

Caracterização Elétrica de Amostras Policristalinas de



¹Horácio Coelho Júnior, ²Alessandro de Souza Carneiro
Universidade Federal de Goiás - Campus Catalão, 75.704-020, Brasil
¹junior_catalao19@hotmail.com, ²carneirofis@gmail.com

PALAVRAS-CHAVE: Manganita, Propriedades Elétricas, Transições de Fases.

1 INTRODUÇÃO

Para fundamentar nosso estudo acerca dos óxidos de manganês conhecidos como manganita, nesta seção, foram considerados alguns aspectos históricos e teóricos relevantes ao estudo das propriedades físicas de interesse, bem como, um estudo das suas propriedades gerais.

1.1 Compostos de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

Na natureza encontramos diversos materiais que devidamente manipulados podem apresentar comportamento do tipo isolante ou metálico. Por outro lado, há uma classe especial conhecida como manganita que pode apresentar uma transição de um estado para o outro, ou seja, do estado metálico com comportamento metálico para outro com comportamento isolante e, vice versa, em condições moderadas de temperatura. Essa mudança de comportamento é conhecida como transição de fase metal-isolante (MI).

As manganitas são compostos a base de manganês com fórmula geral do tipo $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, onde Ln = terra-rara (La, Pr, Nd e Sm com valência +3) e A = alcalino terroso (Ca, Sr, Ba e Pb com valência +2). Nos últimos anos, esses compostos têm despertado muito

interesse, principalmente as composições com $x = 0,5$, pois apresentam um complexo fenômeno de ordenamento de carga (CO) e ordenamento orbital (OO) que podem ser indiretamente observados nas medidas de resistividade elétrica como função da temperatura ($\rho(T)$) como será discutido nos resultados experimentais.

As manganitas foram descobertas e estudadas quanto as suas propriedades magnéticas por volta da década de 1950 por Jonker e Van Santen [JONKER, 1950]. Eles mostraram que as manganitas se cristalizam em uma estrutura perovskita, um dos arranjos minerais mais abundantes da Terra. Basicamente é composto por átomos de manganês, um alcalino terroso como o cálcio e um lantanídeo. O elemento químico lantânio é extraído das areias monazíticas conhecidas desde 1930 a partir de estudos do mineralogista russo Count Lev Aleksevich Von Perovski [COEY, 1999].

Jonker e Van Santen [JONKER, 1950] foram pioneiros no estudo destes materiais, documentaram as principais propriedades magnéticas das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, encontrando o fenômeno conhecido como Ferromagnetismo (FM), que, de modo simples se caracteriza por um forte ordenamento magnético, ou seja, um alinhamento dos momentos magnéticos atômicos resultando em um forte magnetismo nestes materiais – comportamento de longo alcance.

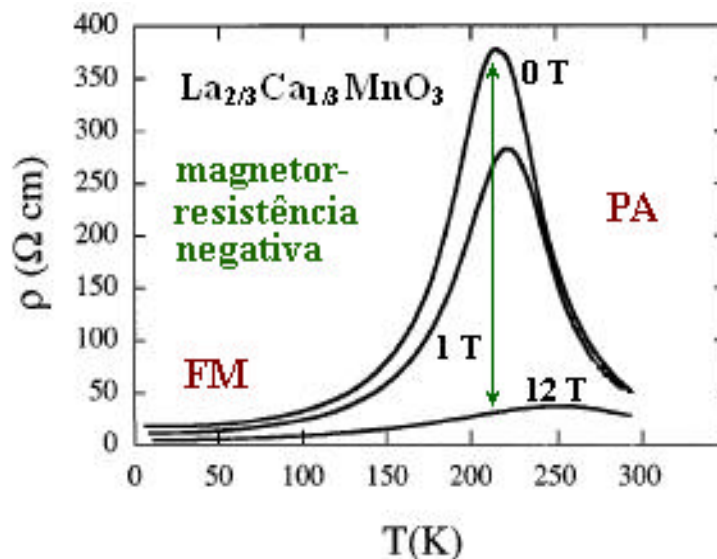


Figura 1. Resistividade elétrica como função da temperatura e campo magnético aplicado, $H = 0, 1$ e 12 Tesla (adaptada de DAGOTTO, 2001).

Cerca de cinco anos depois, os pesquisadores Wollan e Koehler, usando difração de nêutrons, descobriram que as manganitas apresentam diferentes tipos de ordenamento ferromagnético e diferentes tipos de ordenamento antiferromagnético (AFM), onde na

combinação destes efeitos prevalece uma coexistência de ordenamento de carga e orbital nestes materiais [VICTOR, 2007].

