



CBPF

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 - Urca - Rio de Janeiro - RJ - Brasil - CEP: 22290-180

Tese de Doutorado

Estudo do sistema manganita bi-camada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($x = 0,34;$
 $0,38$ e $y = 0,0; 0,04; 0,08; 0,15$) sob pressão e em baixas temperaturas

Kumaresavanji Malaivelusamy

Orientadora: Magda Bittencourt Fontes

Rio de Janeiro, Agosto de 2010

Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o suporte de algumas pessoas.

Primeiramente, gostaria de expressar a minha profunda gratidão à Prof^a. Magda B. Fontes, minha orientadora de pesquisa, por sua orientação, sua paciência, seu apoio, seu entusiasmo, pelo estímulo e pelas discussões durante os trabalhos de investigação. Além disso, agradeço sua paciência pelas correções finais de Português da minha tese.

Sou grato à Prof^a. Elisa B. Saitovitch, chefe do grupo de pesquisa, pelo seu incentivo, sua ajuda e sua generosidade. Agradeço profundamente seu apoio moral e humano.

Sou especialmente grato aos meus colegas, Mariella, Eduardo e Scheilla, pelo apoio, pela ajuda e pelas úteis discussões científicas durante todos o meu trabalho experimental. Gostaria de agradecer também ao Xing por sua ajuda nas medidas de magnetização.

No decorrer deste trabalho de investigação, várias pessoas fizeram contribuições. Durante a preparação de amostras, Mariana, Ada, Prof^a. Izabel, Prof. Henrique e Paulo que me ajudaram na utilização do laboratório de preparação de amostras e de fornos de alta temperatura.

Eu agradeço também aos técnicos do laboratório de Criogenia Henrique, Anderson, Ivanildo e Carlos pela produção dos líquidos criogênicos e manutenção dos criostatos e ao Sr. Valmir pelos trabalhos de oficina mecânica, principalmente na preparação e manutenção das células de pressão.

Agradeço ao Prof. Hans Micklitz e Prof. Mucio pelo seus úteis discussões científicas e sugestões.

Gostaria também de agradecer à Carla B. Savio que me ensinou Português e ajudou na correção do Português da minha tese. Também agradeço ao www.google.com que eu usei para a correção inicial dos meus textos em Português.

Desejo manifestar o meu apreço a todos os meus ex-colegas e atuais do CBPF, os quais me deram forças ao longo do trabalho de tese. Gostaria também de agradecer a todos os participantes do grupo Experimental e CFC, CBPF por seu apoio.

Eu gostaria ainda de agradecer aos meus colaboradores externos Prof. Mario S. Reis, UFF, Rio de Janeiro, Prof. F.L.A. Machado, UFPE, Recife e Prof. P.G. Pagliuso, UNICAMP, Campinas pela ajuda na realização das medidas e pelas discussões eficientes.

Além disso, agradeço o apoio financeiro concedido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasil, e pelo Third World Academy of Sciences (TWAS), Itália, em várias fases da minha pesquisa.

Resumo

Diversas investigações sobre os óxidos de manganês perovskita, especialmente em compostos bi-camada de $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, tem sido realizadas devido às suas características únicas de transporte de cargas e propriedades magnéticas. A manganita bi-camada tem um diagrama de fases bastante rico, que inclui uma fase ferromagnética com uma gama de densidades eletrônicas robustas. Esses comportamentos surgem através da forte competição entre carga, spin e interações de ordenamento orbital. Para descrever essas propriedades, estudamos os efeitos da pressão hidrostática e a substituição de Ru no transporte elétrico e sobre as propriedades magnéticas de $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($x = 0,34; 0,38$ e $y = 0,0; 0,04; 0,08; 0,15$) até 25 kbar e em temperaturas de 4,2 K a 300 K. A investigação desses compostos sob pressão hidrostática permite o estudo do efeito da pressão externa, enquanto que a substituição de Ru permite compreender o efeito da pressão interna.

Em pressão ambiente, o composto $\text{La}_{1.32}\text{Sr}_{1.68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0,34$) apresenta uma transição ferromagnética para paramagnética (T_C), acompanhada por uma transição metal-isolante (T_{MI}^1) em 118 K. O aumento da pressão provoca uma segunda transição metal-isolante (T_{MI}^2) em uma pressão crítica ($6 \leq P_C \leq 7$ kbar). Com uma pressão ainda mais elevada, as transições de T_{MI}^1 e T_{MI}^2 mudam para altas temperaturas de forma contínua. Uma alta magneto-resistência negativa de cerca de 300 % foi observada em T_C sobre o campo magnético de 5 T que é reduzida pela pressão. A substituição de Ru diminui T_C e T_{MI} significativamente. A magnetização em função do campo magnético aplicado apresenta um campo coercitivo e dá uma evidência para uma fase magnética mista no composto altamente dopado. A razão da magneto-resistência diminui gradualmente com o aumento da substituição de Ru. Entretanto, a transição de T_C em 130 K foi observada para o composto $\text{La}_{1.24}\text{Sr}_{1.76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0,38$). O aumento da pressão hidrostática muda T_C para valores maiores de temperatura e reforça a razão da magneto-resistência. Mostramos que a pressão hidrostática aumenta o ferromagnetismo e a metalicidade no composto de $x = 0,38$. A substituição de Ru no sistema de

$\text{La}_{1.24}\text{Sr}_{1.76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ também aumenta T_C e reforça a magneto-resistência. Como resultado, o aumento da substituição de Ru também introduz um campo coercitivo, o qual era nulo para o composto principal. A partir de nossos resultados experimentais, construímos diagramas de fase de pressão para os sistemas de $\text{La}_{1.32}\text{Sr}_{1.68}\text{Mn}_2\text{O}$ e $\text{La}_{1.24}\text{Sr}_{1.76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Abstract

There have been many investigations on perovskite manganese oxides, especially in $\text{La}_{2-2x}\text{A}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered compound with ‘A’ a divalent element such as Sr, Ca, Ba and Pb due to their unique features of charge transport and magnetic properties. Layered manganites have a rich phase diagram that includes a well known ferromagnetic (FM) phase that spans a robust range of electronic densities. These behaviors arise out of strongly competing charge, spin and orbital ordering interactions. To describe these properties, we have studied the effects of hydrostatic pressure and Ru substitution on the electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($x = 0.34, 0.38$ and $y = 0.0, 0.04, 0.08, 0.15$) layered manganite up to 25 kbar and the temperatures of 4.2 K to 300 K. The investigation of these compounds under hydrostatic pressure provides to study the effect of external pressure and the Ru substitution is considered to study the effect of internal pressure.

At ambient pressure, the compound $\text{La}_{1.32}\text{Sr}_{1.68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.34$) exhibits a ferromagnetic transition (T_C) accompanied by a metal-insulator transition (T_{MI}^1) at 118 K. Increasing pressure induces a second metal-insulator (T_{MI}^2) transition at 90 K in a critical pressure ($6 \leq P_C \leq 7$ kbar). With further increasing the pressure, both the T_{MI}^1 and T_{MI}^2 shift to higher temperatures continuously. A large negative magnetoresistance of about 300 % was observed at T_C upon magnetic field of 5 T and the pressure reduces magnetoresistance ratio significantly. Meanwhile, the Ru substitution decreases the T_C and T_{MI} temperatures significantly. The field dependence of magnetization measurements exhibit an enhancement of coercive field with increasing Ru concentration and result a mixed magnetic phase for the high doped compound. The magnetoresistance ratio decreases gradually with increasing Ru substitution. However, the parent compound $\text{La}_{1.24}\text{Sr}_{1.76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.38$) exhibits a ferromagnetic transition accompanied by a metal-insulator transition at 130 K. The applied hydrostatic pressure increases the T_C and T_{MI} to higher values of temperatures and also enhances the magnetoresistance ratio. We find that the hydrostatic pressure enhances ferromagnetism and metallicity in $x = 0.38$

compound. The substitution of Ru in the $\text{La}_{1.24}\text{Sr}_{1.76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ system also increases the T_C and T_{MI} to higher values of temperatures and increases the magnetoresistance ratio. We find that the Ru also enhances the ferromagnetism and metallicity in $x = 0.38$ compound with increasing Ru substitution. From our experimental results, we have constructed the pressure phase diagrams for the $\text{La}_{1.32}\text{Sr}_{1.68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{1.24}\text{Sr}_{1.76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ systems.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Publicações	xvii
Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Magneto-resistência e magneto-resistência colossal (CMR)	2
1.2. Manganitas CMR e sua estrutura	5
1.2.1. Estrutura das manganitas	6
1.2.2. O Campo Cristalino	8
1.2.3. Distorção Jahn-Teller	11
1.3. Manganitas bi-camadas	14
1.3.1. Magneto-resistência túnel	17
1.4. Explicação teórica das manganitas CMR	18
1.4.1. Interação de dupla-troca	18
1.4.2. Polarons de Jahn-Teller	22
1.5. Separação das fases eletrônicas	24
1.6. Efeito da pressão em manganitas	26
1.6.1. Efeito da pressão interna – dopagem química	26
1.6.2. Efeito da pressão externa – pressão hidrostática	30
1.7. Apresentação dos compostos estudados nesta tese	33
1.8. A motivação deste trabalho de pesquisa	37
Capítulo 2. Síntese e Caracterização de Materiais	40
2.1. Preparação das amostras	40
2.1.1. Método de reação do estado sólido	40

2.1.2. Preparação dos compostos $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$	42
2.2. Análise de raios-X	45
2.2.1. Padrões de difração de raios-X	47
2.2.2. Determinação de parâmetros de rede	50
Capítulo 3. Métodos e procedimentos experimentais	51
3.1. Magnetização	51
3.1.1. Célula de pressão para medida de magnetização	53
3.2. Transporte Elétrico	55
3.2.1. Método de medida da resistividade elétrica	55
3.2.2. Método de medida da magneto-resistência	57
3.2.3. Criostato He^4	58
3.2.4. Célula de pressão para medida de resistividade e Magneto-resistência	59
3.2.5. Sistema de aquisição dos dados	63
Capítulo 4. Resultados e discussão sobre o sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$	65
4.1. Resultados obtidos sob pressão hidrostática	67
4.1.1. Medidas de Magnetização	68
4.1.2. Medidas de Resistência elétrica	69
4.1.3. Medidas de Magneto-resistência	71
4.2. Discussão sobre o efeito da pressão hidrostática	72
4.3. Resultados obtidos por dopagem	75
4.3.1. Medidas de Magnetização	76
4.3.2. Medidas de Resistência elétrica	79
4.3.3. Medidas de Magneto-resistência	81
4.4. Discussão sobre o efeito de dopagem	82
4.5. Diagrama de fase de pressão do sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$	87
4.6. Conclusão	88

Capítulo 5. Resultados e discussão sobre o sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$	90
5.1. Resultados obtidos sob pressão hidrostática	92
5.1.1. Medidas de Magnetização	92
5.1.2. Medidas de Resistência elétrica	93
5.1.3. Medidas de Magneto-resistência	95
5.2. Discussão sobre o efeito da pressão hidrostática	97
5.3. Resultados obtidos por dopagem	100
5.3.1. Medidas de Magnetização	100
5.3.2. Medidas de Resistência elétrica	104
5.3.3. Medidas de Magneto-resistência	105
5.4. Discussão sobre o efeito de dopagem	107
5.5. Diagrama de fase de pressão do sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$	110
5.6. Conclusão	111
Capítulo 6. Sumário e Conclusão	113
Referências	117

Lista de Figuras

Figura 1.1. Estrutura perovskita cúbica das manganitas. O octaedro MnO_6 existente nesta estrutura perovskita é mostrado no painel da direita.	7
Figura 1.2. Estrutura dos cinco orbitais d .	9
Figura 1.3. Desdobramento dos cinco orbitais d em t_{2g} e e_g devido ao campo cristalino.	10
Figura 1.4. Configuração eletrônica de Mn^{3+} e Mn^{4+} em sistemas manganitas.	11
Figura 1.5. Desdobramento do estado e_g devido ao preenchimento com um único elétron.	12
Figura 1.6. Duas possibilidades de ocupação por um elétron do estado e_g e as possíveis distorções do octaedro de MnO_6 que podem ocorrer.	12
Figura 1.7. Estrutura cristalina de sistema manganita bi-camada $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$.	14
Figure 1.8. Dependência da resistividade com a temperatura para a série $(La,Sr)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ com $n = 1,2$ and ∞ , relatado pelo Y. Tokura <i>et al.</i>	16
Figura 1.9. Esquema da interação de dupla troca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} via átomo de oxigênio.	20
Figura 1.10. Representação da amplitude do salto de elétrons com a dependência do alinhamento dos spins t_{2g} .	21
Figura 1.11. Formação de polaron de Jahn-Teller devido à distorção de octaedros MnO_6 .	23

Figura 1.12. Modelo de separação das fases eletrônicas para as manganitas. O modelo representa (a) ilhas metálicas FM em um isolante AFM (b) regiões metálicas com ilhas de isolante (c) listras carregadas e (d) separação de fase na escala mesoscópica.	25
Figure 1.13. Diagrama de fase para o sistema da manganita bi-camada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$.	28
Figura 1.14. Variação dos parâmetros de rede e o comprimento de ligação entre Mn e oxigênio com o nível de dopagem de Sr, relatados pelo C.D. Ling <i>et al.</i> [42].	29
Figura 1.15. Resultados obtidos sob pressão para o composto $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, relatados pelo T. Kimura <i>et al.</i> [50].	31
Figura 1.16. Mudanças no comprimento de ligação Mn-O com a pressão para o composto $\text{La}_1\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, relatado pelo Ravhi Kumar <i>et al.</i> [48].	32
Figura 1.17. Dependência da resistividade com a temperatura medida para o composto $x = 0.38$, relatado pelo Z. Sun <i>et al.</i> [53].	35
Figura 1.18. Diferente orientações dos spins no estado fundamental na série $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ com a nível de dopagem de Sr, relatado pelo T. Kimura <i>et al.</i> [24].	35
Figura 2.1. Fluxograma com o método de preparação de amostras seguido nesta tese.	44
Figura 2.2. Padrões de difração de raios-X do série $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$.	48
Figura 2.3. Difratoograma refinado com Rietveld para o composto $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$.	48

Figura 2.4. Padrões de difração de raios-X do série $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$.	49
Figura 2.5. Difratoograma refinado com Rietveld para o composto $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.	49
Figura 3.1. Esquema do magnetômetro SQUID.	52
Figura 3.2. Diagrama mecânico e fotografia de célula de pressão hidrostática utilizada para executar as medidas de magnetização.	53
Figura 3.3. Temperaturas de transição de Pb observadas durante a medida dos sistemas (a) $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ e (b) $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.	54
Figura 3.4. Método de quatro pontos utilizado para medir a resistividade elétrica.	56
Figura 3.5. Diagrama esquemático do criostato Oxford.(da PUC)	58
Figura 3.6. Diagrama mecânico da célula de pressão hidrostática utilizado para medir a resistividade e a magneto-resistência.	60
Figura 3.7. Fotografias do chumbo e bobina de manganina que foram usadas como monômetros de pressão.	60
Figura 3.8. Transições de Pb observadas durante as medidas de resistividade do sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$.	62
Figura 3.9. Transições de Pb observadas durante as medidas de resistividade do sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.	62
Figura 3.10. Diagrama do bloco de sistema de aquisição de dados.	63
Figura 4.1. Curvas de dependência da magnetização com campo em 5 K e 300 K.	66
Figura 4.2. Dependência de magnetização (escala da direita) e resistividade (escala da esquerda) em função da temperatura.	67

Figura 4.3. Dependência de magnetização com a temperatura para diferentes pressões hidrostática.	68
Figura 4.4. Dependência de resistividade com a temperatura para diferentes pressões hidrostática.	70
Figura 4.5. Dependência de energia de ativação E_a com a pressão. A inserção mostra o modelo polaron hopping ajustado em regime de alta temperatura.	70
Figura 4.6. Dependência de resistividade com o campo em diferentes pressões.	71
Figura 4.7. Dependência de resistividade com a temperatura sob pressão para diferentes valores de campo magnético.	72
Figura 4.8. Representação dos efeitos da pressão hidrostática no sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ para 12 kbar.	74
Figura 4.9. As curvas de histerese medida em 5 K para todos os compostos. Para melhor visualização, apresentamos a curva de $M(H)$ para o composto Ru 0,15 na inserção.	76
Figura 4.10. Curvas ampliadas de histerese medidas em 5 K, a fim de visualizar a mudança de coercitividade.	77
Figura 4.11. Momentos magnéticos e campo coercitivo em função da concentração de Ru em 5 K.	77
Figura 4.12. As curvas de histerese medidas em 300 K para todos os compostos.	78
Figura 4.13. Momentos magnéticos em função da temperatura para a série $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$.	78

Figura 4.14. Resistividade elétrica em função da temperatura sem campo aplicado.	80
Figura 4.15. Energia de ativação calculada em função da substituição de Ru.	80
Figura 4.16. Dependência da resistividade com o campo magnético em 4,2 K.	81
Figura 4.17. Resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes campos magnéticos para todas as amostras.	82
Figura 4.18. Esquema de acoplamento atiferromagnético dos íons Ru (<i>spin down</i>) e Mn.	85
Figura 4.19. Diagrama de fase de pressão e temperatura para o sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$.	87
Figura 5.1. Curvas de magnetização em 5 K e em 300 K do composto $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.	90
Figura 5.2. Dependência de magnetização em função da temperatura (escala da esquerda) resistividade com campo zero (escala da direita).	91
Figura 5.3. A magnetização em função de temperatura sob pressão hidrostática.	93
Figura 5.4. Resistividade elétrica em função de temperatura sob pressão hidrostática.	94
Figura 5.5. Dependência da energia de ativação E_a com a pressão hidrostática.	94
Figura 5.6 Magneto-resistência para diferentes valores de pressão aplicada.	95
Figura 5.7. Resistividade elétrica sob pressão hidrostática e campo magnético aplicado.	96
Figura 5.8. Diagrama esquemático da pressão induzindo sobreposição entre os orbitais de Mn e Oxigênio.	98

Figura 5.9. Curvas de histerese medida em 5 K para todas as amostras dopados com Ru.	100
Figura 5.10. Curvas de histerese expandidas, a fim de visualizar a mudança de coercitividade.	101
Figure 5.11. Valores dos momentos magnéticos e do campo coercitivo com a substituição de Ru.	102
Figura 5.12. Curvas de histerese medidas em 300 K para todos os compostos dopados com Ru.	103
Figura 5.13. Magnetização para todas as amostras dopadas com Ru.	103
Figura 5.14. Dependência da resistividade elétrica em função da temperatura em campo zero para todas as amostras dopadas com Ru.	104
Figura 5.15. Valores de energia de ativação calculados em relação à substituição de Ru.	105
Figura 5.16. Razão da magneto-resistência medida em 4,2 K para todas as amostras dopadas com Ru.	106
Figura 5.17. Resistividade em função da temperatura para diferentes valores do campo magnético aplicado.	107
Figura 5.18. Configuração eletrônica dos íons de valência mista de Mn e Ru (<i>high spin</i>).	109
Figura 5.19. Diagrama de fase de pressão e temperatura para o sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.	111

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Tipos de MR e a percentagem de alteração nos valores de Resistência com campo aplicado	3
Tabela 2.1. Matérias-primas utilizadas na preparação das amostras.	43
Tabela 2.2. Parâmetros de rede calculados a partir dos padrões de difração de raios-X.	50

Lista de Publicações

1. M. Kumaresavanji, M.S. Reis, Y.T. Xing and M.B. Fontes
“Effects of pressure on charge transport and magnetic properties of $\text{La}_{1.32}\text{Sr}_{1.68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ layered manganite”
- Journal of Applied Physics **106** (2009) 093709
2. M. Kumaresavanji and M.B. Fontes
“Low temperature magnetoresistance in $\text{La}_{1.32}\text{Sr}_{1.68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ layered manganite under hydrostatic pressure”
- Journal of Magnetism and Magnetic Materials **322** (2010) 2355
3. M. Kumaresavanji, L.L.L. Sousa, F.L.A. Machado, C. Adriano, P.G. Pagliuso, E.M.B. Saitovitch and M.B. Fontes
“Effects of Ru doping on the transport and magnetic properties of $\text{La}_{1.32}\text{Sr}_{1.68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ layered manganite system”
- Journal of Physics: Condensed Matter **22** (2010) 236003
4. M. Kumaresavanji, M.S. Reis, Y.T. Xing and M.B. Fontes
“Pressure induced canted ferromagnetic order in $\text{La}_{1.32}\text{Sr}_{1.68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ layered manganite”
- Journal of Physics: Conference Series **200** (2010) 052013

Capítulo 1. Introdução

Óxidos de metais de transição têm propriedades intrínsecas diferentes dos respectivos metais puros. Durante muito tempo eles representaram um desafio para as teorias que pretendiam descrever o comportamento dos elétrons no estado sólido [1]. Como os níveis d dos óxidos de metais de transição estão parcialmente preenchidos, eles apresentam um estado isolante, o que implica que os elétrons d estão localizados em estados atômicos discretos. Mott foi o primeiro a destacar que o curto alcance da repulsão coulombiana dos elétrons pode impedir a formação de bandas de estados estendidos, estabilizando os estados atômicos localizados [2-4]. Essa repulsão é descrita em termos de uma energia de correlação U , que é o gasto de energia para a transferência de um elétron entre dois estados adjacentes. O efeito da repulsão eletrônica é o de transformar a banda parcialmente preenchida em isolante, considerando que a interação entre os átomos é pequena. Se $U > W$, onde W é a largura de banda de valência, a banda d do metal de transição se divide em duas sub-bandas. Então, para haver a transferência de elétrons entre os átomos, uma barreira de energia U deve ser ultrapassada, caracterizando o material como isolante. Esses materiais são chamados de isolantes de Mott – Hubbard. O estudo da transição isolante de Mott – Hubbard para o estado metálico, denominado de transição metal – isolante, é um tema de grande interesse na física da matéria condensada.

Os compostos preparados com óxidos de metais de transição apresentam uma variedade de fenômenos como ferromagnetismo (FM), ferroelectricidade, supercondutividade, magneto-resistência (MR) e assim por diante. Os supercondutores de alta temperatura e os compostos de MR alta colocaram os óxidos de metais de transição à frente das pesquisas nas últimas duas décadas. A MR alta atraiu maior atenção no mundo para a investigação dos óxidos de metais devido as suas potenciais aplicações. Materiais contendo óxidos de manganês de terras raras com estrutura tipo perovskita (será apresentada na seção 1.2) apresentam a propriedade de MR [5-8]. A descoberta da magneto-resistência colossal (CMR) tem estimulado muitas pesquisas neste campo, especialmente na procura da CMR em manganitas dopadas, devido as suas possíveis

aplicações tecnológicas. Além das manganitas perovskita, o efeito da CMR é encontrado em alguns sólidos inorgânicos também [9]. Neste capítulo, uma introdução elaborada sobre manganitas magneto-resistivas, suas propriedades mais importantes e uma abordagem teórica do tema serão apresentadas adequadamente.

1.1. Magneto-resistência e magneto-resistência colossal (CMR)

Von Helmholt *et al.*[10] encontraram em 1993 um aumento extraordinário da MR à temperatura ambiente em filmes finos de manganita dopada de La-Ba-Mn-O da ordem de 60% maior do que o valor mais alto conhecido. Desde então ocorreu um rápido aumento nos estudos da MR em materiais magnéticos. O nome ‘Magneto-resistência’ foi inventado por Lord Kelvin em 1854 [11]. Ele constatou a mudança de 0,03 % na resistência do ferro metálico com o campo magnético aplicado. A MR é definida como a mudança na resistência elétrica de materiais sob a aplicação do campo magnético externo. A resistência pode aumentar ou diminuir quando um campo é aplicado, mas a mudança na resistência elétrica é não-linear. Geralmente a MR é medida em termos de razão da magneto-resistência (MRR), expressa pela seguinte equação,

$$MRR = \left(\frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_H} \right) \times 100 \quad (1.1)$$

Onde, ρ_H é a resistência elétrica na presença de campo magnético

ρ_0 é a resistência elétrica na ausência de campo magnético

MRR pode ser positivo ou negativo, dependendo da mudança na resistência elétrica com campo magnético, por exemplo

$\rho_H > \rho_0$ - MR positivo

$\rho_0 > \rho_H$ - MR negativo

Poderíamos ter apenas cerca de 100 % de variação a partir desta expressão, mas alguns pesquisadores normalizaram o valor do MRR para obter um número de mil vezes maior para a razão da magneto-resistência.

Para os materiais magnéticos, a MR pode ser negativa por causa do reforço na direção dos momentos pelo campo magnético. Nos metais puros não-magnético e ligas MR é geralmente positiva. A mudança na resistência depende também da direção do campo magnético. Para a maioria dos materiais, a MR é maior quando o campo aplicado é perpendicular à direção do fluxo da corrente. Neste caso, MR é atribuída à força de Lorentz agindo sobre os elétrons [5,6]. Quando o campo magnético é aplicado ao material, a força de Lorentz atuando sobre os elétrons provoca espalhamento extra, o que altera a resistência do material. Dependendo dos valores de razão da magneto-resistência, ela pode ser classificada como magneto-resistência ordinária (OMR), magneto-resistência anisotrópica (AMR), magneto-resistência gigante (GMR) e magneto-resistência colossal (CMR). Depois da descoberta da magneto-resistência colossal (CMR), a pesquisa em materiais magnéticos se intensificou. A Tabela 1.1 apresenta os tipos de MR e a porcentagem correspondente da mudança na resistência elétrica com o campo aplicado.

Tipos de MR	Mudança na resistência
OMR	1 %
AMR	20 %
GMR	200 %
CMR	100.000 %

Tabela. 1.1 Tipos de MR e a porcentagem de alteração nos valores de resistência com campo aplicado.

A magneto-resistência anisotrópica (AMR) envolve uma mudança na resistência da ordem de 1%, observado em metais não-magnéticos. Ela mede a mudança na resistência, com a corrente que fluindo paralelamente ao campo magnético em comparação com a corrente fluindo perpendicularmente ao campo magnético. Em geral, o efeito AMR é muito pequeno, e ocorre principalmente nos materiais ferromagnéticos, incluindo os permalloy (Ni-Fe) e limalha de ferro.

O efeito GMR é um efeito quântico observado nas estruturas de filmes finos constituído por camadas alternadas ferromagnéticas e não-magnéticas. Este tipo de multicamadas de filmes metálicos mostra uma grande sensibilidade ao campo magnético. O mecanismo da magneto-resistência nesses filmes é em grande parte devido ao efeito de válvula de spin entre os metais de spins polarizados. Este efeito foi descoberto em 1988 por Peter Grunberg *et al.* [12] em multicamadas de Fe / Cr / Fe. Experimentos de GMR foram conduzidos com a configuração chamada corrente em plano (CIP), na qual a corrente flui no plano das camadas e em que a resistência é medida com método convencional de quatro pontos. Nestes experimentos as seções transversais típicas são da ordem de 1 mm^2 e o transporte é principalmente difusivo. A magneto-resistência gigante é um efeito de mudança de resistência elétrica com 5 – 200% e é encontrado em multicamadas ultra finas. A resistência é maior quando os momentos magnéticos nas camadas alternadas são opostamente alinhados e menor quando elas são paralelas. As aplicações tecnológicas da magneto-resistência gigante é principalmente no armazenamento de dados, sensores automotivos e memória magnética não-volátil.

S. Jin *et al.* [13] descobriram uma razão da magneto-resistência da ordem de 127.000 % próximo de 77 K em filmes finos de $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$, e batizou este efeito de Magneto-resistência Colossal (CMR). Isso corresponde a mais de 1.000 vezes a mudança no valor resistividade. O nome colossal foi criado principalmente para distinguir dos efeito da GMR. A redução da resistência na presença de campo magnético pode, algumas vezes, ser tão grande quanto um fator “colossal” de 10^6 %. A magneto-resistência colossal é descrita como a mudança dramática na resistência elétrica na presença de campo magnético. Este efeito tem sido predominantemente observado em manganitas. A razão da magneto-resistência dos materiais de CMR é de cerca de 100.000 %. Isto acontece devido ao acoplamento forte de spin, carga e graus de liberdade da rede.

Como a CMR apresenta valores de MRR mais elevados do que na GMR, estes materiais estão substituindo aqueles de GMR em aplicações industriais. A CMR tem sido extensivamente pesquisada nas manganitas perovskita ferromagnéticas. Mas ainda não há explicação clara para a origem da CMR nas manganitas. Alguns pesquisadores

argumentam que esse fenômeno é fortemente dependente das propriedades estruturais [5-7].

1.2. Manganitas CMR e sua estrutura

As manganitas são um exemplo típico de sistemas de elétrons fortemente correlacionados, onde graus de liberdade de spin, carga e orbital atuam simultaneamente. O nome ‘Manganita’ foi dado primeiramente por Jonker e Van Santen [14-15], em 1950, após a síntese bem-sucedida do primeiro composto LaMnO_3 . A fórmula geral dos óxidos de manganês é $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, onde R e A são terras raras (La, Pr, Sm ...) e elementos alcalinos (Sr, Ca, Ba ...), respectivamente. O composto pai LaMnO_3 é um isolante de Mott com propriedades dominadas por fortes interações coulombianas entre os elétrons [14]. A substituição de um íon divalente como o Sr, Ca e Ba no sítio do íon trivalente de La cria buracos na manganita dando origem a fenômenos interessantes, como o alto valor da magneto-resistência, ordenamento de carga, etc... [16].

O extenso interesse científico nas manganitas se deve à grande variedade de fenômenos físicos que elas apresentam, por exemplo, transição do estado ferromagnético ao estado paramagnético (FM-PM), transição metal-isolante (T_{MI}), antiferromagnetismo (AFM), antiferromagnetismo inclinado (AFI), ordenamento orbital (OO), ordenamento de carga (CO), transição metal-isolante induzida por campo aplicado e fenômenos de separação de fase eletrônica [17]. Os óxidos tipo perovskita, em especial manganitas perovskita, têm atraído grande atenção após a descoberta da CMR nesta família de compostos em 1993, e os variados fenômenos físicos envolvidos [10, 13]. Qualitativamente, a CMR em manganitas pode ser entendida como se segue. Um campo magnético intenso de vários teslas alinha os spins atômicos nos sítios de manganês. Quando isso acontece, os elétrons de valência do manganês podem fluir facilmente de um sítio de manganês para o outro através dos átomos de oxigênio. Como resultado, a aplicação do campo magnético diminui a resistência elétrica. Esta redução pode, às vezes, ser tão grande como um fator de 10^6 %, pois o material é altamente isolante antes do campo ser aplicado.

Algumas das características únicas das manganitas são,

- 1) apresentar um comportamento CMR negativo
- 2) apresentar coexistência de transição metal-isolante e transição ferromagnética
- 3) apresentar grande variedade de fases magnéticas e resistivas, dependendo da dopagem química e da temperatura
- 4) altamente sensíveis ao campo magnético, ao nível de dopagem e à temperatura

O interesse nas manganitas perovskitas se expandiu ainda mais desde a fabricação epitaxial de filmes finos. Alguns filmes apresentam uma transição de isolante para um estado ferromagnético metálico em baixas temperaturas e com magneto-resistência aumentada perto desta transição. A razão da magneto-resistência (MRR) em filmes da manganita é maior do que 1000 %. Como os filmes de magneto-resistência gigante tem um MRR tipicamente de 20 %, os filmes de manganita se mostram um possível substituto para cabeçotes de leitura de magneto-resistência gigante na indústria de gravação magnética. Materiais com magneto-resistência colossal muitas vezes se referem a todas as manganitas perovskitas. As manganitas são frequentemente chamadas de manganitas perovskitas, devido à sua estrutura cristalina. Perovskita é o nome de uma família estrutural, além de ser o nome de um mineral com a composição CaTiO_3 [18].

1.2.1. Estrutura das manganitas

O transporte de carga e as propriedades magnéticas observadas nos materiais manganitas estão fortemente relacionados com as interações de carga, spin e ordenamento orbital. Alguns estudos anteriores relatam que a CMR é uma propriedade também relacionada com a estrutura cristalina [8]. Por isso, é importante estudar a estrutura das manganitas, a fim de compreender melhor as propriedades CMR encontradas nestes materiais de óxido de manganês.

A fórmula química geral para os compostos da perovskita é ABO_3 , onde 'A' e 'B' são dois cátions de tamanhos diferentes, e 'O' é um ânion. A estrutura cúbica da

perovskita é ilustrado na Figura.1.1. Geralmente o átomo ‘A’ é maior do que o átomo ‘B’. Na célula unitária, o átomo do tipo ‘A’ ocupa as posições nos vértice do cubo, átomos tipo ‘B’ ocupam as posições no centro do cubo e os átomos de oxigênio ocupam as posições no centro das faces. Na estrutura de simetria cúbica ideal, o cátion ‘B’ é cercado por seis ânions, formando um octaedro. As propriedades físicas interessantes obtidas nas perovskitas são devido, em geral, à sua estrutura cristalina.

A estrutura cristalina da manganita é mostrada na Figura 1.1. Nessa estrutura perovskita cubica ABO_3 , o sítio de ‘B’ é ocupado pelo Mn, que é cercado por seis átomos de oxigênio formando um octaedro MnO_6 (painel do lado direito da Figura 1.1). Assim, o Mn é colocado no centro do cubo, que compartilha os vértices para formar uma rede tridimensional. Os íons Mn e O estão dispostos em um plano MnO_2 , que é similar aos planos CuO_2 encontrados nos supercondutores de alta temperatura critica (HTc). O sítio ‘A’ é substituído pelos elementos de terras raras, como La, Pr, Nd, etc...

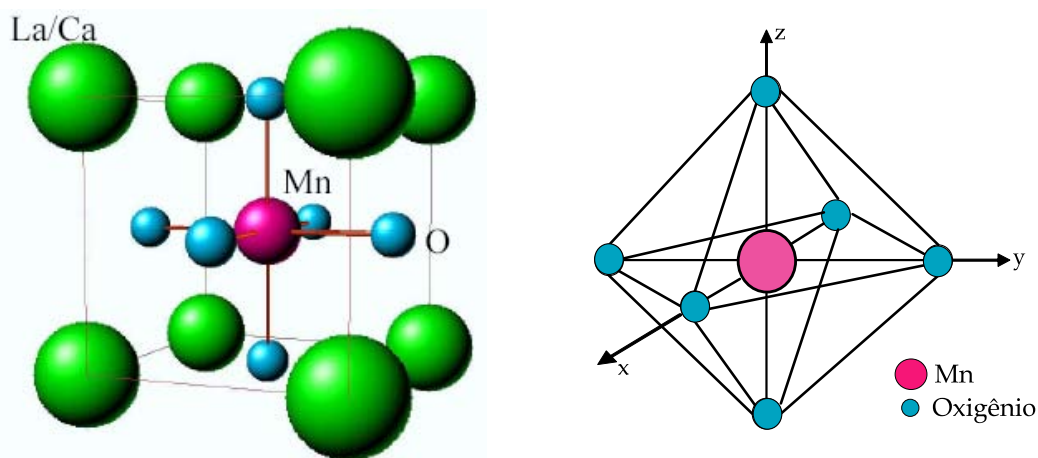


Figura 1.1. Estrutura perovskita cúbica das manganitas. O octaedro MnO_6 existente nesta estrutura perovskita é mostrado no painel da direita.

A estrutura cristalina da manganita desempenha um papel crucial na determinação do transporte de elétrons e das propriedades magnéticas desses óxidos. Na perovskita cúbica, o íon Mn é cercado por seis íons de oxigênio, mas normalmente o raio iônico do íon Mn é menor do que o do íon de oxigênio.

Nesses materiais, o comprimento da ligação Mn–O e o ângulo de ligação Mn–O–Mn são os fatores cristalográficos importantes. A sobreposição dos orbitais $3d$ dos íons de Mn e os orbitais $2p$ do oxigênio dá origem a interação de troca magnética entre os íons Mn via íons de oxigênio. Na estrutura perovskita ideal, os comprimentos de ligação entre os íons La, Mn e O têm a razão, definida como:

$$\frac{\langle La-O \rangle}{\langle Mn-O \rangle} = \sqrt{2} \quad (1.2)$$

As propriedades das manganitas dependem fortemente de um parâmetro geométrico denominado fator de tolerância ‘ t ’. O fator de tolerância mede o desvio de uma estrutura cúbica ideal e é calculado a partir dos raios iônicos dos sítios da rede de uma estrutura perovskita. Ele é definido como:

$$t = \frac{R_{La} + R_O}{\sqrt{2} (R_{Mn} + R_O)} \quad (1.3)$$

Onde, R_{La} , R_{Mn} e R_O são a média dos raios iônicos nas posições do La, do Mn e do íon oxigênio, respectivamente. A estrutura pseudo-perovskita cúbica é estabilizada quando o fator de tolerância tiver um valor entre $0,89 < t < 1,02$ [19]. O desvio do fator de tolerância $t = 1$ dará origem a uma estrutura perovskita distorcida, na forma de estrutura ortorrômbica ou romboédrica. O composto original $LaMnO_3$ cristaliza-se na estrutura ortorrômbica com o fator de tolerância $t \approx 0,89$. A estrutura perovskita permite uma grande variedade de dopagem nos sítios dos íons R e Mn. Neste estudo, o La é substituído pelo íon de metal alcalino Sr^{2+} e o Ru^{4+} entra na estrutura em substituição aos íons de Mn.

1.2.2. O Campo Cristalino

O campo cristalino é um fenômeno importante na compreensão do transporte de carga de metais com orbitais d parcialmente preenchidos. A teoria de campo cristalino foi desenvolvida por Hans Bethe e John vanVleck [20-21] em 1930. Ela descreve com sucesso as propriedades magnéticas, entalpia de hidratação e de estruturas dos metais de transição. Combinada com as teorias de orbitais moleculares para formar a teoria do

campo ligante, oferece soluções para o processo de ligação química em metais de transição. Nesta teoria, o íon metálico é considerado livre como no estado gasoso. Os ligantes se comportam como cargas pontuais e presume-se que os orbitais dos íons metálicos e os ligantes não interagem.

A teoria do campo cristalino descreve como os ligantes atraem alguns dos elétrons do orbital d e dividem-nos em grupos de energia mais alta e mais baixa. A divisão do campo cristalino depende do número de elétrons no orbital d , do estado de oxidação do metal e da disposição dos ligantes ao redor do íon metálico. Um exemplo pertinente ao nosso estudo de campo cristalino é o caso de uma coordenação octaédrica. Nesse caso, seis ligantes formam um campo octaédrico em torno do íon metálico, os orbitais d do íon metálico apontam na direção dos ligantes e produzem o desdobramento dos orbitais com uma energia alta. O surgimento da teoria do campo cristalino resultou em um interesse renovado nas propriedades magnéticas das perovskitas fornecendo informações estruturais destes materiais.

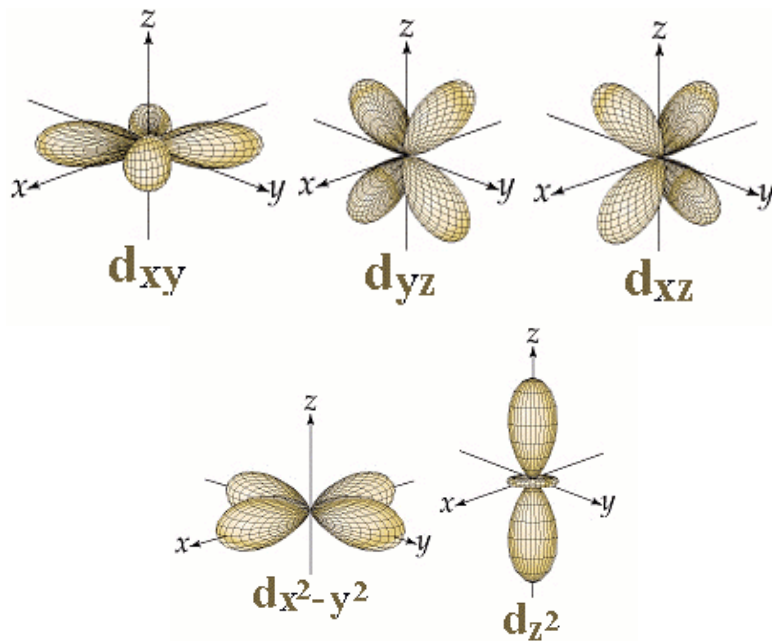


Figura 1.2. Estrutura dos cinco orbitais d .

No caso das manganitas, o íon Mn na estrutura perovskita cúbica com elétrons d se encontra em um sítio octaédrico com seis ânions de O primeiros vizinhos ao longo dos eixos X, Y e Z, como mostrado na Figura 1.1. Os cinco orbitais ' d ', d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , mostrado na Figura 1.2, são degenerados em uma simetria cubica do cristalino. Na presença do campo cristalino, estes orbitais se desdobram, pois os elétrons d experimentam uma repulsão devido aos ânions que estão próximos. Em uma coordenação octaédrica, os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ estão direcionados para os ligantes ao longo do eixo Z e dos eixos X e Y, respectivamente. Os outros três orbitais d , d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , são direcionados entre os ligantes. Como resultado, os elétrons nos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ são mais fortemente repelidos pelos elétrons do ligantes, do que aqueles nos orbitais d_{xy} , d_{yz} ou d_{xz} . Portanto, os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ possuem uma energia mais elevada.

