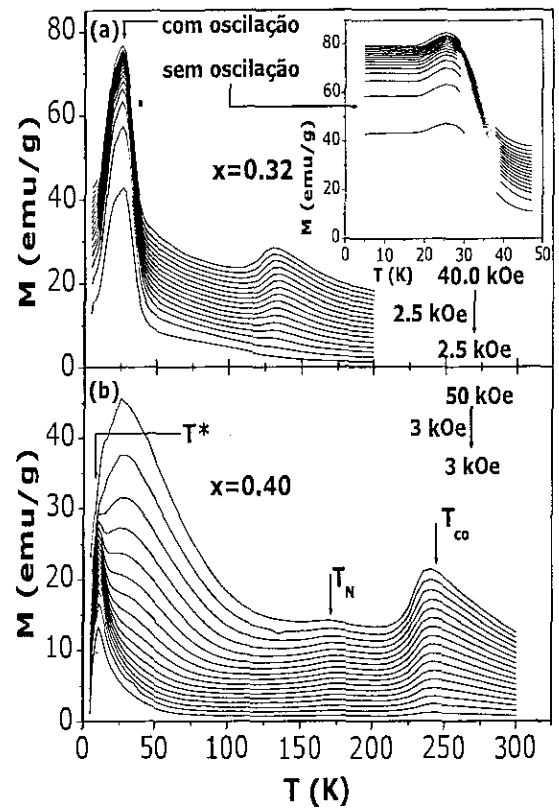


Figura 4.12: Dependência térmica da magnetização para diversos valores de campo magnético. Estes dados experimentais foram obtidos após o processamento de diversas isotermas  $M(H)$ , medidas nas manganitas da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , com (a)  $x = 0.32$  e (b)  $x = 0.40$ . Veja página 74 para detalhes a respeito dos procedimentos *com* e *sem* oscilação de campo magnético.

#### A. Efeito Magnetocalórico em $T_{crit}$

A Figura 4.13 apresenta a variação de entropia magnética  $\Delta S_M(T, \Delta H)$ , correspondente à 4 T de variação de campo magnético, para todas as amostras disponíveis ( $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.32, 0.35$  e  $0.40$ ). Para  $x = 0.20$ ,  $\Delta S_M$  possui um comportamento usual para  $T > 100$  K e anômalo para  $T < 100$  K, como consequência direta da proximidade desta concentração à  $x = 0.15$ , abaixo da qual se estabelece uma estrutura 'spin-canted', conforme discutido na subseção anterior. Por outro lado, para  $x = 0.25$  e  $0.30$ , concentrações completamente embebidas dentro da região ferromagnética (Figura 4.5), observa-se um comportamento usual para  $\Delta S_M$ , com um mínimo em  $T_C$ . Este fato permite considerar que, para estas concentrações, somente os momentos magnéticos de spin contribuem para a variação de entropia

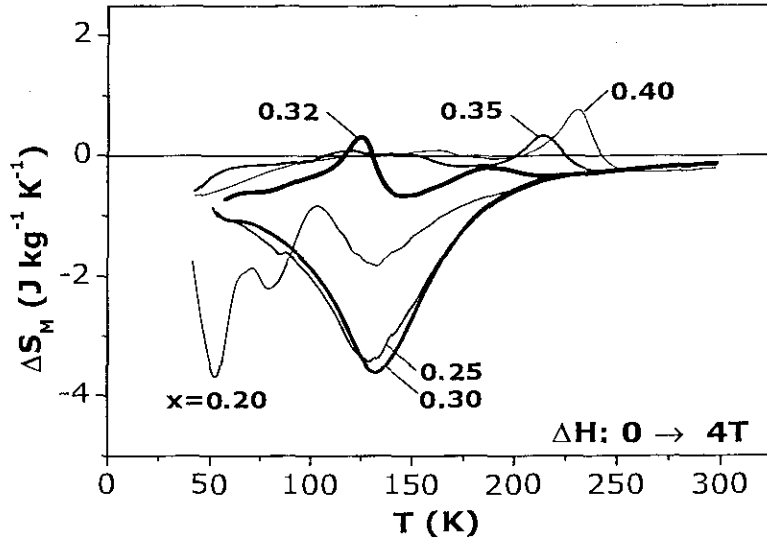


Figura 4.13: Variação de entropia magnética, correspondente à 4 T de variação de campo magnético, para a série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .

magnética. Para  $x > 0.30$ ,  $\Delta S_M$  comporta-se de maneira usual até a temperatura de ordenamento de cargas  $T_{CO}$ , abaixo da qual surge um comportamento completamente anômalo, conforme apresentado na Figura 4.13.

Para analisar este intrigante comportamento que surge para  $x > 0.30$ , considera-se duas diferentes contribuições para a variação de entropia magnética  $\Delta S_M$ : uma referente ao ordenamento de spins  $\Delta S_{spin}$  e outra ao ordenamento de cargas  $\Delta S_{CO}$ , como segue:

$$\Delta S_M = \Delta S_{spin} + \Delta S_{CO} \quad (4.3)$$

Desta forma, a contribuição devido ao ordenamento de cargas pode ser diretamente estimada, considerando que a contribuição devido ao ordenamento de spins possui forma similar ao resultado da amostra com  $x = 0.30$  (puramente ferromagnética), trasladada para o respectivo  $T_N$ , conforme apresenta a Figura 4.14.

Com as considerações acima descritas, pode-se compreender o comportamento anômalo da variação de entropia magnética, para  $x > 0.30$ . Porém, surge um novo e curioso aspecto: os valores positivos de  $\Delta S_{CO}$ , com um máximo em  $T_N$ . Contudo, este fato pode ser compreendido. Para  $T_N < T < T_{CO}$ , ou



seja, ainda na fase paramagnética, um campo magnético aplicado força um alinhamento grosseiro dos spins, aumentando a mobilidade eletrônica entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  e, conseqüentemente, diminuindo a concentração de cargas ordenadas, comparativamente ao caso com campo nulo. Assim, a entropia devido ao ordenamento de cargas aumenta com o crescimento do campo magnético externo, permitindo uma positiva variação de entropia devido ao ordenamento de cargas. Por outro lado, para valores de temperatura abaixo de  $T_N$ , um campo magnético aplicado favorece um aumento na ordem antiferromagnética, comparativamente ao caso com campo nulo, tendo como consequência a diminuição da mobilidade eletrônica entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , aumentando a concentração de cargas ordenadas. Assim, a entropia devido ao ordenamento de cargas diminui com o crescimento do campo magnético externo, produzindo um máximo em  $\Delta S_{Co}$  em torno de  $T_N$ . Detalhes a respeito do vínculo entre o ordenamento de spins e a mobilidade eletrônica podem ser obtidos no Capítulo 1. Por fim, a Figura 4.15 apresenta a variação de entropia (b) magnética e suas respectivas contribuições, de ordenamento (a) de cargas (c) de spins, para diferentes valores da variação de campo magnético ( $\Delta H$ : 0  $\rightarrow$  1; 2; 3 e 4 T), e  $x = 0.32$ .

### B. Efeito Magnetocalórico em $T^*$

Acima, discutiu-se a influência direta do ordenamento de cargas no efeito magnetocalórico da série  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ . Este estudo focalizou a dependência térmica da variação de entropia magnética e não, necessariamente, o seu valor máximo absoluto. Por outro lado, esta quantidade, próximo à  $T^*$ , apresenta valores significativamente altos, onde, novamente, o ordenamento de cargas (existente somente para  $x > 0.30$ ) possui um importante papel, pois  $T^*$  define a temperatura abaixo da qual um campo magnético consegue colapsar por completo este ordenamento de cargas.

O valor de  $\Delta S_M$  anula-se exatamente em  $T^*$ , sendo altamente negativo (positivo) para valores de temperatura ligeiramente maiores (menores). Para  $x = 0.32$ , por exemplo,  $\Delta S_M$  alcança  $-19.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à 32 K e  $13.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à 14 K. A Figura 4.16 apresenta este comportamento para  $x = 0.32, 0.35$  e  $0.40$ , com uma variação de campo magnético de 4 T. Com o propósito de comparação, a Tabela 4.4 apresenta os valores de  $\Delta S_M$  encontrados nestas amostras ( $x > 0.30$ ) e em outras manganitas e metais.

Entretanto, o máximo positivo de  $\Delta S_M$ , abaixo de  $T^*$ , pode assumir diferentes valores, dependendo do processo no qual a magnetização foi obtida. Conforme discutido na Subseção 4.3.2, as curvas que

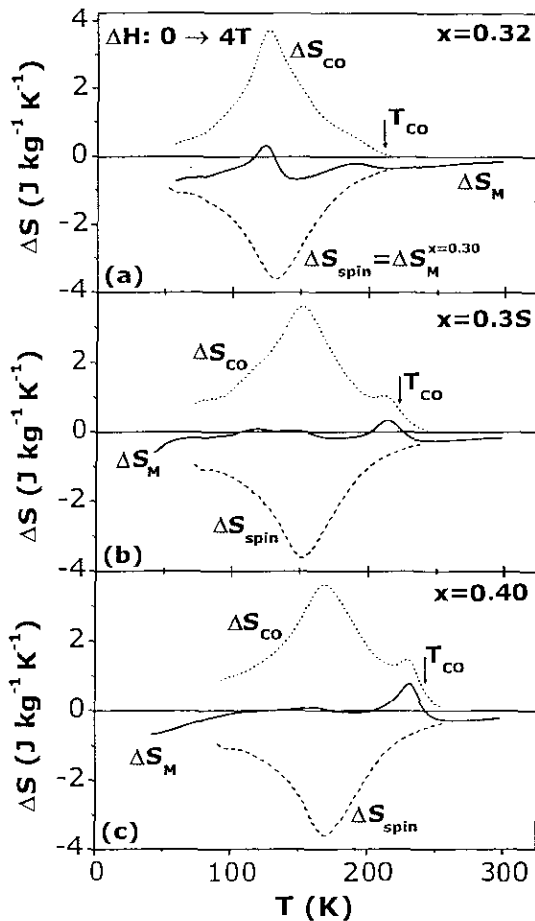


Figura 4.14: Dependência térmica da variação de entropia magnética  $\Delta S_M$  e suas respectivas contribuições, devido ao ordenamento de spins  $\Delta S_{spin}$  e de cargas  $\Delta S_{CO}$ , para a série  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  com (a)  $x = 0.32$ , (b) 0.35 e (c) 0.40.

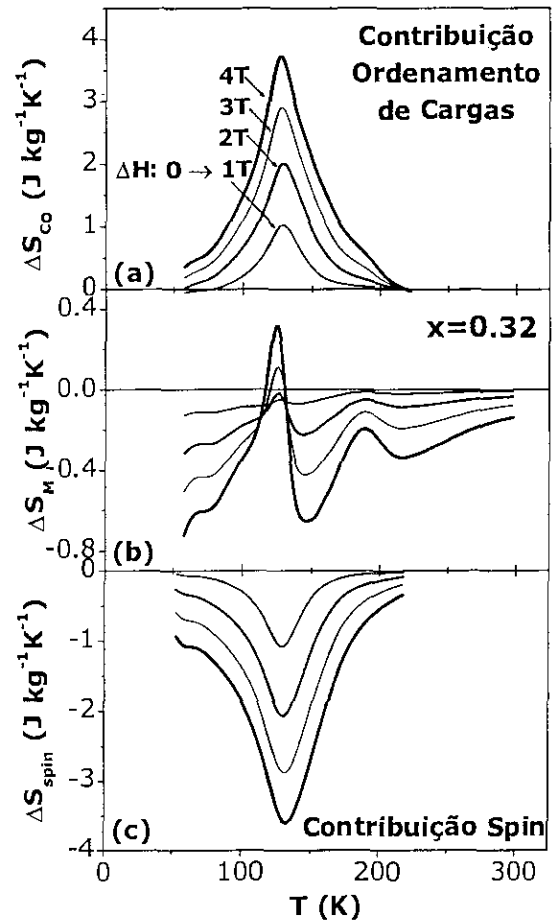


Figura 4.15: Dependência térmica da variação de entropia (b) magnética e suas respectivas contribuições, devido ao ordenamento de (a) cargas e (c) spins, para diversas variações de campo magnético  $\Delta H$  e  $x = 0.32$ .

representam a dependência térmica da magnetização, obtidas a partir de diversas isotermas  $M(H)$ , possuem diferentes comportamentos abaixo de  $T^*$ , dependendo se há ou não oscilação do campo magnético após cada isoterma  $M(H)$  (Figura 4.12(a)). Desta forma, a Figura 4.17 apresenta a variação de entropia magnética, para  $x = 0.32$ , em ambos os casos: com e sem oscilação do campo magnético, enquanto os resultados até então discutidos referem-se ao caso com oscilação de campo. Conforme pode-se observar, o procedimento no qual não permite oscilação do campo magnético reduz significativamente a variação de entropia magnética (positiva), para  $T < T^*$ , sendo este fato relacionado com o estado metálico no qual o sistema se encontra, pois, conforme discutido na Seção 4.1, um campo magnético externo induz uma transição irreversível isolante-metal, para  $T < T^*$ . Por fim, a dependência térmica da variação de entropia

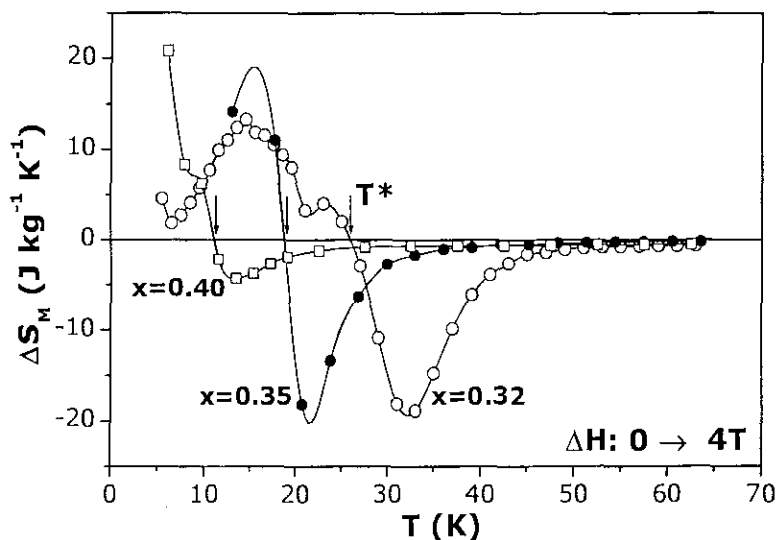


Figura 4.16: Dependência térmica da variação de entropia magnética, em torno de  $T^*$ , para  $x > 0.30$ .

magnética em torno de  $T^*$ , para diversos valores de  $\Delta H$ , encontra-se na Figura 4.18, para  $x = 0.32$ .

#### 4.3.4 Conclusões

Nesta seção apresentou-se interessantes resultados a respeito da variação de entropia magnética da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . As anomalias presentes nas amostras com  $x > 0.30$  (concentrações com ordenamento de cargas), puderam ser compreendidas ao se considerar duas diferentes contribuições à variação de entropia magnética: uma referente aos momentos magnéticos (spins) e outra correspondente ao ordenamento de cargas. Ainda, encontrou-se, em torno da temperatura característica  $T^*$ , valores extremamente altos para a variação de entropia magnética. Desta maneira, outras manganitas [15] que possuam esta mesma temperatura característica  $T^*$ , podem, também, apresentar um alto valor de  $\Delta S_M$ , e, conseqüentemente, um grande potencial para serem utilizadas em dispositivos térmicos.

Tabela 4.4: Comparação entre máximos da variação de entropia magnética, para manganitas e metais.

Material	$-\Delta S_M$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kOe)	$T_C$ (K)	Ref.
La <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	6.4	30	267	[186]
La <sub>0.60</sub> Y <sub>0.07</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	1.5	30	230	[189]
La <sub>0.80</sub> Ag <sub>0.20</sub> MnO <sub>3</sub>	3.4	30	270	[200]
Pr <sub>0.60</sub> Ca <sub>0.40</sub> MnO <sub>3</sub>	4.3	40	13 <sup>c</sup>	presente trabalho
Pr <sub>0.65</sub> Ca <sub>0.35</sub> MnO <sub>3</sub>	20.1	40	21 <sup>c</sup>	presente trabalho
Pr <sub>0.68</sub> Ca <sub>0.32</sub> MnO <sub>3</sub>	19.4	40	32 <sup>c</sup>	presente trabalho
Dy	19.5	65	174	[184]
Gd	7.1	30	294	[201]
Gd <sub>0.73</sub> Dy <sub>0.27</sub>	10	50	265	[202]
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	7	50	300	[203]
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	14	20	276	[203]

<sup>a</sup> Preparado usando Gd 95-98% puro

<sup>b</sup> Preparado usando Gd ~99.8% puro

<sup>c</sup> Em torno de T\*, ao invés de T<sub>C</sub>

## 4.4 Efeito Túnel em Interfaces Metal-Manganita

### 4.4.1 Introdução

Os resultados a serem apresentados nesta seção foram obtidos, na íntegra, nas dependências do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, mais precisamente junto ao Laboratório de Materiais Não-Cristalinos. Os principais resultados que serão discutidos a seguir, estão publicados em:

REIS M.S., AMARAL V.S., VALENTE M.A., TAVARES P.B., ARAÚJO J.P. E OLIVEIRA I.S.