Porém, foi a partir de 1994 que o interesse nestas estruturas perovskitas teve um salto com a descoberta do fenômeno denominado de magnetorresistência colossal, ou seja, um grande decréscimo da resistividade elétrica como função do campo magnético aplicado (H), principalmente nas vizinhanças de uma transição MI. A partir dessa descoberta, o interesse nesses materiais cresceu muito, como pode ser observado no grande volume de publicações. Vale ressaltar, que outros fenômenos relacionados com a coexistência de diferentes fases magnéticas chamam bastante atenção. Um exemplo típico da ocorrência do fenômeno de magnetorresistencia pode ser observado na Figura 1 para o composto policristalino $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

A Figura 1 mostra curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura. Com o decréscimo da temperatura ocorre um acentuado crescimento da resistência elétrica, uma característica dos materiais isolantes (estado paramagnético - PA). Ao redor da temperatura de transição metal-isolante, $T_{\text{MI}} \sim 220 \text{ K}$ ocorre uma transição de fase do tipo metal-isolante. Região esta, citada nas referências como marcada por uma forte coexistência e competição das fases isolantes e metálicas [CARNEIRO, 2006]. De modo simples, tal ocorrência pode ser facilmente inferida em medidas elétricas e magnéticas. Abaixo de T_{MI} a principal fase do material é a FM – metálica caracterizada pelo decréscimo de $\rho(T)$ com o decréscimo da temperatura.

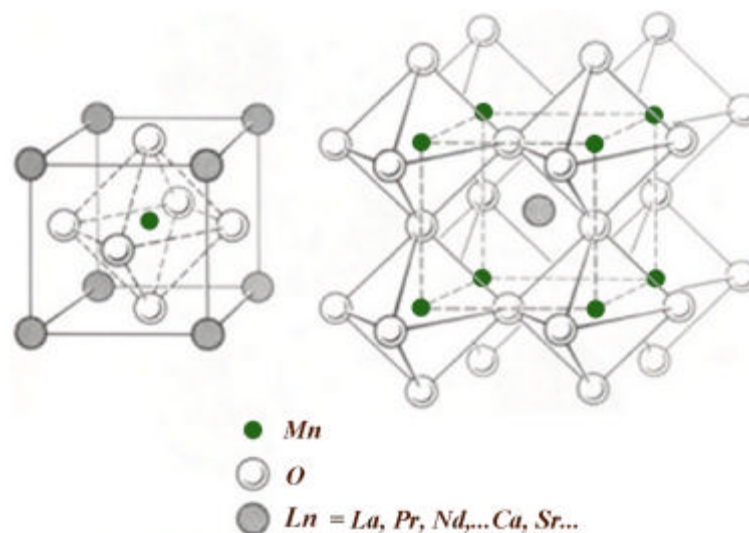


Figura 2. A esquerda o Sítio Ln localizado nos vértices da cela unitária cúbica e os oxigênios formam um octaedro envolvendo o íon Mn, e a direita uma rede cristalina de uma manganita (Figura extraída de DAGOTTO, 2001).

Do ponto de vista de aplicação, as manganitas guardam boas perspectivas tecnológicas, em particular, relacionadas ao seu efeito de magnetorresistência colossal que pode facilitar a leitura do disco rígido de computadores baseado na variação da resistência elétrica via a aplicação de um campo magnético. É prevista a possibilidade de aumentar a velocidade de leitura e capacidade de armazenamento de dados na faixa da temperatura ambiente. Outros materiais que exibem esse efeito da variação da resistividade elétrica com a aplicação de um campo magnético são os filmes finos do tipo multicamadas magnéticas. Assim, devido à maior magnitude atingida nestes materiais o efeito é denominado de Magnetorresistência Gigante.

