

TESE DE DOUTORADO

*ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
DE TRANSPORTE NO ESTADO NORMAL DO
SISTEMA $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ DOPADO COM Pr E Li*

Jorge Elías Musa Carballo

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
Rio de Janeiro, agosto de 1999

*A mis padres,
con mucho orgullo*

"No obstante, si descubrimos una teoría completa, con el tiempo habrá de ser, en sus líneas maestras, comprensible para todos y no únicamente para unos pocos científicos. Entonces todos, filósofos, científicos y la gente corriente, seremos capaces de tomar parte en la discusión de por qué existe el universo y por qué existimos nosotros. Si encontrásemos una respuesta a esto, sería el triunfo definitivo de la razón humana, porque entonces conoceríamos el pensamiento de Dios".

Stephen W. Hawking

Agradecimentos

A realização de uma tese de doutorado vem acompanhada da ajuda e colaboração de familiares, amigos e colegas, que contribuem à conclusão satisfatória de quatro anos de trabalho. Neste caso não poderia ser diferente, e tenho o prazer de agradecer as recomendações de muitas pessoas.

A Profa. *Elisa M. Baggio-Saitovitch* e o Prof. *Sergio Garcia Garcia*, formaram uma dupla de orientadores valiosa em todos os sentidos. A professora pelas discussões, conselhos e por ter permitido realizar meu doutorado sob seu comando e o Sergio por superar o limite que separa o aluno do professor e converter-se num verdadeiro amigo e conselheiro. À eles, a minha mais sincera gratidão.

Agradeço, também, a contribuição direta e imprescindível de muitos colegas; *Boris Giordanengo*, mais que um colega, um verdadeiro irmão, *Manoel R. de Amaral Jr.* e *Helio S. de Amorim* pela grande ajuda nas medidas de raios-X, *Pascoal J. G. Pagliuso* e o Prof. *Carlos Rettori* pela realização e discussões das medidas magnéticas, os Drs. *W. B. Yelon* e *S. K. Malik* pelas facilidades nas medidas de difração de nêutrons, a Profa. *Izabel de Souza Azevedo* pela ajuda com a espectroscopia Mössbauer e na revisão da tese, e *Luis Ghivelder* pelas oportunas medidas de susceptibilidade magnética.

Nos bastidores do CBPF, a colaboração indireta de muitos amigos foi importante e sempre será lembrada com muito carinho: *Henrique Duarte* e *Ivanildo* por oferecer esse líquido tão importante chamado hélio, *Alexandre Mello* por sua capacidade e agilidade na solução de problemas, *Valmir* e *Antônio* por seus úteis serviços, o Prof. *Vanoni* e seu equipamento de raios-X, *Vicente* e suas maravilhas com o vidro, e todos aqueles que souberam dar-me a ajuda e a amizade que precisei nestes anos: *Jorge Luis*, a "assombração" e amigo de longa data; *Sergey* e suas "dicas" experimentais, *Magda* por seus conselhos e companhia nas minhas corridas, a Profa. *Rosa Scorzelli* por ter-me emprestado o computador, *Julio Mondragón*, *Dalber*, *Nagamine*, *Suzana Medeiros*, *Javier*, *Marcos Morales*, *Marcos Tadeu*, o grande *Shiguelo* por sua amizade e "dicas" de informática, a turma jovem (*Éderson*, *Felipe*, *André* e *Henrique filho*), *Julio*, *Cláudia* e *Michelle* pela ajuda na preparação das amostras, *Liana* e suas eternas reclamações, *Marcos Flores*, *Susana Petrick*, *Armando Takeuchi*, *Flávio*, *Geraldo*, *Regina* por sua sempre bem-vinda boa vontade, *Célia* com suas filhinhas, *Miriam S. Coutinho* por esclarecer-me qualquer dúvida, *Sérgio Velho* por sua

sempre bem recebida ajuda, *Marcelo, Ronaldo, Luiz* e todos que não citei aqui, mas fazem parte do CBPF.

Também preciso agradecer àqueles que contribuíram com minha adaptação no Brasil: *Horacio, Raul e Mercedes* por presentear-me com um grande carinho, *Sandra Giordanengo* por sua lealdade, *Graça e Fátima* pela ajuda e sincera amizade, *Juan, Sônia e Andrés Papa* pela constante preocupação, não podendo esquecer o valioso suporte de meus fieis amigos, *Bruno e Humberto* e os importantes comentários sobre difração de nêutrons oferecidos por *Juan Guevara*.

De Cuba agradeço e guardo com respeito a ajuda de muitos colegas que estimularam minha formação e vinda ao Brasil: *Ernesto Altshuler* pela amizade verdadeira e ter começado com minha "educação" científica, *Oscar Arés* por ser meu chefe e ter-me dado todas as facilidades para minha viagem, *Mulet, Flores, Armandito, Milenis, Carlos, Celia, Jose Luís Sánchez, Sergio Díaz, Isabelita, Mercy, Gloria e Caridad* por enriquecer meu trabalho em todos os pontos de vista e pela ajuda em momentos tão necessários.

Não poderia faltar o tributo à minha família por ter investido na minha formação e por ter-me dado todo o apoio que sempre precisei: à "*choncha*", *meu pai, mamá, Nayma, Tamine, Zamira, Gastón*, o *trio de primos*, tio *Manolo*, tio *Antônio*, tia *Zilda*, tia *Onilda*, tia *Nur*, *Antônio e família, Anis e família, Paulinho e filhos*, e *Amir e família*, minha eterna gratidão. Reservo também este momento para agradecer, com muito prazer, a alguém que compartilhou junto comigo, nestes sete anos e meio, momentos de felicidade e tristeza, incentivando-me a ser cada dia melhor: à *Ana*, minha total admiração, respeito, amor e carinho.

Finalmente, tenho a sorte de agradecer ao *Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas* e à *Coordenação de Formação Científica* por ter-me proporcionado todas as facilidades do ponto de vista infra-estrutural e econômico para participar em conferências internacionais e nacionais, assim como ao *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico* (CNPq) por ter financiado meu doutorado durante quatro anos.

A todos, obrigado.

Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo sistemático das propriedades estruturais, magnéticas e de transporte dos compostos cerâmicos, supercondutores ou não, das famílias $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ e $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$. Estes materiais foram obtidos pelo método convencional de reação do estado sólido.

No sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, com $0 \leq x \leq 0.5$, foi analisada a correlação entre as anomalias no estado normal das propriedades magnéticas e de transporte. Os espectros de difração de raios-X revelaram um aumento linear do parâmetro ortorrômico ($a-b$) com o conteúdo de Pr. As curvas da resistividade apresentaram um incremento no desvio da linearidade abaixo dos 100 K, aproximadamente. Esta anomalia foi ajustada por um termo logarítmico, C , o qual aumenta linearmente com x . A susceptibilidade magnética, medida com ajuda de um SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), evidenciou um desvio no comportamento *Curie-Weiss* do Pr^{3+} na mesma região de temperatura para a qual ocorre a anomalia da resistividade. Este comportamento é explicado em termos de um momento magnético induzido nos planos CuO_2 . Uma interação *Dzialoshinsky-Moriya*, associada às distorções ortorrômicas, é proposta como origem de uma componente ferromagnética fraca, a qual se desenvolve conjuntamente com um aumento das correlações antiferromagnéticas. Uma explicação coerente do mecanismo de condução para todo o sistema é apresentada em termos do espalhamento dos buracos móveis pelas flutuações de spin nos planos de condução. O valor do tempo médio de espalhamento dos portadores e a observação de uma magneto-resistência negativa confirmam a função dos efeitos de spin nas propriedades de transporte. Outras possíveis origens foram consideradas e descartadas. A supressão de T_c exibe uma clara correlação com C , sugerindo que a excitação que interatua com os portadores no estado normal tem um papel relevante no comportamento supercondutor.

Buscando uma melhor compreensão da função das interações magnéticas sobre o mecanismo de condução, estudamos também a relação entre a concentração de buracos e sua mobilidade, as flutuações de spin e as anomalias do estado normal no sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$, com $0 \leq x \leq 0.15$. Inicialmente, os valores da resistividade, $\rho(x,T)$, decrescem com o aumento de x numa faixa de baixas concentrações, sem variação no valor da T_c . Um desvio da linearidade foi também observado no estado normal ao descer a temperatura. Para valores intermediários de x , foi observado que T_c diminui gradualmente

com o aumento de x sem mudanças na largura da transição, mantendo a dependência metálica no estado normal. Para altos conteúdos de Li, ambos os comportamentos, metálico e supercondutor, foram suprimidos, aparecendo um comportamento divergente na resistividade a baixas temperaturas. Também neste caso foi concluído que uma contribuição logarítmica é apropriada para descrever o comportamento anômalo de $\rho(x,T)$, com o correspondente coeficiente seguindo um comportamento quadrático com x . Nesta série também foi observada uma magneto-resistência negativa, com uma intensidade que aumenta com a concentração de Li. Como no caso dos compostos dopados com Pr, o espalhamento dos portadores pelas flutuações de spin nos planos de condução CuO_2 , é responsável pelas anomalias observadas. Sob estas hipóteses, as características das curvas da resistividade, para toda a série de amostras, são consistentemente explicadas em termos da desordem e dos efeitos de localização sobre a dinâmica dos spins nas camadas de CuO_2 .

Abstract

A systematic study of the structural, magnetic and transport properties of the $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ and $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ systems is presented. These compounds were obtained by a standard solid-state reaction method.

The correlation between the normal-state anomalies observed in the magnetic and transport properties of the $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ system with $0 \leq x \leq 0.5$ was analyzed. The x-ray diffraction patterns revealed a linear increase of the $(a-b)$ orthorhombic parameter with the Pr content. The resistivity curves showed an increasing deviation from linearity below ~ 100 K. This anomaly was properly accounted by a logarithmic term, whose coefficient C linearly increases with x . Superconducting quantum interference device measurements of the normal-state susceptibility evidenced a deviation from the Pr^{3+} Curie-Weiss behavior in the same temperature range for which the resistivity anomaly occurs. This behavior is explained in terms of an induced magnetic moment at the CuO_2 layers under strain. A Dzialoshinsky-Moriya interaction, associated to the orthorhombic distortions, is proposed to be the source of a weak canted ferromagnetic component, which develops in conjunction with an enhancement of the antiferromagnetic correlations. A comprehensive picture of the conduction mechanism for the whole system is presented in terms of a Kondo-like scattering of the mobile holes by the spin fluctuations at the conduction planes. The value of the scattering lifetime and the detection of negative magnetoresistance confirm the role of the spin degrees in the transport properties. Other possible sources for such behavior were considered and discarded. T_c suppression was found to correlate with C , suggesting that the excitation which interacts with the carriers in the normal state is relevant for superconductivity.

Looking for a better understanding of the role of the magnetic interactions on the conduction mechanism, we also studied the interplay between the hole concentration and mobility, the spin fluctuations and the unusual normal-state properties in the $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 0.15$. Initially, in a low range of concentrations, the $\rho(x,T)$ values decreased with the increase in x , while T_c remained unchanged. An upward deviation from the high-temperature linearity was also observed on cooling. As x increases further, T_c was gradually suppressed without broadening, keeping the metallic dependence in the normal-state region. For the highest Li content, both the metallic behavior and superconductivity were

completely suppressed, while a steep divergence at low temperatures emerges. It was found that also in this Li-doped system a logarithmic contribution properly describes the $\rho(x,T)$ behavior, with the corresponding coefficient following a quadratic dependence on x . Negative magnetoresistance was also observed in this series, with an intensity which increases with the Li content. As in the case of the Pr-doped compounds, scattering of the carriers by the spin fluctuations at the CuO_2 planes is proposed to be the source of the *Kondo-like* behavior. Under this assumption, the features of the resistivity curves for the whole series are consistently explained in terms of disorder and localization effects on the spin dynamics of the CuO_2 layers.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice.....	ix
Lista de figuras.....	xii
Lista de tabelas.....	xvi
Introdução.....	1
Capítulo 1 <i>Propriedades gerais dos cupratos supercondutores</i>	8
1.1- Características comuns.....	8
1.2- Breve menção aos sistemas R-123, Bi-22(n-1)n, Tl-m2(n-1)n e Hg-12(n-1)n....	10
1.3- Propriedades do La ₂ CuO ₄	11
1.3.1- Propriedades do La _{2-x} Sr _x CuO ₄	14
1.4- Referências.....	19
Capítulo 2 <i>Características gerais das dopagens no sistema La_{2-x}Sr_xCuO₄</i>	21
2.1- Introdução.....	21
2.2- Dopagem no plano La ₂ O ₂	21
2.2.1- Características estruturais.....	21
2.2.2- Comportamento elétrico e magnético.....	24
2.3- Dopagem no plano CuO ₂	29
2.4- Referências.....	35

Capítulo 3	<i>Procedimento experimental</i>	38
3.1-	Introdução.....	38
3.2-	Preparação das amostras.....	38
3.3-	Difração de raios-X.....	42
3.4-	Difração de nêutrons.....	43
3.5-	Resistividade D.C. e A.C.....	43
3.6-	Susceptibilidade magnética A.C.....	44
3.7-	Referências.....	45
Capítulo 4-	<i>Anomalias nas propriedades magnéticas e de transporte do estado normal no sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ e suas correlações com a supressão de T_c</i> ... 46	
4.1-	Introdução.....	46
4.2-	Resultados.....	47
4.2.1-	Detalhes estruturais.....	47
4.2.2-	Medidas de resistividade.....	51
4.2.3-	Medidas magnéticas.....	56
4.3-	Discussão dos resultados.....	58
4.4-	Conclusões.....	65
4.5-	Referências.....	66
Capítulo 5-	<i>Efeitos da dinâmica de spin sobre as propriedades de transporte e magnéticas no sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$ com $0 \leq x \leq 0.15$</i> 68	
5.1-	Introdução.....	68
5.2-	Resultados.....	69
5.2.1-	Características estruturais.....	69
5.2.2-	Medidas resistivas.....	70
5.2.3-	Medidas magnéticas.....	76
5.3-	Discussão dos resultados.....	77
5.4-	Conclusões.....	80
5.5-	Referências.....	81
Capítulo 6	<i>Conclusões gerais</i>	82

Apêndice A	<i>Ajuste das curvas de susceptibilidade magnética no sistema</i> <i>(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄.....</i>	84
Apêndice B	<i>Difração de nêutrons. Natureza ondulatória dos nêutrons.....</i>	86

Lista de Figuras

Figuras	Páginas
1.1 Diagrama de fase dos cupratos supercondutores, mostrando a temperatura de Néel (T_N), T_c , etc., como função da concentração (buracos) de portadores.....	9
1.2 Estruturas cristalinas das fases T, T*, T' do sistema $(La,R)_{2-x}Sr_xCuO_4$. R pode ser qualquer elemento de terra rara.....	13
1.3 Dependência da temperatura crítica com a concentração de Sr para o sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$	16
1.4 Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura, $\chi(T)$, no sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. As setas denotam um máximo em $\chi(T)$	17
2.1 Limite de solubilidade, y_L , na fase T para vários elementos de terra rara no $La_{1.85-y}(TR)_ySr_{0.15}CuO_4$	23
2.2 Dependência do conteúdo de oxigênio ($4-\delta$) e da concentração de portadores (p) com a concentração de TR. O valor de x entre parênteses indica o valor máximo para o qual o sistema em questão permanece dentro da fase T.....	25
2.3 Variação de T_c com o volume da cela tetragonal no composto $La_{1.6}Sr_{0.2}(TR)_{0.2}CuO_4$	26
2.4 Variação de T_c com o conteúdo de dopante no sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}A_xO_4$ (A = Fe, Zn, Ga, Al, Co e Ni).....	32
3.1 Forno tubular com três controles de temperatura utilizado na preparação das amostras.....	39

3.2	Ciclo térmico das sinterizações na preparação das amostras dos sistemas	
	$(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ e $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$	41
4.1	Espectros de difração de raios-X à temperatura ambiente da série de amostras do sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$.....	48
4.2	Redução linear do volume da cela unitária com o aumento do conteúdo de Pr no sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. A linha contínua representa o ajuste por mínimos quadrados.....	49
4.3	Aumento linear do parâmetro ortorrômbico ($a-b$) com o conteúdo de Pr no sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. A linha reta representa o ajuste para as amostras dopadas com Pr.....	49
4.4	Desdobramento ortorrômbico das linhas para ângulos altos, com índices de <i>Miller</i> (4,0,0) e (0,4,0).....	50
4.5	Variação média do ângulo Cu-O-Cu <i>buckling</i> φ com o conteúdo de Pr. A linha reta representa o ajuste dos pontos experimentais. Figura inserido: alongamento do comprimento médio O(A)-Cu com x.....	51
4.6	Dependência da resistividade com a temperatura para amostras do sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. O desvio da linearidade abaixo dos ~ 100 K é mostrado na figura inserida para $x = 0.5$.....	52
4.7	Dependência do $\ln \rho(x, T)$ com $1000/T$ para o sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$.....	53
4.8	Ajustes da expressão $\rho(x, T) = A + BT - C \ln T$ para $x = 0.1, 0.3$ e 0.5 no sistema Pr:LSCO.....	54
4.9	Dependência da parte não linear da resistividade $\Delta\rho(x, T) = \rho_{\text{exp}}(x, T) - A - BT$ com $\ln T$ para as amostras do sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. As linhas retas representam o melhor ajuste obtido usando a equação 1.....	54

4.10 Curva em três dimensões onde se evidencia a correlação entre T_c , o coeficiente da contribuição logarítmica C à resistividade e a concentração de Pr no sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	55
4.11 A magneto-resistência para a amostra com $x = 0.4$ no sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ em 60 K. Figura inserida: comportamento da magneto-resistência na mesma amostra para diferentes valores de temperatura dentro do estado superconductor.....	56
4.12 Dependência da susceptibilidade magnética $\chi(x,T)$ com a temperatura para o sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ no estado normal. As linhas contínuas representam os ajustes descritos no texto. Figura inserida: dependência do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura para $x = 0.3$; a linha reta é um ajuste na faixa dos 200 até 300 K, extrapolado até 40 K.....	57
4.13 O aumento linear do coeficiente <i>Curie-Weiss</i> , D_{ind} , da contribuição induzida pelos efeitos da dopagem de Pr à susceptibilidade magnética na matriz LSCO (vide equação 2).....	58
5.1 Espectros de difração de raios-X à temperatura ambiente de algumas das amostras do sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$	69
5.2 Dependência de $\rho(x,T)$ com a temperatura para $0.0 \leq x \leq 0.03$ no sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$. Figura inserida: desvio do comportamento linear da resistividade no estado normal para $x = 0$	71
5.3 Dependência com a temperatura da resistividade normalizada, $\rho_n(x,T)$, para $0.03 \leq x \leq 0.15$ no sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$	72
5.4 Ajuste da expressão $\rho(x,T) = A+BT-C \ln T$ para $x = 0.01$ (estágio 1), 0.05 (estágio 2) e 0.15 (estágio 3; figura inserida) no sistema Li:LSCO.....	73

5.5	Dependência com o logaritmo da temperatura da parte não linear da resistividade $\rho_{\text{exp}}(x, T) - A - BT$ para $x = 0, 0.02$ e 0.05	73
5.6	Dependência com a concentração de Li do coeficiente $C_n(x)$ normalizado (a temperatura ambiente) no sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$. A linha contínua é um ajuste quadrático.....	74
5.7	Magneto-resistência das amostras não supercondutoras em $T = 60$ K no $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$. As linhas contínuas são guias para os olhos. Figura inserida: magneto-resistência do composto supercondutor $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{0.97}\text{Li}_{0.03})\text{O}_4$ para diferentes valores de temperatura.....	76
5.8	Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura no sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$. Figura inserida: desenvolvimento e supressão do paramagnetismo de <i>Pauli</i> no estado normal com o aumento do conteúdo de Li, passando-se a um termo <i>Curie-Weiss</i>	77
B.1	Comparação entre o fator de espalhamento atômico para raios-X e o comprimento de espalhamento de nêutrons.....	90

Lista de Tabelas

Tabelas	Páginas
2.1- Efeito de vários dopantes no plano CuO_2 sobre algumas propriedades do LSCO; p_{eff} é o momento magnético efetivo associado ao dopante; x_c é a concentração crítica para a qual T_c vai a zero e x_{MI} é a concentração para a qual o sistema passa ser um isolante.....	30
3.1- Relação das amostras preparadas nas duas famílias estudadas, indicando a concentração em cada caso e, o caráter supercondutor ou não.....	42
4.1- Resumo dos valores dos parâmetros que caracterizam o sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$: o parâmetro ortorrômbico ($a-b$), a temperatura crítica T_c , o coeficiente do termo logarítmico à resistividade C e o coeficiente <i>Curie-Weiss</i> da contribuição induzida pelos efeitos da dopagem de Pr à susceptibilidade magnética, D_{ind}	59
5.1- Parâmetros cristalográficos de algumas das amostras do sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ à temperatura ambiente obtidos por nós e reportados na literatura.....	70
5.2- Variações da temperatura crítica e do parâmetro $C_n(x)$ normalizado à temperatura ambiente, com o aumento da concentração do Li no sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$	75

Introdução

A partir de 1911, quando H. Kamerling Onnes [1] observou pela primeira vez em Leiden, Holanda, que certos metais apresentavam resistência zero abaixo do ponto de ebulição do He líquido, o fenômeno da supercondutividade passaria por três fases bem definidas. A primeira delas, esteve marcada pela descoberta de vários fenômenos que suportariam este novo ramo da física, assim como pelo surgimento das primeiras teorias. Em 1933, a descoberta do efeito *Meissner* [2] completaria as duas propriedades fundamentais dos materiais supercondutores: resistência zero abaixo de certo valor de temperatura, chamada de temperatura crítica (T_c) e a capacidade de expelir linhas de fluxo magnético abaixo desta temperatura. Não demorou muito tempo para que F. London e H. London [3] desenvolvessem a primeira teoria que tentaria explicar essas duas propriedades, através das conhecidas equações de *London*. Estas equações foram derivadas do postulado de que no estado supercondutor, os elétrons formam um condensado caracterizado por uma função de onda rígida [4]. Esta idéia foi estendida em 1950 por Ginzburg e Landau [5] ao atribuir a um parâmetro de ordem complexo, semelhante a uma função de onda com amplitude zero acima da temperatura crítica, as variações espaciais e de temperatura. Nesta teoria, o chamado comprimento de coerência $\xi(T)$ desempenha um papel relevante, descrevendo quão rápido muda o parâmetro de ordem entre uma zona supercondutora e uma zona normal. Em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer [6] publicaram uma teoria microscópica, conhecida como teoria BCS, baseada na formação de pares de elétrons de valência (pares de Cooper), produto indireto da interação fónon-elétron. Neste mesmo ano, Abrikosov [7] usou a teoria de Ginzburg-Landau para aprofundar o conhecimento das propriedades magnéticas dos supercondutores, fazendo a primeira distinção entre os supercondutores do tipo I e os supercondutores do tipo II. Destacou como proposta fundamental a existência de uma rede de quanta de fluxos ou vórtices, chamada freqüentemente como rede de *Abrikosov*, no estado mesclado dos supercondutores do tipo II, enquanto os supercondutores do tipo I possuem uma transição abrupta entre um estado supercondutor e o estado normal.

Nessa primeira parte, entre 1911 e 1986, a T_c máxima encontrada foi de 23 K no sistema Nb_3Ge [8]. Muitas outras teorias, baseadas no mecanismo fonônico dos elétrons que formam os pares de *Cooper*, obtiveram como valor máximo possível de temperatura crítica 40 K. Nenhuma dessas teorias apresentou mecanismos alternativos que oferecessem altos

valores de T_c . Paralelamente, muitos físicos experimentais continuaram pesquisando nessa área, sintetizando uma grande variedade de novos compostos. Alguns desses trabalhos levaram à descoberta de novos materiais supercondutores e novos fenômenos como o transporte coletivo de cargas pelo movimento de ondas de densidade de cargas [9].

Este quadro foi drasticamente modificado quando, em 1986, Georg Bednorz e K. Alex Müller reportaram num artigo com título cauteloso [10], *o primeiro supercondutor de alta temperatura crítica: 35 K ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$)*, iniciando assim, a segunda parte da história da supercondutividade, marcada pela desenfreada “competição” pela descoberta de novos materiais com temperaturas críticas cada vez maiores. Em apenas sete anos, a temperatura crítica aumentou de ~368%, atingindo o valor de 164 K ao se aplicar pressão hidrostática no sistema $HgBa_2Ca_2Cu_3O_9$ [11] (outubro de 1993).

O material supercondutor com alta temperatura crítica descoberto por Bednorz e Müller foi o $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (LaB-214), depois de explorar diferentes óxidos, tais como as perovskitas $LaNiO_3$, $LaAlO_3$, $LaCuO_3$ e seus derivados, motivados pelo mecanismo *Jahn–Teller* (alongamento dos octaedros na direção do eixo c). Depois desta descoberta, muitos outros grupos começaram as pesquisas numa variedade grande de cupratos ao substituir o La e o Ba, variando a estequiometria ou aplicando pressão. Em dezembro de 1986, o grupo da Universidade de Houston, dirigido por C. W. (Paul) Chu, conseguiu aumentar a T_c do LaB-214 até 52.5 K ao aplicar pressão hidrostática [12]. Esse mesmo grupo realizou, no início de 1987, uma das mais excitantes descobertas ao observar que a T_c aumentava até 93 K, acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido, no sistema cerâmico $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_x$ [13]. A fase específica (conhecida como “fase preta”), responsável por esse supercondutor de alta T_c , foi identificada como $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (YBCO ou Y-123) [14]. As ótimas condições para a sintetização do composto foram determinadas, realizando-se muitos outros compostos com T_c próximo dos 90 K, todos de fórmula ideal $RBa_2Cu_3O_{7.8}$, onde $R = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm$ ou Lu [15]. Várias outras famílias de cupratos supercondutores cuja T_c supera a barreira do nitrogênio líquido foram descobertas. A temperatura crítica subiu para 110 K no sistema $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (BSCCO ou Bi-2223) [16], foi para 125 K nos cupratos baseados em tálio $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ [17] e 134 K no sistema $HgBa_2Ca_2Cu_3O_9$ [18], chegando ao valor máximo de 164 K, como vimos anteriormente. Unido ao esforço para obter supercondutores com T_c cada vez maiores, um outro parâmetro de grande importância foi estudado no momento de otimizar as propriedades destes materiais: a densidade de corrente crítica, J_c .

A partir de 1994, o número de publicações sobre o tema começou a diminuir em comparação com os anos anteriores (no primeiro semestre de 1993 a cifra dos 1200 artigos foi ultrapassada). Muitos grupos de pesquisa envolvidos com supercondutores se dedicaram ao estudo de outros compostos da família dos cupratos, não supercondutores, mas que ofereceriam mais vantagens do ponto de vista das aplicações tecnológicas a curto prazo, como o $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (R = Ca e Sr), dando início assim, à última parte desse histórico. Nesta parte, apesar da descrição de um novo direcionamento dessa pesquisa, progressos no desenvolvimento de novos compostos se materializaram na sintetização de filmes finos, fios e “bulks” para diferentes aplicações.

O esforço para compreender as propriedades dos materiais supercondutores de alta temperatura de transição dentro da física da matéria condensada, tem impulsionado a pesquisa nesta parte mais recente da história da supercondutividade. Os cupratos apresentam uma série de propriedades que não podem ser explicadas utilizando os conceitos básicos usados para os supercondutores tradicionais, tais como a teoria de *Landau* do líquido de *Fermi* normal. Além disso, o diagrama de fase magnético como função da concentração dos portadores de cargas móveis (buracos ou elétrons introduzidos por dopagens heterovalentes nos “compostos pais”), é extremamente interessante, e inclui uma região inicial isolante com uma ordem antiferromagnética de longo alcance, que colapsa antes de evoluir para o estado supercondutor. De fato, a supercondutividade coexiste com flutuações antiferromagnéticas (dinâmicas) de curto alcance nos planos de condução CuO_2 [19]. Por isso, atualmente, a atuação das interações magnéticas no mecanismo de estabelecimento do estado supercondutor recebe considerável atenção [20]. As propriedades de transporte dos cupratos no estado normal apresentam características que não podem ser explicadas através da interação elétron-fóton, como o desvio da linearidade na resistividade perto de T_c [20,21], a ausência de saturação a altas temperaturas e a existência de magneto-resistência negativa [22], sugerindo que o espalhamento dos portadores de carga pelas flutuações de spin poderia ter uma função importante no mecanismo de condução e, potencialmente, no estabelecimento do estado supercondutor. É neste novo contexto que esta tese apresenta sua contribuição.

O objetivo geral é oferecer uma interpretação coerente das anomalias nas propriedades de condução no estado normal em compostos baseados no $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ e determinar a influência das interações magnéticas, procurando estabelecer a existência de qualquer correlação com as variações induzidas na região supercondutora.

Para atingir este objetivo, o trabalho foi organizado da seguinte forma:

- a) Realizar um estudo sistemático da susceptibilidade magnética, da resistividade elétrica e da magneto-resistência em função da temperatura nesses sistemas de compostos cerâmicos, utilizando elementos dopantes, convenientemente escolhidos dentro de um amplo intervalo de concentrações;
- b) determinar se existe uma origem física comum, que possa explicar as mudanças observadas. A análise inclui o ajuste das curvas experimentais, segundo diferentes modelos, e a correlação quantitativa entre os parâmetros de ajuste obtidos e sua dependência com o tipo e concentração de dopantes;
- c) determinar as mudanças estruturais induzidas pelos elementos dopantes, utilizando difração de raios-X e nêutrons, e sua possível relação com as anomalias das propriedades macroscópicas;
- d) correlacionar, quantitativamente, os parâmetros que caracterizam as variações observadas no estado normal com as mudanças na T_c no estado supercondutor;

O sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ foi escolhido como composto de partida para desenvolver esta Tese pelas seguintes razões:

- a) Apresenta a estrutura mais simples dentre as cerâmicas supercondutoras. Uma cela unitária de $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ tem apenas um tipo de coordenação para o cobre, de simetria octaédrica, formando planos CuO_2 (que é a unidade estrutural comum a todos os cupratos), separados por planos adjacentes de La_2O_2 . Outros compostos, como o YBCO (que apresenta cadeias Cu-O além dos planos), ou o $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (que tem planos CuO_2 não equivalentes), não permitiriam tirar conclusões de forma direta, com relação à influência do magnetismo bidimensional dos planos no processo de condução elétrica;
- b) além da substituição direta do Cu, só existe uma outra posição catiônica na cela unitária: o sítio do La no plano adjacente, uma característica importante com relação às outras estruturas nas quais a existência de várias posições faz a análise dos efeitos da dopagem bem mais complicada;
- c) o conteúdo de Sr (0.15) corresponde ao valor máximo de T_c no sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO). Desta forma, poderemos acompanhar os efeitos das substituições a partir de um sistema cuja dopagem é a melhor em relação ao estado supercondutor.