Tunnelling effects on metal-manganite interface

*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* - submetido para publicação

Este trabalho tem como objetivo analisar a barreira de potencial gerada pelo contato elétrico entre um metal e as amostras da série Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.20, 0.25, 0.30 e 0.32), bem como a dependência térmica da resistência elétrica intrínseca à respectiva manganita. A título de informação, o efeito túnel em manganitas foi anteriormente observado em junções manganita/isolante/metal e heteroestruturas

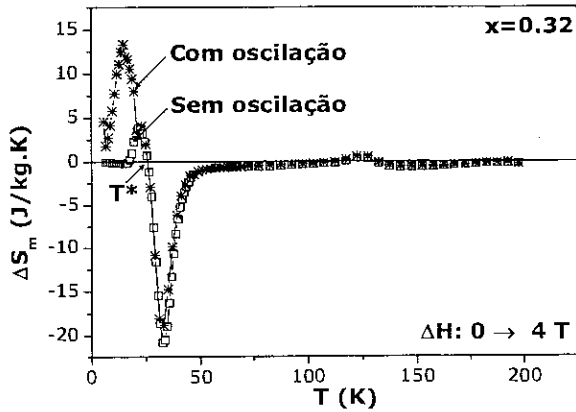


Figura 4.17: Dependência térmica da variação de entropia magnética, em torno de  $T^*$ . Veja página 74 para detalhes a respeito dos procedimentos com e sem oscilação de campo magnético.

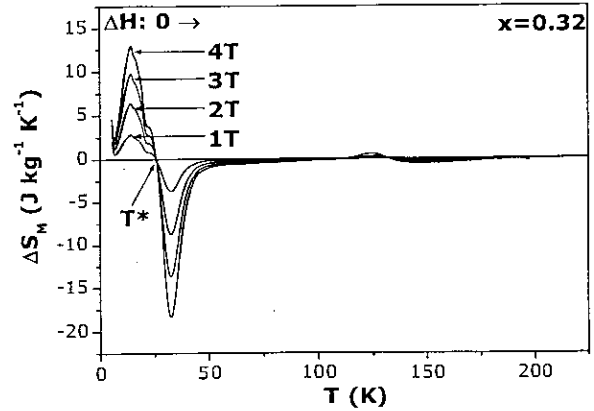


Figura 4.18: Dependência térmica da variação de entropia magnética, para diferentes valores de  $\Delta H$  e  $x = 0.32$ .

metal/manganita, bem com nas fronteiras de grãos que constituem estes materiais [204–209].

Na subseção seguinte será descrita a metodologia experimental adotada para o referido estudo, enquanto na Subseção 4.4.3 será apresentado o modelo de tunelamento eletrônico através de uma barreira de potencial trapezoidal, que será utilizado para analisar os resultados, apresentados na Subseção 4.4.4. Por fim, as principais conclusões serão resumidas na Subseção 4.4.5.

#### 4.4.2 Procedimento Experimental

Conforme acima descrito, na intenção de estudar a interface metal/manganita, diferentes procedimentos foram executados. Primeiramente, dois pequenos fios de cobre foram fixados com ‘tinta prata’<sup>†</sup> sobre os dois extremos das manganitas  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , previamente cortadas em forma delgada, ou seja, com a configuração típica para medidas de transporte elétrico. Em seguida, mediu-se diversas isotermas da densidade de corrente  $J$  em função da tensão aplicada  $V$ , entre 80 K e 350 K, verificando-se um comportamento não-linear para esta grandeza, para todas as amostras estudadas. Posteriormente, removeu-se esta ‘tinta’ com acetona e fez-se duas pequenas deposições de  $\text{Au}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}$  diretamente sobre as manganitas, formando, assim, a interface  $\text{Au}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}/\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Em seguida, fixou-se os mesmos fios de cobre sobre tais deposições, e, novamente, as isotermas  $J - V$  foram medidas, no mesmo intervalo de temperatura. Por fim, substituiu-se o  $\text{Au}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}$  por Al, e as mesmas medidas foram realizadas.

<sup>†</sup>Pequenas partículas de prata dispersas em resina.

### 4.4.3 Modelo

Considere um sistema cujo a resistência seja dada por uma parte ôhmica  $R_L(T)$ , inerente à manganita em estudo, e uma parte não-ôhmica  $R_{NL}(V, T)$ , devido à interface metal/manganita, de tal forma que a resistência total possa ser escrita como:

$$R = R_{NL}(V, T) + R_L(T) \quad (4.4)$$

onde  $T$  corresponde a temperatura.

Com relação à contribuição não-ôhmica, considere que esta seja proveniente do tunelamento da corrente elétrica através da barreira de potencial criada pela interface metal/manganita [210]. Neste contexto, SIMMONS [211–213, e respectivas referências] deduziu uma expressão, usando a aproximação de WKB<sup>†</sup>, para densidade de corrente  $J(V)$  que tunela através de uma barreira de potencial trapezoidal (Figura 4.19), resultando:

$$J = J_0 \left\{ \left( \phi_0 - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[ -A \left( \phi_0 - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right] - \left( \phi_0 + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[ -A \left( \phi_0 + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (4.5)$$

onde

$$J_0 = \frac{e}{2\pi\hbar s^2} \quad A = \frac{4\pi s}{\hbar} \sqrt{2m} \quad \phi_0 = \frac{\phi_{ma} + \phi_{me}}{2} \quad (4.6)$$

Neste caso,  $\phi_0$  representa a altura média da barreira (no limite  $V \rightarrow 0$ );  $\phi_{ma}$  e  $\phi_{me}$  correspondem, respectivamente, a função trabalho da manganita e do metal depositado sobre a manganita;  $s$  representa a largura da barreira;  $e$  e  $m$  correspondem a carga e massa do elétron, respectivamente, e  $\hbar$  a constante de Planck. A motivação para o uso de uma barreira de potencial trapezoidal encontra-se no Apêndice C.

Observe que a Eq. 4.5 correlaciona parâmetros macroscópicos (densidade de corrente  $J$  e tensão  $V$ ), com parâmetros microscópicos (altura média  $\phi_0$  e largura  $s$  da barreira de potencial). Além disto,

---

<sup>†</sup>Wentzel-Kramer-Brillouin.

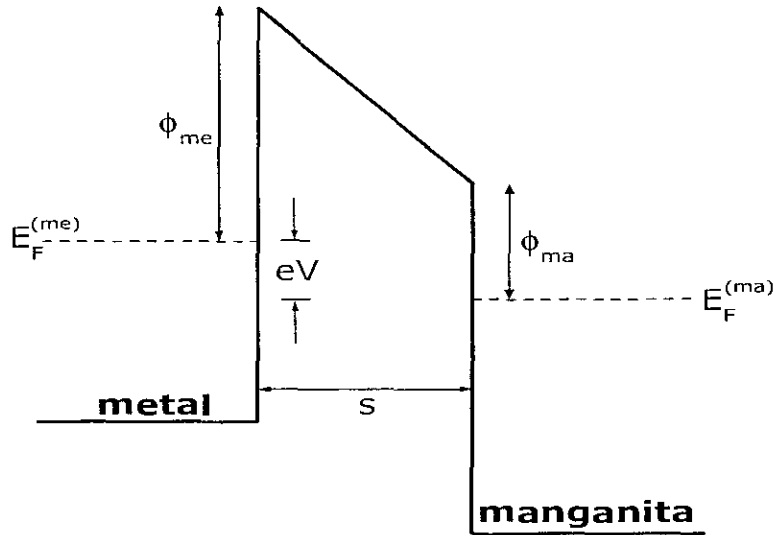


Figura 4.19: Barreira de potencial trapezoidal na qual os elétrons tunelam do metal para a manganita.  $E_F$  e  $\phi$  representam, respectivamente, o nível de Fermi e a função trabalho de cada material, enquanto  $s$  representa a largura da barreira e  $V$  a diferença de potencial aplicada entre o metal e a manganita.

pode-se expandir esta equação para pequenos valores de  $V$ , resultando:

$$J \cong C_1 V + C_2 V^3 \quad (4.7)$$

onde

$$C_1 = \frac{e^2 \exp(-A\sqrt{\phi_0})(A\sqrt{\phi_0} - 2)}{4\pi h s^2} \quad (4.8)$$

$$C_2 = \frac{e^4 \exp(-A\sqrt{\phi_0})A(-3 - 3A\sqrt{\phi_0} + A^2\phi_0)}{384 \phi_0^{3/2} \pi h s^2} \quad (4.9)$$

Desta forma, a contribuição não-ôhmica à resistência total pode ser escrita como:

$$R_{NL}(V, T) = \frac{dV}{dJ} = \frac{1}{C_1 + 3C_2 V^2} \quad (4.10)$$

onde a dependência térmica da grandeza acima tem como causa a dependência térmica dos parâmetros da barreira de potencial  $\phi_0 = \phi_0(T)$  e  $s = s(T)$ .

Assim, de modo a se obter a forma final para a resistência do sistema, a Eq. 4.4 pode ser reescrita

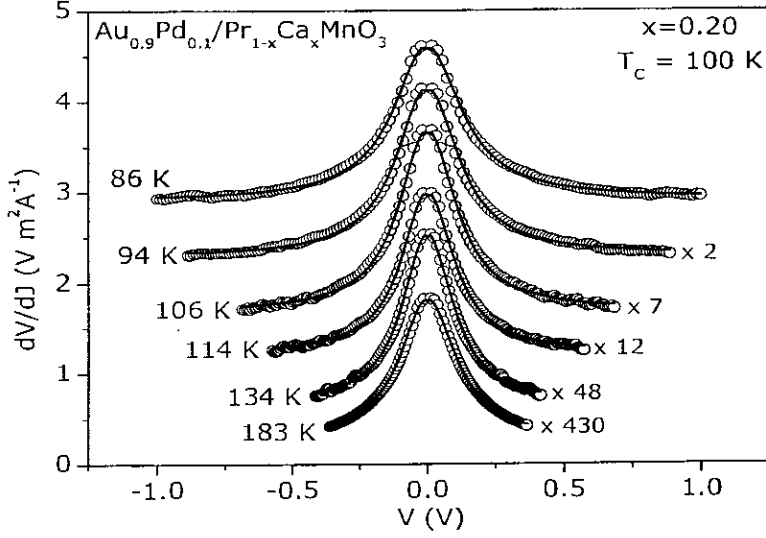


Figura 4.20: Valores experimentais (círculos abertos) e teóricos (linhas sólidas - Eq. 4.11), da quantidade  $dV/dJ$  vs.  $V$ , medidos em  $\text{Au}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}/\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.20$ ), para  $T \leq T_C$ .

como:

$$R = \frac{1}{C_1 + 3C_2V^2} + R_L \quad (4.11)$$

Naturalmente, a densidade de corrente  $J$  que flui através do sistema pode ser determinada a partir da equação acima:

$$J = \int \frac{dV}{R} = \frac{V}{R_L} - \frac{\sqrt{3}}{3R_L\sqrt{(1+R_L C_1)R_L C_2}} \arctan\left(\frac{\sqrt{3}R_L C_2}{\sqrt{(1+R_L C_1)R_L C_2}} V\right) \quad (4.12)$$

#### 4.4.4 Resultados e Discussões

Todas as amostras disponíveis ( $\text{Au}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}/\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{Al}/\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  e ‘tinta prata’/ $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ), apresentam isotermas  $J - V$  não-ôhmicas, bastante similares entre si. Para análise destes resultados, com base no modelo acima descrito, comparou-se quantitativamente os dados experimentais com a Eq. 4.11, tendo como parâmetros de ajuste a largura  $s$  e altura média  $\phi_0$  da barreira de potencial, bem como a contribuição ôhmica  $R_L(T)$  à resistência do sistema, inerente à manganita. A Figura 4.20 apresenta, para o caso  $\text{Au}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}/\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , estes ajustes na forma  $dV/dJ$  vs.  $V$ , para temperaturas  $T \leq T_C$ .



A partir dos ajustes da Figura 4.20, pode-se determinar a dependência térmica da largura  $s$  e altura média  $\phi_0$  da barreira de potencial, conforme apresentado na Figura 4.21(a) e (b), respectivamente. Observe que estes parâmetros sofrem forte mudança de derivada em torno de  $T_{crit}$  (veja Tabela 4.3), indicado por setas na Figura 4.21, e, no caso da manganita com  $x = 0.32$ , uma outra mudança de derivada ocorre em torno da temperatura de ordenamento de cargas,  $T_{CO}$ . No caso da dependência térmica da altura média  $\phi_0$  da barreira de potencial, conhecendo-se previamente a função trabalho do metal associado à manganita, este resultado representa uma medida direta da dependência térmica da função trabalho da manganita estudada. Ainda, a largura  $s$  e altura média  $\phi_0$  da barreira de potencial para as diferentes interfaces  $Au_{0.9}Pd_{0.1}/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ,  $Al/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  e 'tinta prata'/ $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ , apresentam um comportamento bastante similar, tornando toda a descrição do sistema  $Au_{0.9}Pd_{0.1}/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  extensiva aos demais, conforme apresenta a Figura 4.22, para  $x = 0.20$ .

A dependência térmica da componente ôhmica  $R_L(T)$  à resistência total do sistema também pode ser derivada a partir dos ajustes da Eq. 4.11 aos dados experimentais (Figura 4.20). Esta contribuição refere-se exclusivamente as manganitas  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  e pode ser observada na Figura 4.23. Devido a grande similaridade entre os resultados das amostras disponíveis, apresenta-se somente as concentrações com  $x = 0.20$  e  $0.32$ , onde a pequena diferença existente entre estas duas curvas reside no surgimento do ordenamento de cargas, para o composto com  $x = 0.32$ , em torno de 210 K.

A partir dos parâmetros de ajuste da Eq. 4.11,  $\phi_0(T)$ ,  $s(T)$  e  $R_L(T)$ , pode-se determinar a dependência térmica da densidade de corrente que flui através da amostra, conforme descrito pelo modelo acima (Eq. 4.12), e apresentado na Figura 4.24, para  $Au_{0.9}Pd_{0.1}/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ . Note que a comparação quantitativa apresentada na referida figura não possui nenhum parâmetro de ajuste adicional.

Por fim, cabe ressaltar que o comportamento não-ôhmico destas medidas são, realmente, provenientes da interface metal/manganita, devido ao experimento realizado e descrito a seguir: de posse das amostras com interface  $Au_{0.9}Pd_{0.1}/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ , estas foram tratadas termicamente por 1 hora, a uma temperatura de 400 °C. Este procedimento difundiu em profundidade  $Au_{0.9}Pd_{0.1}$  nas vizinhanças dos pontos de contato (antes somente depositado), e eliminou por completo o comportamento não-ôhmico

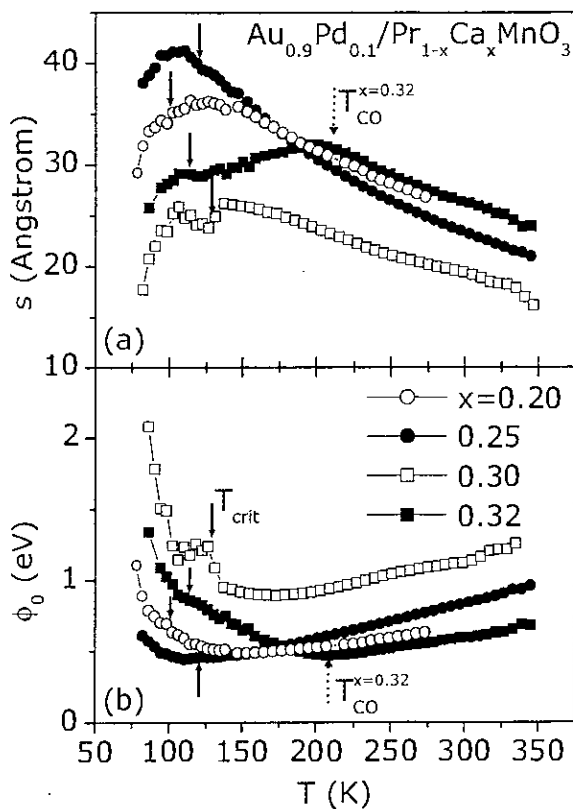


Figura 4.21: Dependência térmica da (a) largura  $s$  e (b) altura média  $\phi_0$  da barreira de potencial existente na interface  $Au_{0.9}Pd_{0.1}/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ . As setas sólidas indicam os valores de  $T_{crit}$  do respectivo composto (veja Tabela 4.3), enquanto a seta pontilhada representa o valor da temperatura de ordenamento de cargas, para  $x=0.32$ .