Uma estrutura perovskita cúbica ideal do tipo $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ é ilustrada na Figura 2 onde um íon metálico de raio iônico grande, Ln, forma uma rede cúbica simples com 6 íons de oxigênio no centro das laterais do cubo, gerando um octaedro MnO_6 com um íon metálico de raio iônico pequeno, Mn, no centro [COEY, 1999]. A figura a direita mostra uma outra perspectiva desta mesma estrutura perovskita. A estrutura perovskita ocasionalmente apresenta distorções na estrutura cúbica. Uma das possíveis origens destas distorções da rede é devido a deformação do octaedro MnO_6 proveniente do efeito Jahn-Teller (JT) [DAGOTTO, 2001]. Outra fonte de distorções é a mistura de íons de tamanhos iônicos diferentes, o que eletronicamente induz deformações com vários tipos de distorções na rede [SALAMON, 2001 e TOKURA, 1998]. Por outro lado, a mistura de íons é um dos fatores que permite o controle de vários dos fenômenos encontrados nestes compostos. Alguns destes novos e intrigantes fenômenos como fases exibindo ordens de longo alcance, incluindo FM, e ordenamento de carga CO, ocorrem quando o sítio-Ln é parcialmente ocupado por dois átomos diferentes: uma terra-rara e um metal alcalino-terroso [COEY, 1999].

Como exemplo, na Figura 3 são mostradas fotos obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras policristalinas de $\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) com diferentes concentrações de Cu. A ordem de tamanho dos grãos é de $1 \mu\text{m}$ (10^{-6} m), como mostrado.

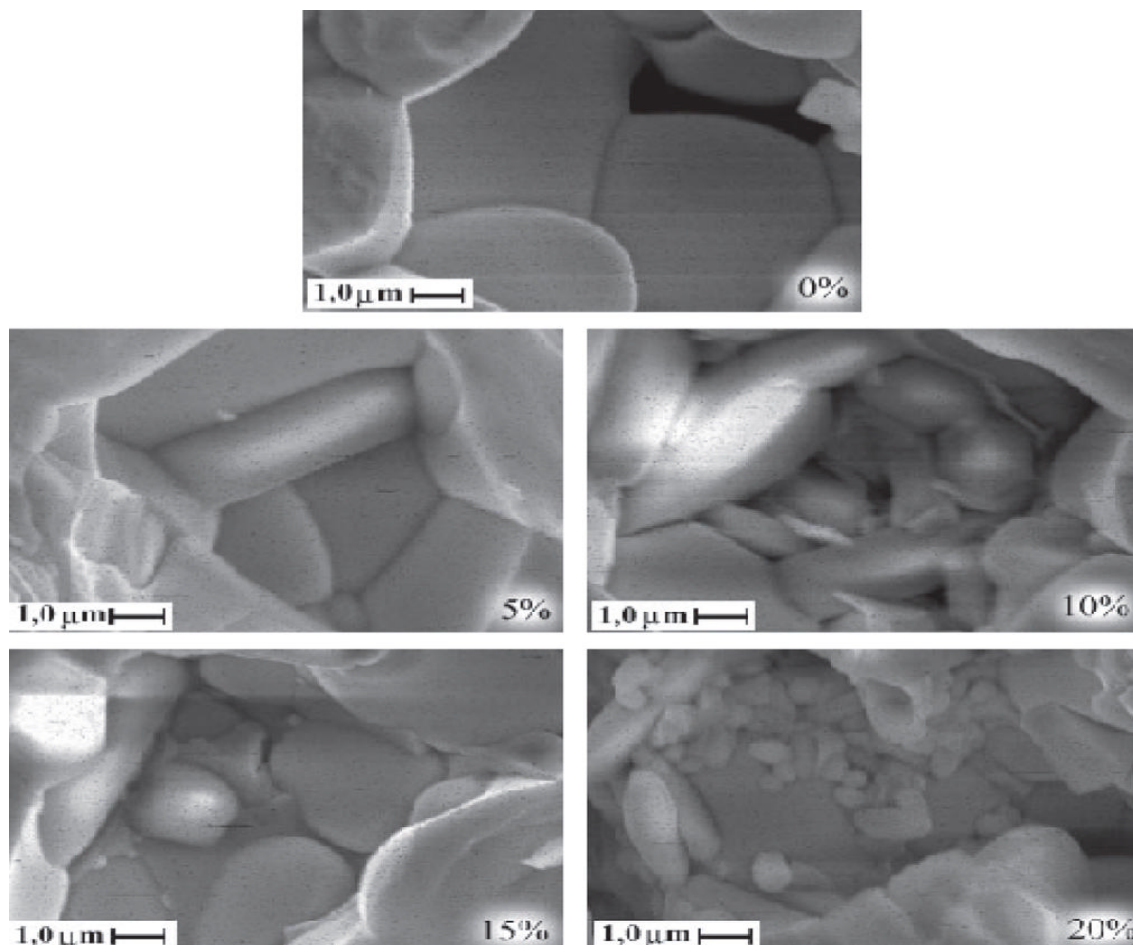


Figura 3. Imagens de MEV para manganitas $\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$), (figura extraída de VICTOR, 2007).