Assim, sob a influência do campo elétrico do ligante, os cinco orbitais $3d$ que originalmente tinham a mesma energia (degenerados) são agora divididos em dois grupos. Um grupo, que consiste nos orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} , têm uma energia mais baixa, enquanto o outro grupo, contendo os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, têm uma energia alta. O campo elétrico dos ligantes aumenta a energia de todos os orbitais d , e também, devido ao seu posicionamento espacial, desdobra a degenerescência destes orbitais. Por convenção, o grupo de orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} é, muitas vezes, referido como orbitais t_{2g} ou orbitais triplamente degenerados. Os dois orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ são referidos como e_g ou orbitais duplamente degenerados [22].

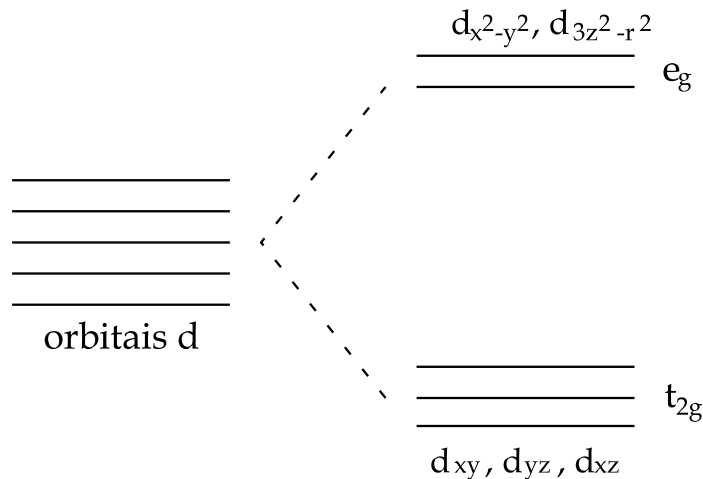


Figura 1.3. Desdobramento dos cinco orbitais d em t_{2g} e e_g devido ao campo cristalino.

Na Figura 1.3, representamos o desdobramento dos cinco orbitais d degenerados pela presença do campo cristalino. Esta eliminação da degenerescência dos orbitais d devido ao campo cristalino é um fator importante nas propriedades físicas das manganitas perovskitas.

1.2.3. Distorção Jahn-Teller

Hermann Jahn e Edward Teller [23] propuseram um teorema com base na distorção geométrica de octaedros devido ao campo cristalino. Um postulado importante deste teorema é o seguinte: “qualquer molécula não-linear, possuindo degenerescência orbital em um determinado regime de simetria de seus núcleos, irá distorcer esta simetria, a fim de remover a degenerescência”.

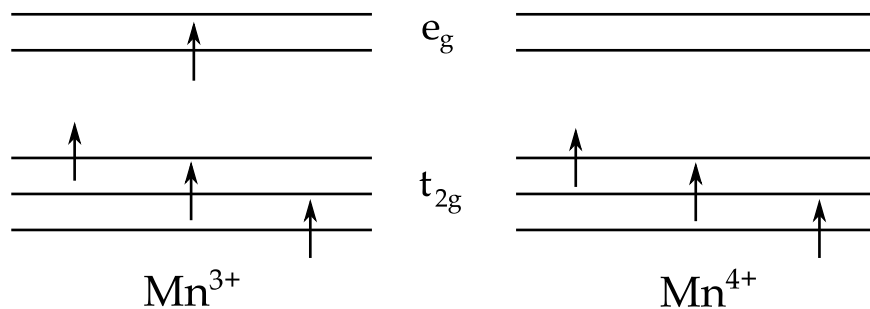


Figura 1.4. Configuração eletrônica de Mn^{3+} e Mn^{4+} em sistemas manganitas.

No Mn^{3+} ($[Ar] 3d^4$) há um total de 4 elétrons para serem colocados nos orbitais $3d$, como é mostrado na Figura 1.4. Ao colocar os quatro elétrons nos orbitais d , dois efeitos devem ser considerados de acordo com as regras de Hund: (1) elétrons preenchem orbitais a partir de estados de energia mais baixa disponível antes do preenchimento estados mais elevados (princípio de Aufbau) e (2) para os orbitais degenerados, cada orbital é preenchido com um elétron isoladamente antes de qualquer orbital receber um segundo elétron. Assim, três elétrons irão para os níveis de menor energia dos orbitais $3d$, direcionando os eixos dos ligantes, que são os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} . O elétron restante irá para os orbitais d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$ que são degenerados na direção dos eixos dos ligantes.

Assim, o estado de orbital e_g é novamente dividido em dois, dependendo em que nível é colocado este único elétron como mostrado na Figura 1.5.

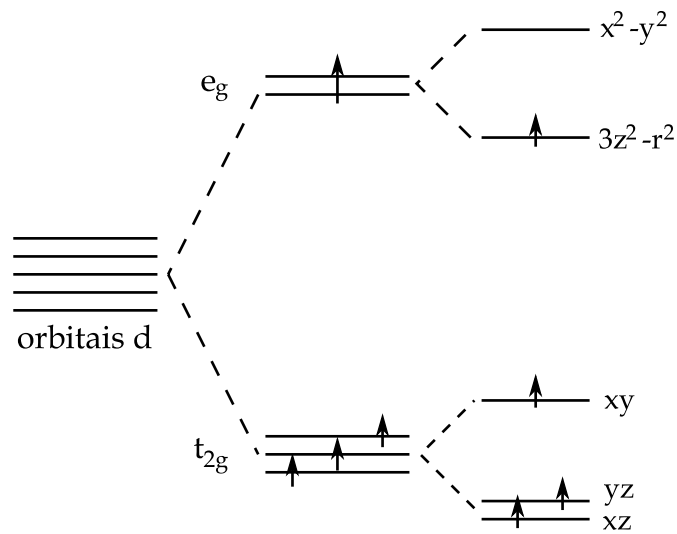


Figura 1.5. Desdobramento do estado e_g devido ao preenchimento com um único elétron.

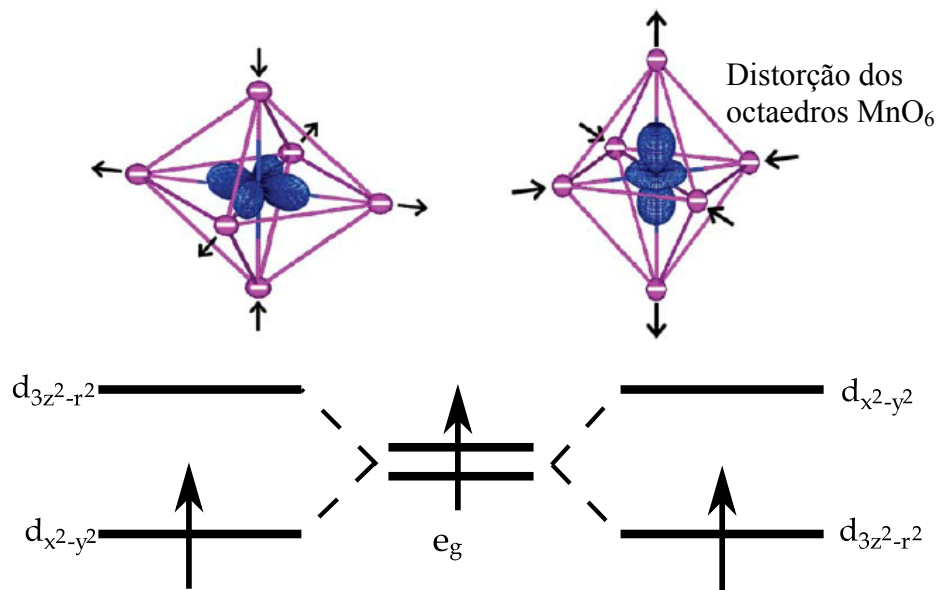


Figura 1.6. Duas possibilidades de ocupação por um elétron do estado e_g e as possíveis distorções do octaedro de MnO_6 que podem ocorrer.

Existem duas possibilidades de ocupação do estado e_g por um elétron. Ele pode ocupar o orbital d_{z^2} ou o orbital $d_{x^2-y^2}$, como mostrado na Figura 1.6. Se o elétron ocupar o orbital $d_{x^2-y^2}$, seria de esperar uma maior repulsão entre os íons metálicos e os elétrons do ligante. Existe uma maior densidade de elétrons no orbital $d_{x^2-y^2}$ do que no orbital d_{z^2} . No outro caso, se este elétron ocupar o estado d_{z^2} , então a repulsão ao longo do d_{z^2} será maior. Assim, o elétron colocado em um estado e_g vai distorcer o octaedro MnO_6 . A distorção da simetria tetraédrica para a octaédrica é resumida pelo teorema de Jahn-Teller, o qual estabelece em sub nível (t_{2g} ou e_g) que não está preenchido, uma distorção para remover qualquer degenerescência possível.

Assim, uma repulsão por seis ligantes em uma simetria octaédrica desdobra os orbitais d nos níveis t_{2g} e e_g do metal no centro do octaedro. A partir desse dado, se conclui que há uma repulsão entre os elétrons d e os ligantes. Se os elétrons d estiverem simetricamente dispostos, eles irão repelir os seis ligantes igualmente. Assim, a estrutura será um octaedro regular. Se os elétrons d estiverem dispostos de forma assimétrica, eles irão repelir mais alguns ligantes do que outros no octaedro. Dessa forma, a estrutura será distorcida porque alguns ligantes são impedidos de se aproximar do íon metálico tanto quanto os outros.

Se o orbital $d_{x^2-y^2}$ contém um elétron extra, o alongamento irá ocorrer ao longo dos eixos X e Y. Isto significa que os ligantes serão comprimidos ao longo do eixo Z. Assim, haverá quatro ligações de longo alcance e duas ligações de curto alcance. Qualquer sistema molecular não-linear em um estado eletrônico degenerado será instável e sofrerá algum tipo de distorção para diminuir sua simetria e remover a degenerescência. A distorção Jahn-Teller identifica uma geometria instável, que não prevê uma distorção preferencial. Na perovskita manganita a distorção Jahn-Teller ocorre acima da temperatura crítica, o que reduz o ângulo de ligação Mn–O–Mn e também desempenha um papel importante na localização da carga em $T > T_C$. (ver seção 1.4.2)

1.3. Manganitas bi-camadas

A propriedade magneto-resistência colossal é fortemente dependente da dimensão da rede cristalina dos materiais de manganitas. Nesse sentido, as manganitas bi-camadas de baixa dimensão com a fórmula química $R_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ ($n = 2$ e $R =$ terras raras), também denominada série de Ruddlesden-Popper, recebeu grande atenção na pesquisa dos óxidos metálicos [24]. Essas manganitas têm estrutura cristalina em camadas e a dimensão efetiva pode ser modificada variando n de 1 a ∞ . A série do sistema Ruddlesden-Popper de óxido manganês de valência mista foi sintetizada por Ram *et al.* em 1987 [25]. A estrutura cristalina da série Ruddlesden-Popper $(R,A)_3Mn_2O_7$ com $n = 2$ é mostrada na Figura 1.7, onde R e A são a terra rara trivalente (La^{3+}) e o íon bivalente alcalino (Sr^{2+}), respectivamente. A estrutura de cristalina de manganita bi-camada é tetragonal com o grupo espacial de $I4/mmm$.

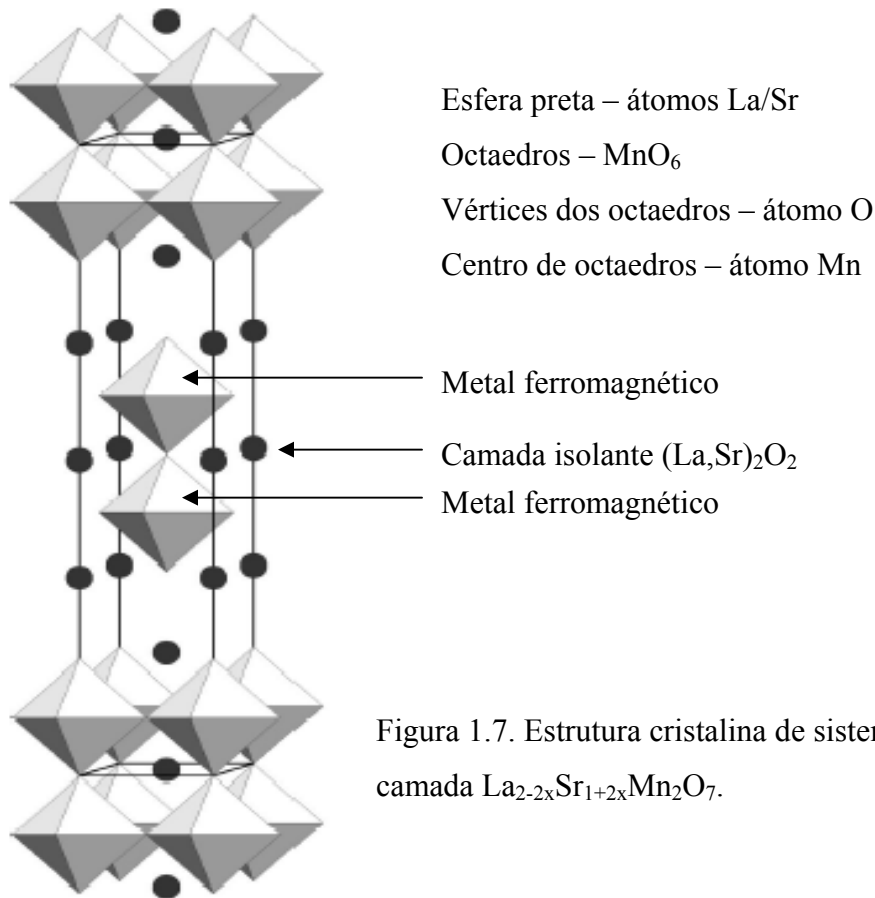


Figura 1.7. Estrutura cristalina de sistema manganita bi-camada $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$.

A estrutura básica desta série é baseada no empilhamento alternado de camadas isolantes $(R,A)_2O_2$ e de camadas de $n\text{-MnO}_2$ ao longo do eixo c . Assim, a manganita bi-camada pode ser vista como uma série infinita de uma junção metal ferromagnético (FMM) – isolante (I) – FMM ou um empilhamento infinito de válvulas de spin.

Na Figura 1.8, mostramos os resultados apresentados pelo Y. Tokura *et al.* [7]. Os resultados comparam as curvas de dependência da resistividade com a temperatura do composto $(La, Sr)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ com $n = 1, 2$ e ∞ . A partir desses resultados, é possível observar que o composto bi-camada ($n = 2$) mostra uma transição metal-isolante. Estudos recentes experimentais e teóricos em manganitas bi-camadas mostram características interessantes, tais como:

- 1) efeito magneto-resistência de tunelamento;
- 2) aumento da temperatura de ordenamento ferromagnético (T_C);
- 3) campo magnético induzindo fenômenos nas propriedades magnéticas devido à estrutura cristalina em camadas;
- 4) forte anisotropia obtida através da resistividade medida no plano ab (ρ_{ab}) e no eixo c (ρ_c);
- 5) variedade de estruturas magnéticas em função da dopagem, da temperatura e do campo magnético;
- 6) pressão hídrostática induzindo fases magnéticas diferentes.

Outro comportamento interessante observado em manganitas bi-camadas é a existência de ordem magnética de curto alcance acima de temperatura crítica (T_C). Mesmo acima de T_C , correlações ferromagnéticas bidimensionais (2D) existem em alguns sistemas bi-camadas. Por exemplo, no composto $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ ($x = 0,4$) uma ordem ferromagnética de curto alcance bidimensional foi observada por Perring *et al.* [26] acima de temperatura crítica ($T_C \sim 112$ K). Eles estudaram o composto $x = 0,4$ por dispersão de nêutrons elástico e relataram uma competição entre flutuações ferromagnéticas e antiferromagnéticas dentro de um microdomínio do material. Esta competição dará origem a uma fase isolante acima de T_C . Osborn *et al.* [27] também encontraram uma ordem ferromagnética 2D de curto alcance no plano de MnO_2 acima de

T_C e propuseram a coexistência das correlações ferromagnéticas e antiferromagnéticas na unidade bi-camada para o composto $x = 0,4$. Assim, esta ordem de curto alcance pode estar relacionada com a troca de energia anisotrópica no sistema ferromagnético quasi-bidimensional.

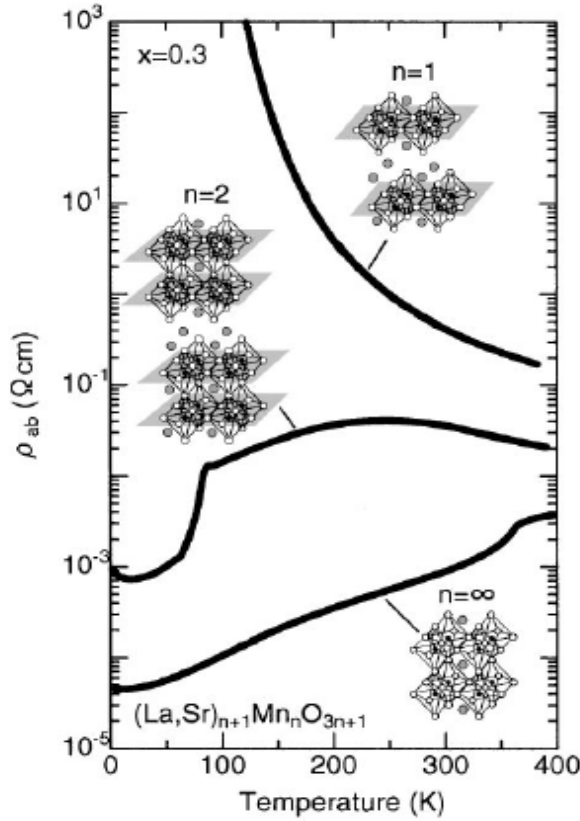


Figure 1.8. Dependência da resistividade com a temperatura para a série $(La,Sr)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ com $n = 1, 2$ and ∞ , relatado pelo Y. Tokura *et al.* [7].

A forte anisotropia observada nas medidas de resistividade elétrica entre o plano ab (ρ_{ab}) e o eixo c (ρ_c) também é observada no sistema de manganita bi-camada [24]. Em todos os níveis de dopagem, a anisotropia da resistividade ρ_c/ρ_{ab} pode ser tão grande à temperatura ambiente. Este fenômeno está relacionado com a estrutura em camadas. A anisotropia da resistividade sugere o confinamento do movimento de carga dentro da bi-camada MnO_2 . Para o composto $x = 0,3$ a magnitude de ρ_c em baixas temperaturas é maior por uma ordem de grandeza do que nos outros compostos ferromagnéticos. Mesmo que ρ_c sempre mostre um comportamento semiconductor acima de $T_C \sim 116$ K, ρ_{ab} mostra

uma forte dependência com o nível de dopagem acima de T_C . No composto $x = 0,4$, ρ_{ab} e ρ_c mostram uma dependência ativada com a temperatura, com energia de ativação de 30-40 MeV acima de T_C [28]. Para os compostos de baixa dopagem, com $x \leq 0,4$, a característica isolante em ρ_{ab} é suprimida gradativamente com a diminuição de x . Em seguida, a característica metálica é observada para $x \sim 0,3$ em uma região de $T_C \leq T \leq 270$ K, sugerindo o estado de ferromagnético bidimensional. Assim, o comportamento isolante de ρ_{ab} parece ser suprimido sistematicamente com a redução do nível de dopagem.

1.3.1. Magneto-resistência túnel

O sistema da manganita bi-camada chamou a atenção de grande parte dos pesquisadores após a descoberta do comportamento da magneto-resistência colossal destes compostos. Como as manganitas bi-camadas consistem nas camadas ferromagnéticas metálicas MnO_2 separadas por uma camada isolante não-magnética $(La,Sr)_2O_2$ empilhadas ao longo do eixo c , são reconhecidas como um sistema de multicamadas: metal ferromagnético (FMM) – isolante (I) – FMM (Figura 1.7). Assim, a MR observada neste sistema é explicada pela magneto-resistência túnel (TMR) [29]. Se a camada isolante é suficientemente fina, os elétrons podem tunelar de uma camada ferromagnética para outra.

Segundo o modelo proposto por Julliere [30], a mudança da resistência de tunelamento está intimamente relacionada com a polarização ‘P’ do spin dos elétrons de condução em cada camada ferromagnética e pode ser representado como:

$$TMR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{2P_1P_2}{1-P_1P_2} \quad (1.4)$$

Onde, P_1 e P_2 são as polarizações de spin das duas camadas ferromagnéticas. As camadas ferromagneticamente acopladas levam a um grande tunelamento de elétrons e as camadas antiferromagneticamente acopladas exibem um tunelamento menor. Certamente, a magneto-resistência túnel torna-se infinita se P_1 e P_2 são iguais a 1, ou seja, se os dois eletrodos são 100 % spin polarizados. Presume-se que o spin dos elétrons é conservado

no processo de tunelamento e o tunelamento de elétrons com *spin up* e *spin down* são dois processos independentes.

Por exemplo, o composto $x = 0,3$ mostra principalmente um ordenamento antiferromagnético em que as bi-camadas são ordenadas ferromagneticamente, mas acopladas antiferromagneticamente no eixo fácil, ou seja, no eixo c . O transporte no eixo c dos elétrons de spin polarizados é bloqueado na camada isolante, de acoplamento antiferromagnético entre as bi-camadas MnO_2 adjacentes. Assim, o acoplamento ferromagnético entre camadas pode servir como um caminho de fuga da corrente ao longo do eixo c . Pela aplicação de um campo magnético, uma transição da camada antiferromagnética para o estado ferromagnético acontece com um campo baixo, devido a uma dissociação extremamente fraca da bi-camada antiferromagnética. O processo de magnetização destrói o acoplamento antiferromagnético que funcionava como bloqueio das fronteiras e permite o tunelamento da bi-camada de elétrons de spin polarizados.

1.4. Explicação teórica das manganitas CMR

Em contraste com os outros óxidos dos metais de transição, os materiais de manganitas mostram fenômenos peculiares que não são claramente entendidos. Como discutimos anteriormente, as manganitas consistem de octaedros de MnO_6 e camadas de MnO_2 , que desempenham um papel importante nas propriedades das manganitas. Essas propriedades têm sua origem na estrutura eletrônica derivadas da hibridização de orbitais $3d$ do Mn e $2p$ de oxigênio. No bloco d do metal de transição, o Mn é um elemento especial devido os seus estados de elétrons de valência mista. Os estados de valência do Mn são $2+$, $3+$, $4+$, $6+$ e $7+$. Geralmente, em manganitas o Mn existe em estados de valência entre Mn^{3+} e Mn^{4+} , dependendo do nível da dopagem.

1.4.1. Interação de dupla-troca

As interações magnéticas entre os elétrons são descritas pela “interação de troca” que pode desempenhar um papel importante no transporte de carga e das propriedades

magnéticas de um material. As direções relativas de dois spins interagentes não podem ser alteradas sem modificar a distribuição espacial de carga, de acordo com a mecânica quântica. As mudanças resultantes na energia eletrostática coulombiana de todo o sistema ocorrem como se não houvesse uma ligação direta entre as direções dos spins envolvidos. Há uma energia de interação entre os vetores de spin que é proporcional ao seu produto escalar $S_1 \cdot S_2$, onde S_1 e S_2 são os spins dos elétrons nas posições 1 e 2, respectivamente. Assim, o Hamiltoniano do sistema de dois spins é escrito, como:

$$H = -2J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.5)$$

Onde, J_{12} é denominado a integral de troca, que está relacionada com a probabilidade de transferência de dois elétrons entre os dois átomos. Os elétrons com um J positivo favorecem o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos, já o J negativo, favorece o alinhamento antiparalelo.

O mecanismo base de condução elétrica em manganitas é explicado pela interação de dupla-troca (DE), onde a condutividade é atribuída ao salto dos elétrons para a frente e para trás entre os íons vizinhos de manganês. Primeiramente, o dupla-troca foi postulado por Zener [31] para explicar as propriedades do óxido de manganês LaMnO_3 e, em seguida, a teoria de dupla-troca foi formulada por Anderson e Hasegawa e DeGennes [32, 33]. Zener descobriu a forte correlação entre o ferromagnetismo e a condutividade metálica em manganitas dopadas e propôs as duas configurações abaixo:

$$\Psi_1 : \text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+} \quad \text{and} \quad \Psi_2 : \text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$$

Essas duas configurações são degeneradas e conectadas pelo elemento de matriz de dupla-troca. Este elemento da matriz surge através da transferência de um elétron de Mn^{3+} para o íon central O^{2-} simultaneamente com a transferência de O^{2-} para Mn^{4+} . A Figura 1.9 representa a interação de dupla-troca entre Mn^{3+} e Mn^{4+} via o ânion oxigênio. Zener salienta que a degenerescência de Ψ_1 e Ψ_2 faz este processo fundamentalmente diferente da interação de super-troca [31]. Como o orbital p do íon de oxigênio é duplamente ocupado, o deslocamento é feito em duas etapas. Assim, a dupla-troca

envolve a transferência dos elétrons de sítio Mn^{3+} para o íon de oxigênio central e, simultaneamente, ocorre a transferência de um elétron do íon de oxigênio para o sítio Mn^{4+} como mostrado na Figura 1.9.

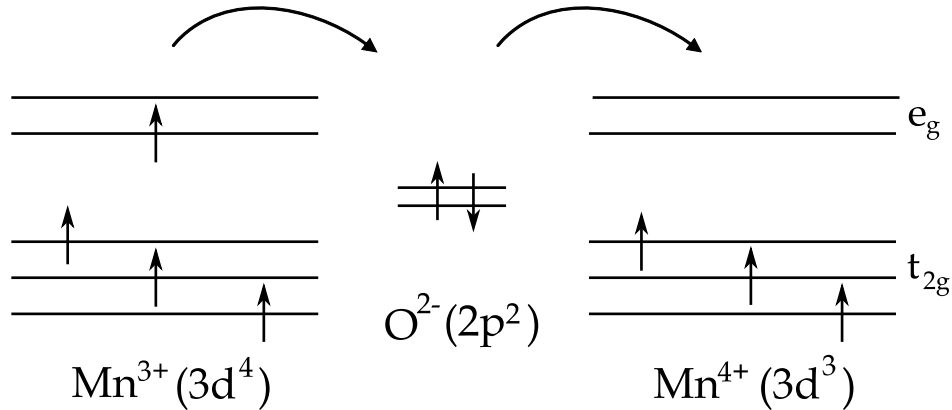


Figura 1.9. Esquema da interação de dupla troca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} via átomo de oxigênio.

Zener também estima a divisão de níveis degenerados a ser dada pela temperatura de transição ferromagnética e prevê a condutividade elétrica dada como:

$$\sigma \approx \frac{xe^2 T_C}{ah T} \quad (1.6)$$

Onde 'a' é a distância entre Mn-Mn e 'x' é a fração de Mn^{4+} . Segundo Anderson e Hasegawa [32], na interação de dupla-troca a amplitude do salto do elétron e_g de um estado para outro é uma função relacionada com o alinhamento dos spins antes e depois do salto. Então, a amplitude de hopping 't' pode ser escrita como,

$$t = t_0 \cos \frac{\theta}{2} \quad (1.7)$$

Onde θ é o ângulo entre os spins de t_{2g} . Na Figura 1.10, nós representamos o possível salto do elétron e_g de um estado para o outro. O alinhamento ferromagnético completo dos spins vizinhos ($\theta = 0$) dão uma maior amplitude de salto. O alinhamento antiferromagnético completo ($\theta = 180$) dá um salto de amplitude zero. Este modelo explica porque um material dopado corretamente é um metal ferromagnético em

temperaturas baixas, o qual se tornará um isolante paramagnético em temperaturas altas. A partir desta conclusão, também podemos compreender a origem da transição metal-isolante. A transição metal-isolante pode acontecer através de uma mudança no número de portadores de carga ou de uma mudança na sua mobilidade. Essa mudança é imediatamente visível a partir da equação para a condutividade $\sigma = ne\mu$, onde 'n' é o número de portadores de carga, 'e' é a sua carga e ' μ ' é a mobilidade.

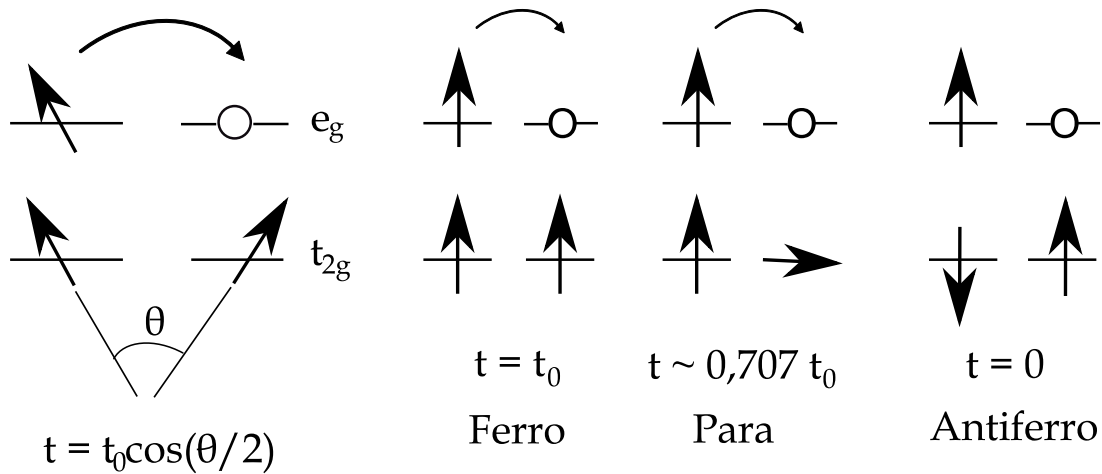


Figura 1.10. Representação da amplitude do salto de elétron com a dependência do alinhamento dos spins t_{2g} .

A interação estreita entre transporte de carga e magnetismo em manganitas é amplamente atribuída ao mecanismo de dupla-troca. Os fatos observados na interação de dupla-troca são listados a seguir:

- 1) o dupla-troca só pode ocorrer se os spins de cada portador forem paralelos ao spin de íon local;
- 2) o salto depende fortemente da sobreposição de rede Mn-O-Mn;
- 3) os portadores de carga não mudam suas orientações de spin quando em movimento.

Em consequência, a dupla-troca só é possível se os spins estiveram alinhados paralelamente. Assim, o salto é máximo quando os momentos magnéticos dos íons

manganês estão alinhados em paralelo e um mínimo quando estão alinhados antiparalelo. Essa transição pode ser realizada tanto por uma transferência de elétrons entre os níveis de manganês (tipo Mott-Hubbard) como por uma transferência de elétrons entre o íon oxigênio e os níveis de manganês (tipo de transferência de carga). O modelo de dupla-troca inerentemente assume um isolante do tipo Mott-Hubbard [31].

1.4.2. Polarons de Jahn-Teller

O processo de condução em metal ferromagnético em baixas temperaturas é explicado pela interação de dupla-troca. No entanto, apesar da metalicidade e do ferromagnetismo serem bem explicados pela interação de dupla-troca, ela não pode explicar adequadamente a fase isolante paramagnética que ocorre em temperaturas altas. As manganitas são um exemplo típico de sistemas do tipo troca de carga. Assim, sabe-se que, mesmo na região isolante, há uma condução eletrônica nestes sistemas. Esta condução no estado isolante de altas temperaturas ocorre devido a polarons de Jahn-Teller; já em temperaturas abaixo de T_C os polarons se desmembram e a condutividade ocorre devido aos elétrons individuais [34].

A principal razão para o acoplamento dos portadores de carga com a rede é a instabilidade do íon d^4 (que tem 4 elétrons no orbital valência) na distorção de Jahn-Teller. Pela distorção do octaedro MnO_6 , conforme explicado na seção 1.2.3, a degenerescência dos níveis e_g é aumentada e há um ganho de energia eletrônica com a distorção. Uma consideração adicional é a localização do elétron itinerante de e_g pela distorção Jahn-Teller. O efeito Jahn-Teller pode acontecer quando ocorre um salto de um elétron para um orbital vazio e_g , pois o elétron quando salta de um local para outro, arrasta consigo as distorções da rede, como mostrado na Figura 1.11. O elétron que se acopla as distorções da rede é denominado polaron. Como os átomos de oxigênio ao redor são muito mais massivos do que o elétron nu (bare electron), o polaron comporta-se como uma partícula de carga negativa, tendo uma massa maior e mais mobilidade do que um elétron isolado.

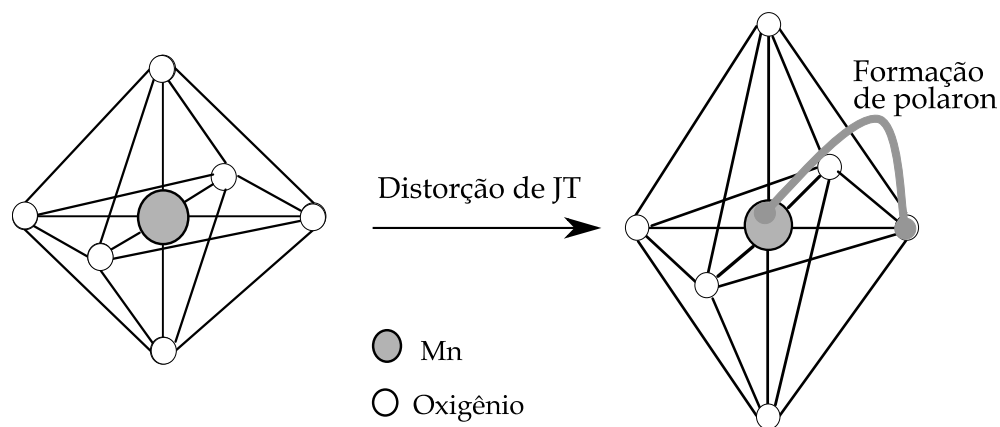


Figura 1.11. Formação de polaron de Jahn-Teller devido à distorção de octaedros MnO_6 .

A fim de determinar a condução polarônica no regime isolante paramagnético em temperaturas elevadas, Emin-Holstein [35] propôs uma teoria denominada salto de polaron pequeno. Esta modelo é definida como

$$\rho \propto \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

Onde, E_a é a energia de ativação e k_B é a constante Boltzman. Segundo este modelo, a curva de dependência da resistividade com a temperatura pode ser ajustada com o modelo de salto de polaron pequeno para determinar a condução polarônica.

Assim, o polaron forma-se quando ocorre a transição ferro/para e conseqüentemente o auto aprisionamento dos portadores. Estes polarons derretem quando um campo magnético é aplicado, liberando os transportadores. A distorção da rede do octaedro MnO_6 desempenha um papel importante na determinação das propriedades de transporte dos materiais dopados e nos comportamentos complexos de transições magnéticas e estruturais. Quando o tamanho médio iônico dos íons que ocupam o sítio 'A' da estrutura perovskita é pequeno, as cargas são localizadas em forma de polarons e o sistema é isolante. Já, quando o tamanho iônico se torna maior, as cargas se perdem e o sistema se transforma em um metal homogêneo. Os estudos de difração de raios X indicam que o composto principal d^4 (LaMnO_3) é Jahn-Teller distorcido, com diferenças

nos comprimentos de ligação Mn-O de cerca de 0,2 Å [36]. O composto original d^3 (SrMnO_3) não tem elétrons e_g e por isso tem uma estrutura cúbica não distorcida.

1.5. Separação das fases eletrônicas

A separação das fases eletrônicas em manganitas é uma questão importante em termos de física básica e das aplicações destes materiais em dispositivos funcionais. Estudos recentes sugerem que a magneto-resistência colossal nos sistemas manganitas está associada com a heterogeneidade espacial relacionada com a coexistência multifásica [5,6]. No entanto, a compreensão teórica desse fenômeno está longe de terminar. Referimos como as fases múltiplas de diferentes propriedades eletrônicas e magnéticas podem coexistir dentro de uma única fase, aparentemente, estruturalmente e quimicamente pura. A evidência da separação das fases eletrônicas nas manganitas vem do trabalho pioneiro de Wollan e Koehler [16], que observaram os picos correspondentes as transições ferromagnéticas e antiferromagnéticas do $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, por dispersão de nêutrons. Os autores concluíram que ferromagnetismo e antiferromagnetismo podem coexistir neste sistema.

V.B. Shenoy *et al.* [37] propuseram um modelo para o cenário de separação das fases eletrônicas dos materiais manganitas como mostrado na figura 1.12. Neste modelo, eles relataram a possibilidade de ilhas ferromagnéticas metálicas na matrix isolante antiferromagnética e vice-versa. Um aspecto interessante desse fenômeno é a dimensão da heterogeneidade. A escala de comprimento associada a estas heterogeneidades pode variar de sub-nanômetros até microns. Em alguns casos, essa heterogeneidade é estática ou pode evoluir com estímulos como uma mudança na temperatura, campo magnético, etc...

Esta separação de fase eletrônica pode ser observada diretamente por imagens, utilizando a microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de fotoemissão. Os padrões de difração de raios X e dispersão de nêutrons também podem dar uma evidência sólida para esta heterogeneidade. A ressonância

magnética nuclear e a espectroscopia Mössbauer fornecem sondas locais que podem examinar heterogeneidades na escala de comprimentos de alguns nanômetros. A dependência da resistência elétrica com a temperatura e as medidas de magnetização também podem ser usadas para investigar essa separação de fase indiretamente.

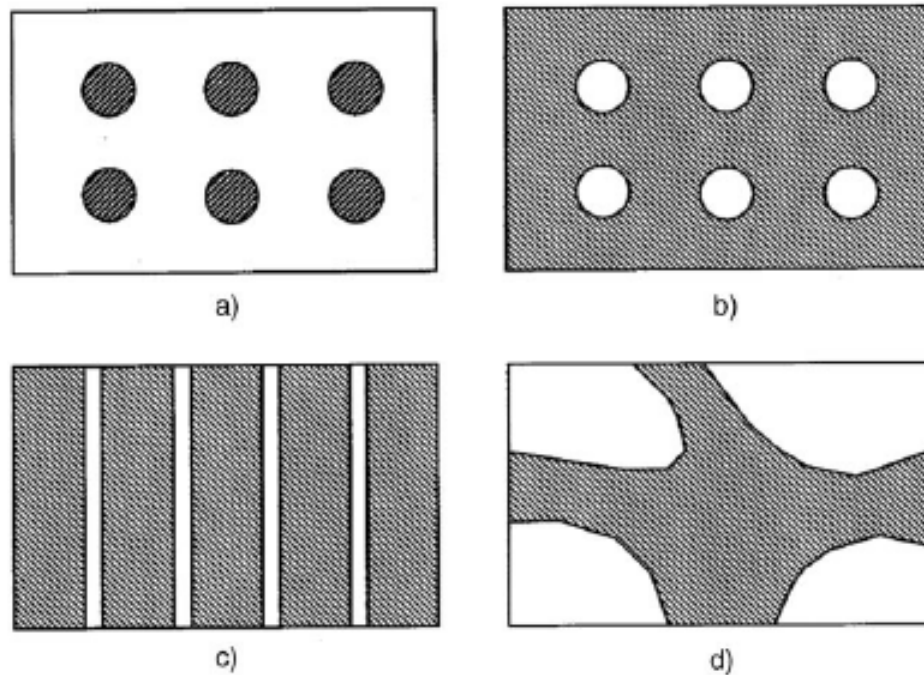


Figura 1.12. Modelo de separação das fases eletrônicas para as manganitas. O modelo representa (a) ilhas metálicas FM em um isolante AFM (b) regiões metálicas com ilhas de isolante (c) listras carregadas e (d) separação de fase na escala mesoscópica.

Um estudo recente de J. Tao *et al.* [38] relatou a separação de fases em escala nanométrica no sistema $\text{La}_{0,55}\text{Ca}_{0,45}\text{MnO}_3$ através imagens de nanodifração de varredura de elétrons. Os autores propuseram a existência de separação de fases em nanoescala e acredita-se que sua fração de volume é muito pequena para afetar o comportamento da magneto-resistência colossal.

1.6. Efeito da pressão em manganitas

O estudo do transporte de carga e das propriedades magnéticas dos sistemas manganitas sob pressão é interessante, pois a pressão pode agir como um parâmetro de controle para ajustar as propriedades físicas das manganitas. Existem dois métodos de aplicação de pressão: pressão interna, por meio de dopagem química, e a externa por pressão hidrostática ou uniaxial. Em geral a dopagem química é feita no sítio de La e Mn. Os efeitos da pressão interna e da pressão externa em manganitas serão discutidos nas subseções a seguir.

1.6.1. Efeito da pressão interna – dopagem química

A família de compostos $R_{1-x}A_xMnO_3$ dopados com cátions bivalentes, como o Sr, Ca e Ba, apresentam uma grande variedade de fases magnéticas e de comportamento da resistência elétrica dependente do nível de dopagem. O composto principal $LaMnO_3$ é um isolante de Mott com propriedades físicas dominadas pela interação Coulombiana forte entre os elétrons [14]. No caso da substituição do íon trivalente de La por um íon bivalente como Sr, Ca e Ba, a dopagem impulsiona o átomo de Mn para um estado de valência mista entre Mn^{3+} e Mn^{4+} para manter a relação entre magnetismo e condutividade [16]. Este sistema de valência mista é metálico porque os elétrons e_g podem saltar do sítio de Mn^{3+} para um sítio vizinho Mn^{4+} . Espera-se que o estado fundamental da manganita de valência mista seja um metal ferromagnético por causa da energia cinética adquirida pelo elétron e_g , deslocando-se paralelamente ao t_{2g} com spins alinhados. O aumento da temperatura causa perturbações nos spins t_{2g} devido ao aumento da entropia. Assim, o elétron e_g não se propaga com facilidade e há uma transição para a fase isolante paramagnética.