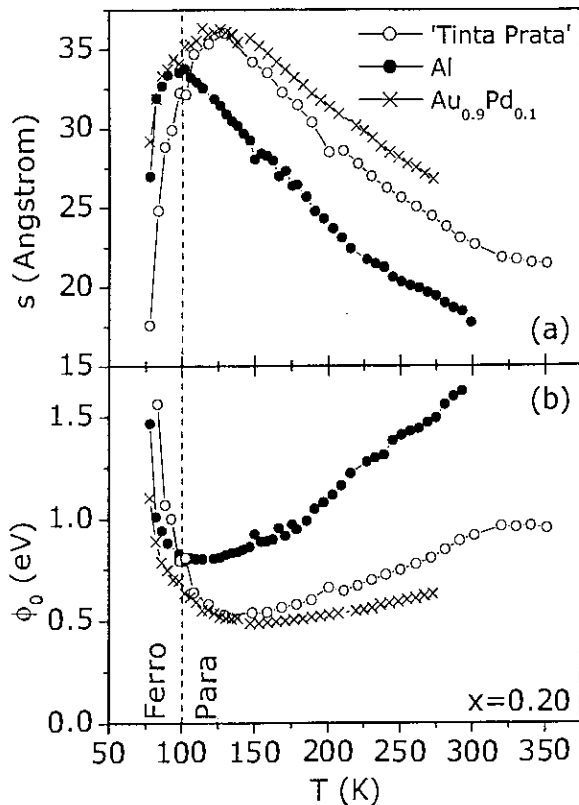


Figura 4.22: Dependência térmica da (a) largura  $s$  e (b) altura média  $\phi_0$  da barreira de potencial existente nas interfaces  $Au_{0.9}Pd_{0.1}/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ,  $Al/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  e 'tinta prata'/ $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ , com  $x=0.20$ .

do sistema, tornando-o genuinamente ôhmico. Este fato comprova que a barreira de potencial acima analisada reside nos contatos elétricos e não nas fronteiras de grãos dentro da manganita.

#### 4.4.5 Conclusões

Em resumo, o presente trabalho teve como principal objetivo analisar a barreira de potencial que surge nas interfaces metal/manganita. A partir do modelo proposto por SIMMONS [211,212] pôde-se determinar a largura  $s$  e altura média  $\phi_0$  da barreira de potencial na qual os elétrons devem tunelar. A dependência térmica destas grandezas ( $\phi_0$  e  $s$ ), possui uma forte mudança de derivada junto à  $T_{crit}$  e  $T_{CO}$ . Ainda, a altura média  $\phi_0$  da barreira de potencial, obtida a partir do modelo proposto, corresponde a uma medida direta da função trabalho da manganita estudada. Por outro lado, existe uma mínima

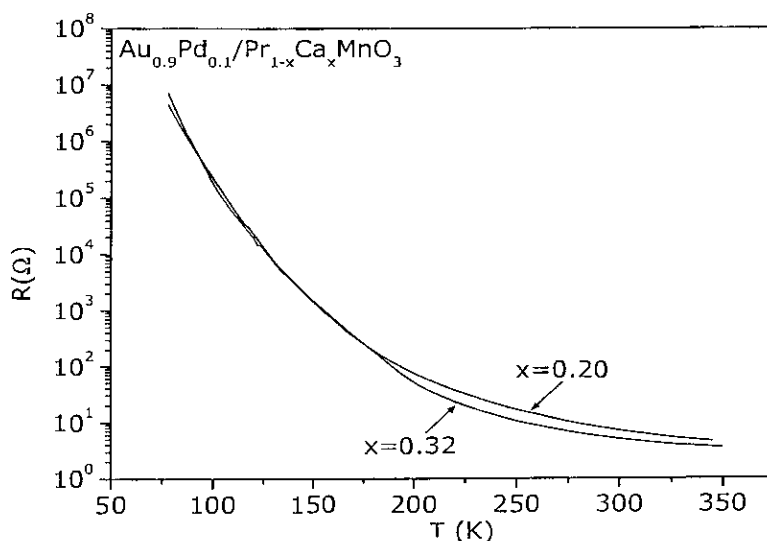


Figura 4.23: Dependência térmica da resistência ôhmica inerente as manganitas  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , para  $x=0.20$  e  $0.32$ . Os compostos com  $x=0.25$  e  $0.30$  apresentam um comportamento similar ao apresentado.

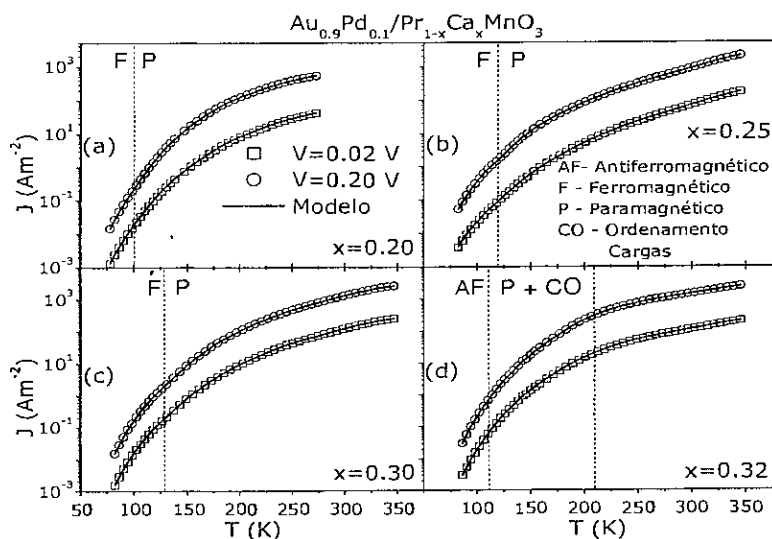


Figura 4.24: Dependência térmica da densidade de corrente que flui através da amostra, para  $\text{Au}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}/\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  e (a)  $x=0.20$ , (b)  $0.25$ , (c)  $0.30$  e (d)  $0.32$ . Os círculos e quadrados representam pontos experimentais, enquanto as linhas sólidas correspondem ao modelo descrito na Subseção 4.4.3, Eq. 4.12. Note que o resultado teórico somente utiliza a dependência térmica dos parâmetros de ajuste da Eq. 4.11, previamente conhecidos, **não** possuindo nenhum parâmetro de ajuste adicional.

dependência destes parâmetros da barreira de potencial com a natureza do metal depositado. Por fim, verificou-se que, realmente, a origem da não-linearidade nas isotermas  $J - V$  encontra-se na interface metal/manganita, pois esta não-linearidade pode ser completamente removida após o tratamento térmico do sistema.

## 4.5 Transição de Fase Inhomogênea Entre Diferentes Estados Fundamentais Magnéticos

Os resultados a serem apresentados nesta seção foram obtidos durante um estágio junto ao grupo do PROF. PIERRE PANISSOD, no Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, França, sendo, por fim, publicados em:

REIS M.S., AMARAL V.S., TAVARES P.B., GOMES A.M., TAKEUCHI A.M. GUIMARÃES A.P.,

OLIVEIRA I.S. E PANISSOD P.

NMR evidence for an inhomogeneous transition between the ferromagnetic and antiferromagnetic ground states in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  manganites.

*Physical Review B* - submetido para publicação

### 4.5.1 Introdução

Conforme descrito na Subseção 1.3.4, competição/coexistência de fases e, conseqüentemente, inhomogeneidade, representa um argumento fundamental na discussão dos mais variados resultados experimentais obtidos nas manganitas. Nesta direção, esta seção tem como objetivo explorar a natureza do estado fundamental magnético das amostras da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  que possuam coexistência dos estados antiferromagnético isolante com ordenamento de cargas e ferromagnético isolante ( $x = 0.20, 0.25, 0.30$  e  $0.32$ ). O referido estudo será descrito com base nos resultados obtidos com o uso da ressonância magnética nuclear (RMN) a campo nulo.

A título de complementaridade, outros autores, além daqueles citados na Subseção 1.3.4, estudaram

a competição entre fases magnéticas utilizando a RMN. Entre eles, destacam-se os trabalhos de ALLODI *et al.* [214], KAPUSTA *et al.* [215], KUMAGAI *et al.* [216] e DHO *et al.* [217].

## 4.5.2 Procedimento Experimental

Para este estudo, utilizou-se as amostras com  $x = 0.20, 0.25, 0.30$  e  $0.32$ , confeccionadas conforme descrito no Apêndice B. Os experimentos de RMN foram realizados em torno da frequência de ressonância dos núcleos  $^{55}\text{Mn}$  e  $^{141}\text{Pr}$ , entre 270 MHz e 530 MHz, gravando-se a intensidade do eco de spin a cada 1 MHz. Ainda, obteve-se diversos espectro de RMN, associados a diferentes valores da potência do campo de rádio-frequência, permitindo, assim, a medida direta do fator de amplificação [218] e, conseqüentemente, a correção da amplitude do sinal de RMN por este fator.

## 4.5.3 Modelo

Nesta subseção será apresentado um modelo que descreve as flutuações de concentração em um composto do tipo  $A_{1-x}B_x$ , onde acima (abaixo) de uma certa concentração crítica  $x_c$  o sistema possui um ordenamento antiferromagnético (ferromagnético). Assim, considere:  $d_m$  o diâmetro mínimo de um *cluster* para que haja ordenamento ferro ou antiferromagnético;  $n$  o número de fórmulas unitárias dentro de uma esfera de diâmetro  $d_m$ , de tal forma que, em média, tais esferas possuam  $m = nx$  íons  $B$ . Ainda,  $m_c = nx_c$  representa o número crítico de íons  $B$  dentro da esfera, de tal forma que, acima (abaixo) deste a esfera torna-se antiferromagnética (ferromagnética).

Entretanto, existem flutuações de concentração dentro das esferas, de tal forma que, para uma amostra com concentração nominal  $x$ , a probabilidade  $P_{x,n}(k)$  de se encontrar  $k$  íons  $B$  dentro de uma esfera de diâmetro  $d_m$ , pode ser representada pela distribuição binomial:

$$P_{x,n}(k) = \frac{n!}{k!(n-k)!} x^k (1-x)^{n-k} \quad (4.13)$$

e, conseqüentemente, a probabilidade  $P_f(x)$  de se encontrar uma esfera ferromagnética será dada por:

$$P_f(x) = \sum_{k=0}^{m_c} P_{x,n}(k) \quad (4.14)$$

Considerando  $n$  um número grande o suficiente, pode-se reescrever a distribuição binomial como uma distribuição gaussiana:

$$P_{x,n}(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi[x(1-x)]/n}} \exp\left(-\frac{(y-x)^2}{2[x(1-x)]/n}\right) \quad (4.15)$$

onde  $y = k/n$  representa a concentração local dentro das esferas. O valor médio  $\langle y \rangle = x$  e a variância  $\sigma^2 = x(1-x)/n$  da distribuição gaussiana assumem os mesmos valores da distribuição binomial. Assim, a fração de fase ferromagnética em uma amostra com concentração nominal  $x$  de íons  $B$  será:

$$F_f(x) = \int_0^{x_c} P_{x,n}(y) dy \quad (4.16)$$

$$F_f(x) = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left[ \sqrt{\frac{n}{2x(1-x)}} (x_c - x) \right] + \operatorname{erf} \left[ \sqrt{\frac{n}{2x(1-x)}} x \right] \right\} \quad (4.17)$$

onde  $\operatorname{erf}$  representa a *função erro*<sup>†</sup>, enquanto  $x_c$  e  $n$  são parâmetros livres. Esta função está centrada em  $x_c$  e possui largura  $\sqrt{x_c(1-x_c)/n}$ .

A Figura 4.25 resume este modelo. O detalhe desta figura apresenta a distribuição da concentração local  $y$  para diferentes valores da concentração nominal  $x$  ( $=0.2, 0.5$  e  $0.8$ ), conforme previsto pela Eq. 4.15, com  $n = 80$ . Neste exemplo, com  $x_c = 0.4$ , o composto com  $x = 0.2$  encontra-se completamente embebido na fase ferromagnética, enquanto que, para  $x = 0.8$ , não existem mais *clusters* ferromagnéticos. O composto com  $x = 0.5$  representa um caso intermediário, com 4 % de *clusters* ferromagnéticos. O gráfico principal da Figura 4.25 apresenta a fração de fase ferromagnética embebida na matriz antiferromagnética, em função da concentração nominal  $x$  de íons  $B$  (Eq. 4.17).

#### 4.5.4 Resultados e Discussões

A Figura 4.26 apresenta o espectro de RMN observado à 1.4 K, para  $x = 0.20, 0.25, 0.30$  e  $0.32$ , onde a intensidade integral (integral do espectro), diminui por um fator 30 entre  $x = 0.20$  e  $0.32$ , conforme será apresentado na Figura 4.27. Ainda, os fatores de amplificação [218] medidos encontram-se entre 50 e

<sup>†</sup>A *função erro* representa a integral da distribuição gaussiana, sendo dada por:  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$ .

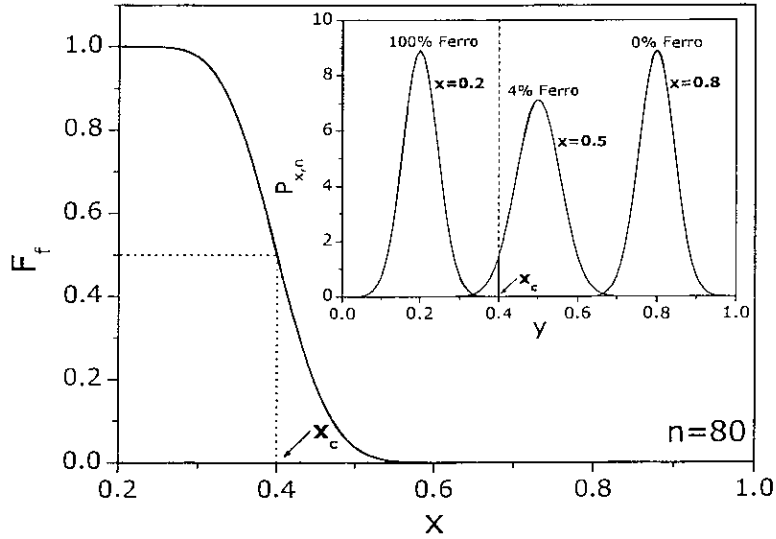


Figura 4.25: Fração de fase ferromagnética embebida em uma matriz antiferromagnética, em função da concentração nominal  $x$  de íons  $B$  (Eq. 4.17). Detalhe: Distribuição da concentração local  $y$  para diferentes valores da concentração nominal  $x$  ( $=0.2, 0.5$  e  $0.8$ ), conforme previsto pela Eq. 4.15. Neste exemplo,  $x_c = 0.4$  e  $n = 80$ .

100, evidenciando que os ecos de spin são provenientes de domínios ferromagnéticos. Estes fatos conduzem à conclusão de que somente parte das amostras (*clusters* ferromagnéticos) estão sendo observados por RMN.

A conclusão acima descrita sustenta a idéia de coexistência de fases ferro e antiferromagnética, em torno de  $x \sim 0.30$ , conforme discutido e considerado na Seção 4.1. Naquela seção, relatou-se que alguns autores [153, 219] propuseram que a pequena componente ferromagnética para concentrações acima de  $x \sim 0.30$  está associada a um estado antiferromagnético-‘canted’. Considerando esta hipótese, todos os núcleos de Mn deveriam ser observados e a diminuição do sinal de RMN deveria ser consequência da diminuição do fator de amplificação. Porém, os resultados apresentam que o fator de amplificação não diminui, mas, pelo contrário, aumenta de 50 para 100, entre  $x = 0.20$  e  $0.32$ . Assim, pode-se concluir que as amostras sempre possuem uma parte ferromagnética e o pequeno momento magnético residual presente no estado antiferromagnético está associado ao caráter inhomogêneo da transição ferro-antiferro em torno de  $x \sim 0.30$ . Por fim, estes resultados de RMN encerram com a hipótese de uma estrutura antiferromagnética-‘canted’ para  $x > 0.30$ .