No trabalho que traz estas imagens de MEV é chamada a atenção para a forma homogênea dos grãos em todas as amostras. Contudo, destaca um aumento na quantidade de poros com a concentração de Cu [VICTOR, 2007].

2 OBJETIVOS

Um dos principais objetivos deste trabalho é estudar o comportamento da resistividade elétrica através de uma pequena substituição química dos átomos de Mn por Cr no sistema $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. De acordo com os trabalhos publicados isso introduz no sistema, ou na rede cristalina do material, uma desordem que quebra a simetria de longo alcance do estado isolante, estados CO e OO – ambos paramagnéticos. Um dos objetivos na continuidade deste trabalho é investigar a ocorrência do fenômeno de separação ou coexistência de fases via excitação da corrente elétrica para abordagem de um processo

dinâmico de transição metal-isolante [CARNEIRO, 2006].

O estudo da bibliografia desses materiais mostra que diferentes intensidades de excitação de corrente elétrica produz modificações nas propriedades gerais dessas amostras. De fato, essa é uma característica da heterogeneidade desses materiais [COEY, 1999, DAGOTTO, 2001 e TOKURA, 1999].

Do ponto de vista atômico e molecular dos compostos cerâmicos, pretendemos obter os valores para a energia de ativação (E_a) para cada amostra a partir das curvas de transporte. De acordo com a bibliografia o modelo de transporte de carga nestas cerâmicas é do tipo Arrhenius.

3 METODOLOGIA DE MEDIDAS DE $\rho(T)$

As medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura foram realizadas em todas as amostras visando obter informações a cerca das suas propriedades de transporte. Para isso, as pastilhas com formas de paralelepípedos regulares de $\sim 2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$ foram preparadas e montadas sobre a haste de medidas. O método utilizado é o de quatro pontas dc mostrado na Figura 4 (a). Este consiste em fixar na amostra quatro fios com uma tinta metálica (epoxy de prata). Os fios da amostra foram ligados a uma fonte de corrente contínua artesanal operando com 1 mA. Enquanto que os dados de tensão foram obtidos usando uma fonte de corrente/tensão Agilent 34970A (Data Aquisition/Switch Unit). A temperatura da amostra (variando da temperatura ambiente $\sim 300 \text{ K}$ até a temperatura de nitrogênio líquido $\sim 77 \text{ K}$) é medida por um termômetro de platina. As tensões referentes a amostra e ao termômetro são registrados em um sistema de aquisição de dados via microcomputador.

Os dados permitem obter a resistência elétrica $R(T)$ como função da tensão $V(T)$ e da corrente I , usando a lei de Ohm:

$$R(T) = V(T)/I \quad (1)$$

No entanto, se recorre às grandezas microscópicas, campo elétrico E , densidade de corrente J e resistividade elétrica $\rho(T)$, quando se está interessado no comportamento elétrico fundamental da matéria, como costuma ser o caso das pesquisas em física do estado sólido. Sendo assim, a densidade de corrente e a tensão constantes na amostra, tem-se:

$$J = I/A \quad (2)$$

$$E = V/L \quad (3)$$

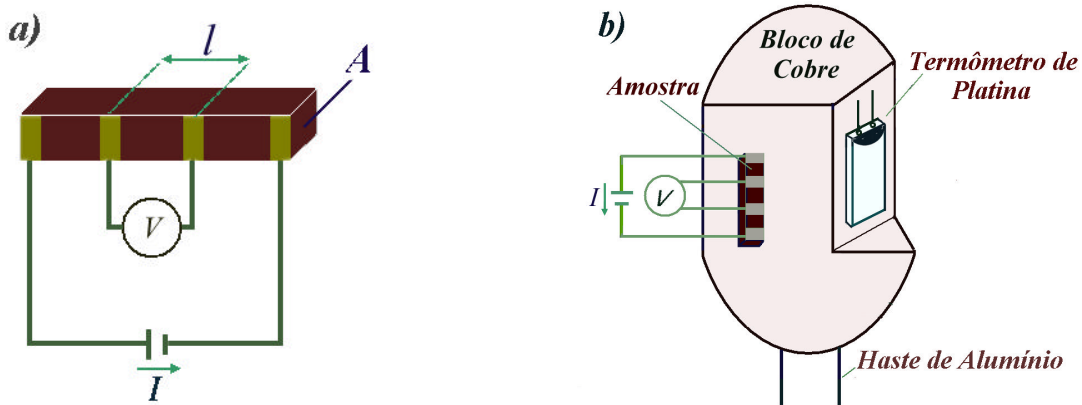


Figura 4 (a). Amostra para medidas de transporte elétrico através do método denominado quatro pontas. Figura 4 (b). Haste metálica com bloco de cobre onde são apoiados a amostra e um termômetro de platina (Pt – 100 Ω) para controle de temperatura (Figuras extraídas de CARNEIRO, 2006).

Na Equação 3, A é a seção transversal da amostra e L é a distância entre os pontos de tensão na amostra. Da definição de resistividade elétrica tem-se:

$$\rho = AR/L \quad (4)$$

Para a obtenção de um melhor contato elétrico entre a amostra e o fio metálico de cobre às vezes é pintado sobre a amostra uma camada de tinta ouro (região esverdeada da Figura 4 (a)). Após a aplicação da tinta, a amostra é mantida a 150 $^{\circ}\text{C}$ no forno por aproximadamente 30 minutos para a uma boa fixação. O desencapeamento dos fios de cobre é feito mantendo em contato um ferro de solda quente e o fio de cobre sobre um “comprimido” de aspirina, pois nesta condição de calor o ácido acetilsalicílico derrete o esmalte do fio.

Para a realização das medidas de $\rho(T)$ em baixas temperaturas foi confeccionado um porta amostra de cobre para fixação do termômetro de platina e a amostra, como pode ser observado na Figura 4 (b). A fixação da amostra e do termômetro foi feita usando-se uma pasta de pó de cobre para garantir um bom contato térmico com o bloco. Porém, para se conseguir um isolamento elétrico sem impedir o contato térmico entre a amostra e o bloco foi usado uma folha de mica fixada ao bloco metálico com verniz GE. Na outra extremidade da haste estão os conectores para interligação das fontes de corrente, corrente/tensão e multímetro com fios conectados à amostra e ao termômetro.

Os dados de $\rho(T)$ foram tomados durante o processo de resfriamento da temperatura ambiente, aproximadamente 300 K, até T_{NL} (temperatura do nitrogênio líquido) $\sim 77,15$ K e durante seu o processo de aquecimento de volta para 300 K. O tempo total para obtenção de um conjunto de curvas leva em torno de 12 h.

4 RESULTADOS

Esta seção será dedicada à apresentação e análise dos principais resultados obtidos a partir das medidas de transporte elétrico.

4.1 Medidas de Transporte Elétrico

A resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ das manganitas $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0,0; 0,02; 0,04$ e $0,07$) produzidas pelo método de mistura de óxidos foi investigada entre 77 e 300 K, como mostra os resultados da Figura 5, a medida de $\rho(T)$ do composto não substituído ($x = 0,0$) não exhibe nenhuma transição do tipo metal-isolante MI, ou seja, uma transição do estado ferromagnético (FM) para o antiferromagnético (AFM). De fato, com o decréscimo da temperatura o que se observa é um comportamento monotonicamente crescente de $\rho(T)$, evidenciando um estado isolante (semicondutor) em todo intervalo de T medido. A razão disto é que como há quantidades iguais de Mn^{3+} e Mn^{4+} , ocorre um ordenamento de carga no sistema, ou seja, a alternância dos íons de valência + 3 e + 4. Na região de T compreendida entre 300 e ~ 250 K os momentos magnéticos destes íons apresentam direção aleatória, o que confere um caráter paramagnético e isolante ao sistema. Ao redor de $T_{OC} \approx 250$ K, como mostra a figura, estes momentos magnéticos se alinham antiferromagneticamente, resultando em um comportamento também isolante, no entanto de forma mais acentuada abaixo de T_{OC} . Isso pode ser visto na curva de $\rho(T)$ desse material através de um ligeiro aumento na magnitude de $\rho(T)$ ao redor de $T_{OC} \approx 250$ K. Na verdade, a taxa de variação de $\rho(T)$ com o decréscimo de T abaixo de ~ 250 K é muito maior, indicando o ordenamento de carga no sistema.