A escolha dos elementos dopantes é um ponto importante para possibilitar interpretações confiáveis. A valência, tamanho, momento magnético e localização na cela unitária influem no estado eletrônico do composto dopado através de diferentes interações. Considerando-se que o nosso objetivo é determinar a função das interações magnéticas no

mecanismo de condução e na supercondutividade, os dopantes que utilizamos devem mudar sistematicamente a dinâmica da rede $Cu-3d$ de spins (frequência das flutuações, magnitude do comprimento característico das correlações antiferromagnéticas de curto alcance) sem ativar outros mecanismos. Isto pode ser obtido mudando a concentração e mobilidade dos portadores de carga (buracos no caso do sistema LSCO). A mobilidade, em particular, diminui com o aumento da desordem atômica, da densidade de defeitos e das distorções nos planos CuO_2 .

A escolha do Pr^{3+} , que substitui ao La^{3+} no plano adjacente aos planos CuO_2 (ou seja, o sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ou Pr:LSCO), deveu-se aos seguintes fatos:

- a) é um dopante isovalente (não muda a concentração de portadores);
- b) tem um tamanho menor do que o La, induzindo gradualmente distorções na rede do composto inicial;
- c) tem o maior intervalo de solubilidade de um elemento de terras raras no LSCO (até 55 % atômico), permitindo um estudo sistemático das mudanças em um número significativo de amostras;
- d) é a única terra rara que não induz uma transformação ortorrômbica \rightarrow tetragonal de baixa temperatura na estrutura tipo T do LSCO, um fato que complicaria as interpretações físicas do sistema.

Em resumo, os efeitos do Pr são estritamente espaciais.

Em contrapartida às características do Pr^{3+} , o Li^+ foi escolhido (sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$) pelas seguintes razões:

- a) é um dopante heterovalente que substitui o Cu, introduzindo diretamente um buraco nos planos de condução;
- b) não possui momento magnético, eliminando a possibilidade de mecanismos de quebra de pares que lhe é associado;
- c) tem um raio iônico semelhante ao Cu^{2+} , por isso introduz desordem nos planos de condução sem variações significativas dos parâmetros de rede;
- d) possui uma grande solubilidade no LSCO (até 50 % atômico).

Desta forma, com duas abordagens diferentes para influenciar de forma controlada as flutuações de spin, esperamos obter conclusões de validade geral que reflitam a física do magnetismo dos planos de CuO_2 .

Finalmente, é importante ressaltar que queremos expor, de forma clara e simples, aqueles mecanismos e fenômenos que estão vinculados com os resultados experimentais nas nossas amostras, para facilitar a leitura deste trabalho. Por este motivo, esta tese foi dividida em seis capítulos:

O capítulo 1, *Propriedades Gerais dos Cupratos Supercondutores*, está destinado à compreensão das propriedades estruturais, magnéticas e de transporte dos diferentes cupratos. Neste capítulo, apresentamos as propriedades estruturais, a coexistência de fase antiferromagnética com a supercondutora e o diagrama de fases com os principais mecanismos que dominam as características de transporte e magnéticas das cerâmicas supercondutoras, dando especial atenção aos compostos La_2CuO_4 e $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

O capítulo 2, *Características Gerais das Dopagens no Sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* , estuda as dopagens, tanto dentro do plano condutor, CuO_2 , como no plano adjacente, La_2O_2 . São apresentadas as propriedades das substituições de terras raras e metais alcalino terrosos no lugar do La e as substituições do Zn, Ni, Ga, etc., no lugar do Cu. Neste capítulo são introduzidas as características fundamentais das dopagens dentro do sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, para ajudar na compreensão dos resultados obtidos nos capítulos 4 e 5.

O capítulo 3, *Procedimento Experimental*, explica detalhadamente a base de nosso trabalho, a preparação das amostras e descreve as diferentes técnicas usadas na caracterização dos diferentes compostos.

Nos capítulos 4 e 5, *Anomalias nas Propriedades Magnéticas e de Transporte do Estado Normal no Sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ e suas Correlações com a Supressão de T_c e Efeitos da Dinâmica de Spin sobre as Propriedades de Transporte e Magnéticas no Sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ com $0 \leq x \leq 0.15$* , discute-se mais detalhadamente, com base na análise dos resultados, os efeitos de ambos os dopantes nas propriedades do LSCO. Estes capítulos formam o eixo central da tese.

O capítulo 6 foi destinado às conclusões gerais das discussões dos resultados do trabalho.

A título de consulta, esta tese é complementada com dois apêndices. No primeiro, podem ser encontrados conceitos fundamentais da teoria do magnetismo, assim como os cálculos utilizados para obter a susceptibilidade magnética em nossas amostras. No segundo, apêndice são revistos os aspectos mais importantes da física da difração de nêutrons.

Referências

- [1] H. Kamerling Onnes, Leiden Comm. 120b, 122b, 124c (1911)
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933)
- [3] F. and H. London, Proc. Roy. Soc. (London) **A149**, 71 (1935)
- [4] F. London, *Superfluids*, vol. I, Wiley, New York, 1950
- [5] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950)
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957)
- [7] A. A. Abrikosov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **32**, 1442 (1957) [Sov. Phys.-JETP **5**, 1174 (1957)]
- [8] J. R. Gavala, M. A. Janocko, and C. J. Jones, J. Appl. Phys. **46**, 3009 (1974)
- [9] P. Monceau, N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meerschaut, and J. Rouxel, Phys. Rev. Lett. **37**, 602 (1976); N. P. Ong and P. Monceau, Phys. Rev. B **16**, 3443 (1977)
- [10] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986)
- [11] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, and Y. Y. Xue, Nature **363**, 323 (1993); L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, H. Eggert, and H. K. Mao, Physica C **235-240**, 1493 (1994)
- [12] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, and Z. J. Huang, Science **235**, 567 (1987).
- [13] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987)
- [14] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. angel, C. T. Prewitt, N. S. Ross, H. K. Mao, C. C. Hadidiacos, P. H. Hor, R. L. Meng, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **35**, 7238 (1987)
- [15] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Foster, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 1891 (1987); A. R. Moodenbaugh, M. Suenaga, T. Asano, R. N. Shelton, H. C. Ku, R. W. McCallum, and P. Klavins, Phys. Rev. Lett. **58**, 1885 (1987)
- [16] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988)
- [17] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, Nature **332**, 138 (1988)
- [18] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, Nature **363**, 56 (1993)
- [19] D. C. Johnston, J. Mang. Mang. Mater. **100**, 218 (1991)
- [20] M. Oda, T. Nakano, Y. Kamada and M. Ido, Physica C **183**, 234 (1991)
- [21] G. Xiao, M. Z. Ciepak and C. L. Chien, Phys. Rev. B **40**, 4538 (1989)
- [22] N. W. Preyer, M. A. Kastner, C. Y. Chen, R. J. Birgeneau and Y. Hidaka, Phys. Rev. B **44**, 407 (1991)

PROPRIEDADES GERAIS DOS CUPRATOS SUPERCONDUTORES

1.1 Características comuns

Todos os cupratos, supercondutores ou não, são condutores quase bidimensionais, fortemente anisotrópicos, contendo uma ou mais camadas de CuO_2 por cada cela unitária. As estruturas cristalinas são modificações da estrutura *perovskita* [1], e possuem simetria tetragonal ou ortorrômbica. Em alguns compostos supercondutores, as camadas de cobre-oxigênio podem estar separadas por cadeias de Cu-O , ou nas estruturas mais complexas, por blocos que contém outros planos cátion-oxigênio (Ba-O , Bi-O , Tl-O , etc.), que atuam como reservatórios de cargas (vide item 1.2). As camadas de CuO_2 são consideradas como componentes essenciais dos cupratos supercondutores e podem apresentar três distintos tipos de coordenação cobre-oxigênio: octaedral, piramidal ou quadrada planar. Estes três tipos de coordenação são exibidos na série de compostos "214", de fórmula geral $(R,R')_{2-x}A_x\text{CuO}_4$, onde R e R' são elementos diferentes de terra rara e $A = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ce^{4+} ou Th^{4+} , representa cátions dopantes que têm valências diferentes das terras raras, "encarregados" de mudar a concentração de cargas móveis nos planos CuO_2 com relação aos compostos não dopados (chamados de "compostos pais") [2,3]. O mesmo efeito pode ser obtido variando o conteúdo de oxigênio. Tendo em conta que os planos CuO_2 são a unidade fundamental dos cupratos, tomaremos como referência os compostos "214" para uma discussão mais detalhada (itens 2.2 e 2.3). Estes óxidos possuem a estrutura mais simples, facilitando a análise.

Um diagrama de fase magnético, similar ao mostrado na figura 1.1, é obtido na maioria dos cupratos supercondutores [2]. A fase antiferromagnética (AF) e isolante, existente nos compostos pais ou naqueles levemente dopados, consiste num ordenamento AF de longo alcance dos momentos magnéticos do Cu na direção (110) [2] no plano CuO_2 . Ao incrementar-se a concentração de cargas móveis nestes planos, devido às dopagens heterovalentes (por exemplo buracos), a ordem AF de longo alcance é destruída, embora persistam correlações AF de curto alcance (dinâmicas), inclusive no estado supercondutor [2].

O diagrama de fase da figura 1.1 tem sido estendido nos últimos anos devido à observação de um “pseudogap” através de medidas óticas, tais como Espectroscopia de Fotoemissão Angular (ARPES) e outras. A magnitude do “pseudogap”, ao contrário de T_c , vai aumentando à medida que decresce a concentração de portadores móveis na região pobremente dopada, como se observa na figura 1.1 [2]. A supercondutividade é induzida, a partir da fase AF e isolante, ao adicionar cargas positivas ou negativas móveis (dopagem de buracos ou elétrons) no plano CuO_2 . Nos supercondutores tipo p , onde ocorre a dopagem com buracos, realiza-se a oxidação do Cu^{2+} no plano CuO_2 até adquirir uma valência formal entre 2 e 3. Por outro lado, nos supercondutores tipo n (dopagem com elétrons) o Cu^{2+} se reduz até adquirir uma valência formal entre 2 e 1 [4]. Para ter uma idéia mais clara sobre a mudança do estado eletrônico do cobre, teríamos que fazer uma descrição em termos de uma estrutura de bandas.

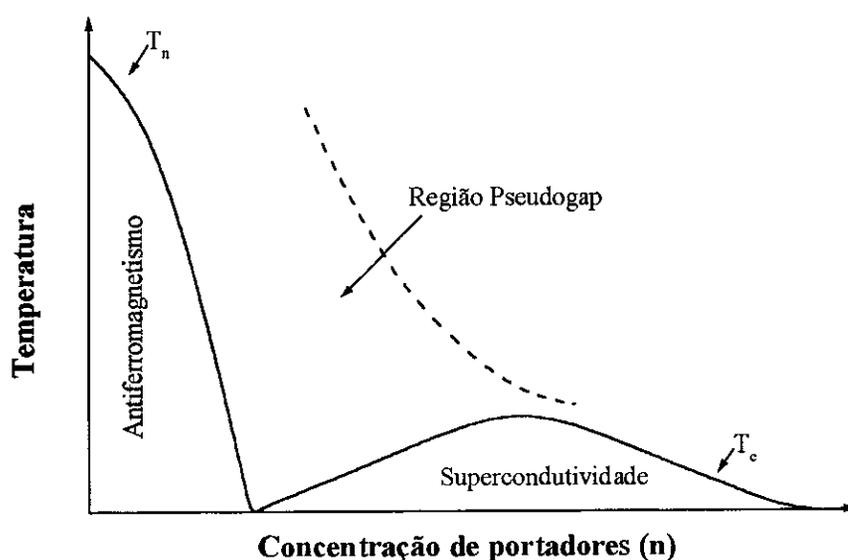


Figura 1.1 Diagrama de fase dos cupratos supercondutores, mostrando a temperatura de Néel T_N , T_c , etc., como função da concentração (buracos) de portadores [2].

Todos os cupratos supercondutores possuem portadores móveis, sejam buracos ou elétrons que, dependendo das características estruturais de cada cuprato, afetam o comportamento da temperatura crítica como apresentamos a seguir:

- Relação entre a temperatura crítica e a razão n/m^* , onde n é a concentração de portadores e m^* a massa efetiva [5]. Esta relação é observada na região pobremente dopada, onde a

concentração de portadores é menor que a necessária para atingir a T_c máxima. Esta relação depende do tipo particular de família de cupratos supercondutores [6].

- Relação entre T_c e o número de planos CuO_2 . O valor ótimo de T_c aumenta com o número de planos de CuO_2 por fórmula unitária, chegando à saturação quando este número excede o valor de três. Este comportamento é especialmente observado nos cupratos baseados no bismuto, tálio e mercúrio. Uma possível explicação inclui um aumento na densidade dos estados e/ou um aumento na concentração de buracos com o aumento do número de camadas de CuO_2 [2].
- Relação entre T_c e a distância entre o oxigênio apical e o plano CuO_2 . À medida que diminui a distância entre o oxigênio apical e o plano CuO_2 , menor será o valor da T_c . Isto se cumpre, principalmente, nos cupratos que apresentam blocos que atuam como reservatório de cargas [7]. T_c também exibe uma relação inversa com o a corrugação do plano CuO_2 , produto das distorções (*buckling*), aumentando à medida que diminui o *buckling* [7].
- Relação entre T_c e o potencial de Madelung (potencial entre o oxigênio apical e o plano CuO_2). Os compostos que exibem maior potencial, apresentam condições eletrônicas favoráveis para o movimento dos portadores, aumentando o valor de T_c [8].

1.2 Breve menção aos sistemas $R-123$, $\text{Bi-22}(n-1)n$, $\text{Tl-m2}(n-1)n$ e $\text{Hg-12}(n-1)n$

Uma família importante dentre esses supercondutores é a “123” ($R-123$) com fórmula $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, onde $R = \text{Y}$ ou outro elemento de terra rara exceto o Ce e ou Tb . O maior valor de T_c nesta série é 92 K. A estrutura cristalina do composto é ortorrômbica, possuindo duas camadas de CuO_2 e uma cadeia de CuO intermediária por cela unitária, ao longo do eixo basal b . A estequiometria do oxigênio pode variar facilmente entre O_6 e O_7 , devido à perda parcial ou total de átomos de oxigênio nas cadeias. Quando a estequiometria for menor que ~ 6.4 , a cadeia CuO perde sua ordem de longo alcance e o composto apresenta uma estrutura tetragonal, deixando de ser supercondutor e passando a ter uma ordem magnética de longo alcance. A dopagem ótima (para obter a T_c máxima) é atingida quando o composto é totalmente oxigenado ($\delta \sim 0$), ou seja O_7 . A fase isolante e antiferromagnética se forma ao reduzir a concentração de buracos; por exemplo, ao fazer um “annealing” em vácuo para remover oxigênio, ou substituindo Pr^{4+} por Y^{3+} . O $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ se converte num supercondutor só quando o Pr^{4+} é parcialmente substituído por Ca^{2+} [9]. Estas considerações confirmam o papel importante da valência dos cátions presentes para o estabelecimento do estado supercondutor.

Outras famílias importantes são as séries de compostos: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ [Bi-22(n-1)n], $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+m+2n+\delta}$ (com $m = 1,2$) e $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ [Hg-12(n-1)n], onde, em todos os casos, n ($= 1,2,3,\dots$) é o número de planos CuO_2 por fórmula unitária. As estruturas cristalinas destes sistemas são tetragonais e apresentam uma estreita correlação entre elas. Apesar de não possuir cadeias de CuO , têm entre os planos CuO_2 , blocos formados por configurações complexas cátions–oxigênio de espessura considerável, que incluem íons de valência variável (Bi, Tl, Hg). A determinação da estequiometria real do oxigênio é também mais complexa que, por exemplo, nos sistemas "123". Por isso, embora interessantes do ponto de vista aplicativo pela alta T_c (o $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ é o "recordista" com $T_c = 133$ K sem pressão externa) e suas propriedades mecânicas, são compostos mais complexos para estudar as propriedades dos planos CuO_2 .

1.3 Propriedades do La_2CuO_4

O La_2CuO_4 cristaliza na estrutura do K_2NiF_4 , conhecida como fase T [10]. A figura 1.2a mostra um diagrama da cela unitária correspondente a esta fase. Nesta estrutura, a configuração dos átomos de oxigênio mais próximos ao cobre tem simetria octaédrica. Como se verá no próximo capítulo, ao substituir o La por outros elementos de terra rara, este sistema evolui até as estruturas chamadas T^* e T' , tal como se mostra nas figuras 1.2b e 1.2c, respectivamente. Na fase T^* , a configuração dos oxigênios ao redor do Cu tem forma de pirâmide de base quadrada com um oxigênio apical. Na fase T' , o arranjo tem forma quadrada, ficando o Cu com quatro oxigênios planares. Deste modo, os compostos "214", exibem os três tipos de coordenação cobre–oxigênio, como se viu no início deste capítulo.

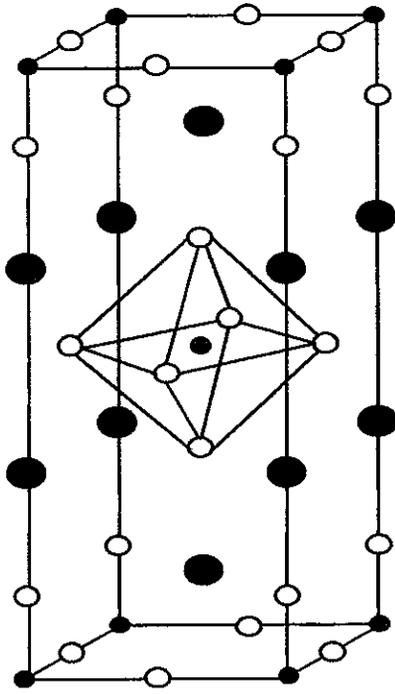
Como é comum nas cerâmicas supercondutoras e nos compostos "*pais*", que lhe dão origem, mediante uma dopagem adequada, a estrutura da rede do La_2CuO_4 é uma variante daquela já conhecida da *perovskita*, tipo BaTiO_3 [1] e consta de três blocos superpostos verticalmente. Estes blocos estão alongados na direção do eixo c e a cela unitária é ortorrômbica à temperatura ambiente, apresentado uma mudança de estrutura, ortorrômbica \rightarrow tetragonal, a 530 K [10,11]. Uma cela unitária de La_2CuO_4 tem três tipos de oxigênio formando o octaedro de vizinhos mais próximos: quatro planares, dois tipo O_1 , ao longo do eixo a , e outros dois, tipo O_2 , ao longo do eixo b e dois apicais, tipo O_3 , ao longo do eixo c . O_1 e O_2 formam, junto ao átomo de Cu, os chamados planos CuO_2 , os quais levam à supercondutividade bidimensional [12]. Os O_3 se encontram nos planos adjacentes La_2O_2 . Os planos CuO_2 determinam as dimensões da cela unitária basalmente, obrigando a seção do

La_2O_2 a distender-se, relaxando suas posições (um efeito de *mismatch* dos planos). Esta característica intrínseca do La_2CuO_4 dá a possibilidade de intercalar oxigênio intersticial, levando ao composto $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [13]. Devido às tensões internas que o efeito de *mismatch* introduz na rede, ocorre um mecanismo de relaxação que consiste na inclinação dos eixos verticais dos octaedros com relação à direção do eixo *c* [14] (processo de *tilting*), efeito que não é mostrado na figura 1.2a. A orientação dos eixos dos octaedros segue uma ordem em forma de hélice em torno do eixo *c*. Como resultado deste processo, os átomos de oxigênio O_1 e O_2 não são estritamente coplanares, observando-se, desta forma, “ondulações” (*buckling*) nos planos CuO_2 .

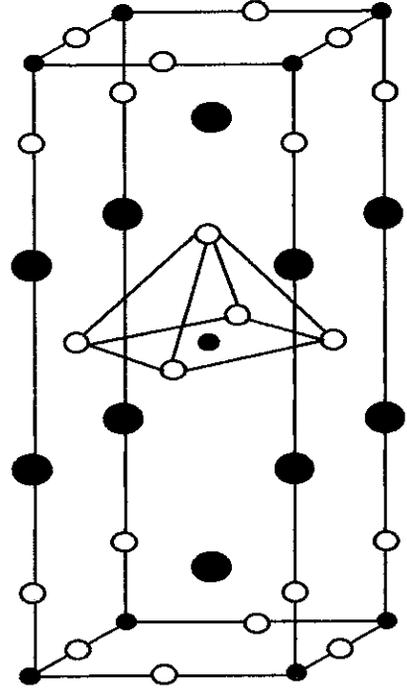
Uma outra alteração adicional dos octaedros é um alongamento na direção do eixo *c*. Esta deformação axial se deve ao efeito *Jahn–Teller* (distorção da rede com a correspondente elevação da energia elástica às custas da redução da energia de interação dos orbitais do íon com o campo cristalino) que é forte para o Cu^{2+} em coordenação octaédrica [15]. Este fenômeno contribui para que o comprimento do eixo *c* seja três vezes maior do que o comprimento dos eixos basais.

A posição do La (e dos íons de terra rara, em geral), dentro da fase T, tem número de coordenação 9, em correspondência com seu maior tamanho com respeito ao Cu. Este número é inferior ao número de coordenação 12 que o La teria no sítio de uma *perovskita* ideal, revelando, explicitamente, que existe espaço disponível para admitir eventualmente oxigênios intersticiais.

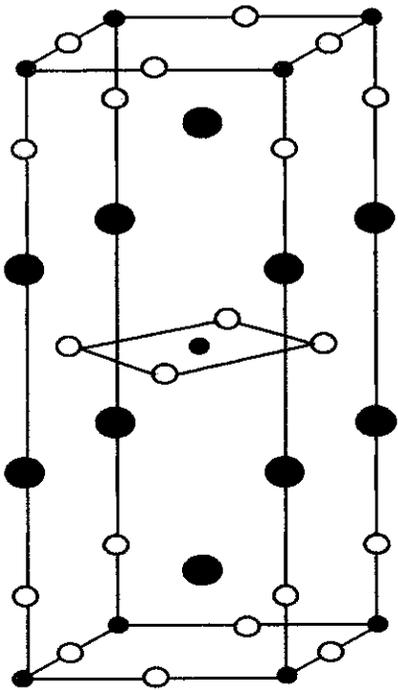
Este sistema contém um número ímpar (41) de elétrons de valência, sendo a valência do cobre 2+ (configuração $3d^9$), correspondendo-lhe um momento magnético de $1\mu_B$ (um magneton de *Bohr*). Aplicando a teoria de banda convencional [16], essas características levariam a um comportamento metálico e a exibir um paramagnetismo de *Pauli*, independente da temperatura. Na prática, se comprova que o sistema La_2CuO_4 se comporta como um isolante, com um ordenamento antiferromagnético de longo alcance 3D, apresentando uma temperatura de *Néel* de ~ 250 K. Acima da temperatura de *Néel*, se observa uma forte correlação antiferromagnética (dinâmica) de curto alcance. A transição curto alcance 2D \rightarrow longo alcance 3D está caracterizada por um pico muito agudo ao diminuir a temperatura (aumento brusco da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ nas proximidades da temperatura de *Néel* (T_N)), que não pode ser descrito por uma dependência tipo *Curie–Weiss*. Este aumento da susceptibilidade está associado à presença de um ferromagnetismo débil e dinâmico (*weak ferromagnetism* (WF)) coexistindo com as correlações AF [17].



(a) T



(b) T*



(c) T'

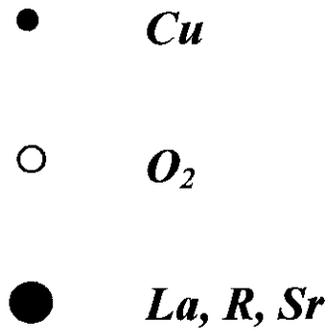


Figura 1.2 Estruturas cristalinas das fases T, T, T' do sistema $(La,R)_{2-x}Sr_xCuO_4$. R pode ser qualquer elemento de terra rara.*

1.3.1 Propriedades do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ao substituir o La^{3+} no La_2CuO_4 por íons alcalino terrosos divalentes, acontecem mudanças importantes nas propriedades elétricas e magnéticas, passando sucessivamente de um dielétrico antiferromagnético a um semicondutor com estado magnético frustado (*spin glass*), continuando por um metal supercondutor e chegando, finalmente, a um metal não supercondutor [18], sendo o diagrama de fase semelhante ao mostrado na figura 1.1.

O fato de que o La^{3+} tenha raio iônico (0.114 nm), diferente do Ca^{2+} (0.108 nm), do Sr^{2+} (0.121 nm) e do Ba (0.144 nm) [19], faz com que se produzam mudanças estruturais importantes ao introduzi-los na rede, mesmo permanecendo na fase T. Ao dopar com Sr, formando $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, pode ser observada uma diminuição da temperatura da transição estrutural ortorrômbica \rightarrow tetragonal (530 K no La_2CuO_4) à medida que vai aumentando o valor de x e, a partir de $x \cong 0.07$, a estrutura torna-se tetragonal. Para $x \cong 0.25$, a temperatura de transição estrutural é praticamente zero [20]. A aparição da estrutura tetragonal está acompanhada de um alinhamento dos octaedros de oxigênio com o eixo c, desaparecendo a inclinação antes mencionada [21]. Dentro da fase tetragonal, o parâmetro a (basal) da rede diminui, suavemente, até chegar a $x = 0.28$, aproximadamente, onde a constante da rede aumenta de forma considerável nos compostos sintetizados a uma atmosfera de 1 bar de oxigênio [20]. Este aumento está associado ao aparecimento de vacâncias de oxigênio devido à alta concentração de dopantes. Para conteúdos baixos de Sr, a neutralidade elétrica é obtida, fundamentalmente, através da mudança na valência formal do Cu ($2+$, no composto pai e maior que $2+$ nos compostos dopados). Na realidade, emerge uma configuração $\langle 3d^9 \underline{L} \rangle$, ou seja, um buraco com certa mobilidade na banda hibridizada $\text{Cu}(3d)\text{--O}(2p)$ em estados que se derivam essencialmente dos orbitais dos ligantes de oxigênio no plano Cu--O_2 [22]. Quando o conteúdo de Sr é maior, o canal das vacâncias do oxigênio como mecanismo compensatório (são necessários menos átomos de oxigênio para obter a neutralidade) tem um peso maior [20,23]. Se aumentarmos a pressão de oxigênio durante o tratamento final, não observaremos indícios de vacâncias até $x \cong 0.4$.

Como foi apresentado anteriormente, no sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, a temperatura da transição ortorrômbica–tetragonal diminui até chegar perto de zero para $x \cong 0.25$. Este valor é justamente aquele para o qual a supercondutividade desaparece nestes compostos (vide figura 1.3). Este fenômeno sugeriu a possibilidade que a ortorrômbicidade observada a baixas temperaturas fosse imprescindível para a formação da fase supercondutora. Para testar esta hipótese, observou-se através de medidas precisas de raios-X, o comportamento da estrutura e

das propriedades supercondutoras. Concluiu-se que ainda dentro da fase tetragonal, sem indícios de ortorrômbicidade ($x=0.21, 0.23$), se manifestam as características supercondutoras ($T_c = 27.5$ K e 20 K, respectivamente), demonstrando assim que as transições ortorrômbricas ou tetragonais não são essenciais para o comportamento supercondutor [20]. Em trabalhos mais recentes, foi demonstrado que o sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sob pressão é tetragonal a baixas temperaturas, e mantém as propriedades supercondutoras [24]; além disso, no composto $\text{La}_{1.15-x}\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ foi comprovado que não existe nenhuma relação entre a supressão da T_c e a transição ortorrômbrica-tetragonal a altas temperaturas [25].

Do ponto de vista elétrico, ao dopar com Sr e introduzir buracos dentro dos planos CuO_2 , acontecem grandes variações nas propriedades de transporte do material. Seguindo a fórmula $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, ao variar a concentração de Sr, podemos dividir o comportamento elétrico em quatro regiões [26]: Com x entre 0 e 0.02, o sistema se comporta como um isolante; entre 0.02 e 0.06, a resistividade apresenta uma dependência metálica com a temperatura, com coeficiente *Hall* praticamente constante como é característico num metal típico. A baixas temperaturas, no entanto, os portadores estão localizados. Entre 0.06 e 0.26, é observado um comportamento supercondutor, seguido de uma dependência linear da resistividade com a temperatura acima de T_c . A variação de T_c com a concentração é mostrada na figura 1.3.

Neste caso, o coeficiente *Hall*, que nos oferece informação sobre a concentração e mobilidade dos portadores, decresce rapidamente, indicando o aumento da concentração de portadores livres, devido à dopagem de buracos móveis [26]. Dentro deste intervalo, se observa também um outro comportamento muito peculiar e importante: o desvio da linearidade da curva de $\rho(T)$ a partir de certo valor de temperatura, ~ 180 K para compostos com $x \leq 0.15$. Este valor de temperatura coincide com a temperatura para a qual o composto com $x = 0.15$ apresenta uma transição estrutural tetragonal \rightarrow ortorrômbrica, indicando que uma transição estrutural pode ter relação com o mecanismo de condução [27]. Nos capítulos 4 e 5, serão analisados outros fatores que também podem ser fonte do desvio da linearidade da $\rho(T)$ no estado normal. **Acima de 0.26**, o composto se comporta como um metal não supercondutor. O coeficiente *Hall* decresce da ordem de 10^{-4} cm^3/C , mudando o sinal de positivo a negativo [26].

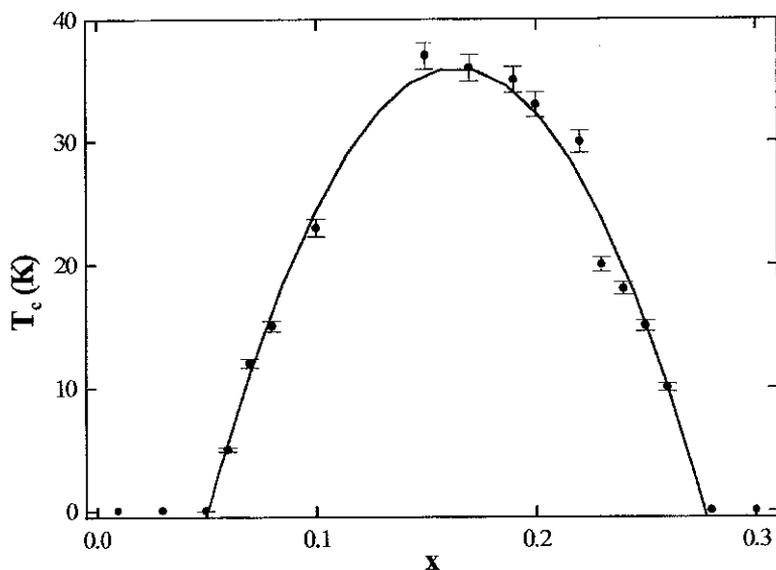


Figura 1.3 Dependência da temperatura crítica com a concentração de Sr para o sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [23, 28].

A título de complemento desta parte, é interessante ressaltar que nos últimos anos tem-se demonstrado que ao suprimir o estado supercondutor com ajuda de um campo magnético pulsado intenso (61 T), $\rho(T)$ apresenta um comportamento anômalo ao divergir para valores pequenos de temperatura. Além disso, na zona de ótima dopagem, existe uma fronteira isolante-metal, bem definida, que varia com a temperatura [29].