O tipo e a intensidade do acoplamento de troca magnético entre íons adjacentes de manganês na rede Mn–O–Mn depende sensivelmente da valência do íon Mn ou do nível de dopagem do composto [16]. A fração relativa de Mn^{3+} e Mn^{4+} é fortemente dependente do nível de dopagem. O deslocamento desses buracos aumenta a

condutividade elétrica. O acoplamento de troca forte e positiva entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} na rede $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ fornece um mecanismo para o ordenamento ferromagnético. A manganita dopada $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ apresenta diferentes fases magnéticas e de resistência elétrica dependendo do seu nível de dopagem [5-6]. Os membros finais deste composto ($x = 0$ & 1) são isolantes antiferromagnéticos, mas tornam-se metais ferromagnéticos por causa da dopagem.

Como discutimos anteriormente, o sistema manganita bi-camada $La_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$ ($A = Sr, Ca, Ba, \dots$) tem atraído grande interesse na última década devido à sua magneto-resistência colossal, às propriedades anisotrópicas e à variedade de fases magnéticas e de resistência elétrica [24]. Há um grande número de estudos sobre o sistema dopado bi-camada e a maioria deles se concentram no sistema $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ dopado com Sr devido ao interesse no comportamento em baixa temperatura. O composto pai $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ com $x = 0$ é um isolante antiferromagnético baseado no Mn^{3+} sem distorção da rede local cristalina. Quando a quantidade de elemento bivalente Sr é substituído no sítio de La, ocorre uma distorção do octaedro MnO_6 . Esta distorção da estrutura altera as distâncias inter-atômicas (Mn–O) e os ângulos de ligação (Mn–O–Mn) que influenciam na interação de dupla-troca. A dopagem de um íon bivalente (Sr^{2+}) no íon trivalente (La^{3+}) leva a um sistema de valência mista $La^{3+}_{2-2x}Sr^{2+}_{1+2x}Mn^{3+}_{2-x}Mn^{4+}_xO_7$ provando fenômenos interessantes no transporte de carga e nas propriedades magnéticas. Estudos sistemáticos sobre os efeitos de dopagem no sítio de La por Sr em diferentes níveis de dopagem têm sido amplamente divulgados [26-27].

Ao variar a composição do Sr no sítio de La, uma rica diversidade de diagramas de fase são produzidos. Os diagramas de fases magnético de sistema $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ determinados por difração de nêutrons em uma ampla gama de dopagem foram relatados em vários trabalhos [39-41]. O diagrama trata as diferentes propriedades (resistência elétrica e o magnetismo) dependendo do nível de dopagem e da temperatura, como é mostrado na Figura 1.13. De acordo com este diagrama de fases, as propriedades físicas das manganitas bi-camadas são extremamente sensíveis a pequenas variações de dopagem no sítio de La e à temperatura. Este sistema é um metal ferromagnético em um

estreito intervalo de dopagem $0,30 \leq x \leq 0,42$. A separação de fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas é observada na faixa de dopagem $0,42 \leq x \leq 0,48$. O aumento da concentração de Sr resulta em uma ordem antiferromagnética inclinada em $0,48 \leq x \leq 0,5$ e um isolante com ordenamento de carga para $x = 0,5$. Os isolantes antiferromagnéticos do tipo A, C e G são observados no regime de alta dopagem ($x > 0,5$). Nesta tese, essencialmente a região ferromagnética metálica ($0,30 \leq x \leq 0,42$) é considerada.

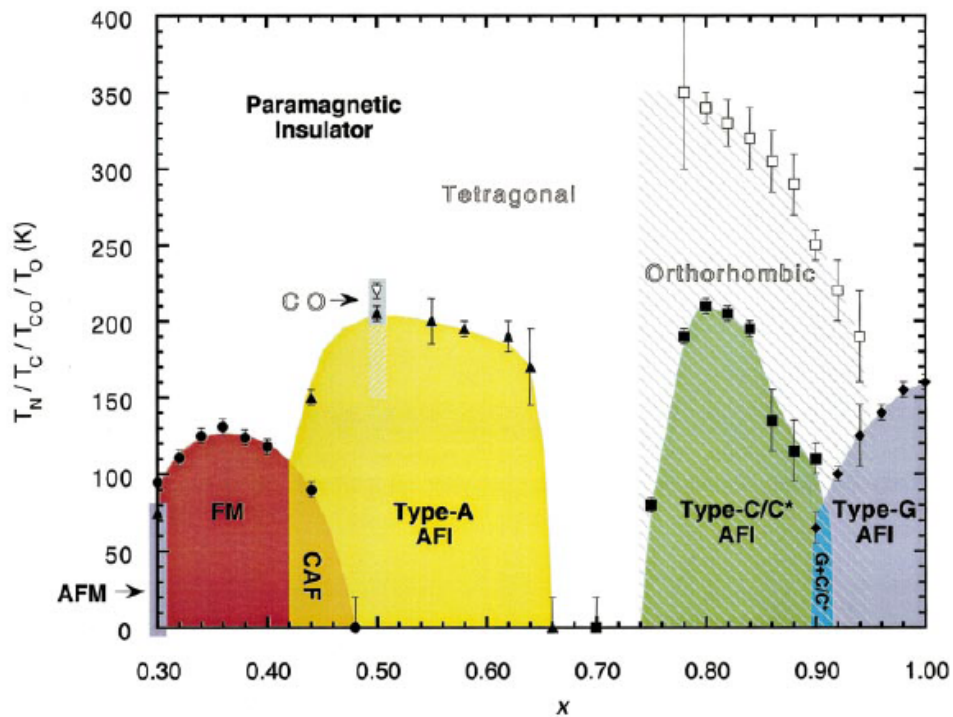


Figure 1.13. Diagrama de fase para o sistema da manganita bi-camada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

A influência do nível de dopagem na estrutura cristalina da manganita bi-camada tem sido investigada por vários grupos [42-44]. Todos os cristais de $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0,3 \leq x \leq 0,5$) têm uma estrutura tetragonal com o grupo espacial $I4/mmm$ à temperatura ambiente (Figura 1.7). A estrutura tetragonal é mantida em temperatura ainda mais baixas, exceto para $x = 0,5$, que mostra um ordenamento de carga/orbital. O parâmetro de rede a aumenta levemente com o nível de dopagem até $x = 0,4$, enquanto o parâmetro c diminui mais rapidamente, como mostrado na Figura 1.14. Os valores dos parâmetros de rede estão intimamente ligados com os comprimentos de ligação Mn–O. O comprimento

de ligação Mn–O(3) ao longo do eixo a cresce com a dopagem. O comprimento de ligação Mn–O(2) ao longo do eixo c diminui acentuadamente com a dopagem (Figura 1.14). Isso indica que a distorção de Jahn Teller cooperativa aumenta com a redução do nível de dopagem x . Estes resultados também foram confirmados pela difração de raios-X e pelas medidas de difração de nêutrons [42].

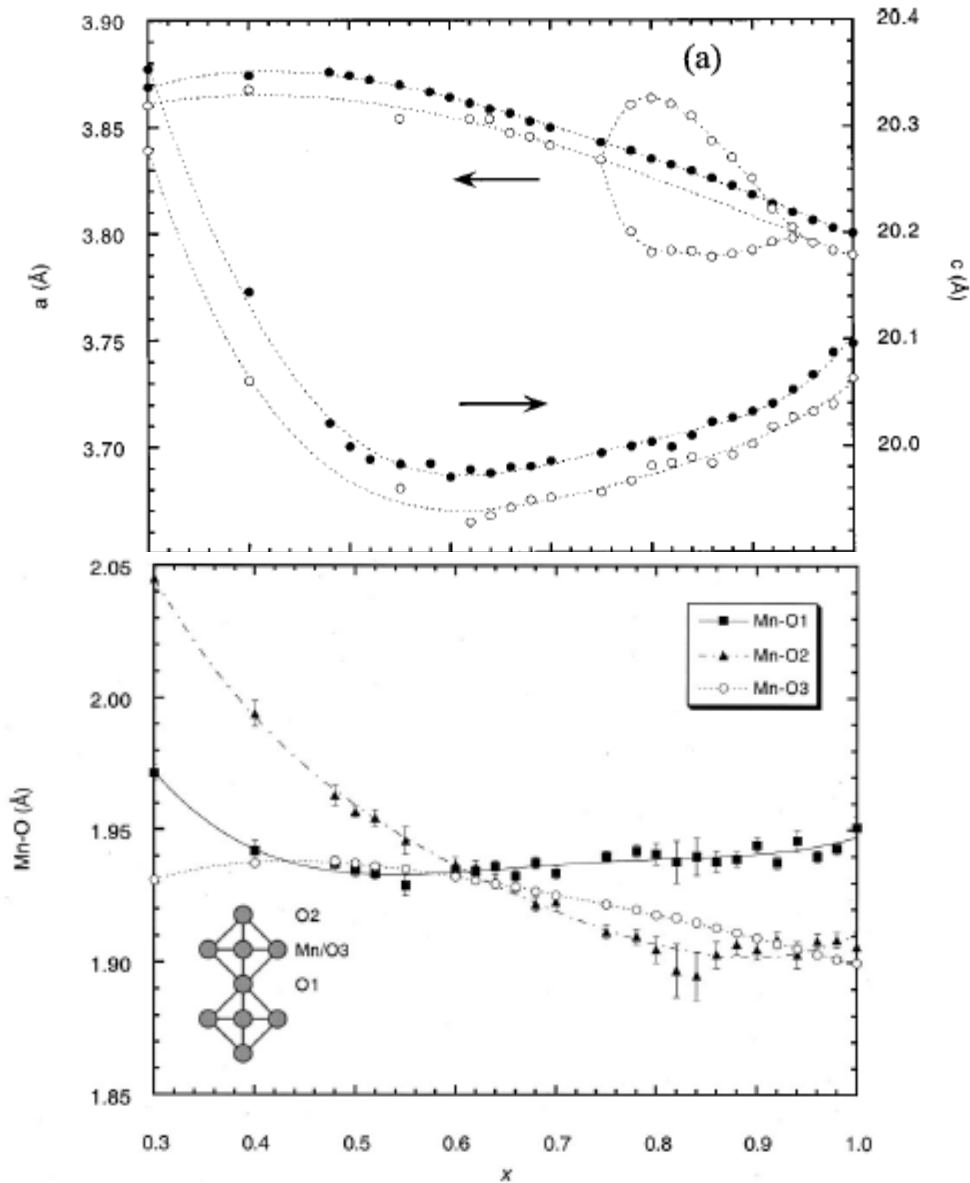


Figura 1.14. Variação dos parâmetros de rede e o comprimento de ligação entre Mn e oxigênio com o nível de dopagem de Sr, relatados pelo C.D. Ling *et al.* [41].

Em consequência, a pressão interna pode induzir os seguintes efeitos nas manganitas:

- 1) variações das distâncias inter-atômicas e mudança nos parâmetros de rede;
- 2) mudanças na sobreposição entre o orbital de cátion e ânion na rede Mn-O;
- 3) mudanças no número de portadores de carga;
- 4) ausência de uma orientação preferencial dos momentos magnéticos.

Nesse sentido, é interessante estudar o transporte de carga e as propriedades magnéticas dos sistemas de manganita com substituições químicas diferentes.

1.6.2. Efeitos da pressão externa – pressão hidrostática

A dopagem química em manganitas pode induzir mudanças significativas nas propriedades físicas, como explicado na seção anterior. Uma mudança semelhante pode ocorrer por causas externas, como campo magnético, pressão hidrostática e temperatura. Transições metal-isolante induzidas por pressão externa são observadas nestes materiais. A pressão externa reduz o volume da rede cristalina, e conseqüentemente aumenta a superposição das funções de onda dos átomos primeiros vizinhos. Este efeito provoca uma mudança no comportamento dos elétrons, de localizados, para itinerantes. Estudos experimentais recentes sobre pressão nas manganitas mostram características interessantes, tais como: aumento da temperatura de transição magnética e diminuição da resistividade elétrica; evolução da fase ferromagnética e redução da distorção de Jahn-Teller em octaedros MnO_6 ; aumento da magnetização espontânea; aumento do ângulo de ligação Mn–O–Mn e redução do comprimento de ligação Mn–O [45-48].

Na Figura 1.15, mostramos os resultados obtidos pelo T. Kimura *et al.* [49] sob pressão para o composto $La_{1,4}Sr_{1,6}Mn_2O_7$. Eles revelam que a pressão hidrostática apresentam resultados interessantes como, aumento da temperatura de transição, diminuição da resistividade elétrica, e aumento a magneto-resistência. Assim, os estudos referentes à pressão externa são valiosos para revelar a física básica pertinente á estes materiais.

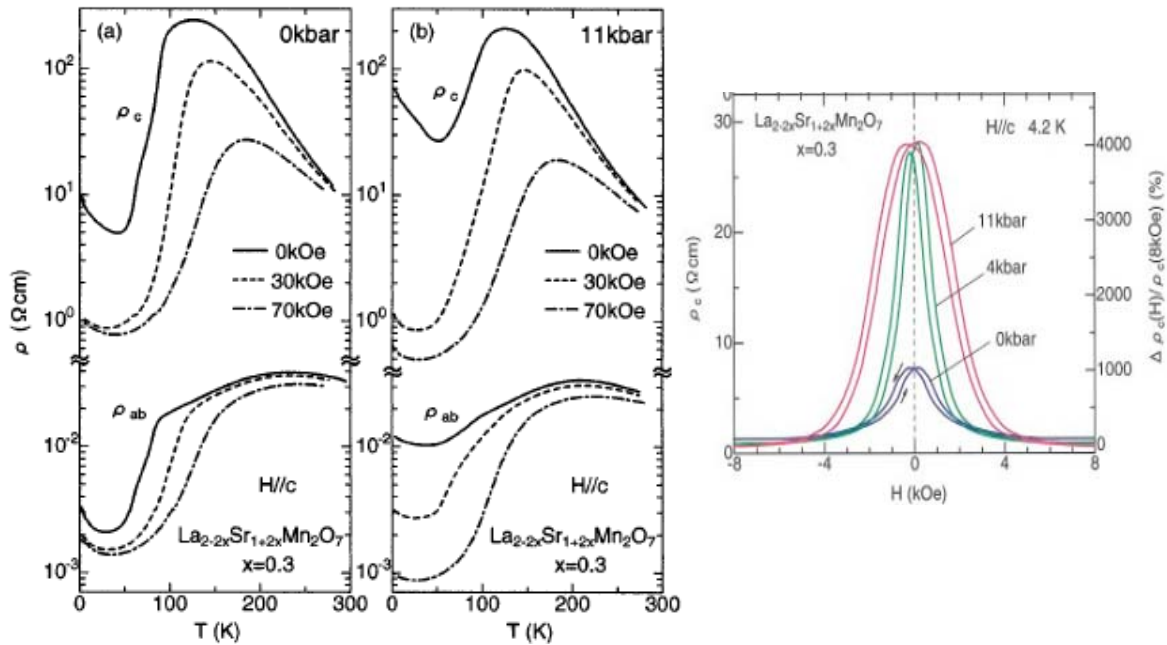


Figura 1.15. Resultados obtidos sob pressão para o composto $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, relatados pelo T. Kimura *et al.* [49].

As propriedades físicas das manganitas bi-camada também são muito sensíveis à pressão externa (hidrostática ou uniaxial) e devido à compressão anisotrópica destes materiais propriedades exóticas são observadas. A presença de uma camada isolante $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{O}_2$ entre os planos de condução MnO_2 , reduz o acoplamento de eletrônicos e magnético entre as camadas. Assim, a condução túnel entre as camadas é extremamente sensível à pressão externa. Além disso, estudos estruturais têm revelado que, sob pressão, a compressão ao longo do eixo c é diferente da compressão ao longo do plano ab . Devido ao forte acoplamento anisotrópico estrutural, eletrônico e magnético, os efeitos da pressão hidrostática sobre as propriedades de transporte são muito interessantes. Existem poucos estudos sobre as manganitas bi-camadas sob pressão hidrostática e a maioria deles foi realizada no sistema $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, devido aos seus fenômenos peculiares se comparados a outros dopantes [45-48].

A estabilidade orbital desempenha um papel importante no sistema $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ e regula as propriedades magnéticas e de transporte. Ishihara *et al.* [46]

relataram que a pressão aplicada estabiliza o orbital $d_{x^2-y^2}$, em comparação com o orbital $d_{3z^2-r^2}$ para este sistema. Na verdade, a transferência de carga induzida pela pressão do eixo c para o orbital no plano ab enfraquece o acoplamento entre bi-camada e também enfraquece o transporte de carga ao longo do eixo c . A mudança do ângulo de ligação Mn-O-Mn e o comprimento de ligação Mn-O também foram observados na estrutura da $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ sob pressão de até 35 GPa por Ravhi Kumar *et al.* [47], a qual é mostrada na Figura 1.16. A aplicação de pressão leva a uma inclinação da ligação Mn-O(3)-Mn no plano ab , acompanhada por uma compressão ao longo do eixo c , como relatado por K.V. Kamenev no sistema da manganita bi-camada $(\text{La}_{0,6}\text{Nd}_{0,4})_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [48].

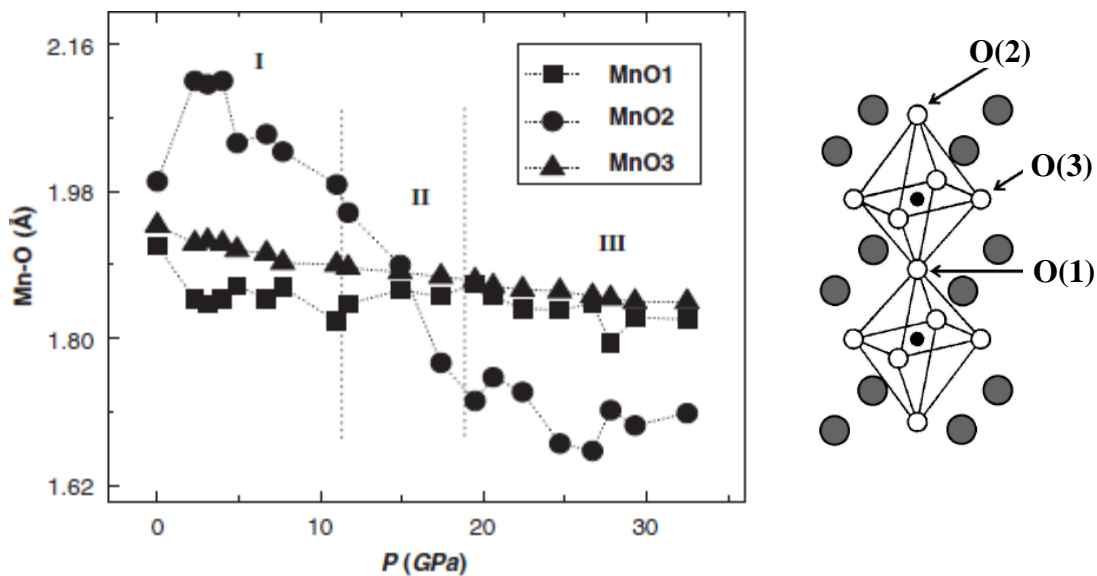


Figura 1.16. Mudanças no comprimento de ligação Mn-O com a pressão para o composto $\text{La}_1\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, relatado pelo Ravhi Kumar *et al.* [47].

A medida de magneto-resistência é predominantemente empregada no estudo das manganitas bi-camada. Entretanto, poucos estudos sob pressão têm sido realizados [49-50]. A magneto-resistência túnel no composto $x = 0,3$ é drasticamente reforçada pela pressão aplicada, conforme relatado por T. Kimura *et al.* [49] e mostrado na Figura 1.15. Segundo eles, a magnitude da magneto-resistência túnel é drasticamente melhorada até $\sim 4000\%$, aplicando pressão. Tal efeito de reforço da MR pode estar intimamente relacionado com a mudança no acoplamento entre bi-camada magnética. A dependência

fraca da pressão de ρ_c em $H \geq H_{\text{sat}}$ (onde H_{sat} é magnetização de saturação) sugere que o efeito da pressão é pequeno na ausência de fronteira de domínios magnéticos. Em contraste, no menor valor de campo ($\leq H_{\text{sat}}$) ρ_c mostra um aumento notável com a pressão. Isso indica que o movimento dos elétrons de condução ao longo do eixo c sofre, sob maior pressão, um espalhamento ainda mais forte do que em pressão ambiente.

Em resumo, a pressão externa pode influenciar nos seguintes fatores nos materiais manganitas:

- 1) redução das distâncias interatômicas e mudança dos parâmetros de rede;
- 2) aumento da sobreposição entre o orbital de cátions e ânions na rede Mn-O;
- 3) não alteração no número de portadores de carga;
- 4) ausência de uma orientação preferencial nos momentos magnéticos.

Assim, os estudos de pressão sobre estes materiais manganitas são interessantes para revelar o mecanismo físico básico existente nestes materias.

1.7. Apresentação dos compostos estudados para nesta tese

Em contraste com as manganitas perovskita cúbica, as manganitas bi-camadas dopadas com Sr, de fórmula química $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, têm sido alvo de grande interesse devido ao reforço da magneto-resistência colossal, ao elevado valor da temperatura de transição ferromagnética, à variedade de estruturas magnéticas em função da dopagem química, temperatura, campo magnético e pressão, e a um grande valor da anisotropia na resistividade no plano ab e no eixo c [24]. A descoberta do fenômeno de magneto-resistência colossal atrai muito interesse para as manganitas bi-camada, especialmente nas manganitas dopadas, que exibem um enorme aumento na magneto-resistência. Mantendo estes pontos em mente, estudamos a manganita bi-camada de $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ dopada com Sr. Devido ao forte acoplamento anisotrópico das estruturas eletrônicas e magnéticas, acreditamos que os efeitos de pressão interna e externa no transporte de carga e nas propriedades magnéticas serão muito diferentes daqueles das manganitas perovskita cúbica.

Apesar de o sistema $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ exibir uma variedade de regiões magnéticas e de resistência em um grande intervalo de dopagem (x), consideramos a região ferromagnética ($0,30 \leq x \leq 0,42$) que é a mais importante do ponto de vista de aplicações. Em nossos estudos, escolhemos o composto $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0,34$) e $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0,38$) como os compostos principais. Estes dois compostos foram escolhidos por causa de suas altas temperaturas de transição na região ferromagnética ($0,30 \leq x \leq 0,42$) e do tipo mais simples de acoplamento ferromagnético nas bi-camadas abaixo T_C . Além disso, esses compostos apresentam um efeito CMR forte e não existe spin inclinado entre as duas camadas.

Há estudos realizados sobre esses compostos que relatam que $x = 0,34$ ocorre uma transição de ferromagnética para paramagnética em 118 K [24, 39]. Em temperaturas abaixo de ~ 118 K, os momentos magnéticos nos sítios de Mn são acoplados ferromagneticamente dentro das bi-camadas e entre as bi-camadas. Os resultados dos estudos de espectroscopia ótica apresentados por J. Kunze *et al.* [51] sugerem um cenário de separação de fases no composto $x = 0,34$. Eles observaram duas transições, uma perto da transição metal isolante e outra em 280 K e atribuíram à temperatura de anisotropia. O ordenamento de carga também tem sido observado acima da temperatura de transição metal-isolante, enquanto que abaixo dessa temperatura de transição, a ordem de carga é suprimida e desenvolve um estado metálico de longo alcance.

O composto $x = 0,38$, abaixo de 130 K, apresenta um ordenamento ferromagnético dos momentos de Mn. Acima desta temperatura, o sistema é um paramagneto [52], como é mostrado na Figura 1.17. O acoplamento entre as camadas deste composto foi identificado a partir de espectros de ressonância ferromagnética por W. Ning *et al.* [53]. Eles encontraram um acoplamento antiferromagnético intercalado no estado paramagnético. Os resultados também confirmaram a existência de ordem ferromagnética bidimensional acima de T_C . A redução da temperatura destrói o ferromagnetismo 2D.

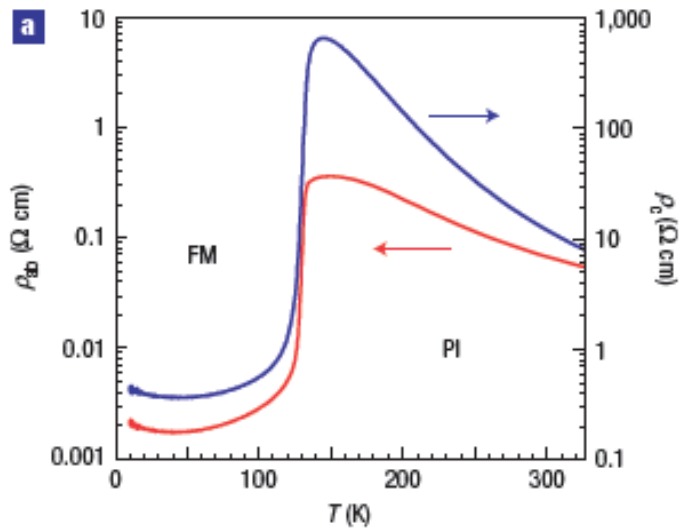


Figura 1.17. Dependência da resistividade com a temperatura medida para o composto $x = 0.38$, relatado pelo Z. Sun *et al.* [52].

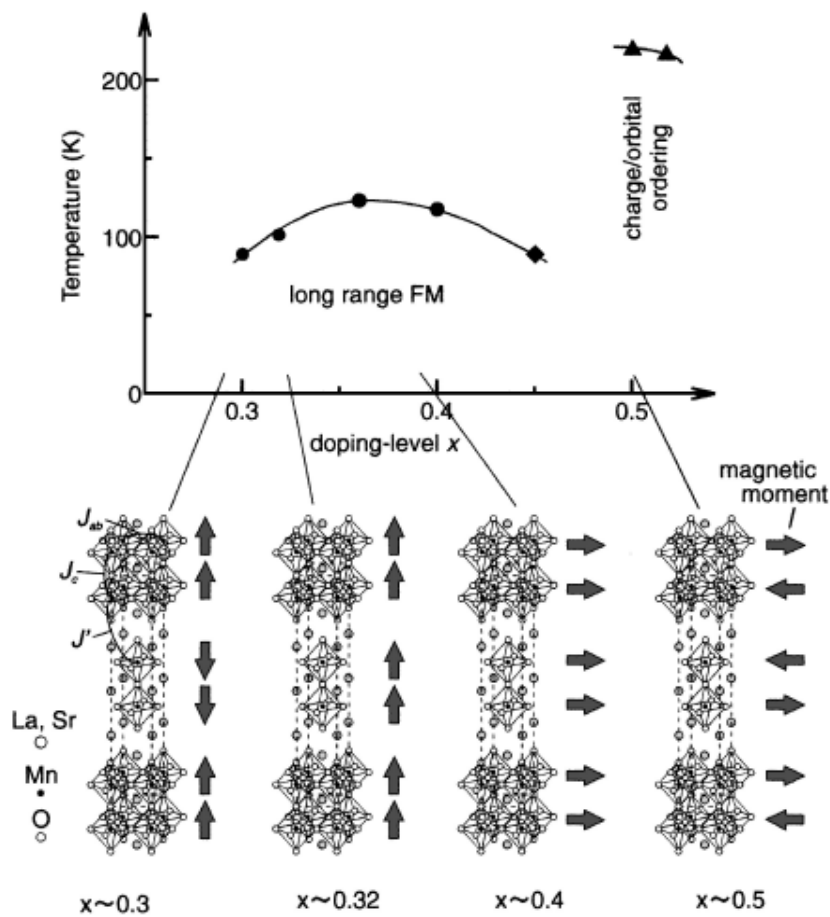


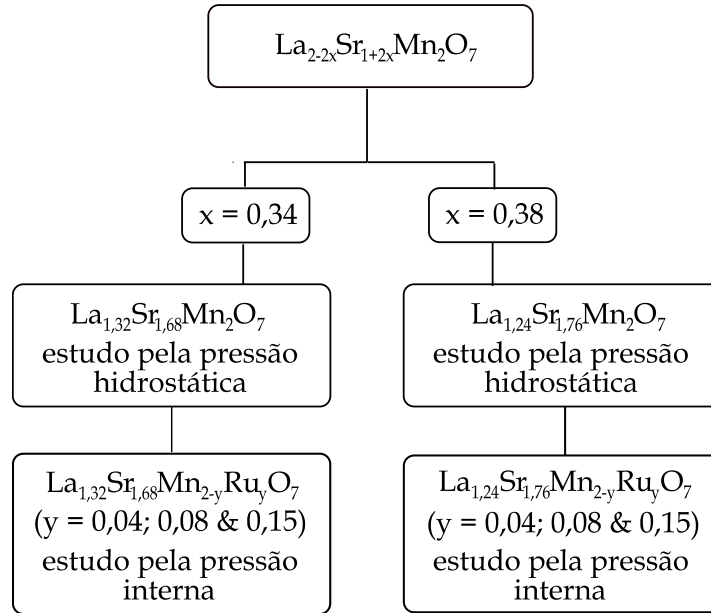
Figura 1.18. Diferente orientações dos spins no estado fundamental na série $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ com a nível de dopagem de Sr, relatado pelo T. Kimura *et al.* [24].

Ambos os compostos com $x = 0,34$ e $x = 0,38$ sofrem uma transição FM/PM em 118 K e 130 K, respectivamente. A única diferença entre estes compostos é orientação dos spins no estado fundamental, como apresentado na Figura 1.18. Os momentos magnéticos das camadas MnO_2 no composto com $x = 0,34$ são acoplados ferromagneticamente dentro de uma bi-camada e alinhados ao longo do eixo c , enquanto no composto com $x = 0,38$ a orientação dos spins é no plano ab . Nesta tese, a pressão hidrostática é aplicada sobre estes dois compostos principais $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ para obtermos o efeito da pressão externa. Estudos anteriores revelaram que a compressão ao longo do eixo c é diferente daquela ao longo do plano ab por pressão hidrostática (Figura 1.16) [46, 54]. Assim, acreditamos que o estudo da pressão hidrostática em dois estados com diferentes orientações magnética será relevante.

Embora a dopagem no sítio de La seja um método indireto para alcançar ferromagnetismo e a metalicidade, forçando a mudar a valência iônica do Mn de $3+$ para $4+$, é interessante estudar o sistema com dopagem no sítio do Mn, que é um método direto. Além disso, a dopagem no sítio de Mn desempenha um papel importante na densidade de portadores (n), no comprimento de ligação Mn-O e no ângulo de ligação Mn-O-Mn ao controlar as propriedades físicas das manganitas [55]. A dopagem no sítio Mn não só introduz distorções de rede, mas também reduz o número de pares $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Foi mostrado que a transição de metal isolante pode ser produzida na substituição do sítio Mn por íons como Ge, Sn, Cu, Fe, Ti, Ru, Mg e Al [56-58]. Nesta tese, a pressão interna é obtida substituindo Ru no sítio de Mn nos compostos $x = 0,34$ e $x = 0,38$.

Os estados de valência mista Mn^{3+} e Mn^{4+} são os ingredientes de dupla-troca (DE) de Zener em materiais manganitas. Assim, o átomo que será substituído no sítio de Mn deve ter estado de valência mista, a fim de participar da interação DE. O Ru, como também tem os estados de valência mista entre Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{4+} e Ru^{5+} , é escolhido para substituição no sítio de Mn. Além disso, o Ru tem configuração eletrônica semelhante a do Mn, onde o orbital exterior de Ru é o orbital $4d$. O raio atômico de Ru (1,34 Å) é comparável com o raio atômico de Mn (1,4 Å). Assim, o Ru pode ser um candidato adequado para substituir em sítio de Mn.

As amostras estudadas nesta tese são descritas como segue.



Assim, os compostos $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ e $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($y = 0,0; 0,04; 0,08$ e $0,15$) são estudados sistematicamente a fim de obtermos uma compreensão mais profunda do mecanismo de dupla-troca e da formação de polarons de Jahn- Teller por dopagem de Ru e pela pressão hidrostática.

1.8. A motivação deste trabalho de pesquisa

O efeito da magneto-resistência colossal e as aplicações prática é o principal atrativo para estudo das manganitas, além do rico diagrama de fases magnética e de transporte elétrico. Um sistema manganita devidamente dopado apresenta um estado ferromagnético metálico em baixas temperaturas e um comportamento isolante paramagnético em altas temperaturas. Além do efeito magneto-resistência colossal, as manganitas foram selecionadas por exibirem uma grande gama de novos fenômenos, incluindo os vários tipos de ordenamento magnético, transição de metal-isolante, ordenamento de carga e orbital e transições de fases induzidas por pressão. A dupla-troca é um mecanismo básico importante para explicar as propriedades de transporte das manganitas. Estudos recentes revelaram que as propriedades mais interessantes das manganitas podem ser atribuídas não apenas à interação de dupla-troca (DE), mas

também a outras propriedades que competem com o DE como: o antiferromagnetismo de super-troca, polarons de Jahn-Teller, ordenamento da carga e orbital, etc... [59-61]

As manganitas são interessantes do ponto de vista de suas aplicações potenciais na tecnologia do computador moderno, como por exemplo, em spintrônica. Spintrônica ou eletrônica baseada no spin eletrônico é uma nova tecnologia que manipula o spin e a carga de um elétron para armazenar e transmitir informações. Computadores com dispositivos de memória spintrônica MRAM (memória magnética de acesso aleatório) serão capazes de armazenar mais dados em uma área menor, acessar dados mais rapidamente e consumir menos energia do que os chips semicondutores usados hoje. As manganitas são importantes para a spintrônica por duas razões [62]. Primeiro, elas apresentam uma queda muito grande na resistência elétrica (efeito CMR) quando um campo magnético é aplicado. Em segundo lugar, a condutividade deste materiais são dependente ao spin (ferromagnetismo meio-metálicos). Com a descoberta do efeito da CMR no $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ em 1994 por Jin *et al.* [13], as manganitas também foram sugeridas como base da próxima geração de unidades de disco rígido e de cabeças de leitura.

Na manganita bi-camada, o acoplamento de troca intercamada entre duas camadas ferromagnéticas separadas por uma camada não-magnética tem recebido considerável atenção devido à sua relevância para os efeitos da magneto-resistência gigante e da magneto-resistência túnel. A magneto-resistência observada no sistema manganita bi-camada é explicada pelo magneto-resistência túnel entre planos, por causa das bi-camadas ferromagnéticas metálicas MnO_2 , que são separadas por uma camada não magnética isolante $(\text{La,Sr})_2\text{O}_2$ empilhada ao longo do eixo c . Este efeito sugere o uso das manganitas perovskitas como eletrodos ferromagnéticos em junção ferromagneto metal / isolante/ ferromagneto metálico. Esta junção pode dar origem a um valor maior da magneto-resistência túnel, devido à elevada polarização do spin dos elétrons de condução. A junção túnel magnética é a base dos dispositivos da memória de acesso aleatório magneto-resistiva (MRAM), um novo tipo de memória não-volátil [63,64]. Essa junção túnel magnética também é utilizada para aplicações em detectores. Neste sentido as

manganitas são compostos ideais para os dispositivos sensores magnéticos, pois os dois estados fundamentais concorrentes são o metálico e o semicondutor.

As propriedades físicas das manganitas são extremamente sensíveis à temperatura, à dopagem química, ao campo magnético e à pressão. Apesar da grande quantidade de trabalhos dedicados às manganitas dopadas, a dependência com a pressão do transporte elétrico e das propriedades magnéticas não têm sido amplamente estudadas. Por exemplo, não está claro como a mudança de pressão afeta as propriedades da magneto-resistência colossal em manganitas. É importante investigar o efeito de distorção Jahn-Teller sob pressão a fim de compreender o comportamento isolante das manganitas. Também é interessante comparar os efeitos da dopagem química com os efeitos da pressão hidrostática, a fim de revelar a base física das manganitas. Como na maior parte dos estudos a atenção está predominantemente voltada para os fenômenos de magneto-resistência colossal, é necessário estudar a correlação entre o transporte de carga e as propriedades magnéticas sob pressão para compreender a física destes materiais.

Nesta tese, investigamos sistematicamente a dependência com a temperatura da magnetização, da resistência elétrica e da magneto-resistência com o campo magnético e com a pressão em sistemas manganita bi-camada $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ e $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($y = 0,0; 0,04; 0,08$ e $0,15$) a fim de obter uma compreensão mais profunda do mecanismo de dupla-troca e da formação de polarons Jahn-Teller pelas pressões externas e internas. Vale a pena estudar as propriedades físicas da dependência com a temperatura baixa da pressão interna e externa para entender a física básica presente nestes materiais.

Em resumo, o objetivo desta tese é a construção do diagrama de fases de pressão de algumas manganitas bi-camadas. Além disso, procuramos entender a dependência da pressão de transporte de carga e de propriedades magnéticas e da física por trás dos sistemas metálicos ferromagnéticos. Este estudo também foi importante para caracterizar essas propriedades sob pressão, a fim de revelar os fenômenos peculiares destes materiais.

Capítulo 2. Síntese e Caracterização dos Materiais

A síntese de materiais de alta qualidade é um desafio para qualquer pesquisador em física da matéria condensada. As condições de síntese de materiais são determinantes e podem modificar as propriedades do material, alterando seu tamanho de grão e estrutura microscópica [65]. Em particular, na síntese da manganita é importante obtermos uma perovskita termodinamicamente estável, que exiba comportamentos físicos incomuns. Este capítulo descreve as técnicas de reação do estado sólido e os processos de síntese e de análise de difração de raios-X em pó utilizados em nossas amostras.

2.1. Preparação das amostras

Na preparação de amostras policristalinas, os pós são completamente misturados e comprimidos em pastilhas. A preparação de óxidos pode ser realizada ao ar, em cadinhos de cerâmica ou de platina. Para evitar impurezas, é necessário começar a preparação com os óxidos de alta pureza e em quantidades estequiométricas. Há muitas técnicas disponíveis para a síntese de cerâmica em amostras policristalinas, tais como a reação de estado sólido, o método dos precursores, o sol gel e o método de combustão [66]. Entre eles, a reação de estado sólido é um método confiável e convencional para o preparo de amostras policristalinas puras. A reação no estado sólido é um método em que o produto final é formado pela reação direta de sólidos [67]. Este método é simples de ser executado: as matérias-primas estão frequentemente disponíveis a baixo custo e as reações são limpas, o que significa que não envolvem outros elementos químicos. Portanto, essa técnica tem sido um excelente método de síntese sem solvente.

2.1.1. Método de reação de estado sólido

A reação do estado sólido é o método mais comum para a preparação de manganitas. Esta técnica tem como principais processos o pré-aquecimento, a calcinação, a sinterização e o recozimento em fluxo de oxigênio. Neste método, os reagentes são

moídos para que os pós fiquem bem finos. Depois, são prensados em uma pastilha e aquecidos a uma temperatura próxima da temperatura de fusão. O pré-aquecimento dos materiais precursores de terra rara é necessário para extrair a umidade e substâncias voláteis. A calcinação e a sinterização estão relacionadas com o processo de alta temperatura no qual o material misturado estequiometricamente é aquecido em uma temperatura um pouco menor do que a sua temperatura de fusão. A regra principal para a sinterização é de que a pastilha pressionada dos materiais deve ser aquecida a uma temperatura mais alta possível, sem fundir. O tempo de calcinação, sinterização e temperatura máxima variam dependendo dos compostos preparados [68].

Mesmo que esse método seja mais conveniente em comparação com outros métodos, existem também algumas desvantagens. As principais desvantagens desta técnica são: a necessidade de altas temperaturas, a possibilidade de não-homogeneidade, a contaminação dos cadinhos e a dificuldade em obter uma mistura uniforme, especialmente em nível de dopagem muito baixa. A fim de evitar a contaminação do material do recipiente, o contentor é escolhido dependendo da temperatura. Nós usamos cadinhos de alumina em nosso método de preparação. Os recipientes de diferentes materiais disponíveis no mercado, de acordo com seu ponto de fusão, são os seguintes:

Vidros: Pyrex – 400 C, Quartz – 1100 C

Ceramicas: Al-silicates – 1700 C

MgO - 2200 C, Corundum - 1900 C

Metais: Steel - 1400 C, Mo - 2000 C, Pt - 1600 C, Ta - 2500 C

A fim de obter uma fase homogênea e pura grande atenção deve ser dada à moagem e à mistura de materiais óxidos. Além disso, o tempo de recozimento em fluxo de oxigênio e a pressão aplicada na preparação de pastilhas são os principais parâmetros controlados na formação de grãos e pureza de fases. Três importantes fatores influenciam na razão da reação de estado sólido: (1) a área de contato entre os materiais de reação e, conseqüentemente, as suas áreas de superfície, (2) a razão da nucleação da fase de produto e (3) a razão da difusão dos reagentes. Os principais parâmetros que podem ser controlados com este método são: tamanho de partícula, distribuição de tamanho,

densidade de empacotamento, áreas de contato e porosidade. Geralmente, a importância destes parâmetros aumenta com a diminuição da temperatura da reação [65].

Para uma reação química completa, o tamanho das partículas dos reagentes tem que ser menor do que o comprimento de difusão [69]. Essa relação é expressa pela seguinte equação,

$$(2Dt)^{1/2} \geq L \quad (2.1)$$

Onde $(2Dt)^{1/2}$ é o comprimento de difusão, D é a difusão constante (dependendo da temperatura de reação e dos materiais), t é o tempo de reação e L é o tamanho da partícula típica. Essa relação determina o grau de processamento de calcinação e sinterização. A maior razão de uma reação cineticamente favorável pode ser obtida quando a temperatura é mais elevada e o tamanho do grão é menor. O objetivo da calcinação é decompor carbonatos em altas temperaturas (por exemplo, $\text{SrCO}_3 (\text{s}) = \text{SrO} (\text{sólido}) + \text{CO}_2 (\text{gás})$), a fim de obter óxidos finos correspondentes (por exemplo, SrO a partir da decomposição de SrCO_3) com grande área de superfície e alta reatividade. O objetivo da sinterização é obter uma reação química completa, através do aumento das áreas de contato dos reagentes.