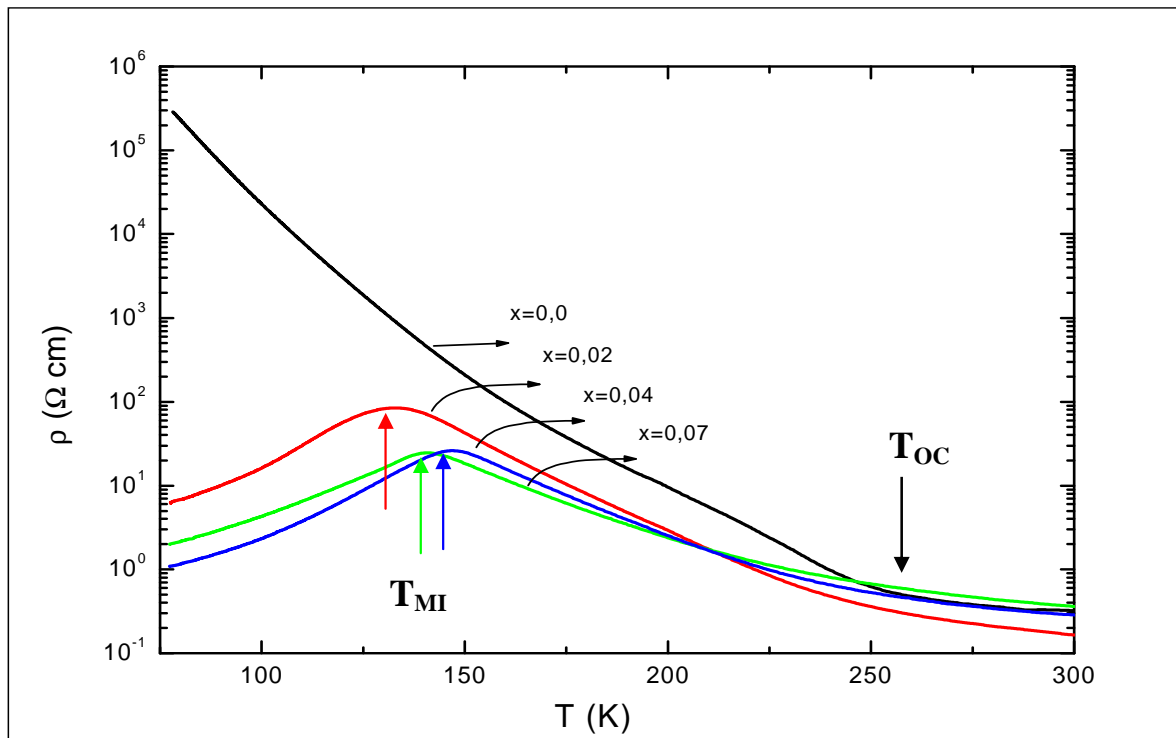


Figura 5. Resistividade elétrica como função da temperatura para os compostos cristalinos de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,02; 0,04$ e $0,07$).

Por outro lado, como se verifica nas medidas de $\rho(T)$, a substituição de Mn por Cr reduz o efeito do ordenamento de carga, caracterizado pela alteração no comportamento de $\rho(T)$ nas vizinhanças de $T_{OC} \approx 250$ K para a amostra com $x = 0,0$. Para os compostos em que foi feita uma pequena substituição parcial de Mn por Cr como mostra a Figura 5 ($x = 0,02, 0,04$ e $0,07$), fica evidente que a substituição resulta em um progressivo decréscimo na taxa de crescimento da magnitude de $\rho(T)$ e induz a uma transição de fase do tipo MI nas vizinhanças de $T_{MI} \approx 140$ K.

A redução na taxa de crescimento destas magnitudes pode ser entendida do seguinte modo: a medida que o Cr^{3+} substitui o Mn^{3+} o excesso de Mn^{4+} é distribuído de forma aleatória pela rede, tornando mais difícil o ordenamento de carga entre o Mn^{3+} e Mn^{4+} , o que leva a uma redução do efeito isolante devido a alternância destes íons. De maneira geral, nos meios condutores existe a mobilidade de cargas e isto implica em uma redução do processo de CO, que assume a sua localização. Desta forma, como pode ser verificado, a diferença da resistividade elétrica na temperatura do nitrogênio líquido ~ 77 K é 5 ordens de grandeza menor para os compostos com uma pequena substituição parcial de Mn por Cr [TOKURA, 1999 e CARNEIRO, 2006].