Das análises das propriedades elétricas, observou-se que a temperatura crítica depende das variações do conteúdo de estrôncio. Partindo das medidas magnéticas e analisando o efeito *Meissner* de cada uma delas, pode-se comprovar, também, que a partir de 0.06, o material adquire características supercondutoras, começando T_c a aumentar até atingir o valor máximo (38 K) para $x = 0.15$ (dopagem ótima que coincide com os resultados obtido a partir das medidas elétricas); depois de manter-se neste valor de temperatura até, aproximadamente, $x = 0.2$, T_c começa a diminuir suavemente até chegar a zero para $x = 0.26$, ou seja, o comportamento mostrado na figura 1.3.

Um outro parâmetro que varia com a concentração de Sr é a susceptibilidade magnética em função da concentração e da temperatura, $\chi(x,T)$, no estado normal. Como foi mencionado, no sistema La_2CuO_4 a temperatura de *Néel*, $T_N \sim 250$ K, decresce rapidamente ao introduzir Sr na matriz, chegando a $T = 0$ para $x \approx 0.02$.

Do mesmo modo que foi visto com a resistividade, o comportamento de $\chi(x,T)$ pode ser dividido em várias partes, dependendo da concentração de Sr, como mostramos na figura 1.4.

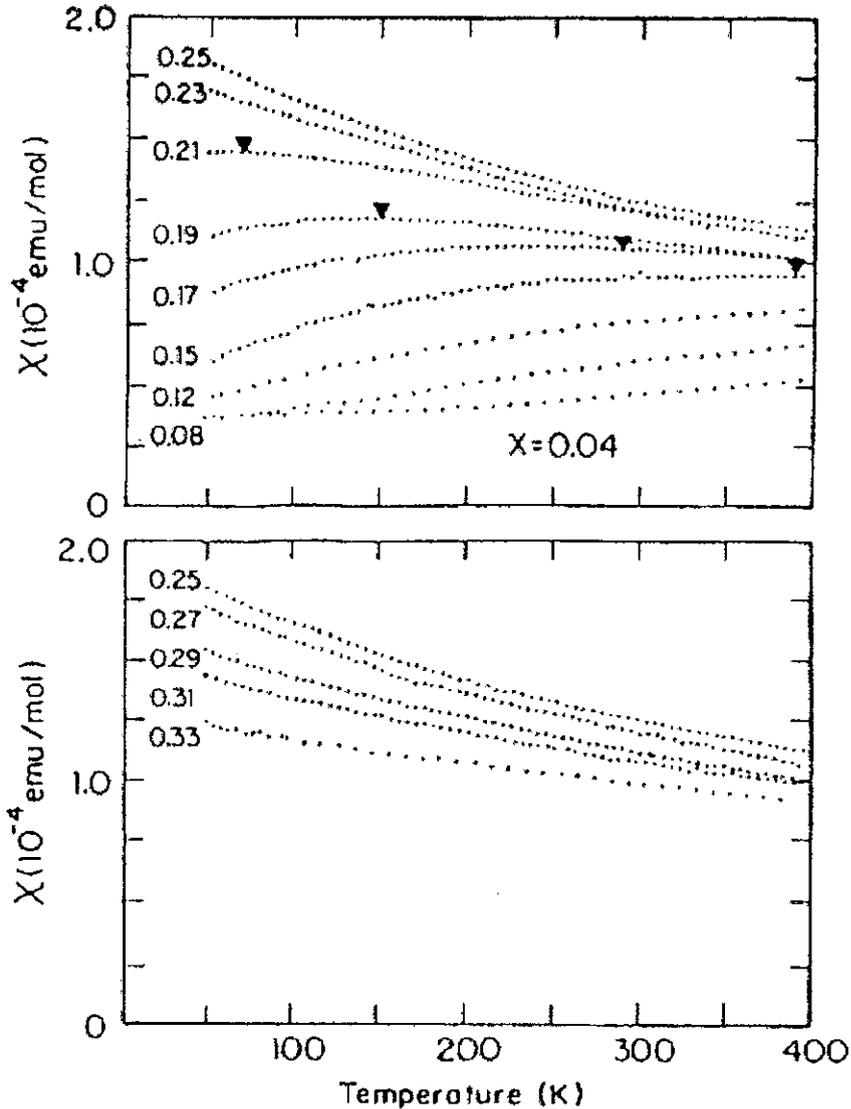


Figura 1.4 Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura, $\chi(T)$, no sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [20]. As setas denotam um máximo em $\chi(T)$.

Para $0 \leq x \leq 0.02$: o sistema apresenta uma ordem AF de longo alcance, cuja T_N diminui quadraticamente com o aumento da concentração de Sr [26]. Para $0.02 \leq x \leq 0.06$, depois de desaparecer a ordem antiferromagnética de longo alcance, a susceptibilidade aumenta ao diminuir a temperatura, podendo este comportamento estar determinado pelas correlações AF 2D entre os spins do Cu [26]. Com x entre 0.06 e 0.25, mesmo dentro do

estado supercondutor, a correlação antiferromagnética é ainda forte. O nível da susceptibilidade de *Pauli* aumenta sistematicamente com a concentração de Sr e, para alguns valores de x (aproximadamente entre 0.15 e 0.21), esta variação está acompanhada de um máximo suave, o qual se desloca à baixas temperaturas gradualmente, até que desaparece a partir de $x \approx 0.23$. O aumento da susceptibilidade com o decréscimo da temperatura dentro da fase supercondutora, e a presença e deslocamento do pico dentro dessa fase, são duas das características mais excitantes do sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

Embora não existam detalhes teóricos suficientes para descrever tais fenômenos, a forma das curvas de $\chi(x,T)$ é similar ao comportamento para uma rede quadrada com antiferromagnetismo de *Heisenberg* 2D, com $S = 1/2$, observado no sistema La_2CuO_4 [30]. O deslocamento do máximo tem sido atribuído às contribuições das correlações AF dinâmicas de curto alcance, que sobrevivem no estado normal e no estado supercondutor [31]. Resultados obtidos nos últimos anos, através de difração de nêutrons, reforçam a idéia da presença das contribuições magnéticas por flutuações de spins dentro do estado supercondutor no $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ e no $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [32]. Acima de **0.25**, a $\chi(T)$ apresenta um comportamento de *Curie* “suave”, enquanto que o nível da susceptibilidade de *Pauli* decresce [26].

Finalmente, salientemos a relação entre a ordem magnética e o estado eletrônico do cobre. Como já foi explicado, o Cu aumenta sua valência formal, acima do valor $2+$, produto da dopagem, embora esta situação seja muito mais complicada, partindo do fato que as ligações não são iônicas. Surge, como mencionamos acima, uma certa concentração de buracos na banda hibridizada $3d(\text{Cu})-2p(\text{O})$ com determinada mobilidade [22]. A concentração e mobilidade dos buracos é vital para a destruição da ordem magnética de longo alcance nos planos CuO_2 [15], a qual se opõe à formação dos pares de *Cooper*. Existe um certo consenso de que os buracos gerados pela dopagem, que entram nos orbitais $O(P)p_\sigma$, os quais estão hibridizados com os orbitais $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$, formam singletes de spin ($S = 0$) com os buracos originais da configuração $3d^9$ do cobre; desta forma, o movimento dos buracos é considerado como uma propagação da configuração eletrônica $\langle 3d^9 \underline{L} \rangle$ dos singletes de spin dentro do plano [33]. Um dos primeiros modelos que reproduz esta idéia foi apresentado por Zhang–Rice [34].

1.4 Referências

- [1] S. Krupishka, *Física das Ferritas* (Ed. Mir, 1978), Cap. 3
- [2] J. H. Miller, Jr. and R. Claycomb, *Proceeding of the Summer School Workshop on Condensed Matter Physics*, Camberra, Australia, February 1997
- [3] Gerald Burns, *High-Temperature Superconductivity, An Introduction* (Academic Press. Inc., London, 1992), Chap. 3
- [4] R. J. Cava, *Science* vol. **247**, 656 (1990)
- [5] Y. J. Uemura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2317 (1989); Y. J. Uemura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2665 (1991)
- [6] Y. J. Uemura, *Proc. 10th Anniv. Workshop on Physics, Material, and Applications*, ed. by B. Batlogg *et al.* (World Scientific, 1996), p. 68
- [7] J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, O. Chmaissem, D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, and B. Dabrowski, *sem publicar*
- [8] Y. Ohta, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **43**, 2968 (1991)
- [9] C. W. Chu in *Encyclopedia of Applied Physics*, vol. **20**, 213 (VCH Publishers, Inc., 1997)
- [10] J. M. Longo and P. M. Raccah, *J. Solid State Chem*, **6**, 526 (1973)
- [11] P. Lehuédé and M. Daire, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* **276**, C1011 (1973); D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. C. Johnston, J. M. Newsam, C. R. Safinya, and H. E. King Jr., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2802 (1987); B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, and M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 120 (1977)
- [12] M. Oda, *Phys. Rev. B* **38**, 252 (1988)
- [13] J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J. E. Schirbe, E. L. Venturini, and G. S. Ginley, *Phys. Rev. B* **38**, 11337 (1988)
- [14] P. Imbert and G. Jehanno, *Hyperfine Interactions* **55**, 1307 (1990); P. Imbert, G. Jehanno and J. A. Hodges, *Hyperfine Interactions* **55**, 1379 (1990)
- [15] G. Xiao, M. Z. Cieplak, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **40**, 4538 (1989)
- [16] B. K. Tanner, *Introduction to the Physics of Electrons in Solids*, (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1995)
- [17] T. Thio, T. R. Thurston, N. W. Preyer, P. J. Picone, M. A. Kastner, H. P. Jenssen, D. R. Gabbe, C. Y. Chen, R. J. Birgeneau, and A. Aharony, *Phys. Rev. B* **38**, 905 (1988); N. F. Oliveira Jr., J. T. Nicholls, Y. Shapira, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, P. J. Picone, D. R. Gabbe and H. P. Jenssen, *Phys. Rev. B* **39**, 2898 (1989)

- [18] T. Fujita, Y. Aoki, Y. Maeno, J. Sakurai, H. Fukuda, and H. Fuji, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L202 (1987); R. J. Birgeneau, M. A. Kanstner, and A. Z. Aharony, *Phys. B-Cond. Matt.* **71**, 57 (1988)
- [19] E. J. W. Whittaker and R. Muntus, *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 945 (1970)
- [20] J. B. Torrence, A. Bezing, A. I. Nazzal, T. C. Huang, S. S. P. Parkin, D. T. Keane, S. J. LaPlaca, P. M. Horn, and G. A. Held, *Phys. Rev. B* **40**, 8872 (1989)
- [21] R. J. Cava, R. B. van Dover, R. Batlogg, and E. A. Reitman, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 408 (1987)
- [22] N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **35**, 8807 (1987)
- [23] M. W. Shafer, T. Penney, and B. L. Olson, *Phys. Rev. B* **36**, 4047 (1987)
- [24] B. Dabrowski, Z. Wang, K. Rogacki, J. D. Jorgensen, R. L. Hitterman, J. L. Wagner, B. A. Hunter, P. G. Radaelli and, D. G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1348 (1996)
- [25] W. Schäfer, M. Breuer, G. Bauer, A. Freimuth, N. Knauf, B. Roden, W. Schlabitz, and B. Büchner, *Phys. Rev. B* **49**, 9248 (1994)
- [26] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **40**, 2254 (1989)
- [27] M. Oda, T. Nakano, Y. Kamada, and M. Ido, *Physica C* **183**, 234 (1991)
- [28] J. B. Torrence, T. Yokura, A. I. Nazzal, A. Bezing, T. C. Huang, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1127 (1988)
- [29] G. S. Boebinger, Yoichi Ando, A. Passner, T. Kimura, M. Okuya, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5417 (1996)
- [30] Y. Odabe, M. Kikuchi, and A. D. S. Nagi, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2971 (1988), G. Gomez-Santos, J. D. Joannopoulos and J. W. Negele, *Phys. Rev. B* **39**, 4435 (1989)
- [31] D. C. Johnston, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 218 (1991)
- [32] B. O. Wells, Y. S. Lee, M. A. Kastner, R. J. Christianson, R. J. Birgeneau, K. Yamada, Endoh, and G. Shirane, *Science* **277**, 1067 (1997)
- [33] H. Matsukawa and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 2845 (1989); T. Tohyama and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jnp.* **59**, 1760 (1990)
- [34] F. C. Zhang and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988)

CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS DOPAGENS NO SISTEMA $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

2.1 Introdução

No capítulo 1 foram analisadas as principais propriedades dos cupratos supercondutores, dando especial atenção aos sistemas La_2CuO_4 e $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Foram também descritas as características próprias do "composto pai" e as mudanças que o Sr introduz ao substituir parcialmente o La, induzindo o estado supercondutor. Para dar continuidade ao nosso estudo, neste capítulo serão apresentadas as características estruturais, magnéticas e de transporte do sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ao dopá-lo com as terras raras (substituição no plano La_2O_2) e com elementos que substituem diretamente o Cu no plano condutor CuO_2 .

2.2 Dopagem no plano La_2O_2

2.2.1 Características estruturais

O Sr tem um papel determinante na formação da fase supercondutora no sistema "214". Uma das características estruturais observadas refere-se à diminuição da temperatura da transição tetragonal \rightarrow ortorrômbica à medida que a concentração do dopante aumenta. No entanto, quando se dopa com Sr, o sistema não apresenta mudanças na distribuição dos átomos dentro da cela unitária. Tal distribuição só é mudada ao substituir o La por alguns dos elementos de terra rara (TR). Dependendo da concentração da TR, o material pode passar por três tipos de fase diferentes, exibindo nelas os três tipos de coordenação oxigênio-cobre. Como apresentamos no capítulo 1, o sistema evolui da fase T, à fase T*, e desta à fase T' (figura 1.2).

Na figura 1.2b e 1.2c são mostradas, respectivamente, as celas unitárias da fases T* e T', as quais apresentam simetria tetragonal. Na fase T* se perde um dos oxigênios apicais (O_3), transformando-se o octaedro original da fase T, numa pirâmide de base quadrada orientada como se mostra na figura 1.2b. Esta é uma mudança estequiométrica, ou seja, não se trata de uma vacância aleatória; estas pirâmides são sítios cristalográficos periódicos e não espécies desordenadas de probabilidade variável. Deve-se ressaltar que a eliminação do

oxigênio apical não significa uma perda, e sim uma redistribuição dos átomos desse elemento dentro da cela unitária. Portanto, a fórmula química $(TR)_2CuO_4$ por cela unitária, permanece invariável.

Na fase T' se elimina o oxigênio apical restante (também por um mecanismo de redistribuição); desta maneira, as pirâmides da fase T* modificam-se para coordenadas quadradas planares e todos os sítios da TR têm número de coordenação 8 por cela unitária.

Estas três fases podem ser facilmente distinguidas por difração de raios-X, pelo fato que a razão c/a dos parâmetros axial e basal é significativamente diferente para cada uma das fases [1].

É conhecido que o sistema $(La,Sr)_2CuO_4$ cristaliza na fase T, enquanto que os compostos com fórmula geral $(TR)_2CuO_4$ com $TR = Pr$ até Gd (substituindo totalmente o La), cristalizam na fase T'. Fenomenologicamente, a fase T' se estabiliza quando o raio iônico da terra rara substituinte é muito menor do que o raio iônico do La; já a fase T* apresenta dois sítios não equivalentes. Conseqüentemente, no $(La,TR,Sr)_2CuO_4$ a fase T* é relevante quando se dopa o sistema com terras raras pesadas, com o raio iônico do La e da terra rara substituinte diferindo significativamente [2].

Dada a dependência das diferentes fases com os elementos de terra rara e como nosso estudo se baseia nas propriedades dentro da fase T, é preciso conhecer o limite de solubilidade (y_L) desta fase para as distintas TR. Tem sido observado que y_L diminui ao aumentar o número atômico da terra rara. A dependência do limite de solubilidade com a concentração da TR e Sr pode ser interpretada em termos do *mismatch* dos planos La_2O_2 e CuO_2 ; sendo este *mismatch* das ligações um fenômeno inerente da fase T. Nos cupratos, o tamanho e a valência formal dos dopantes têm uma relação direta com o equilíbrio de relaxação ou com a intensificação das tensões do composto não dopado [2]. Este limite depende também do conteúdo de buracos no sistema, aumentando com a concentração dos mesmos. Considerando a influência destes fatores pode-se verificar que:

- Com o decréscimo do raio iônico da TR, a pressão na ligação Cu-O aumenta. Portanto, a formação das fases T' e T*, nas quais esta pressão não está presente ou é fortemente liberada, torna-se favorável e o limite de solubilidade diminui [2].

- A dopagem de buracos, com o aumento do conteúdo de Sr e oxigênio, aumenta a valência do Cu. Desta forma, o comprimento e a pressão das ligações Cu-O diminuem. Como resultado, o limite de solubilidade cresce com o aumento do conteúdo de buracos [2].

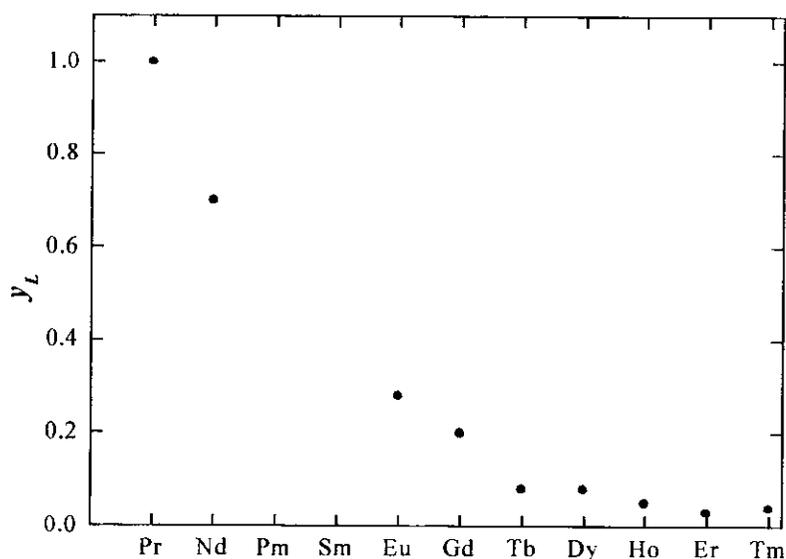


Figura 2.1 Limite de solubilidade, y_L , na fase T para vários elementos de terra rara no $La_{1.85-y}(TR)_ySr_{0.15}CuO_4$ [2].

Na figura 2.1 acima apresentamos o limite de solubilidade das diferentes terras raras para uma concentração fixa de estrôncio (0.15), sendo o Pr e o Nd os que apresentam maior solubilidade dentro da fase T. Por outro lado, como se observa na figura 2.1, não é registrado o limite de solubilidade do Ce. Neste sentido, é necessário ressaltar que ao substituir totalmente o La por Ce, o composto Ce_2CuO_4 torna-se um supercondutor tipo n com $T_c \sim 10 - 25$ K, onde os portadores são elétrons (Ce tem valência 4+) [3].

Nos sistemas dopados com terras raras além da redistribuição do oxigênio apical, existem outros detalhes das propriedades estruturais que dependem significativamente do tipo e concentração do dopante; as transformações induzidas são principalmente atribuídas às diferenças entre os raios iônicos. Dependendo da terra rara em particular, são observadas as seguintes tendências:

- Os parâmetros de rede que controlam as dimensões da cela unitária basalmente, **a** e **b** e a distância apical na direção **c**, diminuem com a concentração da TR. Por este motivo, o volume da cela unitária decresce com a concentração de TR [2,4,5]. Também se observa uma diminuição do volume para uma concentração fixa, à medida que aumenta o número atômico da TR [4,6].
- A dopagem com TR estabiliza a estrutura ortorrômbica [2,5,7]; no sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, a transição ortorrômbica \rightarrow tetragonal, em $T_t = 300$ K, acontece para $x = 0.1$; ao dopar-se com

60 % de Nd, por exemplo, a transição neste valor de temperatura ocorre para $x \approx 0.22$. A inclinação da transição (dT/dx) também não apresenta variações com o elemento de terras raras. O mesmo acontece com o parâmetro da rede tetragonal $(a+b)/2$ [2].

- O ângulo de *buckling* varia com a concentração do dopante, observando-se um aumento das “ondulações” no plano CuO_2 [5,8].
- Ao dopar-se o sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ com qualquer outro elemento de terra rara, exceto com Pr, acontece uma transição ortorrômbica \rightarrow tetragonal a baixas temperaturas (LTO \rightarrow LTT) [2,6,9,10].

2.2.2 Comportamento elétrico e magnético

É de se esperar que as variações no comportamento estrutural deixem “sinais” importantes nas propriedades elétricas e magnéticas no sistema LSCO dopado com as TR. Partindo do fato de que as propriedades supercondutoras dependem do conteúdo de oxigênio e da concentração de portadores livres, resulta ser interessante observar o comportamento de ambos com a substituição de TR, através das técnicas de “termopower” e efeito *Hall*. Em ambos os casos, dentro da fase T, não foram observadas variações significativas destes parâmetros num amplo intervalo de concentrações, permanecendo praticamente constantes [2,4,9]. Em outras palavras, qualquer mudança nas propriedades supercondutoras com a dopagem de TR dentro de uma mesma fase deve ter uma origem diferente. Na figura 2.2 mostramos o caso do $\text{La}_{1.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CuO}_4$ dopado com Pr, Nd e Eu. O valor de x dentro do parêntese, indica a concentração para a qual o composto em questão apresenta uma transformação da fase T à fase T* ou T’.

Do ponto de vista das propriedades magnéticas e elétricas, os compostos que cristalizam nas fases T* e T’ são semicondutores ou isolantes com estados de spin frustrados (*spin glass*) ou antiferromagnéticos de longo alcance [1]. Uma característica relevante dos óxidos com estrutura T’ (como, por exemplo, o $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$) é que a temperatura de *Néel* do composto determinada pelos planos de CuO_2 , é independente da concentração de Sr^{2+} , o que evidencia que as interações de super-troca Cu–Cu não são afetadas pelos buracos gerados pelo dopante. Isto representa uma grande diferença com relação à fase T, na qual a temperatura de *Néel* diminui rapidamente a zero quando se dopa com Sr, demonstrando que o oxigênio apical (o qual está ausente na fase T’) tem um papel importante na introdução de buracos móveis nos planos CuO_2 [1].

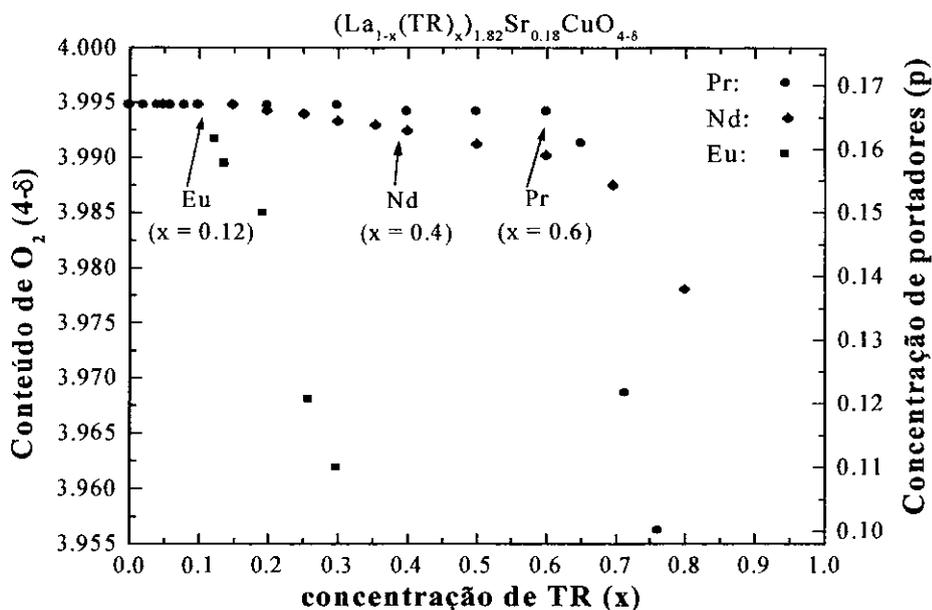


Figura 2.2 Dependência do conteúdo de oxigênio ($4-\delta$) e da concentração de portadores (p) com a concentração de TR. O valor de x entre parênteses indica o valor máximo para o qual o sistema em questão permanece dentro da fase T [4].

As propriedades elétricas do LSCO na fase T estão fortemente ligadas à dopagem com terras raras. Na curva da resistividade em função da temperatura observa-se a transição supercondutora para todos os casos até atingir o limite de solubilidade, mas a temperatura crítica diminui com o aumento da concentração do dopante. Essa redução é mais significativa quanto menor for o raio iônico das distintas terras raras, como se mostra na figura 2.3 em função do volume da cela unitária. A tendência da supressão da supercondutividade pode, em princípio, estar associada a vários fatores. Um deles poderia ser o aparecimento de uma interação *direta* de troca entre o momento magnético *localizado* do íon de terra rara e a sub-rede do cobre no plano de condução adjacente (o La^{3+} não tem momento magnético). No entanto, existem várias evidências contra esta possibilidade. Os cálculos, usando a teoria de bandas [11], indicam que os sítios do La no LSCO estão eletronicamente isolados dos planos CuO_2 . Neste sentido, vale a pena salientar o resultado de que as medidas de espectroscopia *Mössbauer* no sistema LSCO dopado com ^{151}Eu não revelam nenhuma contribuição de qualquer transferência de densidade de elétrons de condução para a posição do Eu [12]. Além do mais, o Eu^{3+} (que não tem momento magnético) suprime T_c neste sistema tão fortemente como seu vizinho magnético o Gd^{3+} [13].

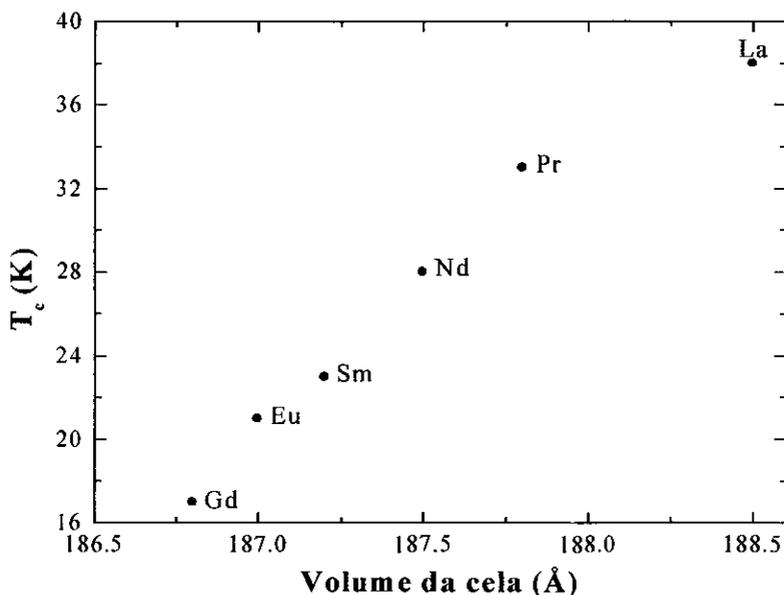


Figura 2.3 Variação de T_c com o volume da cela tetragonal no composto $La_{1.6}Sr_{0.2}(TR)_{0.2}CuO_4$ [6].

Um outro fator a ser considerado com relação à redução da T_c com a dopagem é de natureza *geométrica*, associada à diferença de tamanho entre os íons de terra rara. Como vimos no item 2.2.1, a diferença dos raios iônicos das distintas TR em relação ao La provoca mudanças estruturais além da transição $T \rightarrow T^* \rightarrow T'$; esta diferença produz variações locais na rede, gerando defeitos e distorções, os quais podem induzir dispersões elétricas e magnéticas dentro do plano CuO_2 adjacente, que atuariam como mecanismos de quebra de pares [1,4,5,6]. No capítulo 4 consideramos esta possibilidade em detalhes.

Além dos efeitos sobre a T_c , a dopagem com TR também produz variações no processo de condução no estado normal. As curvas da resistividade em função da temperatura apresentam dois comportamentos bem definidos. Para altas temperaturas, geralmente maiores que 100–150 K, observa-se um comportamento metálico. Com o decréscimo da temperatura, ocorre um desvio da linearidade cuja intensidade aumenta com a concentração de dopante, gerando em certas ocasiões, um mínimo seguido de um rápido incremento da resistividade justamente acima da transição supercondutora. Este comportamento é mais notável quanto maior é o número atômico da TR. O desvio da linearidade é semelhante ao que ocorre no composto LSCO, como vimos no capítulo anterior, mas acontece para temperaturas mais baixas do que a temperatura da transição tetragonal \rightarrow ortorrômbica. Vários são os mecanismos que podem estar associados com essa anomalia. Estes são:

a) Ativação térmica,

- $\rho(T) \sim \exp(T^{-\beta})$, com $\beta = 1$ (existência de um gap de energia entre a banda de valência e a de condução, passando os elétrons de uma para a outra quando são ativados termicamente; comportamento típico dos semicondutores), $\beta = 1/2$ ("*variable range hopping*" não correlacionado), $\beta = 1/3$ ("*variable range hopping*" 2D correlacionado) e $\beta = 1/4$. ("*variable range hopping*" 3D correlacionado) [14]. O "*variable range hopping*" está associado à formação de estados localizados de elétrons na borda da banda condução, "saltando" para essa banda com ajuda de mecanismos térmicos.

b) $\rho(T) \sim \ln T$:

- Modelo do líquido de *Fermi* (*Fermi Liquid Model*) [15].
- Localização fraca (*weak localization* ou *backscattering*) [16].
- Interação elétron-elétron (*electron-electron interaction*) [17].
- Espalhamento tipo *Kondo* (*spin-flip scattering*) [18]

O resultado do ajuste das curvas experimentais mostra que a resistividade apresenta uma contribuição logarítmica [1,5], que pode estar associada a qualquer dos mecanismos expostos anteriormente. Embora discutamos com mais detalhes cada um dos mecanismos no capítulo 4, ao dopar o LSCO com Pr, é importante acrescentar que existe uma correlação entre a intensidade do desvio logarítmico e a supressão de T_c , e ambos os comportamentos estão relacionados com a desordem induzida pelos defeitos e deslocamento da rede no plano CuO_2 , quando dopamos com algum dos elementos de terra rara.

Como foi mencionado, depois do mínimo (acima de ~ 100 K), a resistividade se comporta como a de um metal, e pode ser ajustada com uma dependência do tipo $\rho(T) = \rho_0 + \rho(x) + \alpha \cdot T$, onde ρ_0 é a resistividade residual relativa aos defeitos no composto pai "214", $\rho(x)$ é a resistividade residual relativa às impurezas induzidas pela TR, e o termo αT é a parte da resistividade que depende da temperatura com a respectiva inclinação constante. Nesta região, a resistividade não apresenta qualquer tipo de saturação à medida que aumenta a temperatura [1,4,6].