2.1.2. Preparação dos compostos $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$

As amostras policristalinas de $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($x = 0,34; 0,38$ e $y = 0,0; 0,04; 0,08$ e $0,15$) foram sintetizadas pelo método convencional de reação do estado sólido. Os índices x e y denotam as concentrações de dopagem do Sr e Ru, respectivamente. Os óxidos de alta pureza e carbonatos usados no método de preparação são listados na Tabela 2.1. Os equipamentos utilizados no método de preparação foram os seguintes: fornos de alta temperatura, controladores de temperatura, pinças, luvas a prova de calor, cadinho de alumina, pilão, prensa hidráulica e gás oxigênio. Em todo o nosso método de preparação, usamos um forno Lenton tubular que pode ir até $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura foi monitorada através de um controlador de temperatura da Eurotherm, que fornece com precisão uma grande estabilidade de temperatura. A homogeneidade de

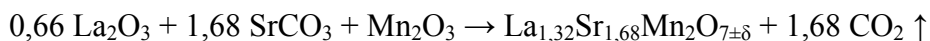
temperatura dentro do forno também é importante. Um tubo de alumina foi utilizado para o recozimento em ambiente com oxigênio. Para a calcinação e a sinterização, um cadinho de alumina foi utilizado. Em cada preparação, nós mudamos o cadinho a fim de evitar a contaminação. Além disso, o pilão foi limpo com ácido clorídrico, após cada moagem.

Químicas	Fórmula	Pureza (%)	Peso molecular (g)	Fornecedor
Óxido de lantânio	La ₂ O ₃	99,99	325,8091	Sigma
Carbonato de estrôncio	SrCO ₃	99,99	147,6289	Sigma
Óxido de manganês	Mn ₂ O ₃	99,99	157,8742	Alfa Aesar
Óxido de Rutênio	RuO ₂	99,99	133,0688	Alfa Aesar

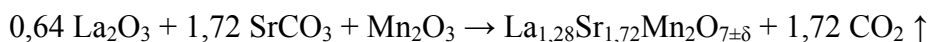
Tabela 2.1. Matérias-primas utilizadas na preparação das amostras.

O pó La₂O₃ foi pré-aquecido em 900 °C por 12 horas, a fim de remover a umidade e substâncias voláteis. Para a composição desejada, calculamos a relação estequiométrica dos materiais reagentes. Por exemplo, os cálculos da relação estequiométrica para os principais compostos (x = 0,34; 0,38 e y = 0,00) foram os seguintes:

para x = 0,34



para x = 0,38



Os reagentes foram pesados de acordo com a relação estequiométrica. Os pós, estequiometricamente pesados, foram misturados usando um almofariz e um pilão de ágata. Os pós uniformemente misturados foram moídos continuamente durante 2 horas. Em seguida, os pós foram calcinados a uma temperatura de 1150 °C por 12 horas no ar. Os processos de moagem e calcinação foram repetidos por diversas vezes. Esta repetição de moagem e calcinação garante a mistura homogênea dos reagentes, aumentando o

comprimento de difusão. Além disso, o maior número de moagens reduzirá o tamanho dos grãos e, assim, alcançaremos uma razão de reação elevada.

Em seguida, os pós foram pastilhados em pequenos discos de 8 mm de diâmetro e 1-2 mm de espessura, através de um pastilhador. Usamos uma prensa hidráulica para preparar as pastilhas, aplicando 4 toneladas de pressão. As pastilhas foram mantidas sob pressão por 20 minutos para obter uma forma sólida. Elas foram sinterizadas a 1300 °C por 36 horas em atmosfera de oxigênio. O gás oxigênio passou pelas amostras com uma razão de 3 bolhas por segundo. A pressão do oxigênio deve ser mantida de forma a evitar a deficiência de oxigênio nas amostras. Como a estrutura e as propriedades físicas dos materiais de óxido são altamente dependentes de estequiometria de oxigênio o recozimento em presença de oxigênio é importante. O processo de preparação que seguimos para todas as amostras é descrito no fluxograma 2.1 a seguir.

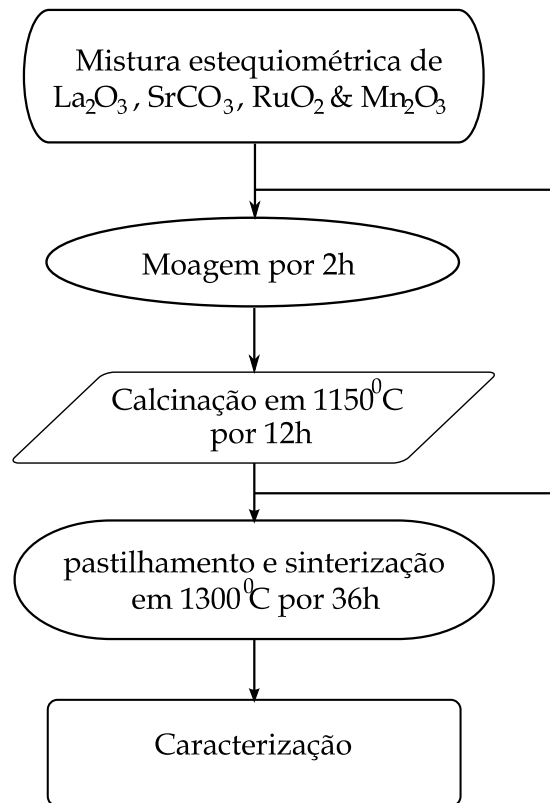


Figura 2.1. Fluxograma com o método de preparação de amostras seguido nesta tese.

2.2. Análise de raio-X

Como o comprimento de onda dos raios-X é comparável ao tamanho das distâncias inter-atômicas (d), eles são adequados para sondar o arranjo estrutural dos átomos e moléculas em uma ampla gama de materiais [70]. A energia dos raios-X pode penetrar profundamente nos materiais e fornecer informações sobre a estrutura global.

A difração de pó de raios-X (XRD) é uma das principais técnicas utilizadas pelo químico de estado sólido para caracterizar materiais [71]. Os padrões de difração de raios-X são amplamente utilizados em (1) identificação dos materiais de fase única, (2) identificação de várias fases em misturas microcristalinas, (3) na determinação da estrutura cristalina dos materiais identificados, (4) na determinação do tamanho de cristalito de análise de alargamento dos picos, (5) no cálculo dos parâmetros da célula unitária e simetria e (6) no cálculo do comprimento de ligação e ângulo de ligação entre átomos diferentes.

Como o nome sugere, a amostra, geralmente em forma de pó, é constituída por grãos finos de materiais monocristalinos a serem estudados. Os raios-X são difratados por materiais diferentes, dependendo dos átomos que formam a estrutura cristalina e de como esses átomos estão dispostos [70]. Portanto, quando o padrão de difração em duas dimensões é gravado, ele mostra anéis concêntricos de picos de espalhamento correspondente aos diversos espaçamentos d na estrutura cristalina. As posições e as intensidades dos picos são usados para identificar a estrutura subjacente ou fase do material. Como as propriedades do material são altamente dependentes da estrutura, a fase de identificação é importante. A forma de uma reflexão de difração é influenciada pelas características do feixe, pelo arranjo experimental e pelo tamanho e forma da amostra.

William Lawrence Bragg desenvolveu uma equação que pode interpretar com precisão a difração dos cristais [72, 73]. Ele propôs que os cristais são construídos em camadas ou planos. Bragg demonstrou que a face de clivagem dos cristais parece refletir

feixes de raio-X em um determinado ângulo de incidência θ . Ele também propôs uma relação entre o θ e as distâncias interplanares, que é definida como:

$$n\lambda=2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.2)$$

Onde n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de difração. Os parâmetros λ e d são medidos na mesma unidade, normalmente angstroms. Qualquer padrão de difração de pó pode ser descrito por múltiplos e discretos picos de Bragg.

O espaçamento interplanar d_{hkl} é uma função dos índices de plano (hkl) e das constantes de rede (a, b, c). O espaçamento interplano para o plano hkl de um sistema cúbico é

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.3)$$

Para o material cristalino ortorrômbico, a equação é

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

Enquanto que para a estrutura tetragonal, o espaçamento interplano será,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

Onde h, k e l são os índices de Miller dos planos de átomos. Os índices de Miller são usados para definir todos os planos de cristais possíveis que um cristal pode conter. Para um número suficiente de valores de espaçamento d observados, os parâmetros de rede podem ser obtidos por um programa de ajuste dos mínimos quadrados.

Os padrões de difração de raios-X são refinados pelo método de Rietveld [74, 75], a fim de analisar a estrutura cristalina. Este método determina a estrutura do cristal a partir da altura, da largura e da posição dos padrões de difração. Ele usa uma abordagem de mínimos quadrados para refinar um perfil de linha teórica, até que se enquadre no perfil medido. O princípio do método de Rietveld é minimizar uma função de M , que

analisa a diferença entre um perfil de y calculado $y(cal)$ e os dados observados $y(obs)$. O Rietveld é definido como:

$$M = \sum_i w_i \left\{ y_i(obs) - \frac{1}{c} y_i(cal) \right\}^2 \quad (2.6)$$

Onde W_i é o peso estatístico e c é um fator de escala global que se refere $y(cal) = c.y(obs)$

O método de Rietveld de refinamento dos padrões de difração de raios-X é realizado através do programa General Structural Analysis System (GSAS) [76]. O GSAS é um conjunto de programas para o processamento e análise de monocristal e dos dados obtidos com difração de raios-X do pó ou nêutrons. Ele é projetado para ser de fácil uso, possui orientações do editor no menu (EXPEDT) e é equipado com anúncios de ajuda e recursos de interceptação de erro. O EXPEDT é usado para preparar todos os dados para o programa de cálculo principal GSAS.

2.2.1. Padrões de difração de raios-X

Os padrões de difração de raios-X para todas as amostras foram gravados em temperatura ambiente usando equipamentos de raios-X do CBPF. Um difratômetro Phillips X' Pert PRO equipado com $CuK\alpha$ é usado para coletar os padrões. Os dados de raios-X foram coletados por etapa de varredura no intervalo angular de $20 \leq 2\theta \leq 80$ em um tamanho do passo de 0,02, com um tempo de contagem de 3 segundos por passo.

As Figuras 2.2 e 2.3 apresentam os difratogramas dos compostos $La_{1,32}Sr_{1,68}Mn_{2-y}Ru_yO_7$ ($y = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,15$) e o difratograma refinado com Rietveld para o composto $y = 0,00$, respectivamente. Nas Figuras 2.4 e 2.5 mostramos os difratogramas dos compostos $La_{1,24}Sr_{1,76}Mn_{2-y}Ru_yO_7$ ($y = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,15$) e o difratograma refinado com Rietveld para o composto $y = 0,00$, respectivamente. Os padrões indicam que todas as amostras são de fase única, sem qualquer fase secundária ou fase espúria detectável. Todos os picos de difração foram indexados ao tipo de estrutura $Sr_3Ti_2O_7$ tetragonal e todas as amostras pertencem ao grupo espacial $I4/mmm$.

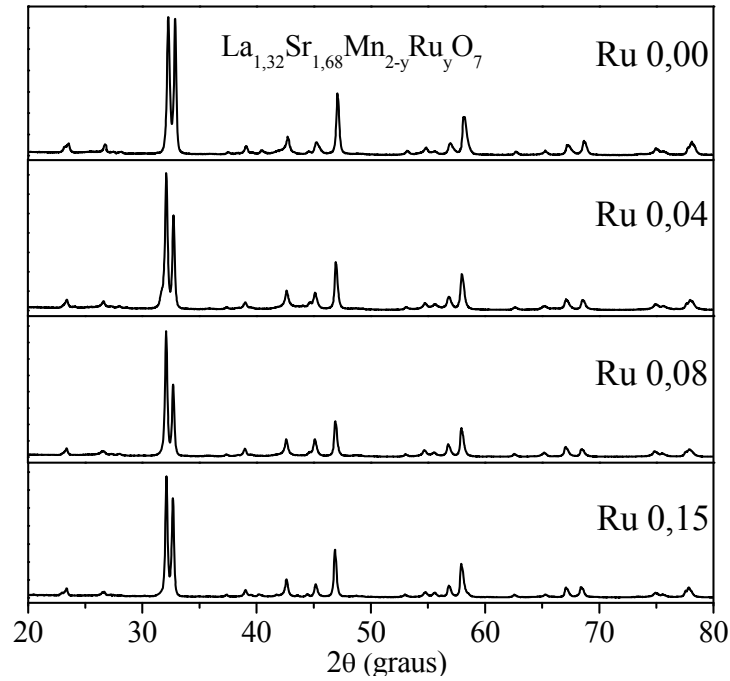


Figura 2.2. Padrões de difração de raios-X do série $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$.

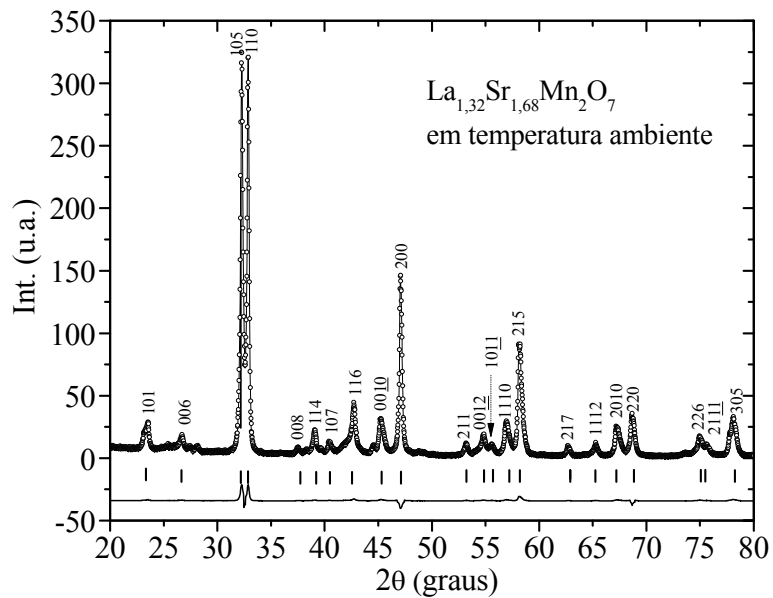


Figura 2.3. Difratoograma refinado com Rietveld para o composto $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

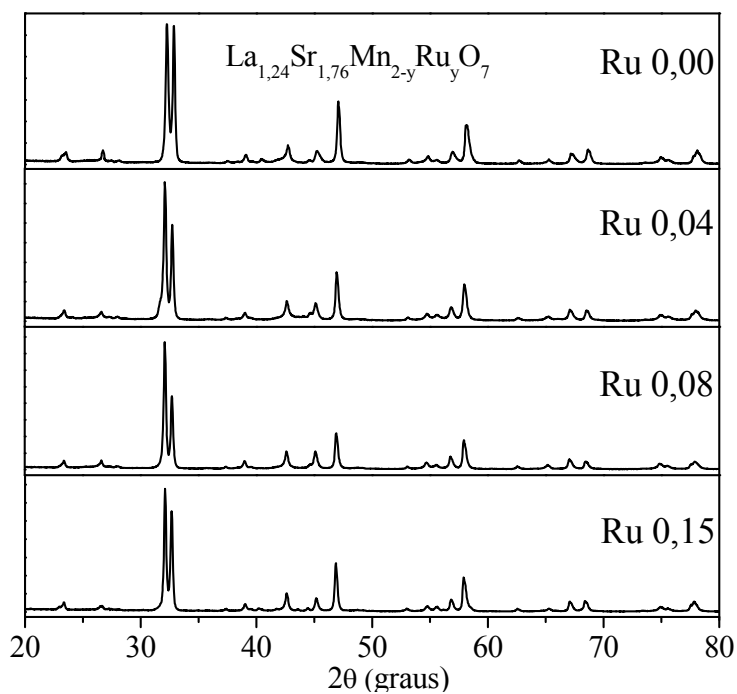


Figura 2.4. Padrões de difração de raios-X do série $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$.

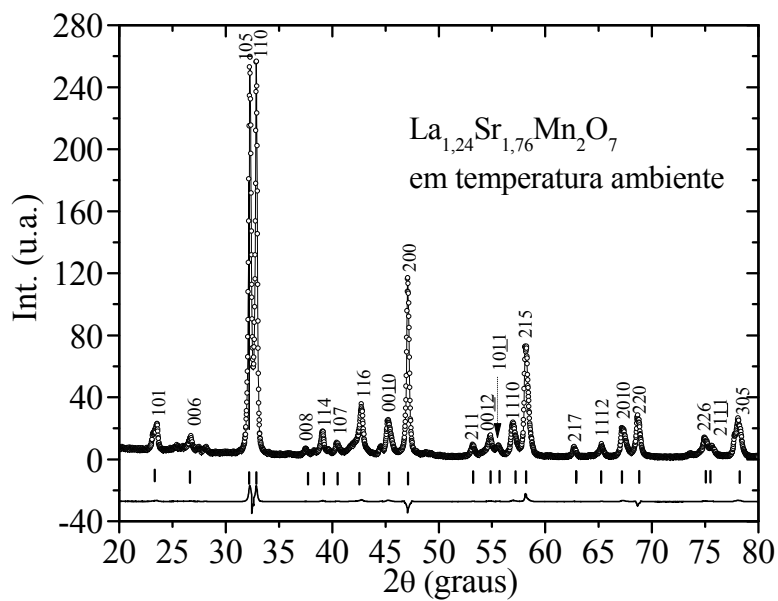


Figura 2.5. Difratoograma refinado com Rietveld para o composto $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

2.2.2. Determinação de parâmetros de rede

Os parâmetros de rede foram refinados usando o programa GSAS e são listados na Tabela 2.2. Esses parâmetros foram refinados assumindo uma estrutura cristalina tetragonal. Os parâmetros de rede calculados para as amostras sem dopagem ($y = 0,00$) estão de acordo com os valores publicados anteriormente [77]. Os parâmetros de rede a e c aumentaram linearmente em ambos os compostos, $x = 0,34$ e $0,38$. O aumento significativo dos parâmetros de rede é esperado porque o raio iônico de Ru ($0,68 \text{ \AA}$) é maior do que o de Mn ($0,52 \text{ \AA}$). Então, os parâmetros de rede aumentam, indicando que o átomo de Ru entra em substituição ao átomo de Mn.

Amostras	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$	3,866(1)	20,175(9)	301,5637
$\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{1,96}\text{Ru}_{0,04}\text{O}_7$	3,868(4)	20,203(6)	302,3372
$\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{1,92}\text{Ru}_{0,08}\text{O}_7$	3,870(6)	20,230(4)	303,0826
$\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{1,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_7$	3,874(8)	20,287(1)	304,5921
$\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$	3,871(3)	20,191(7)	302,6122
$\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{1,96}\text{Ru}_{0,04}\text{O}_7$	3,874(4)	20,225(6)	303,6059
$\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{1,92}\text{Ru}_{0,08}\text{O}_7$	3,878(1)	20,252(3)	304,5876
$\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{1,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_7$	3,882(8)	20,306(8)	306,1481

Tabela 2.2. Parâmetros de rede calculados a partir dos padrões de difração de raios-X.

Capítulo 3. Métodos e Procedimentos Experimentais

As propriedades magnética, elétrica, mecânica, térmica e óptica são consideradas as principais propriedades físicas de qualquer material. Particularmente, em física da matéria condensada as investigações sobre as propriedades físicas em altas pressões e baixas temperaturas são importantes [78, 79]. Neste trabalho de tese, todas as amostras de $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($x = 0,34; 0,38$ e $y = 0,0; 0,04; 0,08; 0,15$) foram estudadas através das medidas de magnetização, de resistência elétrica e de magneto-resistência em relação à temperatura, campo magnético e pressão hidrostática.

Neste capítulo, apresentamos os métodos experimentais e os procedimentos realizados neste trabalho. Na primeira seção, descrevemos o método de medida da magnetização. Na seção seguinte, temos os métodos de medidas de resistividade elétrica e de magnetorresistência.

3.1. Magnetização

O magnetômetro comercial SQUID da Quantum Design (Modelo: MPMS-XL) pertencente ao CBPF foi usado para executar todas as medidas de magnetização relatadas neste trabalho. Esse dispositivo funciona em hélio líquido (He) e pode realizar medidas entre as temperaturas de 2 K e 300 K e em um campo magnético de até 7 Tesla.

O magnetômetro SQUID de Quantum Design utiliza a interação entre o fluxo magnético e a junção Josephson [80, 81]. Nesse dispositivo, o campo magnético B é produzido pela bobina de um magneto supercondutor. Em seguida, a amostra é movida lentamente através das bobinas de *pick-up*. O momento magnético da amostra induz uma mudança do fluxo magnético nas bobinas de *pick-up*. O transformador de fluxo magnético transforma a variação do fluxo magnético total da bobina de *pick-up* para o SQUID. As bobinas de *pick-up* são enroladas em sentidos opostos e, assim, compensam

as variações do campo magnético externo [82, 83]. O diagrama esquemático de magnetômetro SQUID é mostrado na Figura 3.1.

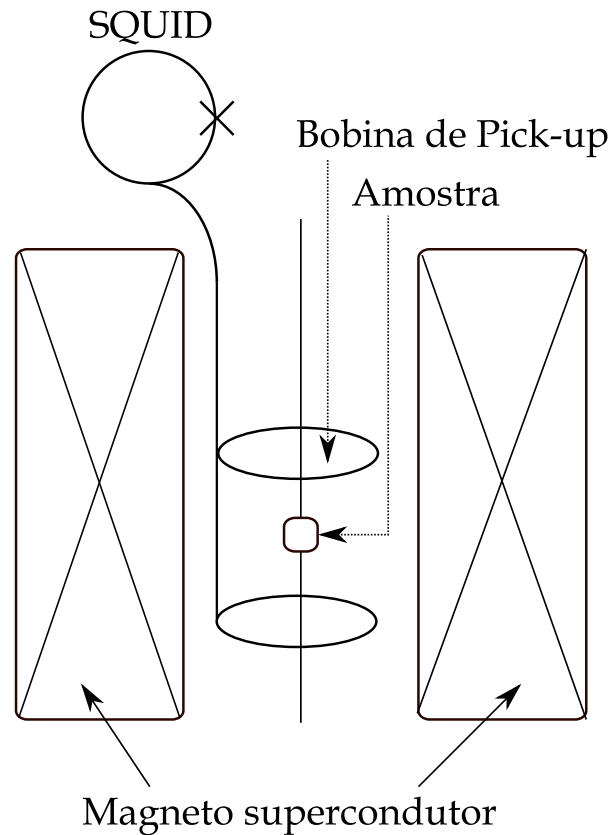


Figura 3.1. Esquema do magnetômetro SQUID.

Para nosso estudo, realizamos dois tipos de medidas: a dependência da magnetização com o campo magnético $M(H)$ em uma temperatura fixa (em 5 K e em 300 K) e a dependência da magnetização com a temperatura $M(T)$ em um campo fixo (100 Oe). Para investigar o efeito da pressão hidrostática sobre a magnetização, realizamos a medida de $M(T)$ em função da pressão hidrostática. A célula de pressão utilizada para esta medida será descrita na próxima seção.

3.1.1. Célula de pressão para medida de magnetização

Na Figura 3.2, mostramos o diagrama mecânico e a fotografia da célula de pressão hidrostática com suas partes principais e as dimensões em escala de milímetros. O corpo principal e os parafusos da célula de pressão foram construídos a partir de berílio-cobre endurecido (CuBe). As dimensões do corpo cilíndrico foram de 8,4, 3,2 e 95 mm de diâmetro externo, diâmetro interno e comprimento, respectivamente.

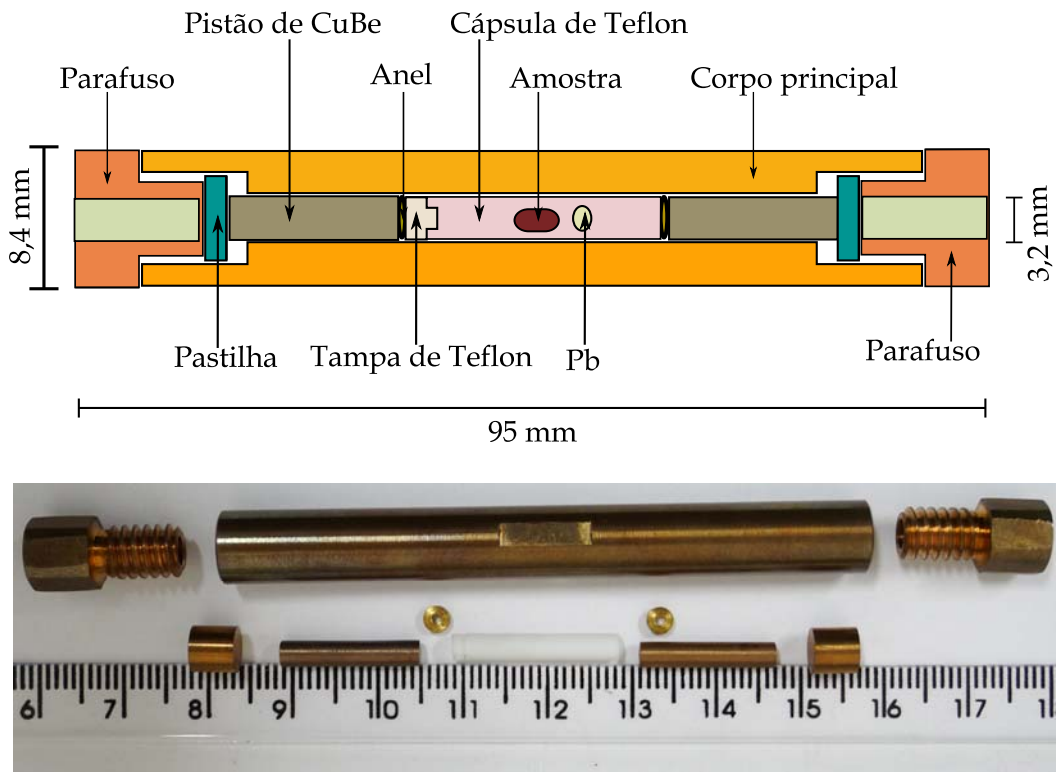


Figura 3.2. Diagrama mecânico e fotografia de célula de pressão hidrostática utilizada para executar as medidas de magnetização.

Uma cápsula de Teflon foi usada como o espaço da amostra e a cápsula foi fechada com uma tampa de Teflon. Ambos os lados da cápsula de Teflon foram selados com os anéis de CuBe. As barras de CuBe foram usadas como pistões. Os pistões foram inseridos ao longo de um tubo guia de bronze no interior do cilindro. Uma mistura de Fluorinert FC70: FC77 = 1:1 foi utilizada como meio de transmissão de pressão. As

magnetizações foram medidas por um magnetômetro SQUID comercial, através da célula de pressão hidrostática.

O sensor de pressão utilizado para determinar a pressão da célula em baixa temperatura foi o chumbo (Pb) de alta pureza. O Pb foi colocado próximo à amostra, dentro da cápsula de Teflon. Este material é supercondutor e a variação da sua temperatura de transição supercondutora com a pressão é bem conhecida [84, 85]. A seguinte fórmula foi utilizada para obter o valor de pressão a partir de T_C .

$$P = \frac{\Delta T}{0,365} \quad \text{e} \quad \Delta T = T_0 - T_p \quad (3.1)$$

Onde, T_0 é a temperatura de transição de Pb na pressão ambiente ($p = 0$)
 T_p é a temperatura de transição de Pb a uma pressão específica

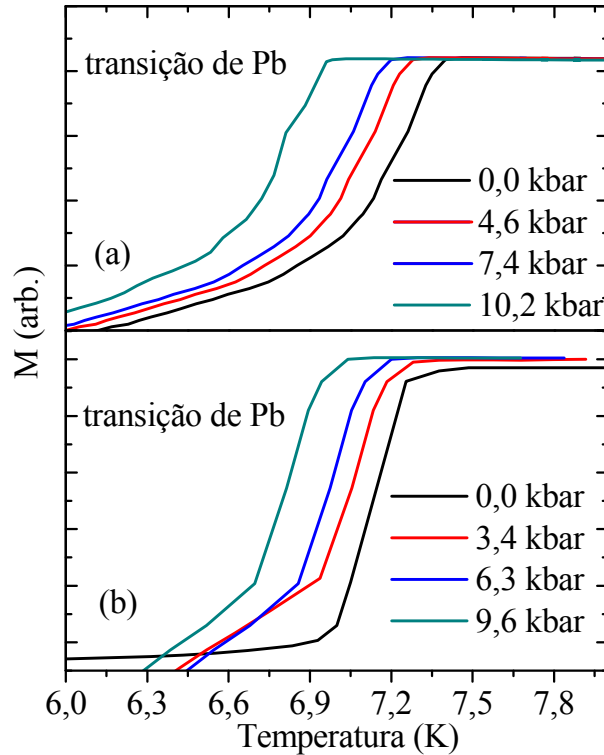


Figura 3.3. Temperaturas de transição de Pb observadas durante a medida dos sistemas (a) $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ e (b) $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Assim, a pressão é medida em GPa e a temperatura é indicada em Kelvin (K). Apresentamos aqui os valores da pressão hidrostática em kbar em todos os nossos estudos. Na verdade, o sinal detectado a partir do Pb tem contribuição de nossa amostra, que também é colocada dentro da cápsula de Teflon. No entanto, é muito fácil identificar a transição supercondutora de Pb. As transições do Pb observadas durante nossas medidas são apresentadas na Figura 3.3. No painel acima da Figura, temos a temperatura de transição do Pb observada durante a medida de sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ e o painel abaixo da Figura mostra as temperaturas de transição de Pb observados durante a medida do sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

3.2. Transporte Elétrico

Esta seção descreve o método de medida de resistividade, a fabricação da célula de pressão hidrostática e a função do criostato He^4 , que é utilizado para obtermos todas as medidas em temperaturas baixas aqui apresentadas.

3.2.1. Método de medida da resistividade elétrica

Em geral, todos os materiais como metais, semicondutores ou isolantes, obedecem a lei de Ohm. A lei de Ohm declara que a corrente (I) que flui em um material é proporcional à queda de potencial (V) ao longo do material e, conseqüentemente, o potencial é escrito como $V = I R$ [86, 87]. R é a resistência do material e depende do tamanho e da forma do material. Assim, a lei de Ohm pode ser usada para definir a resistividade ρ , que é definida como a constante de proporcionalidade entre o campo elétrico E e a densidade de corrente J que induz: $E = \rho J$. Como E e J são vetores, ρ é um tensor de segunda ordem.

No experimento, o método de quatro pontos é um método comum de medida de resistência elétrica [88, 89]. Nele, os fios estão ligados a um material em quatro pontos com uma tinta condutora. Através de dois destes pontos uma corrente é aplicada na amostra e uma voltagem aparece em dois pontos de acordo com a lei de Ohm. Usando o

método de quatro pontos, que é mostrado na Figura 3.4, ao invés de apenas dois pontos, a resistência do contato elétrico e dos fios e cabos podem ser ignorados. A resistividade elétrica é calculada usando a seguinte relação:

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

Onde,

ρ é a resistividade

R é a resistência elétrica de um espécime uniforme do material medido em Ohms

A é a área transversal da amostra que é medida em metros quadrados

l é o comprimento entre dois contatos

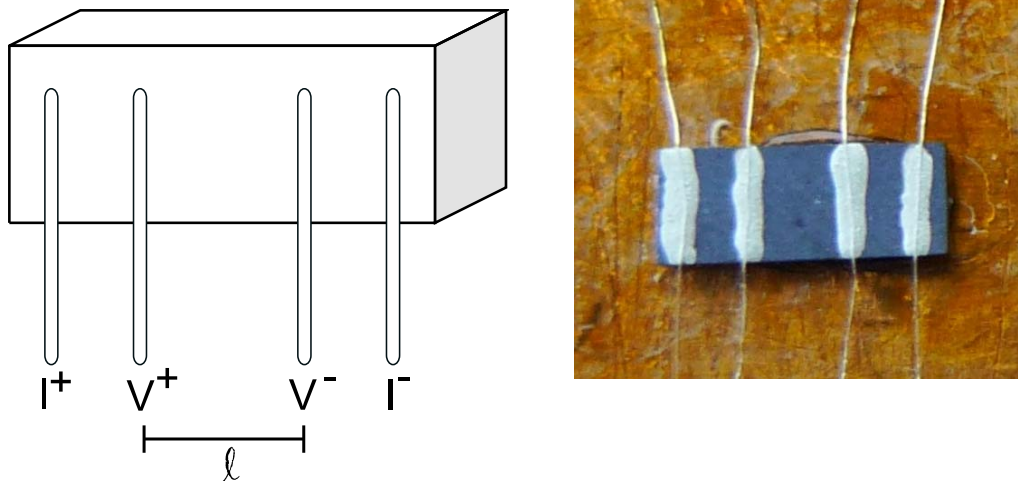


Figura 3.4. Método de quatro pontos utilizado para medir a resistividade elétrica.

No nosso estudo, os contatos elétricos na amostra foram feitos usando tinta da prata (Alfa Aesar) e fios de platina de 25 μm de diâmetro (Alfa Aesar). Os fios são conectados ao suporte da amostra com solda de Sn (estanho). Contatos ruins causam problemas na medida de transporte. Os contatos devem ser bem feitos e resistentes à variação de temperatura. O stress térmico devido a variação de temperatura pode enfraquecer ou quebrar um contato. Um contato ruim parece funcionar em temperatura ambiente, mas com a redução da temperatura passam a funcionar mal.

Uma ponte de resistência AC (modelo. LR-700, Linear Research) foi usada para realizar as medidas de resistividade. Este instrumento aplica uma corrente AC de 16 Hz. A faixa possível de medida de resistência com esta ponte é de 2 MΩ a 2 mΩ com uma precisão de 1 parte em 200.000. A LR-700 utiliza uma técnica de *lock-balance* com quatro fios para medir a resistência. A técnica de quatro fios elimina os erros que possam ser causados pela resistência do fio ou pela resistência de contato. Um multiplexador LR-720-8 (Linear Research) é usado para conectar todos os contatos das amostras para a ponte de resistência AC. Este multiplexador seleciona os sinais de várias amostras e envia os sinais para a ponte de resistência em sequência. Assim, nós podemos medir várias amostras com correntes independente em sequência.

3.2.2. Método de medida da magneto-resistência

A magneto-resistência é descrita como a variação da resistividade com o campo magnético aplicado. Para esta medida, usamos o mesmo método descrito na seção anterior para medir a resistividade elétrica e aplicamos um campo magnético externo. Ao compararmos os valores de resistividade com campo magnético e sem campo magnético, a relação magneto-resistência é calculada através da seguinte equação.

$$MRR = \left(\frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_H} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

Onde, ρ_H é a resistência elétrica na presença do campo magnético
 ρ_0 é a resistência elétrica na ausência de campo magnético

No nosso trabalho, esta medida foi realizada através da aplicação de campo magnético até 5 T. Além disso, medimos o MRR em diferentes temperaturas e em diferentes valores de pressão. A temperatura baixa e as técnicas de alta pressão utilizadas neste estudo serão discutidas nas próximas seções.

3.2.3. Criostato He⁴

Para as medidas em baixas temperaturas, utilizamos um criostato He⁴ Oxford de temperatura variável na faixa de 1,5 K a 300 K. Além disso, este criostato tem um magneto supercondutor que produz um campo magnético de até 7 T. Na Figura 3.5, temos o esquema do criostato Oxford que foi utilizado durante todas as medidas de resistividade e de magneto-resistência. As partes principais do criostato são a câmara de vácuo, o reservatório de hélio líquido, o espaço de amostra e o magneto supercondutor. O criostato é delimitado pela câmara de vácuo que fornece um isolamento térmico entre o hélio líquido e a atmosfera. O reservatório de hélio é conectado com o espaço da amostra por uma válvula capilar. Ao controlar a válvula capilar, podemos permitir que o hélio líquido flua para o espaço da amostra. O reservatório de hélio líquido pode ser bombeado a uma temperatura base de cerca de 1,5 K, utilizando uma bomba mecânica.

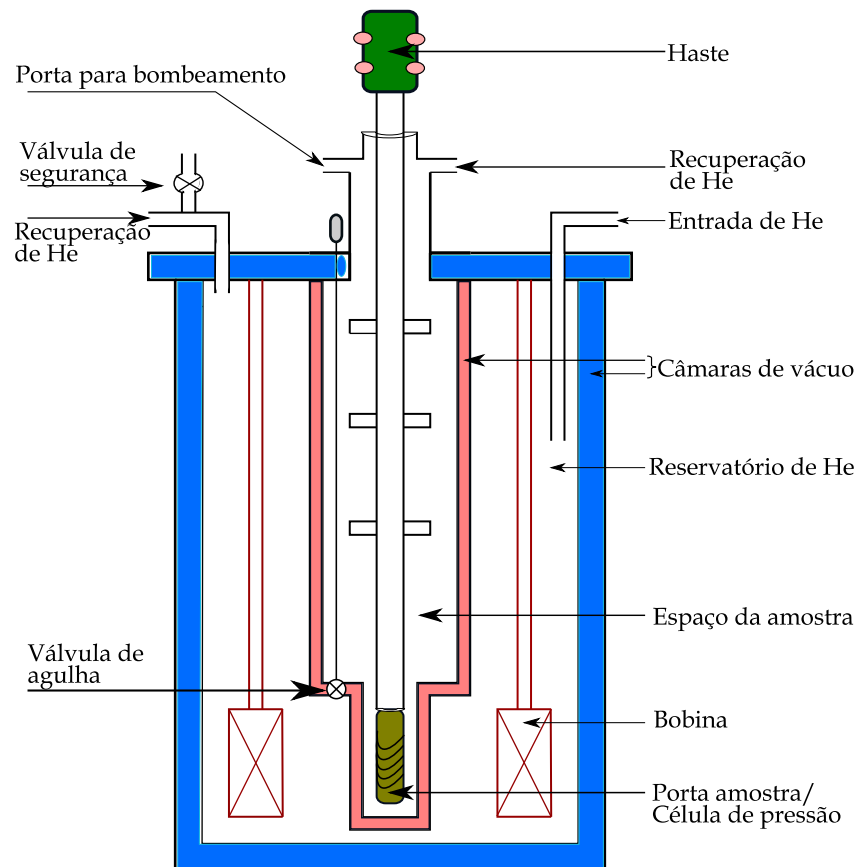


Figura 3.5. Diagrama esquemático do criostato Oxford. (da PUC)

O porta-amostras ou célula de pressão é conectado a uma haste de medida. A haste de medida tem toda a fiação para os contatos das amostras, do sensor de temperatura e o aquecedor. O comprimento da haste é ajustável a fim de colocar a amostra no centro do magneto. O sensor de temperatura Cernox da LakeShore é fixado no porta-amostras para monitorar a temperatura. O controlador de temperatura LakeShore-340 foi usado para medir e controlar a temperatura. Uma bobina de Constantan, que é enrolada em torno do porta-amostras ou célula de pressão é utilizada como aquecedor. O aquecedor está ligado ao controlador de temperatura LakeShore, que alimenta o aquecedor para a variação e o controle da temperatura.

O campo magnético externo é obtido por um magneto supercondutor. Esse ímã está dentro do reservatório de hélio do criostato e fornece um campo magnético de até 7 T. Como o ímã é um supercondutor, devemos esfriá-lo até a temperatura de hélio líquido durante a operação. A corrente para o ímã é fornecida por uma fonte de alimentação de Oxford (Oxford Superconducting magnetic power supply IPS 120-10).

3.2.4. Célula de pressão para medida de resistividade e magneto-resistência

Uma célula de pressão hidrostática foi utilizada para executar todas as medidas de resistividade e a magneto-resistência em função da pressão. O diagrama mecânico da célula de pressão pode ser visto na Figura 3.6. Essa célula pode atingir uma pressão de 25 kbar. A faixa de temperatura medida foi de 1,5 K a 300 K. O cilindro da célula é feito de CuBe com um diâmetro exterior de 28 mm. O núcleo central da célula é feito de MP35 N [90], que é uma liga não magnética utilizada na indústria aeroespacial. Este material é duro o suficiente para agüentar altas pressões, mas não é quebradiço. O pistão é feito de carbeto de tungstênio (WC) que é um material muito duro, e com diâmetro bem ajustado ao furo central da célula. A pressão hidrostática é gerada em uma cápsula de Teflon e é encaixada em dois anéis de CuBe em cada uma de suas extremidades. Uma rolha feita de MP35 N é usada para sustentar o porta-amostras de PVC. Os condutores elétricos passam através de um furo central nesta rolha e é vedado com resina epóxi de dois componentes

conhecida como Stycast 2850FT da Emerson Cumming. Em temperatura ambiente, a pressão é aplicada através de um pistão por uma prensa hidráulica convencional.