4.2 Propriedades de Transporte Elétrico

O crescimento da resistividade elétrica $\rho(T)$ com a redução da temperatura revela um comportamento semicondutor do tipo Arrhenius, caracterizado pelos valores obtidos para a energia de ativação, ou seja, a energia necessária para o transporte de carga é da ordem de $\sim 0,15$ eV para o estado isolante do tipo semicondutor. Vale ressaltar que nos sistemas metálicos (condutores) a energia de ativação é de $\sim 0,05$ eV enquanto nos sistemas isolantes é maior que 1 eV, (TOKURA, 1998). O modelo de Arrhenius pode ser entendido a partir da equação abaixo:

$$\rho(T) = \rho_0 e^{E_a / K_B T} \quad (5)$$

Na equação 5, E_a é a energia de ativação (energia de “gap”) e ρ_0 a resistividade elétrica residual e K_B é a constante de Boltzman $K_B = 8,617 \times 10^{-5}$ eV. Essa equação mostra que o transporte elétrico de carga depende da energia térmica ($K_B T$) do sistema para a mobilidade dos elétrons na rede cristalina.

A partir da aplicação do logaritmo natural nos dois lados da equação 5 obtém-se:

$$\ln \rho(T) = \ln \rho_0 + (E_a / K_B T) \ln e \quad (6)$$

que pode ser reescrita como:

$$\ln \rho(T) = \ln \rho_0 + (E_a / K_B)(1/T) \quad (7)$$

Essa equação sugere que façamos um gráfico de $\ln \rho(T)$ versus T^{-1} , como mostrado na Figura 6.

A equação 7 é análoga à equação de uma reta ($y = \alpha x + b$), onde b é o coeficiente linear e α o coeficiente angular. Sendo assim, temos:

$$\ln \rho_0 = b \quad \rightarrow \quad \rho_0 = e^b \quad (8)$$

$$\alpha = \Delta \ln(\rho) / \Delta(100 / T) = E_a / 1000 K_B \quad (9)$$

De onde pode se escrever:

$$E_a = 1000 K_B \times \alpha \quad (10)$$

Note que, do coeficiente angular obtido da inclinação da reta no gráfico é possível obter os valores de E_a para cada amostra a partir da equação 9, ou seja, na equação 10, como mostrado na Tabela 1. Os valores da resistividade residual ρ_0 de cada curva são exibidos na Tabela 1.

A curva de $\rho(T)$ (Figura 5) da amostra com $x = 0,0$ exibe uma alteração no comportamento da resistividade elétrica na região abaixo de $T_{CO} \approx 250$ K, como pode ser observado na Figura 6 ao redor de $1000/T \approx 4$. O valor encontrado para a energia de ativação abaixo da transição T_{CO} ($130 < T < 200$ K) é $E_a \approx 0,15$ eV, comparável portanto ao valor encontrado na referência [VOGT, 1996] que é de $E_a \approx 0,12$ eV. Também foi observado que ρ_0 sofre uma alteração significativa através da transição em $T_{MI} \approx 140$ K. O valor encontrado para ρ_0 abaixo da transição é cerca de 100 vezes maior do que aquele encontrado para altas temperaturas. Comportamento similar na região de temperaturas baixas, $T_{MI} < T < T_{OC}$, foi verificado para as amostras com substituição parcial, como mostra a Tabela 1.