As propriedades magnéticas dos compostos dopados com TR exibem uma correspondência com as características observadas nas propriedades de transporte. A dependência da magnetização com a temperatura apresenta a parte diamagnética perfeita ou supercondutora que varia com a terra rara. A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura apresenta uma região diamagnética supercondutora, e à medida que diminui o raio iônico, diminui a T_c . Acima da transição supercondutora, para a faixa de temperaturas

onde a resistividade apresenta uma dependência linear, pode ser observado um comportamento paramagnético do tipo *Curie-Weiss*. Portanto, $\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{(T - \Theta)}$, onde χ_0 é a parte independente da temperatura da susceptibilidade, C é uma constante e Θ é a temperatura *Curie-Weiss*. Porém, no intervalo de temperatura onde a contribuição logarítmica é significativa, é observado um desvio no comportamento linear no inverso de $\chi(T)$ [5,6], sugerindo uma possível relação entre as anomalias. Isto será analisado detalhadamente no capítulo 4 com o objetivo de encontrar uma origem física comum para esta correspondência.

Seguindo nessa linha das correlações entre os estados de carga e o spin, recentemente foram observadas, através de estudos de espalhamento de nêutrons [19], propriedades interessantes no sistema LSCO dopado com Nd, nos quais os detalhes estruturais são mais importantes. Por exemplo, o composto $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ com $x \sim 1/8$, sofre uma sucessão de transições estruturais e eletrônicas quando é resfriado. Para temperaturas de ~ 70 K, o sistema apresenta uma transição ortorrômbica \rightarrow tetragonal de baixa temperatura (LTO \rightarrow LTT), seguido de um ordenamento espacial dos buracos em forma de paredes móveis, "*charges stripes*", que ficam entre as regiões nas quais os spins do cobre estão ordenados antiferromagneticamente, observando-se um rápido aumento da resistividade. Para temperaturas menores de 3 K, este sistema flutuante torna-se estático. No entanto, Trancada *et al.* [20], observaram o estado supercondutor em monocristais deste mesmo sistema, e verificam a coexistência e competição entre a ordem de "*charges stripes*" e a supercondutividade à medida que varia a concentração de Sr. Além disso, também através de medidas de espalhamento inelástico de nêutrons [21] para baixas energias, foram encontradas evidências de flutuações de "*stripes*" no $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ otimamente dopado. Estas observações sugerem que as correlações dinâmicas de "*stripe*" podem ter um papel importante na física do estado condutor destes materiais.

Outros estudos também estabelecem uma correspondência entre as características estruturais e as propriedades elétricas e magnéticas. Büchner *et al.* [22], reportaram que o comportamento no $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ com $x \sim 1/8$ está associado à existência de um ângulo crítico de inclinação, "*tilt*", do octaedro CuO_6 para o qual desaparece a supercondutividade na fase tetragonal de baixas temperaturas (LTT). Os resultados indicam que existe uma forte influência do ângulo de "*tilt*" sobre as propriedades eletrônicas, sugerindo que a ordem antiferromagnética localizada é estabilizada se o ângulo de "*tilt*", o parâmetro da ortorrômbicidade, $\Delta(a-b)$, e a transição a altas temperaturas ortorrômbica \rightarrow tetragonal, excedem um valor crítico.

Embora esses e outros estudos proponham diferentes mecanismos para explicar as características dos efeitos da dopagem com as terras raras no sistema LSCO, não existe até hoje um resultado experimental que constitua uma evidência definitiva em favor do tipo de mecanismo que efetivamente atua. Isto é devido à ausência de uma comparação detalhada e sistemática entre as propriedades de transporte e magnéticas para um sistema de compostos convenientemente escolhido.

2.3 Dopagem no plano CuO_2

Os efeitos da dopagem nos planos de condução têm que ser analisados partindo de um ponto de vista diferente daquele usado para discutir a substituição do La. Neste caso, como os íons que substituem o cobre têm raios iônicos semelhantes entre eles, e as concentrações para as quais desaparece a supercondutividade são consideravelmente menores que os limites de solubilidade das TR no LSCO, as variações estruturais não têm a mesma magnitude (por exemplo, não se induzem transformações do tipo $T \rightarrow T^* \rightarrow T'$, e as mudanças dos parâmetros de rede ocorrem num intervalo estreito) e, portanto, não têm um papel tão decisivo na análise das propriedades intrínsecas do material. No entanto, as propriedades eletrônicas e magnéticas sofrem grandes modificações pelo fato de introduzir, diretamente, impurezas magnéticas e não magnéticas nos planos onde se estabelece a supercondutividade. Estes elementos dopantes também têm uma notável influência nas propriedades do estado normal e supercondutor. Neste sentido, veremos aqui as principais características das propriedades magnéticas e de transporte, induzidas ao substituir parcialmente o Cu no sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_4$ onde $M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Co}, \text{Fe}$ e Al , fazendo também uma breve menção à dopagem com Li, que será analisada em detalhes no capítulo 5.

Os espectros de raios-X e difração de nêutrons revelam que os sistemas dopados com Zn, Ga e Ni conservam a estrutura do tipo *perovskita* tetragonal do composto pai. Os parâmetros de rede a e c , variam linearmente com a concentração do dopante em questão. Em todos os casos estudados, o parâmetro a aumenta e o parâmetro c diminui [23]. Este comportamento pode ser explicado pela redução das distorções *Jahn-Teller* locais. Devido à configuração eletrônica do Cu^{2+} ($3d^9$) e à sua coordenação octaédrica com relação aos átomos de oxigênio, o efeito *Jahn-Teller* está presente no $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ com notável intensidade. Como já vimos, a distância basal entre o Cu-O no plano CuO_2 é consideravelmente menor que a distância na direção no eixo c (1.894 e 2.428 Å, respectivamente [24]). Como os íons de Ga^{3+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} com configuração $3d^{10}$, não exibem o efeito *Jahn-Teller*, a diferença média entre as dimensões do octaedro se reduzem, sendo esta a causa do aumento do parâmetro a e o

decréscimo do parâmetro c . Em geral, este comportamento estrutural é similar para os outros elementos dopantes.

As impurezas dopantes podem ser divididas em dois grupos, dependendo de suas características magnéticas:

- Dopantes não magnéticos (Zn^{2+} , Ga^{3+} e Al^{3+}). Estes elementos têm uma estrutura eletrônica inerte ($3d^{10}$ e $2p^6$).
- Dopantes magnéticos (Ni^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+}). Estes elementos possuem momento magnético próprio, pois o orbital $3d$ está parcialmente cheio ($3d^5$, $3d^6$ e $3d^8$).

Os dopantes modificam fortemente as propriedades eletrônicas e magnéticas do sistema, sendo as trivalentes as que têm efeitos maiores pelo fato de reduzir o número de buracos livres. Na tabela 2.1, são apresentados os principais efeitos dos diferentes dopantes nas propriedades do sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}M_xO_4$.

Tabela 2.1 Efeito de vários dopantes no plano CuO_2 sobre algumas propriedades do LSCO; p_{eff} é o momento magnético efetivo associado ao dopante [25]; x_c é a concentração crítica para a qual T_c vai a zero [26] e x_{MI} é a concentração para a qual o sistema passa a ser um isolante [26].

Dopante	p_{eff} (μ_B)	x_c (% at.)	x_{MI} (% at.)
$Fe^{3+}(3d^5)$	4.9	1.8	3.6
$Co^{3+}(3d^6)$	1.2	2.69	3.4
$Ni^{2+}(3d^8)$	0.7	4.4	4.85
$Zn^{2+}(3d^{10})$	1.1	2.85	10.4
$Ga^{3+}(3d^8)$	1.1	2.5	3.45

Dependendo da concentração do dopante, o comportamento da resistividade vai desde uma dependência linear com a temperatura no estado normal, seguida de uma transição supercondutora que diminui com relação ao composto pai (intervalo de baixas concentrações), passando por um estado metálico não supercondutor, até chegar a um estado isolante. Na tabela 2.1, x_c representa o limite mínimo de concentração para destruir o estado supercondutor, e x_{MI} a fronteira entre os estados metálico e isolante, obtida da resistividade ρ_M , que corresponde ao valor mínimo da condutividade, a partir do qual aparece o estado isolante. Este valor depende de um valor crítico a_c da constante da rede que separa o estado

de um átomo de hidrogênio. A transição metal–isolante sob estas condições é conhecida como transição de *Mott* [27].

O estado supercondutor é fortemente suprimido com a dopagem dos distintos elementos, e vários podem ser os fatores que afetam esta supressão. Por um lado, poderíamos encontrar uma origem física entre a destruição da supercondutividade e a transição metal → isolante (MI) na região normal, mas o fato de que x_{MI} não apresenta uma correlação definida com o comportamento de x_c (ver tabela), conclui-se que a transição MI e a supressão da supercondutividade são devidas a diferentes fatores. Um outro aspecto poderia estar associado à variação na concentração dos portadores de cargas livres, e de fato, os dopantes trivalentes Fe, Co e Ga apresentam efeitos semelhantes na destruição do estado supercondutor com relação ao cobre, com a conseqüente redução de buracos. No entanto, a supressão da supercondutividade é comum para todas as dopagens.

Finalmente, um outro parâmetro chama a atenção pelo seu comportamento: apesar de dividir os elementos dopantes no plano em magnéticos e não magnéticos, na tabela 2.1 pode ser observado um momento magnético efetivo (p_{eff}) associado a **todos** os dopantes. Este momento magnético está fortemente relacionado a x_c , e sua presença deve-se tanto ao momento magnético próprio que possui o elemento com o orbital d incompleto, como ao surgimento de uma ordem de spin local frustada. Esta ordem local está associada, tanto a interação com o momento magnético intrínseco do dopante (se for o caso), quanto à redução da mobilidade dos buracos, devida à desordem provocada pelo dopante no plano condutor. No caso particular dos dopantes não magnéticos com a configuração eletrônica fechada $3d^{10}$, de alta estabilidade (Zn^{2+} e Ga^{3+}), os buracos móveis não podem movimentar-se nas suas vizinhanças, fato que favorece uma ordem de curto alcance. O Fe exibe o maior momento magnético, próximo ao valor de $5\mu_B$ do íon de Fe^{3+} livre em estado de alto spin, e apresenta o menor valor de x_c ; já o Ni, embora seja um íon magnético, exibe o menor momento, $\sim 0.8\mu_B$ e apresenta o maior valor de x para o qual o material deixa de ser supercondutor $x_c = 4.4\%$ at. A correlação entre x_c e p_{eff} sugere, que os momentos magnéticos locais no plano CuO_2 são a principal causa da destruição da supercondutividade através de um mecanismo de quebra de pares de origem magnética [26]. Na figura 2.4, mostramos as variações de T_c com a concentração de alguns dopantes.

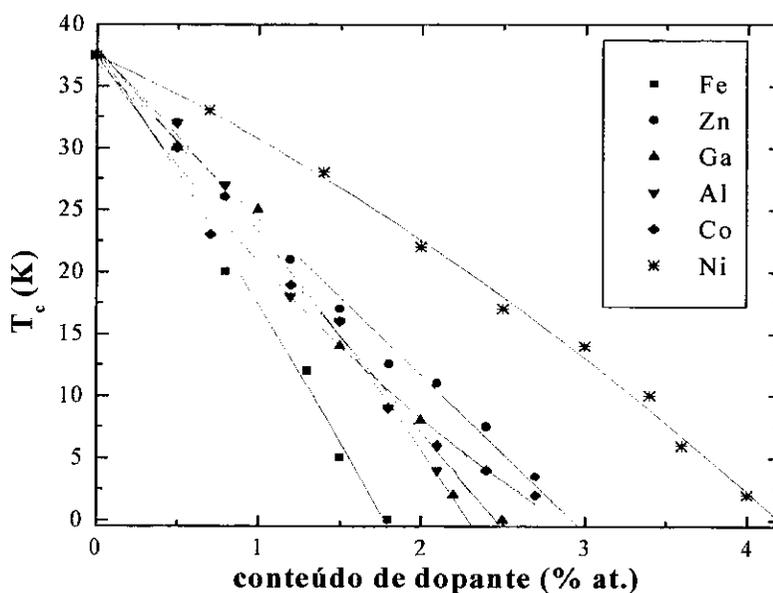


Figura 2.4 Variação de T_c com o conteúdo de dopante no sistema $La_{1,85}Sr_{0,15}Cu_{1-x}A_xO_4$ ($A = Fe, Zn, Ga, Al, Co$ e Ni) [28].

Resta discutir, como é usual nos estudos dos efeitos das substituições, como uma possível variação no conteúdo de oxigênio, induzida pela dopagem, pode afetar a supercondutividade. Neste sentido, vários estudos indicam que a dopagem dentro do plano mantém invariável a concentração de oxigênio. De fato, a obtenção do composto La_2NiO_4 [29] e a dopagem até 45 % de Zn^{2+} no lugar do Cu^{2+} [30] no “214”, se conseguem sem que apareçam variações no conteúdo de oxigênio.

Ainda dentro do intervalo de baixas concentrações, onde os compostos dopados exibem uma transição supercondutora, na região normal que apresenta um comportamento metálico, para valores “altos” de temperaturas (geralmente para $T > 100-150$ K), em alguns casos, observa-se um mínimo na dependência da resistividade com a temperatura, semelhante ao observado para as dopagens fora do plano condutor [26]. Este comportamento se acrescenta à medida que x se aproxima a x_c .

Para concentrações onde os compostos não são supercondutores, mas mantém um comportamento metálico, a curva da condutividade, $\sigma(T)$, a baixas temperaturas, pode ser ajustada utilizando uma expressão do tipo $\sigma(T) = \sigma_0 + m \cdot T^{1/2}$, a qual explica os efeitos da desordem sobre a condutividade nos metais, de acordo com a teoria da interação elétron-elétron [16].

Se continuamos aumentando a concentração dos dopantes, chegamos ao estado isolante. Neste estado, a dependência da resistividade com a temperatura é descrita por expressões do tipo $\rho(T) = \rho_0 \exp(T^{-\beta})$. Esta forma de dependência está associada a fenômenos de ativação térmica em sistemas com diferentes graus de desordem. Como vimos no item anterior, dependendo do expoente da temperatura, podemos ter um comportamento semicondutor ($\beta = 1$), "saltos" dos portadores na faixa de estados localizados associados à desordem com alcance variável ("*variable-range hopping*") não correlacionado ($\beta = 1/2$) ou "*variable-range hopping*" correlacionado 2D ($\beta = 1/3$) e 3D ($\beta = 1/4$). Nos compostos estudados [26], as curvas foram ajustadas com sucesso para $\beta = 1/2$ e $1/4$, indicando a presença de mecanismos de "*variable-range hopping*".

Tendo em conta que as interações de spin são importantes para o processo de condução, é lógico esperar que os resultados das medidas evidenciem uma correlação entre a natureza elétrica e magnética nestes sistemas. De fato, as curvas da magnetização contra a temperatura apresentam uma clara correspondência com as curvas de resistividade. Nos compostos dopados que apresentam a transição supercondutora, à medida que aumenta a concentração do dopante no plano CuO_2 , T_c diminui como é mostrado na figura 2.4, e a variação de x_c é idêntica à apresentada na tabela 2.1. No estado normal, através de medidas da susceptibilidade magnética, $\chi(T)$, observa-se que para todos os dopantes, magnéticos ou não, um comportamento *Curie-Weiss*, $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta)$, onde χ_0 representa a parte da susceptibilidade independente da temperatura, a qual não muda apreciavelmente com a concentração do dopante, C é uma constante e Θ a temperatura *Curie-Weiss*; indicando a existência de um momento magnético efetivo localizado [28]. É importante salientar que não há qualquer evidência de estabelecimento de uma ordem magnética de longo alcance. A formação do momento magnético devido ao dopante está diretamente relacionado com a resposta do plano CuO_2 às perturbações locais e à interação com o estado eletrônico do dopante nesse plano. Os dopantes não magnéticos (Zn^{2+} , Ga^{3+} e Al^{3+}), com os estados d^{10} e p^6 completos, induziram um momento de $\sim 1.2\mu_B$. Como foi mencionado anteriormente, a alta estabilidade das configurações eletrônicas fechadas impedem o salto dos buracos móveis nos vizinhos de oxigênio mais próximos ao dopante, gerando uma ordem local de curto alcance. Esta é uma propriedade fundamental do plano CuO_2 nestes sistemas, porque revela uma resposta comum; geralmente, as impurezas não magnéticas não induzem momento nos metais convencionais. A partir destas considerações, e levando-se em conta o valor do momento induzido, alguns autores propõem que este momento magnético corresponde simplesmente à

localização do momento do Cu^{2+} nas vizinhanças do dopante não magnético. No composto, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, o momento do cobre está "encoberto" na medida da susceptibilidade pela compensação devido às correlações antiferromagnéticas dinâmicas [28]. Segundo eles, o dopante não magnético quebra esta compensação e gera um spin $S = 1/2$, gerando assim um momento efetivo $p = g[S \cdot (S + 1)]^{1/2}$ ($= 1.9\mu_B$). A diferença com relação ao valor experimental está dada pela hibridização dos estados $d_{x^2-y^2}$ do cobre e p_σ do oxigênio [28].

Para os dopantes magnéticos, com o orbital d não completos pode-se oferecer uma interpretação consistente dos resultados considerando os efeitos do campo cristalino, o qual tem simetria tetragonal no LSCO. Dentro de um esquema iônico, o campo cristalino remove a degenerescência em energia dos elétrons nos sub-orbitais $3d$, e introduz uma separação de valor Δ entre o tripleto $t_{2g} = xy, yz$ e xz e o dublete $e_{2g} = z^2$ e x^2-y^2 . Neste último, as densidades de probabilidades eletrônicas estão orientadas diretamente até os vizinhos mais próximos do oxigênio, que têm simetria octaédrica, pelo qual têm uma energia maior em comparação com o tripleto. Dependendo do valor de Δ , em relação as interações entre os elétrons no átomo (as quais induzem ao preenchimento dos sub-níveis, segundo a regra de *Hund*), o íon $3d$ pode exibir um estado de spin baixo (*low spin*) ou de spin alto (*high spin*). Para o caso do Fe, com valência $3+$ no sistema "214", determinada por espectroscopia *Mössbauer* [31], a configuração pode exibir um estado de spin alto $S = 5/2$ ou um de spin baixo $S = 1/2$. No sistema "214" dopado com Fe, o momento magnético, como mostra a tabela 2.1, foi de $4.9\mu_B$, indicando que o Fe está num estado de alto spin [28]. Por outro lado, o Co, que tem uma valência $3+$ (configuração $3d^6$) ao entrar no sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, apresenta um $p_{\text{eff}} = 1.2\mu_B$ (ou seja, semelhante ao caso dos dopantes não magnéticos); por este motivo o spin dos íons do Co tem que ser $S = 0$ (não magnético). Para satisfazer esta condição, a única possibilidade de estado para o Co^{3+} é de spin baixo. Desta forma, o comportamento da concentração crítica para eliminar a supercondutividade é similar ao observado para o Zn^{2+} , Ga^{3+} e Al^{3+} , com $x_c \sim 2.5\%$ [28].

Finalmente, e como observamos na tabela, apesar do Ni ser um íon magnético, exibe o menor momento magnético efetivo. A valência mais estável dele na família "214" é $2+$ (configuração $3d^8$). No estado de spin alto $S = 1$, apresenta um elétron em cada um dos sub-níveis superiores em energia para um campo cristalino com simetria tetragonal d , d_z e $d_{x^2-y^2}$, respectivamente. O estado de spin baixo, $S = 0$, tem o sub-nível d_z^2 completo. A primeira vista, pareceria que o estado de spin baixo seria a resposta apropriada ao pequeno valor do momento efetivo. Porém, se o Ni^{2+} tivesse o estado $S = 0$, seria de esperar um

momento de $1.2\mu_B$, uma regularidade comprovada, como se viu para o Zn, Ga e Al e, inclusive para o Co^{3+} . No entanto, o estado de spin alto oferece uma explicação alternativa. Para gerar um momento de $0.6\mu_B$, o spin do Ni^{2+} não deve ser maior que $0.32\mu_B$ (depois da correção com o momento do Cu^{2+}). Uma opção razoável para explicar este valor tão baixo é considerar que os sub-níveis próximos espacialmente até os ligantes de oxigênio apresentem uma forte hibridização com os estados $2p_\sigma$. Um sub-nível completo (como o d_z^2 no estado de baixo spin) teria uma menor intensidade de hibridização que os sub-níveis incompletos $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 , como é o caso do estado de alto spin [28].

Em resumo, as dopagens de elementos di- e trivalentes magnéticos e não magnéticos dentro do plano CuO_2 revelam o importante papel das interações de spin no processo de condução e na supressão do estado supercondutor. Um ponto importante é o fato de que, embora apareçam momentos magnéticos induzidos localmente, as flutuações de spin são mantidas, não observando-se qualquer evidência de ordem de longo alcance. A coexistência das correlações magnéticas com a supercondutividade e o papel da concentração e mobilidade dos portadores no equilíbrio entre os dois fenômenos é fundamental para obter uma melhor compreensão do estado eletrônico dos cupratos. Neste sentido, seria desejável dispor de um elemento dopante que induzisse buracos diretamente no plano, com o objetivo de realizar um estudo sistemático. No capítulo 5, abordaremos novamente o tema, ao analisar em detalhes os efeitos sobre as propriedades elétricas e magnéticas da dopagem com Li monovalente no sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$.

2.4 Referências

- [1] G. Xiao, M. Z. Cieplak, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **40**, 4538 (1989)
- [2] M. Breuer, B. Büchner, R. Müller, M. Cramm, O Maldonado, A. Freimuth, B. Roden, R. Borowski, B. Heymer, and D. Wohlleben, *Physica C* **208**, 217 (1993).
- [3] Y. Tokura, H. Tagagi, and S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989); H. Takagi, S. Uchida, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1192 (1989)
- [4] J. Arai, Y. Iwata, and K. Umezawa, *Phys. Rev. B* **54**, 12557 (1996)
- [5] J. E. Musa, S. García, M. Rothier de Amaral, Jr., H. Salim de Amorin, B. Giordanengo, E. M. Baggio-Saitovitch, P. J. G. Pagliuso, C. Rettori, W. B. Yelon, and S. K. Malik, *Phys. Rev. B* **59**, 6557 (1999)

- [6] J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon, and G. W. Hull, *Solid State Comm.* **63**, 499 (1987)
- [7] W. Schäfer, M. Breuer, G. Bauer, A. Freimuth, N. Knauf, B. Roden, W. Schlabitz, and B. Büchner, *Phys. Rev. B* **49**, 9248 (1994)
- [8] B. Dabrowski, Z. Wang, K. Rogacki, J. D. Jorgensen, R. L. Hitterman, J. L. Wagner, B. A. Hunter, P. G. Radaelli, and D. G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1348 (1996)
- [9] A. Lang, O. Maldonado, A. Freimuth, and B. Büchner, *Physica C* **235-240**, 1319 (1994)
- [10] M. Hücker, J. Pommer, B. Büchner, V. Kataev, and B. Rameev, *não publicado*
- [11] W. E. Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1988)
- [12] S. García and E. M. Baggio-Saitovitch, *não publicado*
- [13] H. Takagi, S. Uchida, H. Eisaki, S. Tanaka, K. Kishio, K. Kitazawa and K. Fueki, *J. Appl. Phys.* **63**, 4009 (1988); G. W. Crabtree, W. K. Kwok, A. Umezawa, L. Soderholm, L. Morss, and E. E. Alp, *Phys. Rev. B* **36**, 5258 (1987)
- [14] N. F. Mott and A. E. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford Univ. Press, London, 1979); N. F. Mott, *Phil. Mag.* **19**, 635 (1969)
- [15] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989)
- [16] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985)
- [17] B. L. Altshuler and A. G. Aranov, *Electron-Electron Interactions in Disordered Systems*, editado por M. Pollak and A. L. Efros (North Holland, Amsterdam, 1985), pp. 1-53
- [18] J. Kondo, *Solid State Physics*, editado por H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York 1969), Vol. **23**, p. 183
- [19] J. M. Trancada *et al.*, *Nature* **375**, 561 (1995)
- [20] J. M. Trancada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 338 (1997)
- [21] S. -W. Cheong, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1791 (1991); T. E. Mason, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1414 (1992)
- [22] B. Büchner, M. Breuer, A. Freimuth, and A. P. Kampf, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1841 (1994)
- [23] M. Z. Cieplak, G. Xiao, A. Bakhshai, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **39**, 4222 (1989); G. Xiao, A. Bakhshai, M. Z. Cieplak, Z. Tesanovic, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **39**, 315 (1989)
- [24] J. D. Jorgensen, H. -B. Schüttler, D. G. Hinks, D. W. Capone II, K. Zhang, M. B. Brodsky, and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1024 (1987)
- [25] G. Xiao *et al.*, *não publicado*

- [26] M. Z. Cieplak, S. Guha, H. Kojima, P. Lindenfeld, G. Xiao, J. Q. Xiao, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **46**, 5536 (1992)
- [27] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (Wiley, New York, 1996), p. 284
- [28] G. Xiao, M. Z. Cieplak, J. Q. Xiao, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **42**, 8752 (1990)
- [29] V. Rabenau and P. Eckerline, *Acta Crystallogr.* **11**, 304 (1985); K. Khairy, P. Odier and Choynet, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **47**, C1-831 (1986)
- [30] G. Hilscher *et al.*, *Z. Phys. B* **72**, 461 (1988)
- [31] H. Tang *et al.*, *J. Appl. Phys.* **67**, 4518 (1990)

Capítulo 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

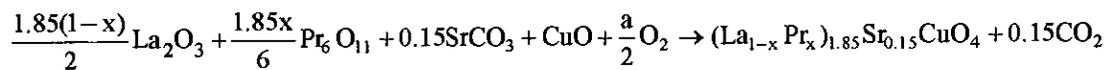
Neste capítulo descreveremos o método de preparação das amostras dos sistemas dos compostos estudados. Mencionaremos ainda os detalhes experimentais das medidas utilizando as diferentes técnicas de caracterização: difração de raio-X, difração de nêutrons, resistividade D.C. e A.C. e susceptibilidade magnética A.C., dando assim uma breve descrição das mesmas.

3.2 Preparação das amostras

Neste trabalho, estudamos duas séries de amostras: $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ e $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$. Ambas as séries foram obtidas pelo método cerâmico tradicional de preparação. A tabela 3.1 apresenta a concentração de dopante nas amostras preparadas (supercondutoras ou não), as quais mantêm a estrutura da fase T do composto pai (LSCO).

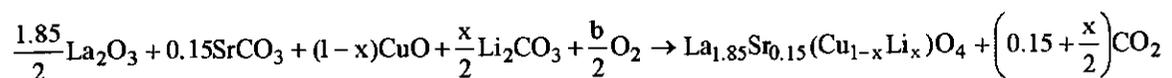
Na preparação das amostras foram utilizados como matéria-prima os óxidos (La_2O_3 , Pr_6O_{11} e CuO) e os carbonatos (Li_2CO_3 e $SrCO_3$), tendo todos, pelo menos, 99.99 % de pureza. Seguiu-se as seguintes equações estequiométricas simples:

Para o sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$,



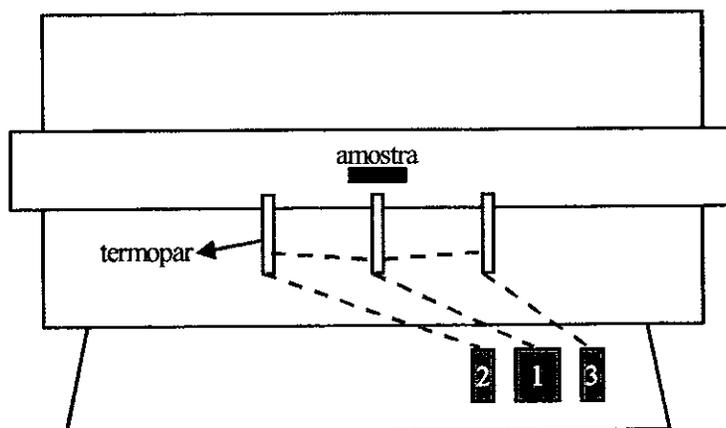
onde $a \cong 0.15 + 1.2484x$

e para o sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$,



onde $b \cong 0.15 + x$

Para realizar os tratamentos térmicos foi utilizado um forno tubular automatizado de alta estabilidade (*LENTON THERMAL DESIGNS*, com três controles de temperaturas (figura 3.1)). O controlador principal regula as velocidades de subida e descida, assim como a temperatura que se deseja atingir.



1 - controle de temperatura principal.
2,3 - controles dos gradientes de temperatura.

Figura 3.1 Forno tubular com três controles de temperatura utilizado na preparação das amostras.

O gradiente de temperatura do centro em direção às extremidades do tubo é controlado num comprimento de vinte centímetros por outros dois controladores. Desta maneira foi possível homogeneizar a temperatura numa zona ampla dentro do tubo, favorecendo a cinética da reação na formação do composto final.

Para garantir uma pesagem correta, sem influência da absorção de água pelos óxidos e carbonatos, os pós “virgens” foram aquecidos a 100 °C durante 24 horas numa estufa. A pesagem se realizou numa balança digital com precisão de 0.01 mg. Após a pesagem, os pós foram devidamente misturados manualmente num gral de ágata durante uma hora, período que demonstrou ser suficiente para garantir uma boa homogeneização. As temperaturas e tempos dos pré-cozimentos foram escolhidos, levando-se em conta os valores ótimos reportados previamente para estabilizar a estrutura T sem a presença de fases espúrias e garantir uma distribuição de tamanho de grão razoavelmente uniforme [1].

No sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, as temperaturas utilizadas foram 980 °C, durante 16 horas e 1000 °C durante 20 horas, respectivamente. Etapas intermediárias de maceração entre os tratamentos térmicos são fundamentais para conseguir uma boa homogeneização dos pós e favorecer a difusão na reação de estado sólido; em nosso caso, duas horas de maceração foram suficientes para garantir esse resultado. Com o mesmo objetivo, estes tratamentos se realizaram com os pós prensados em forma de pastilhas. Os diferentes estágios da reação foram acompanhado através de medidas de difração de raios-X.

O composto final foi obtido ao sinterizar as amostras a 1150 °C, durante 25 horas, sob um fluxo de oxigênio, seguindo o ciclo mostrado na figura 3.2, o qual foi escolhido levando-se em conta procedimentos já reportados [1]. Cuidado especial foi observado ao aplicar pressão às pastilhas neste caso, com o objetivo de obter amostras compactas, sem possíveis rachaduras pelo excesso de pressão, as quais poderiam introduzir um erro no cálculo da área efetiva na determinação dos valores absolutos da resistividade. Depois de várias tentativas conseguiu-se o resultado esperado ao aplicar uma pressão de ~ 294 MPa (3 ton/cm²), sendo a densidade ~ 90 % em relação à ideal (sem poros). Esta densidade garante a resistência mecânica da pastilha e permite a difusão de oxigênio, presente na atmosfera do forno, e dentro da matriz de LSCO. Para evitar possíveis reações inadequadas durante os tratamentos térmicos acima de 1050 °C, entre as pastilhas e o porta-amostras, foram usadas barquetas de alumina de ótima qualidade.

