

Tese de Doutorado

**Estudo dos Fônons, Magnons e Excitações
Eletrônicas em Sistemas Magnéticos e
Supercondutores**

Herculano da Silva Martinho

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Carlos Rettori - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr.: José Claudio Galzerani - IF/UFSCar

Prof. Dr.: Mucio Amado Continentino - IF/UFF

Prof. Dr.: Amir Ordacgi Caldeira - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr.: Fernando Cerdeira - IFGW/UNICAMP

Instituto de Física "Gleb Wataghin- UNICAMP
05 de Março de 2004

Projeto Financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP

Agradecimentos

- A minha mãe Alzira, que tantas adversidades enfrentou para poder me educar, e que sempre foi para mim um exemplo de perseverança e garra na busca de seus objetivos.
- A Patrícia, minha namorada que sempre se mostrou tão companheira e compreensiva.
- Ao saudoso Prof. José Antonio Sanjurjo, o "Pepe", que faleceu tão repentinamente ao fim de meu primeiro ano de tese. Com ele aprendi tudo o que sei sobre Raman e principalmente, a manter a serenidade quando tudo vai mal na condução do experimento. A ele presto uma homenagem especial.
- Ao Prof. Carlos Rettori, por sua inestimável orientação depois do falecimento do "Pepe". Ao longo deste tempo todo aprendi a admirá-lo como pessoa e mais ainda como profissional. Dentre suas inúmeras qualidades sempre me impressionou a sua grande habilidade em separar o *trigo* do meio de todo o *joio* de resultados experimentais produzidos por seus alunos. Na verdade, muitas vezes mostrando que aquilo que julgávamos sendo *joio* era na realidade *trigo*!
- Ao Prof. Pascoal Pagliuso, por valiosas discussões, valiosas amostras e valiosíssima amizade. Muito aprendi com ele sobre supercondutividade e calor específico.
- Ao Prof. Eduardo Granado, por valiosas discussões e valiosíssima amizade. Muito aprendi com ele sobre como não se deixar enganar pelos *expurions*, os picos de "lixo" que sempre aparecem exatamente na posição e no momento em que se quer ver algo importante.
- Ao Prof. Airtón Martin, por sua colaboração e incentivo no trabalho de Espectroscopia Raman nos Supercondutores. Ele foi um amigo especial que muito me ajudou no início de minha tese, quando do falecimento do saudoso "Pepe".
- Ao super-técnico Zairo Mendes, capaz de resolver qualquer tipo de problema mecânico, elétrico-eletrônico e hidráulico. Os computacionais ainda não! Sem a ajuda

deste grande amigo, mestre da *engenharia reversa*, certamente este trabalho não seria concluído!

- Ao técnico-*admin* Celso Alves, sempre disposto a ajudar e a sair correndo à qualquer instante para fazer uma compra de última hora para que nossos experimentos não parem. Sem suas habilidades crio-financeiro-administrativo-computacionais este trabalho também não seria concluído!
- À Valéria Zandona, durante muitos anos secretária de nosso grupo, que sempre me ajudou a resolver todos os problemas burocráticos que apareceram durante todo este tempo.
- Aos colegas Ricardo Urbano, Ana Lúcia Brandl, Wendel Lopes, Adriana Fontes, Hugo Bonnete, Ricardo Doretto e Cinthia Piamonteze, por sua valiosa amizade.

Resumo

Nesta tese apresentamos o estudo de algumas excitações presentes em sistemas de atual interesse na física da matéria condensada, dentro das áreas de magnetismo e supercondutividade. Estes sistemas são os supercondutores MgB_2 e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, o antiferromagneto frustrado ZnCr_2O_4 e a manganita bicamada que apresenta magnetoressistência colossal $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

No sistema MgB_2 estudamos o fônon E_{2g} ativo em Raman e seu papel na supercondutividade. Ao contrário de inúmeras previsões teóricas, nossos resultados mostraram que a dependência com a temperatura do modo E_{2g} não apresenta qualquer anomalia em T_c , indicando que o envolvimento do fônon E_{2g} , ao redor do ponto Γ , no mecanismo supercondutor do MgB_2 deve ser revisto. Ainda, a análise da dependência com a temperatura da frequência deste modo permitiu-nos estimar o parâmetro de Grüneisen como valendo $|\gamma_{E_{2g}}| \leq 1.0$, em discrepância com resultados prévios obtidos a partir de medidas de Espalhamento Raman com pressão a temperatura constante. Sugerimos que este desacordo pode ser explicado considerando mudanças na topologia da superfície de Fermi induzidas por pressão.

As excitações eletrônicas ativas em Raman que aparecem na fase supercondutora foram estudadas no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Nossos resultados mostraram que os picos presentes no Espalhamento Raman Eletrônico nos canais $A_{1g} + B_{2g}$ e B_{1g} não são ambos devidos

à processo de quebra de pares, como considerado em grande parte da literatura até o momento. Estes resultados são adequadamente interpretados em termos do modelo de Zeyher e Greco que relaciona o Espalhamento Raman Eletrônico nos canais $A_{1g} + B_{2g}$ e B_{1g} à flutuações dos parâmetros de ordem do antiferromagnetismo orbital e superconductor, respectivamente.

Já para o sistema $ZnCr_2O_4$ estudamos as excitações eletrônicas dos elétrons de Cr^{3+} , os fônons e as excitações de spin, com o intuito de entender a frustração magnética neste sistema. Nossos resultados mostraram a existência de uma transição de um regime de correlações antiferromagnéticas de curto alcance para um de longo alcance quando a temperatura decresce desde 100 à 12 K. Mostramos também que uma descrição correta da ressonância paramagnética eletrônica, susceptibilidade magnética, calor específico e Raman é obtida considerando-se o acoplamento de vários momentos de spin do Cr.

Finalmente, estudamos os magnons nas manganitas magnéticas bicamadas $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ para $0 < x < 0.50$, onde mostramos que o calor específico e a magnetização neste sistema podem ser adequadamente descritos levando em conta a contribuição de magnons ferromagnéticos bidimensionais.

Abstract

In this thesis we present the study of some excitations present in systems of actual interest in the condensed matter physics, namely in the fields of magnetism and superconductivity. These systems are the superconductors MgB_2 and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, the frustrated antiferromagnet ZnCr_2O_4 and the colossal magnetoresistance bilayered manganite $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

In the MgB_2 system we studied the Raman-active E_{2g} phonon mode and their role in the superconductivity. Contrary to several theoretical predictions, our results shown that the temperature dependency of the E_{2g} mode did not present anomalies around T_c . This indicates that the role of the E_{2g} phonon mode at Γ point in the superconducting mechanism can be revised. Moreover, the E_{2g} phonon frequency temperature dependence analysis enabled us estimate the Grüneisen parameter as being $|\gamma_{E_{2g}}| \leq 1.0$ in disagreement with results from pressure dependent Raman scattering. We suggested that this fact can be explained considering pressure-induced topological changes in the Fermi surface.

The superconducting Raman-active electronic excitations were studied in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ system. Our results shown that the electronic Raman peaks in the A_{1g} e B_{1g} channels are not both due to breaking pairs process, as considered in some extension by the literature. A correct interpretation for the results could be found in the Zeyher and Greco's model that relates the electronic Raman in the A_{1g} e B_{1g} channels to fluctuations in the orbital

antiferromagnetism and superconducting order parameters, respectively.

In the ZnCr_2O_4 we studied the electronic excitations from the Cr electrons, the phonons and the spin excitations in order to understand the magnetic frustration. Our results shown that the system experiences a transition from a short-ranged to long-ranged antiferromagnetic correlations regime when the temperature decreases from 100 to 12 K. We also shown that the correct description of the electron paramagnetic resonance, magnetic susceptibility, specific heat and Raman scattering of the system is obtained when considering the coupling of two or more Cr spins.

Finally, we studied the magnons in the bilayered magnetic manganite $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ for $0 < x < 0.50$. We shown that the specific heat and magnetization of the system can be well described considering the two-dimensional ferromagnetic magnons contributions.

Conteúdo

| | |
|---|----------|
| Agradecimentos | iv |
| Resumo | vi |
| Abstract | viii |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Fônons e Supercondutividade no Sistema MgB₂ | 5 |
| 2.1 Introdução | 5 |
| 2.1.1 Propriedades Físicas | 5 |
| 2.1.2 Supercondutividade | 6 |
| 2.1.3 Anarmonicidade | 7 |
| 2.2 Resultados Experimentais | 8 |
| 2.3 Discussão e Análise | 11 |
| 2.3.1 Supercondutividade | 12 |
| 2.3.2 Anarmonicidade | 14 |
| 2.4 Conclusões | 16 |
| 3 Excitações Eletrônicas e Supercondutividade no Sistema YBa₂(Cu_{1-x}M_x)₃O_{7-δ} | |

| | |
|--|-----------|
| (M=Zn, Ni) | 17 |
| 3.1 Introdução | 17 |
| 3.2 Supercondutividade nos SATC | 18 |
| 3.3 ERE nos SATC | 18 |
| 3.4 Resultados Experimentais | 19 |
| 3.5 Análise e Discussão | 22 |
| 3.6 Conclusões | 25 |
| 4 Excitações Eletrônicas e Fônons no Sistema Geometricamente Frustrado | |
| ZnCr₂O₄ | 27 |
| 4.1 Introdução | 27 |
| 4.1.1 Propriedades Físicas | 27 |
| 4.2 Excitações Eletrônicas entre os Níveis de Energia dos ions de Cr ³⁺ | 29 |
| 4.2.1 Resultados Experimentais | 29 |
| 4.2.2 Análise e Discussão | 32 |
| 4.2.3 Conclusões | 37 |
| 4.3 Espalhamento Raman Fonônico e Eletrônico | 38 |
| 4.3.1 Introdução | 38 |
| 4.3.2 Resultados Experimentais | 39 |
| 4.3.3 Espalhamento Raman Eletrônico | 40 |
| 4.3.4 Análise e Discussão | 41 |
| 4.3.5 Conclusões | 44 |
| 5 Magnons nas Manganitas Magnéticas Bicamadas La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn₂O₇ | 47 |
| 5.1 Introdução | 47 |
| 5.2 Propriedades Físicas | 47 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.3 | Resultados Experimentais | 51 |
| 5.3.1 | Magnetização | 51 |
| 5.4 | Modelo Teórico | 53 |
| 5.5 | Análise e Discussão | 58 |
| 5.6 | Conclusões | 61 |
| 6 | Conclusão Geral | 63 |
| A | Acoplamento elétron-fônon | 65 |
| B | Fônons e Supercondutores Convencionais | 67 |
| C | Espalhamento Raman Eletrônico em Supercondutores | 71 |
| D | Supercondutividade e o Modelo $t - J$ | 74 |
| E | Frustração Geométrica | 76 |
| F | Modelo de Campo Médio para ZnCr_2O_4 | 78 |
| G | Cálculo da Relação de Dispersão para Magnons 2D | 81 |
| G.1 | Caso FM | 81 |
| G.2 | Caso AFM | 85 |
| H | Equipamentos e Amostras | 87 |
| H.1 | Equipamentos | 87 |
| H.1.1 | Espectroscopia Raman | 87 |
| H.1.2 | Susceptibilidade magnética | 87 |
| H.1.3 | Calor específico | 89 |

| | | |
|----------|--|------------|
| H.2 | Amostras | 90 |
| H.2.1 | MgB ₂ | 90 |
| H.2.2 | YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} dopado com Zn e Ni | 91 |
| H.2.3 | La _{2-2x} Sr _{1+2x} Mn ₂ O ₇ | 91 |
| H.2.4 | Zn _{1-x} Cd _x Cr ₂ O ₄ | 91 |
| I | Lista de publicações relacionadas à este trabalho | 92 |
| J | Abreviações utilizadas no texto | 94 |
| | Bibliografia | 102 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Estrutura cristalina do composto MgB_2 . As esferas cinzas representam os átomos de B e a negra o de Mg. | 6 |
| 2.2 | Superfície de Fermi do MgB_2 obtida por Mazin e Antropov.[14] | 7 |
| 2.3 | Estrutura de bandas extraída da ref. [6]. As linhas em cinza correspondem às bandas σ do B. O gráfico à esquerda corresponde à estrutura de bandas sem considerar o acoplamento com as bandas σ . À direita temos as bandas modificadas pelo efeito do acoplamento com o modo E_{2g} . A unidade da escala vertical é eV. | 8 |
| 2.4 | Espectros Raman extraídos da ref. [20] mostrando os dois gaps supercondutores a $60(7.5)$ e $105(13) \text{ cm}^{-1}(\text{meV})$. O símbolo VV indica que a medida foi realizada com polarização vertical tanto para a luz incidente como para a espalhada. Já o símbolo HV indica que a luz incidente foi polarizada na horizontal e a espalhada na vertical. | 9 |
| 2.5 | Topo: largura de linha para o modo E_{2g} para diferentes direções de simetria. Abaixo, relações de dispersão para todos os fônons do sistema. Extraído de [9]. | 10 |
| 2.6 | χ' (esquerda) e χ'' (direita) mostrando a transição supercondutora em $T_c = 39 \text{ K}$ | 11 |

| | | |
|-----|--|----|
| 2.7 | Dependência com a temperatura do espectro Raman do modo E_{2g} | 12 |
| 2.8 | (a) Dependência com a temperatura da frequência do modo E_{2g} . A região entre as duas linhas sólidas corresponde ao comportamento esperado para o fônon de acordo com (2.2) para $\gamma_G = 1.0$. A região entre as linhas pontilhadas corresponde ao comportamento para $\gamma_G = -1.0$ e entre as linhas tracejadas, $\gamma_G = 3.0$. Em todos os casos as linhas superiores e inferiores foram obtidas para os valores de ω_0 dentro da barra de erro, enquanto que $\alpha(T)$ foi obtido da literatura.[26] (b) Dependência com a temperatura da largura de linha do modo E_{2g} . A linha sólida corresponde ao ajuste de acordo com (2.3). | 13 |
| 3.1 | Dependência com a temperatura dos espectros Raman na simetria $A_{1g}+B_{2g}$ que mostra a redistribuição do ERE abaixo de T_c para (a) Y123 com $T_c = 91K$, (b) Y123:Ni com $T_c = 76K$ e, (c) Y123:Zn com $T_c = 72K$ | 20 |
| 3.2 | Dependência com a temperatura dos espectros Raman polarizados na geometria B_{1g} para (a) Y123, (b) Y123:Ni e (c) Y123:Zn. | 21 |
| 3.3 | Espectros Raman a 8 e 100 K para Y123:Zn mostrando a dependência com a temperatura do fônon a 340 cm^{-1} | 22 |
| 3.4 | Espectro Raman deconvoluído para Y123 a 100 K no canal $A_{1g}+B_{2g}$ | 23 |
| 3.5 | ERE a 8K para (a)Y123, (b) Y123:Nie, (c)Y123:Zn na geometria $A_{1g}+B_{2g}$ | 24 |
| 3.6 | ERE a 8 K para o canal B_{1g} para (a) Y123, (b) Y123:Ni e (c) Y123:Zn. | 25 |
| 4.1 | Estrutura de spinel normal de $ZnCr_2O_4$. As esferas brancas representam os átomos de O, as vermelhas os átomos de Cr e as azuis os átomos de Zn. Os átomos de Cr ocupam sítios de simetria octaédrica enquanto que os de Zn, simetria tetraédrica. | 28 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.2 | Mapas de contorno coloridos da intensidade de espalhamento magnético por neutrôns em função do vetor de onda e energia transferidos para ZnCr_2O_4 em três temperaturas. Extraído da ref. [78]. | 29 |
| 4.3 | Arranjo hexagonal de spins que originam a excitação observada por neutrôns na fase paramagnética de acordo com ref. [79]. A figura ilustra apenas os spins no plano. | 30 |
| 4.4 | $\chi(T)$ de ZnCr_2O_4 para $H = 3$ kOe (RCZ e RC). O detalhe mostra os dados para temperaturas entre 2 e 20 K e campos entre 0.2 e 5 T. A linha pontilhada corresponde ao ajuste pela lei de Curie-Weiss e a linha sólida o ajuste a eq. (4.3), com $J_1 = 39.4$ K e $J_2 = 1.17$ K. | 31 |
| 4.5 | $\chi(T)$ RCZ para $H = 3$ kOe em $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ para $x = 0, 0.05$ e 0.10 . O detalhe mostra dados de $\chi(T)$ RC e RCZ entre 2 e 50 K, para campos de 100 Oe e 3 kOe. | 32 |
| 4.6 | $I(T)$ para $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. O detalhe compara $I(T)$ e $\chi(T)$ para ZnCr_2O_4 . As linhas sólidas são o melhor ajuste de $I(T)$ à eq. (4.1). | 33 |
| 4.7 | Dependência com a temperatura do calor específico para $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. ($x = 0.00, 0.05$, e 0.10) e para o composto de referência ZnGa_2O_4 | 34 |
| 4.8 | Na escala à esquerda mostramos a dependência com a temperatura de C/T para $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e ZnGa_2O_4 . À direita mostramos $S(T)$ | 35 |
| 4.9 | Dependência com a temperatura das contribuições magnéticas à C/T . A linha pontilhada é a anomalia de Schottky calculada usando eq.(4.2) para o modelo de pares. A linha sólida é o calor específico calculado à partir de (F.8) com $J_1/k_B = 39.4$ K, o mesmo valor obtido do ajuste de $\chi(T)$ | 37 |
| 4.10 | Esquema de níveis utilizado para ajuste dos dados de calor específico de acordo com eq. (4.2). | 38 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.11 | Autovalores e autovetores obtidos para os fônons no centro da zona de Brillouin de ZnCr_2O_4 . [94] As esferas brancas representam os átomos de O, as vermelhas os átomos de Cr, e as azuis os átomos de Zn. | 40 |
| 4.12 | Espectro Raman para várias simetrias à $T = 3.4$ K para ZnCr_2O_4 | 41 |
| 4.13 | Espectro Raman em baixas frequências para várias simetrias à $T = 3.4$ K para ZnCr_2O_4 | 42 |
| 4.14 | Dependência com a temperatura do espectro Raman à baixas frequências no canal $F_{2g}(2)$ para ZnCr_2O_4 | 43 |
| 4.15 | Ajuste do espectro Raman à baixas frequências no canal $F_{2g}(2)$ como descrito no texto para ZnCr_2O_4 | 45 |
| 4.16 | Dependência com a temperatura da frequência (a) e largura de linha (b) do modo $F_{2g}(2)$, χ_0^{-1} (c) e Γ_0 , obtidos através do ajuste dos espectros da fig. 4.14 | 46 |
| 5.1 | Curvas de resistividade com e sem campo magnético aplicado, obtidas por Hundley <i>et al</i> [97] para a manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ | 48 |
| 5.2 | Série de Ruddlesden-Popper. [98] | 49 |
| 5.3 | Curvas de resistividade a vários campos para a bicamada $x = 0.40$. [100] | 50 |
| 5.4 | Esquemas de níveis eletrônicos nas bicamadas com $x = 0$ (a) e 1 (b). Em (c), mostramos os orbitais $d_{x^2-y^2}$ (acima) e d_{z^2} (abaixo) do Mn no octaedro de MnO_6 | 51 |
| 5.5 | Estrutura da manganita bicamada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$. As linhas tracejadas representam a cela unitária e J_{\parallel} , J_{\perp} e J' são as constante de troca, como descrito no texto. | 52 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.6 | M vs T para as manganitas bicamadas FM $x = 0.30, 0.32$ e 0.36 para $H = 1$ T. Símbolos sólidos representam $H \parallel ab$ e os abertos $H \parallel c$ | 53 |
| 5.7 | Escala à esquerda: M vs T para a amostra AFM $x = 0.50$ com $H = 1$ T. As linhas pontilhadas verticais correspondem às temperaturas de Néel para as duas fases AFM em $T_N^{CE} = 145$ K e $T_N^A = 210$ K. Escala à direita: χ^{-1} vs T com a linha sólida mostrando o ajuste à Lei de Curie-Weiss com o parâmetros $p_{ef} = 4.59 \mu_B/\text{Mn}$ e $\theta = 300$ K. Os símbolos sólidos representam $H \parallel ab$ e os abertos $H \parallel c$ | 54 |
| 5.8 | C/T vs T^2 para $x = 0.30$ (a), 0.32 (b), 0.36 (c) e 0.50 (d). Os símbolos abertos representam medidas a campo zero e símbolos sólidos aquelas a $H = 9$ T $\parallel c$ | 55 |
| 5.9 | $\Delta M/M(0)$ vs $-T \ln[1 - e^{1.34/T}]$ para as amostras FM. As linhas sólidas representam o ajuste linear para $T < 30$ K de acordo com eq. (5.4). | 57 |
| 5.10 | C/T vs T^2 à campo zero ajustados a eq. (5.8). | 58 |
| 5.11 | C/T vs T^2 à $H = 9$ T $\parallel c$ ajustados a eq. (2.8). | 60 |
| 5.12 | Comparação entre os valores de J_{\parallel} obtidos por nós e aqueles reportados por Hirota <i>et al.</i> , [105] sendo estes últimos representados por triângulos. Os quadrados correspondem aos valores obtidos da análise de M vs T . Os círculos abertos (sólidos), correspondem aos valores obtidos da análise de C/T vs T^2 com $H = 0$ (9 T) | 61 |
| B.1 | Efeitos de renormalização da energia-própria dos fônons com a variação da temperatura. No gráfico superior temos a variação da frequência do fônon e no inferior a variação na largura de linha. Estes gráficos são resultados teóricos extraídos da ref. [123] | 69 |

| | | |
|-----|---|----|
| C.1 | Harmônicos da superfície de Fermi que são observados por algumas polarizações para onda- d no plano ab de uma rede tetragonal. A linha preta mais espessa representa o gap supercondutor tipo onda- d | 73 |
| D.1 | Quadrados de CuO_2 com as setas mostrando as direções das correntes orbitais que geram o antiferromagnetismo orbital ou d-ODC. | 75 |
| E.1 | a) Frustração geométrica numa rede triangular. b) Spins girados de 120° numa rede triangular, inibindo a frustração geométrica. | 77 |
| G.1 | Estrutura magnética da bicamada com $x = 0.40$. [103,105] | 82 |
| G.2 | Estrutura magnética da bicamada com $x = 0.50$. [103,105] | 86 |
| H.1 | Aparato experimental utilizado para espectroscopia Raman. | 88 |
| H.2 | Esquema interno do MPMS, mostrando a localização dos diversos componentes. | 89 |
| H.3 | Montagem da amostra no "puck" de calor específico. | 90 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Parâmetros de Curie-Weiss para $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ | 30 |
| 5.1 | Parâmetros b , D e J_{\parallel} , obtidos como descrito no texto. | 59 |
| 5.2 | Parâmetros experimentais obtidos a partir dos dados de calor específico. . . | 59 |
| 5.3 | Parâmetros obtidos a partir dos parâmetros experimentais e/ou diretamente do ajuste dos dados de calor específico. | 59 |

Capítulo 1

Introdução

O tema desta tese é o estudo de diversas excitações em alguns sistemas de atual interesse na física da matéria condensada, isto dentro das áreas de magnetismo e supercondutividade. Estes sistemas são os supercondutores MgB_2 e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, o antiferromagneto frustrado ZnCr_2O_4 e a manganita bicamada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ que apresenta magnetoresistência colossal. Antes de prosseguirmos fornecendo mais detalhes sobre o tema propriamente dito, gostaríamos de inicialmente apresentar uma definição mais precisa ao termo *excitação* por nós aqui empregado.

Rigorosamente, uma descrição correta das propriedades de um sólido pode ser obtida simplesmente pelo conhecimento das propriedades de cada átomo constituinte do material e das interações entre estes átomos. Se separarmos o sólido em três partes principais, a saber, os elétrons de valência, os elétrons de condução e os ions, e considerarmos que os elétrons de valência podem ser descritos, de modo independente dos ions, por suas Hamiltonianas atômicas de átomos livres, teremos simplesmente que resolver a Hamiltoniana

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion}, \quad (1.1)$$

para encontrarmos a solução que fornece as propriedades do sólido em questão. Deveríamos ainda, por maior rigor, considerar os spins dos elétrons e ions porém, para nossos propósitos, isto não será necessário de imediato. O primeiro elemento da Hamiltoniana (1.1), corresponde a Hamiltoniana eletrônica, que descreve a interação entre os elétrons de condução

$$H_{el} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

onde a soma se estende sobre todos os elétrons da rede localizados em \mathbf{r}_i , com momenta \mathbf{p}_i . O primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons e o segundo à interação Coulombiana entre eles.