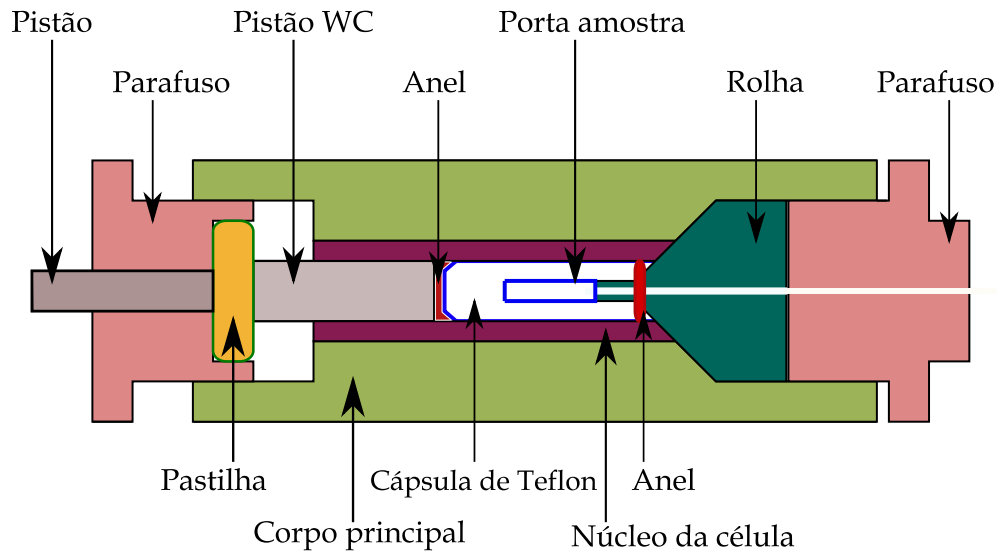


Figura 3.6. Diagrama mecânico da célula de pressão hidrostática utilizada para medir a resistividade e a magneto-resistência.



Figura 3.7. Fotografias do chumbo e bobina de manganina que foram usadas como monômetros de pressão.

A cápsula de teflon tem um volume de trabalho efetivo, com um diâmetro de 4 mm. Esse volume de trabalho permite usar uma amostra com dimensões típicas de cerca de 2 mm^3 . Devido a esta dimensão da amostra, podemos facilmente conectar os fios

de Pt com diâmetro de 25 μm com a amostra. Assim, podemos medir a resistência elétrica com quatro pontos. Para isso, a amostra é colocada na cápsula de Teflon, a qual é preenchida com uma mistura 1:1 de Fluorinert FC70 e FC77 como meio de transmissão de pressão. Esses fluidos são quimicamente inativos e não reagem com nenhum componente da célula de pressão, amostras ou contatos elétricos.

O chumbo puro e uma bobina manganina, mostrados na Figura 3.7, foram usados como o monômetro da pressão em baixas temperaturas e em temperatura ambiente, respectivamente. Ambos são colocados perto da amostra e, ao aplicar a pressão em temperatura ambiente, a resistência elétrica dos quatro pontos da bobina de manganina é monitorada. A mudança na resistência da bobina com a pressão é bem definida sendo usada para determinar a pressão hidrostática aplicada [91]. A mudança na resistência da manganina com a pressão pode ser descrita como segue.

$$P = \frac{R_p - R_0}{R_0 \times 2,5 \times 10^{-3}} \quad (3.4)$$

Onde,

P é a pressão em kbar

R_0 é a resistência inicial de manganina (sem a pressão)

R_p é a resistência de manganina sobre a aplicação da pressão

Usando a relação acima, a pressão aplicada na célula de pressão pode ser controlada em temperatura ambiente. O Pb puro também é usado como um monômetro de pressão, o qual também está dentro da cápsula de teflon. Ao observar a transição supercondutora de Pb em baixas temperaturas, a variação de pressão é determinada. Os métodos e a equação para determinar a pressão de transição com o Pb foram explicados na seção 3.1.1, detalhadamente. Nas Figuras 3.8 e 3.9, apresentamos as transições de Pb observadas durante nossas medidas de resistividade. A Figura 3.8 mostra a transição de Pb durante a medida do sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$. A Figura 3.9 mostra a transição de Pb observada durante a medida do sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

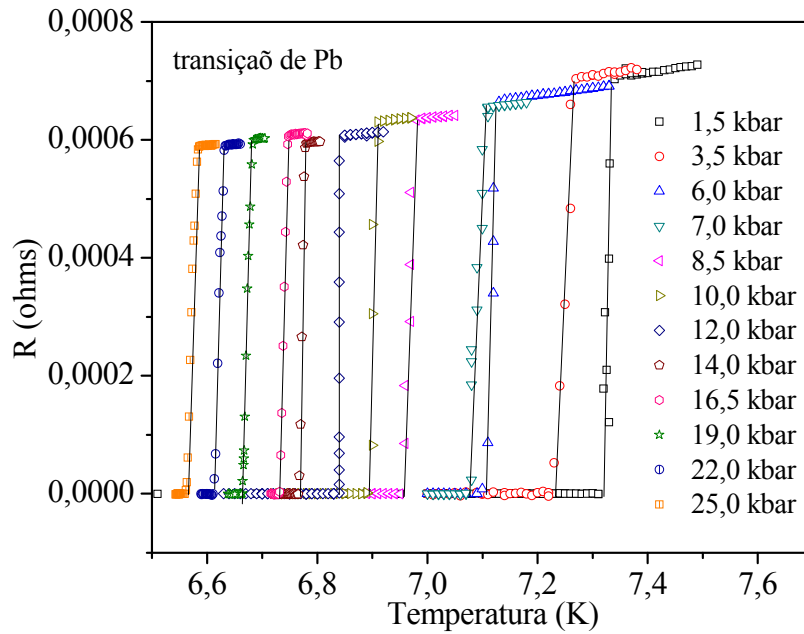


Figura 3.8. Transições de Pb observadas durante as medidas de resistividade do sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

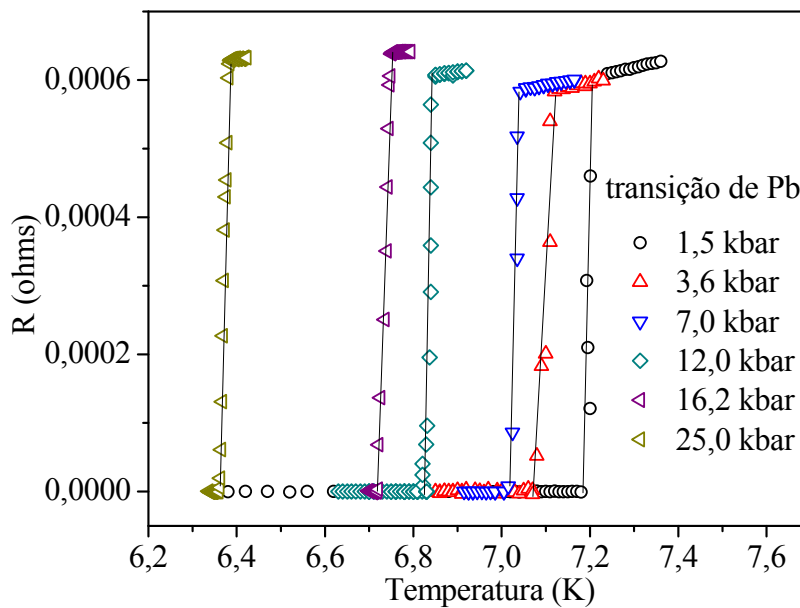


Figura 3.9. Transições de Pb observadas durante as medidas de resistividade do sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

3.2.5. Sistema de aquisição dos dados

As medidas experimentais requerem a interface dos equipamentos com o computador para controlar e registrar os dados através do computador. A interface permite o controle preciso e uma facilidade considerável na gravação de um grande número de dados em um curto espaço de tempo. Os requisitos básicos para a interface são o cartão GPIB (General Purpose Interface Bus) que é instalado no computador e os instrumentos com endereços de GPIB. Esses dois elementos do hardware facilitam a comunicação entre os equipamentos.

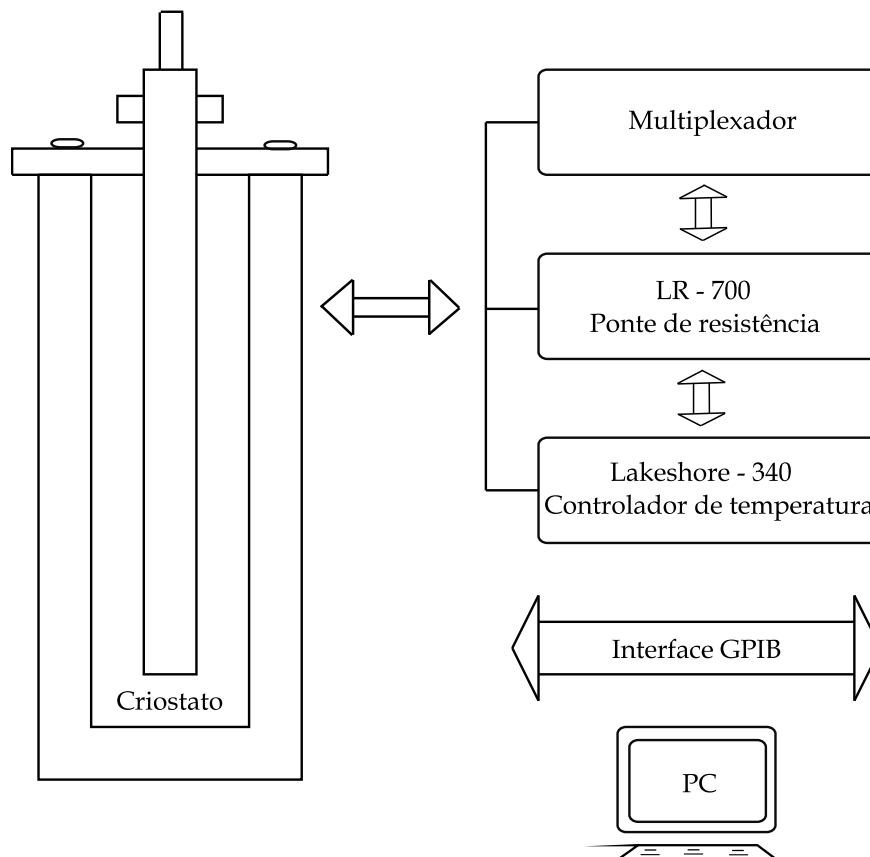


Figura 3.10. Diagrama do bloco de sistema de aquisição de dados.

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro SQUID que é equipado com o software de automação (MPMS MultiVu) feito pela Quantum Design [92]. Para as medidas de resistência elétrica e de magneto-resistência, os equipamentos

como ponte de resistência elétrica (modelo: LR-700) e controlador de temperatura (modelo: LakeShore-430) foram automatizados com computadores pessoais através do cartão de interface IEEE–GPIB 488,2 utilizando um software BASIC. Neste programa, podemos definir o intervalo de resistência que queremos medir, a corrente de excitação e os intervalos de temperatura. Os valores de resistividade são registrados em cada intervalo de temperatura que definimos no programa.

O diagrama do bloco de automação do experimento para medidas de resistividade sob pressão hidrostática usando criostato He⁴ é mostrado na Figura 3.10. Exceto os instrumentos indicados acima, o fornecimento de energia magnética é também utilizado durante as medidas da magneto-resistência. Nós não automatizamos esta fonte de alimentação (Oxford IPS 120-10) com o sistema de aquisição. A alimentação é controlada manualmente. Além disso, o medidor do nível de hélio líquido (Oxford ILM 210) também é usado para controlar o nível de hélio no criostato. Este medidor é controlado manualmente.

Capítulo 4. Resultados e Discussão sobre o sistema

$\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$

Neste capítulo discutiremos os resultados das medidas realizadas sob pressão hidrostática e pela substituição de Mn por Ru no sistema de $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Os resultados desta seção foram publicados em:

M. Kumaresavanji, M.S. Reis, Y.T. Xing and M.B. Fontes

“Effects of pressure on magnetic and electrical properties of $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ layered manganite”. J. Appl. Phy. 106, 093709 (2009)

M. Kumaresavanji, L.L.L. Sousa, F.L.A. Machado, C. Adriano, P.G. Pagliuso, E.M.B. Saitovitch and M.B. Fontes

“Effects of Ru doping on the transport and magnetic properties of $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ layered manganite system”. J. Phys.: Cond. Matter 22 (2010) 236003

Todas as amostras de $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($y = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,15$) foram sintetizadas pelo método de reação de estado sólido, conforme descrito no Capítulo 2. Recapitulando, vimos no Capítulo 1 que o composto pai de $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ sofre uma transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético (transição FM / PM) em 118 K [40, 93]. Em temperaturas abaixo de ~ 118 K os momentos magnéticos nos sítios de Mn são ferromagneticamente acoplados intraplano e entre os planos da bi-camada.

Medimos a magnetização $M(H)$ em função do campo aplicado para o composto principal de $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ em 5 K e em temperatura ambiente, apresentada na Figura 4.1. O composto exibe um estado ferromagnético em 5 K e um estado paramagnético na temperatura ambiente. Os momentos magnéticos por sítio de Mn foram calculados a partir das curvas $M(H)$. O valor de saturação ferromagnética observada de $3,48 \mu_B$ concorda razoavelmente com a valência média de Mn^{3+} e Mn^{4+} que é $3.6 \mu_B$ [94]. Assim,

nossos resultados confirmam que em baixas temperaturas o átomo Mn apresenta um estado de valência mista (Mn^{3+} & Mn^{4+}).

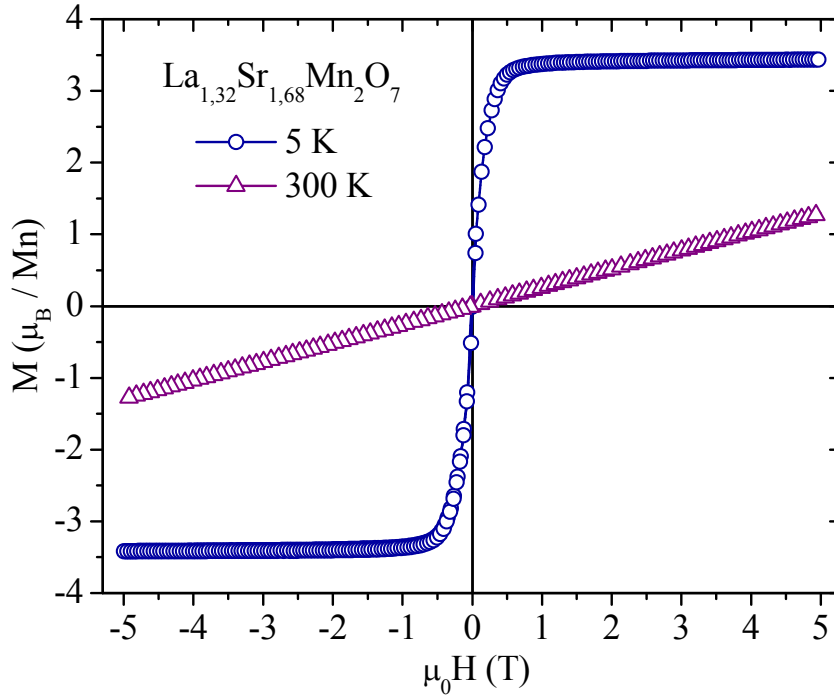


Figura 4.1. Curvas de dependência da magnetização com campo em 5 K e 300 K.

A dependência de magnetização com a temperatura $M(T)$ foi medida no campo de resfriamento (FC) de 100 Oe. Na Figura 4.2, podemos observar a transição FM / PM com $T_C = 118$ K a partir da primeira derivada da curva $M(T)$. Acima de T_C , observamos outra transição, em uma temperatura que denominaremos T^* , já relatada anteriormente [95, 96]. Existe uma ordem ferromagnética 2D de curto alcance entre as temperaturas T_C e T^* . Na escala da esquerda na Figura 4.2, corresponde a curva da dependência da resistividade com a temperatura $\rho(T)$ para o composto principal. A curva mostra uma transição metal-insolante (T_M) em 118 K, que coincide com T_C medida por magnetização. A coexistência da ordem ferromagnética com a metalicidade é um exemplo típico dos fenômenos interessantes que as manganitas perovskitas apresentam. Assim, em temperatura baixa, o composto exibe um comportamento metálico ferromagnético (FMM) e em alta temperatura exibe um isolante paramagnético (PMI).

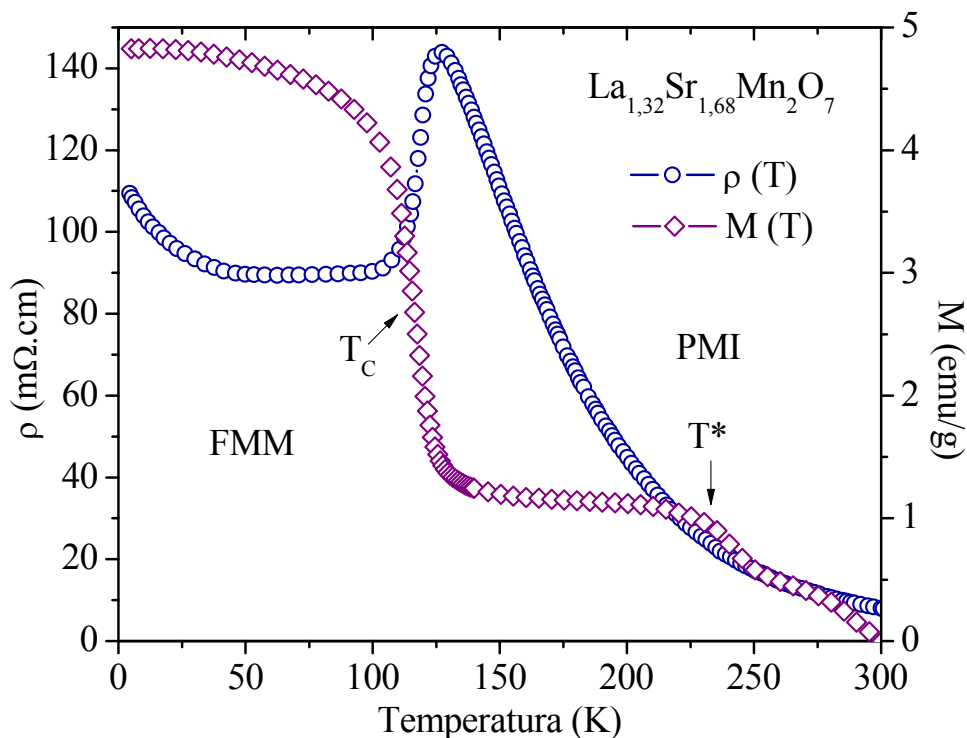


Figura 4.2. Dependência de magnetização (escala da direita) e resistividade (escala da esquerda) em função da temperatura.

No entanto, não observamos transição relacionada com T^* na curva de $\rho(T)$. A recuperação abaixo de 30 K em $\rho(T)$ pode ser atribuída ao confinamento bidimensional dos transportadores e_g , ou devido a efeitos de localização de carga. Esse comportamento da resistividade é uma propriedade intrínseca das manganitas bi-camada [5]. Nas manganitas, o comportamento ferromagnético metálico (FMM) em baixas temperaturas é explicado pelo mecanismo de dupla-troca (DE). Já um isolante paramagnético (PMI) em temperatura alta é explicado pela formação de polarons de Jahn-Teller devido à distorção dos octaedros MnO_6 acima de T_C , como já discutido detalhadamente no Capítulo 1.

4.1. Resultados obtidos sob pressão hidrostática

A fim de investigar o efeito da pressão externa sobre o composto $La_{1,32}Sr_{1,68}Mn_2O_7$ realizamos as medidas de magnetização, resistência elétrica e magneto-resistência sob pressão hidrostática até 25 kbar. Todas as medidas foram na faixa de

temperatura entre 4,2 K e 300 K. Nos resultados que apresentaremos a seguir a pressão é dada em kbar e a pressão ambiente é representada por 0 kbar.

4.1.1. Medidas de Magnetização

A dependência da magnetização com a temperatura sob pressão hidrostática até 10,2 kbar está apresentada na Figura 4.3. Todas as medidas foram efetuadas no campo de resfriamento (FC) de 100 Oe. Podemos observar que o aumento da pressão desloca a temperatura de transição (T_C) para valores mais elevados de temperatura. Além disso, a pressão reduz os valores dos momentos magnéticos de forma significativa no regime ferromagnético em temperatura baixa. No entanto, a pressão aplicada não altera a ordem ferromagnética 2D mesmo até 10,2 kbar.

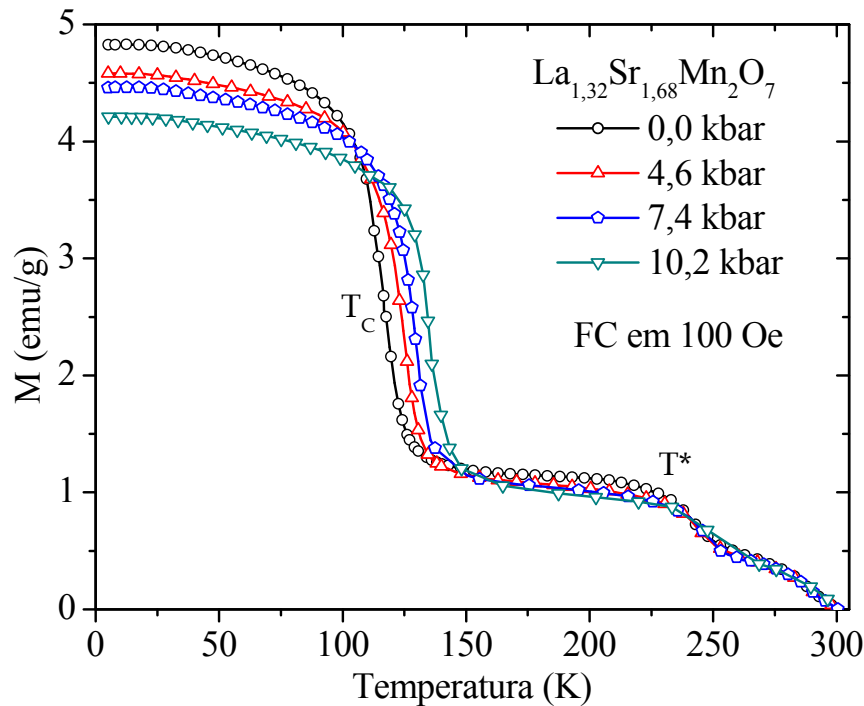


Figura 4.3. Dependência de magnetização com a temperatura para diferentes pressões hidrostática.

Em baixas temperaturas, observamos que o momento magnético é reduzido com a pressão hidrostática enfraquecendo a ordem ferromagnética. Enquanto isso, a pressão muda o T_C para valores mais elevados de temperatura. Esse contraste revela que a pressão enfraquece a ordem ferromagnética em baixas temperaturas e também enfraquece os polarons de Jahn-Teller em T_C .

4.1.2. Medidas de Resistência elétrica

O aumento da pressão afeta significativamente o comportamento do transporte elétrico, como observado nas curvas de $\rho(T)$ e mostradas na Figura 4.4. A pressão induz o aumento da temperatura de transição (T_{MI}) e reduz os valores da resistividade em T_C . Em uma faixa crítica de valores de pressão ($6 \leq P_C \leq 7$ kbar), uma segunda transição metal-isolante (T_{MI}^2) aparece em torno de 90 K. Com a pressão, as transições T_{MI}^1 e T_{MI}^2 são deslocadas para temperaturas mais elevadas a uma razão de 1,7 e 1,3 K/kbar, respectivamente. A amplitude do pico das curvas de resistividade diminui a uma razão de -3,63 m Ω /kbar para T_{MI}^1 e -1,04 m Ω /kbar para T_{MI}^2 . O comportamento isolante é bastante suprimido em torno de T_{MI} , refletindo a ordem ferromagnética de longo alcance nos planos de MnO₂. Quando a pressão atinge o valor máximo disponível (25 kbar), a transição T_{MI}^1 já está quase suprimida.

Argumenta-se que a condutividade em alta temperatura na região paramagnética é dominada por conduções polarônicas decorrentes de cargas localizadas devido à distorção Jahn-Teller [34]. Esse transporte polarônico na região de alta temperatura pode ser caracterizado pela energia de ativação (E_a). O modelo de Emin-Holstein de salto de polarons com $\rho = AT (E_a / k_B T)$ dá um bom ajuste no regime de alta temperatura para as curvas $\rho(T)$ (equação 1.8). Os valores da E_a calculados a partir do ajuste são mostrados na Figura 4.5, a qual indica que a E_a é reduzida de 92 meV, em pressão ambiente, para 55 meV em 25 kbar. Esse resultado mostra que a pressão aplicada reduz a formação de polarons de Jahn-Teller.

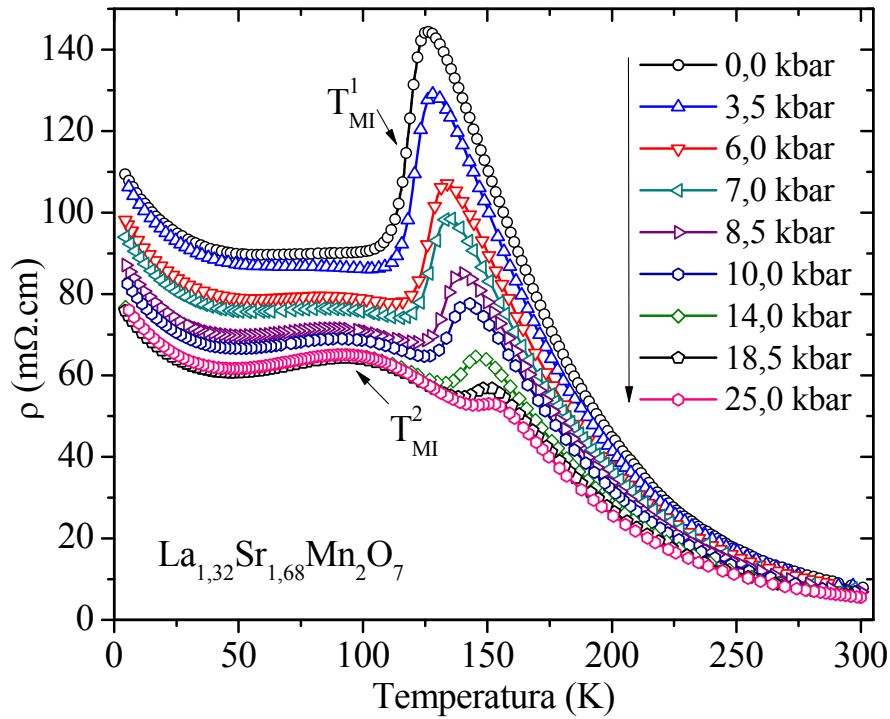


Figura 4.4. Dependência de resistividade com a temperatura para diferentes pressões hidrostática.

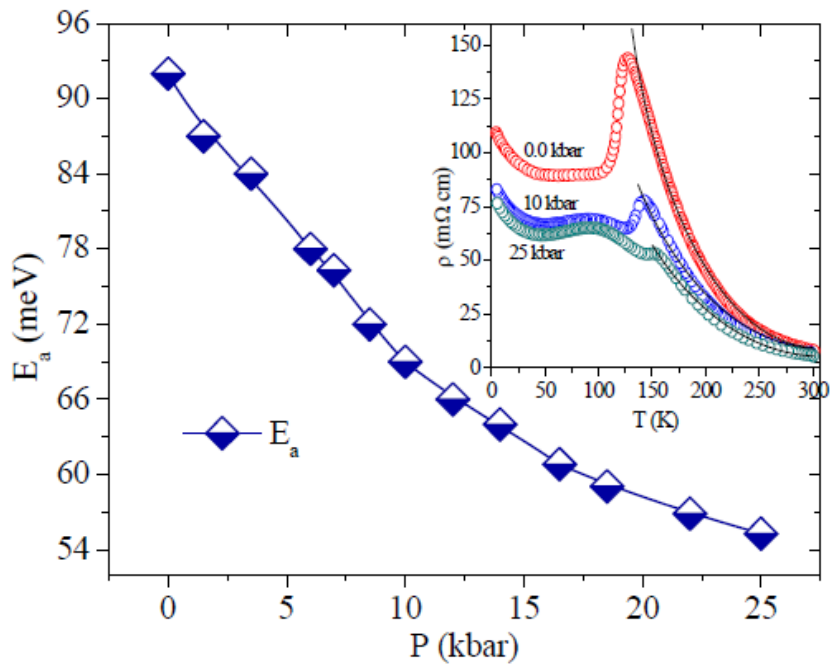


Figura 4.5. Dependência de energia de ativação E_a com a pressão. A inserção mostra o modelo polaron hopping ajustado em regime de alta temperatura.

4.1.3. Medidas de Magneto-resistência

Na Figura 4.6, nós mostramos as curvas da dependência da resistividade com o campo magnético $\rho(H)$ medidas em 4,2 K para as pressões 0 kbar; 5,9 kbar; 9,4 kbar e 25 kbar. Nas medidas, observamos uma grande magneto-resistência negativa com a aplicação do campo até 5 T. A razão da magneto-resistência, calculada a partir da equação 1.1 para a pressão ambiente com campo de 5 T, é de cerca de 128 % e diminuiu para 95 % quando a pressão chega a 25 kbar.

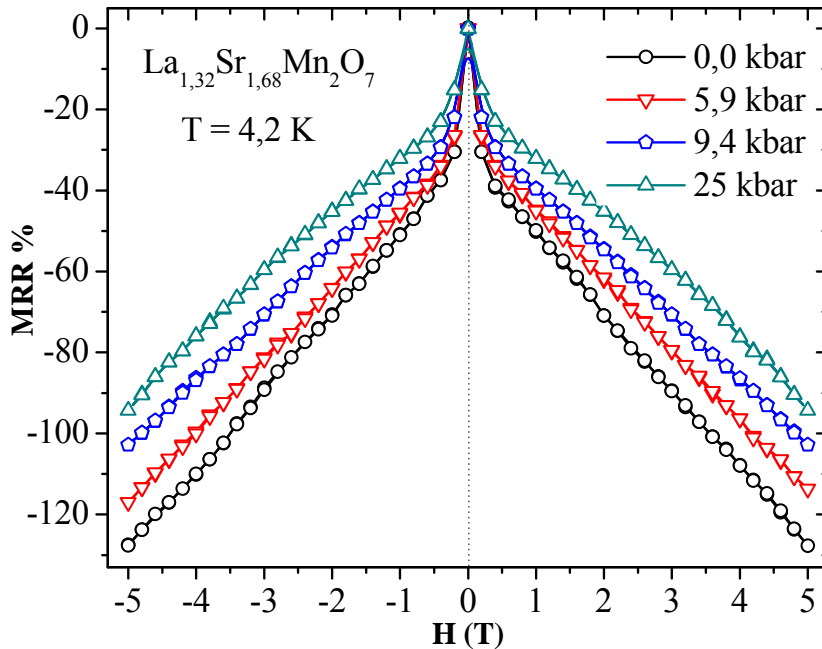


Figura 4.6. Dependência de resistividade com o campo em diferentes pressões.

Além disso, medimos a dependência de resistividade com a temperatura $\rho(T)$ sob campo magnético para as pressões 0 kbar; 5,9 kbar; 9,4 kbar e 25 kbar e os resultados estão nas figuras 4.7 (a); 4.7 (b); 4.7 (c) e 4.7 (d), respectivamente. Não observamos nenhuma transição em 90 K nas curvas de $\rho(T)$ sobre a aplicação do campo magnético de até 5 T em pressão ambiente [Fig. 4.7 (a)]. A alta magneto-resistência negativa foi observada em T_{MI}^1 em toda a faixa de pressão. A razão da magneto-resistência de cerca de 300 % foi observada em T_{MI}^1 para a pressão ambiente, que é maior do que a observada

em 4,2 K. Nas curvas de $\rho(T)$ todas as pressão mostram uma supressão de T_{MI}^1 em campo de 5 T. No entanto, observamos que o aumento da pressão reduz significativamente a razão da magneto-resistência.

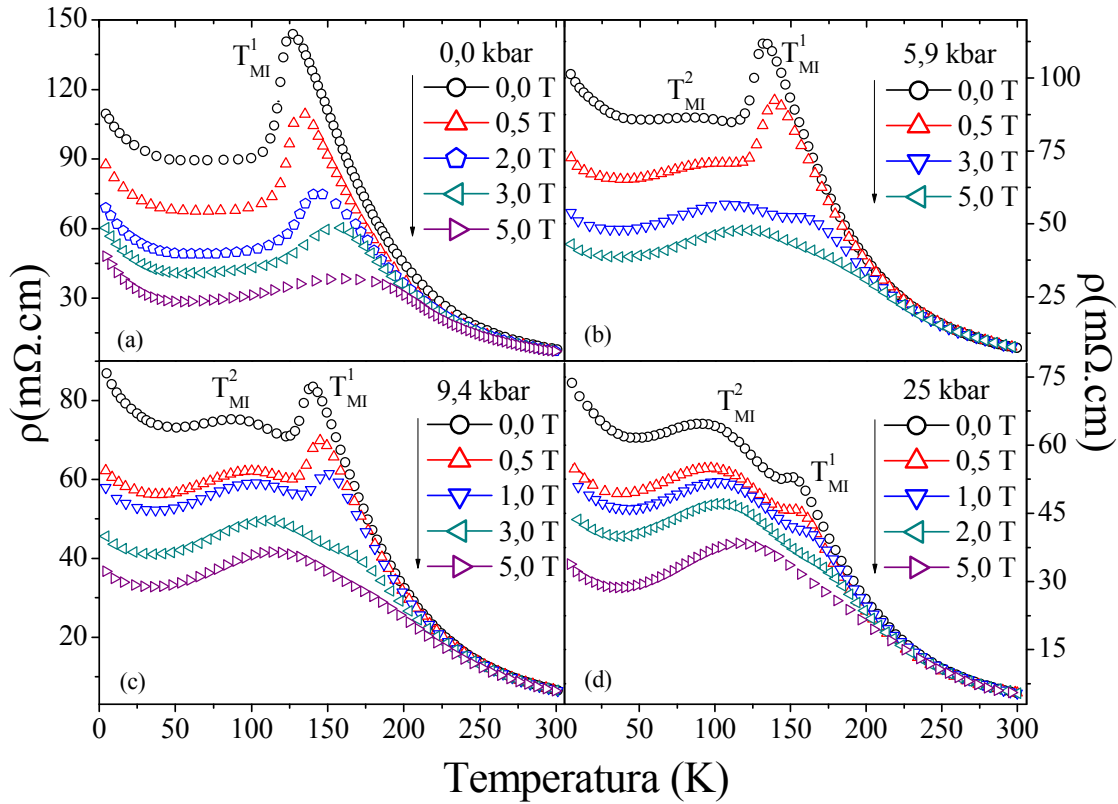


Figura 4.7. Dependência de resistividade com a temperatura sob pressão para diferentes valores de campo magnético.

4.2. Discussão sobre o efeito da pressão hidrostática

Os resultados experimentais sobre pressão hidrostática foram apresentados nas seções anteriores e, como podemos observar, a pressão externa provoca fenômenos interessantes no sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ em baixas temperaturas. Em resumo, a pressão hidrostática causa os seguintes efeitos no sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

- 1) aumenta a T_{MI} , T_C e diminui a resistividade, simultaneamente;
- 2) induz uma segunda transição metal-isolante;

- 3) reduz, significativamente, os momentos ferromagnéticos em baixas temperaturas;
- 4) enfraquece os polarons de Jahn-Teller;
- 5) enfraquece a razão da magneto-resistência;
- 6) conduz o sistema para um estado misto entre metal ferromagnético (FMM) e um isolante ferromagnético (FMI).

Quando uma pressão externa é aplicada, certamente o comprimento de ligação Mn–O e o ângulo Mn–O–Mn mudam significativamente, o que modifica o ordenamento dos spins nas camadas MnO₂ [47, 97, 98]. De acordo com essas alterações, a pressão aplicada pode inclinar o octaedro MnO₆, levando a um estado de spins inclinados. O comportamento de spin inclinado no regime ferromagnético em manganitas perovskita já foi estudado teoricamente e experimentalmente [33, 99].

A dupla-troca pode ocorrer quando spins t_{2g} estão alinhados em paralelo. A amplitude de hopping $t = t_0 \cos(\theta/2)$ é máxima quando os spins estão alinhados em paralelo, onde θ é o ângulo entre os spins colocados nos estados vizinhos t_{2g} (conforme o Capítulo 1). Quando os spins estão alinhados antiparalelamente ($t = 0$), não há nenhum salto de elétrons para ocorrer a dupla-troca. No nosso caso, devido à configuração de spin inclinado ($\theta \neq 0$) os elétrons de e_g não participam efetivamente na dupla-troca. Assim, observamos uma fase isolante ferromagnética inclinada (CFMI), induzida pela pressão.

Apesar de o modelo de dupla-troca prever que um estado ferromagnético inclinado possa evoluir de um estado antiferromagnético, não somos capazes de afirmar a existência do estado antiferromagnético a partir da dependência da pressão das curvas $M(T)$ (Fig.4.3). Além disso, as medidas de $\rho(T)$ com campo magnético [Fig. 4.7 (a)] também não dão nenhuma evidência sobre a existência do estado antiferromagnético. Assim, nós discutimos os resultados dos três tipos de estados magnéticos, como ilustrado na Figura 4.8. O PMI, FMM e CFMI são denominados isolante paramagnético, metal ferromagnético e isolante ferromagnético inclinado, respectivamente.

Nossos resultados também sugerem, em regime de baixa temperatura, uma possível separação de fases induzida pela pressão com a existência da fase metal ferromagnético e da fase isolante ferromagnético inclinado. A pressão externa suprime a resistência de pico monotonicamente, que é uma propriedade comum obtida em manganitas magnéticas, mesmo quando a pressão induz o antiferromagnetismo. Essa contradição pode ser explicada pela pressão, reforçando o acoplamento da bi-camada no regime de baixa temperatura. De acordo com nossas medidas de transporte de carga, nós argumentamos que a mudança na T_{MI} em P_C ocorre sem uma diminuição da razão de transferência de carga com a pressão do estado ferromagnético para ferromagnético inclinado.

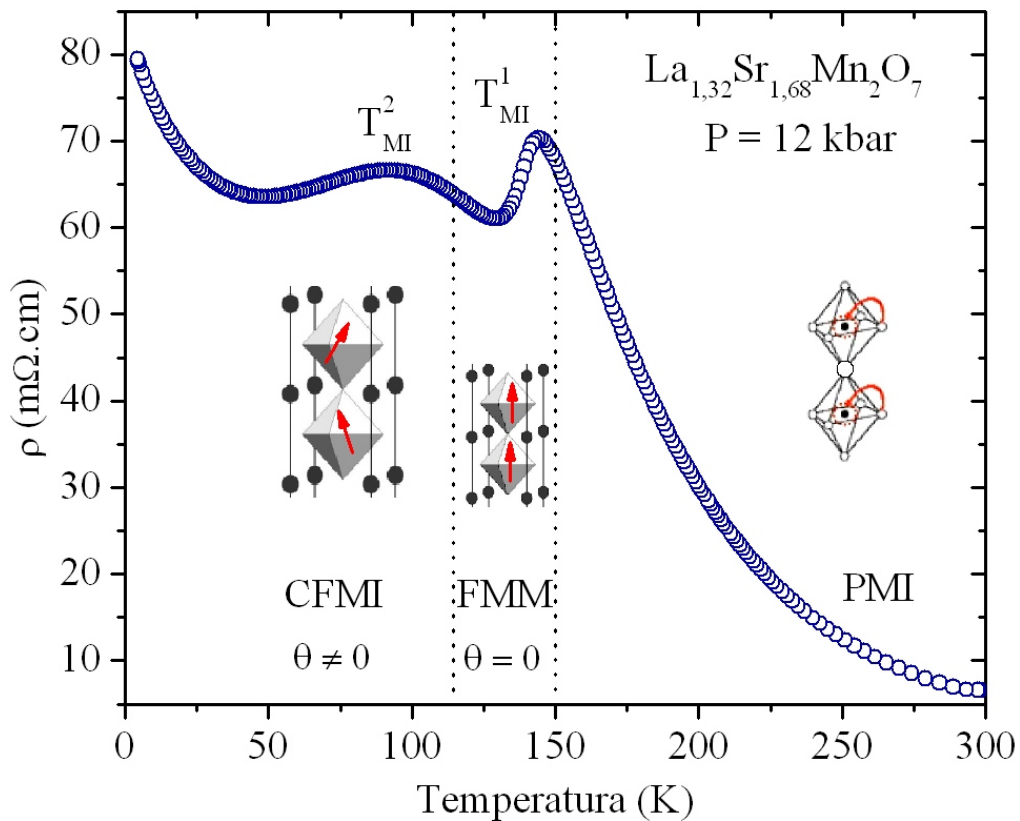


Figura 4.8. Representação dos efeitos da pressão hidrostática no sistema $La_{1,32}Sr_{1,68}Mn_2O_7$ para 12 kbar.

O campo magnético externo reforça o alinhamento dos momentos magnéticos dos Mn. O transporte elétrico que se dá nas fronteiras das camadas nestes materiais, deve

ocorrer devido ao tunelamento de spins polarizados. Porém, a magneto-resistência na amostra policristalina é dominada pelo transporte através das fronteiras de grãos que são extremamente sensíveis a um campo magnético aplicado. O tunelamento entre grãos de spins polarizados no sistema ferromagnético é fortemente dependente do alinhamento dos momentos magnéticos de dois grãos consecutivos. O tunelamento de spins de elétrons polarizados é maior quando as camadas são acopladas ferromagneticamente e menor para a orientação anti-paralela [29, 30]. A fronteira dos grãos age como um caminho de fuga da corrente ao longo do sistema granular ferromagnético. A forte queda na resistência ocorre devido ao alinhamento dos grãos ferromagnéticos por um campo magnético, que dá origem a um aumento de tunelamento entre grãos. Como consequência, observamos um alto valor negativo da MR, especialmente em campo baixo ($H \leq 0,5$ T) no composto $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

A razão da magneto-resistência observada é 300 % em T_C e 128 % em 4,2 K. No entanto, observamos uma redução na razão da magneto-resistência com pressão crescente e esta redução é de 30 % em comparação com a pressão ambiente. Tendo em vista a discussão acima, um enfraquecimento do efeito MR pode ser explicado pela pressão induzindo o estado CFMI. A pressão induz um estado de spin ferromagnético inclinado em nosso composto, o que não é favorável para o tunelamento de spin polarizado. Assim, o tunelamento não está ocorrendo de forma eficiente nas camadas. Portanto, a magneto-resistência diminui com o aumento da pressão.