Na preparação do $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$, mesmo seguindo o método cerâmico descrito anteriormente, se deu especial atenção às temperaturas, tempos de pré-cozimento e sinterização. A alta volatilidade do Li_2O , que é produto da decomposição do Li_2CO_3 durante a reação, promove a formação de fases espúrias, devido a perda de Li durante a reação. Este efeito pode ser eliminado, diminuindo os valores das temperaturas dos diferentes tratamentos, sem comprometer a formação da fase esperada. Tendo em conta os experimentos prévios reportados neste sistema [2,3], e observando sempre a evolução dos resultados através de medidas de raios-X, nossas amostras foram pré-cozidas a 750 °C (24 horas) e 780 °C (24 horas), respectivamente, obtendo o composto final ao sinterizar os pós prensados em pastilhas a 900 °C durante 24 horas sob um fluxo constante de O_2 (vide figura 3.2).

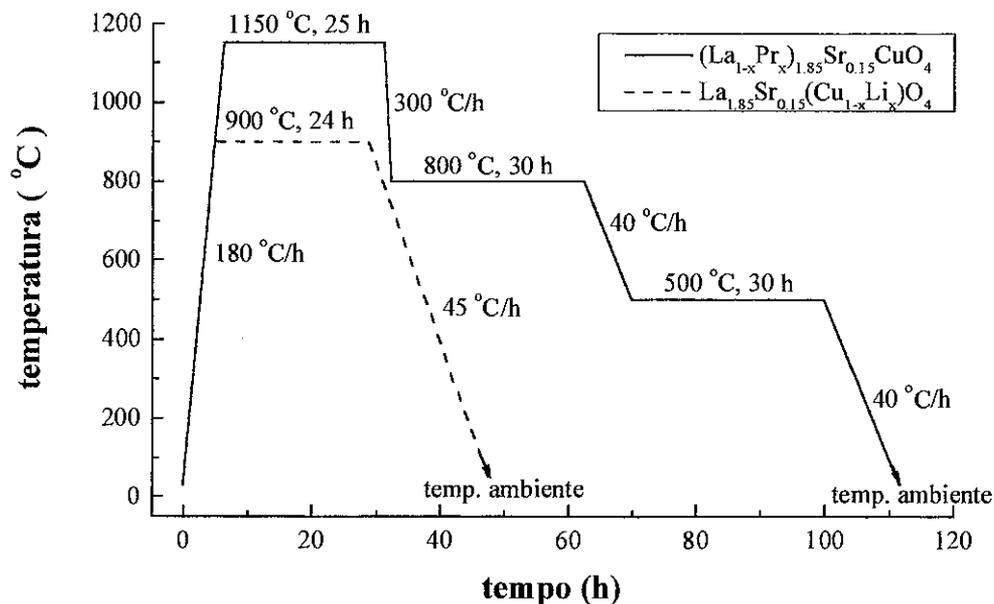


Figura 3.2 Ciclo térmico das sinterizações na preparação das amostras dos sistemas $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ e $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$.

Ao contrário do sistema anterior, as amostras dopadas com Li apresentaram uma instabilidade apreciável no meio ambiente, principalmente as amostras com altas concentrações de Li. Para evitar esse efeito, os compostos obtidos foram conservados em cápsulas sob uma atmosfera de argônio, garantindo-se assim, a sua estabilidade química.

Finalmente, vale a pena salientar que, apesar dos procedimentos já reportados na literatura sobre os detalhes da preparação das amostras serem uma referência importante, este é um processo que precisa sempre de uma otimização para os pós de partidas que vão ser utilizados, os quais possuem uma distribuição de tamanho de grão e morfologia particulares, uma determinada reatividade química, etc. Este processo, que inclui o acompanhamento da cinética de reação de um número significativo de compostos submetidos a diferentes tratamentos, representa um trabalho considerável, e que só aparece nesta Tese o resultado final que garante amostras de alta qualidade.

Um quadro representativo das diferentes amostras preparadas e analisadas nesta Tese pode ser visto na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Relação das amostras preparadas nas duas famílias estudadas, indicando a concentração em cada caso e, o caráter supercondutor ou não.

x	Caráter Supercondutor	
	$(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	$La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$
0.00	sim	sim
0.01	--	sim
0.02	--	sim
0.03	--	sim
0.04	--	sim
0.05	sim	sim
0.08	--	não
0.10	sim	não
0.15	--	não
0.20	sim	--
0.30	sim	--
0.40	sim	--
0.50	sim	--

3.3 Difração de raios-X

As diferentes amostras foram analisadas por difração de raios-X à temperatura ambiente para determinar as variações dos parâmetros de rede e do volume da cela unitaria e as mudanças das distâncias inter-atômicas com a concentração de dopante, com o objetivo de correlacionar esses resultados com as medidas de transporte e magnéticas. Estas medidas foram realizadas no Departamento de Física dos Sólidos da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Os espectros foram obtidos utilizando um difratrômetro universal de pó automático "SIEMENS" tipo-F em modo de varredura passo a passo (*step-scanning mode*) ω -2 θ . Cada espectro demorou aproximadamente oito horas para ser coletado, tendo a linha de 100 % de intensidade mais de 20 000 contagens. A alta voltagem foi fornecida por um gerador "PHILIPS" de alta estabilidade PW1830/25. Um monocromador de grafite foi usado para selecionar dubletes Cu-K α . A resposta linear do sistema de detecção foi testada corretamente. As condições de calibração e alinhamento foram testadas com uma amostra finamente dividida de α -Al₂O₃ (1 μ m aproximadamente como tamanho de grão); os ângulos e

intensidades coincidiram de forma excelente com os valores reportados por Hubbard *et al.* [4]. A varredura foi realizado entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Foi observada uma ligeira tendência para uma orientação do plano {001}, sendo tratado adequadamente por uma função *March–Dollase* [5]. O refinamento da estrutura foi feito com ajuda do programa “*DBWS-9411*”, desenvolvido por Young *et al.* [6]. Os valores usados para os fatores de espalhamento atômico foram obtidos no *International Tables of Crystallography* (volume 4).

3.4 Difração de nêutrons

Na necessidade de obter resultados mais precisos sobre algumas características estruturais dos compostos estudados, em particular o ângulo de desvio da planaridade ou de *buckling* nas camadas CuO_2 , as amostras foram também analisadas por difração de nêutrons.

Os espectros de difração de nêutrons foram coletados à temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 0.5 g de cada amostra, sendo as medidas realizadas num difratômetro sensível à detecção posicional da Universidade de Missouri, nos Estados Unidos. O comprimento de onda utilizado foi de 1.7875 Å. As amostras foram medidas num porta-amostras de 3mm de diâmetro interno. As intensidades foram coletadas entre 5° e 105° (2θ). Analisou-se os dados, usando o código GSAS. Além dos parâmetros da cela unitária, o parâmetro térmico para cada sítio foi refinado junto com as variações dos parâmetros de posição ($\text{La/Pr/Sr}-y,z$, O_1-y-z , O_2-y-z). As frações de ocupação dos sítios pelas terras raras foram fixadas a seus valores nominais.

No apêndice B, apresentamos um pouco mais detalhes sobre as características desta técnica.

3.5 Resistividade D.C. e A.C.

A resistividade DC em função da temperatura (para o sistema Pr:LSCO) foi medida num sistema de controle computadorizado “*data-logger*” usando uma corrente de polarização de 5 mA, suprida por uma fonte de alta precisão “*KEITHLEY*” 224, com fluxo de corrente direcionados direto/reverso (três vezes cada). Para as medidas de voltagem, foi utilizado um nano-voltímetro “*KEITHLEY*” 181 (50 nV) de alta sensibilidade (50 nV). Já as medidas em A.C. (para o sistema Li:LSCO), que incluem amostras supercondutoras com resistência de até 1Ω , foram feitas com ajuda de uma ponte resistiva LR-700 da “*LINEAR RESEARCH INC.*”, que permite melhorar a relação sinal-ruído. Esta fonte é um instrumento que pode medir resistência e reactância a 16 Hertz, utilizando baixa potência, e além do que as medidas

resistivas podem ser feitas entre 2 MOhm e 2 mOhm. O mesmo sistema foi utilizado para fazer medidas de magneto-resistência. Para isto foi utilizado um criostato “OXFORD” com uma bobina supercondutora que atinge campo de até 8 Tesla. Para todas as medidas de transporte, uma boa estabilidade da temperatura foi conseguida graças aos bom valores dos parâmetros PID. À baixa temperatura, a estabilidade pode chegar a ± 10 mK e acima de 100 K a ± 50 mK. Os sensores de temperatura (diodo) foram regularmente bem calibrados. As medidas em ambos os sistemas foram realizadas, montando as amostras numa haste em grupos de quatro, um fato que contribui para a confiabilidade nas comparações entre elas (e uma grande economia de hélio líquido).

O conhecido método das quatro pontas foi usado para fazer as medidas, tomando-se especial cuidado com as amostras. Cada uma delas foi previamente cortada em forma de barras de $\sim 1 \times 1 \times 10$ mm³ e lixada. Contatos de alta qualidade, feitos com tinta de prata (menos de 1 Ω para cada grupo de quatro amostras medidas ao mesmo tempo), foram obtidos ao aplicar um tratamento térmico a 900 °C em atmosfera de oxigênio às barras já cortadas e pintadas com tinta de prata. O tratamento térmico permite a eliminação total dos solventes da tinta, mas sobretudo ele permite uma ligeira difusão de prata entre os grãos, o que resulta no baixo valor da resistência de contato. Este tratamento é seguido de um resfriamento lento (45 °C / h). O tratamento também favoreceu a eliminação de possíveis micro-rachaduras criadas durante o corte das barras, tornando mais exato o cálculo dos valores absolutos da resistividade, quando dimensões macroscópicas, tal como a área da seção transversal, são usados.

3.6 Susceptibilidade magnética A.C.

Uma parte das medidas de susceptibilidade magnética no estado normal, correspondente ao compostos de $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, foi feita num *Superconductor Quantum Interference Device* (SQUID) no Departamento de Eletrônica Quântica da Universidade Federal de Campinas (UNICAMP), utilizando um campo magnético DC de 0.5 T; a outra parte, correspondente ao sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$, realizou-se num PPMS (*Physical Properties Measuring System*) da *Quantum Design*, instalado no Departamento de Física dos Sólidos da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Este sistema pode realizar medidas de susceptibilidade AC, pelo método de indução, na faixa de 1.8 a 400 K, com campos DC de até 9 T. O campo AC utilizado foi de 10 Oe e a frequência foi de 1 kHz, em presença de um campo DC de 0.5 T.

O funcionamento do magnetômetro SQUID é baseado nas propriedades físicas de uma junção *Josephson*. O comportamento eletrodinâmico destas junções é explicado pelo modelo de *Landau* [7].

3.7 Referências

- [1] M. Breuer, B. Büchner, R. Muller, M. Cramm, O. Maldonado, A. Freimuth, B. Roden, R. Borowki, B. Heymer, and D. Wohlleben, *Physica C* **208**, 217 (1993)
- [2] J. P. Attfield and G. Férey, *J. Solid State Chem.* **80**, 112 (1989)
- [3] A. I. Rykov, H. Yasuoka, and Y. Ueda, *Physica C* **247**, 327 (1995)
- [4] C. R. Hubbard, E. H. Evans, and D. K. Smith, *J. Appl. Cryst.* **9**, 169 (1976)
- [5] A. Dollase, *J. Appl. Cryst.* **19**, 267 (1986)
- [6] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, and C. O. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.* **28**, 366 (1995)
- [7] O. P. Terry and A. D. Kevin, *Foundation of Applied Superconductivity*. Massachusetts Institute of Technology. Addison Wesley Publishing Company. Massachusetts 1990

ANOMALIAS NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE TRANSPORTE DO ESTADO NORMAL NO SISTEMA $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ E SUAS CORRELAÇÕES COM A SUPRESSÃO DE T_c

4.1 Introdução

Nos capítulos anteriores mencionamos que a resistividade no estado normal dos compostos baseados no sistema LSCO apresenta propriedades não usuais, refletindo a complexidade da estrutura eletrônica destes materiais. Algumas das anomalias apresentadas na introdução são inconsistentes com o mecanismo de espalhamento elétron-fónon. Por exemplo, para a melhor concentração de buracos, correspondente à máxima T_c , a resistividade no plano CuO_2 , $\rho_{ab}(T)$ é linear numa faixa larga de temperaturas que vai logo acima da transição supercondutora até próximo dos 1000 K [1,2]. Considerando somente o acoplamento elétron-fónon não é possível explicar simultaneamente a ausência de saturação na resistividade e os altos valores de T_c [1]. Por outro lado, o comportamento linear na resistividade tem sido observado abaixo dos 10 K no $Bi_2Sr_2CuO_6$, dando um valor muito baixo de temperatura de *Debye* de 35 K em termos de espalhamento elétron-fónon [2]. Todos estes fatores nos levam a acreditar na presença de outros mecanismos alternativos que dão sua contribuição ao comportamento resistivo.

O fato de que a supercondutividade coexiste com flutuações antiferromagnéticas (dinâmicas) de curto alcance nos planos de condução CuO_2 , sugere que o espalhamento dos portadores de carga pelas flutuações de spin poderia ter um papel importante no mecanismo de condução e, potencialmente, no estabelecimento do estado supercondutor. No entanto, como indicamos no capítulo 2, não existe até hoje um resultado experimental que constitua uma evidência definitiva em favor do tipo de mecanismo que atua, devido à ausência de uma comparação detalhada e sistemática entre as propriedades magnéticas e de transporte para um sistema convenientemente escolhido.

Num esforço para contribuir neste problema, nós estudamos a dependência da resistividade e da susceptibilidade magnética em função da temperatura na série $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (Pr:LSCO) com $x = 0,0, \dots, 0,5$ [3,4]. O Pr foi selecionado porque seus

efeitos no plano CuO_2 são estritamente espaciais (conforme apresentamos na introdução). Desta forma, esperam-se modificações graduais na dinâmica de spin da subrede do Cu geradas pela distorção gradual do plano CuO_2 ao introduzir o Pr no plano adjacente [5], permitindo-nos realizar um estudo sistemático da função das interações magnéticas e da desordem estrutural. Nós encontramos um comportamento logarítmico da resistividade na parte normal na mesma faixa de temperatura na qual são observadas anomalias na susceptibilidade magnética. Demonstramos também que estas anomalias podem ser correlacionadas consistentemente (e qualitativamente) com as características do mecanismo de transporte de carga, considerando que o fator dominante é o espalhamento dos portadores pelas flutuações de spin. As mudanças de T_c , promovidas pela dopagem, exibem uma clara correlação com os parâmetros que caracterizam os mecanismos de condução, sugerindo que a excitação que interage com os portadores no estado normal pode ter um importante papel na supercondutividade.

4.2 Resultados

4.2.1 Detalhes estruturais

Todas as amostras estudadas pertencem à fase T do sistema LSCO. Na figura 4.1, mostramos os espectros de difração de raios-X de todas as amostras estudadas, nos quais, não foram detectadas linhas espúrias. Da análise de *Rietveld* destes espectros, obteve-se o comportamento dos parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e do volume da cela unitária V . Em todos os casos, observa-se uma dependência linear com a concentração, x , de Pr. Na figura 4.2, mostramos a redução do volume com o aumento de x . Este resultado mostra que os íons de Pr (menores do que La) estão realmente entrando na rede do composto LSCO, causando uma contração da mesma.

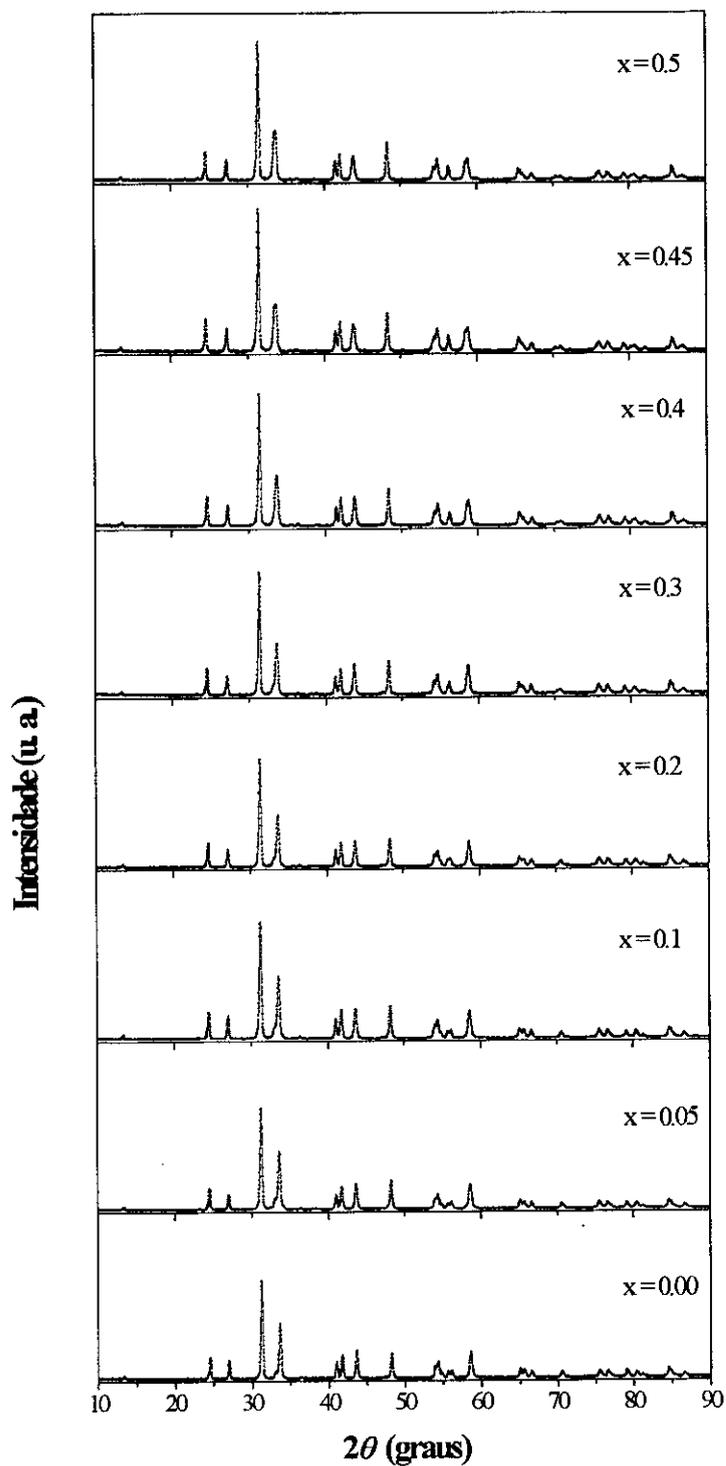


Figura 4.1 Espectros de difração de raios-X à temperatura ambiente da série de amostras do sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$.

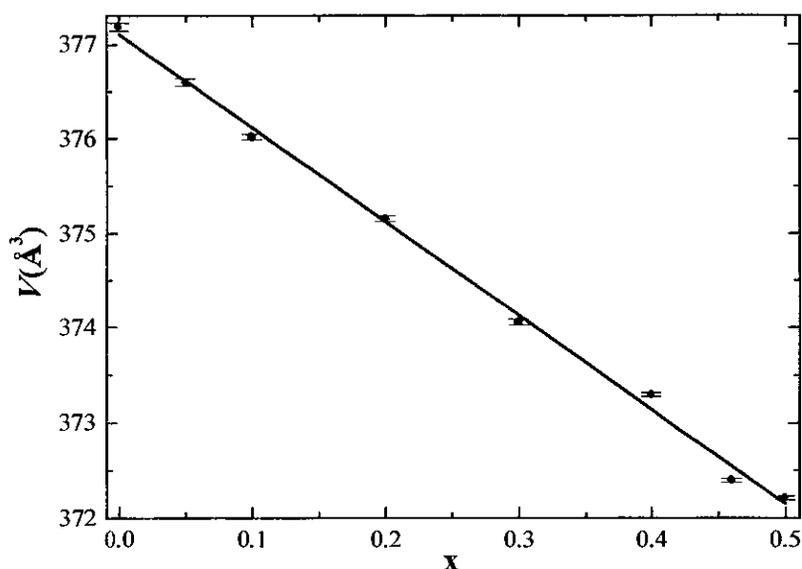


Figura 4.2 Redução linear do volume da célula unitária com o aumento do conteúdo de Pr no sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. A linha contínua representa o ajuste por mínimos quadrados.

As diferenças entre os padrões da série de compostos estão associadas às distorções ortorrômbricas da rede provocadas pela dopagem com Pr. Como pode ser percebido na figura 4.3, o parâmetro ortorrômbrico ($a-b$) aumenta linearmente com a concentração do dopante.

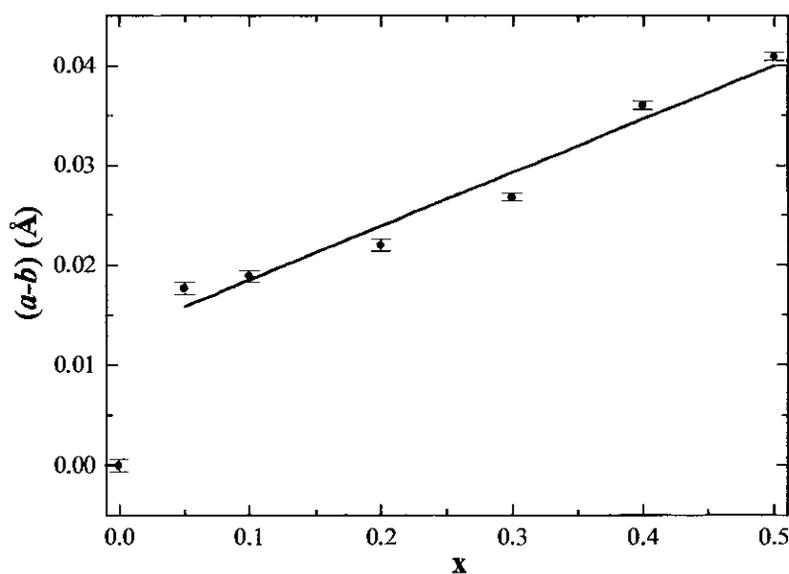


Figura 4.3 Aumento linear do parâmetro ortorrômbrico ($a-b$) com o conteúdo de Pr no sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. A linha reta representa o ajuste para as amostras dopadas com Pr.

As linhas correspondentes aos ângulos altos, com índices de *Miller* $(h,0,0)$ e $(0,k,0)$, refletem claramente este efeito através do aumento do desdobramento ortorrômico com x , como se observa na figura 4.4, para três concentrações representativas da série.

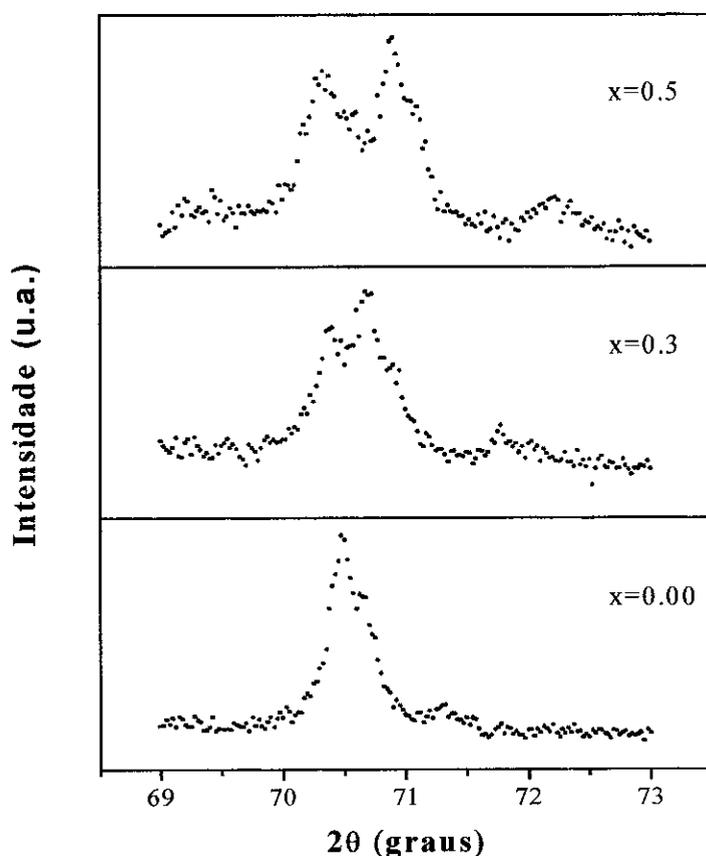


Figura 4.4 Desdobramento ortorrômico das linhas para ângulos altos, com índices de *Miller* $(4,0,0)$ e $(0,4,0)$.

As distorções ortorrômicas introduzidas pelo Pr, aumentam as deformações no plano CuO_2 a partir da inclinação do eixo vertical do octaedro CuO_6 ao longo da direção (110) . Esta inclinação promove o surgimento de "ondulações" (*buckling*) nesse plano. A média dos valores do ângulo Cu-O-Cu de *buckling* φ (medido no plano $(a-b)$), foi determinada a partir de medidas de difração de nêutrons realizadas por W.B. Yelon e S. K. Malik na Universidade de Missouri. Sua dependência com x é mostrada na figura 4.5. A relação do decréscimo de T_c com o φ correspondente é de aproximadamente 4 K por grau de ângulo de *buckling*. O *tilting* também envolve o deslocamento do oxigênio apical $\text{O}(A)$.

A variação média do comprimento $O(A)-Cu$ com o conteúdo de Pr foi também determinada, como se observa no gráfico inserido na figura 4.5.

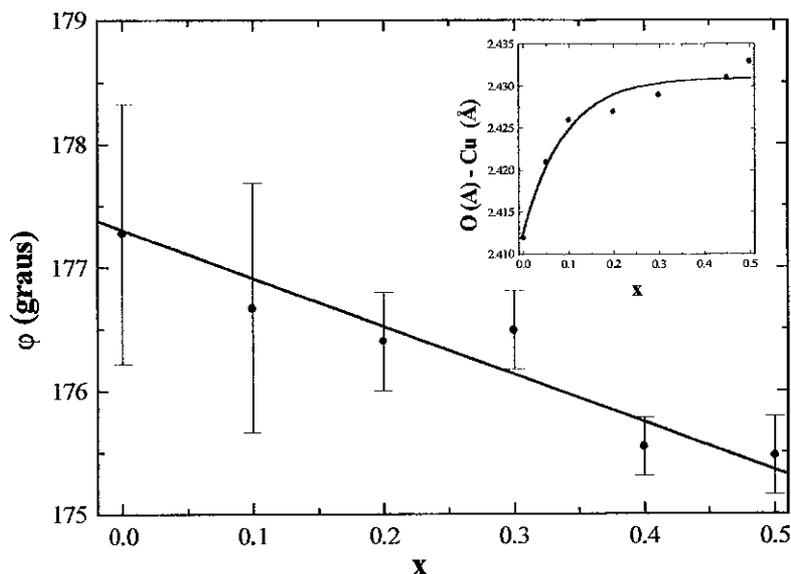


Figura 4.5 Variação média do ângulo $Cu-O-Cu$ buckling ϕ com o conteúdo de Pr. A linha reta representa o ajuste dos pontos experimentais. Figura inserida: alongamento do comprimento médio $O(A)-Cu$ com x .

4.2.2 Medidas de resistividade

Na figura 4.6 apresentamos a dependência da resistividade, $\rho(x,T)$, com a temperatura para todas as amostras analisadas do sistema Pr:LSCO. Ao se incrementar x , foi observado uma redução suave e sistemática de T_c (máximo da derivada da transição), como se mostra na projeção lateral direita da figura 4.10. As curvas de $\rho(x,T)$ apresentam uma dependência linear para $T \geq 100$ K, mas exibem um desvio abaixo desse valor que aumenta com o conteúdo de Pr quando resfriamos até a transição supercondutora, sem mínimos nem máximos, como se observa no gráfico inserido na figura 4.6 para $x = 0.5$. Foi observado também, um aumento sistemático da resistividade à temperatura ambiente, $\rho(x,300K)$, e da resistividade residual, obtida ao se extrapolar o comportamento para, $\rho(x,0K)$, (chegando a $270 \mu\Omega$ cm para $x = 0.5$). Estas regularidades confirmam os resultados da caracterização estrutural no sentido de que o Pr entra realmente na estrutura do composto LSCO.

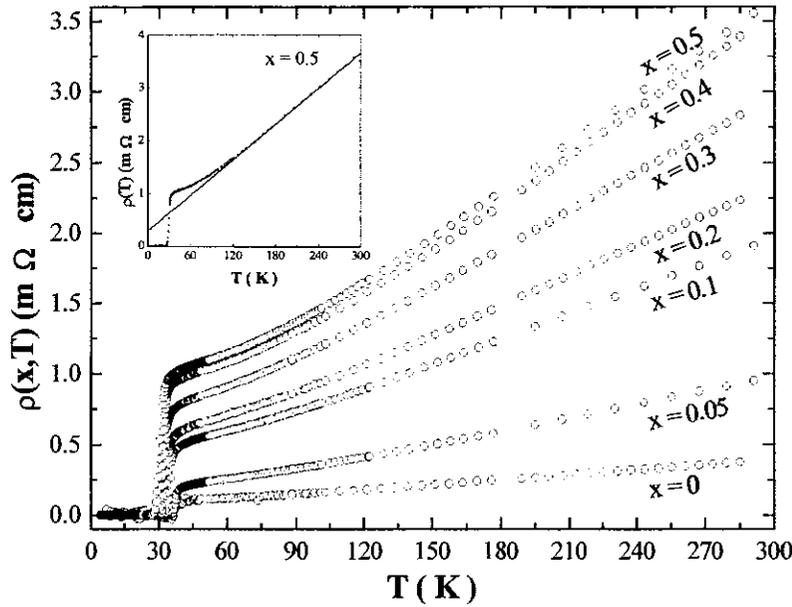


Figura 4.6 Dependência da resistividade com a temperatura para amostras do sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. O desvio da linearidade abaixo dos ~ 100 K é mostrado na figura inserida para $x = 0.5$.

O comportamento anômalo da resistividade no estado normal (aumento de $\rho(x, T)$ abaixo dos 100 K), pode estar relacionado a alguns dos mecanismos apresentados no capítulo 2. Primeiramente consideramos a possibilidade da abertura de um gap de energia, pois o processo de ativação associado a este mecanismo pode gerar a dependência $\ln \rho \sim -1/T$. No entanto, o gráfico da figura 4.7 evidencia claramente que este mecanismo não corresponde ao desvio mencionado. Alguns outros mecanismos que estão associados ao surgimento de estados localizados de elétrons na borda da banda de condução e que envolvem processos de condução do tipo "variable range hopping" ($\ln \rho \sim T^{-\beta}$ com $\beta = 1/2, 1/3, 1/4$), foram testados graficamente (não mostrados aqui) e também não conseguiram descrever corretamente o comportamento divergente da resistividade. Embora seja possível descrever estes gráficos por uma linha reta, numa faixa pequena de temperatura, não se consegue descrever toda a região anômala com um mesmo tipo de comportamento.