De modo semelhante, podemos escrever a Hamiltoniana dos ions, que corresponde ao

segundo elemento de (1.1), como

$$H_{ion} = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ion}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \quad (1.3)$$

onde as coordenadas de momento e posição para os ions estão em letras maiúsculas e V_{ion} corresponde à interação entre pares de ions que também é essencialmente Coulombiana, dependendo somente das cargas de cada íon e da distância relativa entre eles.

A interação entre os ions e os elétrons é também de origem Coulombiana, de modo que o terceiro elemento de (1.1) pode ser escrito como

$$H_{el-ion} = \sum_{i,j} V_{el-ion}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \quad (1.4)$$

com V_{el-ion} sendo o potencial que descreve a interação entre os ions e os elétrons de condução.

A solução para o problema então se baseia em resolver as equações (1.1)-(1.4) para todos os $\sim 10^{23}$ constituintes do sólido, que interagem basicamente por meio da Lei de Coulomb. Pelo exposto, vemos que o problema, apesar de ser facilmente enunciável é, na realidade, insolúvel exatamente, ainda mais se considerarmos o efeito de uma influência externa, como aplicação de um campo elétrico ou magnético, que na prática é o procedimento necessário para se obter informações reais à respeito do sistema.

O que se faz então é recorrer a métodos especiais dentro da teoria quântica de muitos corpos que possam fornecer modelos mais simples deduzidos para áreas particulares de interesse, visto que não há modelos existentes que tratem da complexidade global deste sistema. A noção de totalidade do problema é usualmente recuperada utilizando-se dentro destas teorias particulares certos conceitos unificadores. Um dos conceitos que tem sido extensivamente utilizado é justamente o de *excitações elementares*.

O conceito de *excitações elementares* fundamenta-se justamente nas propriedades coletivas do sistema de muitos corpos que, paradoxalmente, é a origem de sua complexidade. O exemplo mais conhecido de excitações elementares são os fônons, que são os modos normais de vibração da rede. Se considerarmos o sistema de ions de um sólido como um conjunto de massas pontuais acopladas por potenciais do tipo oscilador harmônico, isto para o sistema num estado de energia próximo do estado fundamental, podemos descrever o problema em termos das coordenadas generalizadas que diagonalizam a sua Hamiltoniana, o que nos permite substituir então, o complexo movimento dos ions por um conjunto independente de modos normais de vibração da rede. Estes modos normais são quantizados e aos correspondentes quanta, ou quase-partículas, damos o nome de fônons, que são as excitações elementares do sistema. Se porém, não estivermos tão próximos do estado fundamental, o potencial de interação passa a não ser mais harmônico e, se ainda quisermos manter a descrição do sistema em termos de excitações elementares, temos que começar a introduzir interações entre as quase-partículas que, no limite, pode acabar

re-introduzindo a dificuldade inicial em se resolver a Hamiltoniana (1.1).

O caso dos fônons ilustra bem o procedimento genericamente utilizado para se obter uma descrição do sistema em termos de excitações. Inicialmente se busca uma aproximação adequada para energias ligeiramente acima do estado fundamental. Por adequada queremos significar uma aproximação que, em algum momento, passe a se assemelhar a algum resultado conhecido, como o de um oscilador harmônico, por exemplo. No caso de encontrarmos alguma semelhança com o oscilador harmônico, teremos os correspondentes *modos normais* quantizados fornecendo as excitações elementares, cujos principais exemplos são as excitações coletivas de elétrons quase-livres (plasmons), excitações coletivas de spins (magnons) e excitações coletivas de ions (fônons).

Nem sempre é possível encontrar uma boa semelhança com o oscilador harmônico. Em muitos casos temos que considerar alguma aproximação para a interação entre as partículas em que se possa fazer a substituição das partículas interagentes por um conjunto de outras partículas adequadas, chamadas quase-partículas, não interagentes dentro desta aproximação. Neste caso específico, o próprio elétron pode ser visto sob a veste de diferentes quase-partículas, dependendo da aproximação utilizada para a descrição das propriedades eletrônicas. Assim, é possível se falar em elétron-livre, elétron de Hartree-Fock, elétron de Bloch, elétron blindado, etc.

Como já comentamos, é importante que as interações entre excitações de mesmo tipo sejam desprezíveis. Porém, interações entre excitações de tipos diferentes são aceitáveis e até bem-vindas e esta é a maneira usual de se levar em conta as fortes interações elétron-elétron, ion-ion e elétron-ion sempre presentes. O acoplamento entre excitações de diferentes tipos leva ao surgimento de novas excitações e, correspondentemente, de novas quase-partículas, como por exemplo, os polarons e os pares de Cooper que nascem do forte acoplamento elétron-fônon.

Como para toda regra existe uma exceção, lembramos que existem ions que dificilmente se comportam coletivamente, tendo seus elétrons fortemente isolados do meio externo. Estamos falando dos ions de terra-rara e alguns metais de transição, que num sólido assumem configuração eletrônica idêntica a de ions livres, excetuando-se o caso de quando estão sob a ação de efeitos de campo cristalino.

Como última observação, cabe lembrar o papel primordial da simetria da rede cristalina do sistema em estudo. Os métodos de Teoria de Grupos facilitam muito a resolução dos problemas, reduzindo a complexidade matemática envolvida na resolução das Hamiltonianas.

Como comentado no início, abordaremos nesta tese justamente o estudo de diversas excitações em alguns sistemas de interesse atual. A motivação para este estudo não foi única e apresentaremos cada caso separadamente.

No capítulo 2 trataremos do estudo do fônon E_{2g} no supercondutor MgB_2 . O trabalho neste sistema foi motivado pelo fato de que inúmeros artigos teóricos e, também alguns experimentais, forneceram fortes evidências de que este supercondutor deveria ser considerado um supercondutor BCS convencional, e que o fônon E_{2g} , único ativo em Raman

neste material, sofreria fortes efeitos de renormalização abaixo da temperatura crítica.

Já no capítulo 3 trataremos do estudo das excitações eletrônicas no supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Ha muito tempo, o espalhamento Raman eletrônico em supercondutores tem sido considerado uma ferramenta fundamental para a compreensão das excitações eletrônicas nestes sistemas, principalmente no estudo do gap supercondutor. No caso dos supercondutores de alta T_c , o espalhamento Raman Eletrônico ainda permanece sem uma explicação clara e foi justamente essa a nossa motivação em estudar o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Maiores detalhes serão descritos no capítulo 3.

Como comentamos acima, existem casos de ions que não possuem seu comportamento bem descrito em termos de excitações coletivas. Estudaremos este caso específico no capítulo 4, onde trataremos das transições eletrônicas entre os multipletos dos ions de Cr^{3+} em ZnCr_2O_4 . Também neste composto estudaremos o Espalhamento Raman Eletrônico e Fonônico.

Finalmente, no capítulo 5, trataremos dos magnons na manganita magnética bicamada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, com o intuito de compreender os resultados experimentais de calor específico em baixas temperaturas.

No final da tese apresentamos alguns apêndices onde estão resumidas algumas teorias relevantes utilizadas no decorrer dos capítulos, alguns cálculos mais elaborados que não puderam ser diretamente apresentados no texto por questão de clareza e para tornar a leitura do texto mais leve, uma lista com todas as abreviações utilizadas no texto, uma descrição sucinta dos equipamentos e técnicas experimentais utilizadas no trabalho, um resumo com todas as amostras utilizadas e os devidos créditos aos seus crescedores, uma lista com todas as publicações relacionadas a este trabalho e finalmente, a bibliografia utilizada.

Capítulo 2

Fônons e Supercondutividade no Sistema MgB_2

2.1 Introdução

Neste capítulo trataremos do estudo do fônon E_{2g} ativo em Raman no sistema MgB_2 . A motivação para este trabalho reside no fato de que vários artigos teóricos [1–5] e alguns experimentais [6–9] apresentaram este modo como sendo aquele com maior acoplamento elétron-fônon sendo, portanto, fortemente anarmônico e devendo sofrer forte renormalização abaixo da temperatura crítica supercondutora, T_c . Dentro do escopo destes trabalhos, o sistema MgB_2 foi considerado como um supercondutor convencional com acoplamento forte. Maiores detalhes sobre acoplamento elétron-fônon, fônons e supercondutividade estão dados nos Apêndices A e B.

2.1.1 Propriedades Físicas

O composto MgB_2 atraiu enorme interesse da comunidade científica internacional devido a algumas características físicas peculiares, tais como: (i) T_c relativamente alta para um composto binário de estrutura simples, quando comparando-se com o valor previsto pela teoria BCS; (ii) altos e fortemente anisotrópicos valores de comprimentos de coerência; (iii) correntes críticas não limitadas por efeitos de granularidade, ao contrário dos supercondutores de alta T_c (SATC), fazendo deste material um excelente candidato para aplicações tecnológicas. [10]

O MgB_2 possui estrutura hexagonal, pertencendo ao grupo espacial $P6/mmm$ (D_{6h}^1). Os átomos de B estão localizados numa cela primitiva do tipo favo de mel, semelhante à estrutura laminar do grafite. As camadas de B_2 estão intercaladas por camadas de Mg que também formam uma estrutura tipo favo de mel, com o átomo de Mg no centro. Na fig. 2.1 apresentamos um esquema desta estrutura.

Através da análise do fator de grupo, [11] se obtém que no ponto Γ da Zona de

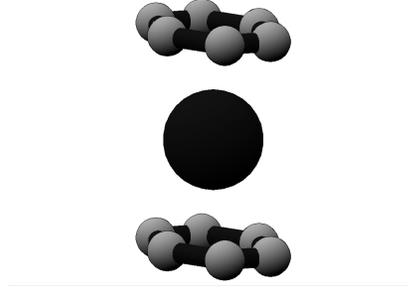


Figura 2.1: Estrutura cristalina do composto MgB_2 . As esferas cinzas representam os átomos de B e a negra o de Mg.

Brillouin estão presentes 4 modos: $E_u + A_{2u} + E_{2g} + B_{1g}$. Destes, somente o modo E_{2g} é ativo em Raman.

Cálculos de dinâmica de rede [1, 2] indicaram que o modo E_{2g} corresponde ao estiramento em contra-fase das ligações B-B no plano com frequência de $\sim 572 \text{ cm}^{-1}$. Os elementos de matriz não nulos do tensor Raman são $\alpha_{xx} = -\alpha_{yy}$ e α_{xy} .

2.1.2 Supercondutividade

Como já comentado, para o modo E_{2g} é predito um forte acoplamento elétron-fônon, basicamente com as bandas σ (orbitais p_{xy}) do B na direção $\Gamma - A$. [1–9] Em analogia com os SATC, medidas de efeito Hall [12] indicam que os portadores de carga são buracos com uma concentração de $1.7 - 2.8 \times 10^{23}$ buracos/ cm^3 a 300 K. Isto vai de encontro com o que foi proposto por An e Pickett [13] para explicar a supercondutividade neste material. Eles atribuíram a relativa alta T_c a um forte acoplamento entre os buracos e os modos E_{2g} . De acordo com este modelo, os buracos originados nas bandas σ são devidos a transferência de carga da banda σ para a banda π (orbitais p_z). Baseado neste modelo, muitos artigos tem discutido a possibilidade do modo E_{2g} ser um modo congelado, fortemente acoplado às bandas eletrônicas σ na vizinhança do nível de Fermi. [1–3, 6]

Na fig. 2.2 mostramos a superfície de Fermi do MgB_2 obtida por Mazin e Antropov [14]. Os tubos em verde ao longo de $\Gamma - A - \Gamma$ se originam nos buracos nas bandas σ enquanto que as outras estruturas provém das bandas π

Na fig. 2.3, extraída da ref. [6], vemos quão forte é o efeito do modo E_{2g} sobre a estrutura de bandas. As linhas cinzas representam as bandas σ . No gráfico à esquerda está a estrutura de bandas sem se considerar o acoplamento com o fônon E_{2g} . Neste caso, as bandas se unem na direção $\Gamma - A$, perto do nível de Fermi, estando separadas nas outras direções. No gráfico à direita, observamos o efeito do acoplamento com o modo E_{2g} , que faz com que as duas bandas se separem originando um gap de cerca de 2 eV no

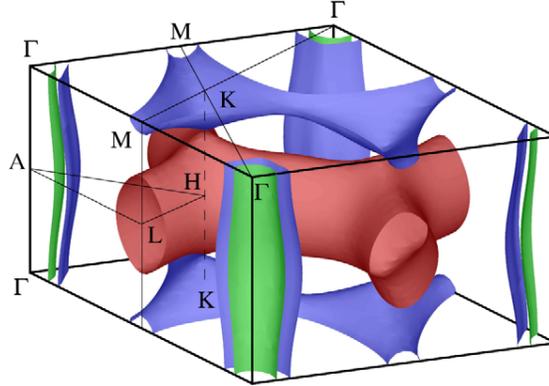


Figura 2.2: Superfície de Fermi do MgB_2 obtida por Mazin e Antropov.[14]

ponto Γ .

É consenso que MgB_2 é um supercondutor que apresenta dois gaps quase isotrópicos, sendo muito semelhante ao supercondutor 2H-NbSe_2 . [15, 16] Dentre os muitos experimentos que evidenciaram este fato [17–20] salientamos o experimento de espalhamento Raman eletrônico (ERE) realizado por Chen *et al* [20], visto que o ERE permite observar diretamente a abertura do gap supercondutor abaixo de T_c (vide Apêndice C). Na fig. 2.4 mostramos o resultado de Chen *et al* onde se observa claramente dois picos a $60(7.5)$ e $105(13) \text{ cm}^{-1}(\text{meV})$. O gap de mais alta energia está relacionado às bandas σ enquanto que, o outro às bandas π . [21] Considerando-se MgB_2 no limite de acoplamento forte, Liu *et al* [1] sugeriram que na direção $\Gamma - A$ da zona de Brillouin, o modo E_{2g} deve sofrer um endurecimento de cerca de 12% abaixo de T_c , facilmente observável por Espectroscopia Raman.

2.1.3 Anarmonicidade

Como efeito do forte acoplamento elétron-fônon entre o modo E_{2g} e as bandas σ , é de se esperar que este fônon seja muito anarmônico, o que deve se traduzir num modo extremamente largo, principalmente na direção $\Gamma - A$. De acordo com cálculos de teoria de bandas, a constante de acoplamento elétron-fônon, λ , (vide A) deve ser estar entre 1 – 2 para o modo E_{2g} . [1, 4, 5]

Resultados de espalhamento Raman dependente da pressão à temperatura ambiente e medidas de parâmetros de rede obtidos por Goncharov *et al* [22] tem dado alguma evidência a este respeito. Eles observaram um modo Raman muito largo, com largura $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, centrado em 620 cm^{-1} , em amostras policristalinas de MgB_2 , associado ao modo E_{2g} . Sinal semelhante foi obtido por outros trabalhos independentes. [2, 23, 24] O comportamento da frequência do modo com a pressão indicou um parâmetro de Grüneisen

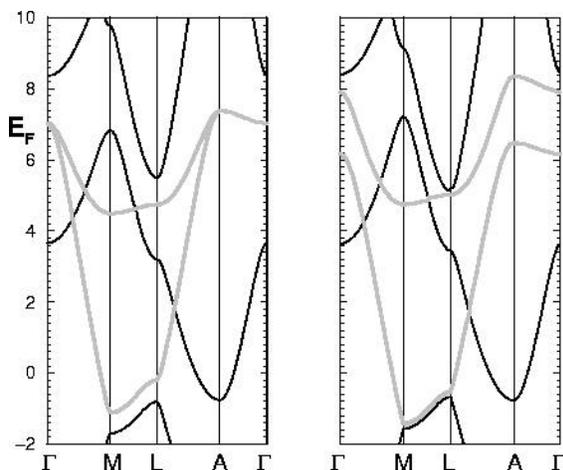


Figura 2.3: Estrutura de bandas extraída da ref. [6]. As linhas em cinza correspondem às bandas σ do B. O gráfico à esquerda corresponde à estrutura de bandas sem considerar o acoplamento com as bandas σ . À direita temos as bandas modificadas pelo efeito do acoplamento com o modo E_{2g} . A unidade da escala vertical é eV.

extremamente alto, $\gamma_{E_{2g}} = 2.9 \pm 0.4$.

Recentemente, Shukla *et al* [9], medindo a relação de dispersão para todos os fônons do MgB_2 por espalhamento inelástico de Raios-X à temperatura ambiente, observaram que realmente ao longo da linha $\Gamma-A$ o modo E_{2g} é bem mais largo em relação aos demais. Na fig. 2.5 apresentamos um gráfico extraído deste trabalho, mostrando no topo, a largura de linha para o modo E_{2g} para diferentes direções de simetria e abaixo, as relações de dispersão para todos os fônons do sistema. As linhas sólidas correspondem ao ajuste dos resultados experimentais com $\lambda \sim 2.5 - 3.5$.

2.2 Resultados Experimentais

Com o objetivo de verificar as previsões teóricas acerca do comportamento do modo E_{2g} em função da temperatura, incluindo a análise da anarmonicidade do modo e possíveis efeitos de renormalização, realizamos um estudo do comportamento do fônon E_{2g} com a temperatura em uma amostra policristalina de MgB_2 . Detalhes sobre a preparação da amostra estão descritos no Apêndice H.

A temperatura de transição foi determinada medindo-se as componentes real, χ' , e imaginária, χ'' , da susceptibilidade magnética ac no magnetômetro do sistema PPMS (vide Apêndice H). Na fig.2.6 mostramos os dados correspondentes, indicando $T_c \simeq 39$ K.

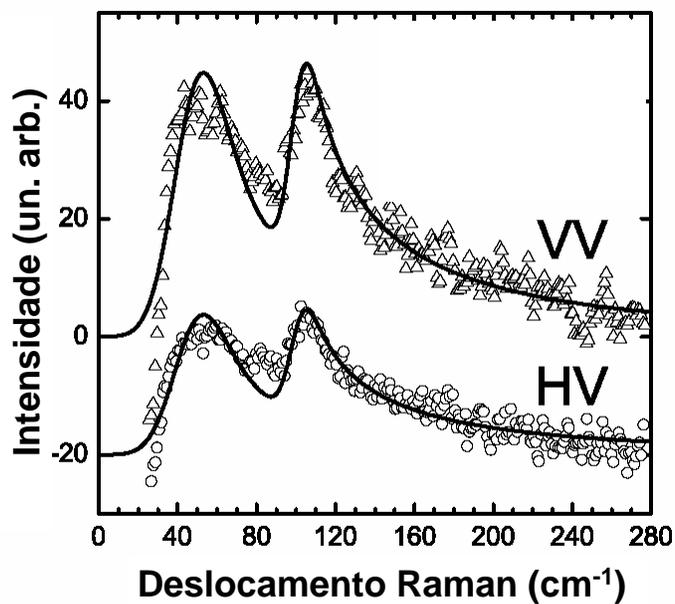


Figura 2.4: Espectros Raman extraídos da ref. [20] mostrando os dois gaps supercondutores a 60(7.5) e 105(13) cm^{-1} (meV). O símbolo VV indica que a medida foi realizada com polarização vertical tanto para a luz incidente como para a espalhada. Já o símbolo HV indica que a luz incidente foi polarizada na horizontal e a espalhada na vertical.

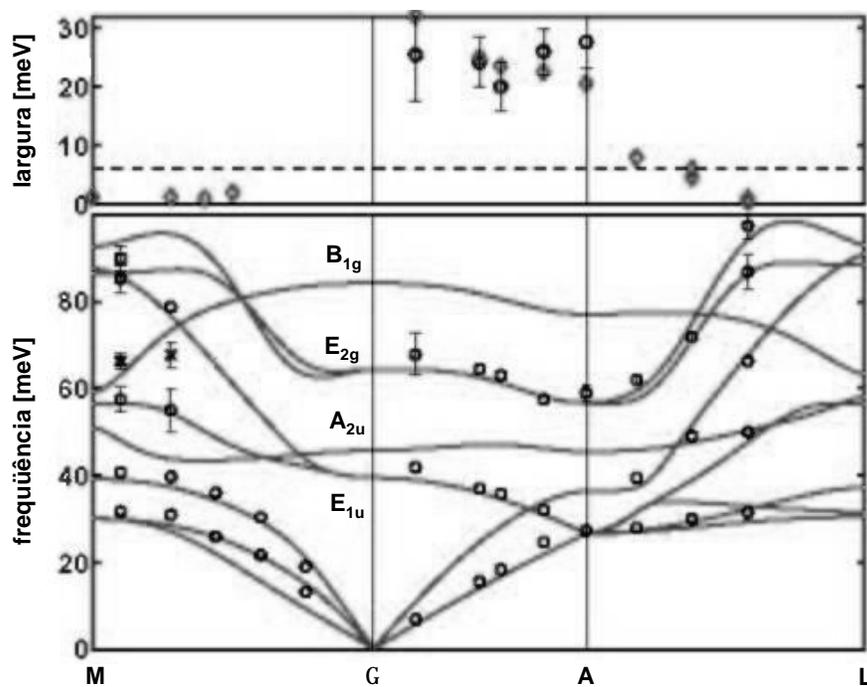


Figura 2.5: Topo: largura de linha para o modo E_{2g} para diferentes direções de simetria. Abaixo, relações de dispersão para todos os fônons do sistema. Extraído de [9].

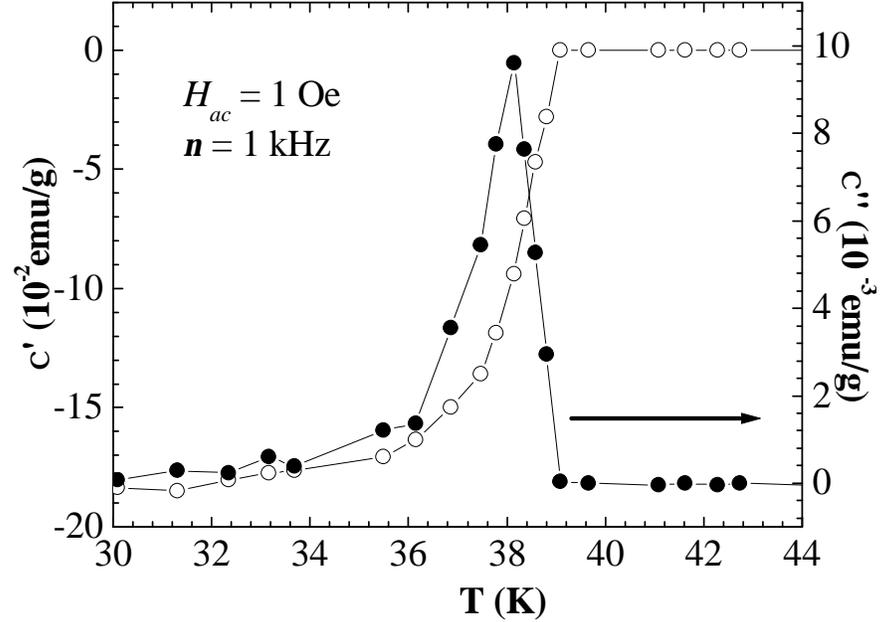


Figura 2.6: χ' (esquerda) e χ'' (direita) mostrando a transição supercondutora em $T_c = 39$ K.

Na fig.2.7 apresentamos alguns espectros Raman entre 18 e 300 K, onde observamos um modo largo centrado em 631 cm^{-1} a 18 K, que relacionamos ao modo E_{2g} . A montagem experimental utilizada para medidas Raman está descrito no Apêndice H. Observa-se claramente, na dependência com a temperatura, que não há qualquer anomalia em torno de T_c . Porém, para uma análise mais quantitativa é necessário um ajuste do espectro, para extrair os parâmetros de interesse.