No âmbito quantitativo, o modelo descrito na subseção anterior será utilizado para analisar os

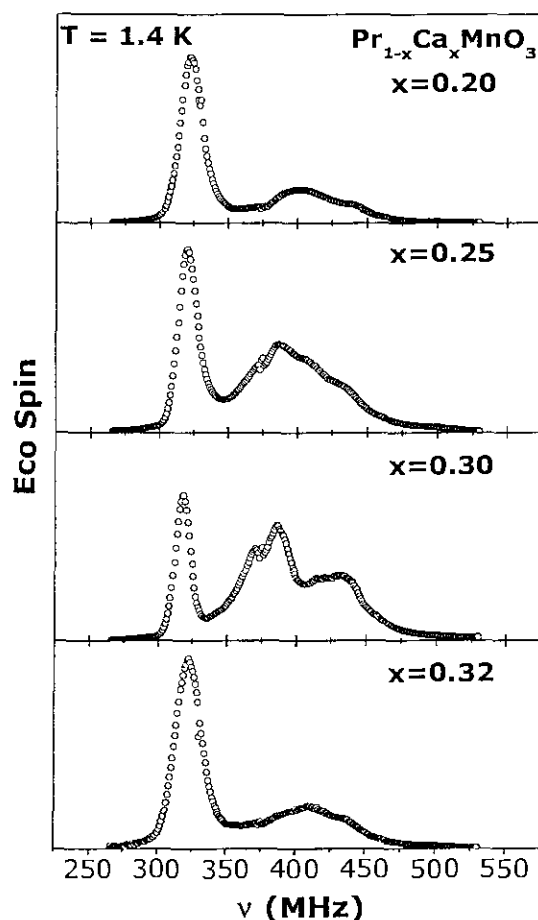


Figura 4.26: Espectros de RMN para  $x = 0.20, 0.25, 0.30$  e  $0.32$ , obtidos a campo nulo e  $1.4$  K.

resultados de RMN acima apresentados. Assim, o ajuste da Eq. 4.17 à intensidade integral normalizada, que representa a fração de fase ferromagnética de cada concentração  $x$ , pode ser observada na Figura 4.27. Embora não existam pontos o suficiente para se fazer um ajuste acurado (somente quatro pontos, ou seja, quatro amostras), pôde-se estimar o número mínimo  $n = 150$  de fórmulas unitárias dentro de um *cluster* ferromagnético, bem como a concentração nominal crítica  $x_c = 0.24$ , acima (abaixo) da qual o sistema possui ordenamento predominantemente antiferromagnético (ferromagnético). Os valores da intensidade integral foram normalizados pelo valor desta mesma quantidade obtido em  $x = 0.20$ .

Com relação a forma dos espectros de RMN, estes são praticamente idênticos para as amostras com  $x = 0.20$  e  $0.32$ , apresentando uma estreita e uma larga linha de ressonância, à  $320$  MHz e  $370$ - $440$  MHz, respectivamente. Devido ao fato das amostras serem isolantes (veja Seção 4.1), pode-se esperar



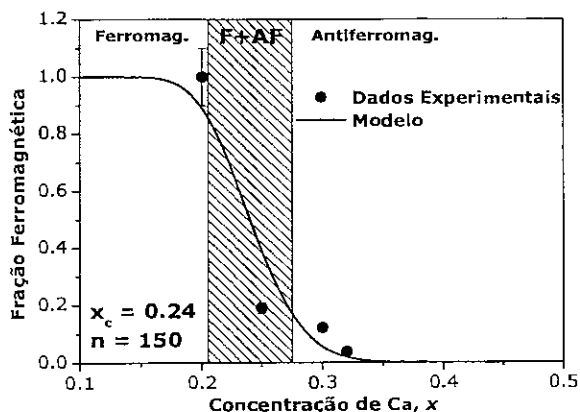


Figura 4.27: Valores experimentais (círculos fechados) e teóricos (linha sólida - Eq. 4.17) da fração de fase ferromagnética embebida em uma matriz antiferromagnética. Deste ajuste obteve-se o valor da concentração crítica,  $x_c = 0.24$ , e do número mínimo de fórmulas unitárias em um *cluster*,  $n = 150$ . A área hachurada representa a largura da distribuição (Eq. 4.17).

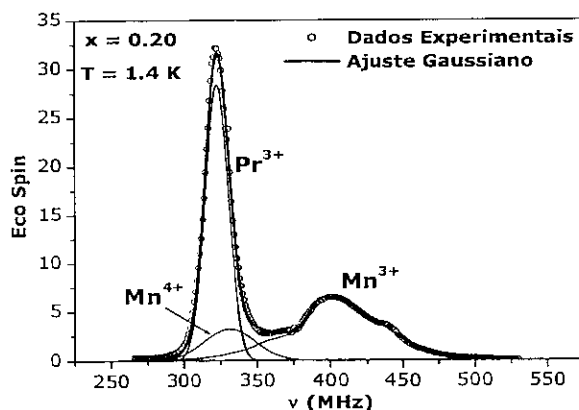


Figura 4.28: Espectro de RMN para  $x = 0.20$ , à 1.4 K e campo nulo, com os respectivos ajustes gaussianos, correspondentes às contribuições dos núcleos de  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ . O núcleo do último íon referido sofre ação de anisotropia magnética e interação quadrupolar elétrica, devido à distorção Jahn-Teller.

duas diferentes linhas para o  $^{55}\text{Mn}$ : uma referente ao sítio do  $\text{Mn}^{4+}$ , em torno de 320 MHz, e outra correspondente ao sítio do  $\text{Mn}^{3+}$ , em torno de 400 MHz. O alargamento excessivo desta última linha deve-se à distorção Jahn-Teller em torno do sítio de  $\text{Mn}^{3+}$ , induzindo anisotropia magnética e elétrica. Entretanto, o balanço de cargas ( $\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{3+}$ ) implica em que a razão das intensidades integrais das linhas de  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  seja  $x:1-x$ . Porém, com as considerações acima, esta relação não se verifica, implicando em uma nova hipótese: a existência da linha de  $^{141}\text{Pr}$  em torno de 320 MHz. SAVOSTA e colaboradores [153] também identificaram nesta mesma série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  a linha de ressonância do  $^{141}\text{Pr}$  à baixas frequências. Assim, pode-se ajustar os espectros com três gaussianas: duas em torno de 320 MHz ( $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ ) e outra, com interação quadrupolar elétrica e anisotropia magnética, em torno de 400 MHz ( $\text{Mn}^{3+}$ ), conforme apresenta a Figura 4.28, para  $x = 0.20$ . A intensidade integral das três linhas, para este caso  $x = 0.20$ , possui razão 0.84:0.21:0.75, em excelente acordo com o balanço de cargas  $1-x:x:1-x$  ( $\text{Pr}^{3+}:\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{3+}$ ).

Por outro lado, as concentrações intermediárias ( $x = 0.25$  e  $0.30$ ), apresentam espectros um pouco diferentes, com uma proeminente linha em frequências intermediárias 360-380 MHz (veja Figura 4.26). Em amostras com alta mobilidade eletrônica (sistema metálico), o campo hiperfino nos núcleos de  $^{55}\text{Mn}$  torna-se uma média do campo hiperfino das duas configurações iônicas possíveis ( $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ ), resultando

em uma única linha no 'centro de gravidade' das duas linhas de  $^{55}\text{Mn}$  observadas para as amostras isolantes. Por este motivo, as manganitas metálicas apresentam a linha de ressonância do  $^{55}\text{Mn}$  nesta mesma faixa de frequência (360-380 MHz) [136]. Estes fatos comprovam que as amostras com  $x = 0.25$  e  $0.30$  encontram-se em uma região com alta mobilidade eletrônica, mesmo em campo nulo, ou seja, possuem *clusters* metálicos. Ainda, o maior sinal de RMN devido a fase metálica ocorre para  $x = 0.30$ , estando de acordo com o fato de que esta amostra necessita do menor campo magnético, dentre todas da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , para induzir a transição isolante-metal [15, Seção 4.1]. Em outras palavras, devido ao fato desta amostra possuir a maior concentração de *clusters* metálicos, o processo percolativo (fonte de um caminho de condução eletrônica) se estabelecerá com o menor campo magnético, em comparação com as demais amostras da mesma série. Considerando que a linha associada a fase metálica corresponde a  $1/3$  da intensidade total, para  $x = 0.30$ , pode-se concluir que este estado metálico representa um volume de 5 % da amostra, sendo este valor muito pequeno para tornar, em campo nulo, a amostra inteira condutora. A título de complementaridade, a imagem desta coexistência de fases metálica e isolante, obtida por microscopia de tunelamento, pode ser observada na Figura 1.9, no caso do composto  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

#### 4.5.5 Conclusões

O presente trabalho confirmou a presença de uma forte coexistência/competição de fases magnéticas em torno de  $x \sim 0.30$ , onde, a partir de um modelo estatístico que considera uma intrínseca inhomogeneidade de concentração em um composto do tipo  $\mathcal{A}_{1-x}\mathcal{B}_x$ , pôde-se estimar a fração de fase ferromagnética embebida na matriz antiferromagnética. A partir deste modelo, em perfeito acordo com os dados experimentais de RMN, pôde-se estimar a concentração nominal crítica  $x_c = 0.24$ , acima (abaixo) da qual se estabelece um ordenamento antiferromagnético (ferromagnético), bem como o número mínimo  $n = 150$  de fórmulas unitárias dentro de um *cluster*. Ainda, pôde-se evidenciar, em uma limitada faixa de concentração  $0.25 \lesssim x \lesssim 0.30$ , que uma pequena fração de cada amostra (<5 %) possui alta mobilidade eletrônica, e, conseqüentemente, regiões metálicas, mesmo a campo nulo. Por fim, encontrou-se a maior concentração de fase metálica ( $\sim 5$  %), na amostra com  $x = 0.30$ , concentração na qual exige o menor campo magnético, dentre as demais da série, para indução da transição isolante-metal.

## 4.6 Conclusões Parciais

*If the review could be summarized in just a few words, the overall conclusion would be that theoretical and experimental works are rapidly converging to a unified picture pointing toward a physics of manganites, in which the CMR regimes is clearly dominated by **inhomogeneities** in the form of **coexisting competing phases** .*

DAGOTTO, HOTTA AND MOREO, *Physics Reports* **344** (2001) 1.

*The presence of **coexisting clusters** of spins up and down is clear. Their distribution is certainly random, and their shape **fractalic**, similar to that observed in experiments for  $(La,Pr,Ca)MnO_3$ .*

DAGOTTO, HOTTA AND MOREO, *ibid.*

A partir das citações acima, pode-se observar que, realmente, coexistência de fases (ou seja, inhomogeneidade) e formação de *clusters* (com forma fractal), representam ‘palavras-chave’ ao se documentar e descrever as propriedades físicas deste curiosos materiais. Neste sentido, os resultados apresentados neste capítulo reforçam, sem perder originalidade e importância, que a inhomogeneidade e formação de *clusters* (fractais), ingredientes necessários para que haja não-extensividade, representam peças fundamentais na compreensão das manganitas.

## Capítulo 5

# Conclusões e Futuros Trabalhos

### 5.1 Conclusões

*This theory (Tsallis statistics), explains the behaviors of a variety of complex systems, such as colossal magnetoresistance, amorphous and glassy nanoclusters, and high-energy collision processes, which are all examples of nonequilibrium phenomena.*

ABE E RAJAGOPAL *Science* **300** (2003) 249, referindo-se à estatística generalizada e aos resultados apresentados nesta tese.

A principal conclusão desta tese pode ser resumida em uma única frase: **as manganitas são objetos não-extensivos**. Em outras palavras, as propriedades físicas destes materiais são melhores descritas com o uso da estatística generalizada. Resumindo os fatos que conduzem a esta conclusão: evidências experimentais e teóricas (veja Capítulo 1), indicam que as manganitas possuem **interação de longo alcance** e coexistência de fases, que conduz a um estado **inhomogêneo**, onde as fases envolvidas estão contidas em *clusters* com formas **fractais**. Estas peculiaridades são, exatamente, as fronteiras do domínio de validade da estatística de Maxwell-Boltzmann, ou seja, qualquer sistema que possua um ou mais destes ingredientes será um bom candidato a ter suas propriedades físicas melhores descritas com

o uso da estatística generalizada. Ainda, conforme pôde-se observar no Capítulo 3, modelos bastante simples, mas que utilizam a estatística generalizada, conseguem predizer inúmeras peculiaridades das manganitas, em contraste com os sofisticados e complicados modelos de primeiros princípios (Subseção 1.4.2), que usam uma estatística não adequada (no caso Maxwell-Boltzmann). Por fim, o fato das manganitas serem objetos não-extensivos pode mudar a direção dos os modelos, experimentos e idéias a respeito destes materiais.

Quanto aos resultados experimentais apresentados no Capítulo 4, estes deixam transparecer a importância destes materiais, tanto para a física básica quanto para a física aplicada. Ainda, estes resultados fornecem suporte a proposta de que as manganitas são objetos não-extensivos.

## 5.2 Futuros Trabalhos

Nenhum trabalho científico pode ser considerado como concluído. Sempre há algum ponto a ser discutido, melhor compreendido e, principalmente, refutado. Como não podia ser diferente, existem muitas idéias a respeito da continuidade dos trabalhos apresentados nesta tese, tanto no plano teórico como no experimental. Desta forma, nas subseções seguintes serão descritas as propostas que podem amadurecer, melhorar e ampliar os resultados deste trabalho.

### 5.2.1 Teóricos

**Determinar, *a priori*, o parâmetro  $q$ .** O significado físico do parâmetro  $q$ , realmente, corresponde a um dos principais temas em aberto na literatura da estatística generalizada. Diversos autores determinaram, *a priori*, o valor de  $q$  para o respectivo sistema em estudo, fornecendo boas idéias a respeito do significado físico deste parâmetro. Assim, a presente proposta resume-se em determinar, *a priori*, o valor de  $q$  para o caso magnético, de tal maneira que se permita conhecer os mecanismos que regem este parâmetro. Ao amadurecer este assunto, algumas idéias iniciais foram elaboradas, como segue. Conforme pôde-se verificar na discussão dos resultados teóricos referentes ao sistema magnético clássico generalizado (Seção 3.1), a susceptibilidade magnética generalizada (Eq. 3.11), possui uma dependência explícita em  $q$ , de tal forma que se pode inverter esta equação, determinando, *a priori*, o valor de  $q$ , pelo

menos para o caso magnético clássico, como segue:

$$q = \frac{t\lambda\chi}{1 + \lambda\chi}, \quad t > t_c \quad (5.1)$$

onde  $\lambda$  corresponde ao parâmetro de troca,  $\chi$  a susceptibilidade magnética e  $t$  a temperatura. O passo seguinte seria obter uma expressão, em função de parâmetros intrínsecos ao sistema, para a susceptibilidade magnética, conduzindo, como conseqüência, a uma expressão que relaciona o parâmetro  $q$  com estes parâmetros intrínsecos. Este equação conduziria ao mecanismo que controla este parâmetro, pelo menos no caso magnético.

**Efeito magnetocalórico generalizado.** Tendo em vista a importância tecnológica deste efeito, existe um grande interesse em prever a variação de entropia magnética de um sistema não-extensivo como as manganitas. Esta tarefa pode ser facilmente iniciada, uma vez que se conhece a entropia de Tsallis, base da estatística generalizada. Resultados interessantes podem surgir a partir deste estudo, que interessa tanto à pesquisadores estimulados pela curiosidade científica, como aqueles motivados pelo potencial tecnológico destes materiais.

**Transporte elétrico generalizado.** Conforme discutido nos Capítulos 1 e 4, a magnetoresistência colossal corresponde a um dos mais interessantes fenômenos presentes nas manganitas. A proposta seria prever este efeito com um modelo de transporte elétrico, desenvolvido com o uso da estatística generalizada.

**Influência do campo cristalino nas propriedades magnéticas generalizadas.** Esta proposta refere-se ao estudo da influência do campo cristalino, presente nas manganitas, nas propriedades magnéticas destes compostos. A idéia resume-se em incluir na Hamiltoniana descrita nas seções 3.1 e 3.2 o efeito do campo cristalino e, em seguida, desenvolver o modelo com o uso da estatística generalizada. FELIPE NAVARRO, aluno de doutoramento de um dos orientadores desta tese, IVAN OLIVEIRA, iniciou esta tarefa, obtendo interessantes resultados preliminares.