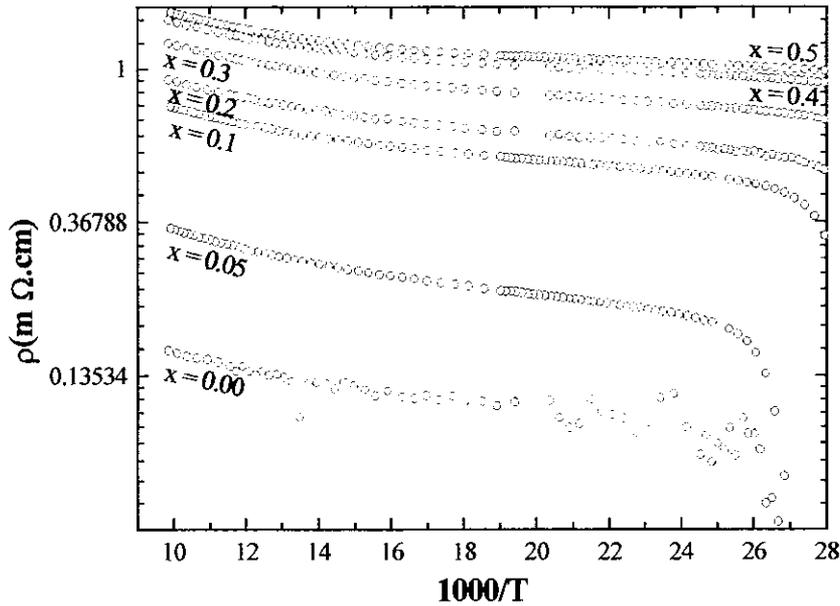


Figura 4.7 Dependência do $\ln \rho(x, T)$ com $1000/T$ para o sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$.

Tendo em mente que para diferentes cupratos foi observada uma divergência logarítmica (nos sistemas $Bi_2Sr_2CuO_6$ [6] e $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$ [7]), passamos a considerar esta possibilidade utilizando a seguinte equação para ajustar nossos resultados:

$$\rho(x, T) = A + B \cdot T - C \cdot \ln T, \quad (1)$$

Na figura 4.8 podemos observar o resultados em três das amostras do sistema Pr:LSCO, evidenciando-se bons ajustes em toda a faixa de temperatura escolhida ($T_c \leq T \leq 100$ K). Além disso, apresentamos na figura 4.9 o desvio da linearidade $\Delta\rho(x, T) = \rho_{\text{exp}}(x, T) - A - B \cdot T$ contra o $\ln T$ na mesma faixa de temperatura. Exceto em pequenas regiões perto da transição supercondutora, linhas retas ajustam corretamente todas as curvas em toda a faixa de temperatura, com o coeficiente da contribuição logarítmica, C , aumentando linearmente com x (vide projeção basal da figura 4.10).

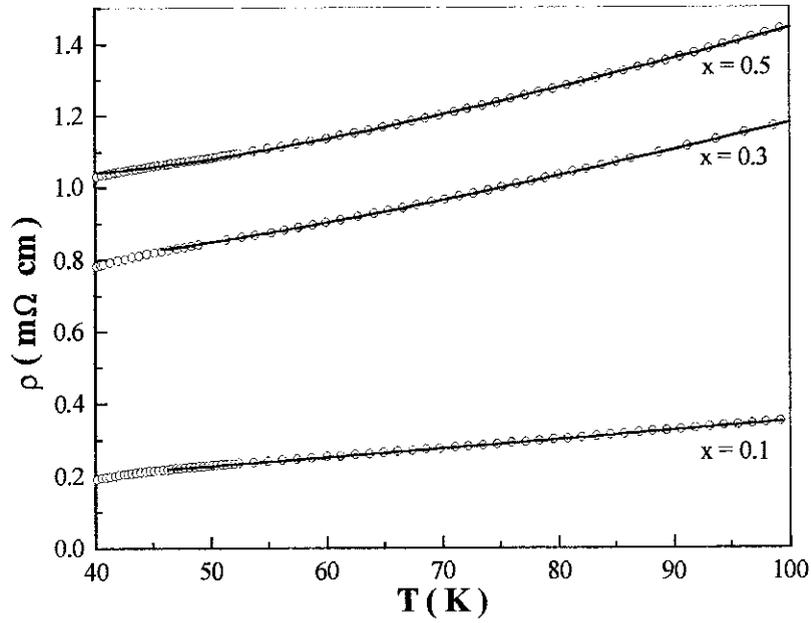


Figura 4.8 Ajustes da expressão $\rho(x,T) = A+BT-C \ln T$ para $x = 0.1, 0.3$ e 0.5 no sistema Pr:LSCO .

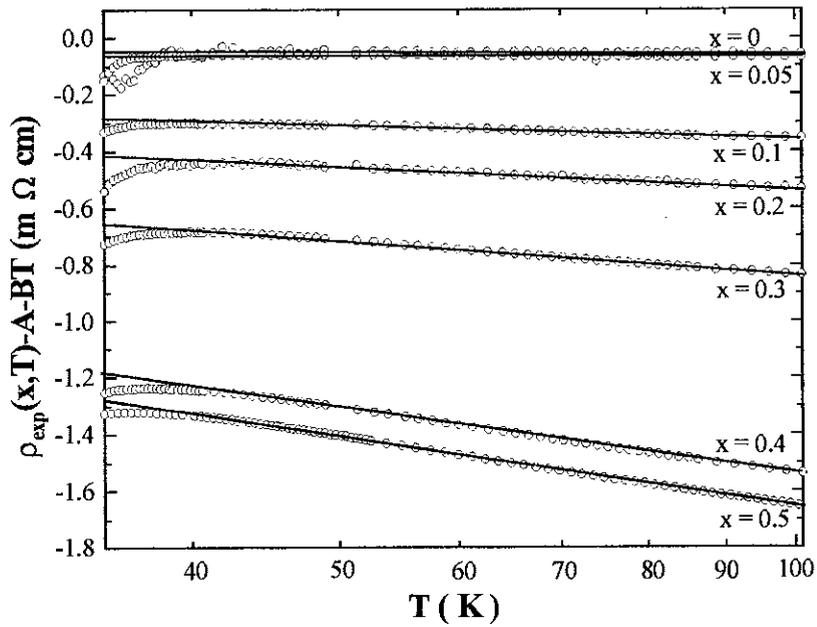


Figura 4.9 Dependência da parte não linear da resistividade $\Delta\rho(x,T) = \rho_{\text{exp}}(x,T) - A - BT$ com $\ln T$ para as amostras do sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. As linhas retas representam o melhor ajuste obtido usando a equação 1.

Este resultado ressalta o fato da supressão de T_c estar claramente correlacionada com a intensidade da divergência logarítmica da resistividade no estado normal, como se apresenta na projeção lateral esquerda da figura 4.10.

Analisando a figura 4.10 e como resumo desta parte, podemos observar que a temperatura crítica diminui tanto com a concentração de Pr quanto com o coeficiente C , sugerindo, como se analisará mais adiante, que as anomalias no estado normal, produzidas pela dopagem de Pr, podem estar correlacionadas com o estado supercondutor.

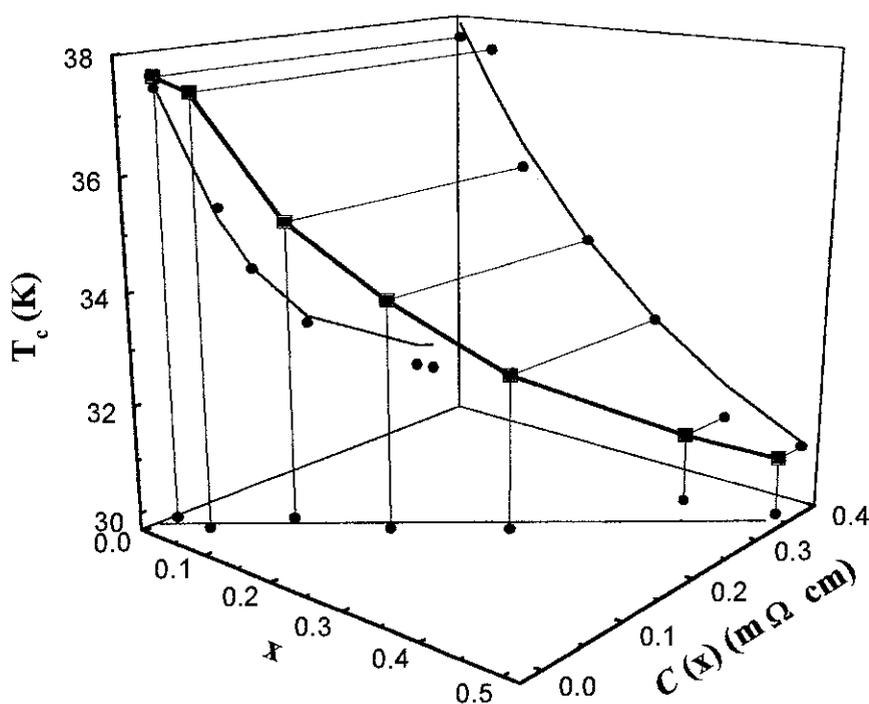


Figura 4.10 Curva em três dimensões onde se evidencia a correlação entre T_c , o coeficiente da contribuição logarítmica C à resistividade e a concentração de Pr no sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$.

As magneto-resistências (MR) de todas as amostras foram medidas com um campo de até 8 T. Medidas realizadas no estado normal, para $T > T_c$ e valores pequenos de campo, mostram uma contribuição negativa à magneto-resistência que aumenta com x e se impõe ao comportamento positivo existente no composto LSCO, que aparece para valores altos de campo. A figura 4.11 mostra este efeito para $x = 0.4$ com $T = 60$ K. Este comportamento peculiar nos será útil na análise dos distintos mecanismos que podem estar relacionados à

divergência logarítmica da resistividade no estado normal. Para valores de $T < T_c$, estas medidas apresentam um comportamento similar ao observado no sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ para distintos valores de temperatura [8]. No gráfico inserido na figura 4.11, mostramos este comportamento para $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$.

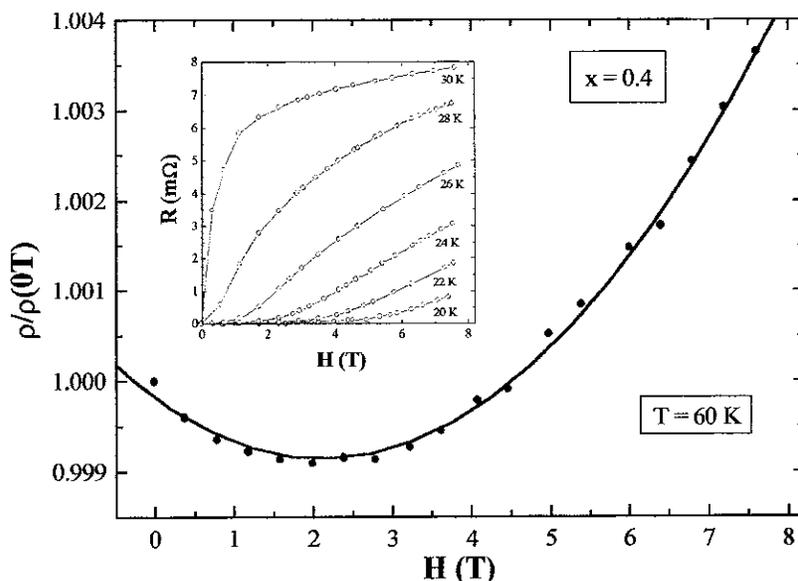


Figura 4.11 A magneto-resistência para a amostra com $x = 0.4$ no sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ em 60 K. Figura inserida: comportamento da magneto-resistência na mesma amostra para diferentes valores de temperatura dentro do estado supercondutor.

4.2.3 Medidas magnéticas

Na figura 4.12, pode ser observada a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética $\chi(x, T)$ no estado normal, para todas as amostras da série estudada. As linhas sólidas representam os ajustes que serão analisados mais adiante. A primeira vista estas curvas sugerem um comportamento *Curie-Weiss*, devido à contribuição dos íons do Pr. No entanto, a dependência do inverso da susceptibilidade com a temperatura $1/\chi(T)$ apresentou um desvio da linearidade abaixo dos ~ 150 K em todos os compostos (vide figura inserida na figura 4.12 para $x = 0.3$). Acima desta temperatura, os dados experimentais se ajustam bem a uma linha reta, correspondendo a um momento magnético efetivo $\mu_{\text{Pr}} = 3.52\mu_{\text{B}}$, próximo ao valor reportado na literatura para o Pr^{3+} ($3.58\mu_{\text{B}}$), e uma temperatura de *Curie-Weiss*, $\Theta_{\text{Pr}} = -9.5$ K (menos de 3 % de variação para todas as amostras).

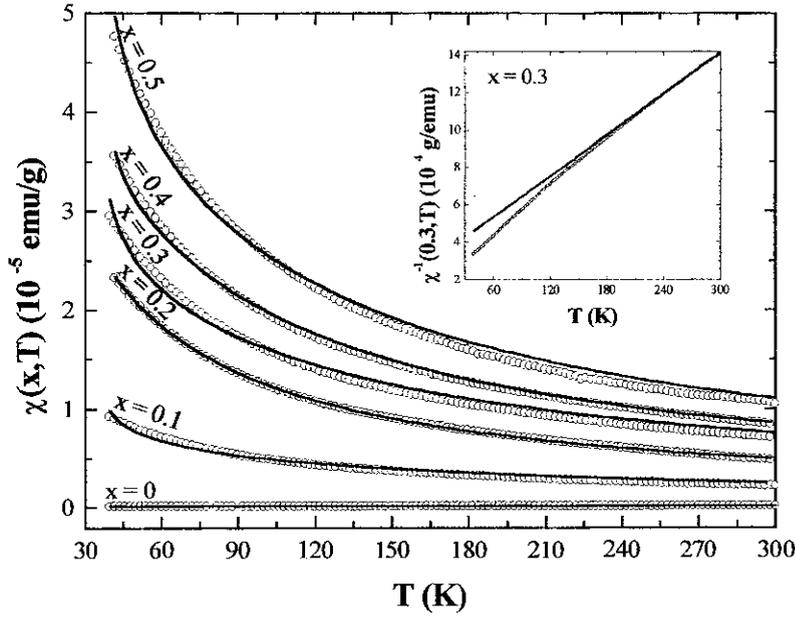


Figura 4.12 Dependência da susceptibilidade magnética $\chi(x, T)$ com a temperatura para o sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ no estado normal. As linhas contínuas representam os ajustes descritos no texto. Figura inserida: dependência do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura para $x = 0.3$; a linha reta é um ajuste na faixa dos 200 até 300 K, extrapolado até 40 K.

Assim, os efeitos induzidos pelo Pr na resposta magnética da matriz LSCO, não podem ser descritos em toda a faixa de temperatura, como uma simples adição de um termo *Curie-Weiss* devido ao Pr^{3+} ; existindo claramente uma outra contribuição que se manifesta quando esfriamos abaixo dos 150 K. Portanto, o ajuste foi feito utilizando a expressão:

$$\chi(x, T) = \chi_0(T) + \chi_{Pr}(x, T) + \chi_{ind}(x, T), \quad (2)$$

onde $\chi_0(T)$ é a curva medida para o composto sem Pr, que inclui a contribuição do paramagnetismo de *Pauli*, do paramagnetismo de *Van Vleck* e do diamagnetismo dos orbitais completos [9]; $\chi_{Pr}(x, T)$ é a componente *Curie-Weiss* derivada aos íons do Pr^{3+} (μ_{Pr} e Θ_{Pr} foram mantidos constante durante o ajuste) e $\chi_{ind}(x, T) = \frac{D_{ind}}{(T - \Theta_{ind})}$ é um segundo termo *Curie-Weiss* que cuida dos efeitos induzidos pelo Pr. As linhas contínuas na figura 4.12, representam os resultados obtidos usando a equação 2. As constantes D_{ind} apresentam um

aumento linear com x (vide figura 4.13) e a temperatura *Curie-Weiss* desta contribuição (Θ_{ind}) é **positiva** cerca de 28 K para todas as amostras.

No apêndice 1, apresentamos o procedimento utilizado para o cálculo da susceptibilidade magnética $\chi(x,T)$.

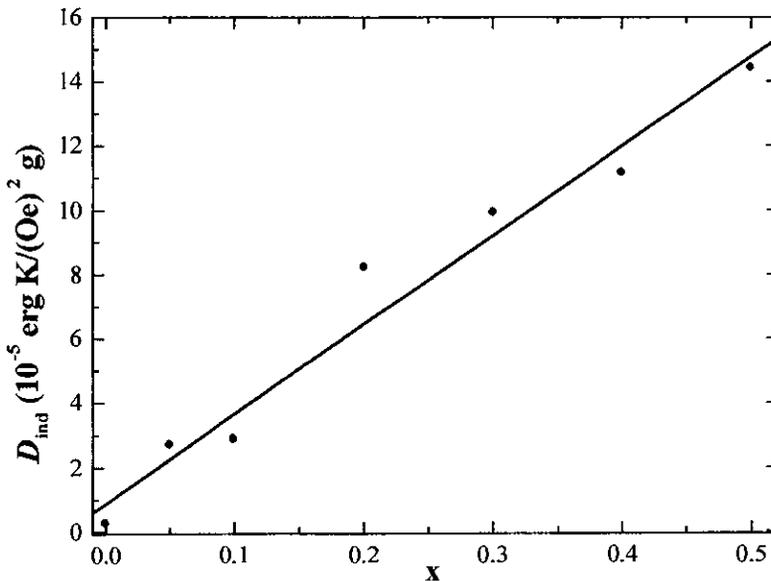


Figura 4.13 O aumento linear do coeficiente *Curie-Weiss*, D_{ind} , da contribuição induzida pelo efeito da dopagem de Pr à susceptibilidade magnética na matriz LSCO) (vide equação 2).

4.3 Discussão dos resultados

No item anterior apresentamos os resultados da caracterização estrutural, magnética e de transporte obtidos para o sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, onde variamos o conteúdo de Pr. Os parâmetros que descrevem quantitativamente as variações geradas pela dopagem são o parâmetro ortorrômbico ($a-b$), a temperatura crítica T_c , o coeficiente da contribuição logarítmica à resistividade C e o coeficiente *Curie-Weiss*, D_{ind} , da contribuição induzida pelos efeitos da dopagem de Pr à susceptibilidade magnética. Os valores destes parâmetros estão resumidos na tabela 4.1. Cabe a nós encontrar, nesta discussão, uma origem física comum e uma explicação consistente destes resultados.

Tabela 4.1 Resumo dos valores dos parâmetros que caracterizam o sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$: o parâmetro ortorrômbico, $(a-b)$, a temperatura crítica T_c , o coeficiente do termo logarítmico à resistividade, C , e o coeficiente Curie-Weiss da contribuição induzida pelos efeitos da dopagem de Pr à susceptibilidade magnética, D_{ind} .

$(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$				
x	$(a-b)$ (Å)	T_c (K)	C (mΩ cm)	D_{ind} (10^{-5} erg K/(Oe) ² g)
0	0	37.587	0.01272	0.28797
0.05	0.0177	37.384	0.01567	2.7222
0.1	0.0189	35.138	0.07846	2.9080
0.2	0.022	33.879	0.11627	8.2396
0.3	0.0268	32.559	0.1823	9.9502
0.4	0.036	30.976	0.33424	11.1651
0.5	0.0409	30.78	0.35956	14.4260

Analisemos, inicialmente, a contribuição logarítmica da resistividade, a qual pode estar relacionada a alguns dos mecanismos que foram expostos no capítulo 2. Um deles referia-se ao Modelo do Líquido de *Fermi* Marginal, que prevê uma correção desse tipo à resistividade do estado normal em cupratos supercondutores de alta temperatura de transição para $T \rightarrow 0$ [10]. No entanto, descartamos essa possibilidade porque esse comportamento é observado em nossas amostras numa faixa de temperatura muito maior do que a faixa para a qual este modelo prevê. Aliás, um estudo mais detalhado deste mecanismo revela que a divergência a baixas temperaturas é, na realidade, do tipo $[\ln(1/T)]^2$ [7].

Os outros mecanismos de interação que levam à dependência logarítmica são: a localização fraca (WL) [11], a interação elétron-elétron (EI) [12] (ambos relacionados com a desordem estrutural) e o espalhamento tipo *Kondo* (KE) [13].

Os resultados dos dados estruturais, com o incremento sistemático da ortorrômbicidade e a variação do ângulo de *buckling* no plano CuO_2 , mais o aumento da resistividade residual com a concentração de Pr, x , evidenciam que a matriz LSCO é gradualmente distorcida pela dopagem. A expansão do comprimento médio da ligação O(A)-Cu, parece bem relacionada com os efeitos da desordem no plano condutor porque pode gerar um potencial de espalhamento aleatório, associado às variações locais da posição do oxigênio apical, nas vizinhanças dos íons do Pr.

Em metais bidimensionais (2D) desordenados, uma contribuição logarítmica à resistividade pode ser devida a um mecanismo de "*back-scattering*" coerente ou através da interação elétron-elétron, porque eles envolvem difusão mecano-quântica [11,12]. Ambas as teorias predizem que o coeficiente do termo logarítmico para a condutância no plano de condução é $\sim e^2/h$ para toda a faixa para a qual a condutância é $\geq e^2/h$. Para nosso sistema, apesar de que as medidas foram realizadas em amostras cerâmicas, foi verificado que esta condição cumpre-se para todas as amostras. À primeira vista, estes resultados sugerem que os efeitos de localização em duas dimensões poderiam ser a origem das anomalias resistivas.

Por outro lado, as medidas de magneto-resistência (MR) apontam em outra direção. No composto $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ a transição supercondutora é suprimida rapidamente com o aumento do campo e, para um valor de campo fixo, a resistência aumenta com a temperatura, exibindo uma inversão na concavidade e mantendo-se sempre positiva, inclusive para temperaturas acima de T_c [8]. No entanto, quando dopamos com Pr este composto, surge uma MR negativa que aumenta com a concentração de Pr e compete com a contribuição positiva do sistema LSCO otimamente dopado com Sr. A MR negativa é observada em sistemas metálicos 2D desordenados, porque o campo magnético aplicado suprime o mecanismo de localização fraca que é dominante nestes sistemas [11]. No entanto, a magnitude destes efeitos em nossas amostras é muito maior do que para os metais 2D numa temperatura tão alta como 60 K. Nesta temperatura, a componente logarítmica é uma pequena fração do total da condutância. Isto significa que, o campo magnético não só afeta a contribuição do $\ln T$ à condutância como ocorre no caso dos efeitos de localização fraca.

Por outro lado, a MR associada à interação elétron-elétron é positiva [12].

A MR negativa, tem sido relatada na resistividade ao longo do eixo ρ_c , e ainda na resistividade dentro do plano de condução ρ_a para alguns cupratos supercondutores com uma concentração de buracos menor do que a ótima e em compostos não supercondutores; ou seja, em sistemas onde as correlações antiferromagnéticas são fortalecidas. Este comportamento foi observado também em metais que contêm flutuações de spin (sistemas *Kondo* e vidros de spin [14]). Os autores destes estudos atribuem este comportamento à redução de espalhamento de spin pelo campo magnético. Tendo em consideração que na faixa de campo magnético onde se observa a MR negativa ($H \leq 2.5$ T, para $T = 60$ K), os níveis do desdobramento *Zeeman* estão separados de um valor de energia $g\mu_B SH \leq kT$ (tomando $g = 2$ e $S = 1/2$); um mecanismo similar poderia estar atuando na série Pr:LSCO. Estas considerações indicam que os efeitos de spin são importantes para o processo de condução.

Até aqui, analisamos a possibilidade de que a desordem estrutural seja a origem das características observadas nas propriedades de transporte. Outra abordagem é considerar os efeitos da desordem sobre a temperatura crítica T_c . Nos supercondutores isotrópicos a desordem não magnética não afeta T_c , mas atua ligeiramente como mecanismo de quebra de pares num supercondutor anisotrópico [15]. Coffey e Cox [16], têm calculado a supressão de T_c devido à desordem nos supercondutores de alta T_c . Eles encontraram em seu modelo que, a desordem diminui T_c se o caminho livre médio, l , é reduzido à metade do comprimento de coerência, ξ . Em geral, independentemente dos detalhes dos modelos utilizados, é aceito que a desordem não magnética atua como mecanismo de quebra de pares se o valor no caminho livre médio l é reduzido até um valor menor do que o comprimento de coerência, ξ . Nós podemos verificar este ponto com precisão utilizando os dados da resistividade; desta forma, da resistência residual $\rho(x,0K)$, calculamos l de acordo com,

$$\rho(x,0K) = \frac{4 \cdot \pi \cdot v_F}{\omega_p^2 \cdot l} \quad (3)$$

onde v_F é a velocidade de *Fermi* e ω_p é a frequência do plasma [15]. No $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ [1], $\omega_p = 0.7$ eV, $v_F \approx 1 \times 10^7$ cm.s⁻¹ e ξ está próximo de 15 Å. Para $x = 0.5$ (a amostra com maior conteúdo de Pr), o menor valor do caminho livre médio é $l = 36$ Å, ou seja, duas vezes maior do que ξ . Este resultado indica que outros mecanismos têm que ser considerados para explicar a redução de T_c .

Neste sentido, o tempo de vida do espalhamento derivado do dado recém analisado ($\tau = \frac{l}{v_F}$) é $\tau = 4 \times 10^{-14}$ s. Com este resultado, podemos obter o valor de energia, ϵ , ao qual se acrescentam as larguras dos níveis devido ao espalhamento, utilizando o princípio de incerteza de *Heisenberg*, $\Delta\tau\Delta\epsilon \cong \hbar$, como sendo $\epsilon \cong 1050$ K. Este é o valor aproximado da energia de troca J do sistema de spins do Cu, sugerindo que o mecanismo de espalhamento dos portadores de carga está dominado pelo acoplamento das excitações de baixa energia neste sistema, reforçando-se a idéia de que o movimento dos portadores de cargas envolve variações no sistema de spin no plano CuO_2 .

Como sumário podemos dizer que a localização fraca e a interação elétron-elétron 2D, associadas às distorções do plano CuO_2 , são inconsistentes com a descrição do comportamento da magneto-resistência e que a desordem estrutural não pode ser responsável

pela supressão de T_c . É necessário encontrar uma origem comum para explicar tanto este comportamento quanto a divergência logarítmica na resistividade do estado normal. Levando em conta que a análise anterior dos resultados indicou que o papel do spin pode ser importante, consideremos esta possibilidade em detalhe.

Discutamos agora o espalhamento spin-flip como a possível origem do comportamento logarítmico da resistividade.

Nos metais e ligas, este mecanismo se manifesta quando existe um centro de espalhamento dos elétrons de condução que possui um momento magnético. Neste caso, a interação de troca entre os elétrons de condução e o momento local, conduz a eventos de espalhamento nos quais o spin eletrônico é perturbado na sua orientação (processo que chama-se de *flip*), acompanhada de uma variação do spin do momento local [17]. Este mecanismo foi explicado pela primeira vez por J. Kondo em 1963 [13], e se reflete nas curvas da resistividade pelo surgimento de um mínimo ao descer a temperatura. Os momentos localizados podem estar relacionados as impurezas magnéticas introduzidas numa matriz não magnética (o exemplo clássico é a liga Fe–Au). No caso dos cupratos, este mecanismo pode ocorrer ao colocar um dopante que possua momento magnético intrínseco no plano CuO_2 ou um elemento diamagnético que gere um momento induzido, como foi explicado no capítulo 2. Também pode ocorrer pela interação direta ou indireta de íons magnéticos dopados fora do plano. Vale acrescentar que, apesar da descrição deste processo de espalhamento ter sido feita acima para um momento magnético local, a física do mecanismo é essencialmente a mesma quando os portadores de cargas movem-se na presença de um sistema de spins (*Kondo lattice*), como acontece nos supercondutores cerâmicos, nos quais, os buracos ou elétrons estão, em boa medida, confinados no mesmo plano onde ocorrem as flutuações antiferromagnéticas.

O fato de que a resistividade inicia o desvio da linearidade aproximadamente na mesma temperatura para a qual a curva de susceptibilidade magnética apresenta um desvio da contribuição *Curie–Weiss* no Pr, indica fortemente que as interações magnéticas têm uma função relevante na anomalia da resistividade. Em nossas amostras, existem duas possíveis fontes para o comportamento tipo *Kondo*: uma interação direta dos portadores com o momento localizado dos íons do Pr no plano adjacente, ou pelo espalhamento provocado pelas flutuações de spin da sub-rede do Cu. É neste ponto, onde as considerações com relação à escolha do Pr como dopante, apresentadas na introdução, são relevantes, pois estamos tratando de uma substituição fora do plano para a qual não há evidências de valência 4+ (misturada ou de hibridização com os estados eletrônicos dos planos de condução no LSCO

[18]), deixando inalterados a concentração de buracos [19] e o conteúdo de oxigênio [20]. O momento magnético efetivo de $3.52\mu_B$, obtido para os íons de Pr em nossas medidas de $\chi(x,T)$, confirmam que o seu estado é $3+$. Por outro lado, um estudo de espectroscopia Mössbauer, utilizando ^{151}Eu como núcleo sonda, feito no sistema Eu:LSCO na fase T (ou seja, isomorfo como o sistema Pr:LSCO), revelou que não existem mudanças no deslocamento isomérico, nem no gradiente de campo elétrico local [21], indicando que não há qualquer transferência eletrônica até as posições da terra rara no plano adjacente. Portanto, a possibilidade de uma interação direta é descartada e o único efeito da dopagem de Pr é estritamente espacial (distorções ortorrômbicas, *buckling*). Deste modo, podemos assegurar que o espalhamento por flutuações do spin no plano CuO_2 permanece como a **única fonte possível** do desvio logarítmico nas curvas da resistividade. A intensidade deste processo estará determinada pelo efeito das distorções sobre a dinâmica dos spins. Após a análise realizada até aqui, estamos em condições de interpretar o significado do termo de $\chi_{\text{ind}}(x,T)$ na expressão 2: ele representa a contribuição à susceptibilidade magnética proveniente do sistema de spins do Cu sob a tensão estrutural crescente devida à dopagem. Deste ponto de vista, interpretaremos os resultados experimentais a seguir.

Como já discutimos, as correlações antiferromagnéticas dinâmicas de curto alcance (AF) estão presentes nos cupratos, ainda nas composições metálicas e inclusive no estado supercondutor [22], com um comprimento de correlação que diminui à medida que aumenta a concentração e mobilidade dos buracos [23,24]. Tendo em conta que a concentração de buracos permanece constante no Pr:LSCO, dentro da fase T, mesmo para dopagens mais altas [20], o aumento sistemático da resistividade com x evidencia uma redução da mobilidade dos buracos, o que deve conduzir a um aumento das correlações AF. Em princípio, a evidência deste fortalecimento nas curvas da susceptibilidade magnética $\chi(x,T)$ deveria ser o surgimento de máximos largos ao diminuir a temperatura nas amostras com maior conteúdo de Pr. Este é o resultado obtido para os sistemas onde a concentração ou mobilidade dos buracos diminui, como ocorre, por exemplo, no sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ com $x < 0.15$ [24]. No entanto, as mudanças na susceptibilidade consistem num aumento linear do coeficiente D_{ind} , que representa a intensidade da contribuição vinda do sistema de spins do plano CuO_2 submetido à deformações com o conteúdo de Pr. Utilizando os valores da tabela 4.1, um momento magnético induzido de $0.01\mu_B$ por íon do Cu é obtido; este momento induzido é uma consequência das distorções ortorrômbicas.