2.3 Discussão e Análise

A forma de linha mais geral para um fônon é dada por [25]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \propto [n(\omega, T) + 1] \frac{\omega_0^2 \Gamma}{[\omega_0^2 - \omega^2]^2 + 4\omega_0^2 \Gamma^2} \quad (2.1)$$

onde $n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$ é o fator de população de Bose-Einstein, ω_0 é a frequência do fônon e Γ a largura de linha. Esta expressão se reduz à forma de linha Lorentziana usual,

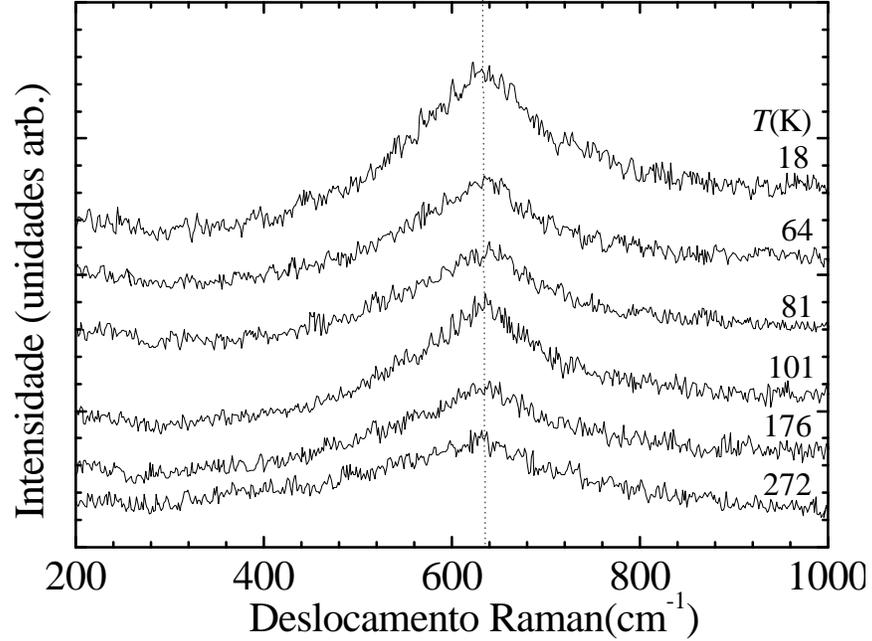


Figura 2.7: Dependência com a temperatura do espectro Raman do modo E_{2g} .

dada por

$$[n + 1] \frac{\Gamma}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}$$

se o modo é suficientemente estreito, ou seja, $\omega_0 \gg \Gamma$. Evidentemente não é o caso aqui e devemos então utilizar a forma de linha dada por (2.1) para ajustar os espectros de MgB_2 .

2.3.1 Supercondutividade

Na fig.2.8 (a) mostramos a dependência com a temperatura da frequência do modo E_{2g} , obtida através do ajuste dos espectros à (2.1). Mesmo dentro da dispersão dos dados, que está em torno de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, não se observa nenhum efeito de renormalização em T_c . De acordo com as previsões teóricas, [1] deveria haver um endurecimento de 12%, correspondendo à $\Delta\omega \sim 80 \text{ cm}^{-1}$, abaixo de T_c .

Na fig.2.8 (b), mostramos o comportamento da largura de linha. Também neste caso, nenhuma anomalia foi observada em T_c , o que costuma ocorrer em muitos supercondutores (vide Apêndice B).

Em contraste com muitos SATC, [26–28] a intensidade integrada também não depende da temperatura dentro da precisão de nosso experimento.

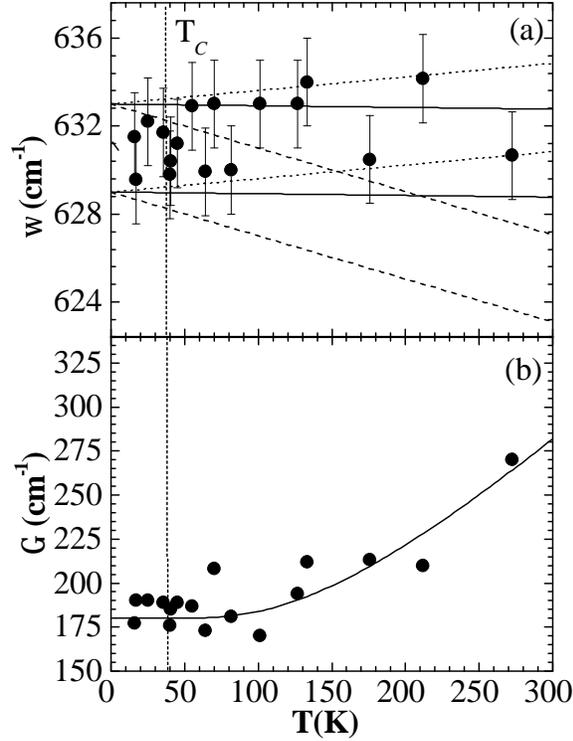


Figura 2.8: (a) Dependência com a temperatura da frequência do modo E_{2g} . A região entre as duas linhas sólidas corresponde ao comportamento esperado para o fônon de acordo com (2.2) para $\gamma_G = 1.0$. A região entre as linhas pontilhadas corresponde ao comportamento para $\gamma_G = -1.0$ e entre as linhas tracejadas, $\gamma_G = 3.0$. Em todos os casos as linhas superiores e inferiores foram obtidas para os valores de ω_0 dentro da barra de erro, enquanto que $\alpha(T)$ foi obtido da literatura.[26] (b) Dependência com a temperatura da largura de linha do modo E_{2g} . A linha sólida corresponde ao ajuste de acordo com (2.3).

Tendo em vista que comprovadamente o acoplamento elétron-fônon entre o modo E_{2g} e as bandas σ não é desprezível, a ausência de efeitos de renormalização em torno de T_c contradiz as teorias correntes para supercondutividade neste sistema.

Como já comentamos, a supercondutividade no MgB_2 é multibanda, abrindo-se dois gaps abaixo de T_c . [17–20] Sobre o gap de mais baixa energia, relacionado às bandas π , há algum consenso sobre o valor de λ_π como sendo ~ 0.20 . [17–20] Para o outro gap, existem estimativas desde $\lambda_\sigma = 0.8$ [13] até 3.5 [9]. Através de nossos resultados, podemos encontrar uma estimativa para λ_σ , considerando-se a possibilidade de ocorrência de efeitos de renormalização dentro do erro de nosso experimento que é da ordem de $\Delta\omega/\omega \sim 10\%$.

Utilizando-se a eq. (B.3) e supondo-se que os efeitos de renormalização de cada gap se somam, uma estimativa de λ_σ é obtida resolvendo-se para λ_σ a seguinte equação

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{1}{x_\pi\sqrt{x_\pi^2-1}} \ln\left(2x_\pi^2-1+2x_\pi\sqrt{x_\pi^2-1}\right) + \frac{1}{x_\sigma\sqrt{x_\sigma^2-1}} \ln\left(2x_\sigma^2-1+2x_\sigma\sqrt{x_\sigma^2-1}\right) = 0.10$$

com $x_\pi = \frac{\omega_0}{2\Delta_\pi}$, $x_\sigma = \frac{\omega_0}{2\Delta_\sigma}$, $\lambda_\pi = 0.20$, $2\Delta_\pi = 60 \text{ cm}^{-1}$ e $2\Delta_\sigma = 105 \text{ cm}^{-1}$.

Desta última equação, obtemos $\lambda_\sigma = 0.40$ como limite superior para qualquer efeito de renormalização detectável por Raman neste fônon.

Assim, a análise de nossos resultados, permite concluir que o MgB_2 é um supercondutor com dois gaps tipo BCS, bem descritos no limite de acoplamento fraco em ambos, ao contrário das previsões teóricas vigentes.

2.3.2 Anarmonicidade

Sabemos que num cristal perfeitamente harmônico o seu tamanho no equilíbrio não deve depender da temperatura, de modo que a frequência dos fônons deve ser independente da temperatura e sua largura de linha deve ser zero. [29] Assim, é de se esperar que se o modo E_{2g} é tão anarmônico, ele deve ser um modo muito largo e sua frequência variar consideravelmente com a temperatura. Esperamos então que a dependência com a temperatura da frequência e largura de linha do fônon forneça pistas sobre a anarmonicidade do modo.

Em geral, devido a contribuições de expansão térmica da rede, [30] a frequência do fônon depende da temperatura, e em ordem mais baixa é dada por:

$$\omega(T) = \frac{\omega_0}{2} \left(1 + e^{-3\gamma_G \int_0^T \alpha(T') dT'} \right) \quad (2.2)$$

onde γ_G é o parâmetro de Grüneisen, definido como a razão entre a variação da frequência do fônon em relação à variação do volume, $\gamma_G = -\partial(\ln\omega)/\partial(\ln V)$, α é o coeficiente de expansão térmica e $\omega_0 \equiv \omega(T \rightarrow 0)$.

A largura de linha também possui uma dependência com a temperatura que em ordem mais baixa é dada por: [30]

$$\Gamma(\omega_0, T) = \Gamma(\omega_0, 0) \left[1 + 2n\left(\frac{\omega_0}{2}, T\right) \right] \quad (2.3)$$

onde $\Gamma(\omega, 0)$ é a largura residual para $T \rightarrow 0$ e $n(\omega_0, T)$ é o fator de Bose-Einstein. A equação (2.3) representa o decaimento de um fônon com frequência ω_0 em dois outros fônons com metade da frequência e vetores de onda opostos. [30]

À partir da equação (2.2) podemos calcular a dependência com a temperatura esperada para a frequência deste modo, considerando: (i) o valor de $\gamma_{E_{2g}}$ obtido por Goncharov *et*

al; (ii) a frequência harmônica $\omega_0 = 631 \text{ cm}^{-1}$, dentro de uma variação de 5 cm^{-1} e (iii) o coeficiente de expansão térmica na direção *a*, $\alpha_a = 5.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, medido por Jorgensen *et al.* [31]

Este comportamento está ilustrado pela área entre as duas linhas tracejadas na fig. 2.8 (a), obtidas usando as duas frequências harmônicas limitadas pela barra de erro em 633 cm^{-1} e 629 cm^{-1} . Claramente o comportamento indicado não corresponde ao medido experimentalmente.

Para estimar o valor de $\gamma_{E_{2g}}$ que melhor descreve o comportamento observado deste fônon, realizamos duas simulações, com o auxílio da equação (2.2), para $\gamma_{E_{2g}} = -1.0$ e 1.0 . A área limitada pelas duas linhas pontilhadas corresponde ao comportamento esperado para $\gamma_{E_{2g}} = -1.0$. Valores negativos do parâmetro de Grüneisen são relativamente raros. Alguns modos do material ZrW_2O_8 , [32] que possui expansão térmica negativa, e RbI em baixas temperaturas, [33] são exemplos de compostos onde isto se verifica. A região correspondente a $\gamma_{E_{2g}} = 1.0$ é representada pela área entre as duas linhas sólidas. De nossos dados experimentais, estimamos então que $|\gamma_{E_{2g}}| \leq 1.0$, que está em desacordo com o alto valor obtido por Goncharov *et al.* Assim, a forte anarmonicidade do modo E_{2g} não pode ser atribuída a um valor alto para o parâmetro de Grüneisen.

Semelhante contradição foi encontrada entre a dependência com a temperatura dos parâmetros de rede e a dependência com a pressão da frequência do modo E_{2g} . [24] Os parâmetros *a* e *c* se comportam de maneira bem suave enquanto que o fônon apresenta comportamento bastante anômalo. Meletov *et al* [24] propuseram como explicação para este fato a ocorrência de mudanças na topologia da superfície de Fermi induzidas por pressão.

Este tipo de efeito foi discutido inicialmente por Lifshitz [34] analisando a topologia de várias superfícies de Fermi que apresentam uma variação contínua em sua forma, como a ocorrência de um gargalo, por exemplo. É bem conhecido que a densidade de estados dos elétrons de condução é fortemente conectada com a topologia da superfície de Fermi. Lifshitz mostrou que quando há algum parâmetro externo, como pressão, por exemplo, cuja variação seja capaz de induzir variações na topologia de certas simetrias especiais, como um cilindro com um gargalo ou uma elipse, isto induz anomalias nas propriedades termodinâmicas do sistema.

De fato, se observarmos a superfície de Fermi do MgB_2 apresentada na fig. 2.2, vemos que as bandas σ fornecem uma estrutura tubular que certamente sofrerá os efeitos topológicos previstos por Lifshitz. [34] Meletov *et al* [24] invocaram este tipo de efeito para explicar a aparente contradição em seus resultados. Acreditamos que o conflito existente entre os nossos resultados e os de Goncharov *et al* também podem ser explicados por essas mudanças de topologia da superfície de Fermi.

2.4 Conclusões

Nossos resultados indicam que a dependência com a temperatura do modo E_{2g} não apresenta qualquer anomalia em T_c , indicando que o envolvimento do fônon E_{2g} ao redor do ponto Γ no mecanismo supercondutor do MgB_2 deve ser revisto. Qualitativamente, podemos explicar nossos resultados considerando o acoplamento fraco, tipo BCS convencional, dos elétrons π ($\lambda_\pi \sim 0.20$) e σ ($\lambda_\sigma \sim 0.4$) ao modo E_{2g} . Isto induz um endurecimento muito fraco, $< 10\%$ no modo, não detectável no presente caso, devido ao alto valor da largura de linha do modo.

O valor de λ_π não está de acordo com aquele obtido por Shukla *et al* [9]. Deste modo, para descrever este sistema como BCS, ainda é necessário uma maior compreensão à respeito desta discrepância.

Finalmente, a análise da dependência com a temperatura da frequência do modo E_{2g} nos permitiu estimar o parâmetro de Grüneisen como valendo $|\gamma_{E_{2g}}| \leq 1.0$ em discrepância com resultados prévios obtidos a partir de medidas de espalhamento Raman com pressão a temperatura constante. Sugerimos que este desacordo pode ser explicado considerando mudanças na topologia de Fermi induzidas por pressão.

Capítulo 3

Excitações Eletrônicas e Supercondutividade no Sistema $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ (M=Zn, Ni)

3.1 Introdução

Neste capítulo trataremos do estudo das excitações eletrônicas nos cupratos SATC da família $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ na fase próxima da dopagem ótima de oxigênio, onde M corresponde a impurezas magnéticas de Ni^{2+} ou não-magnéticas de Zn^{2+} . A motivação para este trabalho consiste em, procurar esclarecer a origem dos picos de ERE que aparecem nos canais $A_{1g}+B_{2g}$ e B_{1g} na fase supercondutora deste sistema.

É de amplo conhecimento que o ERE em supercondutores pode fornecer importantes informações sobre a energia e simetria do gap supercondutor. Como discutido no Apêndice C, em sistemas BCS, o ERE na fase supercondutora apresenta um pico isotrópico em $\hbar\omega = 2\Delta$, com a intensidade indo a zero abaixo desta frequência, o que possui amplo respaldo experimental.

Nos SATC, o modelo considerado como padrão para descrição do ERE é o modelo de Devereaux et al [35–37], elaborado considerando-se este sistema como bem descrito por um gap anisotrópico tipo onda- d . No modelo de Devereaux, o pico de ERE deve apresentar uma dependência característica com a frequência nos canais A_{1g} e B_{1g} (vide Apêndice C). Porém, experimentalmente, as previsões deste modelo não se verificam por completo, estando os picos de ERE nos SATC ainda sem uma explicação clara.

Por este motivo, outros modelos tem sido propostos, considerando-se a ocorrência de outros mecanismos supercondutores como, por exemplo, mediação através de flutuações magnéticas. Como se verá no que segue, nossos resultados indicam que o ERE nos SATC pode ser corretamente interpretado considerando-se o modelo de Zeyher e Greco [38] que considera os sinais nos canais A_{1g} e B_{1g} como provenientes de flutuações nos parâmetros de ordem supercondutor e de antiferromagnetismo orbital, respectivamente. Este modelo foi

elaborado dentro da descrição da supercondutividade dada por Cappelutti e Zeyher [39] à partir do modelo $t - J$ e considera a supercondutividade nos SATC como oriunda da competição entre os parâmetros de ordem supercondutor e de antiferromagnetismo orbital. Maiores detalhes são dados no Apêndice D.

3.2 Supercondutividade nos SATC

Desde muito tempo, o fenômeno de supercondutividade em alta T_c nos cupratos tem sido considerado como relacionado a algum estado de pareamento não convencional. [40] Além disso, a procura por novos materiais revelou outros sistemas que também apresentam supercondutividade não convencional, como por exemplo, o supercondutor orgânico κ -(ET)₂X [ET = BEDT-TTF, X = CuN(CN)₂Y, Y = Cl,Br] [41] e o férmion pesado supercondutor baseado no Cerio CeMIn₅[M=Co, Rh, Ir]. [42, 43]

É amplamente aceito que o mecanismo de supercondutividade não convencional nestes materiais está relacionado às suas propriedades no estado normal, como por exemplo, ao comportamento de não-líquido de Fermi, [44, 45] apesar da ausência de consenso sobre a descrição correta do estado normal. A presença de várias flutuações como as de spin, fases de fluxo, ondas de densidade de carga (ODC) são uma complicação adicional [46–50] e inúmeros modelos propostos tem considerado uma ou mais destas flutuações. Porém, há uma quantia grande de fatos experimentais que estes modelos não podem explicar (veja, por exemplo, seções 5.4 e 6.4 das refs. [40] e [44], respectivamente). Entre estes fatos, mencionamos a ausência de uma explicação clara para o ERE dos SATC.

3.3 ERE nos SATC

A redistribuição do contínuo eletrônico vista por ERE no estado supercondutor tem sido usada com sucesso para estudar o gap supercondutor de muitos supercondutores, tanto convencionais ou não-convencionais, como Nb₃Sn, [51] cupratos, [52] borocarbeto [53] e recentemente, MgB₂ [54] (vide Apêndice C).

Em geral, o ERE dos cupratos apresenta na fase supercondutora dois picos característicos nos canais B_{1g} e A_{1g} que desaparecem acima de T_c . No sistema YBa₂Cu₃O_{7- δ} (Y123), o ERE em cristais com dopagem ótima de oxigênio mostram o pico A_{1g} mais intenso do que o B_{1g}. Também a frequência do pico A_{1g} está em uma energia menor que a do B_{1g}. [55–59] No estado de excesso de dopagem com oxigênio, o pico B_{1g} diminui a sua energia convergindo aproximadamente à mesma posição do pico A_{1g}. [55–59] No regime de deficiência de dopagem nem um dos dois picos são observados.

O aparecimento destes picos só abaixo de T_c , leva a crer que eles são relacionados à supercondutividade. Devereaux *et al* [35–37] apresentaram um modelo considerando o ERE nos SATC como originado na quebra de pares de Cooper de um supercondutor com gap com nodos e parâmetro de ordem com simetria $d_{x^2-y^2}$. De acordo com este modelo, a

seção de choque de ERE deve obedecer, a baixas energias, as leis de potência $\sim \omega^3$ e $\sim \omega$ nos canais B_{1g} e $A_{1g}+B_{2g}$, respectivamente (vide Apêndice C). Além disso, o sinal A_{1g} deve ser mais fraco que o B_{1g} com seus máximos aparecendo na energia de 2Δ . Embora haja um bom acordo entre a teoria e as leis de potência observadas experimentalmente, a posição relativa e a intensidade dos picos de ERE estão em discordância com as previsões teóricas para a resposta de ERE. Deste modo, a origem dos picos A_{1g} e B_{1g} ainda permanece obscura.

Assim, tentando elucidar a questão sobre a origem dos picos A_{1g} e B_{1g} realizamos medidas de ERE em cristais de Y123 dopados com 5% de impurezas magnéticas, Ni^{2+} , (Y123:Ni) ou não-magnéticas, Zn^{2+} , (Y123:Zn). É conhecido que Zn e Ni em Y123 preservam a dopagem de oxigênio, só modificando ligeiramente a estrutura cristalina, substituindo os íons de Cu nos planos. Também é conhecido que ao invés do Ni^{2+} , magnético, são as impurezas não-magnéticas de Zn^{2+} que restabelecem as flutuações AFM de spin no estado normal. [60, 61] Uma vez que impurezas de Zn^{2+} induzem quebra de pares, a investigação das mudanças nas propriedades eletrônicas induzidas por impurezas magnéticas e não-magnéticas podem ajudar a responder muitas questões abertas relacionadas à física dos SATC.

3.4 Resultados Experimentais

Os cristais de Y123, Y123:Zn e Y123:Ni foram crescidos de acordo com procedimento descrito no Apêndice H. As temperaturas de transição foram 91, 76 e 72 K para Y123, Y123:Ni e Y123:Zn, respectivamente, todas obtidas medindo-se a magnetização-dc. As curvas não são mostradas. Como já comentado, em termos da dopagem com oxigênio, todas as amostras estão próximas da dopagem ótima, com pequena deficiência de oxigênio. O controle do nível de oxigênio foi feito através de um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio.

Na fig. 3.1 apresentamos os espectros Raman na geometria $A_{1g}+B_{2g}$ a diferentes temperaturas para Y123, Y123:Ni e Y123:Zn corrigidos pelo fator de Bose-Einstein. Na fig. 3.1(a) o espectro para Y123 a 100 K exibe uma linha de base plana e só abaixo de $T_c \sim 91$ K inicia-se o rearranjo do ERE, resultando em um pico largo na região espectral entre 200 e 400 cm^{-1} . O mesmo comportamento também se observa na fig. 3.1(b) para Y123:Ni. Porém, neste caso o rearranjo do ERE começa só abaixo de 50 K, originando um pico largo localizado na mesma região espectral que da amostra pura. Para Y123:Zn, fig. 3.1(c), o ganho de peso espectral no estado supercondutor também é apresentado no canal $A_{1g}+B_{2g}$, embora aconteça mais abruptamente que nos casos anteriores. Para Y123:Zn, o pico começa a aparecer a 40K, bem abaixo de $T_c \sim 72K$, mas localizado na mesma região espectral.

No canal B_{1g} , fig. 3.2, vemos que o rearranjo do ERE também ocorre para Y123 e Y123:Ni. Para Y123, fig. 3.2 (a), este rearranjo não ocorre logo abaixo de 90 K como

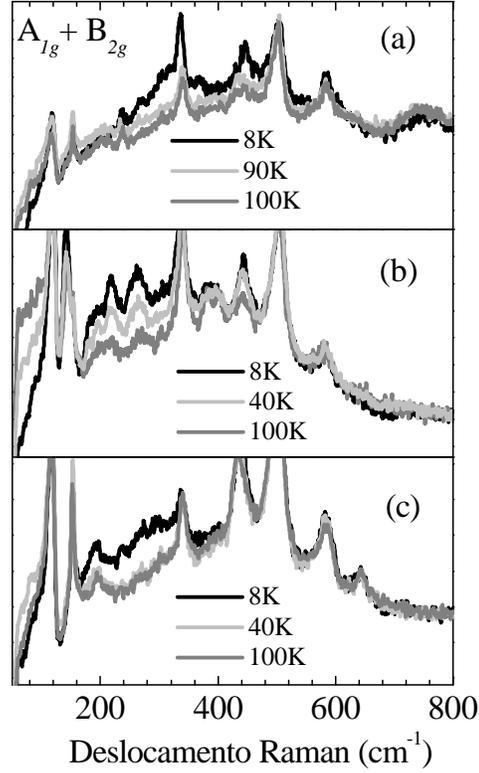


Figura 3.1: Dependência com a temperatura dos espectros Raman na simetria $A_{1g}+B_{2g}$ que mostra a redistribuição do ERE abaixo de T_c para (a) Y123 com $T_c = 91\text{K}$, (b) Y123:Ni com $T_c = 76\text{K}$ e, (c) Y123:Zn com $T_c = 72\text{K}$.

no canal $A_{1g}+B_{2g}$, porém, só abaixo de 70 K e na região espectral de 450 a 650 cm^{-1} . Para Y123:Ni, fig. 3.2(b), o pico largo só aparece abaixo de 60 K e também fica situado na região espectral de 450 a 650 cm^{-1} . Surpreendentemente, para Y123:Zn, fig. 3.2(c), o rearranjo do ERE está ausente abaixo de T_c . O único efeito observado ao se diminuir a temperatura é o alargamento do fônon B_{1g} a 330 cm^{-1} e um ligeiro amolecimento $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ abaixo de T_c , como pode ser observado na fig. 3.3.

Para determinar a energia dos picos nos canais $A_{1g}+B_{2g}$ e B_{1g} , a função resposta pura para ERE foi obtida subtraindo-se a contribuição dos fônons. O espectro de fônons foi deconvoluído ajustando-se os picos às formas de linha Lorentziana ou Fano e somando-se uma linha de base linear, de acordo com procedimento apresentado por Bok et al [62,63] e amplamente utilizado na literatura. Mostramos um exemplo do espectro deconvoluído para Y123 a 100 K no canal $A_{1g}+B_{2g}$ na fig. 3.4.