4.3. Resultados obtidos por dopagem

O efeito da pressão interna sobre o composto $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ foi obtido pela substituição de Ru no sítio de Mn. Nós estudamos a magnetização, a resistência elétrica e a magneto-resistência em compostos de $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($y = 0,0; 0,04; 0,08$ e $0,15$) para investigar o efeito da pressão interna. Todas as medidas foram realizadas em função da temperatura e do campo magnético externo. Neste estudo, o composto principal $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ é referido como $y = 0,0$ e o composto altamente dopado é denominado $y = 0,15$.

4.3.1. Medidas de Magnetização

A dependência da magnetização com o campo magnético $M(H)$ foi realizada para todas as amostras de $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_x\text{O}_7$ em 5 K e os resultados estão na Figura 4.9. As amostras apresentam uma fase ferromagnética, exceto para a amostra altamente dopada ($y = 0,15$), a qual não apresenta saturação, mesmo até o campo de 5 T, que é mostrado na inserção da Figura 4.9. O valor de momentos magnéticos calculados diminuiu de $3,48 \mu_B$ no composto principal para $1,82 \mu_B$ no composto altamente dopado. A diminuição dos momentos magnéticos é uma evidência da influência dos pares Ru nas amostras dopadas.

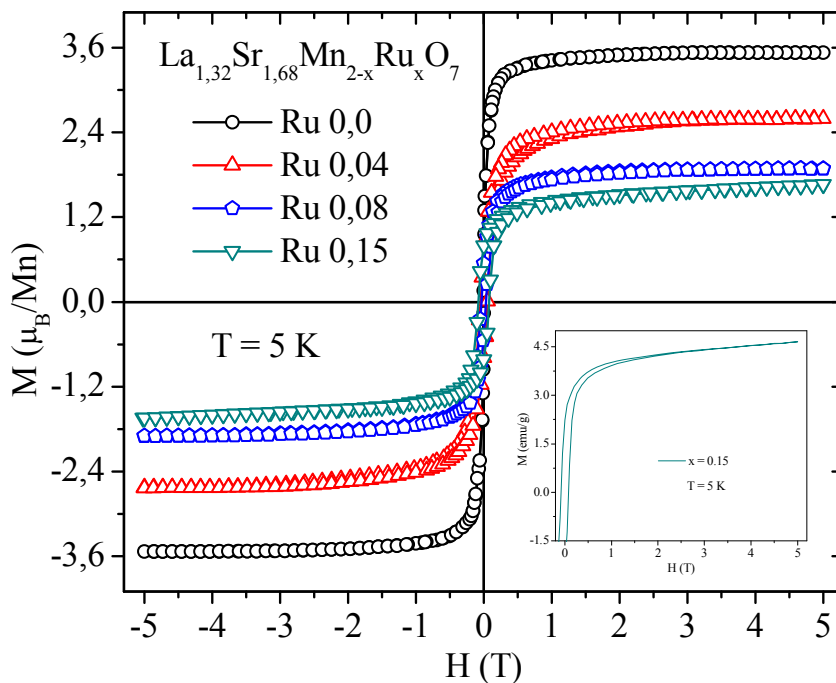


Figura 4.9. As curvas de histerese medida em 5 K para todos os compostos. Para melhor visualização, apresentamos a curva de $M(H)$ para o composto Ru 0,15 na inserção.

Não observamos nenhuma campo coercitivo para a amostra principal, que aumenta para 81 mT no composto $y = 0,15$. Para melhor visualização de campo coercitivo as curvas de $M(H)$ foram ampliadas na Figura 4.10. A mudança de momentos magnéticos e do campo de coercitivo observados pela substituição de Ru em 5 K é

representada na Figura 4.11. Como pode ser visto na figura, o aumento de substituição de Ru diminui os momentos magnéticos e aumenta o campo coercitivo (H_C).

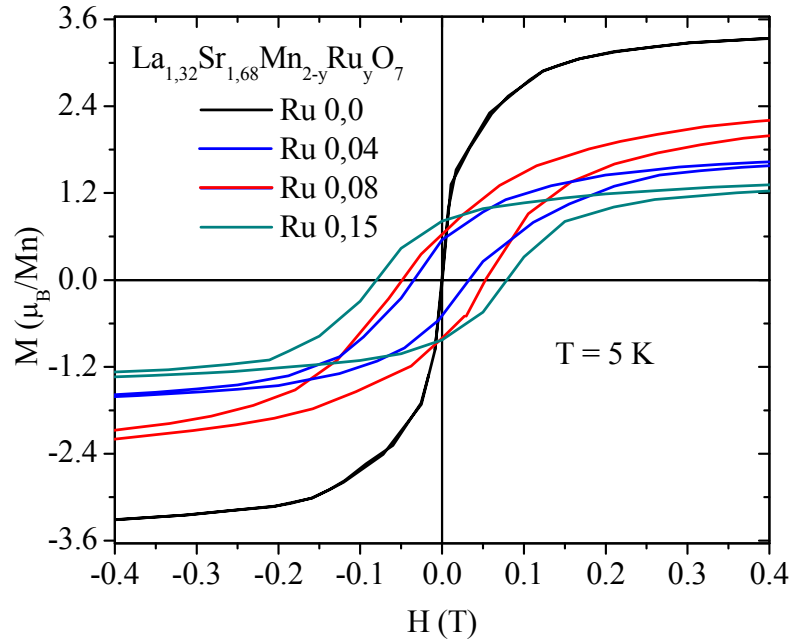


Figura 4.10. Curvas ampliadas de histerese medidas em 5 K, a fim de visualizar a mudança de coercitividade.

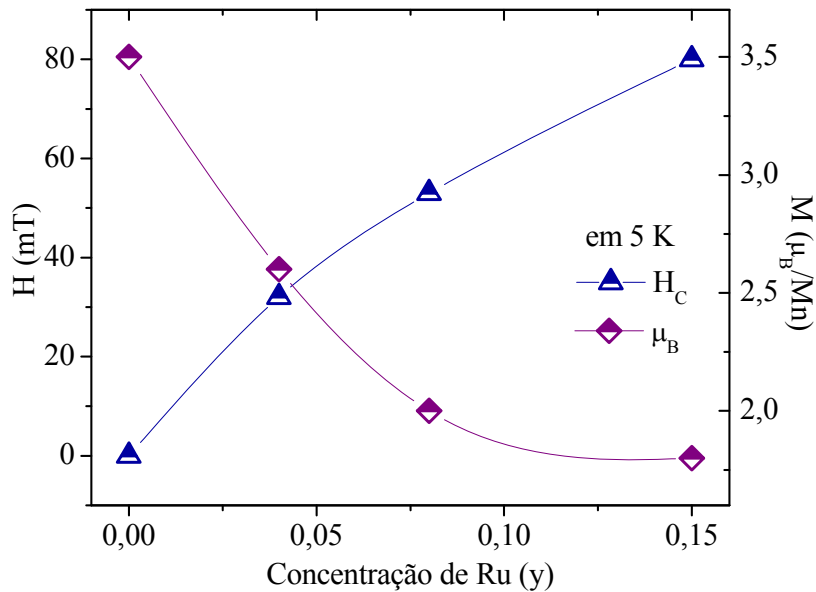


Figura 4.11. Momentos magnéticos e campo coercitivo em função da concentração de Ru em 5 K.

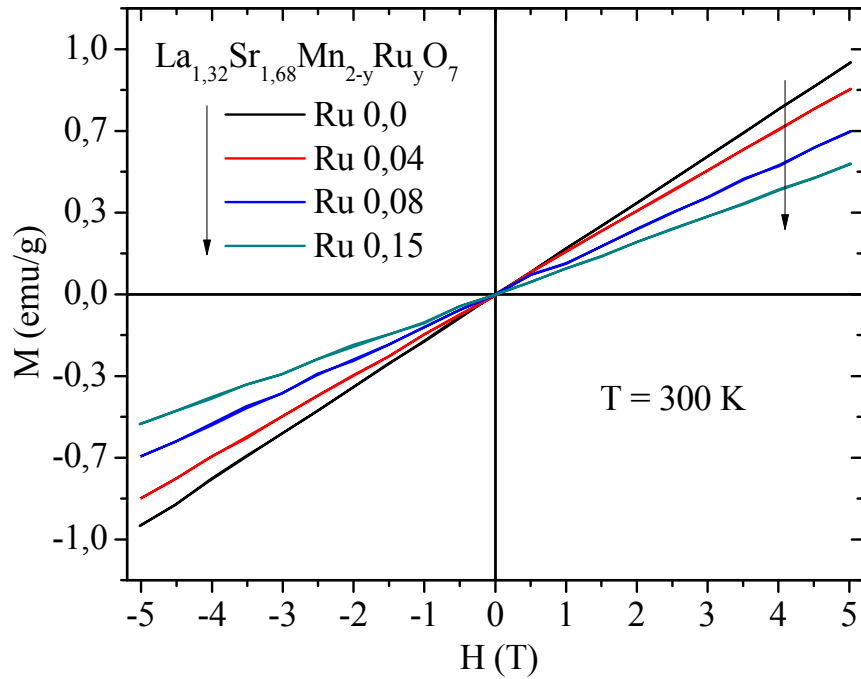


Figura 4.12. As curvas de histerese medidas em 300 K para todos os compostos.

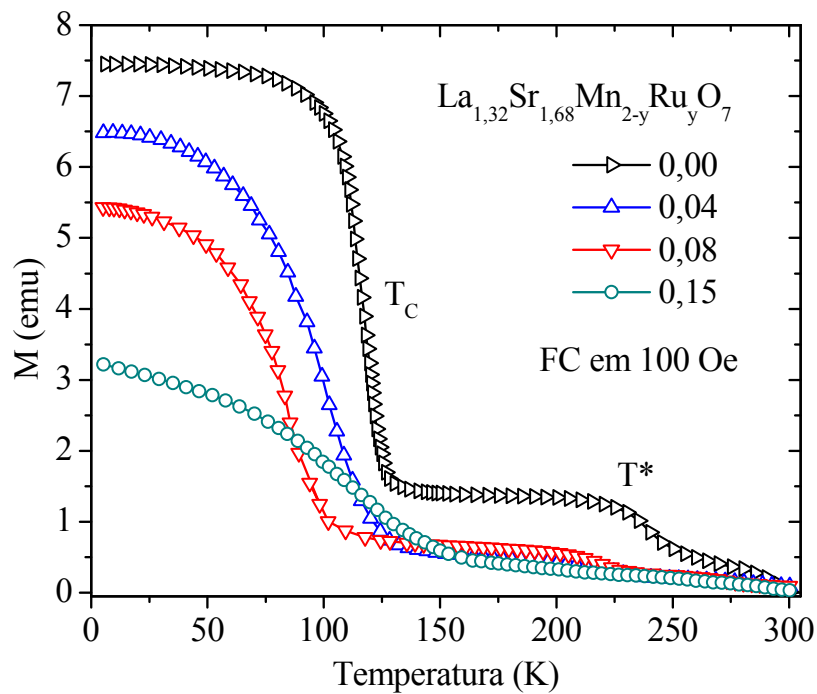


Figura 4.13. Magnetização em função da temperatura para a série $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$.

Os momentos não foram calculados por grama.

As medidas de $M(H)$ foram realizadas em temperatura ambiente para todos os compostos, como é mostrado na Figura 4.12. As curvas de magnetização confirmam a fase paramagnética em temperatura ambiente para todos os compostos. Na figura 4.13, mostramos as curvas da dependência da magnetização com a temperatura medidas reduzindo a temperatura com campo aplicado (FC) de 100 Oe. As medidas resultam numa transição FM/PM (T_C) em 118 K para a amostra sem dopagem. Acima do T_C , observamos uma pequena anomalia em T^* , que acreditamos ser devido a ordem ferromagnética 2D de curto alcance entre as temperaturas T_C e T^* . O aumento da substituição de Ru desloca T_C para temperaturas mais baixas e suprime a anomalia T^* na amostra altamente dopada. Todas as amostras apresentam uma transição FM/PM, com exceção da amostra altamente dopada, que mostra um estado misto de ordens magnéticas em temperaturas baixas.

4.3.2. Medidas de Resistência elétrica

Na figura 4.14, mostramos as curvas da dependência da resistividade com a temperatura $\rho(T)$, obtidas em campo zero. As medidas mostram uma transição T_{MI} em 118 K para a amostra sem dopagem, que coincide com o T_C . No entanto, não foi possível observar a transição relacionada com a temperatura em T^* nas curvas de $\rho(T)$. O aumento da dopagem Ru reduz a temperatura de transição gradualmente e aumenta os valores de resistividade abruptamente. A amostra altamente dopada, mostra um comportamento isolante em todas as faixas de temperatura.

Para relacionar o comportamento de alta temperatura aos polarons de Jahn-Teller, ajustamos o regime de alta temperatura de $\rho(T)$ com o modelo de Emin-Holstein (equação 1.8). Os valores de E_a calculados a partir deste modelo encontram-se na Figura 4.15, mostrando que a substituição de Ru no sítio de Mn aumenta a energia de ativação sistematicamente. Esse resultado indica que a substituição de Ru reforça os polarons de Jahn-Teller. A diminuição da T_C com o aumento da substituição de Ru também é uma forte evidência para a formação de polarons de Jahn-Teller.

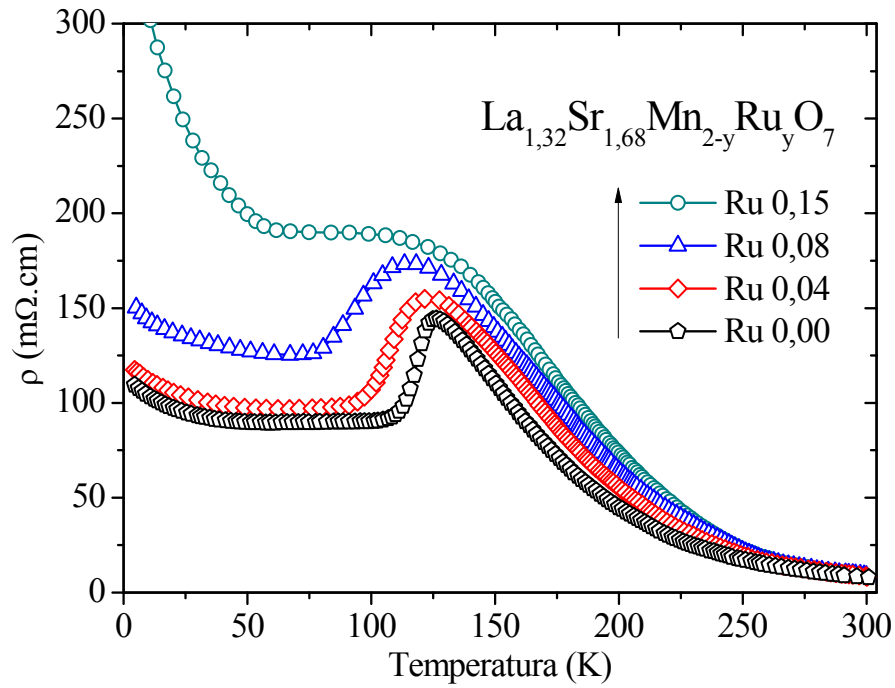


Figura 4.14. Resistividade elétrica em função da temperatura sem campo aplicado.

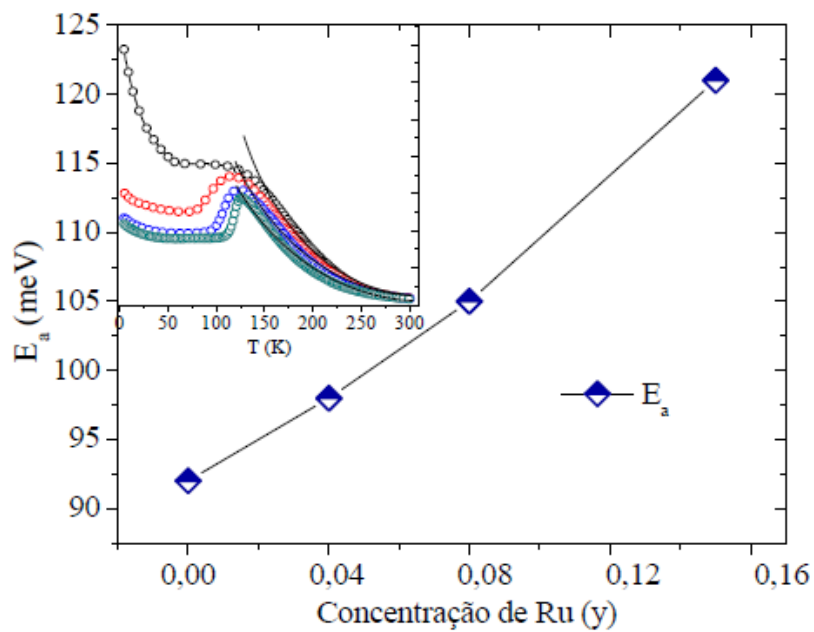


Figura 4.15. Energia de ativação calculada em função da substituição de Ru.

4.3.3. Medidas de Magneto-resistência

A dependência da resistividade com o campo magnético $\rho(H)$ em 4,2 K foi medida para todas as amostras e os resultados são apresentados na Figura 4.16. Nessa medida, observamos uma alta magneto-resistência negativa sobre o campo magnético aplicado de 5 T. A razão da magneto-resistência (MRR) foi calculada a partir da equação 1.1. Nós observamos uma redução de MRR de 128 % na amostra não dopada para 72 % na amostra altamente dopada.

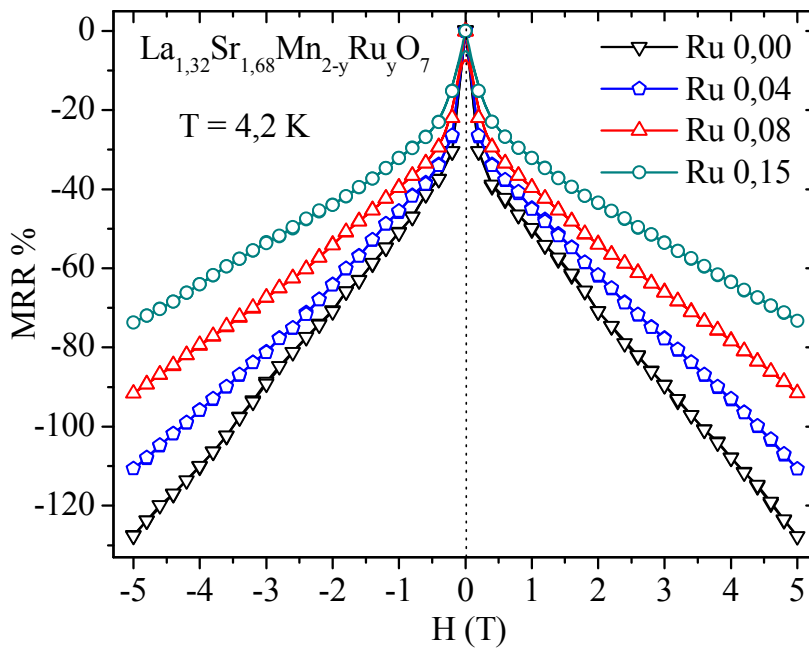


Figura 4.16. Dependência da resistividade com o campo magnético em 4,2 K.

Medimos também a dependência da resistividade com a temperatura sob campo magnético até 5 T e os resultados estão na Figura 4.17. Em todas as medidas, o campo aplicado muda a temperatura de transição para valores maiores e reduz os valores de resistividade. A redução de resistividade em T_{MI} é maior do que em baixas temperaturas. Além disso, o campo induz um regime metálico na amostra altamente dopada [Fig 4.17 (b)]. A transição metal-isolante induzida pelo campo magnético foi observada em 110 K e é visível com o campo de 2 T. Calculamos a razão da magneto-resistência dessas medidas: para a amostra sem dopagem, 300 % da MRR foi calculada em T_C sob campo

magnético de 5 T. A razão magneto-resistência foi reduzida para 80 %, aumentando a substituição de Ru.

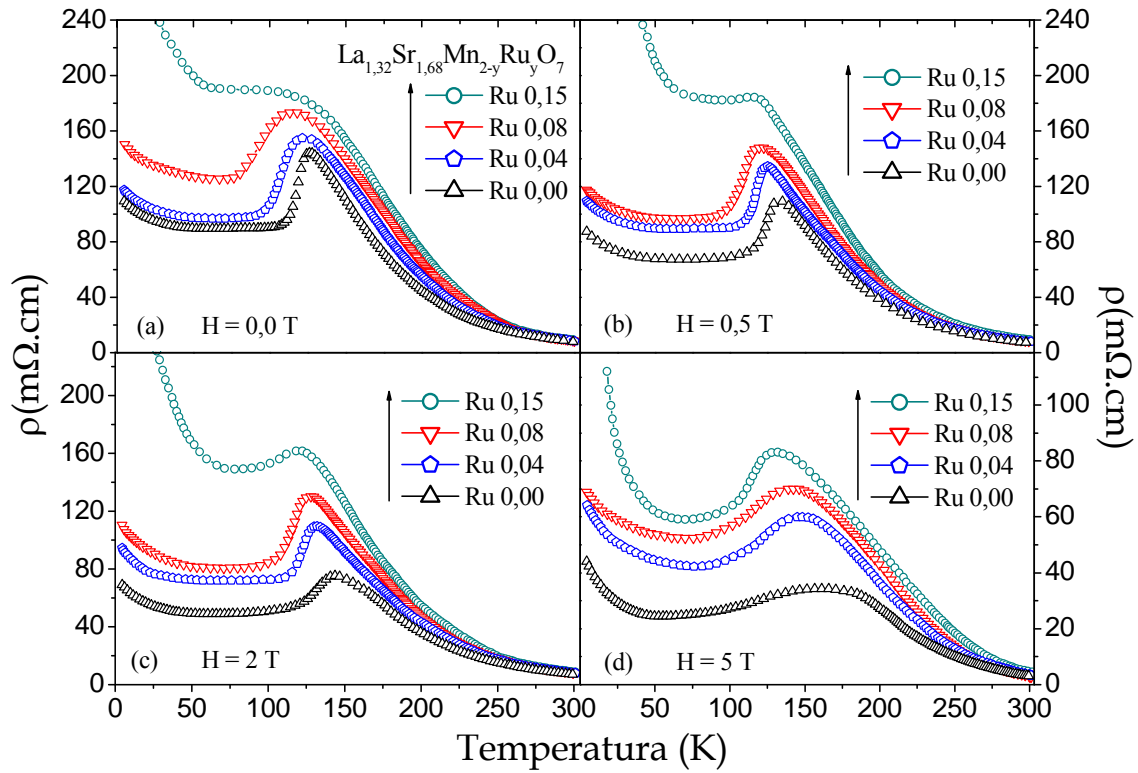


Figura 4.17. Resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes campos magnéticos para todas as amostras.

4.4. Discussão sobre o efeito de dopagem

A dopagem no sítio de Mn é um método direto para induzir um estado de valência mista dos íons de Mn entre Mn^{3+} e Mn^{4+} , o qual desempenha um papel importante no transporte de carga e nas propriedades magnéticas das manganitas perovskita. Os resultados experimentais apresentados na seção anterior mostram que a dopagem no sítio de Mn no sistema $La_{1,32}Sr_{1,68}Mn_{2-y}Ru_yO_7$ afeta as propriedades físicas de forma significativa. Em resumo, a substituição de Ru apresenta os seguintes efeitos no sistema $La_{1,32}Sr_{1,68}Mn_{2-y}Ru_yO_7$:

- 1) diminuição de T_{MI} , T_C e aumento da resistividade, simultaneamente;
- 2) redução significativa dos momentos ferromagnéticos;

- 3) aumenta na distorção de Jahn-Teller no octaedro MnO_6 ;
- 4) amplia o campo coercitivo;
- 5) enfraquece a magneto-resistência túnel;
- 6) o aumento da concentração de Ru, impulsiona o sistema para um estado misto entre metal ferromagnético e isolante antiferromagnético.

O aumento da quantidade de Ru no sítio de Mn afeta o comportamento do transporte elétrico de forma significativa, especialmente em temperaturas baixas. As temperaturas de transição (T_C e T_{MI}) são deslocadas para valores menores e ocorre um aumento do campo coercitivo. Para a amostra sem dopagem de Ru não observamos nenhum campo coercitivo. O campo coercitivo aumenta sistematicamente com a dopagem, atingindo o valor de 81 mT na amostra altamente dopada. Esse resultado revela que a dopagem de Ru transforma o $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ para um sistema magneticamente duro.

No entanto, o aumento da substituição de Ru diminui os momentos magnéticos de $3,48 \mu_B$ para $1,82 \mu_B$, em baixas temperaturas. Como os valores dos momentos magnéticos com estado de *low spin* do Ru^{4+} ($t^4_{2g} e^0_g$) e Ru^{5+} ($t^3_{2g} e^0_g$) são $2,83 \mu_B$ e $1,73 \mu_B$, respectivamente [100, 101], os valores dos momentos magnéticos entre $3,48$ e $1,82 \mu_B$, no nosso estudo, confirmam que os estados mistos de Ru devem estar entre os estados de *low spin* do Ru^{4+} e Ru^{5+} . A diminuição do momento magnético com dopagem de Ru é uma evidência da predominância dos pares de Ru (Ru^{4+} e Ru^{5+}) e a diluição dos pares Mn (Mn^{3+} e Mn^{4+}). A diminuição de T_C também é uma evidência para a supressão da ordem ferromagnética pela substituição de Ru. No entanto, a amostra altamente dopada mostra um estado magnético misto. As medidas $M(H)$ e $M(T)$ confirmam a existência de estado misto de ordens ferromagnéticas e antiferromagnéticas na amostra altamente dopada.

As medidas de resistividade e de magnetização mostram que uma transição metal-isolante (T_{MI}) coincide com a transição FM/PM (T_C). A coexistência dos T_C e T_{MI} é uma característica intrínseca das manganitas perovskita. O comportamento do estado metálico ferromagnético em baixa temperatura é explicado pela interação de dupla-troca; enquanto

que o isolante paramagnético que ocorre em mais alta temperatura é explicado pela formação de polarons de Jahn-Teller. A recuperação observada abaixo de 30 K na curva de $\rho(T)$ é devido ao efeito de localização, talvez um confinamento bidimensional dos transportadores do orbital e_g em baixas temperaturas. O aumento da substituição de Ru reforça a recuperação da resistividade e a amostra altamente dopada mostra um comportamento isolante em todas as temperaturas. O aumento dos valores da energia de ativação calculados com dopagem de Ru indica que a adição de Ru favorece a formação de polarons de Jahn-Teller. A captura de portadores de carga é mais eficaz devido a uma maior distorção do octaedro MnO_6 . Assim, propomos que há uma distorção de Jahn-Teller forte com a substituição de Ru.

Como a interação de dupla-troca e a formação de polarons de Jahn-Teller que ocorre em compostos manganitas são determinadas pelas interações dentro da rede Mn–O–Mn, qualquer substituição nessa rede modifica drasticamente as propriedades físicas. Devido à característica itinerante dos elétrons de Ru 4d e aos orbitais 4d estendido, a hibridização forte entre Ru 4d e O 2p está presente. Portanto, a ligação Mn–Ru mediada pelo oxigênio deverá ser mais forte do que a ligação Mn–Mn e terá um sinal oposto. Certamente, o par Mn^{3+}/Mn^{4+} é um ingrediente essencial para a interação de dupla-troca, o que dá ao sistema um caráter ferromagnético metálico. Quando o Ru é substituído, em vez de Mn, temos pares de Ru (Ru^{4+}/Ru^{5+}) de *low spin* dominando na amostra dopada e enfraquecendo a interação de dupla-troca. A diminuição da T_{MI} e o aumento da resistividade com o aumento da substituição de Ru confirmam que a interação entre Ru e Mn é de super-troca ao invés de dupla-troca.

A ordem antiferromagnética que ocorre na amostra altamente dopada pode ser explicada pelo pares de Ru e Mn acoplados antiferromagneticamente, como mostrado na Figura 4.18. Assumimos um acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos de Ru (Ru^{4+}/Ru^{5+}) e Mn (Mn^{3+}/Mn^{4+}). Para o composto de baixa dopagem, os momentos de Mn são alinhados paralelamente e os íons de Ru estão alinhados antiparalelamente pela interação com todos os íons vizinhos de Mn. No nível mais alto de dopagem, os

momentos de Ru aumentam e, portanto, o sistema pode ser acoplado antiferromagneticamente.

Os resultados experimentais para a amostra altamente dopada que apresenta uma fase isolante antiferromagnética, também confirmam a hipótese acima. F. Weigand *et al.* [102] estudaram com dicroísmo circular magnético o sistema $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ e encontraram um acoplamento antiferromagnético entre a subrede de manganês e a de rutênio. Considerando a discussão anterior, argumentamos, a partir das nossas medidas $M(T)$ e $\rho(T)$, que a substituição de Ru conduz o sistema para um estado isolante antiferromagnético devido ao acoplamento antiferromagnético dos momentos magnéticos de Mn e Ru.

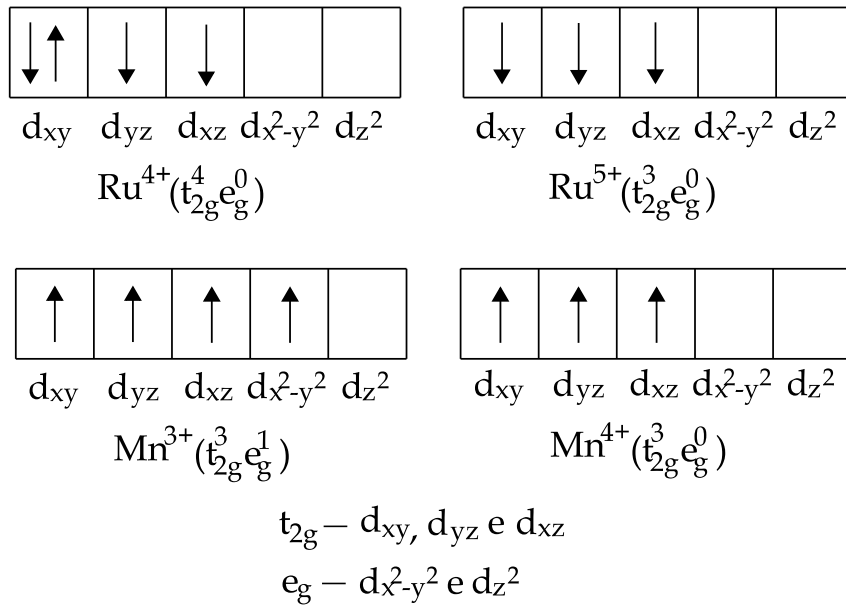


Figura 4.18. Esquema de acoplamento antiferromagnético dos íons Ru (*low spin*) e Mn.

De acordo com Zener [31], a dupla-troca é possível apenas para os estados de spin ferromagneticamente acoplados. Como no nosso caso o Ru *low spin* está antiferromagneticamente acoplado com o Mn, espera-se que o processo de condução ocorre através da interação de super-troca. Assim, argumentamos que a substituição de Ru induz uma separação de fase com a existência de dupla-troca dominando no estado ferromagnético e a de super-troca dominando no estado antiferromagnético em regime de

baixas temperaturas. O aumento da energia de ativação e os valores da resistividade com a substituição de Ru são também uma evidência para o enfraquecimento da ordem ferromagnética e para a interação de dupla-troca.

No entanto, o campo magnético aplicado induz uma transição metal-isolante na amostra altamente dopada (Fig 16). Na verdade o íon de Ru é acoplado antiferromagneticamente com o íon de Mn. O campo magnético aplicado pode alinhar os íons de Ru que podera se acoplar ferromagneticamente (FM) com os momentos do Mn. Portando, o Ru e Mn acoplados FM pelo campo magnético participam da interação de dupla-troca. Assim, uma transição metal-isolante pode ser obtida por um campo magnético aplicado.

A magneto-resistência é um fenômeno relacionado com a redução das flutuações de spin por um campo magnético aplicado. Em amostras policristalinas, a magneto-resistência é dominada pelo tunelamento da polarização de spin e este processo ocorre através das interfaces ou grãos separados por uma barreira isolante. De acordo com o modelo de tunelamento [29, 30], a mudança na resistência túnel está intimamente ligada com a polarização do spin dos elétrons de condução em cada camada ferromagnética. As camadas ferromagneticamente acopladas levam a um forte tunelamento dos elétrons e as camadas antiferromagneticamente acopladas exibem um tunelamento menor.

Em nossas medidas, a magneto-resistência negativa de cerca de 300 % em T_C e 128 % em 4,2 K foi observada para a amostra sem dopagem. A substituição de Ru diminui a razão da magneto-resistência gradualmente a valores mais baixos, em particular no T_C . Como o Ru e Mn são antiferromagneticamente acoplados, o processo de tunelamento não ocorre de forma eficaz. Como resultado, a magneto-resistência diminui com o aumento da concentração de Ru.

4.5. Diagrama de fase de pressão de sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$

A partir dos resultados descritos e das considerações feitas nas seções anteriores, construímos um diagrama de fases de pressão para o composto da manganita bi-camada $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$, como mostrado na Figura 4.19. Como visto na figura, em pressão ambiente, existem duas fases magnéticas (FMM e PMI). A pressão induz a uma terceira fase magnética, conhecida como CFMI e AFMI sob pressão hidrostática e pressão interna, respectivamente (referem-se a Figura 4.19).

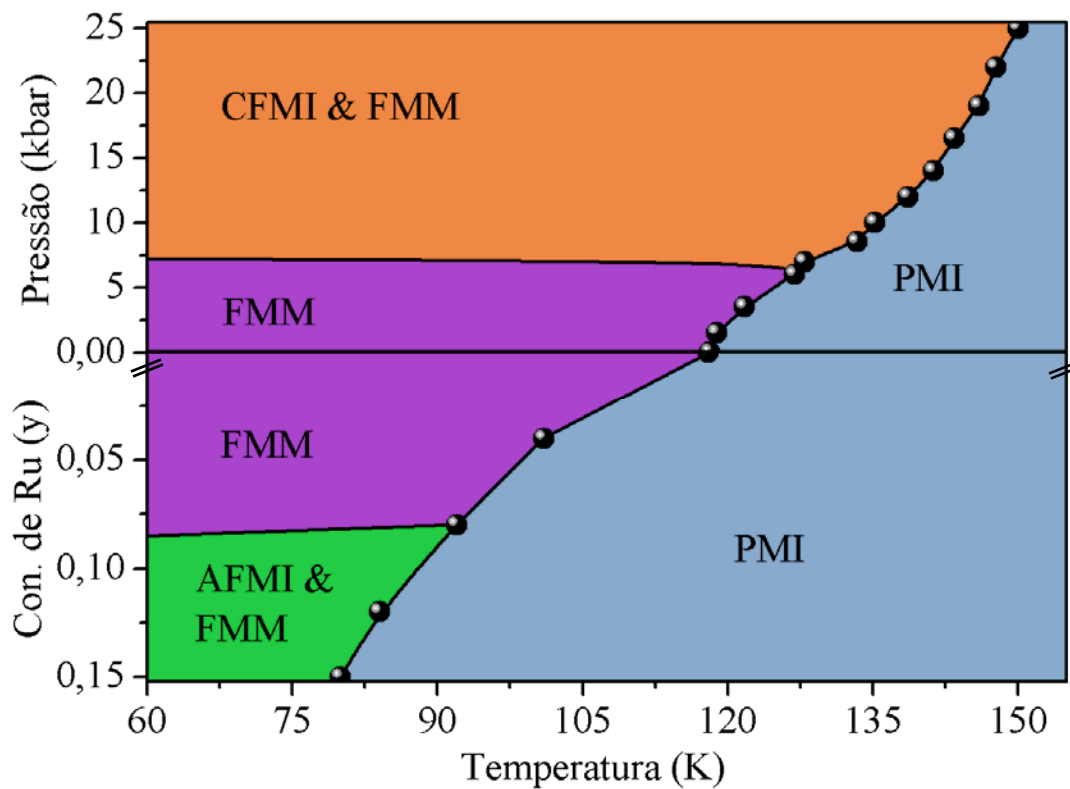


Figura 4.19. Diagrama de fase de pressão e temperatura para o sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

As abreviaturas utilizadas no diagrama de fases são chamadas como segue:

- FMM – Metal Ferromagnético
- PMI – Isolante Paramagnético
- CFMI – Isolante Ferromagnético Inclinado
- AFMI – Isolante Antiferromagnético

Em pressão ambiente, o composto $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ mostra uma transição FM/PM em 118 K. A pressão hidrostática aplicada muda a temperatura de transição para uma temperatura mais elevada e induz a uma separação de fase entre FMM e CFMI acima de uma pressão crítica ($6 \leq P_C \leq 7$ kbar). A substituição de Ru muda a temperatura de transição para temperaturas mais baixas e induz a uma separação de fase entre FMM e AFMI em altas dopagens.

4.6. Conclusão

Sintetizamos a manganita bi-camada $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ e medimos o transporte elétrico e as propriedades magnéticas sob pressões externa (hidrostática) e interna (Ru-substituição). A pressão hidrostática induz uma segunda transição metal-isolante em 90 K. Para entender a transição metal-isolante induzida pela pressão hidrostática, medimos a dependência da magnetização com a temperatura sob pressão até 10,2 kbar. A medida não revela nenhuma transição em 90 K. As medidas de magnetização revelam que em altas pressões, a fase encontrada em baixa temperatura é ferromagnética, mas as curvas de $\rho(T)$ mostram que o sistema se torna um isolante. A pressão aplicada distorce os octaedros MnO_6 levando a uma mudança significativa no ângulo de ligação Mn–O–Mn. Essas mudanças estabelecem uma ordem ferromagnética inclinada, que enfraquece a interação de dupla-troca. Dessa forma, a pressão induz um estado ferromagnético inclinado que leva a um comportamento de isolante ferromagnético. A magneto-resistência de spin polarizado foi medida em T_C sob campo magnético aplicado de 5 T. A pressão reduz a razão da magneto-resistência significativamente devido ao estado de spin inclinado. Assim, a presença da pressão hidrostática induz uma separação de fases entre um metal ferromagnético e uma fase isolante ferromagnética inclinada na manganita bi-camada $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Além disso, a substituição de Ru no sítio de Mn afeta, significativamente, o transporte de carga e as propriedades magnéticas do sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$. A temperatura de transição diminui em função da dopagem de Ru e um comportamento isolante antiferromagnético é observado para a amostra altamente dopada. Esses resultados foram

inferidos considerando os orbitais do Ru 4d e do Mn 3d antiferromagneticamente acoplados, os quais desempenham um papel importante na interação de troca. O transporte de carga que ocorre em amostras dopadas com Ru é atribuído a interação de super-troca. A redução dos momentos magnéticos e da energia de ativação com aumento de substituição de Ru também confirmaram a diluição da ordem ferromagnética e as interações de dupla-troca.

Assim, nossos resultados sugerem que o Ru induz uma separação de fase com a presença de dupla-troca com acoplamento ferromagnético e as interações de super-troca com acoplamento antiferromagnético, em regime de baixas temperaturas. A magneto-resistência de spins polarizados entre grãos é observada em temperaturas baixas no campo magnético de 5 T. A substituição de Ru reduz a razão da magneto-resistência significativamente devido ao acoplamento antiferromagnético de Ru no sítio de Mn. Assim, podemos afirmar que o Ru é um instrumento eficaz para modificar a rede Mn–O–Mn e participar no transporte de carga e de propriedades magnéticas da manganita bi-camada.

Capítulo 5. Resultados e Discussão sobre o sistema

$\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$

Neste capítulo discutiremos os resultados das medidas realizadas sob pressão hidrostática e pela substituição de Mn por Ru no sistema de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

As fases magnéticas do composto principal $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ foram verificadas pelas medidas da magnetização $M(H)$ em função do campo aplicado. Mostramos na Figura 5.1 as curvas de magnetização em função do campo aplicado medidas em 5 K e à temperatura ambiente. A curva medida em 5 K mostra uma fase ferromagnética, enquanto que em temperatura ambiente observamos uma fase paramagnética. O valor do momento magnético por sítio de Mn foi calculado a partir das curvas $M(H)$. O valor do momento de saturação ferromagnético observado de $3,48 \mu_B$ concorda razoavelmente com a valência média de Mn^{3+} e Mn^{4+} que é $3,6 \mu_B$ [100]. Assim, nossos resultados confirmam que em baixas temperaturas os átomos de Mn existem em um estado de valência mista (Mn^{3+} & Mn^{4+}).