Uma melhor compreensão desta afirmação é encontrada ao considerar o composto pai La_2CuO_4 . Neste caso, a susceptibilidade magnética exibe um aumento agudo à medida que nos aproximamos da temperatura de Néel, T_N , do ordenamento AF de longo alcance, ao resfriar a amostra. Este efeito deve-se a um momento ferromagnético (*canted ferromagnetic moment*) desenvolvido junto com as correlações AF [24]. A componente ferromagnética emerge como uma consequência de uma interação do tipo *Dzialoshinsky-Moriya*, $D * (S_i \times S_j)$, associada à quebra local da simetria gerada pelas distorções ortorrômbicas, a qual tende a alinhar os spins adjacentes do Cu perpendicularmente um ao outro. Em conjunção com as interações AF de super-troca (coexistindo e competindo com elas), cada camada de CuO_2 desenvolve um momento pequeno (*canted*) dentro de uma área efetiva para temperaturas acima de T_N . Quando nos aproximamos de T_N , o momento ferromagnético total dentro da área efetiva aumenta à medida que se incrementa o comprimento das correlações AF bidimensionais, sendo a origem do aumento agudo da susceptibilidade magnética mencionado acima [24]. A extrapolação do gráfico do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura dá como resultado um valor positivo para a temperatura de *Curie-Weiss*.

Estas características do composto pai são importantes para a interpretação da origem do momento magnético induzido detectado em nosso sistema. Nós acreditamos que este fenômeno ocorre no Pr:LSCO ao produzir-se a quebra das simetrias locais nos planos CuO_2 , promovidas pelas distorções induzidas pela dopagem. O papel das distorções é essencial no sistema $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, o qual também tem estrutura T mas permanece tetragonal abaixo de 10 K e não se observa o aumento agudo de $\chi(T)$ perto de T_N [24]. Neste caso, queremos salientar que o valor do parâmetro ortorrômbico ($a-b$) correspondente à amostra com $x = 0.5$, é similar ao obtido para o sistema La_2CuO_4 à temperatura ambiente [25] (vide tabela 4.1).

Por outro lado, a temperatura de *Curie-Weiss* da contribuição do sistema de spins do Cu sob tensão, Θ_{ind} , é **positiva** para toda a série de amostras. Estes resultados estão de acordo com a idéia de que o momento induzido tem uma origem *canted* ferromagnético. Esta interpretação explica também porquê o aumento das correlações AF com x , leva a um aumento *Curie-Weiss* nas medidas de $\chi(x,T)$ ao diminuir a temperatura, e não a aparição de máximos largos.

Segundo a análise anterior, o aumento linear com o conteúdo de Pr do coeficiente da contribuição logarítmica à resistividade, C , e do parâmetro D_{ind} , que representa a magnitude

do desvio do andamento *Curie–Weiss* para o Pr^{3+} , significa que a intensidade do espalhamento de spin é maior à medida que se acrescentam as correlações AF.

Finalmente, encontramos que a supressão de T_c está claramente correlacionada com a intensidade do desvio da linearidade na resistividade no estado normal, representado pelo coeficiente C , como apresentamos na figura 4.10 (projeção lateral esquerda). Este resultado sugere claramente que a interação que determina as anomalias da resistividade também atuam como mecanismo de quebra de pares.

4.4 Conclusões

Do estudo sistemático das propriedades de transporte, magnéticas e estruturais da série Pr:LSCO, podemos concluir que:

- Ocorre um desvio da linearidade nas curvas de resistividade no estado normal na mesma faixa de temperatura para a qual a susceptibilidade magnética apresenta um desvio do comportamento *Curie–Weiss* do Pr^{3+} ;
- sob a suposição de que a origem da anomalia logarítmica na resistividade é o espalhamento dos portadores de cargas pelas flutuações de spin nos plano CuO_2 , se oferece uma explicação coerente, para todas as amostras do sistema, em termos dos efeitos das deformações estruturais sobre a dinâmica de spin do Cu. Outras possíveis interpretações demonstraram ser inconsistentes;
- o tempo de vida calculado para o processo de espalhamento dos portadores e a magneto–resistência negativa observada, confirmaram o papel relevante dos mecanismos de spin no processo de condução;
- o desvio do comportamento *Curie–Weiss* do Pr^{3+} na susceptibilidade é descrito através de um termo que representa a contribuição do sistema de spin do Cu submetido a deformações que aumentam com a dopagem, encontrando-se um momento magnético induzido de $0.01\mu_B$ por íon de Cu;
- foi proposta uma interpretação concreta aos efeitos das distorções ortorrômbricas na dinâmica de spin do Cu: o fortalecimento das correlações AF de curto alcance e o surgimento de uma contribuição fraca ferromagnética associada a uma interação *Dzialoshinsky-Moriya*, gerada pela quebra da simetria local;
- as interações estão baseadas em correlações quantitativas estabelecidas entre os parâmetros obtidos após os ajustes das curvas experimentais. Em particular, os parâmetros que caracterizam a intensidade das anomalias na resistividade e na susceptibilidade, C , D_{ind} , respectivamente, exibem um incremento linear com a concentração de Pr;

- foi demonstrado que os efeitos da desordem estrutural (não magnético) não podem explicar a redução da temperatura crítica. A correlação entre a supressão de T_c e o parâmetro C , que caracteriza a intensidade do espalhamento de spin, sugere que a excitação que interage com os portadores no estado normal, também tem um papel importante como mecanismo de quebra de pares.

4.5 Referências

- [1] M. Gurvich and T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1337 (1987)
- [2] S. Martin, T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Scheemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **41**, 846 (1990)
- [3] J. E. Musa, S. García, M. Rothier de Amaral, Jr., H. Salim de Amorin, B. Giordanengo, E. M. Baggio-Saitovitch, P. J. G. Pagliuso, C. Rettori, W. B. Yelon, and S. K. Malik, *Phys. Rev. B* **59**, 6557 (1999)
- [4] J. E. Musa, S. García, M. Rothier de Amaral, Jr., H. Salim de Amorin, B. Giordanengo, E. M. Baggio-Saitovitch, P. J. G. Pagliuso, C. Rettori, W. B. Yelon, and S. K. Malik, *J. Appl. Phys.* **85**, 6052 (1999)
- [5] W. Schäfer, M. Breuer, G. Bauer, A. Freimuth, N. Knauf, B. Roden, W. Schlabitz, and B. Büchner, *Phys. Rev. B* **49**, 9248 (1994)
- [6] T. W. Jing, N. P. Ong, T. V. Ramakrishnan, J. M. Tarascon, and K. Remschnig, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 761 (1991)
- [7] Y. Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, T. Kimura, and K. Kishio, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4662 (1995)
- [8] W. K. Kwok, G. W. Crabtree, D. G. Hinks, D. W. Capone, J. D. Jorgensen, and K. Zhang, *Phys. Rev. B* **35**, 5343 (1987)
- [9] D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 957 (1989)
- [10] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989)
- [11] P. A. Lee and T.V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985)
- [12] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, in *Electron-Electron Interaction in Dissordered Systems*, edited by M. Pollak and A. L. Efros (North Holland, Amsterdam, 1985), pp. 1-53

- [13] J. Kondo, *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1969), Vol. 23, p. 183
- [14] A. K. Nigam and A. K. Majumbar, *Phys. Rev. B* **27**, 495 (1983)
- [15] G. Xiao, M. Z. Cieplak, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **40**, 4538 (1989)
- [16] L. Coffey and D. L. Cox, *Phys. Rev. B* **37**, 3389 (1988)
- [17] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (Saunders College, Philadelphia, 1976), p. 687
- [18] M. Breuer, W. Schäfer, N. Knauf, B. Roden, W. Schlabitz, B. Büchner, M. Cramm, and R. Müller, *Physica C* **235-240**, 345 (1994)
- [19] M. Breuer, B. Büchner, R. Müller, M. Cramm, O. Maldonado, A. Freimuth, B. Roden, R. Borowski, B. Heymer, and D. Wohlleben, *Physica C* **208**, 217 (1993)
- [20] J. Arai, Y. Iwata, and K. Umezawa, *Phys. Rev. B* **54**, 12557 (1996)
- [21] G. W. Crabtree, W. K. Kwok, A. Umezawa, L. Soderholm, L. Morss, and E. E. Alp, *Phys. Rev. B* **36**, 5258 (1987); S. García and E. M. Baggio-Saitovitch, *não publicado*
- [22] G. Shirane, R. J. Birgeneau, Y. Endoh, and M. A. Kastner, *Physica B* **197**, 158 (1994); T. E. Mason, G. Aeppli, S. M. Hayden, A. P. Ramírez, and H. A. Mook, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 919 (1993)
- [23] B. Keimer, N. Belk, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, C. Y. Chen, M. Greven, M. A. Kastner, A. Aharony, Y. Endoh, R. W. Erwin, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **46**, 14034 (1992)
- [24] D. C. Johnston, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 218 (1991)
- [25] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu and D. Groult, *Crystal Chemistry of High-T_c Superconducting Copper Oxides*, Springer Series on Materials Science Vol. 15, (Springer, Berlin 1991)

***EFEITOS DA DINÂMICA DE SPIN SOBRE AS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE E
MAGNÉTICAS NO SISTEMA $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$ COM $0 \leq x \leq 0.15$***

5.1 Introdução

Como foi mencionado na introdução, o objetivo geral do nosso trabalho é oferecer uma interpretação coerente das anomalias nas propriedades de condução no estado normal, em compostos baseados no LSCO, e determinar a função das interações magnéticas, procurando estabelecer a existência de qualquer correlação com as variações induzidas na região supercondutora. No capítulo anterior estudamos o sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, no qual o elemento dopante, o Pr, substitui ao La no plano adjacente ao plano condutor CuO_2 . Para dar continuidade a este estudo e tentar observar a relação entre a concentração e a mobilidade dos buracos livres com o estado magnético do sistema $3d$ -spin do Cu, são analisadas neste capítulo as propriedades de transporte e magnéticas do sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$. O Li^+ é um caso muito interessante porque é uma substituição diamagnética *dentro do plano* que introduz diretamente um buraco nas camadas de CuO_2 [1]. Por isto, é uma contrapartida apropriada para conferir se os resultados obtidos para o sistema Pr:LSCO refletem características intrínsecas do comportamento dos planos CuO_2 quando a intensidade das correlações AF é mudada de forma sistemática. No caso do Pr, isto se consegue através do incremento das distorções ortorrômbicas da rede; no caso do Li, mudando a concentração de buracos. Por outro lado, o Li possui uma ampla solubilidade no LSCO (até 50 % atômico), permitindo conduzir um estudo sistemático numa série de compostos.

A substituição do Cu pelo Li nos compostos baseados no sistema LSCO, tem sido estudada por A. I. Rykov *et al.* [2] e J. L. Sarrao *et al.* [3], através de medidas de susceptibilidade magnética no estado normal e por L. P. Le *et al.* [4], através de medidas de ressonância de spin μ^+ (SR). Nós reportamos neste capítulo, os efeitos da dopagem de Li na dependência da resistividade com a temperatura, partindo de uma faixa de baixas concentrações que preserva a supercondutividade ($x = 0.01, \dots, 0.05$) [5], até atingir valores relativamente altos de x ($x = 0.08, 0.1$ e 0.15) [6], para os quais a supercondutividade é

suprimida. Com isto, pretende-se encontrar uma única descrição para todo o sistema e comparar os resultados com os obtidos para o sistema Pr:LSCO.

5.2 Resultados

5.2.1 Características estruturais

O raio iônico do íon Li^+ (0.76 Å) é similar ao raio do íon Cu^{2+} (0.72 Å) e do mesmo modo que nas substituições com outros íons de tamanho similar, como o Zn e Ga, apresentadas no capítulo 2, a dopagem com Li não traz mudanças significativas nas propriedades estruturais. Na figura 5.1, mostramos os espectros de difração de raios-X de algumas das amostras estudadas, nas quais não foram detectadas linhas espúrias.

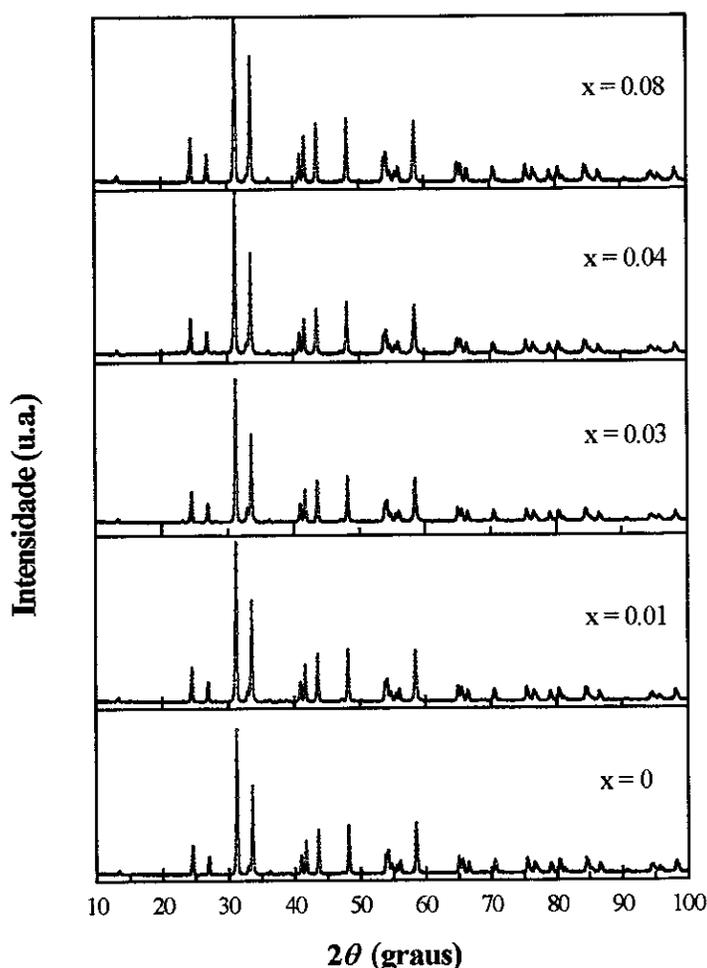


Figura 5.1 Espectros de difração de raios-X à temperatura ambiente de algumas das amostras do sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$.

Da análise destes espectros se conclui que todas as amostras estudadas apresentam estrutura tetragonal e pertencem à fase T do sistema Li:LSCO. Através do método de *Rietveld*, obteve-se o comportamento dos parâmetros de rede (*a* e *c*) e do volume da cela unitária, *V*. Ambos mudam pouco com a concentração de Li; *a* apresenta uma suave tendência a diminuir e o parâmetro *c* permanece quase constante, como pode-se apreciar na tabela 5.1. O volume da cela decresce linearmente com *x*, enquanto a relação *c/a* aumenta, como tem sido reportado [2,3] demonstrando que o Li está realmente dentro da rede cristalina.

Tabela 5.1 Parâmetros cristalográficos de algumas das amostras do sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$ à temperatura ambiente obtidos por nós e reportados na literatura [2].

x	a (Å)	c (Å)	c / a	V (Å ³)
0	3.82(3)	13.161(5)	3.444	190.5
0.05	3.804(1)	13.143(3)	3.455	189.0
0.1	3.783(1)	13.158(3)	3.478	188.4
0.25	3.771(1)	13.170(3)	3.492	187.4
0.425	3.734(1)	13.169(4)	3.527	183.7

Os efeitos da substituição de Li no sistema LSCO saturam para $x = 0.5$, no caso de $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{0.5}Li_{0.5})O_4$, o qual apresenta uma super-estrutura de ordem simples, alternando-se um átomo de Cu com um de Li nos planos condutores [2,3,7]. É importante ressaltar que, inclusive para este caso limite, as medidas de difração de nêutrons indicam que o conteúdo de oxigênio permanece constante [7].

5.2.2 Medidas resistivas

Com o aumento do conteúdo de Li, se observam três estágios bem definidos no comportamento resistivo dos compostos estudados. Na figura 5.2, mostramos as curvas experimentais da resistividade, $\rho(x,T)$, para $x = 0.0, 0.01, 0.02$ e 0.03 (*estágio I*). Como é conhecido [8], o composto $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ($x = 0.0$), exibe uma dependência linear para altas temperaturas (aproximadamente para $T > 100$ K) e uma ligeira divergência à medida que nos aproximamos da transição supercondutora resfriando a amostra, gráfico inserido na figura 5.2 (os valores absolutos da resistividade desta amostra diferem da análoga no sistema Pr:LSCO. Este fato está relacionado com os tratamentos térmicos utilizados para ambos os sistemas).

Com o incremento da concentração de Li, a dependência linear estende-se até valores menores de temperatura e, ao mesmo tempo, observa-se uma redução sistemática da resistividade em toda a região normal (figura 5.2). Neste estágio, todas as amostras são supercondutoras; a temperatura crítica (medida no ponto médio da transição) e a largura das transições, seguindo o critério 10% – 90%, permanecem constantes até $x = 0.02$ ($T_c = 36.5$ K, $\Delta T = 5$ K); para $x = 0.03$, observa-se uma pequena redução de T_c ($T_c = 33.5$ K).

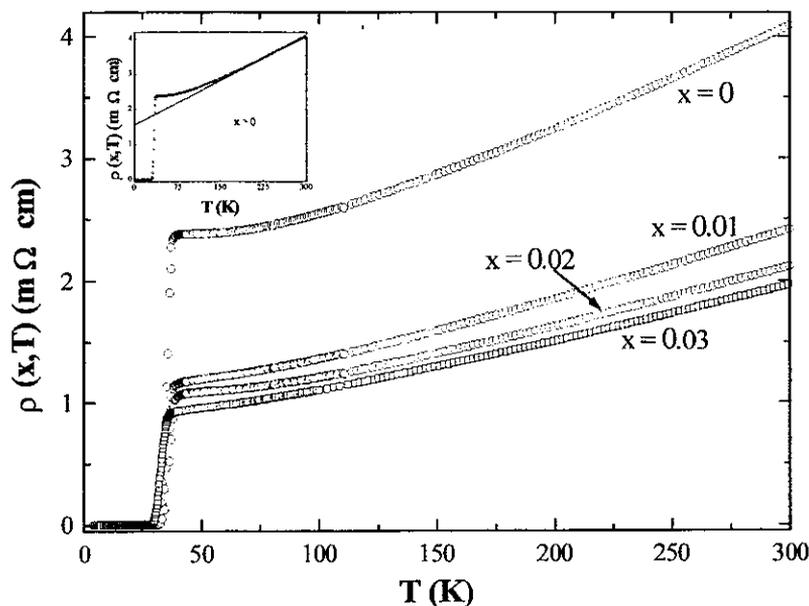


Figura 5.2 Dependência de $\rho(x, T)$ com a temperatura para $0.0 \leq x \leq 0.03$ no sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$. Figura inserida: desvio do comportamento linear da resistividade no estado normal para $x = 0$.

O decréscimo em T_c é o primeiro passo até uma nova região (*estágio 2*; $0.03 \leq x \leq 0.05$) para a qual a resistividade no estado normal permanece metálica e sem mudar o seu valor, enquanto T_c diminui até 26 K para $x = 0.05$, sem mudanças na largura da transição (vide figura 5.3 para $x = 0.03$ e 0.05). Finalmente, para um conteúdo de Li ainda maior ($x = 0.08, 0.10$ e 0.15), *estágio 3*, a dependência metálica na resistividade e a supercondutividade são suprimidas. Neste estágio, os valores absolutos da resistividade aumentam com x , e surge uma divergência significativa à medida que a temperatura diminui. Este último efeito se mostra na figura 5.3, utilizando valores normalizados da resistividade com relação ao valor a temperatura ambiente.

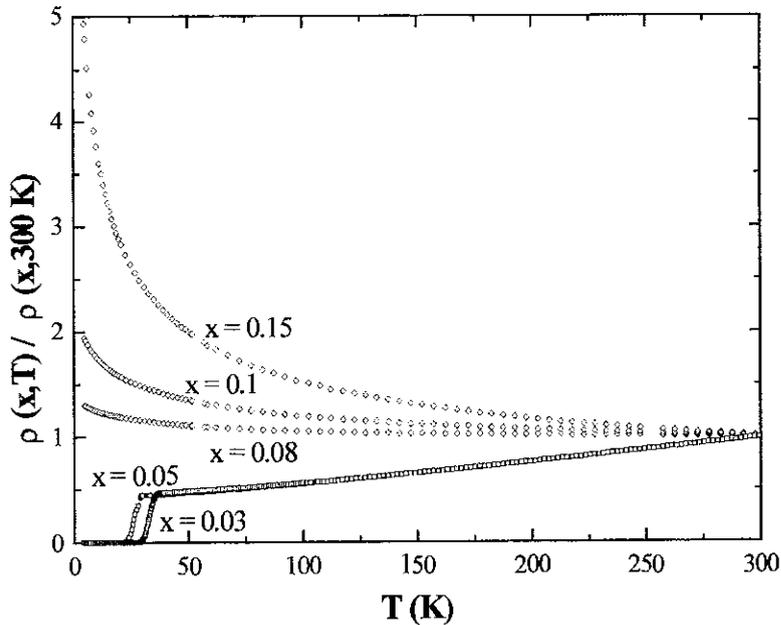


Figura 5.3 Dependência com a temperatura da resistividade normalizada, $\rho_n(x,T)$, para $0.03 \leq x \leq 0.15$ no sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$.

Seguindo o procedimento realizado no capítulo 4, pode ser inferido o mecanismo que provoca o desvio da linearidade das curvas $\rho(x,T)$ no estado normal. Primeiramente consideramos os processos de ativação, do tipo $\rho(x,T) \sim (T^\beta)$, com $\beta = 1, 1/2$ e $1/4$. Os gráficos de $\ln\rho(x,T)$ vs $1/(T^\beta)$ revelaram claramente que nenhum dos casos descreve as mudanças na resistividade. Tendo em conta os resultados obtidos no capítulo anterior para o caso do sistema Pr:LSCO, nós consideramos novamente a possibilidade de que a anomalia na resistividade no Li:LSCO pudesse estar representada também por uma contribuição logarítmica. Por isso, foi ajustada uma dependência do tipo:

$$\rho(x, T) = A + B \cdot T - C \cdot \ln T, \tag{1}$$

às curvas experimentais para $T_c \leq T \leq 100$ K nas amostras supercondutoras (região anômala), e até 300 K (ou seja, em toda a faixa de temperatura) nas amostras não supercondutoras.

Os ajustes obtidos, utilizando a expressão (1) para $x = 0.01$ (estágio 1), 0.05 (estágio 2) e 0.15 (estágio 3), e o desvio da linearidade $\Delta\rho(x, T) = \rho_{\text{exp}}(x, T) - A - B \cdot T$ para $x = 0, 0.02$ e 0.05, numa escala logarítmica, são mostrados nas figuras 5.4 e 5.5, respectivamente. Como pode-se apreciar, foram obtidos bons resultados na faixa de temperatura desejada. No

caso das amostras não supercondutoras, $x = 0.08, 0.1$ e 0.15 , obteve-se um bom ajuste em toda a faixa de temperatura, como é mostrado no gráfico inserido na figura 5.4 para $x = 0.15$.

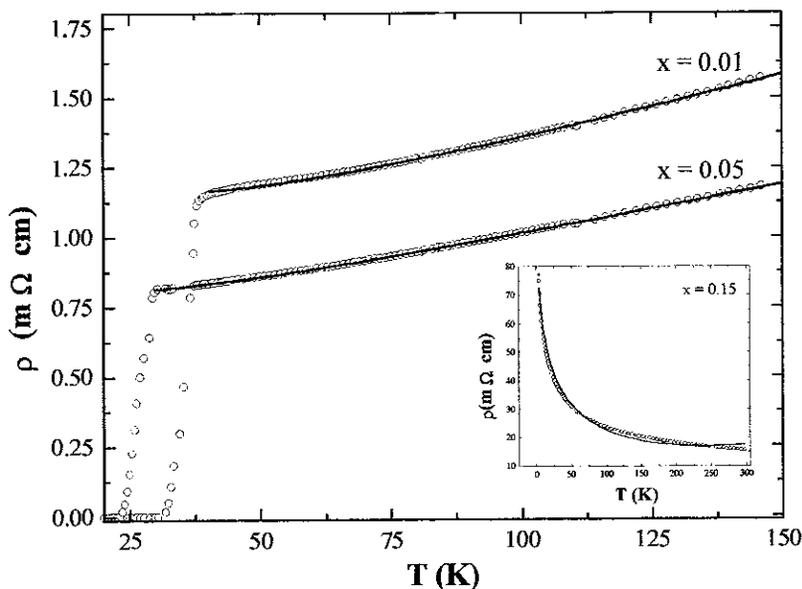


Figura 5.4 Ajustes da expressão $\rho(T) = A + BT - C \ln T$ para $x = 0.01$ (estágio 1), 0.05 (estágio 2) e 0.15 (estágio 3; figura inserida) no sistema Li:LSCO.

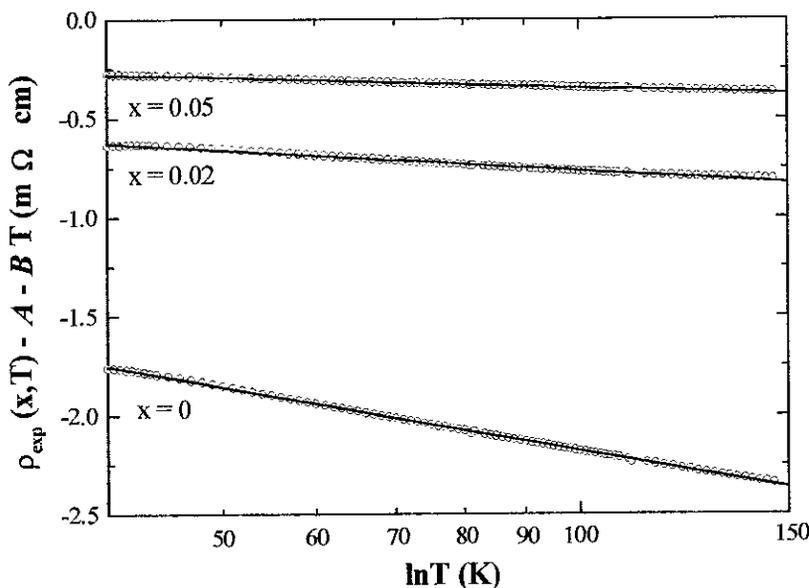


Figura 5.5 Dependência com o logaritmo da temperatura da parte não linear da resistividade $\rho_{exp}(x, T) - A - BT$ para $x = 0, 0.02$ e 0.05 .

A evolução do coeficiente $C_n(x)$ da contribuição logarítmica, normalizado a temperatura ambiente, é apresentado na figura 5.6. Para baixos conteúdos de Li, $C_n(x)$, diminui até atingir um valor mínimo, aumentado novamente ao continuar incrementando-se a concentração de Li. A linha contínua representa um ajuste utilizando uma dependência quadrática do tipo:

$$\frac{C_n(x)}{C_n(x_0)} = 1 + k \cdot \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^2, \quad (2)$$

sendo $x_0 = 0.05$ o valor de concentração para o qual se tem o valor mínimo de $C_n(x)$.

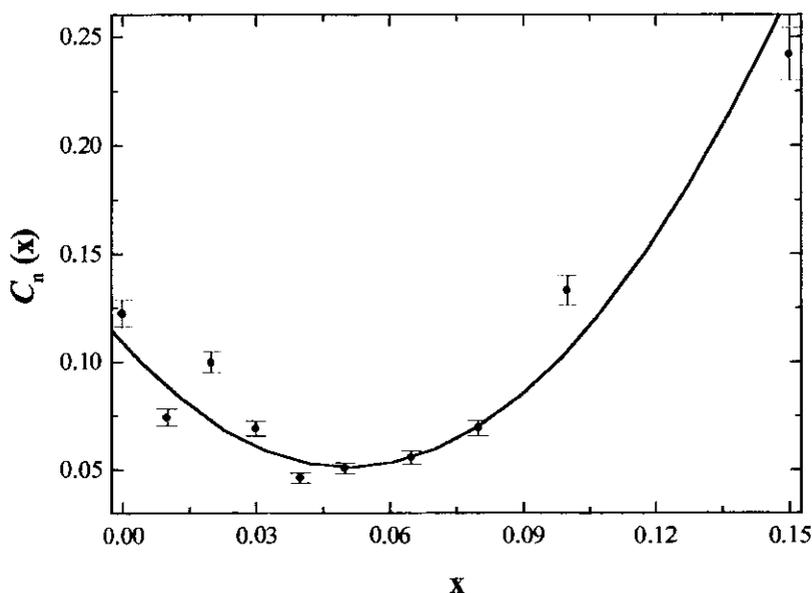


Figura 5.6 Dependência com a concentração de Li do coeficiente $C_n(x)$ normalizado (a temperatura ambiente) no sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$. A linha contínua é um ajuste quadrático.

A tabela 5.2 resume os resultados obtidos para a temperatura de transição e o coeficiente $C_n(x)$ para todas as amostras estudadas.

Tabela 5.2 Variações da temperatura crítica e do parâmetro $C_n(x)$ normalizado à temperatura ambiente com o aumento da concentração do Li no sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$.

$La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$		
x	T_c (K)	C_n
0	35.87	0.12243
0.01	35.44	0.07431
0.02	35.44	0.09973
0.03	33.15	0.06927
0.04	27.10	0.04629
0.05	26.03	0.05075
0.08	0	0.06953
0.10	0	0.13298
0.15	0	0.24185

Por último, dentro da caracterização das propriedades de transporte, foram realizadas medidas de magneto-resistência (MR) com campos de 8 T a diferentes temperaturas para toda a série de amostras. Nas amostras supercondutoras, se observou que a transição é suprimida rapidamente com o aumento do campo e, para um valor de campo fixo, a resistência aumenta com a temperatura, exibindo uma inversão na concavidade. Estes resultados são similares ao mostrado pela matriz $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ [9]. Na figura 5.7 é inserido um gráfico que mostra este comportamento para $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{0.97}Li_{0.03})O_4$.

Nas amostras não supercondutoras, observou-se uma componente negativa da MR, cuja intensidade aumenta com o conteúdo de Li, acompanhando e competindo com a contribuição da matriz. Na figura 5.7 apresentamos as medidas da MR a 60 K para as amostras não supercondutoras, onde as linhas são guia para os olhos.