Na fig. 3.5 apresentamos a resposta de ERE pura para a simetria $A_{1g}+B_{2g}$. Obser-

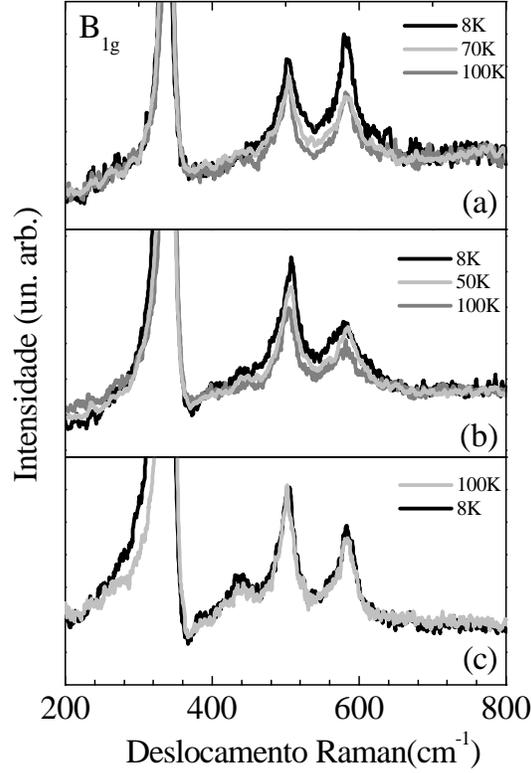


Figura 3.2: Dependência com a temperatura dos espectros Raman polarizados na geometria B_{1g} para (a) Y123, (b) Y123:Ni e (c) Y123:Zn.

vamos que a resposta Raman exibe picos largos ao redor de 320, 250 e 300 cm^{-1} para Y123 (a), Y123:Ni (b) e Y123:Zn (c), respectivamente. Notamos ainda que a razão entre a frequência do modo e T_c , $\hbar\omega_{A_{1g}}/k_B T_c$, é ~ 5.0 para Y123, ~ 4.7 para Y123:Ni e ~ 5.8 para Y123:Zn.

A fig. 3.6 mostra o ERE puro na geometria B_{1g} . Está clara a diferença entre a resposta de Y123:Zn em comparação com as outras amostras. O pico largo está ausente em Y123:Zn, mas aparece centrado ao redor de 480 cm^{-1} em Y123 e Y123:Ni. A relação $\hbar\omega_{B_{1g}}/k_B T_c$ é ~ 7.7 para Y123 e ~ 9.2 para Y123:Ni.

A observação das fig. 3.5(c) e fig. 3.6(c) indica que a substituição de Zn^{2+} afeta os canais $A_{1g}+B_{2g}$ e B_{1g} de um modo diferente. Enquanto no canal $A_{1g}+B_{2g}$ a intensidade dos picos quase não é afetada pelas impurezas de Zn, nas amostras com Zn o pico no canal B_{1g} desaparece completamente. Este efeito é surpreendente e não foi previsto por qualquer modelo teórico nem observado por outro trabalho experimental sistemático comparativo. Outro fato interessante é que a razão entre a energia do pico A_{1g} e T_c é quase constante \sim

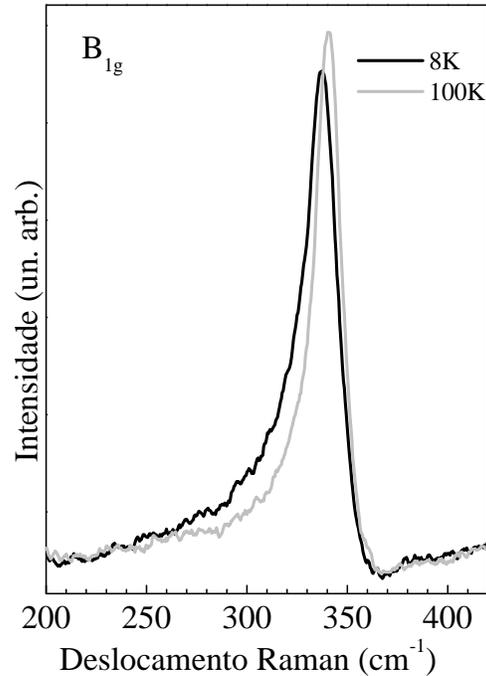


Figura 3.3: Espectros Raman a 8 e 100 K para Y123:Zn mostrando a dependência com a temperatura do fônon a 340 cm^{-1} .

5–6 para todas as amostras. Este valor está de acordo com valores obtidos anteriormente para a energia do pico A_{1g} observado em Y123 [64] e $(Y,Ca)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [59] fortemente dopado com oxigênio e também com a energia do gap supercondutor em $YBa_2Cu_3O_7$ observado por Espectroscopia de Tunelamento Eletrônico. [65–67]

3.5 Análise e Discussão

Recentemente, Venturini *et al* [68] e Zeyher e Greco [38] discutiram teoricamente o ERE na fase supercondutora dos SATC.

O trabalho de Venturini *et al* [68] apresenta um modelo sugerindo que o pico observado no canal A_{1g} está relacionado as flutuações coletivas de spin, sendo um pico de espalhamento Raman por dois magnons. Por outro lado, o pico B_{1g} foi relacionado à quebra de pares. Eles puderam ajustar o espectro Raman experimental de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ para o modelo e obtiveram a posição relativa correta para os picos A_{1g} e B_{1g} . [68] Gallais *et al* [64] medindo ERE para amostras de $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ com impurezas de Ni^{2+} , mostraram

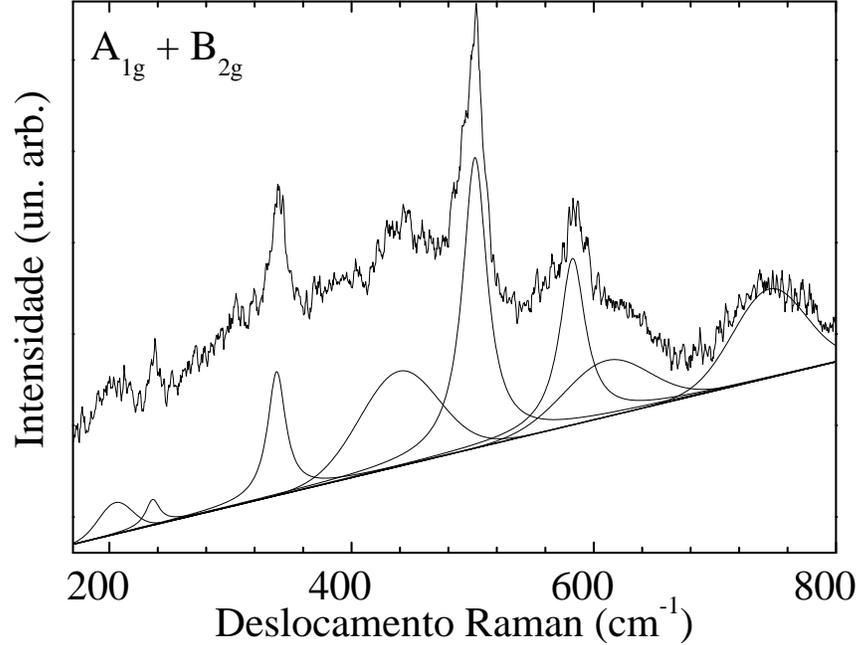


Figura 3.4: Espectro Raman deconvoluído para Y123 a 100 K no canal $A_{1g}+B_{2g}$.

que a frequência do pico A_{1g} segue o pico magnético ressonante observado a 40 meV por espalhamento inelástico de nêutrons, [60] sendo que estes autores interpretaram este fato como uma evidência para a origem magnética do pico A_{1g} .

Porém, nossos resultados não podem ser satisfatoriamente interpretados nestes termos. Se considerarmos o pico B_{1g} como relacionado ao gap supercondutor, então $2\Delta \rightarrow 0$ para Y123:Zn, visto que este pico desaparece nesta amostra. Porém, sabemos que T_c não é nula neste caso, logo $2\Delta \neq 0$ e o sinal no canal B_{1g} não pode ser devido à quebra de pares, como sugere Venturini.

Na realidade, a razão $2\Delta/k_B T_c$ para o pico A_{1g} apresenta um acordo muito melhor com outras medidas independentes do que o pico B_{1g} , indicando que o pico A_{1g} esteja provavelmente relacionado à quebra de pares.

Outra comparação teórica possível é com o modelo de Zeyher e Greco [38]. Estes autores usaram o modelo para a supercondutividade nos SATC de Cappelluti e Zeyher [39] para entender o ERE nos SATC. O modelo de Cappelluti e Zeyher está resumidamente descrito no Apêndice D e em poucas palavras propõe que o estado supercondutor nos SATC é originado pela competição entre os parâmetros de ordem supercondutor e da d -ODC (também chamado de antiferromagnetismo orbital). Por sua vez, Zeyher e Greco [38] calcularam o ERE à partir do trabalho de Cappelluti e Zeyher [39] e propuseram que

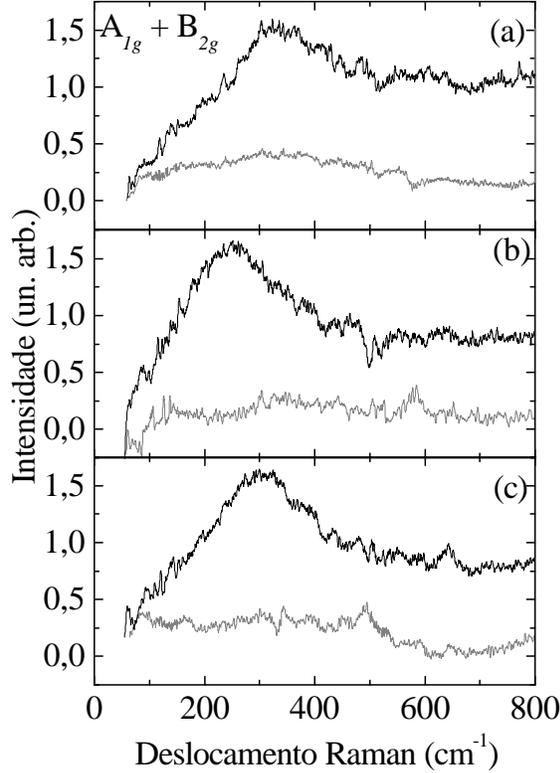


Figura 3.5: ERE a 8K para (a)Y123, (b) Y123:Nie, (c)Y123:Zn na geometria $A_{1g}+B_{2g}$.

os picos A_{1g} e B_{1g} são causados por flutuações de amplitude dos parâmetros de ordem supercondutor e da d -ODC, respectivamente. A fase d -ODC corresponde a uma fase de fluxo onde correntes orbitais fluem ao redor de cada quadrado de CuO_2 alternadamente nos sentidos horário e anti-horário [69–71] (ver fig. D.1) dando origem ao antiferromagnetismo orbital. O parâmetro de ordem desta excitação é dado por (D.2) sendo que a única interação presente no parâmetro de ordem é a interação de troca de Heisenberg entre os íons de Cu^{2+} . [38] Neste modelo tanto a intensidade relativa, como as posições dos picos estão em bom acordo com os experimentos, com o pico A_{1g} tendo máximo em 2Δ .

Este cenário é qualitativamente mais razoável como explicação de nossos dados. Considerar o pico A_{1g} como diretamente relacionado ao gap supercondutor está de acordo com nossos resultados. Porém, o efeito das impurezas sobre o pico B_{1g} ainda não foi considerado dentro do modelo de Zeyher e Greco. Cappelluti e Zeyher [72] mostraram que as impurezas de Zn não possuem influência apreciável no diagrama de fase dos SATC, o que não exclui a ocorrência de efeitos relevantes no ERE.

Podemos apresentar um argumento qualitativo a este respeito segundo a seguinte

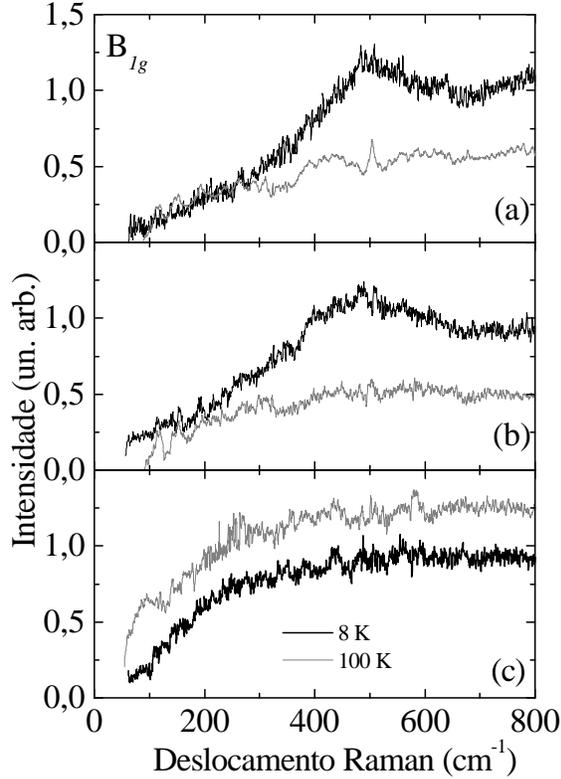


Figura 3.6: ERE a 8 K para o canal B_{1g} para (a) Y123, (b) Y123:Ni e (c) Y123:Zn.

linha de raciocínio. Como mencionado anteriormente, a interação principal que origina o d -ODC é a interação de Heisenberg. Assim, é esperado que a substituição de Cu^{2+} que possui spin $S = 1/2$ por uma impureza de spin nulo como Zn^{2+} quebre a coerência de longo alcance do antiferromagnetismo orbital, explicando o desaparecimento da excitação de d -ODC no canal B_{1g} . Como as impurezas de Ni^{2+} têm $S = 1$ elas poderiam ser menos efetivas em destruir o antiferromagnetismo orbital. Além disso, como mostrado por Gupta e Gupta [73] a redistribuição da densidade de carga devido aos íons de Ni^{2+} é bem localizada enquanto que os íons de Zn^{2+} induzem uma perturbação estendida. Assim, é de se esperar que os íons de Zn^{2+} tenham um efeito forte em relação às excitações de longo alcance como d -ODC.

3.6 Conclusões

Em conclusão, nossos resultados mostram que os picos de ERE nos canais A_{1g} e

B_{1g} não são devidos a processos de quebra de pares dentro do modelo de Devereaux *et al.* [35–37] Ainda, o pico A_{1g} não pode ser considerado como originado por espalhamento por 2-magnons, como sugerido por Venturini *et al.* [68]

Na realidade o pico A_{1g} apresenta uma razão constante entre sua frequência e T_c independente da presença de impurezas magnéticas ou não-magnéticas, indicando que este pico deve estar relacionado ao gap supercondutor. Além disso, o pico de ERE no canal B_{1g} desaparece completamente em Y123 dopado com pequenas quantidades de impurezas não-magnéticas de Zn enquanto o sinal no canal $A_{1g}+B_{2g}$ é insensível ao tipo de impureza. Estes resultados são adequadamente interpretados em termos do modelo de Zeyher e Greco [38] que relaciona o ERE nos canais A_{1g} e B_{1g} as flutuações dos parâmetros de ordem de d -ODC e supercondutor, respectivamente. Implicitamente, isto favorece o modelo de Cappelluti e Zeyher [39] para a supercondutividade nos SATC.

Capítulo 4

Excitações Eletrônicas e Fônons no Sistema Geometricamente Frustrado ZnCr_2O_4

4.1 Introdução

Neste capítulo trataremos do estudo das excitações eletrônicas dos elétrons de Cr^{3+} , dos fônons e das excitações de spin para ZnCr_2O_4 , com o intuito de entender a frustração magnética neste sistema. Nossos resultados mostraram a existência de uma transição de um regime de correlações antiferromagnéticas de curto alcance para um de longo alcance quando a temperatura decresce desde 100 até 12 K. Mostramos também que uma descrição correta da ressonância paramagnética eletrônica, susceptibilidade magnética, calor específico e Raman é obtida considerando-se o acoplamento de vários momentos de spin do Cr.

4.1.1 Propriedades Físicas

A cromita de zinco ZnCr_2O_4 apresenta estrutura cristalina tipo spinel e estrutura magnética tipo pirocloro, com os spins do Cr ocupando os vértices de tetraedros, sendo estes unidos pelos vértices. [74] Na fig. 4.1 mostramos a estrutura cristalina cúbica de spinel normal de ZnCr_2O_4 (grupo espacial O_h). As esferas brancas representam os átomos de O, as vermelhas os átomos de Cr e as azuis os átomos de Zn. Os átomos de Cr ocupam sítios de simetria octaédrica enquanto que os de Zn, simetria tetraédrica. O parâmetro de rede para este material foi medido como sendo 8.327Å [75] à temperatura ambiente.

ZnCr_2O_4 apresenta uma temperatura de Curie-Weiss muito alta, da ordem de 400 K, e uma transição AFM de primeira ordem em $T_N = 12\text{ K}$, [76] o que fornece $f = \Theta/T_N \sim 40$, indicando forte frustração (vide Apêndice E). A transição AFM é acompanhada de uma ligeira distorção cristalina tetragonal $\Delta a/a \sim 10^{-3}$. [77]

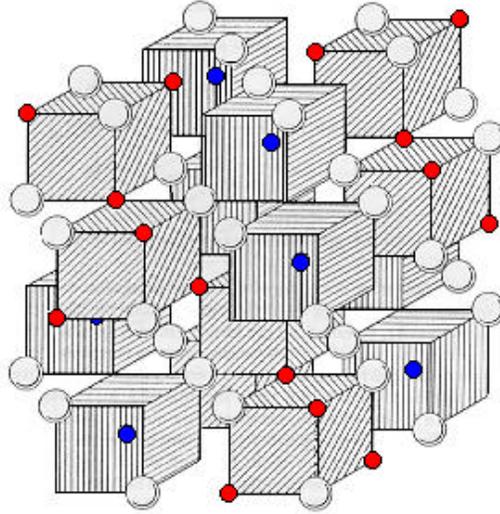


Figura 4.1: Estrutura de spinel normal de ZnCr_2O_4 . As esferas brancas representam os átomos de O, as vermelhas os átomos de Cr e as azuis os átomos de Zn. Os átomos de Cr ocupam sítios de simetria octaédrica enquanto que os de Zn, simetria tetraédrica.

Experimentos de difração de neutrões realizados por Lee *et al* [78, 79] mostraram a existência de duas excitações magnéticas neste sistema. Na fig. 4.2, extraída da ref. [78], mostramos estas duas excitações. Vê-se que acima de T_N , fig. 4.2 (a) e (b), está presente uma ressonância centrada em ~ 1 meV, que desaparece em T_N , dando lugar à uma outra em 4.5 meV, fig. 4.2(c).

Lee *et al* reconheceram, na ref. [78], que a excitação na fase ordenada ainda necessita de uma explicação clara. Porém, na ref. [79] eles demonstraram que acima de T_N , os tetraedros de Cr se arranjam em aglomerados de "loops" hexagonais, com os spins do Cr unidos pelos vértices das bases, conforme ilustrado na fig. 4.3. Estes loops estão distribuídos como "clusters" aleatórios na amostra. O acoplamento entre os spins destes vértices é fracamente antiferromagnético e a ressonância que se observa em ~ 1 meV na fase paramagnética é justamente uma excitação deste arranjo de spins. [79]

Dividiremos o assunto relativo a ZnCr_2O_4 em duas seções. A primeira está relacionada aos resultados obtidos através das técnicas de susceptibilidade magnética-dc, χ , calor específico, C e medidas complementares de Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE, conduzidas pelo Dr. Nelson O. M. Salazar durante sua tese de doutoramento em nosso Laboratório. A segunda está relacionada à experimentos de espectroscopia Raman conduzidos com o intuito de se estudar o papel dos fônons na frustração magnética e de se encontrar excitações de spin ativas em Raman.

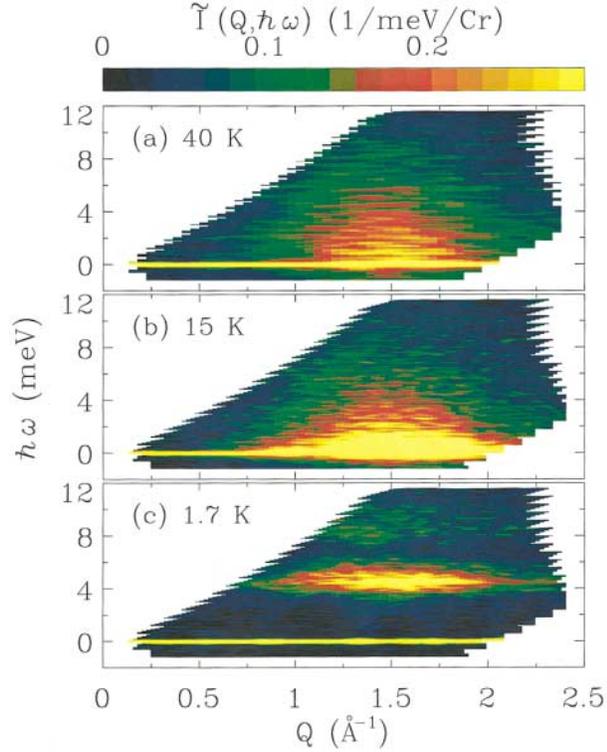


Figura 4.2: Mapas de contorno coloridos da intensidade de espalhamento magnético por nêutrons em função do vetor de onda e energia transferidos para ZnCr_2O_4 em três temperaturas. Extraído da ref. [78].

4.2 Excitações Eletrônicas entre os Níveis de Energia dos Ions de Cr^{3+}

Como já comentado, nesta seção estudaremos a dependência com a temperatura, entre 2 e 400 K, de RPE, χ e C , em um monocristal de spinel normal ZnCr_2O_4 . Além deste material, utilizaremos amostras policristalinas dopadas com Cd , $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ para $x = 0.05$ e 0.10 e um composto policristalino isomorfo à cromita de zinco, ZnGa_2O_4 . O método de crescimento de todas estas amostras está descrito no Apêndice H.

4.2.1 Resultados Experimentais

Na fig. 4.4 apresentamos a $\chi(T)$ para ZnCr_2O_4 , já descontado o diamagnetismo do suporte da amostra, entre 2 – 400 K. Notamos que as medidas de $\chi(T)$ resfriando-se com campo, RC, e resfriando-se com campo zero, RCZ, para campos de $H = 2$ e 10 kOe são idênticas. Para baixos campos, $\chi(T)$ mostra típico ordenamento AFM 3D com

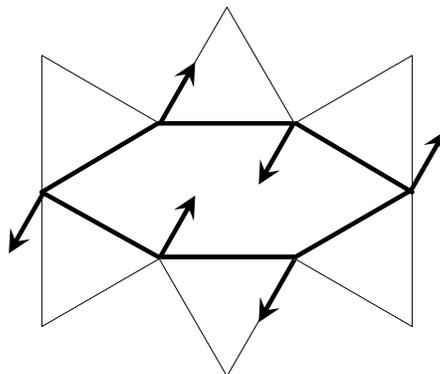


Figura 4.3: Arranjo hexagonal de spins que originam a excitação observada por neutrões na fase paramagnética de acordo com ref. [79]. A figura ilustra apenas os spins no plano.

$\chi(T \rightarrow 0) \approx (2/3) \chi_{\max}$, onde χ_{\max} ocorre para $T \sim 45$ K. O detalhe mostra a queda abrupta de $\chi(T)$ perto de T_N . Mostra ainda que para $T \lesssim T_N$, χ é dependente do campo, o que tem sido atribuído ao movimento das paredes de domínios no estado ordenado. [80,81] As linhas pontilhadas e as sólidas são ajustes que serão discutidos posteriormente.