**Outros materiais magneticamente não-extensivos.** Durante visita ao Departamento de Física Aplicada da Universidade de Santiago de Compostela, Espanha, junto ao grupo do PROF. JOSÉ RIVAS, houve a proposta, por parte de pesquisadores deste grupo, de investigar as possíveis propri-

idades não-extensivas do composto MnAs. À primeira vista, as peculiaridades magnéticas encontradas neste material podem ser descritas com os modelos apresentados no Capítulo 3. Porém, o possível acordo teórico-experimental não seria suficiente para afirmar a presença de não-extensividade magnética, de tal forma que seria necessário uma exaustiva análise das características físicas deste material em busca dos ingredientes que confirmam a não-extensividade (veja Seção 2.3).

## 5.2.2 Experimentais

**Efeito magnetocalórico em torno de  $T^*$ .** Os resultados experimentais da Seção 4.3 apresentam elevados valores para a variação de entropia magnética em torno de  $T^*$ . Esta temperatura característica, abaixo da qual a transição isolante-metal induzida por campo magnético torna-se irreversível, existe em outros compostos, como [15]:  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  e outros. Desta maneira, resultados muito interessantes podem surgir a partir do estudo do efeito magnetocalórico, em torno de  $T^*$ , nas manganitas acima mencionadas.

**Estado fundamental magnético.** Tendo em vista o fácil acesso à excelentes espectrômetros de RMN, tanto no CBPF quanto no IPCMS-CNRS, outros estudos sobre o estado fundamental magnético devem ser realizados. Como exemplo, ainda existe uma grande discussão a respeito da estrutura ‘spin-canted’ que surge para  $x < 0.15$ , na série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (veja Figura 4.5). Conforme menciona DAGOTTO [14]: “*Theoretical studies have not been able to find spin-canted homogeneous states in reasonable models for manganites. Are there experiments suggesting otherwise?*”. Assim, poderia-se verificar, utilizando a RMN, a possível existência da estrutura ‘spin-canted’ para concentrações da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  com  $x < 0.15$ , bem como em outras manganitas.

**Novas evidências experimentais de não-extensividade.** No Capítulo 1 e Seção 2.5 apresentou-se diversas evidências experimentais de que as manganitas possuem os ingredientes necessários para que tenham suas propriedades físicas melhores descritas com o uso da estatística generalizada. Assim, uma tarefa bastante complementar seria coletar/medir outras evidências. Como exemplo, medidas de microscopia de tunelamento, disponível no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro, poderiam fornecer novas evidências de coexistência de fases (inhomogeneidade), com *clusters* fractais.

Ainda, com relação à simulações computacionais, um interessante trabalho à ser realizado refere-se a observar a influência de uma interação de longo alcance em uma rede de spins. RAPPOPORT *et al.* [220] realizaram um trabalho nesta direção, onde incluíram na Hamiltoniana do sistema em estudo uma interação dipolar de longo alcance. Como consequência, estes autores, utilizando simulação de Monte Carlo, encontraram condições de contorno fractais nas paredes de domínio.



# Apêndice A

## Infra-Estrutura

Os problemas teóricos propostos e desenvolvidos nesta tese não exigiram alta performance computacional, de tal forma que um único computador foi capaz de auxiliar na solução destes problemas. As questões que puderam ser resolvidas analiticamente tiveram ajuda dos programas *Mathematica* 4.1 e *Maple* 5.1, enquanto que os problemas numéricos foram resolvidos com auxílio do *Matlab* 5.3. Por outro lado, o trabalho experimental exigiu uma infra-estrutura significativamente mais elaborada, tendo como consequência a realização dos experimentos em diversas instituições, conforme descrito no Capítulo 4 e resumido neste apêndice. Note, entretanto, que as instituições abaixo citadas não se limitam aos equipamentos mencionados, sendo estes os utilizados nesta tese.

**Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.** SQUID comercial (Quantum Design). Características: 2 K à 400 K. -50 kOe à 50 kOe.

**Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, França.** Espectrômetro de RMN não comercial, fabricado no próprio local. Características: 1.4 K à 4.2 K, 77 K e temperatura ambiente. Campo magnético nulo. 250 MHz à 750 MHz.

**Universidade de Aveiro, Portugal.** *Departamento de Física:* Equipamento não comercial para medidas de transporte elétrico, fabricado no próprio local. Características: 80 K à 350 K. Campo magnético nulo. *Departamento de Cerâmica e Vidro:* Microscópio eletrônico de varredura comer-

cial. Forno, prensa e balança para confecção das manganitas. *Laboratório Central de Análises:*  
Difratômetro de raio-X comercial. Características: 77 K à 1200 K. Campo magnético nulo.

**Universidade do Porto, Portugal.** SQUID comercial (Quantum Design). Características: 2 K à 400  
K. -50 kOe à 50 kOe.

**Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal.** Equipamento para análise química.  
Forno, balança e prensa para confecção das manganitas.

## Apêndice B

# Confecção das Manganitas

Este apêndice tem como objetivo descrever o processo de confecção das manganitas da série  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , preparadas por 'estado sólido' nas dependências do Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro e no Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, ambas universidades localizadas em Portugal.

1. Mistura estequiométrica dos reagentes  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (99.9% puro, fabricado por Alfa Aesar <sup>†</sup>),  $\text{CaCO}_3$  (> 99%, Alfa Aesar), e  $\text{MnO}_2$  (> 99%, Sigma-Aldrich <sup>‡</sup>), com massa total de aproximadamente 4.5 gramas.
2. Moagem.
3. Prensa: 1.5 ton/m<sup>2</sup> por aproximadamente 10 segundos.
4. Forno: 2 hs até 600 °C, 4 hs em 600 °C, 2 hs até 700 °C, 4 hs em 700 °C e, por fim, 1 h até a temperatura ambiente. Esta primeira calcinação <sup>§</sup> tem como objetivo eliminar o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) das amostras ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). Atmosfera: ar e pressão ambiente.
5. Moagem mais fina que a anterior.

---

<sup>†</sup><http://www.alfa-chemcat.com>

<sup>‡</sup><http://www.sigmaaldrich.com>

<sup>§</sup>Genericamente, calcinar representa submeter ao calor minerais de qualquer classe, para que estes desprendam as substâncias voláteis.

6. Prensa: 1.5 ton/m<sup>2</sup> por aproximadamente 1 minuto e 30 segundos.
7. Forno: 2 hs até 700 °C, 2 hs até 900 °C, 2 hs em 900 °C, 2 hs até 1000 °C, 6 hs em 1000 °C e, por fim, 4 h até a temperatura ambiente. Nesta fase do processo, a estabilização da temperatura à 900 °C termina de calcinar as amostras, ou seja, termina de retirar o dióxido de carbono ainda existente nos compostos. No patamar à 1000 °C inicia-se o processo de formação da *perovskita* e sinterização. Atmosfera: ar e pressão ambiente.
8. Moagem ainda mais fina.
9. Prensa: 1.5 ton/m<sup>2</sup> por aproximadamente 2 minutos.
10. Forno: 3 hs até 900 °C, 3 hs até 1200 °C, 6 hs em 1200 °C e, por fim, 6 h até a temperatura ambiente. Este e o restante dos tratamentos térmicos do processo tem como objetivo continuar a sinterização e reação química dos compostos. Atmosfera: ar e pressão ambiente.
11. Moagem bastante fina.
12. Prensa: 2 ton/m<sup>2</sup> por aproximadamente 2 minutos.
13. Forno: 4 hs até 1200 °C, 1 h até 1300 °C, 12 hs em 1300 °C e, por fim, 6 h até a temperatura ambiente. Atmosfera: ar e pressão ambiente.
14. Moagem bastante fina.
15. Prensa: 2 ton/m<sup>2</sup> por aproximadamente 2 minutos.
16. Forno: 5 hs até 1300 °C, 1 h até 1350 °C, 45 hs em 1350 °C e, por fim, *quench* <sup>¶</sup> até a temperatura ambiente. O teor de oxigênio nos compostos pode ser controlado pela pressão e tipo de atmosfera dentro do forno (no caso ar e pressão ambiente), bem como pela taxa de resfriamento (no caso *quench*).

---

<sup>¶</sup>Rápido resfriamento dos compostos.

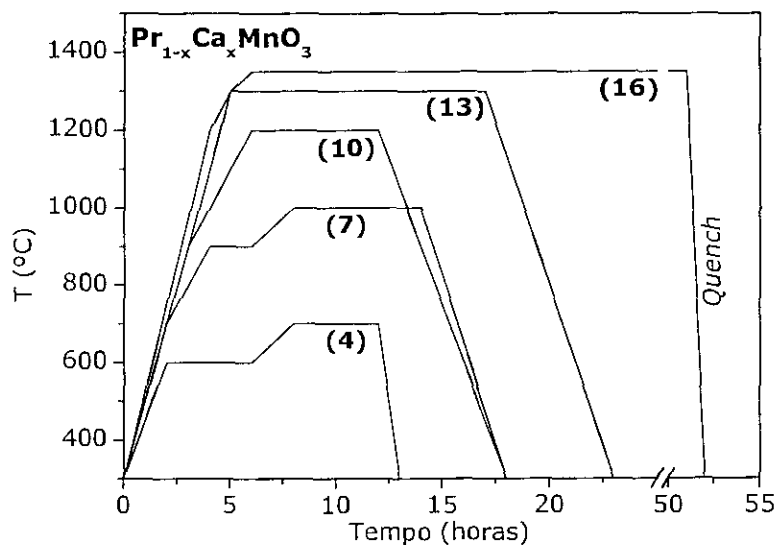


Figura B.1: Tratamentos térmicos para confecção, por 'estado sólido', das manganitas. Os índices associados a cada curva representam um determinado passo do roteiro apresentado.

Ao final deste processo, as amostras, em forma de pastilhas cilíndricas, apresentaram tipicamente 1.75 cm de diâmetro e 0.35 cm de espessura, com densidade de  $5.20 \text{ g/cm}^3$ . A perda de massa, devido em grande parte à eliminação do  $\text{CO}_2$ , corresponde a aproximadamente 10% da massa inicial. Por fim, a Figura B.1 resume os tratamentos térmicos.

## Apêndice C

# Barreira de Potencial Trapezoidal

Neste apêndice será apresentado o potencial de contato existente entre dois diferentes metais, bem como a conseqüente motivação para uso de uma barreira de potencial trapezoidal para tratar o problema descrito na Seção 4.4.

Conforme descrito pelo modelo de Sommerfeld [221], os elétrons em um metal encontram-se confinados em um poço de potencial, preenchido com níveis de energia até o nível de Fermi  $E_F$ , de tal forma que a energia mínima necessária para remover um elétron do metal corresponda a função trabalho  $\phi$ . Este modelo encontra-se esquematizado na Figura C.1. Considere, agora, dois diferentes metais, com níveis de Fermi  $E_{F1}$  e  $E_{F2}$  e funções trabalho  $\phi_1$  e  $\phi_2$ . Estes, primeiramente, estão isolados um do outro, estando, assim, sob o mesmo potencial externo nulo, conforme apresentado na Figura C.2. Após contato elétrico entre estes metais, elétrons irão fluir do metal 2 (eletropositivo), para o metal 1 (eletronegativo), até que os respectivos níveis de Fermi se igualem, e, conseqüentemente, a energia potencial na região entre os metais não seja mais nula, sendo:  $\phi_1 - \phi_2$  (Figura C.3). Entretanto, poucos elétrons são transferidos do metal 2 para o metal 1, comparativamente ao número total de elétrons no sistema, de tal forma que os valores de  $\phi$  e  $E_F$ , em cada metal, permanecem inalterados. Por fim, ao se aplicar uma diferença de potencial externa  $V$  entre os metais, os níveis de Fermi, antes igualados, deslocam-se, provocando um novo fluxo eletrônico (Figura C.4). Concluindo, o diagrama dentro da quadro pontilhado da Figura C.4 representa a barreira de potencial trapezoidal usada na Figura 4.19.

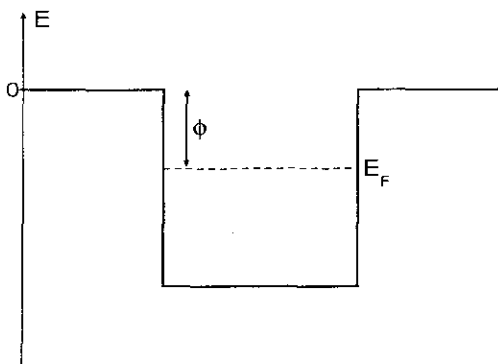


Figura C.1: Poço de potencial na qual os elétrons em um metal estão confinados, segundo o modelo de Sommerfeld, onde  $E_F$  representa o nível de Fermi e  $\phi$  corresponde a função trabalho do respectivo metal.

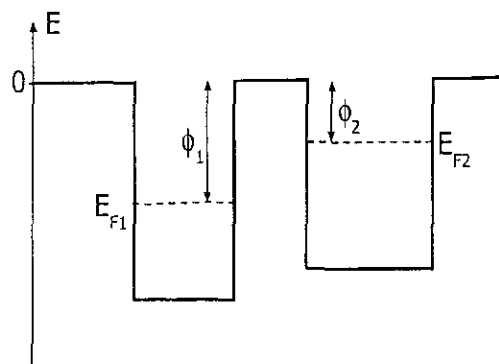


Figura C.2: Poços de potencial para dois diferentes metais sem contato elétrico e, conseqüentemente, sob o mesmo potencial externo nulo.

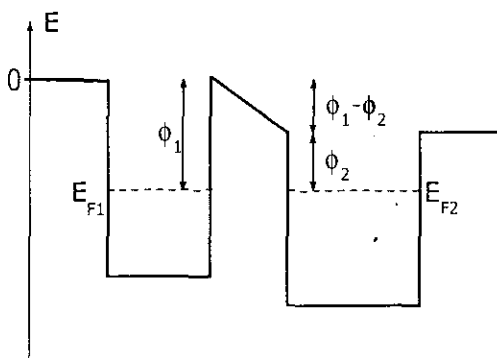


Figura C.3: Poços de potencial para dois diferentes metais com contato elétrico, criando, assim, uma diferença de potencial  $\phi_1 - \phi_2$  entre os metais.

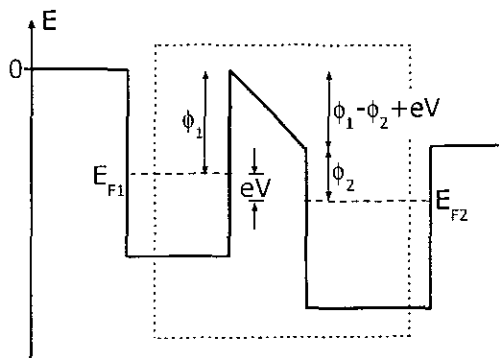


Figura C.4: Poços de potencial para dois diferentes metais com contato elétrico e submetidos a uma diferença de potencial externa  $V$ . O quadro pontilhado representa o diagrama da Figura 4.19.

# Referências

- [1] REIS M.S., FREITAS J.C.C., ORLANDO M.T.D., GOMES A.M., LIMA A.L., OLIVEIRA I.S., GUIMARAES A.P. E TAKEUCHI A.Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **242** (2002) 668.
- [2] REIS M.S., FREITAS J.C.C., ORLANDO M.T.D., LENZI E.K. E OLIVEIRA I.S. *Europhys. Lett.* **58** (2002) 42.
- [3] REIS M.S., VALENTE M.A., TAVARES P.B., ARAÚJO J.P., OLIVEIRA I.S. E AMARAL V.S. *J. Magn. Magn. Mater.* (2003). submetido.
- [4] REIS M.S., GOMES A.M., ARAÚJO J.P., AMARAL V.S., TAVARES P.B., TAKEUCHI A.Y. E OLIVEIRA I.S. (2003). submetido.
- [5] REIS M.S., GOMES A.M., ARAÚJO J.P., TAVARES P.B., AMARAL J.S., OLIVEIRA I.S. E AMARAL V.S. *Materials Science Forum* (2003). submetido.
- [6] REIS M.S., GOMES A.M., ARAÚJO J.P., TAVARES P.B., AMARAL J.S., OLIVEIRA I.S. E AMARAL V.S. *J. Magn. Magn. Mater.* (2003). aceito para publicação.
- [7] REIS M.S., AMARAL V.S., TAVARES P.B., GOMES A.M., TAKEUCHI A.Y., GUIMARAES A.P., OLIVEIRA I.S. E PANISSOD P. (2002). Cond-mat/0211143.
- [8] REIS M.S., AMARAL V.S., ARAÚJO J.P. E OLIVEIRA I.S. *Phys. Rev. B* **68** (2003) 014404.
- [9] REIS M.S., ARAÚJO J.P., AMARAL V.S., LENZI E.K. E OLIVEIRA I.S. *Phys. Rev. B* **66** (2002) 134417.