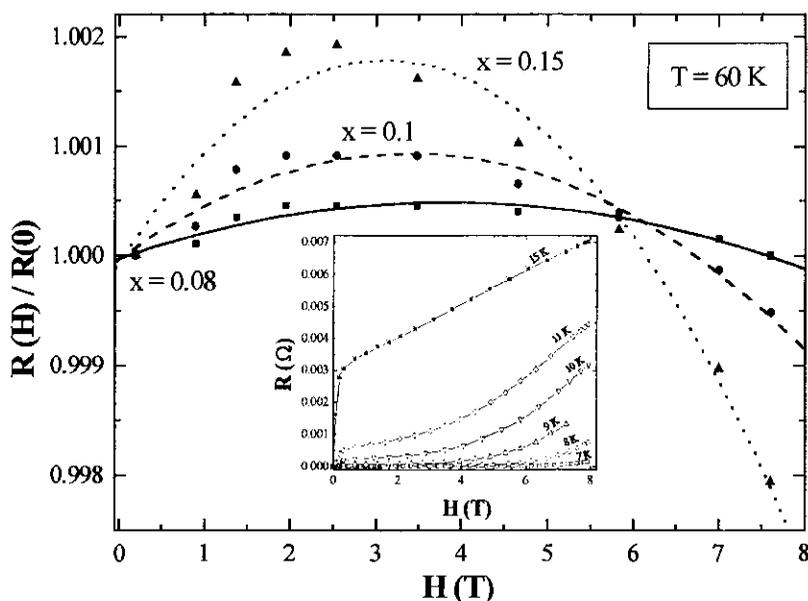


Figura 5.7 Magneto-resistência das amostras não supercondutoras em $T = 60$ K no $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$. As linhas contínuas são guias para os olhos. Figura inserida: magneto-resistência do composto supercondutor $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{0.97}Li_{0.03})O_4$ para diferentes valores de temperatura.

5.2.3 Medidas magnéticas

A figura 5.8 mostra o desenvolvimento da susceptibilidade magnética com a temperatura ($\chi(x,T)$), na faixa $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ com um campo magnético externo de 0.5 T , para amostras representativas dos três estágios: $x = 0.01$ (estágio 1), 0.03 (estágio 2) e 0.15 (estágio 3). No gráfico inserido apresenta-se as mesmas curvas na faixa $T_c \leq T \leq 300 \text{ K}$, utilizando uma escala mais sensível nas vizinhanças de T_c ; vale a pena salientar que o nível da linha base na região de altas temperaturas ($T > 100 \text{ K}$) se incrementa no caso da curva $x = 0.03$ com relação a $x = 0.01$, enquanto diminui para $x = 0.15$. Pode-se apreciar também que o incremento de $\chi(x,T)$ ao resfriar as amostras cresce com o conteúdo de Li. Em geral, na faixa de baixas concentrações de Li ($0 \leq x \leq 0.05$), as amostras exibiram a transição supercondutora com valores de T_c que concordam com as obtidas nas medidas da resistividade, observando-se também uma redução da fração diamagnética ao aumentar x .

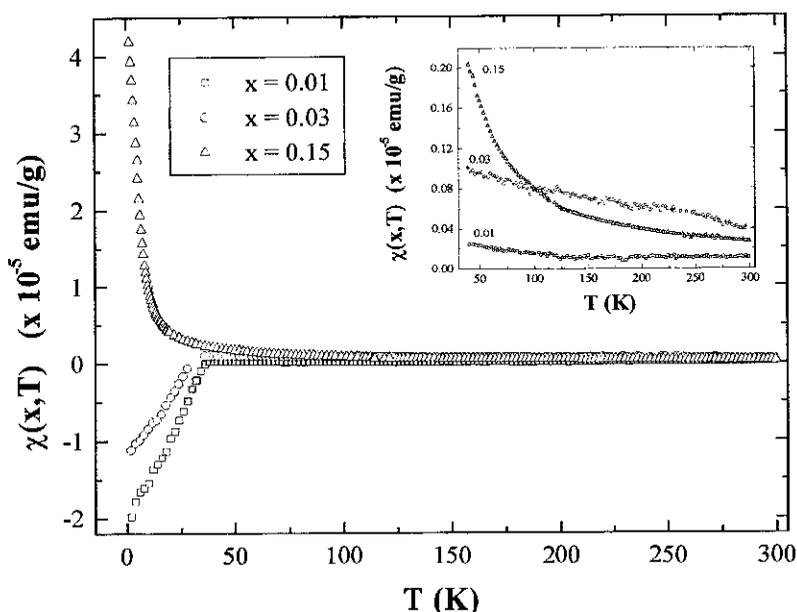


Figura 5.8 Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura no sistema $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$. Figura inserida: desenvolvimento e supressão do paramagnetismo de Pauli no estado normal com o aumento do conteúdo de Li, passando-se a um termo Curie-Weiss.

5.3 Discussão dos resultados

As variações sistemáticas observadas na caracterização estrutural e nas medidas da resistividade com o conteúdo de Li evidenciam que este dopante encontra-se realmente dentro da matriz de LSCO. As medidas magnéticas confirmam este ponto, pois tanto no sistema $La_{1.85}(Cu_{1-y}Li_y)O_4$ quanto no $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$, o nível da linha de base das curvas da susceptibilidade magnética no estado normal, que representa a contribuição do paramagnetismo de *Pauli* nestes compostos, aumenta com o conteúdo de Li na região de baixas concentrações, e desce para concentrações mais altas, como ocorre com nossas amostras (vide figura 5.8). O incremento da intensidade do desvio tipo *Curie-Weiss* da susceptibilidade com o conteúdo de Li, ao resfriar nossas amostras no estado normal, é também uma das características observadas nestes sistemas [2].

O decréscimo dos valores de $\rho(x,T)$ em toda a região normal no estágio I indica que os buracos introduzidos pelo Li são móveis, como acontece com aqueles criados pelo Sr no $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. O fato de T_c permanecer constante neste estágio indica que os possíveis efeitos de quebra de pares associados à desordem são desprezíveis. O incremento da concentração de buracos móveis não é incompatível com o resultado de que T_c não muda. No

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, nas vizinhanças do valor ótimo, $x = 0.15$ (no intervalo $0.15 \leq x \leq 0.18$), T_c é praticamente constante no LSCO que corresponde ao limite do estágio 1 ($x = 0.02$). A semelhança entre as características da dopagem com Li e com Sr, é também observada no comportamento da magneto-resistência nas amostras supercondutoras (gráfico inserido na figura 5.7).

Os estágios 2 e 3 revelam o surgimento de um estado eletrônico diferente para os buracos dopados pelo Li, sugerindo efeitos de localização. Tais efeitos poderiam ser resultado do aumento da desordem induzida pela dopagem, promovendo a aparição de uma densidade de estados localizados na borda da banda de condução [8].

Como já foi analisado no capítulo 4, a desordem estrutural e a localização associada também afetam a dinâmica de spin. Dando continuidade a nossa interpretação das anomalias na resistividade apresentadas neste capítulo, nós propomos aqui que a divergência logarítmica no sistema Li:LSCO (incluindo a região supercondutora) pode ser interpretadas em termos do espalhamento dos buracos pelas flutuações do sistema de spins $3d$ -spin do Cu, através de um mecanismo de *spin-flip* tipo *Kondo* [10].

A análise do comportamento resistivo das amostras do estágio 1, oferece a primeira confirmação. Nesta faixa os buracos são móveis e, segundo nosso enfoque, as correlações AF já existentes na matriz $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ deverão ser enfraquecidas. Como consequência, a intensidade do espalhamento de spin deveria diminuir. O decréscimo dos valores do coeficiente $C_n(x)$ obtido para esta faixa é a evidência deste efeito. Queremos salientar que este resultado é importante, pois, em princípio, as curvas da resistividade na região normal poderiam diminuir seus valores deslocando-se paralelamente (ou seja, sem variação no desvio da linearidade), o que não acontece.

O comportamento da resistividade nos estágios 2 e 3 é consistente com a descrição anterior, pois à medida em que os efeitos de localização associados à desordem são mais intensos (o que se reflete no incremento dos valores da resistividade e na supressão de T_c), as correlações AF e a intensidade do espalhamento de spin devem ser fortalecidos. Estes efeitos se refletem no rápido aumento do coeficiente $C_n(x)$, depois de atingir um mínimo, com o conteúdo de Li (figura 5.6). Como mencionamos no item anterior, a variação do quociente $C_n(x)/C_n(x_0)$ com a concentração de Li é descrita por uma dependência quadrática (equação 2). Nós salientamos que a temperatura de Néel, T_N , é suprimida nos sistemas

$\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ e $\text{La}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)\text{O}_4$ de acordo com a equação $T_N(y)/T_N(0) = 1 - \left(\frac{y}{y_c}\right)^n$ com

$n \cong 2$ e $y_c \cong 0.02$ e 0.03 , respectivamente, como já foi mostrado por A. I. Rykov *et al.* [2] e J. L. Sarrao *et al.* [3]. Para o nosso sistema, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$, este tipo de dependência descreve, não somente a etapa inicial (estágio 1), onde as flutuações são enfraquecidas pelos buracos móveis (que seria a situação similar à supressão de ordem magnética de longo alcance nos sistemas mencionados), como também abrange todo o comportamento de spin do sistema, incluindo a região não supercondutora com um único valor do parâmetro crítico $x_0 = 0.05$ (vide figura 5.6).

Na análise anterior para a série Li:LSCO, como no caso do sistema Pr:LSCO, os efeitos da dopagem sobre as correlações AF e a intensidade do espalhamento de spin, tem um papel relevante na interpretação dos resultados. Como foi mencionado no capítulo anterior, um fortalecimento das correlações AF deverá se manifestar nas curvas da susceptibilidade magnética do estado normal através do surgimento de máximos largos ao diminuir a temperatura [11]. Pelo contrário, da mesma forma que no sistema Pr:LSCO, a série Li:LSCO exhibe um incremento tipo *Curie-Weiss* a baixas temperaturas (vide figura 5.8). Porém a origem física deste comportamento no Li:LSCO deve ser diferente, pelo fato de que nesta série de compostos preserva-se a estrutura tetragonal, ou seja, não há distorções ortorrômbicas que induzam um momento magnético associado a uma interação tipo *Dzialozhinky-Moriya*. O mecanismo que gera o comportamento *Curie-Weiss* neste sistema está provavelmente relacionado com momentos magnéticos localizados, criados pela redução da mobilidade dos buracos em regiões afetadas por defeitos, como foi descrito no capítulo 2, ao analisar os efeitos das substituições diamagnéticas no LSCO. Para poder obter conclusões confiáveis é preciso considerar um número maior de amostras; um estudo detalhado do comportamento da susceptibilidade magnética no estado normal, considerando compostos com maiores conteúdos de Li está sendo realizado [12].

Com relação à supressão de T_c , encontramos o mesmo resultado observado no sistema Pr:LSCO: nos estágios 2 e 3, para os quais T_c diminui até que finalmente a supercondutividade é suprimida, o coeficiente $C(x)$ da contribuição logarítmica à resistividade aumenta (figura 5.6), evidenciando novamente que existe uma correlação entre um parâmetro que caracteriza as anomalias do estado normal (a intensidade do espalhamento de spin, o qual atua como o principal mecanismo de quebra de pares) e o estabelecimento do estado supercondutor.

A existência de uma magneto-resistência negativa, cuja intensidade aumenta com a concentração de Li, confirma o papel dos mecanismos de spin no processo de condução (vide figura 5.7). Este efeito foi observado nas amostras não supercondutoras, ou seja, na faixa de

concentrações na qual as correlações AF são fortalecidas. Resultados similares têm sido relatados para compostos não supercondutores no sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ [13]. A magnitude da MR negativa é ainda maior do que no caso do sistema Pr:LSCO (chegando a dominar sobre a contribuição negativa da matriz), sendo igual à temperatura para a qual foram feitas as medidas ($T = 60$ K). Tendo em conta que as medidas no Pr:LSCO foram feitas em amostras que ainda apresentam a transição supercondutora (menor intensidade do mecanismo de espalhamento de spin), este resultado é consistente com nossa interpretação. A observação de uma MR negativa da ordem de 0.2 % para $T = 60$ K e $H = 8$ T para $x = 0.15$ descarta a localização fraca 2D como possível fonte deste comportamento [14].

5.4 Conclusões

Do estudo sistemático das propriedades estruturais e de transporte da série $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ com $x = 0, \dots, 0.15$, podemos concluir que:

- As curvas de resistividade apresentam três estágios na sua evolução com o conteúdo de Li, os quais são interpretados em termos da concentração e mobilidade dos buracos introduzidos pelo dopante;
- nas amostras supercondutoras do sistema, ocorre um desvio da linearidade nas curvas de resistividade no estado normal um pouco acima de T_c . Depois de tentativas de ajuste, encontrou-se que esta anomalia é descrita por um termo logarítmico. Nas amostras não supercondutoras esta contribuição é importante até a temperatura ambiente;
- o coeficiente da contribuição logarítmica à resistividade exhibe uma variação sistemática com a concentração de Li, a qual é descrita razoavelmente por uma dependência quadrática para todas as amostras do sistema, incluindo a faixa não supercondutora;
- sob a suposição de que a origem da contribuição logarítmica à resistividade é o espalhamento dos portadores de carga pelas flutuações de spin nos planos CuO_2 , se oferece uma explicação coerente para todas as amostras do sistema em termos dos efeitos da desordem sobre a dinâmica de spin do Cu;
- a correspondência entre a supressão de T_c e o incremento do parâmetro $C_n(x)$, que caracteriza a intensidade do espalhamento de spin, sugere que a excitação que interage com os portadores no estado normal é a mesma que tem a função principal como mecanismo de quebra de pares;
- a magnitude da magneto-resistência negativa observada a 60 K nas amostras não supercondutoras e seu incremento com o conteúdo de Li, evidenciam a importância dos

mecanismos de spin no processo de condução e apoiam a interpretação de que o espalhamento tipo *Kondo* pelas flutuações magnéticas é a origem das anomalias resistivas.

5.5 Referências

- [1] N. Merrien, F. Studer, A. Maignan, C. Martin, C. Michel, B. Raveau, and A. M. Flank, *J. Solid State Chem.* **101**, 237 (1992)
- [2] A. I. Rykov, H. Yasuoka, and Y. Ueda, *Physica C* **247**, 327 (1995)
- [3] J. L. Sarrao, D. P. Young, Z. Fisk, E. G. Moshopoulou, J. D. Thompson, B. C. Chakoumakos, and S. E. Nagler, *Phys. Rev. B* **54**, 12014 (1996)
- [4] L. P. Le, R. H. Heffner, D. E. MacLaughlin, K. Kojima, G. M. Luke, B. Nachumi, Y. J. Uemura, J. L. Sarrao, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **54**, 9538 (1996)
- [5] S. García, J. E. Musa, B. Giordanengo, and E. M. Baggio-Saitovitch, *Solid State Comm.* **105**, 37 (1998)
- [6] S. García, J. E. Musa, and E. M. Baggio-Saitovitch, *J. Appl. Phys.* **85**, 5356 (1999)
- [7] J. P. Attfield and G. Férey, *J. Solid State Chem.* **80**, 112 (1989)
- [8] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu and D. Groult, *Crystal Chemistry of High- T_c Superconducting Copper Oxides*, Springer Series on Materials Science Vol. 15, (Springer, Berlin 1991)
- [9] W. K. Kwok, G. W. Crabtree, D. G. Hinks, D. W. Capone, J. D. Jorgensen, and K. Zhang, *Phys. Rev. B* **35**, 5343 (1987)
- [10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (Saunders College, Philadelphia, 1976), p. 687
- [11] D. C. Johnston, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 218 (1991)
- [12] S. García, J. E. Musa, L. Ghivelder and E. M. Baggio-Saitovitch, *em preparação*
- [13] T. W. Jing, N. P. Ong, T. V. Ramakrishnan, J. M. Tarascon, and K. Remschnig, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 761 (1991)
- [14] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985)

CONCLUSÕES GERAIS

Nos capítulos 4 e 5 foram feitos resumos parciais que refletem os resultados específicos obtidos para os sistemas $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ e $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Li_x)O_4$, respectivamente. Tendo em conta estes resultados, nos apresentamos aqui as conclusões gerais da Tese:

- Foi desenvolvido um estudo sistemático das propriedades estruturais, magnéticas e de transporte em 15 amostras de dois sistemas de compostos convenientemente escolhidos, sendo comum para ambos, o fato de que é possível mudar gradualmente a intensidade das correlações antiferromagnéticas através da concentração e/ou da mobilidade dos portadores de carga nos planos de condução.
- Foram encontradas anomalias no comportamento da resistividade no estado normal, as quais são descritas por uma contribuição logarítmica, cujo coeficiente apresenta uma dependência sistemática com o conteúdo do dopante. A susceptibilidade magnética no estado normal apresenta desvio do comportamento *Curie-Weiss* na mesma faixa de temperaturas onde ocorre a anomalia resistiva.
- Assumindo que a origem da contribuição logarítmica à resistividade é o espalhamento dos portadores de carga pelas flutuações de spin nos planos CuO_2 , oferecemos uma explicação coerente para todas as amostras dos sistemas em termos dos efeitos da desordem e das distorções induzidas pela dopagem sobre a dinâmica de spin do Cu. Outras possíveis origens da contribuição logarítmica demonstraram ser inconsistentes. A magnitude da magneto-resistência negativa a altas temperaturas é um ponto essencial neste sentido.

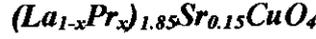
- A correlação entre a supressão de T_c e as variações do parâmetro C , que caracteriza a intensidade do espalhamento de spin, indica que a excitação de origem magnética que interage com os portadores no estado normal tem uma função importante como mecanismo de quebra de pares de *Cooper*.
- A confiabilidade das interpretações está apoiada pelos seguintes pontos:
 - 1) integram de forma consistente a informação obtida através de diferentes técnicas experimentais,
 - 2) estão baseadas em correlações quantitativas entre os parâmetros obtidos após ajustes das curvas experimentais e
 - 3) são formuladas tomando em conta as mudanças nas propriedades em sistemas de compostos num intervalo de concentrações significativo, passando continuamente até a região não supercondutora.

Em resumo, a Tese oferece uma interpretação bem definida à relação entre a concentração e a mobilidade dos portadores, as flutuações de spin e as anomalias nas propriedades do estado normal, evidenciando que as interações magnéticas têm uma função relevante na física dos supercondutores de alta temperatura. A escolha apropriada dos dopantes sugere que as propriedades observadas refletem características intrínsecas dos planos CuO_2 , que constituem a unidade estrutural fundamental dos cupratos.

Até hoje não existe ainda uma teoria microscópica que possa explicar as anomalias do estado normal nos cupratos bidimensionais. Estas propriedades tão pouco usuais, provavelmente, refletem a estrutura eletrônica que dá origem ao estabelecimento do estado supercondutor de alta temperatura. Nossas interpretações constituem uma explicação natural do comportamento da resistividade, oferecendo uma contribuição para a construção desta teoria.

Apêndice A

AJUSTE DAS CURVAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA NO SISTEMA



As curvas experimentais da susceptibilidade magnética no estado normal, $\chi(x, T)$, no composto $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, foram ajustadas utilizando a expressão:

$$\chi(x, T) = \chi_0(T) + \chi_{Pr}(x, T) + \chi_{ind}(x, T) \quad (A.1)$$

onde $\chi_0(T)$ é a contribuição da matriz de $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ sem Pr, obtida experimentalmente (utilizada como linha de base), $\chi_{Pr}(x, T) = \frac{D_{Pr}}{(T - \Theta_{Pr})}$, é a componente *Curie-Weiss* dos íons

do Pr^{3+} e $\chi_{ind}(x, T) = \frac{D_{ind}}{(T - \Theta_{ind})}$ representa a contribuição do sistema de spin do Cu nos planos CuO_2 submetidos às deformações induzidas pela dopagem, representada também através de uma dependência tipo *Curie-Weiss*.

Para $T > 120$ K, o gráfico de $1/\chi(x, T)$ vs T é uma linha reta para todas as amostras. Linhas retas foram ajustadas para toda a série na faixa 250 K – 300 K, obtendo-se o momento

magnético do Pr^{3+} a partir dos valores das inclinações, $m = \frac{\Delta\left(\frac{1}{\chi_{Pr}(x, T)}\right)}{\Delta T}$ e utilizando a expressão,

$$D_{Pr} = \frac{N \cdot (\mu_{Pr})^2 \cdot (\mu_B)^2}{3 \cdot k_B} \quad (A2)$$

onde,

$N \rightarrow$ número de átomos magnéticos por unidade de volume.

$\mu_{Pr} \rightarrow$ momento magnético efetivo do íon de Pr.

$\mu_B \rightarrow$ magneton de Bohr.

$k_B \rightarrow$ constante de Boltzmann.

No sistema $(La_{1-x}Pr_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ a concentração de íons magnéticos de Pr esta dada por, $N = \frac{1.85 \cdot x}{V}$, onde V é o volume da cela e x a concentração do dopante. A expressão final para μ_{Pr} é

$$\mu_{Pr} = \left[\frac{3 \cdot k \cdot V}{(1.85 \cdot x) \cdot m \cdot (\mu_B)^2} \right]^{1/2} \quad (A3)$$

Os valores obtidos para todas as amostras do sistema encontraram-se no intervalo $\mu_{Pr} = 3.52 \pm 0.15 \mu_B$.

O valor de Θ_{Pr} foi determinado a partir do intercepto das linhas retas com o eixo das temperaturas, obtendo-se $\Theta_{Pr} = -9.5$ K (3% de variação para todas as amostras do sistema)

Após da determinação dos parâmetros μ_{Pr} e Θ_{Pr} , as curvas experimentais foram ajustadas segundo a expressão (A.1), utilizando como parâmetros de ajuste D_{ind} e Θ_{ind} , mantendo fixos μ_{Pr} e Θ_{Pr} . O momento magnético induzido μ_{ind} por átomo de Cu foi calculado utilizando uma expressão similar à equação (A.2).

Apêndice B

DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS NATUREZA ONDULATÓRIA DOS NÊUTRONS

Para o uso dos nêutrons na pesquisa em materiais, devem ser consideradas suas propriedades ondulatórias. A velocidade das partículas deve ser tal que o comprimento de onda seja da mesma ordem das distâncias de separação entre os átomos. O comprimento de onda equivalente λ para os nêutrons se relaciona com sua velocidade segundo a relação de *De Broglie*:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{B1})$$

onde h é a constante de *Planck* e m e v são a massa e a velocidade dos nêutrons, respectivamente.

Em termos ondulatórios, o espalhamento de nêutrons é descrito a partir da função de onda plana dos nêutrons incidentes:

$$\psi_o = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{B2})$$

onde $|\vec{k}| = 2\pi / \lambda$ é o número de onda.

A função de onda dos nêutrons espalhados elasticamente por um único núcleo estacionário situado na origem é constituída por ondas esféricas

$$\psi = -b \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{|\vec{r}|} \quad (\text{B3})$$

onde \vec{k} é o número de onda e r é a distância da origem ao ponto de observação. Como o λ dos nêutrons térmicos é muito maior que o diâmetro do núcleo, o espalhamento é isotrópico e,

portanto, b é uma quantidade complexa constante, definida como comprimento de espalhamento (scattering length):

$$b \equiv \alpha + i\beta \quad (\text{B4})$$

onde β só é importante quando o coeficiente de absorção do núcleo for muito grande. Na maioria dos elementos, β é muito pequeno e, nesta discussão, consideraremos somente b real. O fluxo de nêutrons incidentes é então

$$\phi = \psi_0 \psi_0 v \quad (\text{B5})$$

A relação entre o fluxo de nêutrons através de uma esfera centrada no centro de espalhamento e o fluxo de nêutrons incidente é a chamada seção de choque do espalhador σ :

$$\sigma = \frac{\text{fluxo espalhado através de uma esfera centrada no centro de espalhamento}}{\text{fluxo de onda incidente}}$$

$$\sigma = \frac{4\pi r^2 b^2 \frac{1}{r^2} v}{v} = 4\pi b^2 \quad (\text{B6})$$

Um sistema de átomos pode descrever-se, na aproximação clássica, através de uma função especial de densidade $\rho(\vec{r}, t)$, que pode escrever-se em termos de uma integral de *Fourier* no espaço recíproco sob todas as frequências possíveis:

$$\rho(\vec{r}, t) = \int F(\vec{Q}, \omega) e^{-i(\vec{Q}\cdot\vec{r} - \omega t)} dV_Q d\omega \quad (\text{B7})$$

O espalhamento por uma densidade atômica independente do tempo é dado pela expressão

$$\rho(\vec{r}) = \int F(Q) e^{iQr} dV_Q \quad (\text{B8})$$

e pode ser calculado usando a aproximação de *Born*. A amplitude da onda total espalhada obtém-se somando as ondas espalhadas por cada elemento de volume, levando em consideração as diferenças de fase. A diferença de fase entre duas ondas espalhadas é

$$\frac{2\pi\Delta}{\lambda} = \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \quad (\text{B9})$$

onde Δ é a diferença de comprimento percorrido, \vec{k}_0 e \vec{k} são os vetores de onda incidente e espalhada, respectivamente, e \vec{r} o vetor de deslocamento entre os dois centros de espalhamento. Então, a amplitude da onda espalhada é

$$\begin{aligned} A(\vec{k} - \vec{k}_0) &= \int \rho(r) e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} dV_r \\ &= F(\vec{k} - \vec{k}_0) \end{aligned} \quad (\text{B10})$$

Como o espalhamento devido a uma função de densidade independente do tempo é elástico, $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$. Então, a seção diferencial de espalhamento para nêutrons com uma mudança de momentum

$$\Delta\vec{P} = (\vec{k} - \vec{k}_0)\hbar \quad (\text{B11})$$

está dada por $|F(\vec{Q})|^2$ com $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Estas considerações, estendidas para uma distribuição atômica periódica (crystal), conduzem à construção de *Ewald* e finalmente à Lei de *Bragg*. A difração acontece só para aquelas componentes de *Fourier* que satisfaçam a condição de *Bragg*.

Se considerarmos os núcleos como tendo massa infinita, para descrever somente a dispersão elástica, a função de onda resultante da dispersão por um arranjo periódico tridimensional de núcleos será

$$\psi = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \sum_{\vec{p}} (b_{\vec{p}}/r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{p} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} \quad (\text{B12})$$

onde $\vec{\rho}$ é o vetor desde a origem até o núcleo e \vec{k} e \vec{k}' são os números de onda do nêutron antes e depois do espalhamento. A expressão $e^{i\vec{\rho}(\vec{k}-\vec{k}')}$ é introduzida para considerar a diferença de fase entre as contribuições dos diferentes núcleos. Ela pode ser escrita como $\exp\{2\pi i(hX/a_0+kY/b_0+lZ/c_0)\}$, onde X, Y e Z são as coordenadas cartesianas do núcleo, a_0 , b_0 e c_0 são as dimensões da cela unitária, e h, k e l são os índices de *Miller* correspondentes à direção particular $\vec{k}-\vec{k}'$, que é normal ao plano de reflexão.

Então, a uma distância unitária dos núcleos, a amplitude da onda do nêutron dispersado será igual a

$$-\sum_{\vec{\rho}} b_{\vec{\rho}} \cdot \exp\{2\pi i(hX/a_0 + kY/b_0 + lZ/c_0)\} \quad (\text{B13})$$

e a seção de choque por núcleo por unidade de ângulo sólido ou seção diferencial de choque para o espalhamento nessa direção particular será

$$G_{hkl} = \frac{1}{N_0} \left| \sum_{\vec{\rho}} b_{\vec{\rho}} \exp\{2\pi i(hX/a_0 + kY/b_0 + lZ/c_0)\} \right|^2 \quad (\text{B14})$$

onde N_0 é o número total de núcleos no cristalito estudado, assumindo-se que este é suficientemente pequeno para desprezar os efeitos de extinção e absorção.

Essa expressão se pode escrever como

$$G_{hkl} = \frac{1}{N_0} F_{hkl}^2 \quad (\text{B15})$$

onde

$$F_{hkl} = \sum_{\vec{\rho}} b_{\vec{\rho}} [\exp 2\pi i(hx + ky + lz)] [\exp(-W)] \quad (\text{B16})$$

é o fator de estrutura, onde x, y e z são as coordenadas fracionárias dos átomos e cuja única diferença com o fator de estrutura na difração de raios-X consiste no comprimento de espalhamento de nêutrons $b_{\vec{\rho}}$. A Figura B.1 mostra a comparação entre a variação regular do fator de espalhamento atômico f_0 para raios-X com o peso atômico e a variação irregular do comprimento de espalhamento de nêutrons.

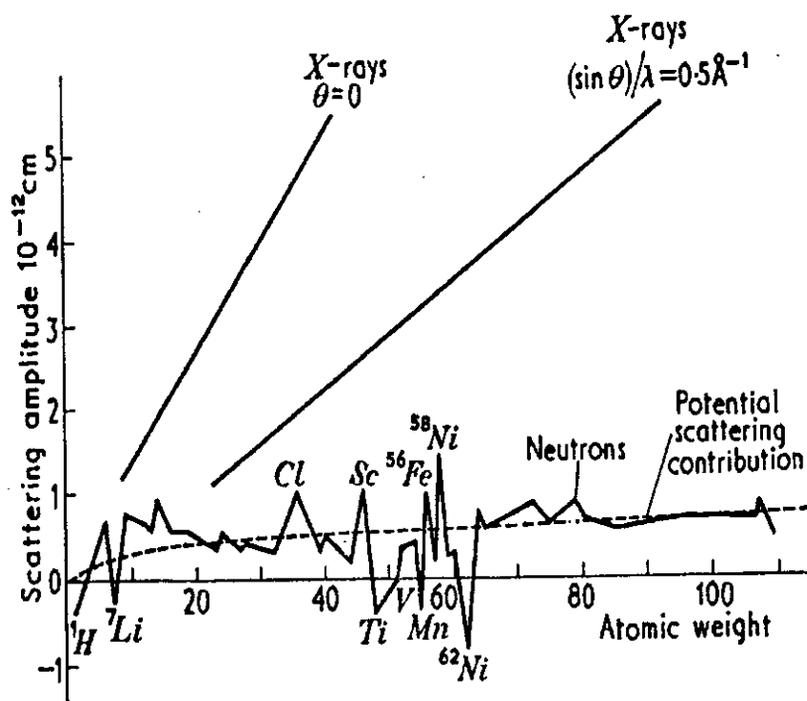


Figura B.1 Comparação entre o fator de espalhamento atômico para raios-X e o comprimento de espalhamento de nêutrons.

Referências

- J.A. Guevara, Ph.D. Thesis, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de S. Paulo, in Portuguese, May, (1998)
- *Neutron Diffraction*, Bacon, G.E, Oxford University Press, 2a ed., 1967
- *Neutron Diffraction*, Topics Current Physics, ed. by H. Dachs, 1978, Springer Verlag

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE
TRANSPORTES NO ESTADO NORMAL $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$
DOPADO COM PF E LI ”**

JORGE ELIAS MUSA CARBALLO

Tese apresentada no Centro Brasileiro de
Pesquisas Física, fazendo parte da Banca
examinadora os seguintes Professores:

Elisa Maria Baggio Saitovich/CBPF

Sergio Garcia Garcia/Univ. De La Havana

Evandro Vidor Luis de Mello/UFF

Mucio Amado Continentino/UFF

Amós Troper/CBPF

Ivan dos Santos Oliveira Júnior/CBPF

Rio de Janeiro, 06 de agosto de 1999