Na fig. 4.5 apresentamos uma comparação entre a $\chi(T)$ do monocristal de ZnCr_2O_4 e das amostra policristalinas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ para $x = 0.05$ e 0.10 . Para $T \gtrsim 100$ K, os dados para os 3 compostos podem ser ajustados à lei de Curie-Weiss. O ajuste linear fornece um número efetivo de magnetons de Bohr de $p_{ef} = 3.95(10) \mu_B$, como esperado para ions de Cr^{3+} e, uma temperatura de Curie-Weiss de $\Theta = -390(20)$ K para ZnCr_2O_4 . Na aproximação de campo molecular $\Theta = -S(S+1)Jz/3k_B$, e para este caso, considerando os 6 primeiros vizinhos ($z = 6$) obtemos $J/k_B \sim 50$ K. Os parâmetros de Curie-Weiss para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.05$ e 0.10) estão dados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros de Curie-Weiss para $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$.

| x | C(emu/mol Cr K) | θ (K) | $\mu_{ef}(\mu_B)$ |
|------|-----------------|--------------|-------------------|
| 0 | 1.95(2) | -390(20) | 3.95(10) |
| 0.05 | 2.94(5) | -500(20) | 4.85(20) |
| 0.10 | 2.57(5) | -483(20) | 4.53(20) |

Por outro lado, para $T < 100$ K, a fig. 4.5 mostra que há uma significativa diferença entre o composto puro e os dopados com Cd pois, há uma clara irreversibilidade nas medidas RCZ e RC de baixo campo nas amostras dopadas, abaixo de 12 K. Este resultado

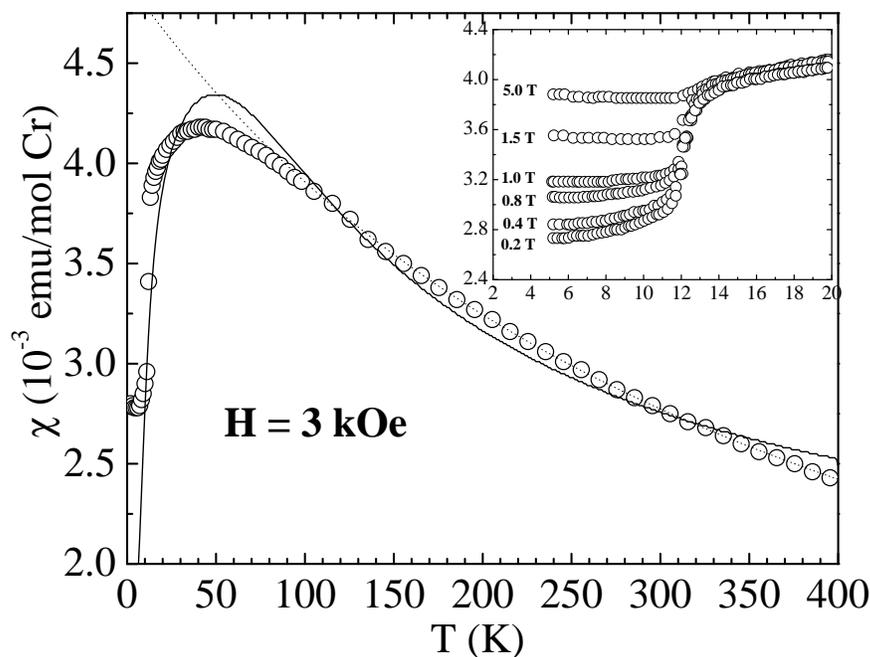


Figura 4.4: $\chi(T)$ de ZnCr_2O_4 para $H = 3$ kOe (RCZ e RC). O detalhe mostra os dados para temperaturas entre 2 e 20 K e campos entre 0.2 e 5 T. A linha pontilhada corresponde ao ajuste pela lei de Curie-Weiss e a linha sólida o ajuste a eq. (4.3), com $J_1 = 39.4$ K e $J_2 = 1.17$ K.

é típico de vidros de spin. [82] Deste modo, as amostras dopadas com Cd , considerando o alto valor de Θ , como visto na tabela 4.1, desenvolvem um comportamento de vidros de spin altamente frustrado já que as curvas da fig. 4.5 indicam $T_{VS} \approx 12$ K.

Na fig. 4.6 apresentamos a dependência com a temperatura da intensidade de RPE, $I(T)$, para o monocristal de ZnCr_2O_4 e para as amostras policristalinas dopadas com Cd . Utilizando um padrão de RPE, encontramos que $I(300\text{K})$ corresponde à quantidade total de spins de ions de Cr^{3+} presentes nas amostras. Similar ao mostrado na fig. 4.5, aqui também encontramos dois regimes de comportamento, acima e abaixo de 100 K. Para $T \lesssim 100$ K, $I(T)$ mostra diferença significativa entre os compostos dopados e o puro. Para as amostras dopadas, observamos que $I(T)$ (fig. 4.6) e $\chi(T)$ (fig. 4.5) se correlacionam bem acima de $T_{VS} \approx 12$ K. Todavia, para a amostra pura esta correlação é somente observada para $T \gtrsim 100$ K, como pode ser visto no detalhe da fig. 4.6.

A fig. 4.7 apresenta a dependência com a temperatura do calor específico, $C(T)$, para a amostra pura, os policristais dopados e o composto de referência ZnGa_2O_4 . O detalhe da figura ilustra a forte dependência da transição AFM do composto de ZnCr_2O_4 com as impurezas de Cd , confirmando o caráter de vidro de spin das transições observadas a 12

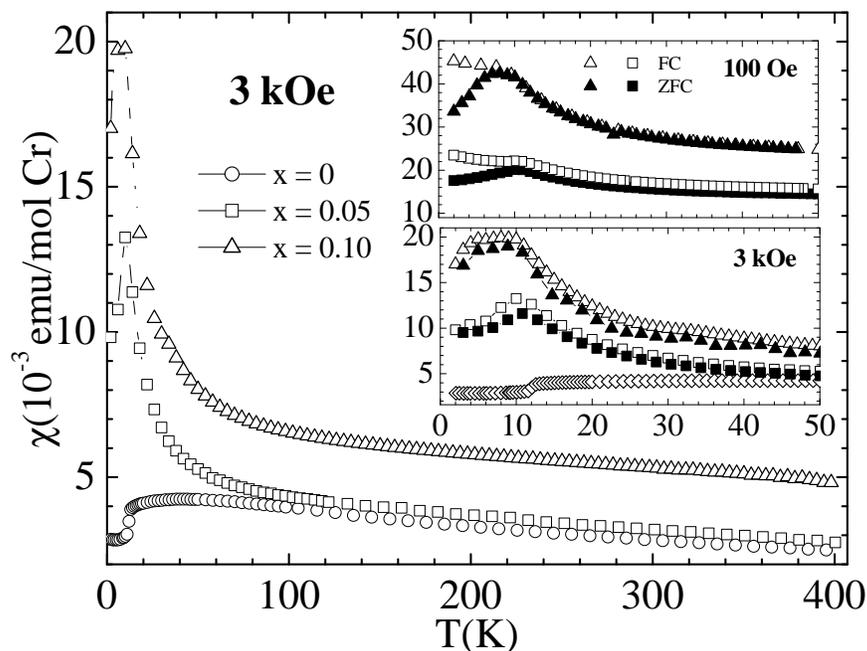


Figura 4.5: $\chi(T)$ RCZ para $H = 3$ kOe em $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ para $x = 0, 0.05$ e 0.10 . O detalhe mostra dados de $\chi(T)$ RC e RCZ entre 2 e 50 K, para campos de 100 Oe e 3 kOe.

K nas amostras dopadas.

4.2.2 Análise e Discussão

Os resultados de RPE e $\chi(T)$ apresentados acima mostram que ZnCr_2O_4 e os compostos dopados $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ apresentam um comportamento magnético peculiar entre 2 e 400 K. Podemos notar uma fase paramagnética em alta temperatura (FPAT) em $T \gtrsim 100$ K para ZnCr_2O_4 e em $T \gtrsim 12$ K para $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. Ainda, existe uma fase ordenada em baixa temperatura (FOBT) em $T \lesssim 12$ K para ambas amostras. Esta fase é AFM para o composto puro e VS para as amostras dopadas. Para ZnCr_2O_4 a transição entre FPAT e FOBT dá-se no intervalo de temperatura entre 12 – 100 K. Os dados de RPE em altas temperaturas concordam razoavelmente bem com os já reportados em amostras policristalinas. [83,84] Todavia, nossos dados de baixa temperatura não estão consistentes aqueles da ref. [83]. Quando a temperatura diminui na FPAT, os momentos magnéticos dos ions de Cr^{3+} experimentam correlações AFM de curto alcance. A evidência para isso é que para $T \gtrsim 2T_N$ as ressonâncias de RPE não mostram deslocamento em g . Os dados de RPE estão mais detalhadamente analisados na ref. [85]

Na FPAT do ZnCr_2O_4 , $\chi(T)$ e $I(T)$ seguem a mesma dependência com T (veja detalhe

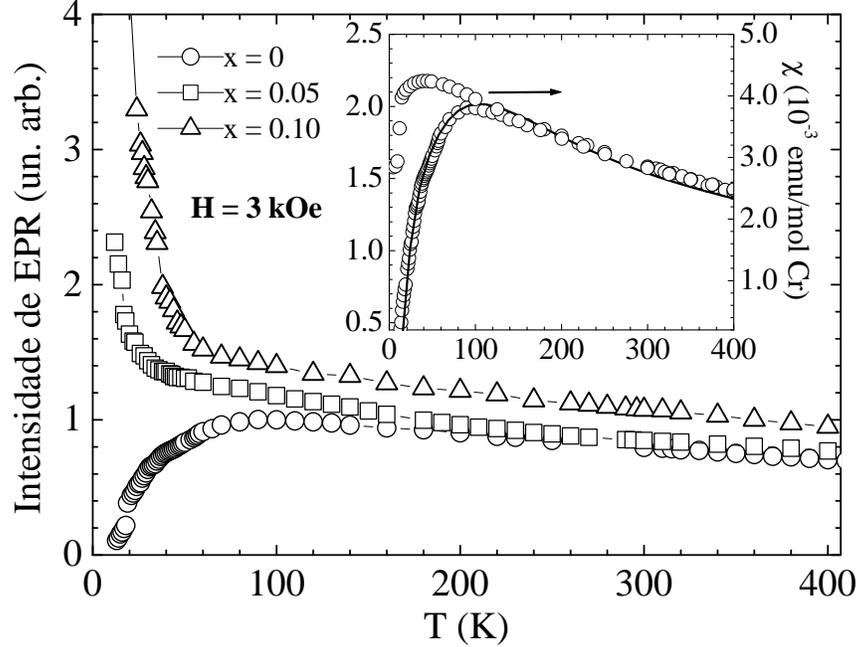


Figura 4.6: $I(T)$ para $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. O detalhe compara $I(T)$ e $\chi(T)$ para ZnCr_2O_4 . As linhas sólidas são o melhor ajuste de $I(T)$ à eq. (4.1).

da fig. 4.6) indicando que todos os ions de Cr^{3+} que contribuem para $\chi(T)$ também participam na RPE. Todavia, para $T \lesssim 100$ K, $\chi(T)$ se desvia de $I(T)$, mostrando máximos em 40 e 100 K, respectivamente. O máximo em $\chi(T)$ é causado por correlações AFM e indica o aparecimento do ordenamento AFM de longo alcance. Porém, o máximo em $I(T)$ deve ser atribuído a transições dentro dos estados excitados termicamente. A observação de ressonâncias RPE em níveis de estados excitados de segundos vizinhos de pares de ions Cr^{3+} acoplados diluídos em ZnGa_2O_4 foi reportado por Henning *et al.* [86]. Estes autores foram capazes de determinar à partir de $I(T)$, a separação em energia entre o primeiro estado tripleto excitado ($S = 1$) e o estado singlete fundamental ($S = 0$) como sendo $J/k_B \approx 32$ K. Também, à partir do espectro óptico dos pares de Cr^{3+} em ZnGa_2O_4 um valor de $J/k_B \approx 32$ K foi obtido. [75]

Como já comentamos no início, Lee *et al* [78] mostraram a existência de uma excitação sem dispersão no espectro de excitações magnéticas observado por espalhamento inelástico de nêutrons que desaparece acima de T_N . Eles propuseram que a transição que ocorre em T_N é um análogo 3D de uma transição spin-Peierls (SP). [78] Em poucas palavras, uma transição SP ocorre, em alguns sistemas magnéticos uni e bidimensionais, tais como uma rede linear de spins ou uma rede de spin em zig-zag, quando se abre um gap na densidade de estados de spin entre o estado singlete e os estados excitados, estando isto

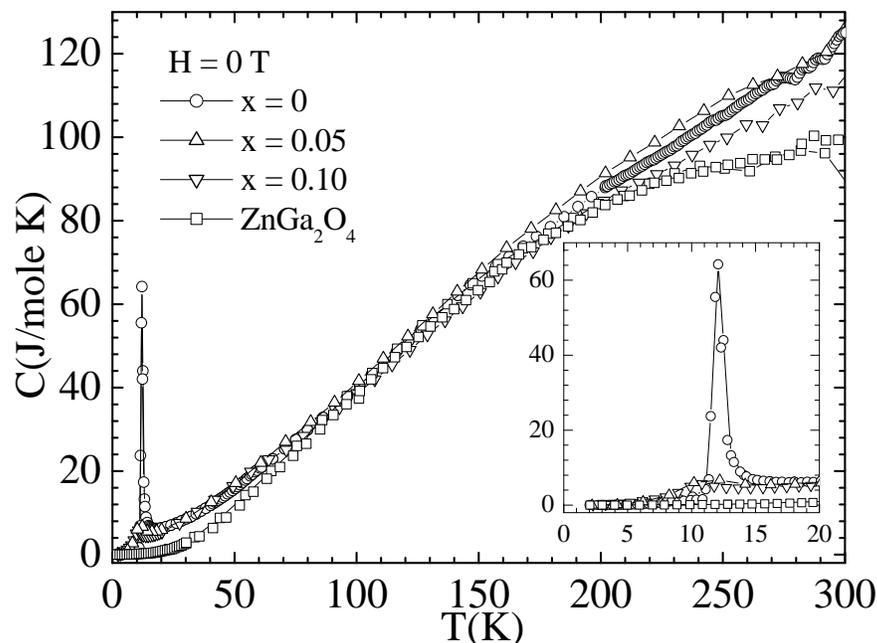


Figura 4.7: Dependência com a temperatura do calor específico para $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. ($x = 0.00, 0.05, \text{ e } 0.10$) e para o composto de referência ZnGa_2O_4 .

acompanhado por uma dimerização da rede, devido ao forte acoplamento spin-rede. [87]

Dentro do mesmo cenário, explicaremos nossos resultados tendo por base uma possível dimerização da rede de ions de Cr^{3+} em ZnCr_2O_4 . Os níveis de energia do sistema serão então dados pela soma dos dois spins $3/2$ dos Cr, que fornecem como spin total os multipletos $S = 3, 0$ com $S_z = 3, 2, 1, 0$ e estão representados esquematicamente na fig. 4.10 .

Tendo em conta a população térmica de todos os estados excitados dos pares de Cr^{3+} , a dependência esperada de $I(T)$ é

$$I(T) \sim [Ae^{(-J/k_B T)} + Be^{(-3J/k_B T)} + Ce^{(-6J/k_B T)}] / Z \quad (4.1)$$

onde $Z = 1 + 3e^{(-J/k_B T)} + 5e^{(-3J/k_B T)} + 7e^{(-6J/k_B T)}$ é a função de partição e A, B, C são parâmetros ajustáveis proporcionais à probabilidade de transição dentro de cada multipeto. A linha sólida no detalhe da fig. 4.6 mostra o ajuste de $I(T)$ à eq. (4.1) com os parâmetros $A = 10(2)$, $B = 1.0(0.5)$, $C = 4500(200)$ e $J/k_B = 45(2)$ K. O valor obtido para J está de bom acordo com aquele obtido à partir do ajuste de Curie-Weiss aos dados de $\chi(T)$.

Devemos esperar também que os multipletos originados pelo acoplamento dos pares

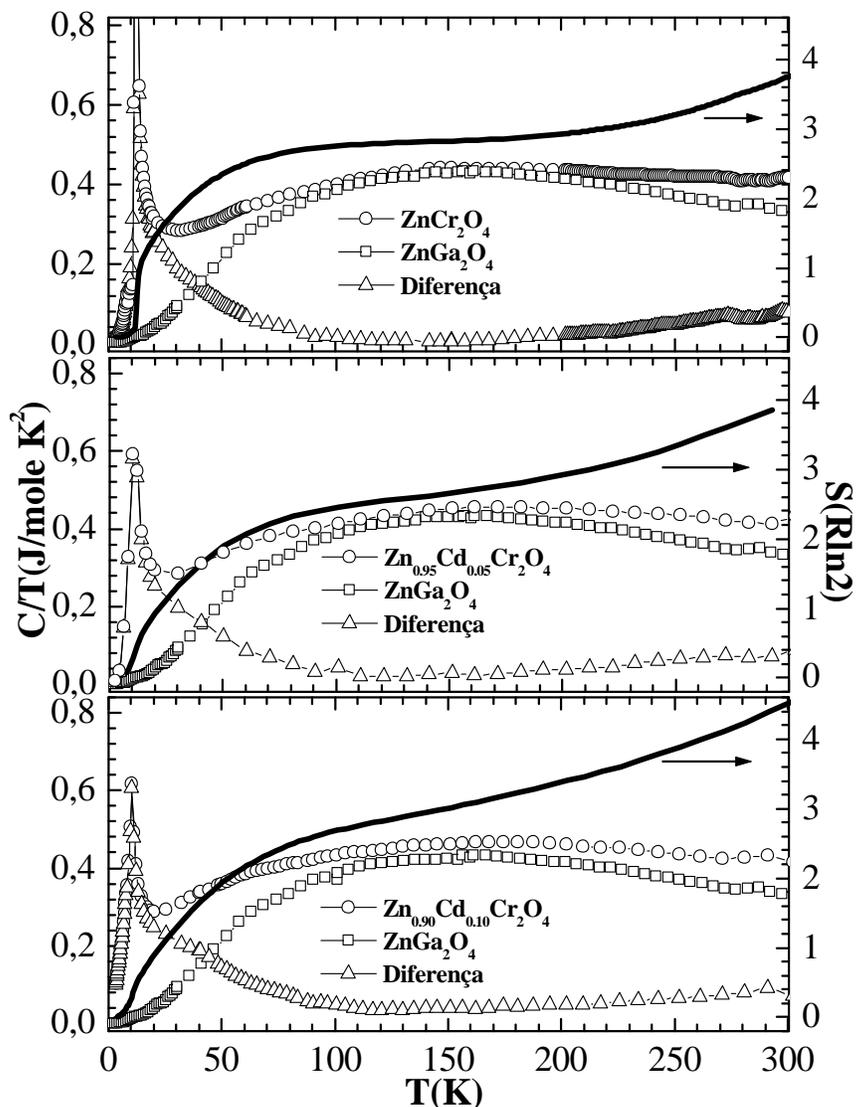


Figura 4.8: Na escala à esquerda mostramos a dependência com a temperatura de C/T para $Zn_{1-x}Cd_xCr_2O_4$ e $ZnGa_2O_4$. À direita mostramos $S(T)$.

de Cr^{3+} contribuam para o $C(T)$. Para ter em conta somente as contribuições magnéticas mostramos então na fig. 4.8 os gráficos de C/T obtidos da fig. 4.7 para cada amostra estudada, juntamente com a diferença, $(C - C_{ZnGa_2O_4})/T$, entre os calores específicos das amostras magnéticas e o composto de referência.

Podemos obter facilmente a entropia relacionada à população dos multipletos integrando-

se a curva da diferença, visto que $S = \int_0^{300} \frac{C - C_{ZnGa_2O_4}}{T} dT$

Como a entropia está relacionada ao número de estados acessíveis ao sistema, Ω , por $S = R \ln \Omega$, a degenerescência total do sistema é facilmente obtida. Obtemos, com boa aproximação, o valor correto para a degenerescência dos níveis como sendo $\sim 2^4 = 16$, como mostrado na escala à direita da fig. 4.8. Considerando então, o mesmo esquema de níveis que foi usado para RPE, a contribuição ao calor específico vinda da população destes níveis, que origina a assim chamada anomalia de Schottky, é dada por :

$$\frac{C}{T} = \frac{R}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right] \quad (4.2)$$

A fig. 4.9 mostra o ajuste usando eq.(4.2), com o valor obtido de $J/k_B = 35(2)$ K o que sugere o esquema de níveis indicado na fig. 4.10. O valor obtido para J/k_B é consistente com os dados de RPE e $\chi(T)$, obtidos independentemente.

Apesar deste modelo dar conta de muitas das características magnéticas do sistema, ele não inclui a interação dos pares com seus vizinhos, não explorando o caráter tetraédrico único da subrede de Cr neste sistema. Se, por exemplo, usarmos a Aproximação de Acoplamento Constante, para o cálculo de $\chi(T)$ em $ZnCr_2O_4$, encontramos resultado idêntico ao de uma rede cúbica simples AFM não frustrada. Esta contradição levou ao desenvolvimento, por parte de dois de nossos colaboradores (Prof. Dr. David Huber e Dr. Angel García-Adeva, da *University of Wisconsin-Madison*, Madison, Wisconsin, E.U.A.), de um modelo mais completo para a descrição deste sistema, denominado de modelo de campo médio tetraédrico quântico (QTMF em inglês). [88] Um resumo deste modelo está apresentado no Apêndice F.

O modelo QTMF nada mais é do que um modelo de campo médio construído considerando um conjunto de tetraedros acoplados, ao invés de spins. Os spins interagem via Heisenberg, sendo J_1 a constante de troca entre os spins dentro do tetraedro (primeiros vizinhos) e J_2 a interação entre spins de tetraedros vizinhos (segundos vizinhos). Reproduzimos a eq. F.7 que fornece a $\chi(T)$ por ions

$$\chi(T) = \frac{\chi^{tet}(T)}{3 \frac{J_1 + 3J_2}{(g\mu_B)^2} \chi^{tet}(T) - 1} \quad (4.3)$$

onde $\chi(T)^{tet}$ é a susceptibilidade considerando-se somente as interações dentro do tetraedro e é dada por (F.3).

Na fig. 4.4 são mostrados os dados de $\chi(T)$ juntamente com o ajuste à (4.3), representado pela linha sólida. Os parâmetros obtidos deste ajuste foram $J_1/k_B = 39.4$ K e $J_2/k_B = 1.17$ K. Há um bom acordo entre o ajuste e os dados experimentais, com o modelo reproduzindo o pico em ~ 45 K, em contraste com a susceptibilidade calculada na aproximação de Curie-Weiss, indicada na fig. 4.4 pela linha tracejada, que não apresenta nenhum pico, crescendo monotonicamente com o decréscimo da temperatura.

Analogamente, a contribuição magnética ao calor específico pode ser calculada facil-

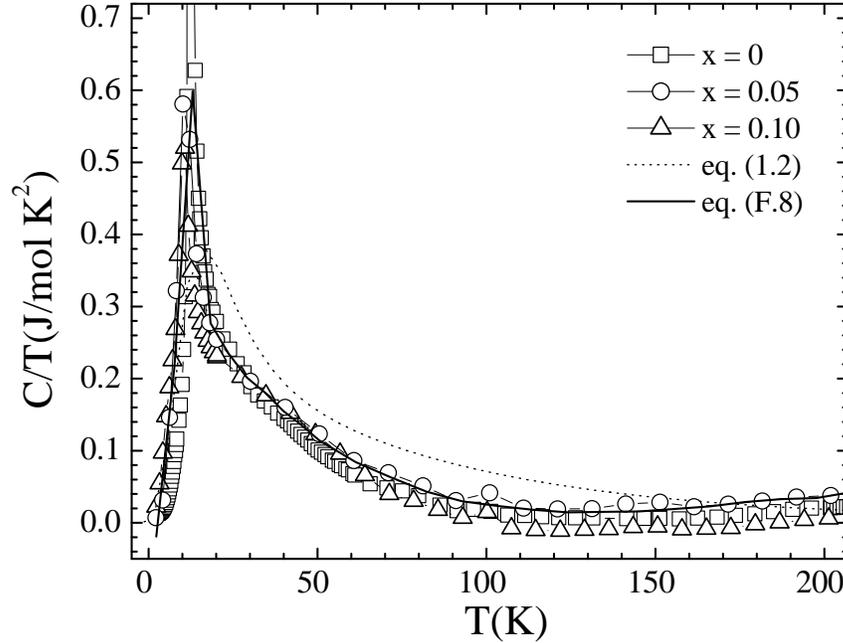


Figura 4.9: Dependência com a temperatura das contribuições magnéticas à C/T . A linha pontilhada é a anomalia de Schottky calculada usando eq.(4.2) para o modelo de pares. A linha sólida é o calor específico calculado à partir de (F.8) com $J_1/k_B = 39.4$ K, o mesmo valor obtido do ajuste de $\chi(T)$.

mente com este modelo, considerando que as interações entre segundos vizinhos são pequenas. A expressão para o calor específico é dada pela eq. (F.8) do Apêndice F.