- [10] REIS M.S., ARAÚJO J.P., AMARAL V.S. E OLIVEIRA I.S. *J. Magn. Magn. Mater.* (2003). submetido.
- [11] GOMES A.M., REIS M.S., GUIMARÃES A.P., ARAÚJO J.P., TAVARES P.B. E AMARAL V.S. *J. Magn. Magn. Mater.* (2003). aceito para publicação.
- [12] LOPES A.M.L., ARAÚJO J.P., GOMES A.M., REIS M.S., AMARAL V.S. E TAVARES P.B. *J. Magn. Magn. Mater.* (2003). aceito para publicação.
- [13] JONKER G.H. E VANSANTEN J.H. *Physica* **16** (1950) 337.
- [14] DAGOTTO E. *Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: The physics of manganites and related compounds.* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2003).
- [15] TOKURA Y. E TOMIOKA Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 1.
- [16] WOLLAN E.O. E KOEHLER W.C. *Phys. Rev.* **100** (1955) 545.
- [17] JIN S., TIEFEL T.H., MCCORMACK M., FASTNACHT R.A., RAMESH R. E CHEN L.H. *Science* **264** (1994) 413.
- [18] XIONG G.C., LI Q., JU H.L., BHAGAT S.M., LOFLAND S.E., GREENE R.L. E VENKATESAN T. *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3031.
- [19] TOKURA Y. *Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides* (Gordon & Breach, London, 1999).
- [20] YOSHIDA K. *Theory of Magnetism* (Springer, Berlin, 1998).
- [21] DAGOTTO E., HOTTA T. E MOREO A. *Phys. Rep.* **344** (2001) 1.
- [22] OKIMOTO Y., KATSUFUJI T., ISHIKAWA T., URUSHIBARA A., ARIMA T. E TOKURA Y. *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 109.
- [23] MILLIS A.J., SHRAIMAN B.I. E MUELLER R. *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 175.
- [24] MACHIDA A., MORITOMO Y. E NAKAMURA A. *Phys. Rev. B* **58** (1998) R4281.

- [25] QUIJADA M., CERNE J., SIMPSON J.R., DREW H.D., AHN K.H., MILLIS A.J., SHREEKALA R., RAMESH R., RAJESWARI M. E VENKATESAN T. *Phys. Rev. B* **58** (1998) 16093.
- [26] SATPATHY S., POPOVIC Z.S. E VUKAJLOVIC F.R. *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 960.
- [27] COEY J.M.D., VIRET M. E VONMOLNAR S. *Adv. Phys.* **48** (1999) 167.
- [28] HUTCHINGS M.T. *Solid State Physics* (Academic Press, New York, 1964).
- [29] ABRAGAM A. E BLEANEY B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Dover Publications, New York, 1970).
- [30] JAHN H.A. E TELLER E. *Proc. Roy. Soc. London A* **161** (1937) 220.
- [31] ZHENG R.K., HUANG R.X., TANG A.N., LI G., LI X.G., WEI J.N., SHUI J.P. E YAO Z. (2002).  
Cond-mat/0212013.
- [32] LI X.G., ZHENG R.K., LI G., ZHOU H.D., HUANG R.X., XIE J.Q. E WANG Z.D. *Europhys. Lett.* **60** (2002) 670.
- [33] CHEONG S.W. E HWANG H.Y. *Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides* (Gordon & Breach, London, 1999).
- [34] RADAELLI P.G., COX D.E., CAPOGNA L., CHEONG S. E MAREZIO M. *Phys. Rev. B* **59** (1999) 14440.
- [35] WANG R., GUI J., ZHU Y. E MOODENBAUGH A.R. *Phys. Rev. B* **61** (2000) 11946.
- [36] FERNÁNDEZ-DÍAZ M.T., MARTÍNEZ J.L., ALONSO J.M. E HERRERO E. *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1277.
- [37] MUTOU T. E KONTANI H. *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 3685.
- [38] MISHRA S.K., PANDIT R. E SATPATHY S. *Phys. Rev. B* **56** (1997) 2316.
- [39] HOTTA T., TAKADA Y., KOIZUMI H. E DAGOTTO E. *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 2477.
- [40] GU R.Y. E TING C.S. *Phys. Rev. B* **65** (2002) 214426.

- [41] FRATINI S., FEINBERG D. E GRILLI M. *Eur. Phys. J. B.* **22** (2001) 157.
- [42] SAWADA H., MORIKAWA Y., TERAKURA K. E HAMADA N. *Phys. Rev. B* **56** (1997) 12154.
- [43] MIZOKAWA T. E FUJIMORI A. *Phys. Rev. B* **56** (1997) R493.
- [44] HOTTA T., MALVEZZI A.L. E DAGOTTO E. *Phys. Rev. B* **62** (2000) 9432.
- [45] YUNOKI S., HOTTA T. E DAGOTTO E. *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 3714.
- [46] FATH M., FREISEM S., MENOVSKY A.A., TOMIOKA Y., AARTS J. E MYDOSH J.A. *Science* **285** (1999) 1540.
- [47] BOOTH C.H., BRIDGES F., KWEI G.H., LAWRENCE J.M., CORNELIUS A.L. E NEUMEIER J.J. *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 853.
- [48] LANZARA A., SAINI N.L., BRUNELLI M., NATALI F., BIANCONI A., RADAELLI P.G. E CHEONG S.W. *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 878.
- [49] TYSON T.A., MUSTREDELEON J., CONRADSON S.R., BISHOP A.R., NEUMEIER J.J., RO K.H. E ZANG J. *Phys. Rev. B* **53** (1996) 13985.
- [50] HIRAI Y., FRAZER B.H., SCHNEIDER M.L., RAST S., O M.O.W.L., ROY S., IGNATOV A. E ALI N. (2000). Pre-print.
- [51] CHUN S.H., SALAMON M.B., TOMIOKA Y. E TOKURA Y. (1999). Cond-mat/9906198.
- [52] DETERESA J.M., IBARRA M.R., ALGARABEL P.A., RITTER C., MARQUINA C., BLASCO J., GARCIA J., DELMORAL A. E ARNOLD Z. *Nature* **386** (1997) 256.
- [53] IBARRA M.R., ALGARABEL P.A., MARQUINA C., BLASCO J. E GARCIA J. *Phys. Rev. B* **75** (1995) 3541.
- [54] IBARRA M.R. E DETERESA J.M. *Contribution to Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides* (World Scientific, Singapore, 1998).
- [55] LYNN J.W., ERWIN R.W., BORCHERS J.A., HUANG Q., SANTORO A., PENG J.L. E LI Z.Y. *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 4046.

- [56] FERNANDEZ-BACA J.A., DAI P., HWANG H.Y., KLOC C. E CHEONG S.W. *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4012.
- [57] VASILIU-DOLOC L., LYNN J.W., MOUDDEN A.H., DELEON-GUEVARA A.M. E REVCOLEVSCHI A. *Phys. Rev. B* **58** (1998) 14913.
- [58] VASILIU-DOLOC L., LYNN J.W., MUKOVSKII Y.M., ARSENOV A.A. E SHULYATEV D.A. *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 7342.
- [59] MOREO A., MAYR M., FEIGUIN A., YUNOKI S. E DAGOTTO E. *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 5568.
- [60] ALLODI G., DERENZI R., GUIDI G., LICCI F. E PIEPER M.W. *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6036.
- [61] ALLODI G., DERENZI R. E GUIDI G. *Phys. Rev. B* **57** (1998) 1024.
- [62] ALLODI G., DERENZI R., LICCI F. E PIEPER M.W. *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4736.
- [63] DHO J., KIM I., LEE S., KIM K.H., LEE H.J., JUNG J.H. E NOH T.W. *Phys. Rev. B* **59** (1999) 492.
- [64] TROYANCHUK I.O. *Sov. Phys. JETP* **75** (1992) 132.
- [65] RADAELLI P.G., COX D.E., MAREZIO M., CHEONG S.W., SCHIFFER P.E. E RAMIREZ A.P. *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 4488.
- [66] RHYNE J.J., KAISER H., LUO H., XIAO G. E GARDEL M.L. *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 7339.
- [67] BAO W., AXE J.D., CHEN C.H. E CHEONG S.W. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 543.
- [68] CALVANI P., DEMARZI G., DORE P., LUPI S., MASELLI P., D'AMORE F. E GAGLIARDI S. *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4504.
- [69] LIU H.L., COOPER S.L. E CHEONG S.W. *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4684.
- [70] ZENER C. *Phys. Rev.* **81** (1951) 440.
- [71] ZENER C. *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.

- [72] ANDERSON P.W. E HASEGAWA H. *Phys. Rev.* **100** (1955) 675.
- [73] KUBO K. E OHATA N. *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** (1972) 21.
- [74] KRIVORUCHKO V.N., KHARTSEV S.I., PROKHOROV A.D., KAMENEV V.I., SZYM CZAK R., BARRAN M. E BERKOWSKI M. *J. Magn. Magn. Mater.* **207** (1999) 168.
- [75] NUNEZ-REGUEIRO J.E. E KADIN A.M. *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2747.
- [76] DIONNE G.F. *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 5172.
- [77] RAVINDRANATH V., RAMACHANDRA M.S., RANGARAJAN G., YAFENG L., KLEIN J., KLINGELER R., UHLENBRUCK S., BÜCHNER B. E GROSS R. *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184434.
- [78] RIVAS J., HUESO L.E., FONDADO A., RIVADULLA F. E LÓPEZ-QUINTELA M.A. *J. Magn. Magn. Mater.* **221** (2000) 57.
- [79] HUESO L.E., RIVADULLA F., SÁNCHEZ R.D., CAEIRO D., JARDÓN C., VÁZQUEZ-VÁZQUEZ C., RIVAS J. E LÓPEZ-QUINTELA M.A. *J. Magn. Magn. Mater.* **189** (1998) 321.
- [80] HEREMANS J.J., CARRIS M., WATTS S., YU X., DAHMEN K.H. E VON MOLNÁR S. *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 4967.
- [81] PAL S., BANERJEE A., ROZENBERG E. E CHAUDHURI B.K. *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 4955.
- [82] PHILIP J. E KUTTY T.R.N. *J. Phys. Condens. Matter* **11** (1999) 8537.
- [83] SZEWCZYK A., SZYM CZAK H., WISNIEWSKI A., PIOTROWSKI K., KARTASZYNSKI R., DABROWSKI B., KOLESNIK S. E BUKOWSKI Z. *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 1026.
- [84] VIRET M., RANNO L. E COEY J.M.D. *Phys. Rev. B* **55** (1997) 8067.
- [85] TKACHUK A., ROGACKIA K., BROWN D.E., DABROWSKI B., FEDRO A.J., KIMBALL C.W., PYLES B., XIONG X., ROSENMAN D. E DUNLAP B.D. *Phys. Rev. B* **57** (1998) 8509.
- [86] MOREO A., YUNOKI S. E DAGOTTO E. *Science* **283** (1999) 2034.
- [87] RAMIREZ A. *J. Phys. Condens. Matter* **9** (1997) 8171.

- [88] IBARRA M.R. E DETERESA J.M. *Mater. Sci. Forum* **302** (1999) 125.
- [89] MOREO A. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **117** (2001) 251.
- [90] ZIESE M. (2001). Cond-mat/0111263.
- [91] IMADA M., FUJIMORI A. E TOKURA Y. *Rev. Mod. Phys.* **70** (1998) 1039.
- [92] TOKURA Y. *Colossal Magnetoresistive Oxides* (Gordon & Breach, London, 2000).
- [93] KAPLAN T.A. E MAHANTI S.D. *Physics of Manganites* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1998).
- [94] TSALLIS C. *J. Stat. Phys.* **52** (1988) 479.
- [95] PLASTINO A.R. E PLASTINO A. *Phys. Lett. A* **177** (1993) 177.
- [96] TSALLIS C., MENDES R.S. E PLASTINO A.R. *Physica A* **261** (1998) 534.
- [97] TSALLIS C. *Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*. eds. S. Abe e Y. Okamoto (Springer-Verlag, Heidelberg, 2001).
- [98] TSALLIS C. *Braz. J. Phys.* **29** (1999) 1. Disponível em [www.sbf.if.usp.br](http://www.sbf.if.usp.br).
- [99] RAJAGOPAL A.K. *Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*. eds. S. Abe e Y. Okamoto (Springer-Verlag, Heidelberg, 2001).
- [100] CURADO E.M.F. E TSALLIS C. *J. Phys. A: Math. Gen.* **24** (1991) L69.
- [101] BORGES E.P. *J. Phys. A: Math. Gen.* **31** (1998) 5281.
- [102] MARTÍNEZ S., NICOLÁS F., PENNINI F. E PLASTINO A. *Physica A* **286** (2000) 489.
- [103] ABE S., MARTINEZ S., PENNINI F. E PLASTINO A. *Phys. Lett. A* **281** (2001) 126.
- [104] ABE S. *Physica A* **300** (2001) 417.
- [105] MARTÍNEZ S., PENNINI F. E PLASTINO A. *Physica A* **295** (2001) 246.
- [106] SASAKI K. E HOTTA M. *Chaos, Solitons Fractals* **13** (2002) 513.

- [107] RAMA S.K. *Phys. Lett. A* **276** (2000) 103.
- [108] LENZI E.K., LENZI M.K., BELICH H. E LUCENA L.S. *Phys. Lett. A* **292** (2002) 315.
- [109] ABE S. *Physica A* **305** (2002) 62.
- [110] PORTESI M., PLASTINO A. E TSALLIS C. *Phys. Rev. E* **52** (1995) R3317.
- [111] LIMA A.R. E PENNA T.J.P. *Phys. Lett. A* **256** (1999) 221.
- [112] PLASTINO A. E PLASTINO A.R. *Braz. J. Phys.* **29** (1999) 50. Disponível em [www.sbf.if.usp.br](http://www.sbf.if.usp.br).
- [113] Para uma completa e atualizada lista de referências, veja o *website*:  
[tsallis.cat.cbpf.br/biblio.htm](http://tsallis.cat.cbpf.br/biblio.htm).
- [114] ANDRADE R.F.S. *Physica A* **175** (1991) 285.
- [115] ANDRADE R.F.S. *Physica A* **203** (1994) 486.
- [116] TIRNAKLI U., DEMIRHAN D. E BUYUKKILIC F. *Acta Phys. Pol. A* **91** (1997) 1035.
- [117] BUYUKKILIC F., TIRNAKLI U. E DEMIRHAN D. *Turk. J. Phys.* **21** (1997) 132.
- [118] BUYUKKILIC F., DEMIRHAN D. E TIRNAKLI U. *Physica A* **238** (1997) 285.
- [119] REGO H.H.A., LUCENA L.S., SILVA L.R. E TSALLIS C. *Physica A* **266** (1999) 42.
- [120] OZEREN S.F., TIRNAKLI U., BUYUKKILIC F. E DEMIRHAN D. *Eur. Phys. J. B* **2** (1998) 101.
- [121] KOPONEN I. *Phys. Rev. E* **55** (1997) 7759.
- [122] BORLAND L. E MENCHERO J.G. *Braz. J. Phys.* **29** (1999) 169. Disponível em [www.sbf.if.usp.br](http://www.sbf.if.usp.br).
- [123] OLIVEIRA I.S. *Eur. Phys. J. B* **14** (2000) 43.
- [124] NUNES L.H.C.M. E MELLO E.V.L. *Physica A* **296** (2001) 106.
- [125] BECK C. E COHEN E.G.D. (2002). [Cond-mat/0205097](http://arxiv.org/abs/cond-mat/0205097).
- [126] LENZI E.K. E MENDES R.S. *Phys. Lett. A* **250** (1998) 270.