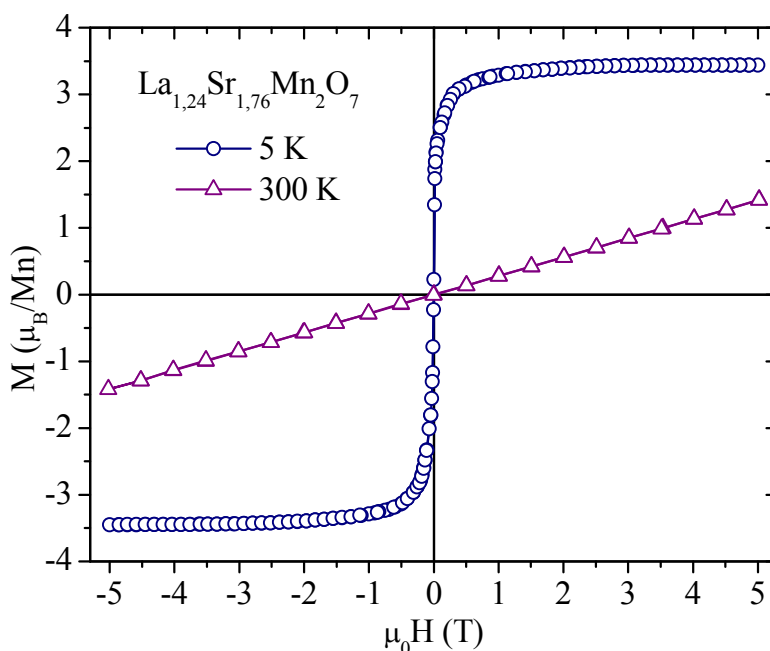


Figura 5.1. Curvas de magnetização em 5 K e em 300 K do composto $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

A magnetização $M(T)$ em função da temperatura foi medida reduzindo a temperatura com campo aplicado de 100 Oe para o composto $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$. O composto apresenta uma transição FM/PM (T_C) em 130 K, que é mostrada na Figura 5.2. Acima do T_C , observamos outra transição em T^* , já discutida no Capítulo 4. O composto $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ mostra uma ordem ferromagnética bidimensional de curto alcance entre as temperaturas T_C e a T^* . Na escala do lado direito da Figura 5.2, mostramos as curvas de dependência da resistividade com a temperatura $\rho(T)$ para o composto principal. A curva mostra uma transição metal-isolante (T_{MI}) em 130 K, que coincide com o T_C medido na magnetização. Assim, em baixas temperaturas, o composto $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ exibe um estado ferromagnético metálico (FMM) e em altas temperaturas exibe um estado paramagnético isolante (PMI).

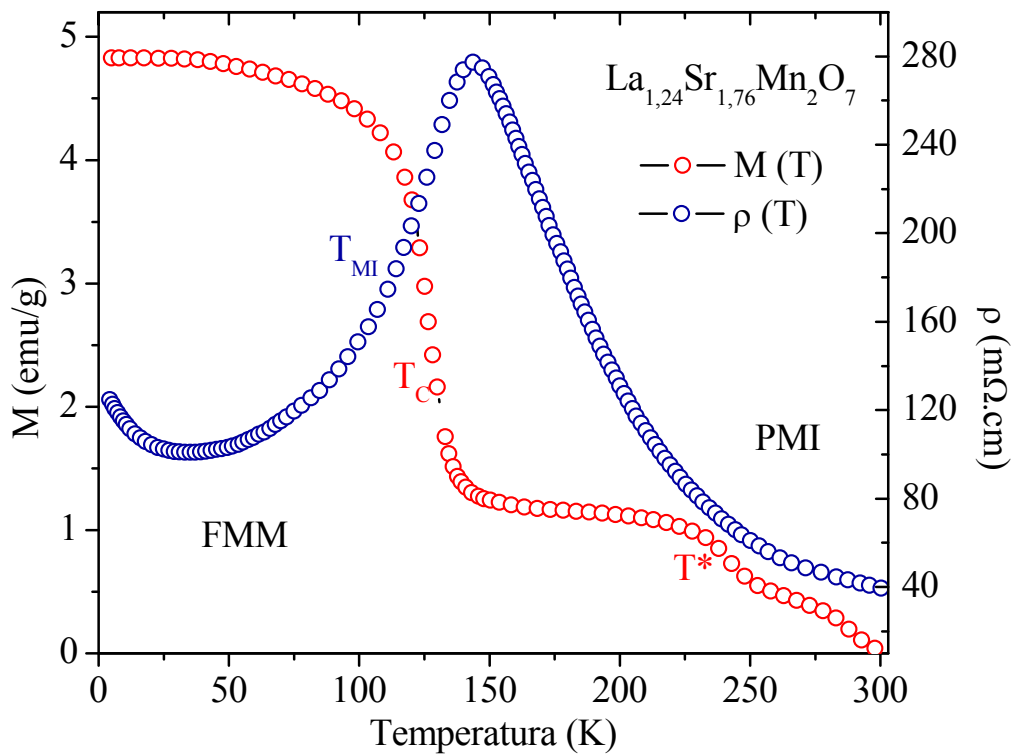


Figura 5.2. Dependência de magnetização em função da temperatura (escala da esquerda) e resistividade com campo zero (escala da direita).

No entanto, a resistividade em função da temperatura não mostra nenhuma transição corresponde à anomalia de T^* . Como discutimos anteriormente, a recuperação

abaixo de 30 K na curva de $\rho(T)$ é devido ao confinamento bidimensional dos transportadores de carga do estado e_g ou devido ao efeito de localização de carga. Em materiais manganitas, os metais ferromagnéticos (FMM) em temperaturas baixas são explicados pelo mecanismo de dupla-troca (DE). Já o isolante paramagnético (PMI) em temperaturas altas é explicado pela formação de polarons de Jahn-Teller devido à distorção dos octaedros MnO_6 acima de T_C . Esses mecanismos, dupla-troca e polarons de Jahn-Teller, foram discutidos detalhadamente no capítulo 1.

5.1. Resultados obtidos sob pressão hidrostática

Estudamos a dependência com a temperatura da magnetização, da resistência elétrica e de magneto-resistência sob pressão hidrostática, a fim de compreendermos o efeito da pressão externa sobre o sistema manganita bi-camada $La_{1,24}Sr_{1,76}Mn_2O_7$. Todas as medidas foram realizadas na faixa de temperatura entre 4,2 K e 300 K. Nos resultados que apresentaremos a seguir a pressão é dada em kbar e a pressão ambiente é representada por 0,0 kbar.

5.1.1. Medidas de Magnetização

Na Figura 5.3, temos a dependência da magnetização com a temperatura, que foi medida sob pressão de até 9,6 kbar. As medidas foram realizadas no campo de resfriamento (FC) de 100 Oe. O aumento da pressão desloca a temperatura de transição para valores maiores de temperatura na razão de 2,08 K/kbar. Além disso, a aplicação da pressão aumenta o valor do momento magnético, especialmente em temperaturas baixas.

Nas curvas da Figura 5.3, observamos também que a pressão suprime a ordem ferromagnética 2D entre T_C e a T^* . A pressão hidrostática aumenta a temperatura de transição, indicando que a pressão hidrostática promove a ordem ferromagnética no sistema $La_{1,24}Sr_{1,76}Mn_2O_7$. O aumento do momento magnético com pressão em baixas temperaturas também confirma que a pressão hidrostática reforça a ordem ferromagnética em baixas temperaturas. A supressão da ordem ferromagnética 2D em T^* é também

observada por pressão externa. Esse resultado mostra que a pressão aplicada enfraquece a ordem ferromagnética 2D.

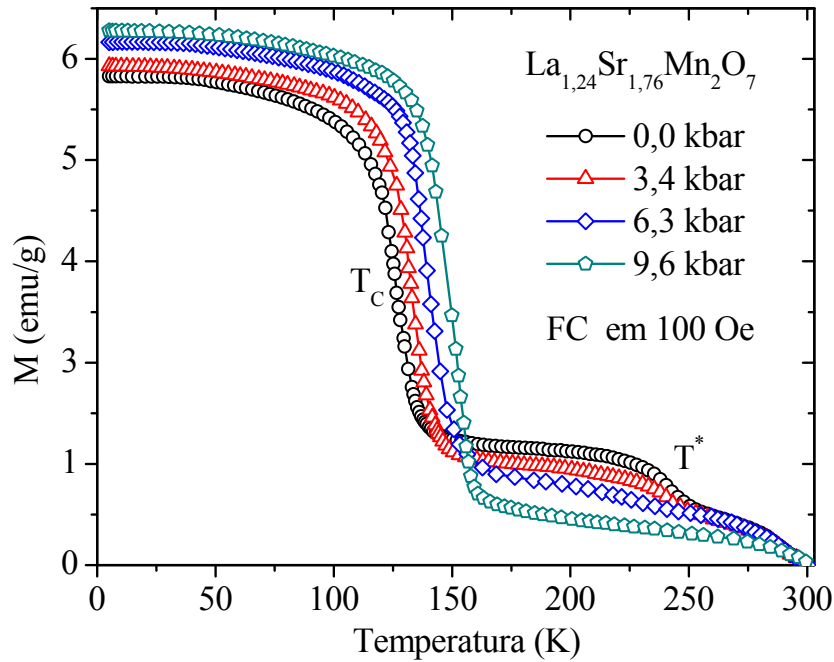


Figura 5.3. A magnetização em função de temperatura sob pressão hidrostática.

5.1.2. Medidas de Resistência elétrica

Perto de T_C , uma transição metal-isolante (T_{MI}) também é observada a partir da medida de resistividade $\rho(T)$, que é mostrada na Figura 5.4.

O aumento da pressão desloca a temperatura de transição para valores mais elevados de temperatura. A razão da variação da temperatura de transição é de cerca de 2 K/kbar, valor que coincide com a razão de variação de T_C (2,08 K/kbar) medida na magnetização. Além disso, a pressão aplicada reduz os valores da resistividade fortemente. A redução da resistividade em T_C é maior do que a observada em baixas temperaturas, e é de cerca de -8,32 m Ω /kbar, o que pode indicar que a pressão hidrostática provoca a transferência de carga entre os estados e_g . Em outras palavras, a pressão favorece a interação de dupla-troca.

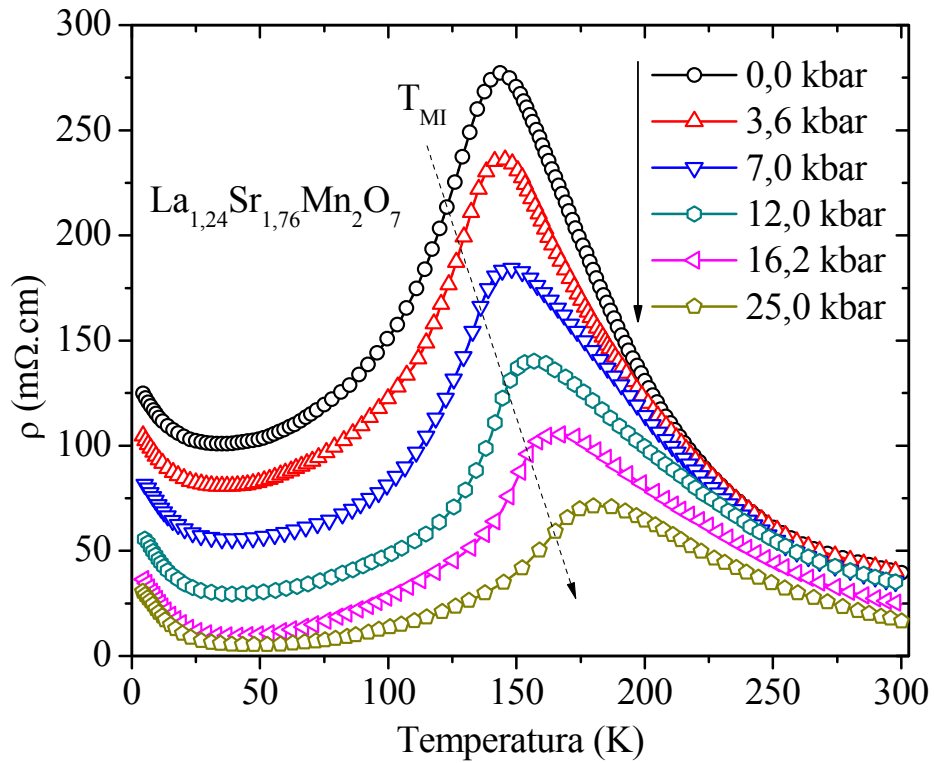


Figura 5.4 Resistividade elétrica em função de temperatura sob pressão hidrostática.

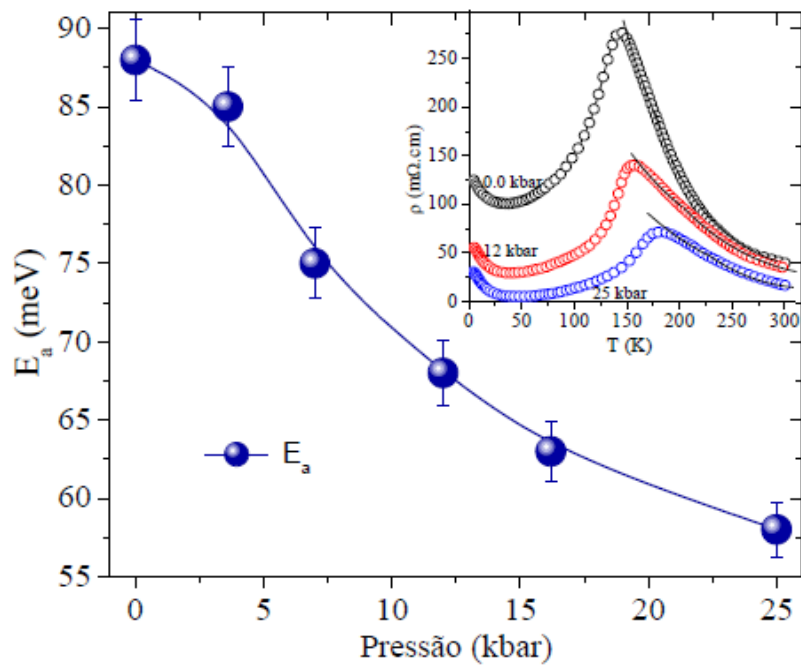


Figura 5.5. Dependência da energia de ativação E_a com a pressão hidrostática.

Como discutimos anteriormente, a fim de atribuir a uma condução polarônica o regime de alta temperatura de $\rho(T)$ que ocorre acima de T_{MI} , utilizamos o modelo de Emin-Holsteins “polarons hopping” (equação 1.8). Calculamos os valores da energia de ativação a partir deste modelo de ajuste descrito no Capítulo 1, exibido na Figura 5.5. A energia de ativação calculada decresce com o aumento da pressão. Esse resultado indica que a pressão hidrostática enfraquece a formação de polarons de Jahn-Teller. O T_C crescente com o aumento da pressão também é uma forte evidência para o enfraquecimento de polarons de Jahn-Teller com pressão.

5.1.3. Medidas de Magneto-resistência

Medimos a dependência da resistividade com o campo magnético aplicado $\rho(H)$ em 4,2 K para as pressões de 0; 7; 12 e 25 kbars e os resultados estão exibidos na Figura 5.6.

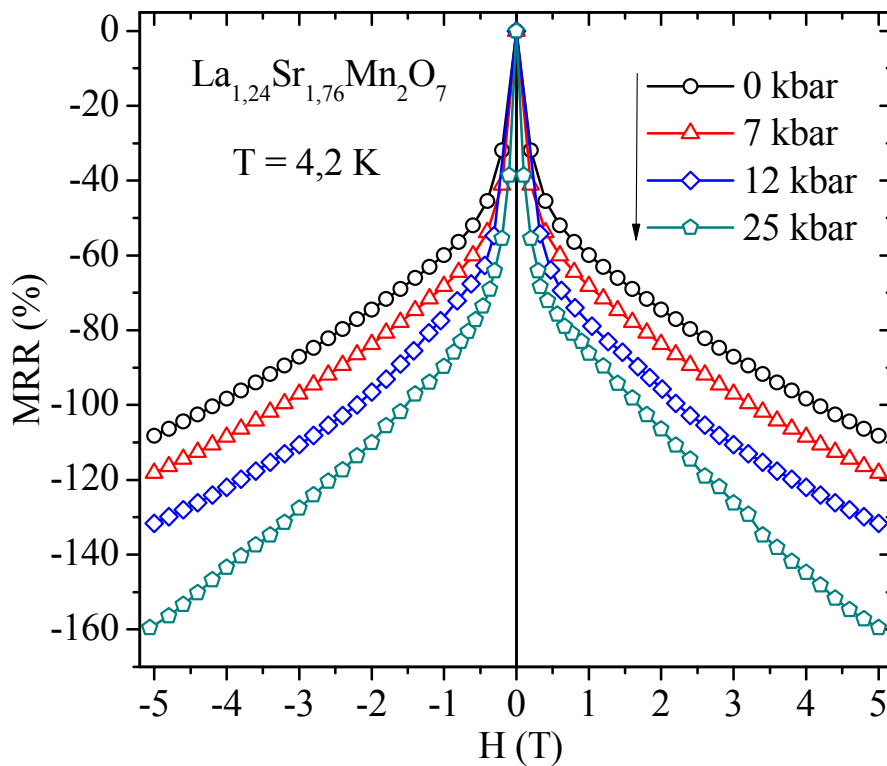


Figura 5.6 Magneto-resistência para diferentes valores de pressão aplicada.

Uma alta magneto-resistência negativa foi observada com a aplicação do campo até 5 T nas curvas obtidas. A razão da magneto-resistência foi calculada pela equação 1.1, tendo como resultado 108 % em pressão ambiente. Podemos observar ainda que a razão da magneto-resistência aumenta com a aplicação da pressão hidrostática. Quando a pressão atinge o seu máximo (25 kbar), a razão da magneto-resistência é de 158 %.

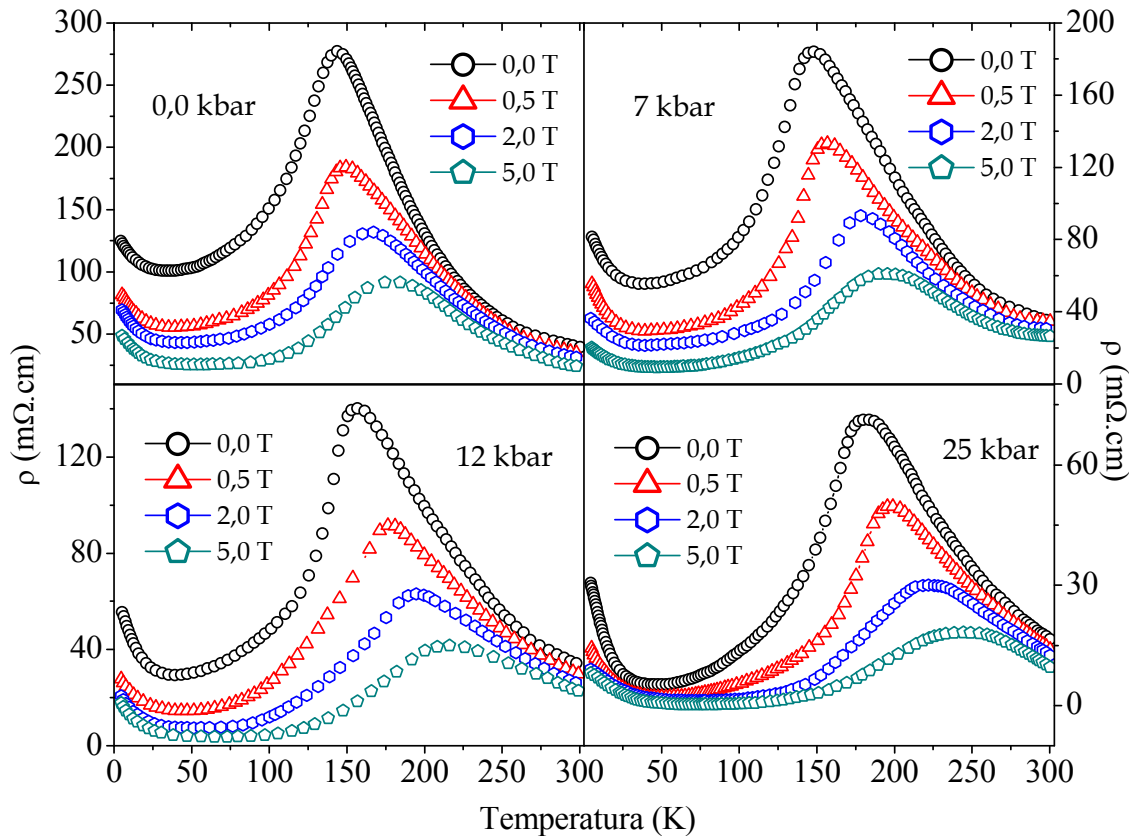


Figura 5.7. Resistividade elétrica para pressões hidrostáticas com diferentes valor do campo magnético aplicado.

A dependência da resistividade com a temperatura $\rho(T)$ foi medida no campo de até 5 T sobre as pressões de 0; 7; 12 e 25 kbars. Os resultados das medidas são apresentados na Figura 5.7. Em todas as pressões, o campo aplicado modifica a temperatura de transição para valores maiores. Além disso, o campo externo reduz os valores de resistividade abruptamente. Esta redução da resistividade com campo é conhecida como magneto-resistência e observamos uma alta magneto-resistência

negativa em T_C sob campo externo de 5 T. A razão da magneto-resistência de cerca de 210 % foi observada em T_C à pressão ambiente, que é maior do que a observada em 4,2 K. A pressão aplicada aumenta a razão da magneto-resistência e para a maior pressão (25 kbar) o composto mostra uma razão da magneto-resistência de 297 %. Assim, a pressão hidrostática aplicada aumenta a razão da magneto-resistência em sistema de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

5.2. Discussão sobre o efeito da pressão hidrostática

A pressão hidrostática apresenta os seguintes efeitos no sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

- 1) Aumenta T_{MI} , T_C e diminui a resistividade, simultaneamente;
- 2) Aumenta, significativamente, os momentos ferromagnéticos em baixas temperaturas;
- 3) Enfraquece os polarons de Jahn-Teller;
- 4) Reforça o ferromagnetismo e a metalicidade;
- 5) Reforça a razão da magneto-resistência.

Em geral, através da variação das coordenadas atômicas, a pressão externa modifica os parâmetros físicos dos materiais, tais como o comprimento de ligação Mn–O, o ângulo de ligação Mn–O–Mn e provoca as distorções nos octaedros MnO_6 [46-48]. A pressão hidrostática distorce os octaedros MnO_6 e, portanto, induz um estado de spin inclinado no sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (discutido no Capítulo 4). Como descrevemos no Capítulo 4, as medidas de transporte de carga e as propriedades magnéticas sob pressão hidrostática também revelaram o estado de spin inclinado no sistema $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$. No entanto, o sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ apresentado neste capítulo não mostra nenhuma evidência para o estado de spin inclinado. A dependência da resistência elétrica e da magnetização com a temperatura sob pressão hidrostática (Figuras 5.3 e 5.4) não dão nenhuma evidência para o estado de spins inclinados.

Argumenta-se que a pressão hidrostática pode induzir uma sobreposição substancialmente entre os orbitais de cátions e ânions na rede Mn–O–Mn [49, 103, 104].

Espera-se que este aumento da sobreposição dos orbitais facilite a transferência de elétrons, diminuindo as distâncias e as barreiras de energia. Portanto, o aumento da sobreposição reforçará consideravelmente a transferência de carga, o que favorece a interação ferromagnética. Além disso, a pressão também pode controlar a razão de pares Mn^{3+}/Mn^{4+} , que são os ingredientes para a interação de dupla-troca.

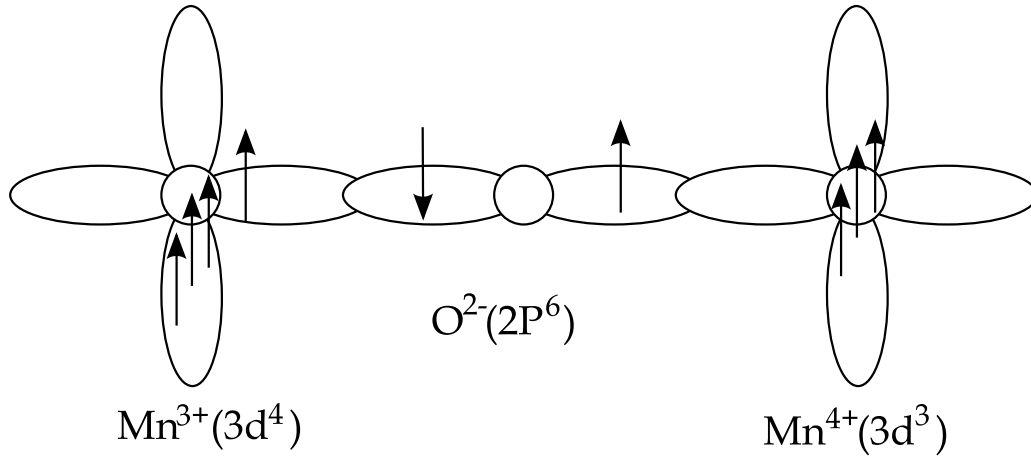


Figura 5.8. Diagrama esquemático da pressão induzindo sobreposição entre os orbitais de Mn e Oxigênio.

Os resultados experimentais mostram que a pressão hidrostática aumenta a ordem ferromagnética (Fig 5.3). A resistividade em função da temperatura (Fig 5.4) também esclarece que a pressão promove a condutividade metálica e o ferromagnetismo do sistema. Como mencionado acima, a pressão externa pode induzir a sobreposição entre os orbitais de Mn e de oxigênio, fato que é ilustrado na Figura 5.8 e a forte sobreposição pode reduzir as distâncias interatômicas, bem como aumentar a razão de transferência de carga na rede Mn–O–Mn. Como resultado, constatamos que para uma maior pressão o ferromagnetismo e a metalicidade são reforçados no sistema $La_{1,24}Sr_{1,76}Mn_2O_7$. A aplicação da pressão reduz a resistividade e torna o composto mais metálico. A diminuição dos polarons de Jahn-Teller com o aumento da pressão também é uma forte evidência para o crescimento de transferência de carga. Esse resultado mostra que a pressão hidrostática pode quebrar os polarons, favorecendo o transporte de carga. O

enfraquecimento dos polarons é compreendido a partir do aumento de T_C com a aplicação de pressão hidrostática.

Em consequência, a amplitude do salto de elétrons entre os íons vizinhos de Mn é suscitada pela aplicação de pressão. Como resultado, o campo magnético aplicado promove o transporte de carga, levando a um efeito maior na magneto-resistência do que o obtido em pressão ambiente. A pressão aplicada aumenta a transição ferromagnética, a qual, devido à pressão, é interpretada como reforço da interação de dupla-troca. A pressão também enfraquece a ordem ferromagnética 2D que ocorre entre as temperaturas T_C e T^* (Fig 5.3).

Como discutimos no capítulo 4, a magneto-resistência na amostra policristalina é dominada pelo transporte através das interfaces de grãos. O transporte de spin polarizado entre os grãos é fortemente dependente do alinhamento dos momentos magnéticos de dois grãos consecutivos. No sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$, a pressão hidrostática aumenta o efeito da magneto-resistência sob o campo externo e a razão da magneto-resistência observada aumenta com a elevação da pressão hidrostática (Fig. 5.6 e 5.7). Isso indica que a pressão hidrostática aumenta a magneto-resistência de túnel entre grãos.

A partir do argumento descrito acima, podemos afirmar que a pressão hidrostática também aumenta a sobreposição entre os grãos consecutivos, o que reduz a barreira de tunelamento entre os grãos. Dessa forma, a pressão aplicada pode induzir uma sobreposição entre os grãos e aumentar o tunelamento entre grãos. As medidas de $\rho(T)$ em função da pressão em campo magnético (Fig 5.7) também ilustram o reforço do ferromagnetismo com a aplicação da pressão hidrostática. Assim, a pressão hidrostática comporta-se como um instrumento eficaz para reforçar o magneto-resistência túnel no sistema bi-camada $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

5.3. Resultados obtidos por dopagem

O efeito da pressão interna sobre o composto $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ foi obtido pela substituição de Ru no sítio de Mn. A magnetização, a resistência elétrica e a magneto-resistência de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($y = 0,0; 0,04; 0,08$ e $0,15$) foram medidas em função da temperatura e de campo magnético. Como mencionamos anteriormente (Capítulo 4), o composto principal $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ é referido como $y = 0,0$ e o composto altamente dopado é denominado $y = 0,15$.

5.3.1. Medidas de Magnetização

A fim de verificar as fases magnéticas das amostras dopadas com Ru, as medidas magnetização em função do campo magnético $M(H)$ foram realizadas para todos os compostos de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($y = 0,0; 0,04; 0,08$ e $0,15$) em 5 K. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.9.

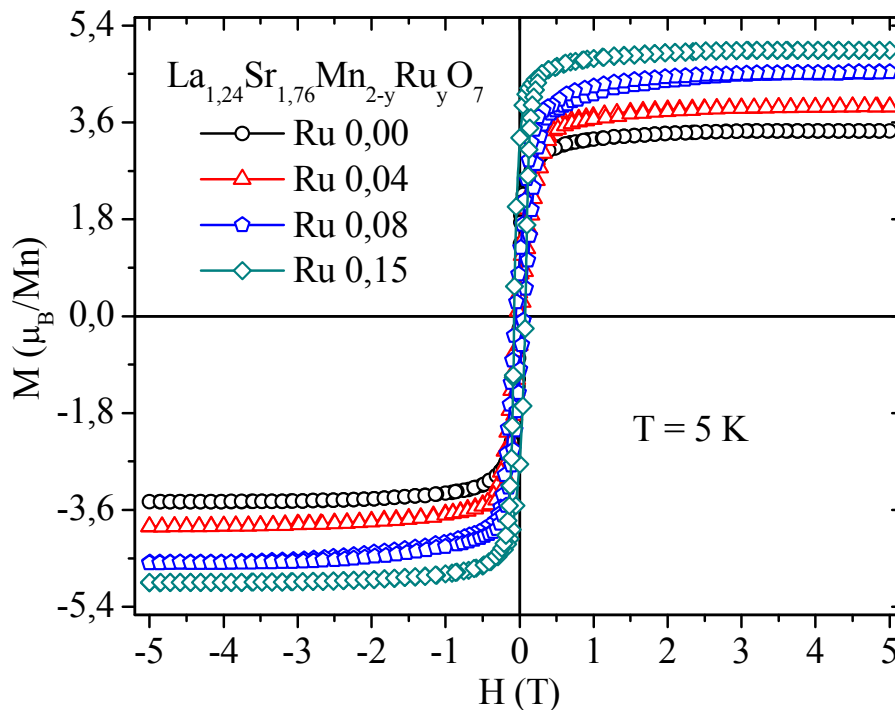


Figura 5.9. Curvas de histerese medida em 5 K para todas as amostras dopados com Ru.

Podemos observar claramente que nas medidas, todas as amostras apresentam saturação em alto campo magnético e mostram um comportamento ferromagnético em 5 K. Os momentos magnéticos foram calculados e o valor aumentou de $3,44 \mu_B$ no composto não dopado para $4,95 \mu_B$ no composto altamente dopado. Existem vários estudos sobre o cálculo de momentos magnéticos de Ru [100, 105] mostrando que o estado de *high spin* do Ru^{4+} tem um momento magnético de $4,84 \mu_B$ e o Ru^{5+} tem um momento magnético de $3,87 \mu_B$. Os momentos magnéticos observados entre $3,44 \mu_B$ e $4,95 \mu_B$ sugerem que o Ru existe em um estado de valência mista entre Ru^{4+} e Ru^{5+} nas amostras dopadas com Ru em estado de *high spin*. O aumento dos momentos magnéticos também revela a influência dos pares de Ru em amostras dopadas com Ru.

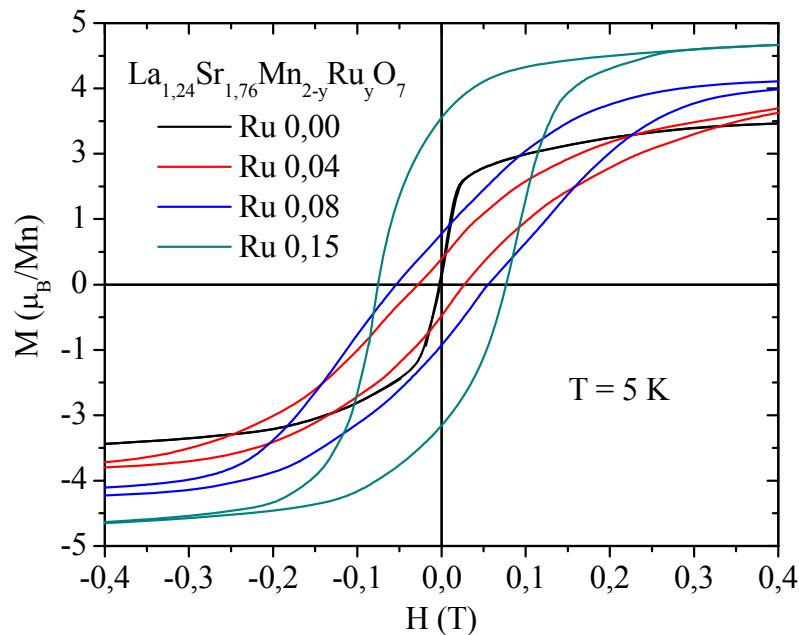


Figura 5.10. Curvas de histerese expandidas, a fim de visualizar a mudança de coercitividade.

Observamos, ainda, que a dopagem de Ru aumenta o campo coercitivo (H_C). Para o composto principal $y = 0,0$, não observamos nenhuma coercitividade. A substituição de Ru aumenta o campo coercitivo e a amostra altamente dopada apresenta um campo

coercitivo de 77 mT. A fim de mostrar a mudança de coercitividade com dopagem de Ru, na Figura 5.10 temos as curvas de histerese expandidas, medidas em 5 K. Os valores dos momentos magnéticos e do campo coercitivo com a substituição de Ru estão na Figura 5.11. Como pode ser visto, os momentos magnéticos e o campo coercitivo aumentam com a concentração de Ru indicando que a substituição de Ru impulsiona o sistema dopado para um estado magneticamente duro.

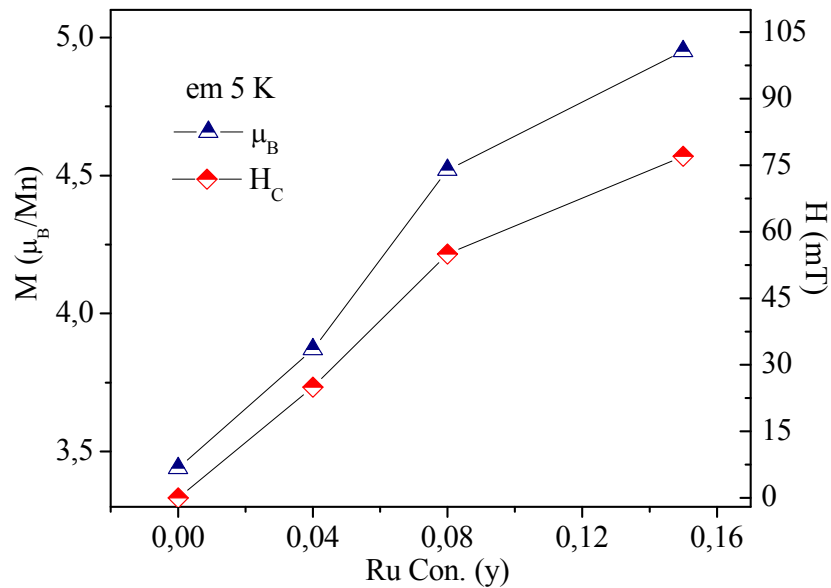


Figura 5.11. Valores dos momentos magnéticos e do campo coercitivo com a substituição de Ru.

As medidas de $M(H)$ foram realizadas em temperatura ambiente para todos os compostos, como é mostrado na Figura 5.12. As curvas de magnetização confirmam a fase paramagnética para todos os compostos em temperatura ambiente. Medimos a dependência da magnetização com a temperatura para todas as amostras e os resultados são apresentados na Figura 5.13. As medidas foram realizadas reduzindo a temperatura com campo aplicado de 100 Oe. O composto principal mostra uma transição FM / PM em 130 K. Além disso, observamos também uma anomalia em temperatura T^* , que atribuímos a existência de uma ordem ferromagnética bidimensional de curto alcance entre as temperaturas T_C e T^* .

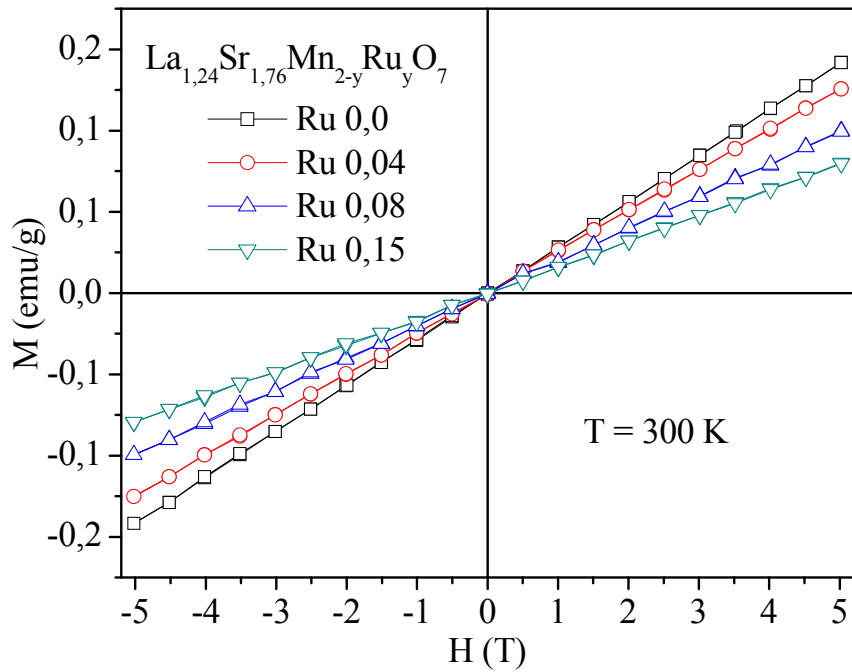


Figura 5.12. Curvas de histerese medidas em 300 K para todos os compostos dopados com Ru.

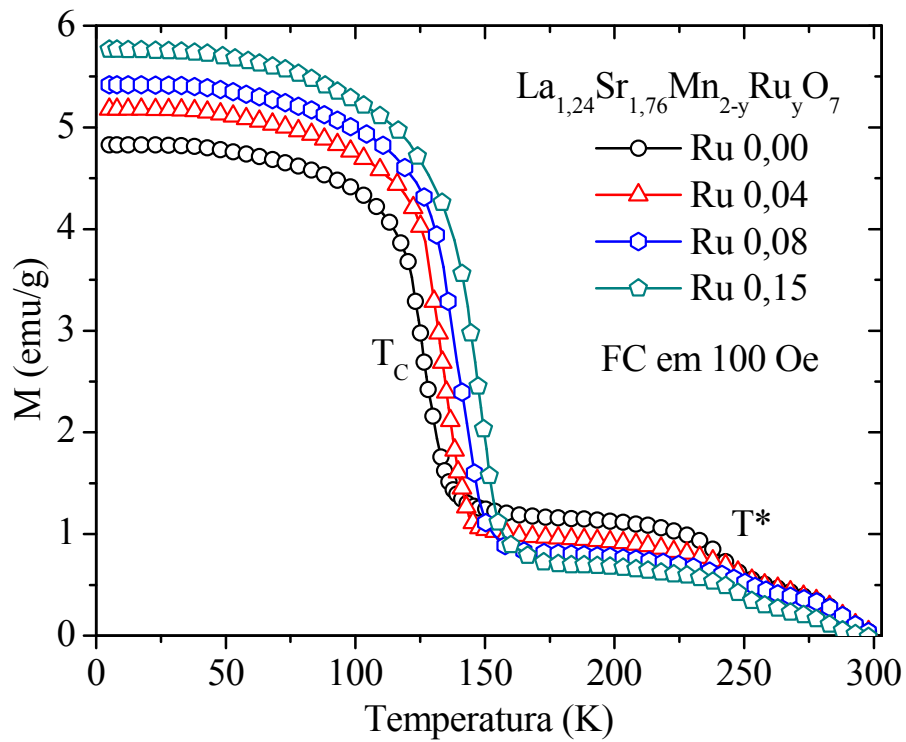


Figura 5.13. Magnetização para todas as amostras dopadas com Ru.

Todas as amostras dopadas com Ru também apresentam uma transição FM/PM em T_C e o aumento da substituição de Ru muda o T_C para valores mais elevados e aumenta os momentos magnéticos em baixas temperaturas. O aumento nos momentos magnéticos em baixa temperatura indica a existência de estados mistos de Ru e o reforço da ordem ferromagnética. No entanto, não foi possível observar mudança substancial na ordem ferromagnética 2D, mas constatamos pequena diminuição dos momentos magnéticos entre as temperaturas T_C e T^* .

5.3.2. Medidas de Resistência elétrica

A dependência da resistência elétrica com a temperatura $\rho(T)$ foi medida para todas as amostras de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$, na ausência de campo. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.14. O composto principal sofre uma transição metal-isolante (T_{MI}) em 130 K, que coincide com o T_C . O aumento da dopagem de Ru desloca a T_{MI} para valores mais elevados de temperatura. Além disso, a substituição de Ru diminui os valores de resistividade em baixas temperaturas.