Apresentamos na fig. 4.9 o ajuste de C/T à eq. (F.8), representado pela linha sólida com $J_1/k_B = 39.4$ K. Comparando-se os dados experimentais e o ajuste obtido, vemos que o acordo é excelente.

4.2.3 Conclusões

Em resumo, nossos resultados de RPE e $\chi(T)$ no spinel normal ZnCr_2O_4 , mostram que entre 12 e 100 K, há uma transição de um regime de correlações AFM de curto alcance para um regime de correlações de longo alcance. Isto está de acordo com os resultados de difração de nêutrons obtidos por Lee *et al* [79], onde eles mostraram que a fase paramagnética é dominada pela presença de aglomerados de spins fracamente AFM numa geometria hexagonal.

Os resultados independentes de RPE, $\chi(T)$ e $C(T)$ fornecem valores concordantes para a constante de troca $J/k_B \approx 45$ K entre os ions de Cr^{3+} , considerando apenas o

acoplamento entre pares de spins. Um modelo mais sofisticado, dando conta das interações entre segundos vizinhos, foi elaborado por alguns de nossos colaboradores (modelo QTMF) que descreve com razoavelmente as propriedades deste sistema.

Como já notado, uma das propriedades não usuais dos antiferromagnetos frustrados é sua sensibilidade a pequenas quantidades de desordem. Tal é o caso aqui, onde a transição AFM é substituída por uma transição de VS com a dopagem do sistema ZnCr_2O_4 com Cd. Diferentemente dos sistemas diluídos $\text{ZnCr}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{O}_4$ [80, 81], onde uma fração dos ions de Cr são substituídos por ions de Ga não magnéticos, o efeito da substituição por Cd é modificar a interação Cr-Cr de um modo aleatório, levando à uma desordem nas ligações de modo oposto à desordem no sítio que caracteriza as amostras dopadas com Ga. De qualquer modo, não existe ainda nenhuma teoria para lidar com a desordem nas ligações em magnetos frustrados que possa ser utilizada para interpretar estes resultados.

4.3 Espalhamento Raman Fonônico e Eletrônico

4.3.1 Introdução

Como já comentamos, resultados de espalhamento inelástico de neutrões obtidos por Lee *at al* [78], indicam que a transição a 12 K de ZnCr_2O_4 pode ser considerada como um análogo 3D de uma transição SP.

Em sistemas 1D e 2D convencionais que apresentam este tipo de transição, são observados efeitos comensuráveis no espectro Raman. Como já comentado, a fase SP se caracteriza pela abertura de um gap na densidade de estados de spin, entre o estado singlete e os estados excitados, e pela dimerização da rede. Usualmente este gap está numa faixa de energia acessível em espectroscopia Raman e pode ser diretamente obser-

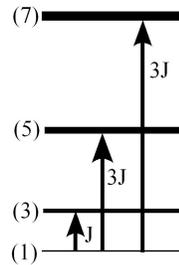


Figura 4.10: Esquema de níveis utilizado para ajuste dos dados de calor específico de acordo com eq. (4.2).

vado, [89] bem como outras excitações de spin. [90, 91] A dimerização, em muitos casos, implica numa mudança de simetria da rede cristalina, exigindo o aparecimento e/ou a extinção de alguns fônons no sistema, bem como anomalias no comportamento da energia de alguns deles em função da temperatura. Todos estes efeitos são do mesmo modo facilmente observáveis no espectro Raman [90, 92, 93]

À partir disso, resolvemos investigar o espectro Raman na cromita ZnCr_2O_4 . As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura de 3.4 à 300 K e serão descritas na seção seguinte.

4.3.2 Resultados Experimentais

Dividiremos a apresentação dos resultados de espalhamento Raman em duas partes. Na primeira descreveremos o comportamento dos fônons ativos em Raman e na segunda parte o espalhamento Raman eletrônico (ERE).

Fônons

No ponto Γ da Zona de Brillouin, existem 5 modos ativos em Raman: $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$. [94] Os tensores Raman para estas simetrias são os seguintes:

$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{pmatrix}; E_g = \begin{pmatrix} b & & \\ & b & \\ & & -2b \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\sqrt{3}b & & \\ & \sqrt{3}b & \\ & & \end{pmatrix};$$

$$F_{2g} = \begin{pmatrix} c & & \\ & c & \\ & & \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} & & \\ & d & \\ & & d \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} & & e \\ & & \\ e & & \end{pmatrix}$$

onde os modos E_g são duplamente degenerados.

Vamos considerar as seguintes direções cristalinas do material: $x = (100)$, $y = (010)$, $z = (001)$, $x' = (110)$, $x'' = (\bar{1}10)$, $z' = (101)$, $z'' = (\bar{1}11)$. Para estas direções, teremos as seguintes regras de polarização: $(z'', z'') = A_{1g} + 3F_{2g}$; $(z', z') = A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$, $(z, y) = F_{2g}(2)$, $(z, z) = A_{1g} + E_g$, $(z', y') = E_g + 3F_{2g}$, $(x, x) = A_{1g}$ e $(x, y) = F_{2g}(1)$.

Os autovalores e autovetores para estes modos foram obtidos por dinâmica de rede [94] e estão resumidos na fig. 4.11. Todos os modos envolvem apenas vibrações do oxigênio, sendo que nos modos A_{1g} e E_g tomam parte apenas aqueles presentes no tetraedro de ZnO_4 enquanto que os 3 modos F_{2g} envolvem oxigênios tanto de ZnO_4 como dos octaedros de CrO_6 . Salientamos que todos os modos F_{2g} modulam a ligação Cr-O-Cr.

Na fig. 4.12 apresentamos os espectros Raman polarizados para todos os canais de polarização descritos acima. As frequências diferem ligeiramente daquelas obtidas por dinâmica de rede, estando os modos A_{1g} , $F_{2g}(1)$, $F_{2g}(2)$ e $F_{2g}(3)$ em 680, 160, 500 e 600 cm^{-1} . Comentamos que não foi possível observar claramente o modo E_g devido ao seu fraco sinal, estando porém os outros modos presentes nas polarizações esperadas. A

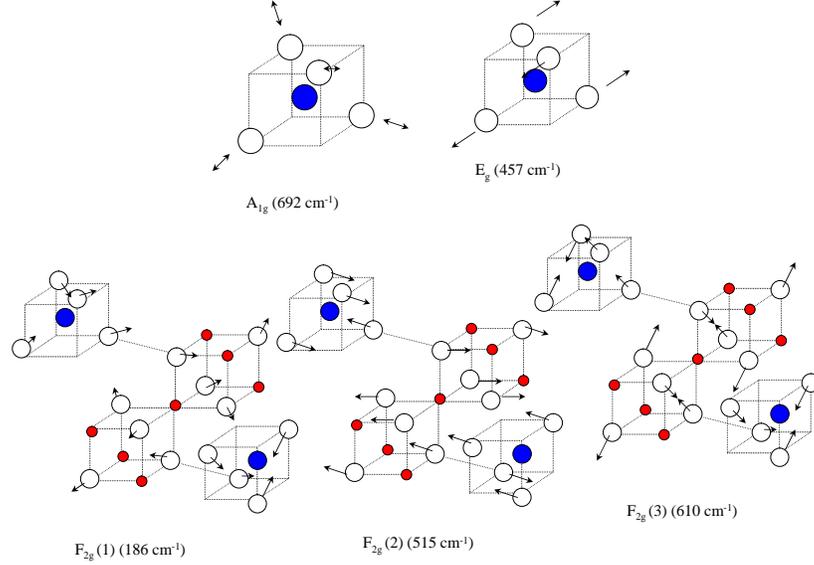


Figura 4.11: Autovalores e autovetores obtidos para os fônons no centro da zona de Brillouin de ZnCr_2O_4 . [94] As esferas brancas representam os átomos de O, as vermelhas os átomos de Cr, e as azuis os átomos de Zn.

dependência com a temperatura dos modos acima de 400 cm^{-1} revelou um comportamento normal com a temperatura, com as frequências e larguras de linha seguindo a lei de Grüneisen e decaimento em dois fônons acústicos, respectivamente (vide eqs. (2.2) e (2.3) do capítulo 2). O único modo que apresentou um comportamento anômalo foi o modo $F_{2g}(1)$. Consideraremos o seu caso juntamente com a análise do ERE.

4.3.3 Espalhamento Raman Eletrônico

Além do estudo dos fônons ativos no sistema, nos preocupamos em tentar observar alguma excitação eletrônica ou magnética que fosse característica da fase SP 3D. Na fig. 4.13 apresentamos o ERE para baixas frequências, $\omega < 220 \text{ cm}^{-1}$, em várias polarizações, à $T = 3.4 \text{ K}$. Além do fônons a 160 cm^{-1} , observamos um modo largo, centrado em $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ e isotrópico, presente em todas as polarizações. Na fig. 4.14 apresentamos a dependência com a temperatura do ERE no canal F_{2g} . Nota-se que a posição do modo de baixa frequência praticamente não muda até $\sim 25 \text{ K}$, deslocando-se rapidamente, à partir daí, para altas frequências, com sua intensidade diminuindo. Na próxima seção discutiremos uma interpretação para este modo, bem como a análise do comportamento

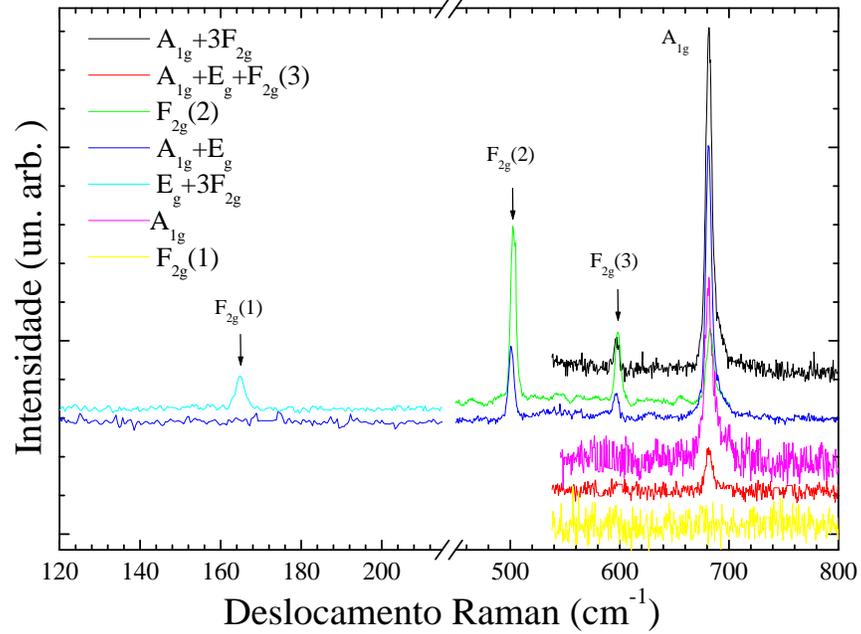


Figura 4.12: Espectro Raman para várias simetrias à $T = 3.4$ K para ZnCr_2O_4

do fônon $F_{2g}(1)$.

4.3.4 Análise e Discussão

Como já comentamos no início deste capítulo, Lee *et al* demonstraram a existência de duas excitações de spin em ZnCr_2O_4 . Seria então o caso de indagarmos sobre a possibilidade de o modo observado a 20 cm^{-1} ser proveniente de algumas destas excitações.

A excitação observada por neutrões em 4.5 meV só ocorre na fase ordenada, abaixo de $T_N = 12 \text{ K}$. Logo, esta não pode ser responsável pelo sinal Raman que estamos observando, visto que mesmo na fase paramagnética o modo Raman ainda é observado.

A outra possibilidade seria considerar a excitação de 1 meV , originada dos aglomerados hexagonais de spins do Cr. Temos que se o sinal Raman fosse diretamente relacionado a este caso, o pico deveria estar numa energia menor, $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$, o que não é o caso.

Ainda, estando o pico de baixa frequência presente na fase paramagnética, fica igualmente descartada a hipótese de espalhamento por magnons.

Porém, a existência dos aglomerados hexagonais de Cr pode fornecer alguma pista indireta sobre a origem do modo Raman. Uma hipótese a considerar seria supor que o espalhamento Raman por estes aglomerados tenha o mesmo mecanismo que o espalhamento por impurezas. Em outras palavras, seria supor que os aglomerados são vistos do ponto

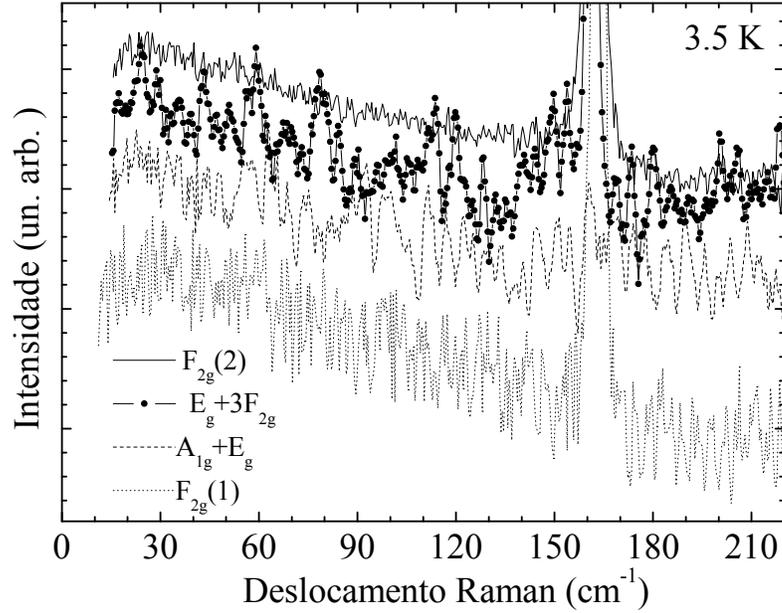


Figura 4.13: Espectro Raman em baixas frequências para várias simetrias à $T = 3.4$ K para ZnCr_2O_4

de vista de espalhamento de luz, como impurezas, porém com uma distribuição uniforme sobre toda a amostra.

Zawadowski e Cardona [95] estudaram o ERE por impurezas em metais e semicondutores. Na ref. [95] eles demonstraram que o ERE neste caso gera um modo largo de baixa frequência dado por

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = [n + 1] \chi_0 \frac{\omega \Gamma_0}{\omega^2 + (\omega \Gamma_0)^2} \quad (4.4)$$

com Γ_0 sendo a taxa de relaxação, correspondendo à posição do máximo de intensidade.

Considerando este processo, a seção de choque Raman total deve ser então a soma de (4.4) com uma linha Lorentziana, para também ajustar o fônon F_{2g} :

$$\frac{1}{[n + 1]} \frac{d^2 \sigma}{d\omega d\Omega} = \chi_0 \frac{\omega \Gamma_0}{\omega^2 + (\omega \Gamma_0)^2} + \frac{2A}{\pi} \frac{\Gamma}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}, \quad (4.5)$$

onde A é a área da Lorentziana, ω_0 é a frequência do modo e Γ a sua largura de linha.

Na fig. 4.15 apresentamos o ajuste dos espectros Raman à eq. (4.5) para algumas

temperaturas. Salientamos que o ajuste é muito bom.

Na fig. 4.16 apresentamos a dependência com a temperatura dos parâmetros de ajuste. Os círculos cheios e os vazios representam duas séries de medidas. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.

Na fig. 4.16 (a) observamos um ligeiro amolecimento do fônon $F_{2g}(1)$, de cerca de 1 cm^{-1} abaixo de $T \lesssim 100 \text{ K}$. Acima desta temperatura a frequência do modo apresenta o amolecimento esperado como efeito de dilatação térmica da rede.

Na fig. 4.16 (b) apresentamos a dependência com a temperatura da largura de linha do fônon. A linha sólida representa o comportamento esperado devido ao decaimento em dois fônons acústicos. Observamos novamente que algo ocorre perto de $T \lesssim 100 \text{ K}$. Entre $3.4 < T < 100 \text{ K}$ a linha não sofre praticamente nenhum alargamento, enquanto que acima de $T \sim 100 \text{ K}$ ela sofre um alargamento da ordem de $\sim 33\%$.

Na seção anterior, concluímos que entre $100 - 12 \text{ K}$ há uma transição entre um regime de correlações de curto para longo alcance, que relacionamos à ocorrência dos aglomerados hexagonais vistos por neutrôns. Na fig. 4.11 vemos que todos os modos F_{2g} são capazes

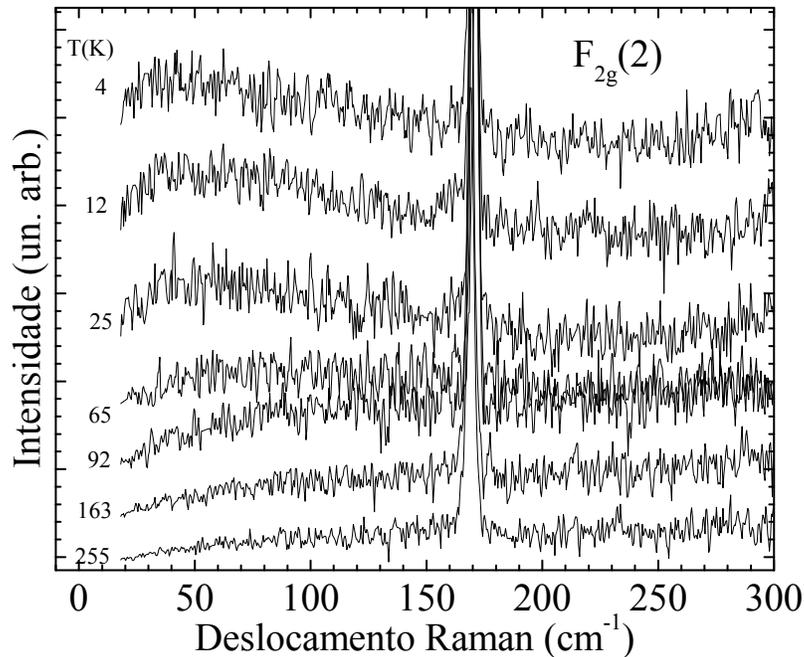


Figura 4.14: Dependência com a temperatura do espectro Raman à baixas frequências no canal $F_{2g}(2)$ para ZnCr_2O_4

de modular a interação de troca entre os Cr, devendo então ocorrer um forte acoplamento spin-fônon entre os spins do Cr^{3+} e o modo F_{2g} , o que implica num acoplamento entre os fônons e as excitações de spin dos aglomerados. Porém, como estas excitações são de baixa energia, somente o fônon $F_{2g}(1)$ possui energia próxima o suficiente para sentir um acoplamento efetivo com estas excitações. Deste modo, uma interpretação possível para o comportamento da frequência e largura de linha deste fônon reside na forte interação com as excitações de spin citadas acima, que, estando diretamente relacionadas as interações AFM de curto alcance, devem sofrer forte renormalização em torno de 100 K.

Na fig. 4.16 (c) apresentamos a dependência com a temperatura de χ_0 que, ajustada à uma expressão tipo Curie-Weiss (linha sólida), fornece $\Theta = -10(20)$ K, que na pratica pode ser considerada como zero.

Finalmente, na fig. 4.16 (d), apresentamos a dependência com a temperatura de Γ_0 . Observamos um aumento da energia do pico até $T \lesssim 100$ K, e acima disto o pico permanece com energia praticamente constante ~ 18 meV.

Lembrando que Γ_0 está relacionado à taxa de relaxação do modo, este comportamento está coerente com a interpretação deste modo como sendo originado nos aglomerados hexagonais. Sendo isto correto, os mecanismos de relaxação spin-rede devem ser os responsáveis imediatos pela taxa de relaxação, e a transição para o regime de correlações de longo alcance deve afetar drasticamente este modo.

4.3.5 Conclusões

Nossos resultados de espalhamento Raman por fônons indicam que, a exceção do modo $F_{2g}(1)$, os outros fônons do sistema possuem o comportamento o esperado para como efeito da dilatação térmica da rede.

O fônon $F_{2g}(1)$ porém, apresenta forte interação com as excitações de spin dos aglomerados hexagonais na fase paramagnética, sofrendo efeitos de renormalização em torno de 100 K, que é limiar da FPAT.

O ERE indica o aparecimento de um modo de baixa frequência no ZnCr_2O_4 . Este modo pode ser corretamente interpretado como ERE originado pelos aglomerados hexagonais de spins, cujo comportamento é muito semelhante ao espalhamento Raman por impurezas. O comportamento da energia deste modo qualitativamente corrobora esta interpretação.

Diferentemente do que ocorre com os SP 1D e 2D, em ZnCr_2O_4 não há o aparecimento ou extinção de modos abaixo de T_N , como resultado na mudança de simetria, nem são observadas anomalias em seu comportamento em torno da temperatura de transição. As mudanças ocorrem bem mais acima, em torno de 100 K, onde as correlações de longo alcance começam a tomar importância.

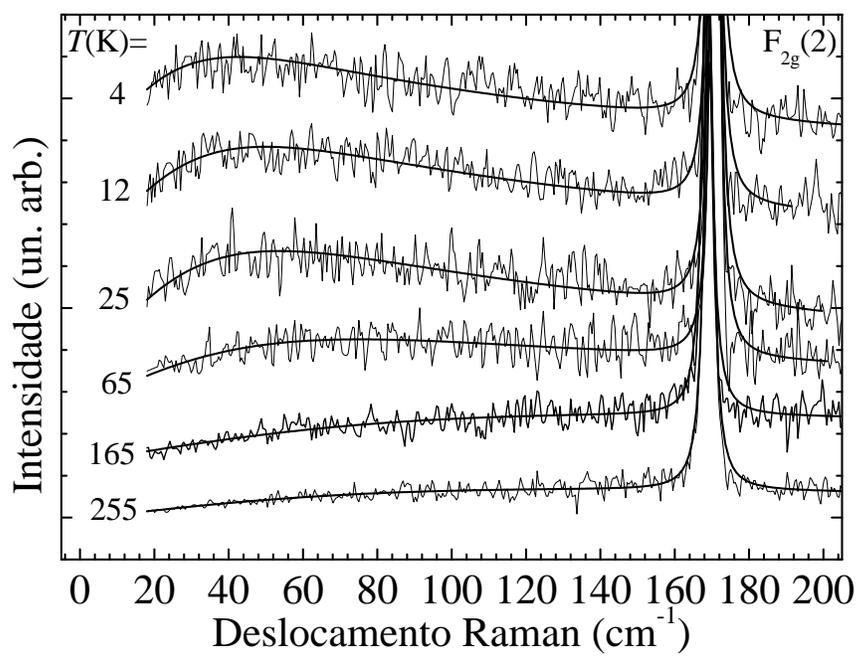


Figura 4.15: Ajuste do espectro Raman à baixas frequências no canal F_{2g}(2) como descrito no texto para ZnCr₂O₄

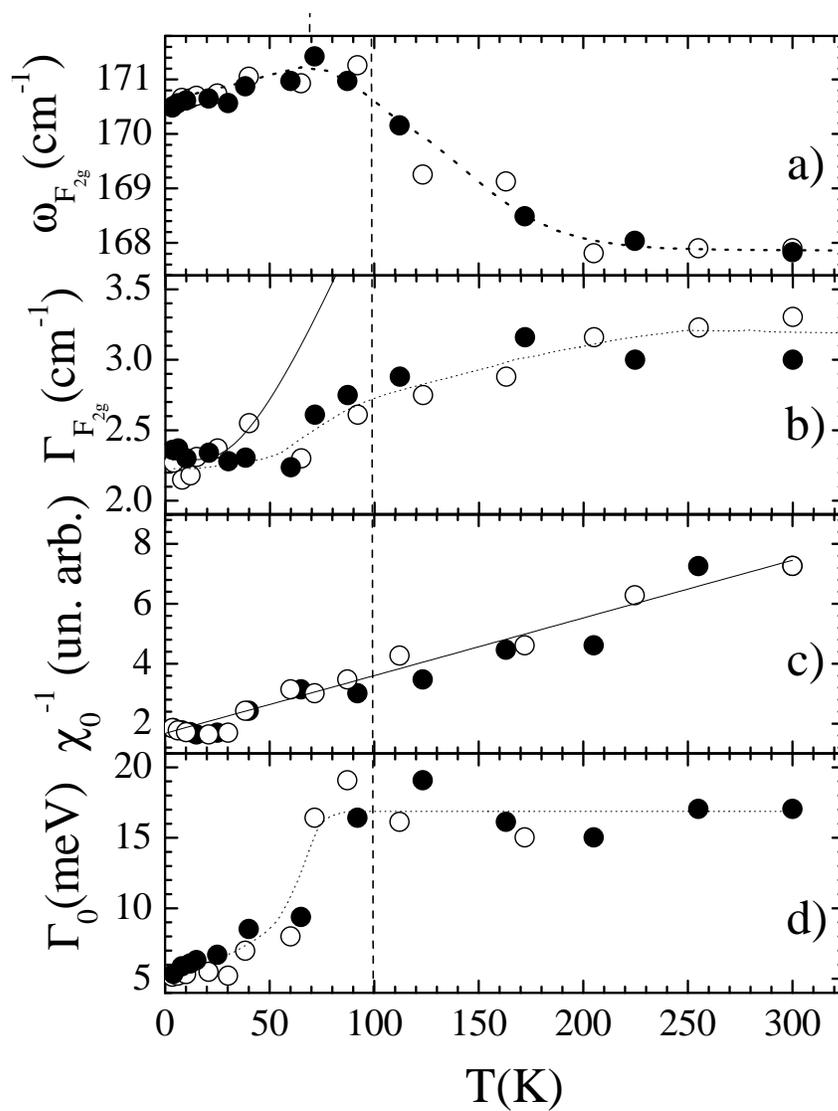


Figura 4.16: Dependência com a temperatura da frequência (a) e largura de linha (b) do modo $F_{2g}(2)$, χ_0^{-1} (c) e Γ_0 , obtidos através do ajuste dos espectros da fig. 4.14

Capítulo 5

Magnons nas Manganitas Magnéticas Bicamadas $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$

5.1 Introdução

Neste capítulo trataremos do estudo dos magnons nas manganitas magnéticas bicamadas $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ para $0 < x < 0.50$. A motivação para este trabalho foi buscar compreender o comportamento inusitado do calor específico em baixas temperaturas neste sistema. Como se mostrará a seguir, o calor específico, para as curvas de C/T vs T^2 , apresenta um comportamento linear a campo zero em toda a faixa de valores de x com valor relativamente alto para o termo eletrônico, ~ 20 mJ/mole K^2 , quando comparado a outras manganitas. Na presença de campo magnético este comportamento desaparece, dando lugar a uma dependência não linear com a temperatura e diminuição do valor do termo eletrônico. Mostraremos que este comportamento pode ser bem compreendido se considerarmos as contribuições magnéticas ao calor específico como originadas em magnons bidimensionais (2D). Como forma de testar a coerência de nossa análise, aplicaremos o mesmo modelo de magnons 2D para o comportamento da magnetização em função da temperatura e, também compararemos nossos resultados com resultados de difração de nêutrons, encontrando um bom acordo.