- [127] LENZI E.K., MENDES R.S. E RAJAGOPAL A.K. *Phys. Rev. E* **59** (1999) 1398.
- [128] RAJAGOPAL A.K., MENDES R.S. E LENZI E.K. *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3907.
- [129] TOKURA Y., TOMIOKA Y., KUWAHARA H., ASAMITSU A., MORITOMO Y. E KASAI M. *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 5288.
- [130] COX D.E., RADAELLI P.G., MAREZIO M. E CHEONG S.W. *Phys. Rev. B* **57** (1998) 3305.
- [131] FRONTERA C., GARCÍA-MUÑOZ J.L., LLOBET A., RESPAUD M., BROTO J.M., LORD J.S. E PLANES A. *Phys. Rev. B* **62** (2000) 3381.
- [132] ROY M., MITCHELL J.F., RAMIREZ A.P. E SCHIFFER P. *Phys. Rev. B* **62** (2000) 13876.
- [133] HARDY V., WAHL A., MARTIN C. E SIMON C. *Phys. Rev. B* **63** (2001) 224403.
- [134] TOMIOKA Y., ASAMITSU A., KUWAHARA H., MORITOMO Y. E TOKURA Y. *Phys. Rev. B* **53** (1996) R1689.
- [135] MARTIN C., MAIGNAN A., HERVIEU M. E RAVEAU B. *Phys. Rev. B* **60** (1999) 12191.
- [136] RENARD J.P. E ANANE A. *Materials Science and Engineering B* **63** (1999) 22.
- [137] ROY M., MITCHELL J.F., RAMIREZ A.P. E SCHIFFER P. *Philosophical Magazine B* **81** (2001) 417.
- [138] SATOU A. E YAMANAKA M. *Phys. Rev. B* **63** (2001) 212403.
- [139] UZINOV D.I. *Introduction to the Theory of Critical Phenomena* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [140] BEAN C.P. E RODBELL D.S. *Phys. Rev.* **126** (1962) 104.
- [141] BANERJEE S.K. *Phys. Lett.* **12** (1964) 16.
- [142] MIRA J., RIVAS J., RIVADULLA F. E LÓPEZ-QUINTELA M.A. *Physica B* **320** (2002) 23.
- [143] MIRA J., RIVAS J., RIVADULLA F., VÁZQUEZ-VÁZQUEZ C. E LÓPEZ-QUINTELA M.A. *Phys. Rev. B* **60** (1999) 2998.



- [144] NOVÁK P., MARYSKO M., SAVOSTA M.M. E ULYANOV A.N. *Phys. Rev. B* **60** (1999) 6655.
- [145] TOMIOKA Y., ASAMITSU A. E TOKURA Y. *Phys. Rev. B* **63** (2000) 024421.
- [146] AMARAL V.S., ARAÚJO J.P., POGORELOV Y.G., SOUSA J.B., TAVARES P.B., VIEIRA J.M., ALGARABEL P.A. E IBARRA M.R. (2003). Aceito para publicação.
- [147] AMARAL V.S., ARAÚJO J.P., POGORELOV Y.G., DOS SANTOS J.M.B.L., TAVARES P.B., LOURENÇO A.A.C.S., SOUSA J.B. E VIEIRA J.M. *J. Magn. Magn. Mater.* **226** (2001) 837.
- [148] AMARAL V.S., ARAÚJO J.P., POGORELOV Y.G., TAVARES P.B., SOUSA J.B. E VIEIRA J.M. *J. Magn. Magn. Mater.* **242** (2002) 655.
- [149] BORGES R.P., OTT F., THOMAS R.M., SKUMRYEV V. E COEY J.M.D. *Phys. Rev. B* **60** (1999) 12847.
- [150] MAHENDIRAN R., HERVIEU M., MAIGNAN A., MARTIN C. E RAVEAU B. *Solid State Commun.* **114** (2000) 429.
- [151] DETERESA J.M., IBARRA M.R., ALGARABEL P., MORELLON L., GRACÍA-LANDA B., MARQUINA C., RITTER C., MAIGNAN A., MARTIN C., RAVEAU B., KURBAKOV A. E TROUNOV V. *Phys. Rev. B* **65** (2002) 100403.
- [152] ZHENG L., XU X., PI L. E ZHANG Y. *Phys. Rev. B* **62** (2000) 1193.
- [153] SAVOSTA M.M., NOVÁK P., MARYSKO M., JIRÁK Z., HEJTMÁNEK J., ENGLISH J., KOHOUT J., MARTIN C. E RAVEAU B. *Phys. Rev. B* **62** (2000) 9532.
- [154] JAIME M., LIN P., CHUN S.H., SALAMON M.B., DORSEY P. E RUBINSTEIN M. *Phys. Rev. B* **60** (1999) 1028.
- [155] ALONSO J.L., FERNANDEZ L.A., GUINEA F., LALIENA V. E MARTIN-MAYOR V. *Phys. Rev. B* **63** (2001) 054411.
- [156] MOHAN C., SEEGER M., KRONMÜLLER H., MURUGARAJ P. E MAIER J. *J. Magn. Magn. Mater.* **183** (1998) 348.

- [157] LOFLAND S.E., BHAGAT S.M., GHOSH K., GREENE R.L., KARABASHEV S.G., SHULYATEV D.A., ARSENOV A.A. E MUKOVSKII Y. *Phys. Rev. B* **56** (1997) 13705.
- [158] MIRA J., RIVAS J., VÁZQUEZ M., GARCÍA-BENEYTEZ J.M., ARCAS J., SÁNCHEZ R.D. E SENARÍS-RODRÍGUEZ M.A. *Phys. Rev. B* **59** (1999) 123.
- [159] NOBRE F.D. E TSALLIS C. *Philosophical Magazine B* **73** (1996) 745.
- [160] MARTÍNEZ S., PENNINI F. E PLASTINO A. *Physica A* **282** (2000) 193.
- [161] HÉBERT S., HARDY V., MAIGNAN A., MAHENDIRAN R., HERVIEU M., MARTIN C. E RAVEAU B. *J. Solid State Chem.* **165** (2002) 6.
- [162] DARRACQ S., KANG S.G., CHOY J.H. E DEMAZEAU G. *J. Solid State Chem.* **114** (1995) 88.
- [163] MITCHELL J.F., ARGYRIOU D.N., POTTER C.D., HINKS D.G., JORGENSEN J.D. E BADER S.D. *Phys. Rev. B* **54** (1996) 6172.
- [164] JU H.L., NAM Y.S., LEE J.E. E SHIN H.S. *J. Magn. Magn. Mater.* **219** (2000) 1.
- [165] RANJAN K.S. E MANOHARAN S.S. *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2382.
- [166] LEVY P., PARISI F., POLLA G., VEGA D., LEYVA G., LANZA H., FREITAS R.S. E GHIVELDER L. *Phys. Rev. B* **62** (2000) 6437.
- [167] MCGUIRE T.R., DUNCOMBE P.R., GONG G.Q., GUPTA A., LI X.W., PICKART S.J. E CROW M.L. *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 7076.
- [168] JIRÁK Z., KRUPICKA S., SIMSA Z., DLOUHÁ M. E VRATISLAV S. *J. Magn. Magn. Mater.* **53** (1985) 153.
- [169] DE GENNES P.G. *Phys. Rev.* **118** (1960) 141.
- [170] TOMIOKA Y., ASAMITSU A., MORITOMO Y. E TOKURA Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3626.
- [171] ASAMITSU A., TOMIOKA Y., KUWAHARA H. E TOKURA Y. *Nature* **388** (1997) 50.
- [172] STANKIEWICZ J., SESE J., GARCIA J., BLASCO J. E RILLO C. *Phys. Rev. B* **61** (2000) 11236.

- [173] MORIMOTO Y., KUWAHARA H., TOMIOKA Y. E TOKURA Y. *Phys. Rev. B* **55** (1997) 7549.
- [174] FIEBIG M., MIYANO K., TOMIOKA Y. E TOKURA Y. *Science* **280** (1998) 12.
- [175] MIYANO K., TANAKA T., TOMIOKA Y. E TOKURA Y. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4257.
- [176] KIRYUKHIN V., CASA D., HILL J.P., KEIMER B., VIGLIANTE A., TOMIOKA Y. E TOKURA Y. *Nature* **386** (1997) 813.
- [177] HUESO L.E., SANDE P., MIGUÉNS D.R., RIVAS J., RIVADULLA F. E LÓPEZ-QUINTELA M.A. *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 9943.
- [178] ALONSO J., HERRERO E., GONZALEZ-CALBET J.M., VALLET-REGI M., MARTINEZ J.L., ROJO J.M. E HERNANDO A. *Phys. Rev. B* **62** (2000) 11328.
- [179] JU H.L. E SOHN H. *J. Magn. Magn. Mater.* **167** (1997) 200.
- [180] TRUKHANOV S.V., TROYANCHUK I.O., KORSHUNOV F.P., SIRENKO V.A., SZYMCZAK H. E BAERNER K. *Low Temp. Phys.* **27** (2001) 283.
- [181] PECHARSKY V.K. E GSCHNEIDNER K.A. *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 565.
- [182] MORRISH A.H. *The Physical Principles of Magnetism* (Wiley, New York, 1965).
- [183] PECHARSKY V.K. E GSCHNEIDNER K.A. *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 4614.
- [184] FOLDEAKI M., CHAHINE R. E BOSE T.K. *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 3528.
- [185] SUN Y., TONG W., LIU N. E ZHANG Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **238** (2002) 25.
- [186] SUN Y., XU X. E ZHANG Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **219** (2000) 183.
- [187] WANG Z.M., NI G., XU Q.Y., SANG H. E DU Y.W. *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 5689.
- [188] GU G., CAI J., YANG W. E DU Y. *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 3798.
- [189] ZHANG X.X., TAJADA J., XIN Y., SUN G.F., WONG K.W. E BOHIGAS X. *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3596.

- [190] XU Y., MEMMERT U. E HARTMANN U. *J. Magn. Magn. Mater.* **242** (2002) 698.
- [191] CHEN P., DU Y.W. E NI G. *Europhys. Lett.* **52** (2000) 589.
- [192] MIRA J., RIVAS J., HUESO L.E., RIVADULLA F. E LÓPEZ-QUINTELA M.A. *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 8903.
- [193] MORELLI D.T., MANCE A.M., MANTESE J.V. E MICHELI A.L. *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 373.
- [194] GUO Z.B., DU Y.W., ZHU J.S., HUANG H., DING W.P. E FENG D. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1142.
- [195] HUANG H., GUO Z.B., WANG D.H. E DU Y.W. *J. Magn. Magn. Mater.* **173** (1997) 302.
- [196] BOHIGAS X., TEJADA J., DEL BARCO E., ZHANG X.X. E SALES M. *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 390.
- [197] BOHIGAS X., TEJADA J., MARÍNEZ-SARRIÓN M.L., TRIPP S. E BLACK R. *J. Magn. Magn. Mater.* **208** (2000) 85.
- [198] LEES M.R., BARRATT J., BALAKRISHNAN G., PAUL D.M. E RITTER C. *Phys. Rev. B* **58** (1998) 8694.
- [199] YOSHIZAWA H., KAWANO H., TOMIOKA Y. E TOKURA Y. *Phys. Rev. B* **52** (1995) 13145.
- [200] TANG T., GU K.M., CAO Q.Q., WANG D.H., ZHANG S.Y. E DU Y.W. *J. Magn. Magn. Mater.* **222** (2000) 110.
- [201] DAN'KOV S.Y., TISHIN A.M., PECHARSKY V.K. E GSCHNEIDNER K.A. *Phys. Rev. B* **57** (1998) 3478.
- [202] PECHARSKY V.K. E GSCHNEIDNER K.A. *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 3299.
- [203] GSCHNEIDNER K.A. E PECHARSKY V.K. *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 5365.
- [204] ZIESE M., SENA S., SHEARWOOD C., BLYTHE H.J., GIBBS M.R.J. E GEHRING G.A. *Phys. Rev. B* **57** (1998) 2963.

- [205] GUPTA A. E SUN J.Z. *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 24.
- [206] GUHA A., RAYCHAUDHURI A.K., RAJU A.R. E RAO C.N.R. *Phys. Rev. B* **62** (2000) 5320.
- [207] GUHA A., KHARE N., RAYCHAUDHURI A.K. E RAO C.N.R. *Phys. Rev. B* **62** (2000) R11941.
- [208] MERCONE S., WAHL A., SIMON C. E MARTIN C. *Phys. Rev. B* **65** (2002) 214428.
- [209] SÁNCHEZ R.D., NIEBIESKIKWIAT D., LAMAS D.G., CANEIRO A., HUESO L.E., RIVAS J., RIVADULLA F. E LÓPEZ-QUINTELA M.A. *Physica B* **320** (2002) 115.
- [210] AMARAL V.S., ARAÚJO J.P., LOURENÇO A.A.C.S., TAVARES P.B., POGORELOV Y.G., SOUSA J.B. E VIEIRA J.M. *J. Magn. Magn. Mater.* **226** (2001) 942.
- [211] SIMMONS J. *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1793.
- [212] SIMMONS J. *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 238. Neste artigo, a expressão obtida por Holm, na Ref. 13, possui um erro, que foi corrigido pelo próprio Simmons em publicações seguintes.
- [213] GIBSON G. E MESERVEY R. *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 1584.
- [214] ALLODI G., DERENZI R., SOLZI M., KAMENEV K., BALAKRISHNAN G. E PIEPER M.W. *Phys. Rev. B* **61** (2000) 5924.
- [215] KAPUSTA C., RIEDI P.C., SIKORA M. E IBARRA M.R. *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4216.
- [216] KUMAGAI K., IWAI A., TOMIOKA Y., KUWAHARA H., TOKURA Y. E YAKUBOVSKII A. *Phys. Rev. B* **59** (1999) 97.
- [217] DHO J., KIM I. E LEE S. *Phys. Rev. B* **60** (1999) 14545.
- [218] GUIMARÃES A.P. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids* (John Wiley, New York, 1998).
- [219] HAGDORN K., HOHLWEIN D., IHRINGER J., KNORR K., PRANDL W., RITTE H., SCHMID H. E ZEISKE T. *Eur. Phys. J. B* **11** (1999) 243.
- [220] RAPPOPORT T.G., MENEZES F.S., SAMPAIO L.C., ALBUQUERQUE M.P. E MELLO F. *Int. J. Mod. Phys. C* **9** (1998) 1.

[221] ASHCROFT N.W. E MERMIN N.D. *Solid State Physics* (Holt Rinehart and Winston, New York, 1976).

# Índice Remissivo

- A
- absorção de infra-vermelho, 14
  - acoplamento
    - constante de, 16, 17
    - elétron-fônon, 17
    - Hund, 7, 14, 16, 18
  - alcalino-terroso, 2
  - Alfa Aesar, 103
  - anisotropia, 93
  - antiferromagnético, 4, 14–17, 63–65, 70, 74, 77, 89–92, 94
    - canted, 64, 91
    - colinear, 64
    - isolante, 65, 73, 88
  - análise química, 67, 68, 102
  - Arrot Plot, 43, 48
    - generalizado, 43
  - atmosfera, 103, 104
  - auto-similaridade, 30
  - autovalores, 23, 26, 50
- B
- balanço de cargas, 93
    - bivalente, 2, 3, 59
- C
- calcinação, 103, 104
  - campo
    - elétrico, 65
    - hiperfino, 93
    - médio, 27, 32, 33, 45, 47, 57
    - molecular, *ver campo médio*
  - cargas
    - balanço de, 93
    - ordenamento de, 4, 10, 11, 15, 19, 21, 29, 62, 63, 65, 69, 70, 73, 74, 76, 77, 79, 85, 86, 88
    - portadores de, 64
  - CBPF, 69, 72, 99, 101
  - cluster, 12–14, 20, 29, 31, 32, 47, 55, 63–65, 89–92, 94–96, 99
  - coexistência de fases, 12, 14, 18, 29, 39, 41, 62–64, 88, 91, 94–96, 99
  - competição de fases, 12–14, 19, 20, 62, 63, 73, 88, 94, 95
  - concentração, 3, 10, 63, 67, 69, 70, 73–75, 79, 86,