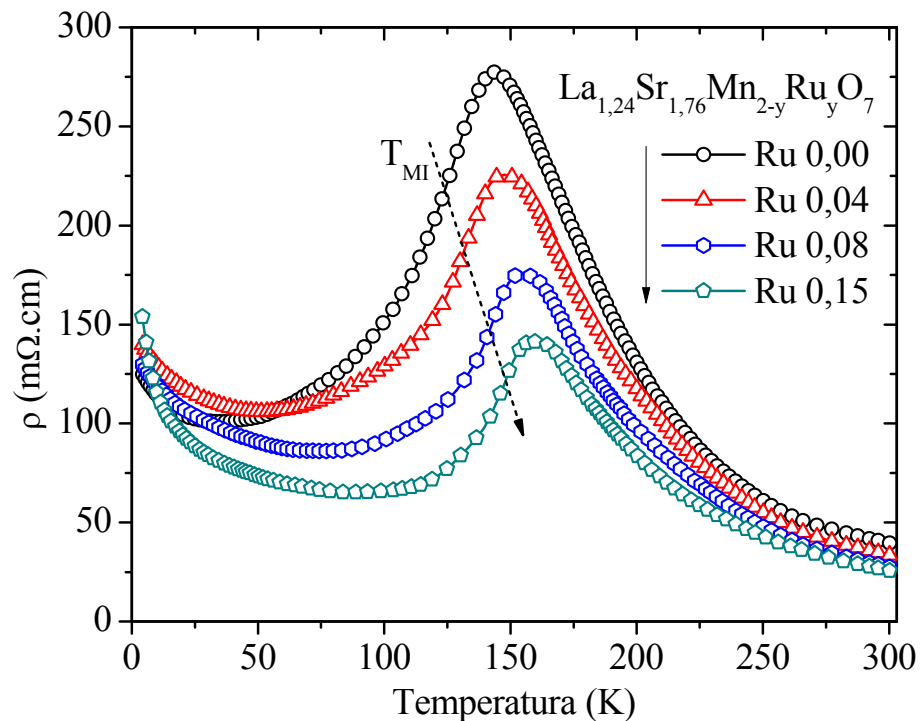


Figura 5.14. Dependência da resistividade elétrica em função da temperatura em campo zero para todas as amostras dopadas com Ru.

Ajustamos o regime de alta temperatura das curvas de $\rho(T)$ para o modelo de Emin-Holstein de “polarons hopping” (equação 1.8). Os valores da energia de ativação obtidos a partir do ajuste são apresentados na Figura 5.15. O composto principal mostra a energia de ativação de 88 meV. O aumento da substituição de Ru diminui a energia de ativação para 79 meV na amostra altamente dopada. A energia de ativação diminuiu com o aumento da substituição de Ru, indicando que a dopagem de Ru enfraquece os polarons de Jahn-Teller.

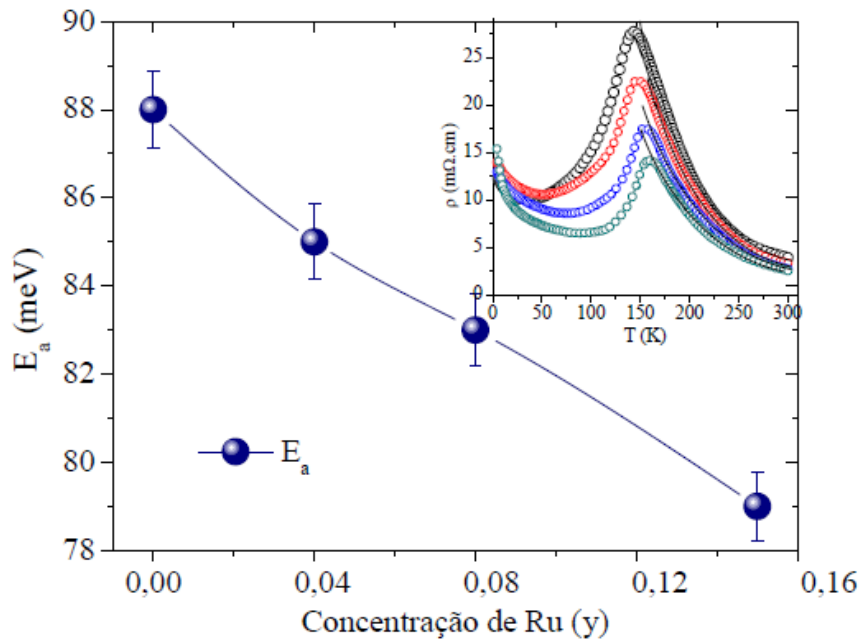


Figura 5.15. Valores de energia de ativação calculados em relação à substituição de Ru.

5.3.3. Medidas de Magneto-resistência

A dependência da resistividade com o campo magnético aplicado $\rho(H)$ em 4,2 K foi medida para todas as amostras de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ e os resultados estão na Figura 5.16. Observamos uma alta magneto-resistência negativa sobre a aplicação do campo externo de 5 T. A razão da magneto-resistência (MRR) foi calculada a partir da equação 1.1. O composto principal mostra uma razão de magneto-resistência de 108 %, a qual aumenta para 136 % na amostra altamente dopada com Ru. Assim, com o aumento da substituição de Ru, temos um aumento da razão da magneto-resistência.

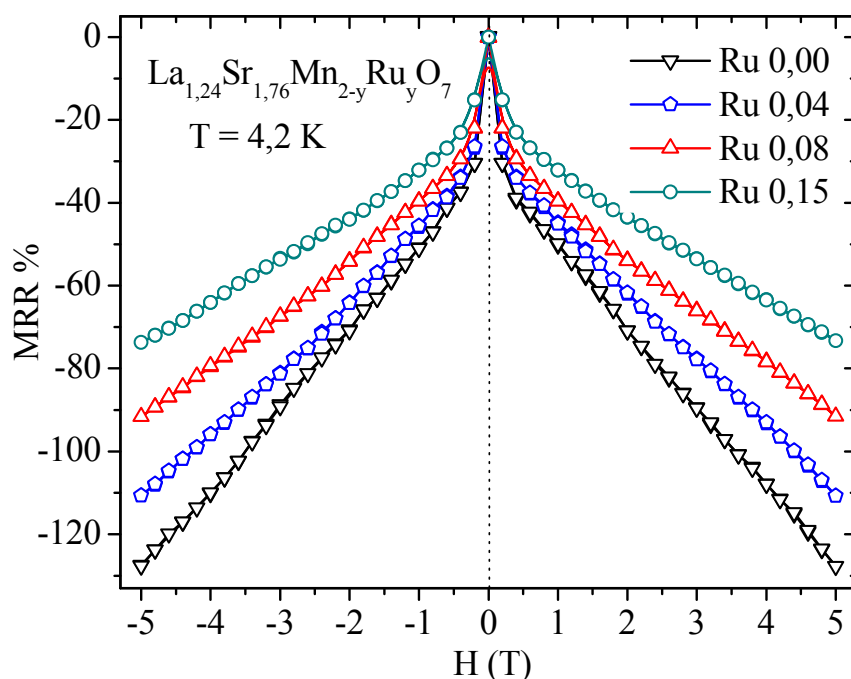


Figura 5.16. Razão da magneto-resistência medida em 4,2 K para todas as amostras dopadas com Ru.

Medimos também a dependência da resistividade com a temperatura $\rho(T)$ em campo externo até 5 T e os resultados estão na Figura 5.17. Em todas as medidas o campo aplicado muda a temperatura de transição para valores mais altos e reduz os valores da resistividade. A redução da resistividade em T_{MI} é maior do que a observada em baixas temperaturas. Calculamos a razão da magneto-resistência dessas medidas e encontramos o valor de 210 % em T_C , para a amostra sem dopagem, no campo magnético de 5 T. A razão da magneto-resistência subiu para 240 %, para a amostra $y = 0,15$ de Ru. Além disso, o campo magnético aplicado amplia o pico de resistividade em T_C . O campo magnético suprime o pico da resistência substancialmente na amostra altamente dopada. Esta supressão de resistividade indica que o campo magnético pode induzir a uma maior transferência de carga.

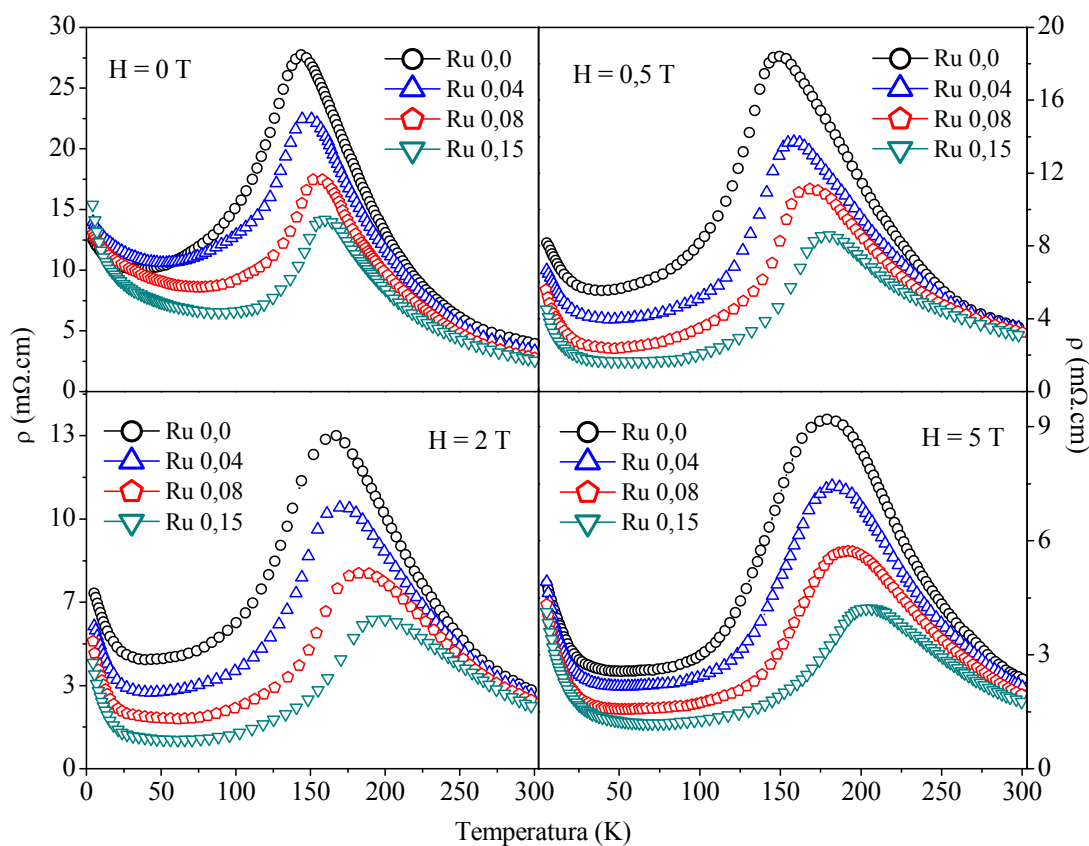


Figura 5.17. Resistividade em função da temperatura para diferentes valores do campo magnético aplicado.

5.4. Discussão sobre o efeito de dopagem

A coexistência dos átomos de Mn e de Ru no sistema $La_{1,24}Sr_{1,76}Mn_{2-y}Ru_yO_7$ dão origem aos interessantes resultados:

- 1) Aumento da T_{MI} , T_C e diminuição da resistividade, simultaneamente;
- 2) Aumento, significativamente, dos momentos ferromagnéticos;
- 3) Ampliação do campo coercitivo;
- 4) Diminuição da distorção de Jahn-Teller;
- 5) Aumento do ferromagnetismo e da metalicidade;
- 6) Aumento da razão da magneto-resistência.

O valor da saturação ferromagnética de $3,44 \mu_B$ observado na amostra sem dopagem coincide com os valores esperados a partir da contribuição decorrente dos Mn^{3+} e Mn^{4+} . Como os valores dos momentos magnéticos com estado de *high spin* do Ru^{4+} ($t^3_{2g} e^1_g$) e Ru^{5+} ($t^3_{2g} e^0_g$) são $4,90 \mu_B$ e $3,87 \mu_B$, respectivamente [100, 105], os valores dos momentos magnéticos entre $3,44$ e $4,95 \mu_B$, no nosso estudo, confirmam que os estados mistos de Ru devem ser entre os estados de *high spin* do Ru^{4+} e Ru^{5+} . A presença de Ru^{4+} e Ru^{5+} também é confirmada por estudos espectroscópios XPS no sistema $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Ru_yO_3$ [56]. Assim, propomos que há uma interação de pares de Zener mistos como $Mn^{3+}/Mn^{4+} - Ru^{4+}/Ru^{5+}$. A fração relativa de valência mista de Ru (Ru^{4+} e Ru^{5+}) é regulada pela concentração de Ru (y).

As propriedades de transporte do sistema $La_{1,24}Sr_{1,76}Mn_{2-y}Ru_yO_7$ são similares aos resultados obtidos por pressão hidrostática (seção 5.1). A substituição de Ru também aumenta a ordem ferromagnética e o comportamento metálico. Essas características descrevem que os momentos magnéticos de *high spin* do Ru^{4+} e Ru^{5+} são acoplados ferromagneticamente com íons de Mn. As medidas de dependência com a temperatura da resistividade e da magnetização (Fig. 5.13 e 5.14), também sugerem que o Ru está ferromagneticamente acoplado com íons de Mn.

As estruturas eletrônicas dos estados de *high spin* do Ru^{4+} e Ru^{5+} são análogas com as estruturas eletrônicas de Mn^{3+} e Mn^{4+} , respectivamente, conforme exemplificado na Figura 5.18. Como o Ru é colocado no sítio de Mn, espera-se que ele também sofra efeito campo cristalino. Em outras palavras, o orbital ‘d’ do Ru também é separado em dois estados de degenerescência como e_g , e t_{2g} . Portanto, espera-se uma interação de dupla-troca entre Ru^{4+} e Ru^{5+} via átomo de oxigênio ($Ru^{4+}-O-Ru^{5+}$). Assim, a substituição de Ru favorece a interação de dupla-troca e aumenta a ordem ferromagnética e o comportamento metálico. Em conseqüência, nas amostras dopadas com Ru, a dupla-troca pode ocorrer com os pares mistos $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ e $Ru^{4+}-O-Ru^{5+}$.

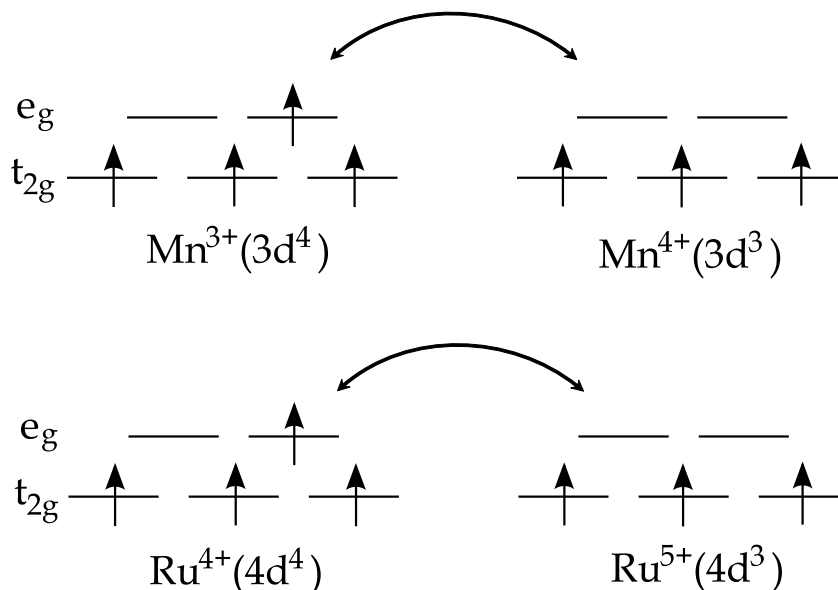


Figura 5.18. Configuração eletrônica dos íons de valência mista de Mn e Ru (*high spin*).

É evidente que o reforço do estado metálico ferromagnético ocorre devido à valência mista observada em ambos os íons de Mn e Ru, que abrem mais canais de condução ($Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ e $Ru^{4+}-O-Ru^{5+}$). A partir de nossos resultados experimentais, podemos afirmar que a dopagem de Ru aumenta a condutividade substancialmente, o que significa que o sistema está tornando-se mais metálico. De acordo com Zener [31], a condutividade em materiais manganitas é proporcional ao ordenamento ferromagnético e, portanto, podemos esperar uma melhor interação magnética entre Ru e Mn nas amostras dopadas. Muitas pesquisas relataram a existência de uma interação ferromagnética entre os íons Mn e Ru nas amostras dopadas com Ru [106-108]. Essa interação ferromagnética também está confirmada para o sistema de $La_{0,45}Sr_{0,55}Mn_{1-y}Ru_yO_3$, estudado experimentalmente com espectroscopia de ESR [56].

Assim, a interação entre os íons de Mn e Ru tem um papel importante para o reforço do estado metálico ferromagnético. Em nossas medidas, o aumento do T_C e T_{MI} , com a substituição de Ru também indica que a interação entre Ru e Mn é ferromagnética. Se houver uma interação de super-troca entre Mn e Ru, o T_C e T_{MI} devem diminuir e a resistividade deve aumentar. Assim, a interação de super-troca entre Mn–Ru favorece a

propriedade isolante deste material. Portanto, a partir de nossos resultados experimentais argumentamos que a interação entre Ru e Mn (Mn-O-Ru) é a interação dupla-troca que favorece o estado metálico ferromagnético.

A razão da magneto-resistência observada para a amostra sem dopagem é de 210 % e 108 % em T_C e em 4,2 K, respectivamente. Para compostos altamente dopados, a razão é de 240 % e 136 % em T_C e em 4,2 K, respectivamente. Assim, a substituição de Ru aumenta a razão da magneto-resistência. Como discutimos o Ru e o Mn são acoplados ferromagneticamente, o que favorece a interação de dupla-troca. Portanto, o Mn e o Ru promovem o tunelamento entre grãos e reforça a magneto-resistência. Assim, afirmamos que a substituição de Ru também favorece a magneto-resistência túnel entre grãos no sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

5.5. Diagrama de fase de pressão do sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$

A partir de nossos resultados experimentais apresentados na seção anterior, construímos um diagrama de fases de pressão, Figura 5.19, para o sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Como pode ser visto na Figura 5.19, a pressão hidrostática e a pressão interna não induzem nenhuma separação de fase no sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Na pressão ambiente, o composto mostra uma transição de metal ferromagnético para isolante paramagnético em 130 K. A pressão hidrostática muda a temperatura de transição para valores mais elevados de temperatura e reforça o ferromagnetismo e a metalicidade. A substituição de Ru também muda a temperatura de transição para valores mais elevados de temperatura. A partir desses resultados, podemos confirmar que a pressão hidrostática e a substituição de Ru reforçam o metal ferromagnético e enfraquecem o isolante paramagnético no sistema manganita bi-camada $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

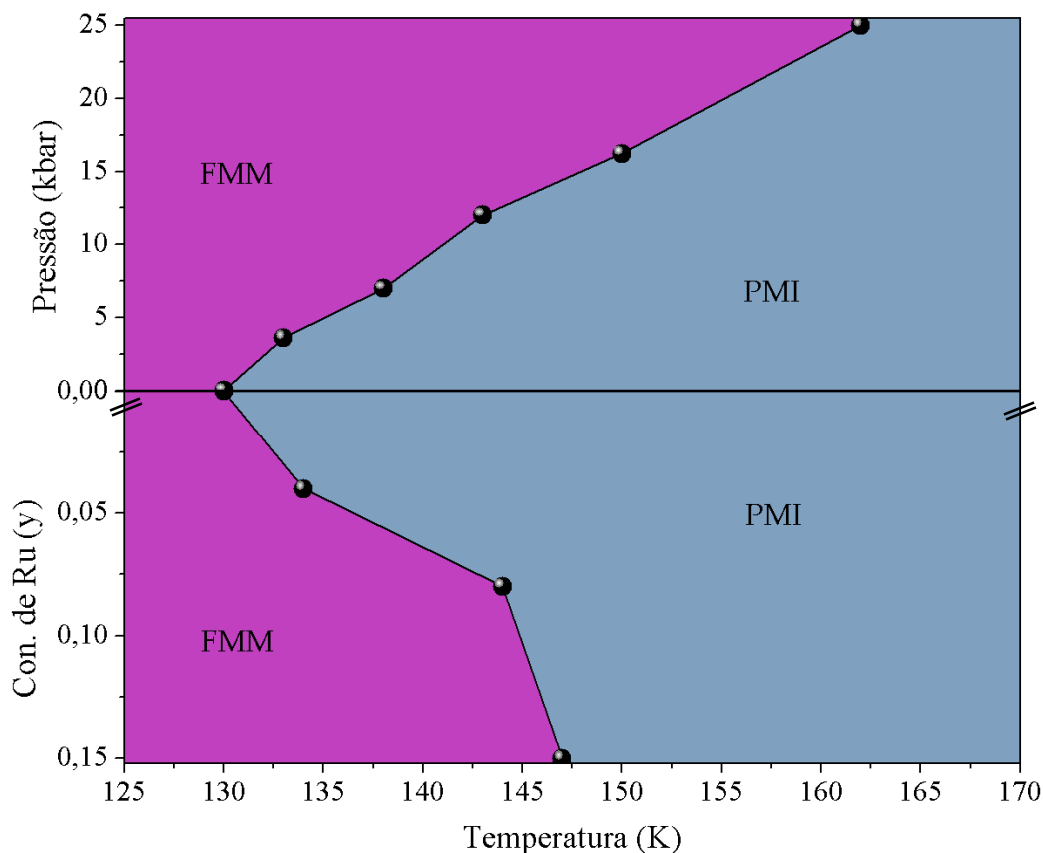


Figura 5.19. Diagrama de fase de pressão e temperatura para o sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$. As abreviaturas utilizadas no diagrama de fases são denotados como segue.

- FMM – Metal Ferromagnético
- PMI – Isolante Paramagnético

5.6. Conclusão

O sistema manganita bi-camada $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ foi investigado por medidas de transporte de carga e magnetização. A pressão hidrostática foi aplicada para obter o efeito da pressão externa e Ru foi substituído no sítio de Mn para obter o efeito da pressão interna. Os resultados experimentais obtidos sugerem que a pressão hidrostática promove o ferromagnetismo e metalicidade no sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Além disso, a pressão hidrostática enfraquece a formação de polarons de Jahn-Teller. A pressão hidrostática também aumenta a magneto-resistência de tunelamento. Estes resultados podem ser

explicados pela pressão induzindo maior sobreposição entre orbitais de Mn e Ru. Devido a esta sobreposição entre orbitais, a pressão hidrostática favorece uma maior transferência de carga na rede Mn–O–Mn.

A substituição de Ru no sítio de Mn também promove o ferromagnetismo e metalicidade no sistema $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$. Os resultados experimentais confirmam que a substituição de Ru aumenta os momentos magnéticos, assim, promove a ordem ferromagnética. Os polarons de Jahn-Teller são suprimido pela substituição de Ru. Estes resultados podem ser inferidos a partir do acoplamento ferromagnético entre os íons de Mn e Ru. Assim, a interação ferromagnética entre Ru e Mn pode reforçar a transferência de carga e sugerimos que a dupla-troca possa acontecer entre os pares Mn–O–Mn, Ru–O–Ru e Mn–O–Ru.

Construímos um diagrama de fase de pressão para o sistema de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ com base nos resultados obtidos dos dados experimentais. Em consequência, a pressão hidrostática e a substituição de Ru no sistema de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ reforçam a ordem ferromagnética e metalicidade. Assim, a pressão hidrostática e a substituição de Ru são considerados instrumentos eficazes para modificar a interação de dupla-troca e enfraquecer o distorção de octaedro MnO_6 .

Capítulo 6. Sumário e Conclusão

Sintetizamos as manganitas bi-camadas da fórmula química $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ com $x = 0,34; 0,38;$ e $y = 0,0; 0,04; 0,08;$ e $0,15$. Os x e y denotam as concentrações da dopagem de Sr e Ru, respectivamente. A pureza da fase de todos os compostos preparados foi verificada por seus padrões de difração de raios-X usando o método de refinamento de Rietveld. Todos os compostos apresentaram fase única, dentro do limite da técnica de raios X. Todas as amostras foram caracterizadas por medidas de magnetização, resistividade elétrica e a magneto-resistência em função da temperatura, pressão hidrostática e campo magnético. Um criostato He^4 foi utilizado para realizar todas as medidas em função da temperatura entre 4,2 K e 300K. Um campo magnético externo de até 5 T foi aplicado para executar as medidas em função de campo. As medidas foram realizadas sob pressão hidrostática, a fim de investigar o efeito da pressão externa. O Ru foi substituído no sítio de Mn, a fim de estudar o efeito da pressão interna.

No sistema de $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0,34$), a pressão hidrostática aumenta o T_{MI} e T_{C} , diminui os valores de resistividade, induz a uma segunda transição metal-isolante em 90 K, reduz os momentos ferromagnéticos em baixas temperaturas, enfraquece os polarons de Jahn-Teller e reduz a razão da magneto-resistência. Como resultado, a pressão hidrostática induz a uma separação de fase entre o metal ferromagnético e o isolante ferromagnético inclinado em baixas temperaturas no sistema de $x = 0,34$. Entretanto, a substituição de Ru no sistema de $x = 0,34$, diminui o T_{MI} e T_{C} , aumenta os valores de resistividade, reduz os momentos ferromagnéticos em baixas temperaturas, aumenta o campo coercitivo, aumenta a distorção de Jahn-Teller e enfraquece a razão da magneto-resistência. Como resultado, a substituição de Ru também induz a uma separação de fase entre o metal ferromagnético e isolante antiferromagnético em baixas temperaturas.

No sistema de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0,38$), a pressão hidrostática aumenta o T_{MI} e T_{C} , diminui os valores de resistividade, aumenta os momentos magnéticos em baixas temperaturas, enfraquece os polarons de Jahn-Teller e aumenta a razão da magneto-resistência. Em consequência, a pressão hidrostática reforça o ferromagnetismo e a metalicidade em sistema de $x = 0,38$ nas temperaturas baixas. A substituição de Ru no sítio de Mn também aumenta o T_{MI} e T_{C} , diminui os valores de resistividade, aumenta os momentos magnéticos em baixas temperaturas, induz o campo coercitivo, enfraquece o polarons de Jahn-Teller e aumenta a razão da magneto-resistência. Em consequência, a substituição de Ru também reforça ferromagnetismo e metalicidade no sistema de $x = 0,38$ em baixas temperaturas.

Foi possível observar que a pressão hidrostática e a substituição de Ru induzem uma separação de fases em baixas temperaturas e enfraquece o metal ferromagnético no sistema de $x = 0,34$. No entanto, no sistema de $x = 0,38$, a pressão hidrostática e a substituição de Ru não provocam nenhuma separação de fases. Enquanto isso, eles aumentam o comportamento metálico ferromagnético em baixas temperaturas. Construímos também os diagramas de fase de pressão para estes compostos a partir de nossos resultados experimentais obtidos por pressão hidrostática e a substituição de Ru. Os diagramas de fase de pressão também revelam que as pressões induzam uma separação de fases em sistema de $x = 0,34$, e aumentam o metal ferromagnético no sistema de $x = 0,38$.

Como mencionamos no Capítulo 1, os compostos $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ sofrem uma transição ferromagnética / paramagnética em 118 K e em 130 K, respectivamente. Abaixo desta transição, ambos os compostos são ferromagneticamente acoplados entre e dentro das bi-camadas. Nós executamos a mesma série de medidas nas mesmas condições para estes dois compostos, e ambos deram resultados diferentes sob pressão hidrostática e com a substituição de Ru. A única diferença entre estes compostos é o alinhamento da sua orientação de spin do estado fundamental, como discutimos detalhadamente no Capítulo 1. Os momentos magnéticos das camadas MnO_2 no composto de $x = 0,34$ são acoplados ferromagneticamente dentro

de uma bi-camada e alinhados ao longo do eixo c , enquanto no composto $x = 0,38$ a orientação dos spins é no plano ab .

Portanto, podemos interpretar os diferentes resultados destes compostos através da discussão mencionada acima. Os estudos anteriores relatados por S. Ishihara *et al.* e R.S. Kumar *et al.* [46, 47] mostraram que a compressibilidade ao longo do eixo c é diferente daquela ao longo do plano ab com a aplicação pressão hidrostática. Mantendo este ponto em mente, também argumentamos que a pressão externa e a pressão interna afetam o eixo c mais fortemente do que o plano ab nos sistemas de $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Como o estado fundamental spin no sistema de $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ é orientado ao longo do eixo c , a pressão afeta este sistema mais fortemente do que o sistema de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Como resultado, a pressão induz um estado ferromagnético inclinado e resulta em uma separação de fase no $\text{La}_{1,32}\text{Sr}_{1,68}\text{Mn}_2\text{O}_7$ e reforça o comportamento metálico ferromagnético no sistema de $\text{La}_{1,24}\text{Sr}_{1,76}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Assim, nossos resultados também confirmaram que a pressão afeta mais fortemente o alinhamento de spin ao longo do eixo c do que no plano ab no sistema de manganita bi-camada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Os diagramas de fase de pressão construído nesta tese também confirmam que a pressão são parâmetros importantes para controlar as propriedades físicas básicas dos sistemas de manganita bi-camadas. Assim, concluímos que a pressão é um parâmetro para determinar a física básica das manganitas bi-camadas.

Os diagramas de fase de pressão propostos por outros pesquisadores eram apenas com base nos resultados da pressão hidrostática. Neste trabalho, nós construímos o diagrama de fases de pressão, tendo em conta dos resultados da pressão hidrostática e os efeitos da pressão interna. Então, esses diagramas de fases podem ser necessários para revelar as propriedades físicas destes manganitas bi-camadas sob pressão e em baixas temperaturas. No entanto, os estudos como análise de difração de raios-X sob pressão hidrostática pode dar resultado mais preciso para revelar as informações estruturais dos compostos sob pressão. Além disso, deve ser possível observar a separação de fases a

partir de estudos de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Outra possível extensão deste trabalho seria de substituir outros elementos, como Cu, Co, Fe, etc ... no sítio de Mn, a fim de interpretar o efeito da dopagem química no sítio de Mn.

Referências

- [1] C.N.R. Rao, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40 (1989) 291.
- [2] N.F. Mott, “Metal insulator transition”, Taylor & Francis, 1974, London.
- [3] N.F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* 47 (1984) 909.
- [4] Hubbard, *Proc. R. Soc. London Ser. A*81 (1964) 401.
- [5] E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo, *Phys. Reports* 344 (2001) 1- 153.
- [6] M.B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 583.
- [7] Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Mag. Mag. Mat.*200 (1999) 1.
- [8] L.P. Gorkov and V.Z. Kresin, *Phys. Rep.* 400 (2004) 149.
- [9] A.P. Ramirez, R.J. Cava and J. Krajewski, *Nature* 386 (1997) 156.
- [10] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzappel, L. Schultz and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331.
- [11] W. Thomson, *Proc. Roy. Soc. Lon.* 8 (1856-57) 546.
- [12] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [13] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh and L.H. Chen, *Science* 264 (1994) 413.
- [14] G.H. Jonker and H. van Santen, *Physica* 16 (1950) 337.
- [15] H. van Santen and G.H. Jonker, *Physica* 16 (1950) 599.
- [16] E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* 100 (1955) 545.
- [17] C.N. Rao and B. Raveau, “Colossal Magnetoresistance, Charge ordering and related properties of manganese oxides”, World Scientific, Singapore, 1998.
- [18] A.S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *Mat. Res. Innovat.* 4 (2000) 3.

- [19] J.M.D. Coey, M. Viret and S. Molnar, *Adv. in Phys.* 48 (1999) 167.
- [20] H. Bethe, *Ann. Physik* (5), 3 (1929) 133.
- [21] J.H. Van Vleck, “The theory of electric and magnetic susceptibilities”, Oxford University press (1932).
- [22] Mark M. Jones, “Elementary coordination chemistry”, Prentice-Hall, Inc. 1964.
- [23] H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc., London A*161 (1937) 220.
- [24] T. Kimura and Y. Tokura, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 451.
- [25] R.A.M. Ram, P. Ganguly and C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.* 70 (1987) 82.
- [26] T.G. Perring, G. Aeppli, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 3197.
- [27] R. Osborn, S. Rosenkranz, D.N. Argyriou, L. V. Doloc, J.W. Lynn, S.K. Sinha, J.F. Mitchell, K.E. Gray and S.D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 3964.
- [28] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura, *Nature* 380 (1996) 141.
- [29] J.S. Moodera, J. Nassar and G. Mathon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 381.
- [30] M. Julliere, *Phys. Lett.* 54 A (1975) 225.
- [31] C. Zener, *Phys. Rev.* 81 (1951) 440.
- [32] P.W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* 100 (1955) 675.
- [33] P.G. de Gennes, *Phys. Rev.* 118 (1960) 141.
- [34] A.J. Millis, P.B. Littlewood and B.I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 5144.
- [35] T. Holstein, *Ann. Phys.* 8 (1959) 325.
- [36] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 14103.
- [37] V.B. Shenoy, D.D. Sarma and C.N.R. Rao, *ChemPhysChem* 7 (2006) 2053.

- [38] J. Tao, D. Niebieskikwiat, M. Varela, W. Luo, M.A. Schofield, Y. Zhu, M.B. Salamon, J.M. Zuo, S.T. Pantelides and S.J. Pennycook, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 097202.
- [39] M. Kubota, H. Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 (2000) 1606.
- [40] J.F. Mitchell, C.D. Ling, J.E. Millburn, D.N. Argyriou, A. Berger and M. Medarde, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 6618.
- [41] C.D. Ling, J.E. Millburn, J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, J. Linton and H.N. Bordallo, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15096.
- [42] R. Seshadri, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, C.N.R. Rao, *Chem. Mat.* 9 (1997) 270.
- [43] J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, J.D. Jorgensen, D.G. Hinka, C.D. Potter and S.D. Bader, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 63.
- [44] T. Okuda, T. Kimura, H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Okimoto, E. Saitoh and Y. Yokura, *Mater. Sci. Eng. B* 63 (1999) 163.
- [45] J. S. Zhou, J.B. Goodenough and J.F. Mitchell, *Phys. Rev. B* 61 (2000) R9217.
- [46] S. Ishihara, S. Okamoto and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jap.* 66 (1997) 2965.
- [47] Ravhi S. Kumar, D. Prabhakaran, A. Boothroyd, M. F. Nicol and A. Cornelius, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 2046.
- [48] K. V. Kamenev, M.R. Lees, G. Balakrishnan, D. McK. Paul, W.G. Marshall, V.G. Tissen and M.V. Nefedova, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 2710.
- [49] T. Kimura, A. Asamitsu, Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3720.

- [50] K. V. Kamenev, G.J. McIntyre, Z. Arnold, J. Kamarad, M.R. Lees, G. Balakrishnan, E.M.L. Chung and D. McK. Paul, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 167203.
- [51] J. Kunze, S. Naler, J. Backstrom, M. Rubhausen and J.F. Mitchell, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 134417.
- [52] Z. Sun, J.F. Douglas, A.V. Fedorov, Y.D. Chuang, H. Zheng, J.F. Mitchel and D.S. Dessau, *Nature Phys.* 3 (2007) 248.
- [53] W. Ning, R.F. Yang, X.Q. Zhang, Z.H. Cheng and Y. Sun, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 026015.
- [54] L. Hao and J. Wang, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 134420.
- [55] Z. El Fadli, M.R. Metni, F. Sapina, E. Martinez, J.V. Folgado and A. Beltran, *Chem. Matter.* 14 (2002) 688.
- [56] Y. Ying, J. Fan, Li Pi, Z. Qu, W. Wang, Bo Hong, S. Tan and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 144433.
- [57] J. Zhang, Q. Yan, F. Wang, P. Yuan and P. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 1981.
- [58] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, H. Szymczak, K. Barner and A. Maignan, *Eur. Phys. J. B* 28 (2002) 75.
- [59] M.W. Long, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 356 (1998) 1493.
- [60] A.J. Millis, P.B. Littlewood and B.I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 5144.
- [61] Y. Yokura and N. Nagaosa, *Science* 288 (2000) 462.
- [62] J.M. Slaughter, *Annu. Rev. Mater. Res.* 39 (2009) 277.
- [63] J.M. Daughton, *Thin Solid Films*, 216 (1992) 162.

- [64] J.M. Slaughter, R.W. Dave, M. DeHerrera, M. Durlam and B.N. Engel, *J. Super: Inc. Novel Magn.* 15 (2002) 119.
- [65] U. Schubert and N. Husing, "Synthesis of Inorganic materials", Wiley-VCH, Germany, 2005.
- [66] C.N.R. Rao, *Mater. Sci. Eng. B* 18 (1993) 1.
- [67] A. Wold and K. Dwight, "Solid state chemistry – Synthesis", Chapman & Hall, 1st Edition, 1993.
- [68] Haifeng Li, "Synthesis of CMR manganites and ordering phenomena in complex transition metal oxides", Forschungszentrum Julich GmbH, Germany, 2008.
- [69] R. Valenzuela, "Magnetic ceramics", Cambridge University Press, New York, 1994.
- [70] B.D. Cullity and S.R. Stock, "Elements of X-ray diffraction", 3rd Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [71] B.E. Warren, "X-ray diffraction", Addison-Wesley Publishing Co., USA, 1969.
- [72] Bragg WH (1908). "The nature of γ - and X-rays". *Nature* 77: 270.
- [73] Bragg WL (1914). "The analysis of crystals by the X-ray spectrometer". *Proc. R. Soc. Lond.* A89: 468.
- [74] H.M. Rietveld, *Acta Crystal.*, 22 (1967) 151-2.
- [75] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65-71.
- [76] A.C. Larson and R.B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR 86-748, 1994.
- [77] M. Kubota, H. Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jap* 69 (2000) 1606.

- [78] J. Schilling, "Physics of solids under high pressure", Elsevier Science Ltd, 1981.
- [79] Frank Pobell, "Matter and methods at Low temperatures", Springer Published, 2007.
- [80] B.D. Josephson, Rev. Mod. Phys. 46 (1974) 251.
- [81] B.D. Cullity and C.D. Graham, "Introduction to Magnetic materials", IEEE Press, NJ. 2009.
- [82] K. Gramm, L. Lundgren and O. Beckman, Phys. Scripta. 13 (1976) 93.
- [83] B.S. Deaver and W.S. Goree, Rev. Sci. Instrum. 38 (1967) 311.
- [84] A. Eiling and J.S. Schilling, J. Phys. F: Metal Phys., 11 (1981) 623.
- [85] B. Bireckoven and J. Wittig, J. Phys. E: Sci. Instrum. 21 (1988) 841.
- [86] Die Galvanische Kette, G.S. Ohm, Berlin, 1827.
- [87] H. H. gerrish, E. William, Jr. Dugger and R.M. Roberts, "Electricity and Electronics", Goodheart-Willcox Co., 2008.
- [88] J.H. Scofield, Rev. Sci. Instr. 58 (1987) 985.
- [89] D.W.F. James and R.G. Jones, J. Sci. Instrum., 42 (1965) 283.
- [90] S. Asgari, E.El-Danaf, E. Shaji, S.R. Kalidindi and R.D. Doherty, Acta Materialia, 46 (1998) 5795.
- [91] J.D. Thompson, Rev. Sci. Instr., 55 (1984) 231.
- [92] www.qdusa.com
- [93] T. Okuda, T. Kimura and Y. Tokura, Phys. Rev. B 60 (1999) 3370.
- [94] M. Ravindranath, M.S.Ramachandra Rao, G. Rangarajan, Yafeng Lu, J.Kelein, S. Uhlenbruck, B. Buchner and R. Gross, Phys. Rev. B 63 (2001) 184434.
- [95] Aihwa Wang, G. Cao Y. Liu, Yi Long, Y. Li, Z. Feng and Joseph H. Ross, J. Appl. Phys. 97 (2005) 103906.

- [96] D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, C.D. Potter, S.D. Bader, R. Kleb and J.D. Jorgensen, Phys. Rev. B 55 (1997) R11965.
- [97] D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, J.B. Goodenough, O. Chmaissem, S. Short and J.D. Jorgensen, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1568.
- [98] D.P. Kozlenko, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko and V.I. Voronin, J. Phys: Cond. Matt. 16 (2004) 6755.
- [99] D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen and S.D. Bader, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3826.
- [100] A. Butera, A. Fainstein, E. Winkler and J. Tallon, Phys. Rev. B 63 (2001) 054442.
- [101] R.K. Sahu, Z. Hu, M.L. Rao, S.S. Manoharan, T. Schmidt, B. Richter, M. Knupfer, M. Golden, J. Fink and C.M. Schneider, Phys. Rev. B 66 (2002) 144415.
- [102] F. Weigand, S. Gold, A. Schmid, J. Geissler, E. Goering, K. Dorr, G. Krabbes and K. Ruck, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2035.
- [103] Y. Moritomo, A. Asamitsu and Y. Tokura, Phys. Rev. B 51 (1995) 16491.
- [104] C.F. Chang, P.H. Chou, H.L. Tsay, S.S. Weng, S. Chatterjee, H.D. Yang, R.S. Liu, C.H. Shen and W.H. Li, Phys. Rev. B 58 (1998) 12224.
- [105] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Acta Crystal., Sect. B: Struc. Sci. 25(1969) 925
- [106] R.K. Sahu and S. Sundar, J. Appl. Phys. 91 (2002) 7517.
- [107] B. Singh, R.K. Sahu, S.S. Manoharan, K. Dorr and K.H. Muller, J. Magn. Magn. Mater. 270 (2004) 358.
- [108] V. Markovich, I. Fita, R. Puzniak, E. Rozenberg, C. Martin, A. Wisniewski, A. Maignan, B. Raveau, Y. Yuzhelevskii and G. Gorodetsky, Phys. Rev. B 70 (2004) 024403.