5.2 Propriedades Físicas

Os óxidos de metais de transição tem atraído enorme interesse tecnológico com o advento da eletrônica de spin. [96] Nas manganitas, em especial, o fenômeno de magnetoresistência colossal (MRC) pôs em evidência a forte correlação entre magnetismo e transporte. Por exemplo, na fig. 5.1 mostramos as curvas de resistividade com e sem campo

magnético aplicado, obtidas por Hundley *et al* [97] para a manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ que é FM abaixo de $T_C = 250$ K. Há uma variação de cerca de 100% entre a resistividade a $H = 50$ kOe e zero em torno de T_C .

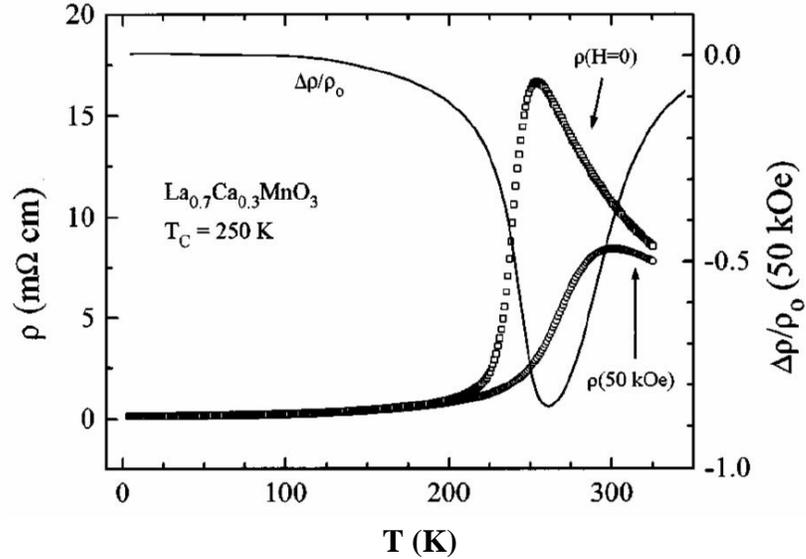


Figura 5.1: Curvas de resistividade com e sem campo magnético aplicado, obtidas por Hundley *et al*[97] para a manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

As manganitas e, também as bicamadas, são casos especiais da série de Ruddlesden-Popper. [98] Esta série é construída através do empacotamento, ao longo do eixo c , de camadas constituídas de octaedros de MnO_6 separados por estruturas tipo sal de rocha de $(\text{R,A})_2\text{O}_2$ (R = terra rara e A = alcalino terroso). Na fig. 5.2 mostramos a série para $n = 1, 2, 3$ e ∞ camadas. Para $n = 1$ temos a estrutura tipo La_2CuO_4 , que é o composto parente dos SATC da família 214. Para $n = 2$ temos a estrutura das bicamadas, que serão estudadas aqui, e para $n = \infty$ temos a estrutura das manganitas 3D, cujo composto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ citado acima, é um exemplo particular.

A descoberta da MRC nas bicamadas [99] com valores algumas ordens de grandeza maiores do que nas manganitas convencionais dopadas com Sr, citando como exemplo $\rho(0)/\rho(H) \sim 20.000\%$ para $H = 9$ T e $T_C \sim 130$ K em $x = 0.40$ (vide fig. 5.3) em comparação com $\rho(0)/\rho(H) \sim 110\%$ para $H = 15$ T e $T_C \sim 200$ K em $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{1.8}\text{MnO}_3$, originou novas indagações a respeito da importância da dimensionalidade nestes sistemas.

As bicamadas possuem como principal característica o comportamento altamente anisotrópico de suas propriedades magnéticas e de transporte e forte dependência com a

concentração de buracos, x . Além disso, este sistema apresenta propriedades magnéticas e de transporte únicas, inerentes à sua estrutura eletrônica 2D. [100] Sua estrutura cristalina, como já comentado, corresponde à série de Ruddlesden-Popper com $n = 2$. Esta estrutura está ilustrada na figura 5.5, onde as linhas tracejadas representam a cela unitária. Estão também indicadas as constantes de troca intraplano de MnO_2 , J_{\parallel} , interplanos, J_{\perp} e entre as camadas duplas de MnO_2 , J' .

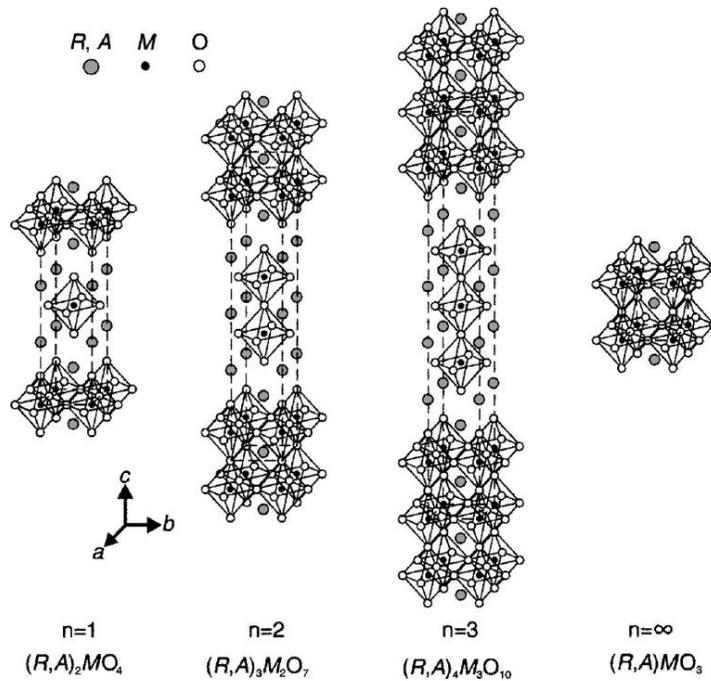


Figura 5.2: Série de Ruddlesden-Popper.[98]

A estrutura magnética deste sistema está relacionada ao ordenamento dos spins de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ presentes nos planos de MnO_2 . Para $x = 0$ a valência do íon de Mn é 3+, fornecendo spin efetivo de $S = 2$. Os 4 elétrons do Mn^{3+} estão no nível $3d$, que sob o efeito do campo cristalino se abrem em dois níveis que são o e_g , duplamente degenerado, e o t_{2g} , triplamente degenerado. O íon de Mn^{3+} é um íon que sofre forte efeito Jahn-Teller

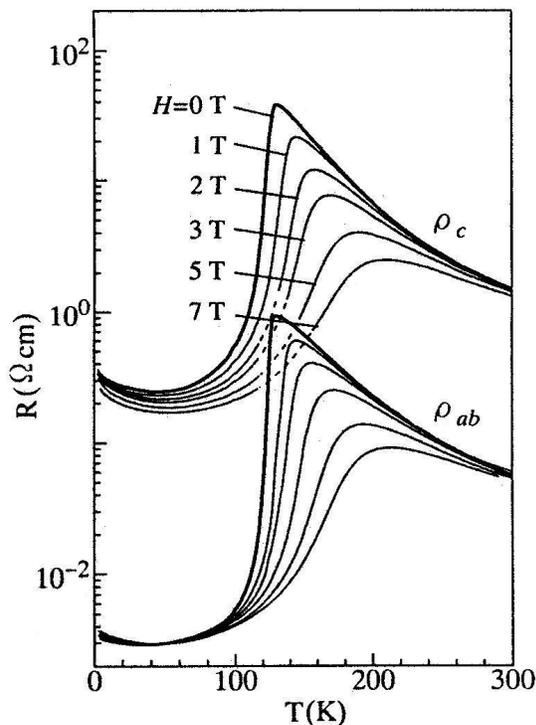


Figura 5.3: Curvas de resistividade a vários campos para a bicamada $x = 0.40$. [100]

e sob este efeito o nível e_g se desdobra nos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} . Os 4 elétrons vão então se arranjar de acordo com o esquema ilustrado na fig. 5.4(a). No outro extremo da série, $x = 1$, o Mn possui valência 4+, não ocorrendo neste caso efeito Jahn-Teller e, o esquema de níveis é o ilustrado na fig. 5.4(b).

Para $0.30 < x < 0.50$, Koizumi *et al* [101] mostraram que a população de elétrons no orbital $d_{x^2-y^2}$ permanece praticamente constante, enquanto que a população no orbital d_{z^2} diminui com o aumento de x . Ainda, Ishikawa *et al* [102] mostraram que a distorção Jahn-Teller está presente no plano para $x = 0.30$, tendendo a estabilizar o orbital $d_{x^2-y^2}$ (fig. 5.4(c), acima). Com o aumento de x , a distorção passa a ocorrer ao longo do eixo c , estabilizando o orbital d_{z^2} (fig. 5.4 (c), abaixo).

Os spins do Mn formam uma rede quadrada e para $x \leq 0.32$ estão alinhados paralelos ao eixo c e para $x \geq 0.33$ estão no plano ab . Do ponto de vista do ordenamento magnético em baixas temperaturas, $T < 10$ K, e do comportamento de ρ , podemos classificar os membros da série como sendo [103, 104]:

- (i) para $x = 0.30$: ordenamento FM ao longo do eixo c e caráter metálico.

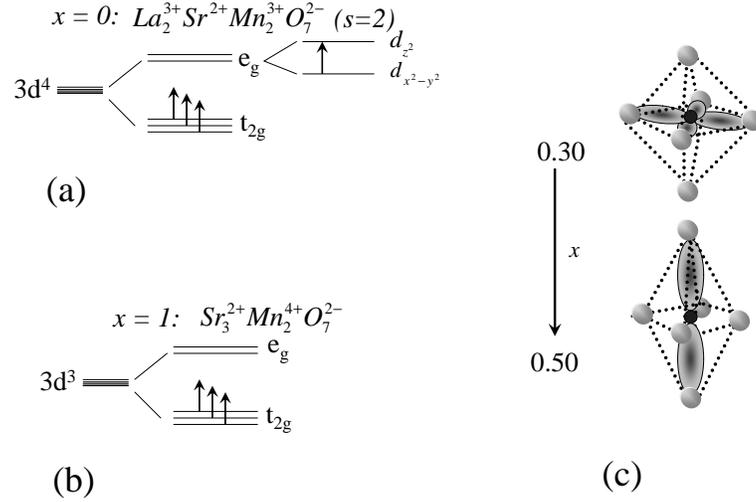


Figura 5.4: Esquemas de níveis eletrônicos nas bicamadas com $x = 0$ (a) e 1 (b). Em (c), mostramos os orbitais $d_{x^2-y^2}$ (acima) e d_{z^2} (abaixo) do Mn no octaedro de MnO_6

- (ii) para $x = 0.32$: ordenamento FM ao longo do plano ab e caráter metálico.
- (iii) para $0.32 \leq x < 0.48$: ordenamento FM ao longo do plano ab com pequena componente AFM ao longo de c e caráter metálico para $0.32 \leq x \leq 0.40$ e isolante para $x > 0.40$.
- (iv) para $0.48 \leq x < 0.50$: AFM do tipo "A" isolante com pequena fração ($< 18\%$) de uma fase metálica AFM do tipo "CE".

5.3 Resultados Experimentais

A seguir, passaremos a apresentar os resultados experimentais.

5.3.1 Magnetização

Na figura 5.6 apresentamos as curvas de M vs T para as amostras FM, $x = 0.30, 0.32$ e 0.36 . Todas as medidas foram RC com $H = 1$ T desde 300 até 1.8 K. Todas as curvas

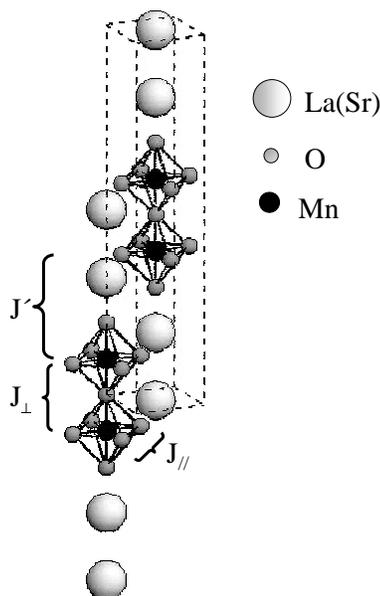


Figura 5.5: Estrutura da manganita bicamada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$. As linhas tracejadas representam a cela unitária e J_{\parallel} , J_{\perp} e J' são as constantes de troca, como descrito no texto.

mostram as transições FM com $T_C \sim 100 - 140\text{K}$, como já reportado na literatura [100] e, uma ligeira anisotropia entre $H \parallel c$ e $H \parallel ab$.

Na escala à esquerda da figura 5.7 mostramos as curvas de M vs T para a amostra AFM $x = 0.50$. A amostra foi resfriada desde 750 até 1.8 K com 1 T de campo aplicado. Como já comentado anteriormente, esta amostra possui duas fases AFM e as duas T_N que podem ser visualizadas nas curvas da figura 5.7. A escala à direita mostra as curvas de χ^{-1} vs T . Acima de $T \sim 100$ K as curvas são idênticas tanto para $H \parallel ab$ como $H \parallel c$. A curva sólida representa o ajuste à Lei de Curie-Weiss, $\chi^{-1} = (T - \theta)/C$, para $T > 600$ K com os parâmetros $p_{ef} = \sqrt{8C} = 4.59 \mu_B/\text{Mn}$ e o valor de $\theta = 300$ K. Os íons de manganês neste composto têm valência 3.5 e assim o valor esperado para p_{ef} é $4.4 \mu_B/\text{Mn}$, em bom acordo com nosso resultado.

A figura 5.8 mostra as curvas de C/T vs T^2 a campo zero e para $H = 9\text{T} \parallel c$. Chamam a atenção, o comportamento linear das curvas a campo zero e seu alto valor de γ e a forte dependência com o campo magnético dos dados.

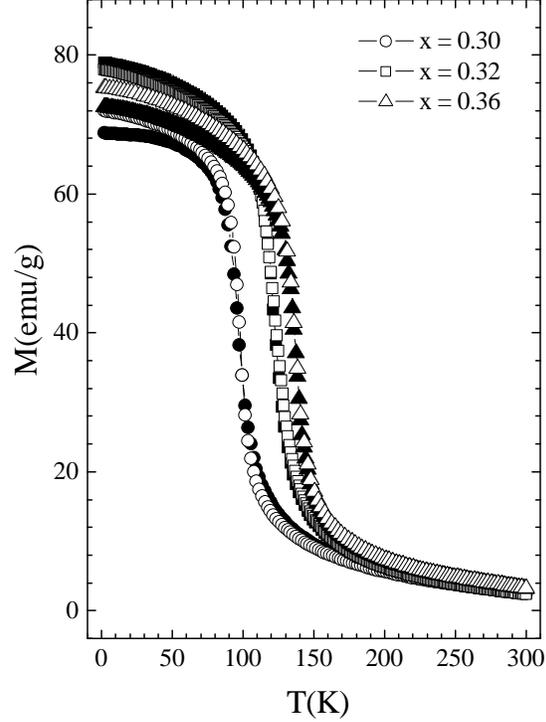


Figura 5.6: M vs T para as manganitas bicamadas FM $x = 0.30, 0.32$ e 0.36 para $H = 1\text{T}$. Símbolos sólidos representam $H \parallel ab$ e os abertos $H \parallel c$.

5.4 Modelo Teórico

Com o objetivo de obter um modelo consistente, iremos aplicar nossa análise tanto para os resultados de magnetização como os de calor específico. A idéia central é considerar que as contribuições magnéticas relevantes neste caso vem dos planos de MnO_2 , pois $J_{\parallel} > J_{\perp} \gg J_t$, conforme indicações já obtidas por difração de nêutrons [105–108].

A Hamiltoniana do sistema de spins na presença de um campo magnético externo será então:

$$H = J_{\parallel} \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + 2\mu_B H \sum_i \mathbf{S}_i^z, \quad (5.1)$$

com a somatória estendendo-se sobre os primeiros vizinhos.

Considerando magnons acústicos FM 2D, com vetores de onda $\mathbf{k} = \mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b$, medido em unidades do recíproco da distância entre primeiros vizinhos, 3.87\AA , a relação de dispersão à baixas temperaturas será obtida aplicando-se a transformação de Holstein-Primakoff à

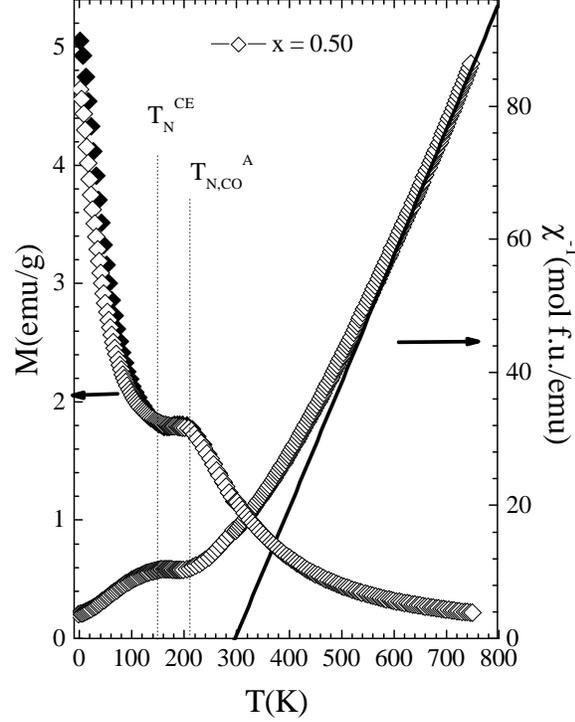


Figura 5.7: Escala à esquerda: M vs T para a amostra AFM $x = 0.50$ com $H = 1$ T. As linhas pontilhadas verticais correspondem às temperaturas de Néel para as duas fases AFM em $T_N^{CE} = 145$ K e $T_N^A = 210$ K. Escala à direita: χ^{-1} vs T com a linha sólida mostrando o ajuste à Lei de Curie-Weiss com os parâmetros $p_{ef} = 4.59 \mu_B/\text{Mn}$ e $\theta = 300$ K. Os símbolos sólidos representam $H \parallel ab$ e os abertos $H \parallel c$.

eq. (5.1), que fornece

$$\hbar\omega(\mathbf{k}) = -J_{\parallel}S\mathbf{k}^2 + 2\mu_B H \equiv D\mathbf{k}^2 + \Delta, \quad (5.2)$$

onde S é o spin efetivo, $D \equiv J_{\parallel}S$ a constante de dureza dos magnons e $\Delta = 2\mu_B H$ o gap que se abre na relação de dispersão devido à presença do campo magnético e $k^2 = k_x^2 + k_y^2$. Detalhes do cálculo são dados no Apêndice G.

O spin efetivo pode ser calculado como se segue. Considerando-se que a valência teórica dos ions de manganês no composto não dopado $x = 0$, $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$, é $3+$ e, que sua configuração eletrônica é $3d^44s^0$, isto implica que $S(x = 0) = 2$. Este valor deve ser reduzido de $x/2$ para cada x buracos de dopagem, fornecendo o spin efetivo em função de x como $S(x) = (4 - x)/2$.

A magnetização de saturação é $M(0) = M(T \rightarrow 0) = 2\mu_B Ns/V$. Cada magnon

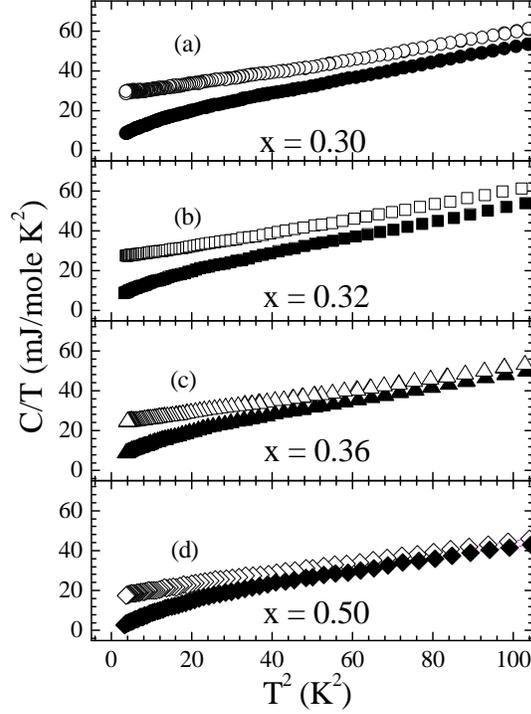


Figura 5.8: C/T vs T^2 para $x = 0.30$ (a), 0.32 (b), 0.36 (c) e 0.50 (d). Os símbolos abertos representam medidas a campo zero e símbolos sólidos aquelas a $H = 9 \text{ T} \parallel c$

diminui o spin total Ns de 1 unidade, sendo $\langle n \rangle$ o número médio de magnons, $M(T)$, será

$$M(T) = 2\mu_B \frac{Ns - \langle n \rangle}{V}$$

ou ainda,

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{M(0) - M(T)}{M(0)} = \frac{\langle n \rangle}{Ns}$$

Usando estatística de bósons [109] temos que

$$\langle n \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \frac{N}{2\pi} \int_0^\infty \frac{k dk}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

e assim,

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{1}{4\pi S} \int_0^\infty \frac{k dk}{e^{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{k_B T}} - 1} \quad (5.3)$$

Usando a relação de dispersão (5.2), obtém-se finalmente

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = -\frac{T}{8\pi DS} \ln(1 - e^{-\frac{\Delta}{T}}), \quad (5.4)$$

usando-se Δ em K.¹

O cálculo para o caso AFM é bem mais complicado e não será considerado aqui.