91-94, 99  
 crítica, 89, 92, 94  
 de cargas ordenadas, 77  
 de clusters, 94  
 efetiva, 68, 69  
 flutuação de, 89  
 inhomogeneidade de, 94  
 local, 90  
 nominal, 69, 89, 90, 92, 94  
 condições  
   de contorno, 26, 27, 29, 100  
   iniciais, 26, 27, 29  
 condução eletrônica, 94  
 constante  
   de acoplamento, 16, 17  
   de Curie, 55  
   de Curie generalizada, 53, 55  
   de Plank, 26, 82  
   gravitacional, 26  
 coordenadas, 6  
 cristal, 3, 9, 10, 14, 15, 58  
 cristalização de Wigner, 10  
 Curie  
   -Weiss generalizada, lei de, 36  
   -Weiss, lei de, 42, 46, 69, 70  
   constante de, 55  
   generalizada, constante de, 53, 55  
   paramagnética, temperatura de, 69, 70  
   temperatura de, 48, 65  
 célula unitária, 3  
   magnética, 4  
 D  
 deformação, *ver* *distorção*  
 degenerados, 33  
   estados, 15  
   orbitais, 5, 6, 8  
 densidade  
   da amostras, 105  
   de corrente, 81-83, 86  
   operador, 23-26, 50, 51  
 desdobramento  
   de campo cristalino, 6, 7  
   Zeeman, 33  
 desvio padrão, 28  
 diagrama de fases, 1, 2, 20, 32, 39, 41, 42, 67  
 dicroísmo circular magnético, 12  
 difratograma, 67, 68  
 difratômetro, 102  
 difração de nêutrons, 4, 13, 14, 63, 64, 74  
 dispositivo  
   elétrico, 2, 62  
   magnético, 2, 62  
   térmico, 2, 62, 73, 79  
 dissipação, 27, 29



distorção, 3, 8–10, 17, 93  
      $Q_2$ , 8, 17  
      $Q_3$ , 8, 17  
 distribuição, 28  
     -F, 28  
     binomial, 89, 90  
     de concentração, 90  
     de dois níveis, 28  
     de temperatura, 28, 29  
     de valência, 57  
     estatística, 58  
     Gamma, 28, 29  
     gaussiana, 28, 90  
     log-normal, 28  
     parâmetros da, 28  
     uniforme, 28  
 distância  
     entre sítios, 3  
     entre átomos, 17, 68  
 dióxido de carbono, 103–105  
 dupla-troca, 4, 15, 16, 21, 30  
     versão quântica, 15  
 E  
      $e_g$ , 6–10, 14–18  
     eco de spin, 89, 90  
     efeito  
         Hall, 12  
         Jahn-Teller, 3, 8–10, 17, 93  
             cooperativo, 9  
             magnetocalórico, 63, 72–74, 77, 98, 99  
             túnel, 80  
         eletronegativo, 106  
         eletropositivo, 106  
         elétron, 7, 9, 10, 14–18, 26, 82, 87, 106  
             3d, 7, 9  
         de condução, 14, 15  
         itinerante, 7  
         livre, 15  
         localizado, 7, 17, 64  
         energia, 5–9, 14, 34, 37, 52, 106  
             barreira de, 34, 36  
             cinética, 15, 17, 18  
             de campo cristalino, 7  
             de troca, 33  
             espectro de, 30  
             interna, 24, 25  
             livre, 33, 37, 46  
             livre de Gibbs, 32, 33, 36, 39, 42, 43  
             níveis de, 9, 52, 106  
             potencial, 106  
             total, 8, 14  
         ensemble canônico, 24  
         entropia, 23, 33, 77  
             concavidade da, 24

- de Gibbs-Von Neumann, 23
- de Tsallis, 22–24, 98
- devido à ordem de cargas, 77
- devido à ordem de cargas, variação de, 76, 77, 79
- devido à ordem de spins, variação de, 76, 77, 79
- magnética, 73
- magnética, variação de, 72, 73, 75–79, 98, 99
- negativa, 77
- positiva, 77, 78
- maximização da, 24
- espaço de Hilbert, 23
- espectro
  - de Cantor, 30
  - de energia, 30
  - de RMN, 89, 90, 92, 93
- espectrômetro, 99, 101
- estado
  - de equilíbrio, 34
  - fundamental, 63, 88, 99
  - inhomogêneo, 29, 65, 96
  - isolante, 65
  - metaestável, 65
  - metálico, 12, 19, 78, 94
  - sólido (confecção de manganitas), 103
- estatística
  - de Maxwell-Boltzmann, 26–30, 45, 52, 58, 96, 97
  - de Tsallis, *ver estatística generalizada*
  - distribuição, 58
  - generalizada, 22–25, 27, 29–31, 47, 49, 52, 55, 58, 61, 96–99
- estrutura
  - cristalina, 63, 64, 67
  - eletrônica, 30
  - infra-, 51, 101
  - periódica, 10
- expoente crítico, 35, 43–45, 48
- F
- fator
  - de amplificação, 89–91
  - de Boltzmann efetivo, 28, 29
  - de Boltzmann tradicional, 28, 29
  - de tolerância, 3
  - de Tsallis, 28
- ferromagnético, 3, 4, 13–15, 18, 19, 21, 27, 33, 37, 39–42, 47, 58, 60, 64, 65, 69, 75, 76, 89–92, 94
- isolante, 65, 73, 88
- metálico, 13, 65
- filmes finos, 4, 5, 12
- forno, 102–104

- fotografia, 67
- fractal, 12, 13, 20, 26, 27, 29, 30, 55, 63, 95, 96,  
99, 100
- freqüência  
de oscilação, 17  
de ressonância, 89  
rádio-, 89
- fronteira  
de fase, 64  
de grãos, 80, 86
- função  
de Brillouin generalizada, 50, 51, 55, 57  
de Langevin, 32  
de Langevin generalizada, 33  
de onda eletrônica, 5, 15  
de partição generalizada, 25  
erro, 90  
inversa, 24  
trabalho, 82, 85, 87, 106
- fônon, 17, 18
- G**
- generalizada(o)  
Arrot Plot, 43  
co-tangente hiperbólica, 32  
coeficiente de Landau, 42  
constante de Curie, 53, 55  
efeito magnetocalórico, 98  
estatística, 22-25, 27, 29-31, 47, 49, 52, 55,  
58, 61, 96-99  
exponencial, 24, 29  
formulação integral da, 29  
função de Brillouin, 50, 51, 55, 57  
função de Langevin, 33  
função de partição, 25  
funções circulares e hiperbólicas, 24  
lei de Curie-Weiss, 36  
logaritmo, 24  
magnetização, 26, 32, 33, 38, 50, 55, 57  
média térmica, 50, 54  
susceptibilidade magnética, 35, 36, 39, 43-  
45, 97  
susceptibilidade paramagnética, 33, 52, 54,  
55  
transporte elétrico, 98  
valor médio, 25
- grau de liberdade, 8, 18, 19, 21
- grupo espacial, 67
- grãos, 67  
fronteira de, 80, 86  
tamanho de, 67
- H**
- Hamiltoniana, 18, 19, 21, 32, 50, 98, 100  
de dois orbitais, 19  
de dupla-troca, 30

- de Heisenberg, 17
- de Hund, 16
- de primeiros princípios, 16–19
- de um orbital, 18
- elétron-elétron, 17
- elétron-fônon, 17
- tight-binding, 27
- valor médio da, 24
- heteroestruturas, 80
- histerese, 34, 46, 48, 49, 65
- homogêneo, 27, 32, 50
- Hund
  - acoplamento, 7, 14, 16, 18
  - Hamiltoniana de, 16
  - regra de, 7
- I
- infra-
  - estrutura, 51, 101
  - vermelho, absorção de, 14
- inhomogêneo, 1, 2, 12, 14, 20, 21, 27–29, 47, 62–65, 88, 91, 94–96, 99
- integral
  - da distribuição gaussiana, 90
  - da exponencial generalizada, formulação, 29
  - de transferência, 15
  - do espectro, 90
  - intensidade, 90–93
  - interação, 16, 17, 19, 57, 58
    - Coulombiana, 18
      - de longo alcance, 10, 17, 20, 29
      - de curto alcance, 27
      - de Heisenberg, 16
      - de longo alcance, 27, 29, 48, 96, 100
      - de troca indireta, 4
      - dipolar
        - de longo alcance, 100
      - elétron-elétron, 17, 18
      - elétron-fônon, 17, 18
      - quadrupolar elétrica, 93
    - interface, 63, 81, 82, 85–87
    - intrínseco, 2, 14, 20, 29, 30, 72, 80, 94, 98
    - ion, 3, 6–10, 14–17, 19, 55, 57, 58, 77, 89, 90
      - bivalente, 2, 3, 59
      - ligado, 8
      - livre, 6, 7
      - trivalente, 3
    - IPCMS-CNRS, 88, 99, 101
    - irreversível, 13, 39, 41, 42, 46, 65, 70, 78, 99
    - isolante, 12, 18, 19, 64, 65, 80, 92, 94
      - metal, transição, 62, 65, 78, 94, 99
      - antiferromagnético, 65, 73, 88
      - ferromagnético, 65, 73, 88
      - paramagnético, 13
      - spin-canted, 65

- isoterma
- $h/m$  vs.  $m^2$ , 43
  - crítica, 44
  - $J(V)$ , 81, 84, 87
  - $M(H)$ , 73, 74, 77, 78
- J
- Jahn-Teller, efeito, 3, 8–10, 17, 93
- cooperativo, 9
- junções, 80
- L
- Landau
- coeficientes de, 42
  - diamagnetismo de, 27
  - generalizados, coeficientes de, 42
  - teoria de, 42, 43, 46, 47
- levantar a degenerescência, 6–9
- luz
- no vácuo, velocidade da, 26
  - visível, 65
- M
- magnetização, 26, 32–39, 41, 42, 44, 46, 49–52, 55, 57, 59, 73, 74, 77
- de saturação, 51, 52
- magnetoresistência colossal, 1, 2, 4, 5, 12, 16, 20, 62, 65, 95, 98
- matrizes de Pauli, 17
- Maxwell
- Boltzmann, estatística de, 26–30, 45, 52, 58, 96, 97
  - relação de, 73
- memória
- de curto alcance, 27
  - de longo alcance, 27, 29
- metaestável, 65
- metal, 64, 80–82, 85–87, 106
- de transição, 5
  - transição isolante-, 62, 65, 78, 94, 99
- metálico, 12, 13, 18, 19, 27, 65, 78, 93, 94
- ferromagnético, 13, 65
- micrométrico, 67
- microscópio
- de tunelamento, 12
  - de varredura, 67, 101
- moagem, 103, 104
- mobilidade eletrônica, 9, 15, 77, 93, 94
- modelo, 1, 14–16, 18–22, 28–33, 37, 42, 45–49, 52, 53, 55–59, 62, 84, 86, 87, 89–91, 94, 97–99, 106
- dois orbitais, 18, 19
  - dupla-troca, 4, 15, 16, 21, 30
  - versão quântica, 15
- fenomenológico, 20
- primeiros princípios, 17, 21, 97

Sommerfeld, 106

transporte elétrico, 98

tunelamento, 80

um orbital, 18, 19

momento

- magnético, 26, 47, 58, 74, 75, 79, 91
- paramagnético efetivo, 55, 69, 70

movimento 'Browniano', 28

multiplicidade, 54

N

nanométrico, 67

Néel

- temperatura de, 70, 76, 77

nível de Fermi, 106

O

observável, 25

octaedro, 3, 5-9, 17

operador, 23

- de spin, 50, 54
- densidade, 23-26, 50, 51
- momento magnético, 26

orbitais, 5-10, 14, 18, 19

- degenerados, 5, 6, 8
- lóbulos dos, 8, 9
- ordenamento de, 4, 10, 18, 21, 29, 62

ordenamento

de cargas, 4, 10, 11, 15, 19, 21, 29, 62, 63,  
65, 69, 70, 73, 74, 76, 77, 79, 85, 86, 88

de orbitais, 4, 10, 18, 21, 29, 62

## P

paramagnético(a), 13, 33, 36, 37, 39, 41, 42, 47,  
55, 65, 69, 70, 74, 76

- efetivo, momento, 55, 69, 70
- generalizada, susceptibilidade, 33, 52, 54, 55
- isolante, 13
- susceptibilidade, 33
- temperatura de Curie, 69, 70

paredes de domínio, 100

parâmetro, 27, 51, 52, 69, 84, 97, 98

- da barreira de potencial, 83, 87
- da distribuição, 28, 29
- de ajuste, 47, 48, 58, 84, 86
- de Lagrange, 25
- de rede, 68
- de troca, 33, 47, 57, 58, 98
- entrópico, 22, 23, 27-29, 36, 39, 47, 51, 52,  
97, 98
- intrínseco, 98
- livre, 20, 90
- macroscópico, 82
- microscópico, 82

percolação, 12, 13, 20, 27, 65, 94

perovskita, 2, 3, 5, 104

perturbação externa, 20  
 porosidade, 67  
 portadores de carga, 64  
 posições  
     atômicas, 68  
     de equilíbrio, 17  
 potencial  
     barreira de, 63, 80, 82, 86, 87, 106  
         altura média da, 82–85, 87  
         largura da, 82–85, 87  
     de contato, 106  
     diferença de, 106  
     energia, 106  
     poço de, 106  
 prensa, 102–104  
 pressão, 20, 104  
     alta-, 65  
     ambiente, 103, 104  
 primeiros  
     princípios, Hamiltoniana de, 16, 18, 19  
     princípios, modelo de, 17, 21, 97  
     vizinhos, 17  
 probabilidade, 23, 51, 89  
     de ocupação, 52  
 programa  
     Maple 5.1, 101  
     Mathematica 4.1, 101  
     Matlab 5.3, 101  
     Rietica 1.71, 68  
 protótipos, 2  
 Q  
 quench, 104  
 R  
 raio  
     -X, 12, 65, 67, 102  
     iônico, 3, 59  
 reagentes, 103  
 reação química, 104  
 refletividade ótica, 14  
 regra de Hund, 7  
 relaxação de spin com muons, 63  
 repulsão Coulombiana, 6, 9, 18  
 resistividade, 20  
 resistência, 65, 80, 82, 83  
     não-ôhmica, 81–84, 86  
     ôhmica, 81, 84, 85  
 ressonância  
     frequência de, 89, 92–94  
     magnética nuclear, 14, 46, 63–65, 88–92, 94,  
         99, 101  
 reversível, 41, 42  
 Rietveld, 68  
 rádio-frequência, 89

## S

Sigma-Aldrich, 103

### simetria

cúbica, 3

local, 3

ortorrômbica, 3, 63, 67

pseudo-tetragonal comprimida, 63

romboédrica, 3

tetragonal, 3

### simulação

computacional, 100

Monte Carlo, 19, 100

sinterização, 67, 104

spin-canted, 65, 74, 75, 99

isolante, 65

SQUID, 47, 69, 73, 101, 102

### sub

-extensivo, 23

-rede, 57, 58

### super

-extensivo, 23

condutor, 27

cooling, 34

heating, 34

susceptibilidade, 36, 49, 53, 98

-DC, 69, 70

field-cooled, 69

zero-field-cooled, 69

magnética generalizada, 35, 36, 39, 43–45,

97

paramagnética, 33

paramagnética generalizada, 33, 52, 54, 55

## T

$t_{2g}$ , 6–9, 14–17

taxa de resfriamento, 104

teor de oxigênio, 67, 104

### teoria

de grupos, 8

de Landau, 42, 43, 46, 47

termodinâmica, 24

terra-rara, 3

transição, 33, 39, 42, 46, 63, 64

contínua, 37, 41, 42

de primeira ordem, 13, 33, 34, 36, 39, 42,

43, 45, 46, 65

de segunda ordem, 33, 39, 43, 45

descontínua, 37, 39, 41, 42, 65

ferro-antiferro, 91

induzida por campo magnético, 37, 41, 65,

70, 78

inhomogênea, 63

irreversível, 13, 41, 42, 65, 70, 78

isolante-metal, 62, 65, 78, 94, 99

linha de, 41



metal de, 5  
para-antiferro, 70  
para-ferro, 13, 39, 41, 47, 69  
percolativa, 20  
reversível, 41, 42  
transporte elétrico, 81, 98, 101  
tratamento térmico, 86, 87, 104, 105  
trivalente, 2, 3, 10

#### Tsallis

cut-off, 26, 32, 51, 52  
entropia de, 23, 24, 98  
estatística de, *ver estatística generalizada*  
fator de, 28

#### tunelamento, 87

da corrente elétrica, 63, 82  
microscópio de, 12, 94, 99  
modelo de, 80

## U

#### Universidade

de Aveiro, 31, 101  
Departamento de Cerâmica e Vidro, 67,  
99, 101, 103  
Departamento de Física, 72, 79, 101  
Laboratório Central de Análises, 67, 102  
de Santiago de Compostela, 98  
de Trás-os-Montes e Alto Douro, 68, 102,

103

do Porto, 69, 102  
Federal do Espírito Santo, 58

## V

valor médio, 90  
da Hamiltoniana, 24  
generalizado, 25  
variância, 90  
vínculo, 24, 25

## W

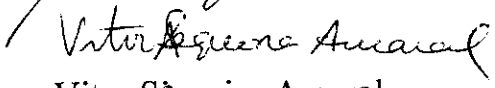
WKB, aproximação de, 82

# **“NÃO-EXTENSIVIDADE MAGNÉTICA EM MANGANITAS”**

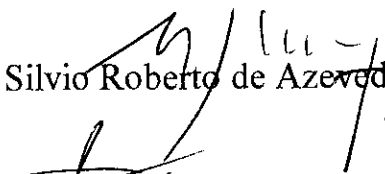
***Mário de Souza Reis Junior***


Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Ministério da Ciência e Tecnologia, fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:

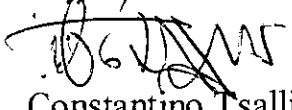
  
Ivan dos Santos Oliveira Junior – Presidente


  
Vitor Saqueira Amaral

  
Carlos Rettori

  
Silvio Roberto de Azevedo Salinas

  
Armande Yoshihaki Takeuchi

  
Constantino Tsallis

  
Alberto Passos Guimarães Filho – Suplente

Rio de Janeiro, 09 de setembro de 2003