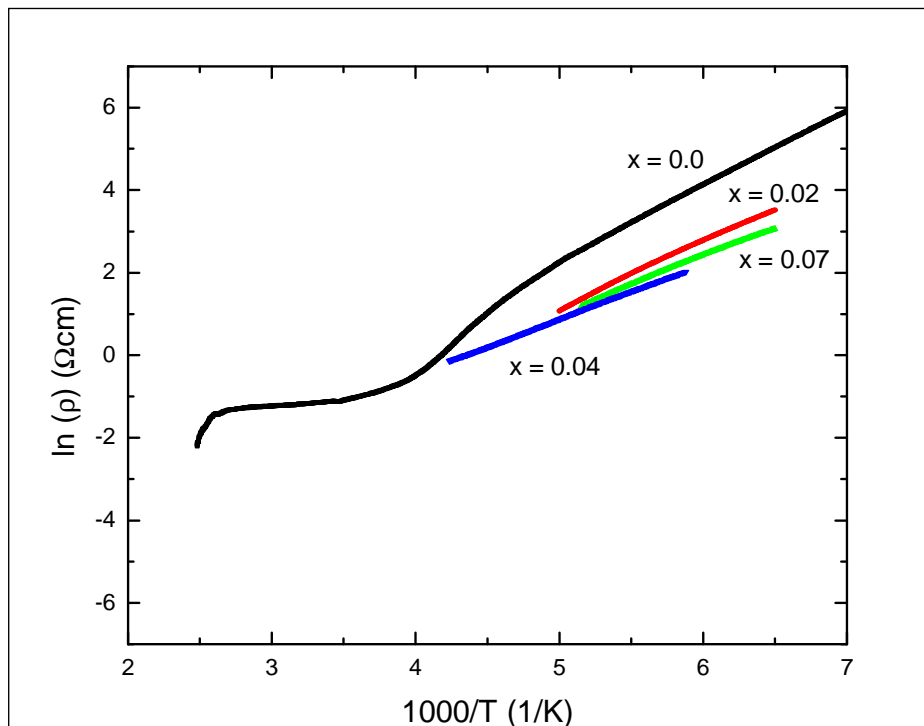


Figura 6. $\ln(\rho)$ como função do inverso da temperatura. O coeficiente angular da parte linear de cada curva é igual a energia de ativação da fase semicondutora. As regiões de temperaturas consideradas são as seguintes: para $x = 0,0$ ($130 < T < 200$ K), para $x = 0,02$ e $0,04$ ($150 < T < 200$ K) e para $x = 0,07$ ($170 < T < 230$ K).

Tabela 1. Energia de ativação para temperaturas abaixo de $T_{CO} = 250$ K.

Amostras (x)	E_a (eV)	ρ_0 (300K) (Ωcm)
0,00	0,16	0,03
0,02	0,14	0,04
0,04	0,12	0,04
0,07	0,10	0,05

Os valores contidos nesta tabela revelam que E_a decresce com o aumento da concentração de Cr^{3+} . As causas para este decréscimo parecem estar ligadas diretamente ao menor efeito do ordenamento de carga, ou seja, a maior mobilidade dos elétrons e_g .

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os compostos de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($\text{Cr} = 0,0; 0,02; 0,04$ e $0,07$) foram estudados via medidas de resistividade elétrica. O sistema puro ($\text{Cr} = 0,0$) exibe um comportamento monotonicamente isolante e não apresenta uma transição de fase do tipo metal-isolante na faixa de temperatura estudada. Contudo, nota-se que uma pequena substituição parcial de Mn^{3+} por Cr^{3+} induz uma transição de fase do estado isolante para o estado metálico em torno de 140 K. A literatura justifica tal ocorrência devido à quebra da simetria de longo alcance do estado de ordenamento de carga abaixo de $T_{\text{CO}} \approx 250$ K devido à presença do íon de Cr^{3+} .

A partir do modelo de Arrhenius para o transporte de carga foi possível obter a energia de ativação ' E_a ' (ver Tabela 1) do estado semicondutor isolante para cada amostra estudada. Os valores obtidos revelam um decréscimo dessa energia devido o aumento da concentração de Cr^{3+} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARNEIRO, ALESSANDRO DE SOUZA. **Localização de Corrente Elétrica e Efeito Joule em Manganitas com Ordenamento de Carga**. São Paulo, 2006. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Física – Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.

E. DAGOTTO, T. HOTTA, AND A. MOREO. **Phys. Rep.** **344**, 1 (2001).

G. JONKER AND VAN SANTEN. **Physica** **16**, 337 (1950).

J. M. D. COEY, M. VIRET, AND S. VON MOLNÁR. **Adv. Phys.** **48**, 167 (1999).

M. B. SALAMON AND M. JAIME. **Rev. Mod. Phys.** **B 55**. 583 (2001).

T. VOGT, A. K. CHEETHAM, R. MAHENDIRAN, A. K. RAYCHAUDHURI, R. MAHESH, AND C. N. R. RAO, **Phys. Rev. B.** **54**, 15303 (1996).

VICTOR, RODOLFO ARAUJO, ORLANDO, MARCOS TADEU D'AZEREDO e FREITAS, JAIR C. **Propriedades estruturais e microestruturais de manganitas dopadas com cobre**, Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Vitória-ES, Brasil, (2007).

Y. TOKURA AND Y. TOMIOKA, **J. Mag. Mag.** **200**. 23 (1999).

Y. TOKURA, in **Colossal Magnetoresistance, Charge-Ordering and Related Properties of Manganese Oxides**, edited by C. N. R. Rao and B. Raveau (World Scientific, Singapore, 1998).