A energia média do sistema pode ser calculada a partir de,²

$$E = \sum_k \hbar\omega(k)n(k) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \frac{\hbar\omega(k)}{e^{\hbar\omega(k)/k_B T} - 1} d^2k \quad (5.5)$$

De (5.5) se obtém o calor específico facilmente, pois $C = \partial E / \partial T$. Então, considerando-se um elemento de volume $d^2k = 2\pi k dk$ no espaço de fase 2D do sistema, o calor específico dos magnons FM 2D será obtido resolvendo-se :

$$C_{mag} = \frac{1}{4\pi k_B T^2} \int_0^\infty \frac{k[\hbar\omega(k)]^2 e^{\frac{\hbar\omega(k)}{k_B T}}}{[e^{\frac{\hbar\omega(k)}{k_B T}} - 1]^2} dk \quad (5.6)$$

Utilizando (5.2) para campo zero, $\Delta = 0$, o calor específico fica:

$$C_{mag}(H = 0) = \frac{\pi R k_B}{24D} T \equiv \gamma_{mag} T, \quad (5.7)$$

onde $\gamma_{mag} \equiv \pi R k_B / 24D$ para as amostras FM e deve ser multiplicado por um fator 2 para a amostra AFM visto que neste caso há dois ramos degenerados para cada valor de \mathbf{k} (vide Apêndice G). Para o caso de $\Delta \neq 0$ o resultado não é analítico.

Semelhante dependência para o calor específico foi derivada anteriormente por Colpa [112] na análise do calor específico em baixas temperaturas no AFM tipo camada $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 CuX_4$ ($n = 1 - 10$ e $X = Cl$ ou Br). Este sistema é muito semelhante

¹Rigorosamente falando, devemos comentar que a expressão (5.4) só pode ser obtida para campo magnético não nulo, visto que a integral em (5.3) diverge se $\Delta = 0$. Isto é um resultado bastante conhecido da física do estado sólido chamado de teorema de Mermin-Wagner. [110] Este teorema garante que para sistemas 1D e 2D descritos pela Hamiltoniana de Heisenberg com interações isotrópicas de curto alcance, não há ordem FM ou AFM para $T > 0$. Recentemente, este teorema foi generalizado para interações de Heisenberg de longo alcance. [111] Em nosso caso, o ordenamento FM ou AFM é garantido pela forte anisotropia do sistema. Nosso interesse é apenas mostrar que os magnons que contribuem à magnetização e calor específico podem ser tratados como 2D.

²Cabe comentar que, apesar de o teorema de Mermin-Wagner indicar a ausência de magnetização espontânea à campo zero no caso 2D, a energia média do sistema não diverge para $\Delta = 0$, apesar de $\langle n \rangle$ divergir. Este fato já foi comentado por Colpa. [112]

as bicamadas.

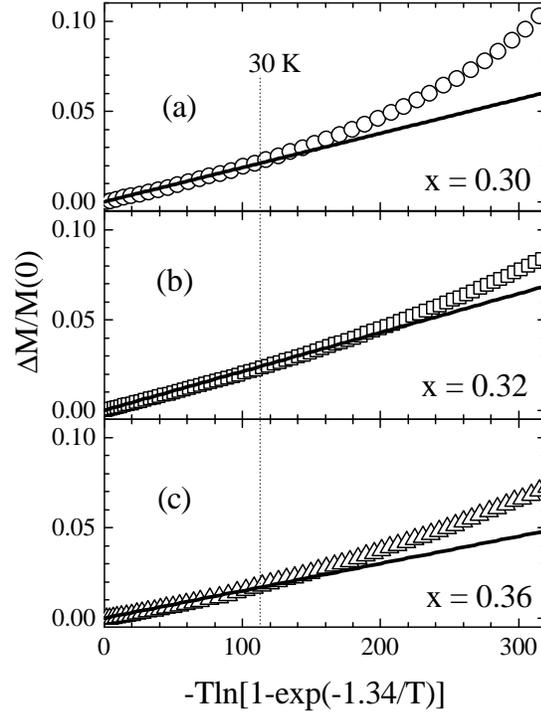


Figura 5.9: $\Delta M/M(0)$ vs $-T \ln[1 - e^{1.34/T}]$ para as amostras FM. As linhas sólidas representam o ajuste linear para $T < 30$ K de acordo com eq. (5.4).

Teremos então para campo zero a seguinte expressão para o calor específico total:

$$\frac{C}{T}(H = 0) = \gamma_e + \gamma_{mag} + \beta T^2 \equiv \gamma_{ef} + \beta T^2, \quad (5.8)$$

onde definimos um γ efetivo como $\gamma_{ef} = \gamma_e + \gamma_{mag}$, de modo que o comportamento de C/T vs T^2 pode ser visto como uma curva linear a campo zero.

Do valor de γ_e podemos obter a densidade de estados no nível de Fermi, $g(\varepsilon_F)$, e vice-versa, através de

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3\gamma_e}{\pi^2 k_B^2} \quad (5.9)$$

Para $H \neq 0$ teremos:

$$\frac{C}{T}(H \neq 0) = \gamma_e + \beta T^2 + \frac{1}{4\pi k_B T^3} \int_0^\infty \frac{k[\hbar\omega(k)]^2 e^{\frac{\hbar\omega(k)}{k_B T}}}{[e^{\frac{\hbar\omega(k)}{k_B T}} - 1]^2} dk \quad (5.10)$$

com $\hbar\omega(k)$ dado por (5.2). Para a amostra AFM, o prefator em frente da integral deve ser multiplicado por 2, para dar conta da degenerescência dupla para cada \mathbf{k} já comentado anteriormente.

5.5 Análise e Discussão

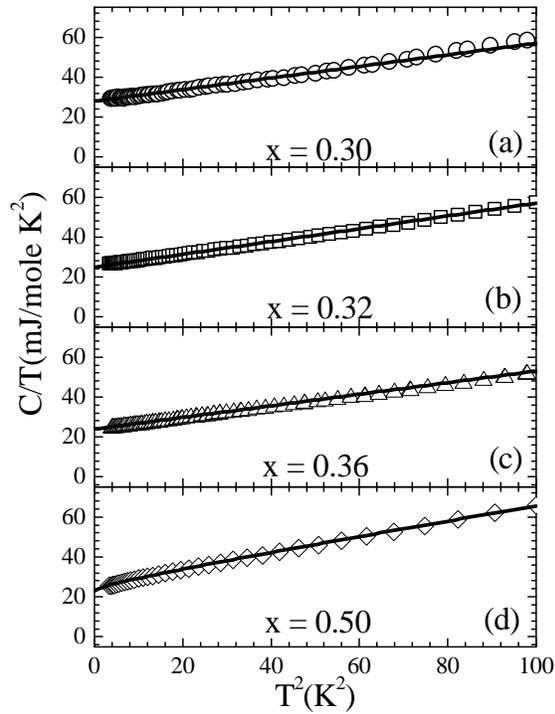


Figura 5.10: C/T vs T^2 à campo zero ajustados a eq. (5.8).

A figura 5.9 mostra os gráficos de $\Delta M/M(0)$ em função de $-T \ln[1 - e^{-\Delta/T}]$ para as amostras FM. O campo de $H = 1$ T ($\Delta = 1.34$ K) foi aplicado paralelo ao eixo fácil de cada amostra: $\parallel c$ para $x = 0.30$ e $\parallel ab$ para $x = 0.32$ e 0.36 . Os dados foram ajustados a $\Delta M/M(0) = -bT \ln[1 - e^{-\Delta/T}]$, com $b = 1/8\pi DS$. Os parâmetros obtidos estão na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros b , D e J_{\parallel} , obtidos como descrito no texto.

| x | $b(10^{-4}K^{-1})$ | $D(K)$ | $J_{\parallel}(K)$ |
|------|--------------------|--------|--------------------|
| 0.30 | 1.9(1) | 112(6) | -60(2) |
| 0.32 | 2.1(1) | 104(6) | -56(2) |
| 0.36 | 1.6(1) | 138(9) | -76(4) |

Verificamos que o ajuste para $T < 30$ K é excelente e os valores para J_{\parallel} obtidos estão em concordância com aqueles reportados na literatura [106–108]. Deste modo, podemos concluir que a principal contribuição à magnetização em baixas temperaturas nas amostras FM provém de magnons FM 2D.

A figura 5.10 mostra o ajuste do calor específico a campo zero a eq.(5.8). No intervalo $1.8 \leq T \leq 10$ K, os dados estão em bom acordo com o modelo de magnons FM 2D. A partir desta análise nós obtivemos os valores de γ_{ef} e β para todas as amostras.

Tabela 5.2: Parâmetros experimentais obtidos a partir dos dados de calor específico.

| x | γ_{eff} (mJ/mole K ²) | γ_e (mJ/mole K ²) | β (mJ/mole K ⁴) | $D(H = 9T)$ (K) |
|------|---|---|--------------------------------------|--------------------|
| 0.30 | 28(1) | 7.0(2) | 0.27(3) | 88(4) |
| 0.32 | 25(1) | 7.0(3) | 0.31(3) | 96(2) |
| 0.36 | 23(1) | 7.0(2) | 0.27(2) | 98(6) |
| 0.50 | 24(1) | 4.0(8) | 0.40(4) | 196(16) |

Tabela 5.3: Parâmetros obtidos a partir dos parâmetros experimentais e/ou diretamente do ajuste dos dados de calor específico.

| x | $g(\varepsilon_F)$ (states/ Ry f.u.) | γ_{mag} (mJ/mole K ²) | $D(H = 0)$ (K) | $J_{\parallel}(H = 0)$ (K) | $J_{\parallel}(H = 9T)$ (K) |
|------|---|---|-------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 0.30 | 40(1) | 21(1) | 104(2) | -56(2) | -47(1) |
| 0.32 | 40(2) | 18(1) | 122(2) | -66(4) | -52(2) |
| 0.36 | 40(1) | 16(1) | 136(2) | -74(4) | -54(2) |
| 0.50 | 23(5) | 20(1) | 218(4) | -124(6) | -112(8) |

A figura 5.11 mostra os dados de C dependente do campo ajustados a eq. (5.10). Deste ajuste nós obtemos γ_e e $D(H = 9T)$ e a partir destes, os valores para $g(\varepsilon_F)$ (usando (5.9)) e $J_{\parallel}(H = 9T)$, respectivamente. Cabe comentar que neste ajuste nós usamos os valores de β obtidos da análise a campo zero.

Dos referidos ajustes a zero campo e 9 T, calculamos $\gamma_{mag} = \gamma_{eff} - \gamma_e$ e a partir deste $D(H=0)$, e então $J_{\parallel}(H=0)$. Os parâmetros experimentais $\gamma_{eff}, \gamma_e, \beta$ e $D(H=9\text{ T})$ estão listados na tabela 5.2. Os valores de $g(\varepsilon_F)$, γ_{mag} , $D(H=0)$, $J_{\parallel}(H=0)$ e $J_{\parallel}(H=9\text{ T})$, derivados a partir dos parâmetros experimentais e/ou diretamente dos ajustes, estão listado na tabela 5.3.

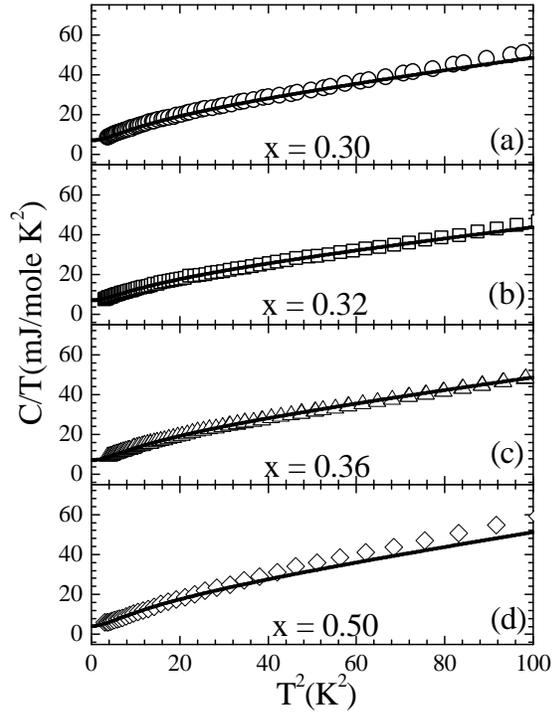


Figura 5.11: C/T vs T^2 à $H = 9\text{ T} \parallel c$ ajustados a eq. (2.8).

Os valores de γ_e e $g(\varepsilon_F)$ para $x = 0.30, 0.32$ e 0.36 , estão em razoável acordo com aqueles reportados na literatura, [113] que sugerem comportamento semi-metálico, indo de encontro a resultados de cálculos de estrutura de bandas. [114] Em particular, para $x = 0.50$, encontramos $g(\varepsilon_F) = 23$ estados/Ry f.u., em excelente acordo com a previsão teórica de 19 estados/Ry f.u. [114]

Os valores de $J_{\parallel}(H=0)$ e $J_{\parallel}(H=9\text{ T})$, estão em razoável acordo com resultados anteriores obtidos por difração de nêutrons. [105–108] Na figura 5.12 comparamos os valores de J_{\parallel} obtidos em ambas as análises e também com aqueles obtidos por Hirota *et al* [105] por difração de neutrons. Os valores de $J_{\parallel}(H=0)$ obtidos por M vs T e C/T vs T^2 a campo zero são muito próximos. Já os valores de $J_{\parallel}(H=9\text{ T})$ diferem dos de $J_{\parallel}(H=0)$, o que pode ser uma consequência da presença do mecanismo de dupla-troca,

pois num sistema de Heisenberg puro, J deve ser independente do campo.

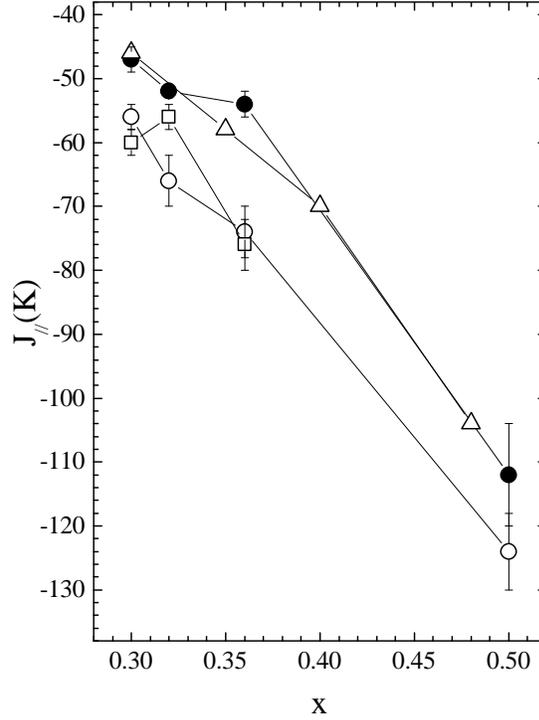


Figura 5.12: Comparação entre os valores de $J_{||}$ obtidos por nós e aqueles reportados por Hirota *et al.*, [105] sendo estes últimos representados por triângulos. Os quadrados correspondem aos valores obtidos da análise de M vs T . Os círculos abertos (sólidos), correspondem aos valores obtidos da análise de C/T vs T^2 com $H = 0$ (9 T)

Os valores de $J_{||}(H = 9 \text{ T})$ estão em maior concordância com os resultados de difração de nêutrons do que os $J_{||}(H = 0)$. Certamente isto está relacionado ao fato de que as escalas de energia envolvidas são diferentes. As medidas termodinâmicas a campo zero sondam magnons de baixas energias, enquanto que a medida a 9 T envolve magnons com energia ligeiramente maior, visto que se abre um gap $\sim 1 \text{ meV}$ em sua relação de dispersão. Por outro lado, os experimentos de nêutrons envolvem magnons com energias acima de 3 meV, de modo que esperamos realmente que nossos resultados a campo nulo sejam mais próximos dos resultados de nêutrons.

5.6 Conclusões

Em resumo, vimos que o modelo proposto de magnons FM 2D pode explicar de modo

muito satisfatório e consistente os resultados de $C(T, H)$ e $M(T)$ para todos os valores de x , mesmo no caso AFM, $x = 0.50$. Para este último, o comportamento linear é consequência do fraco acoplamento entre as bicamadas, $J' \ll J_{\parallel}$, que possibilita a ocorrência dos magnons FM 2D.

A consistência entre os valores de J_{\parallel} obtidos para as análises da magnetização e calor específico, bem como a concordância com os valores observados na literatura, fornece bom suporte a nossa análise.

Capítulo 6

Conclusão Geral

Esta tese teve como objetivo apresentar o estudo de diversas excitações importantes na física da matéria condensada, que foram os fônons, magnons, excitações eletrônicas no estado supercondutor e excitações eletrônicas entre os multipletos de ions de Cr, em sistemas magnéticos e supercondutores.

Através deste estudo, mostramos que sendo acessível certo conjunto mínimo de técnicas experimentais, tais como RPE, $\chi(T)$, $C(T)$ e Espectroscopia Raman, é possível se analisar um vasto leque de excitações, correlacioná-las à outras excitações não acessíveis e obter assim uma descrição bastante geral à respeito das propriedades de inúmeros sistemas.

Para o caso particular do supercondutor MgB_2 , nossos resultados mostraram que a dependência com a temperatura do modo E_{2g} não apresenta qualquer anomalia em T_c , indicando que o envolvimento do fônon E_{2g} ao redor do ponto Γ no mecanismo supercondutor do MgB_2 deve ser revisto, bem como o próprio mecanismo sugerido por inúmeros trabalhos.

Para o SATC Y123, nossos resultados mostraram que os picos de ERE nos canais A_{1g} e B_{1g} não são devidos a processos de quebra de pares, considerados dentro do modelo de Devereaux *et al.*, [35–37] aceito amplamente até o momento. Mostramos que estes picos são adequadamente interpretados em termos do modelo de Zeyher e Greco [38] que relaciona o ERE nos canais A_{1g} e B_{1g} as flutuações dos parâmetros de ordem de d -ODC e supercondutor, respectivamente. Implicitamente, isto favorece o modelo de Cappelluti e Zeyher [39] para a supercondutividade nos SATC, baseado no modelo $t - J$.

Já no caso de sistemas magnéticos, nossos resultados de RPE e $\chi(T)$ no spinel normal magneticamente frustrado ZnCr_2O_4 , mostraram que entre 12 e 100 K, há uma transição de um regime de correlações AFM de curto alcance (FPAT) para um regime de correlações de longo alcance (FOBT). Isto está de acordo com os resultados de difração de neutrões obtidos por Lee *et al.* [79], onde eles mostraram que a fase paramagnética é dominada pela presença de aglomerados de tetraedros de spins fracamente AFM dentro de numa geometria hexagonal (vide fig. 4.3). Mostramos a importância das interações entre os ions de Cr através dos resultados independentes de RPE, $\chi(T)$ e $C(T)$ que os quais pud-

eram ser gradativamente melhor explicados considerando interações entre pares de Cr e posteriormente interações entre 4 Cr tetraedricamente coordenados. Certamente uma explicação mais completa deve ser obtida considerando-se os aglomerados hexagonais. Os resultados de espalhamento Raman por fônons indicaram que o fônon $F_{2g}(1)$ apresenta forte interação com as excitações de spin dos aglomerados hexagonais na fase paramagnética, sofrendo efeitos de renormalização em torno de 100 K, que é limiar da FPAT. O ERE indicou o aparecimento de um modo de baixa frequência no ZnCr_2O_4 . Este modo pode ser corretamente interpretado como ERE originado pelos aglomerados hexagonais de spins, cujo comportamento é muito semelhante ao espalhamento Raman por impurezas. O comportamento da energia deste modo qualitativamente corrobora esta interpretação. Diferentemente do que ocorre com os SP 1D e 2D, em ZnCr_2O_4 não há o aparecimento ou extinção de modos abaixo de T_N , como resultado na mudança de simetria, nem são observadas anomalias em seu comportamento em torno da temperatura de transição. As mudanças ocorrem bem mais acima, em torno de 100 K, onde as correlações de longo alcance começam a tomar importância.

Finalmente para a bicamada, mostramos que os resultados de $C(T)$ e $M(T)$ para todos os valores de x podem ser explicados de modo muito satisfatório e consistente considerando-se as contribuições de magnons FM 2D. A consistência entre os valores de J_{\parallel} obtidos para as análises da magnetização e calor específico, bem como a concordância com os valores observados na literatura, fornece bom suporte a nossa análise.

Apêndice A

Acoplamento elétron-fônon

Gostaríamos de apresentar neste apêndice algumas considerações a respeito da interação elétron-fônon. Em vários trechos desta tese comentamos sobre acoplamento forte, acoplamento fraco, sem nos preocuparmos em definir de modo mais exato o significado destes termos. Tentaremos fazer isto no que segue.

Como exemplo clássico para tratar a interação elétron-fônon, vamos considerar o caso do acoplamento entre um elétron e um fônon longitudinal óptico.

Em uma rede de Bravais monoatômica, o espectro de fônons consiste somente de 3 ramos acústicos, sendo que destes, 2 são modos transversais (TA) e o outro longitudinal (LA). Já no caso de uma rede com uma base, com p átomos por célula primitiva, existem além dos 3 modos acústicos, $3(p - 1)$ modos ópticos, sendo $p - 1$ longitudinais (LO) como $2(p - 1)$ transversais (TO).

Se ainda, o cristal é iônico então, associado aos modos de vibração ópticos, existe uma polarização elétrica do meio, originada pela modulação do campo elétrico interno gerada pelo movimento dos ions. Um elétron caminhando pela rede irá sentir então forte interação com os fônons ópticos e esta interação será maior para o modo LO. [109] O par elétron-fônon LO forma uma nova quase-partícula chamada de polaron.

Se considerarmos o caso de comprimentos de onda longos, $k \approx 0$, podemos descrever a polarização, \mathbf{P} , originada no meio pelo fônon LO como uma função contínua da posição, $\mathbf{P}(\mathbf{r})$. Assim, a Hamiltoniana de interação do sistema poderá ser escrita como

$$H_{el-fon} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{el})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{el}|^3}$$

que na representação de operadores de criação e destruição fica (cf. cap. 4 de [109]):

$$H_{el-fon} = i \left\{ \frac{e^2 \hbar \omega}{2\epsilon_0 V} \left[\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right] \right\}^{1/2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\mathbf{q}} \{ a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{el}} - a_{\mathbf{q}}^\dagger e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{el}} \} \quad (\text{A.1})$$

onde ω é a frequência do fônon, V o volume da cela unitária, $\epsilon(\infty)$ e $\epsilon(0)$ são as constantes dielétricas nos limites de frequências muito altas e zero, respectivamente, \mathbf{q} é momento do fônon, \mathbf{r}_{el} é a posição do elétron, $a_{\mathbf{q}}$ e $a_{\mathbf{q}}^\dagger$ são os operadores de criação e destruição de fônons.

Definindo a quantidade

$$\lambda = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\hbar\omega} \left(\frac{2m\omega}{\hbar} \right)^{1/2} \left[\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right] \quad (\text{A.2})$$

a Hamiltoniana (A.1) fica

$$H_{el-fon} = 2i (\hbar\omega)^{3/4} \left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{\lambda}{V}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q} \{ a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{el}} - a_{\mathbf{q}}^\dagger e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{el}} \} \quad (\text{A.3})$$

Em problemas complicados é sempre desejável tentar obter uma solução fácil usando teoria de perturbação. No caso deste problema específico, para utilizarmos teoria de perturbação em primeira ordem teremos que calcular elementos do tipo $\sum_{\mathbf{q}} \frac{\langle \mathbf{k}-\mathbf{q}, 1_{\mathbf{q}} | H_{el-fon} | k, 0_{\mathbf{q}} \rangle}{E^{(0)}(k) - E^{(0)}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \hbar\omega}$, sendo que o parâmetro que define a intensidade da interação ou, em outras palavras, a ordem de perturbação que pode ser tomada com exatidão, é justamente o parâmetro λ definido em (A.2).

Este parâmetro é conhecido como acoplamento elétron-fônon e usualmente se considera como válido o tratamento perturbativo até primeira ordem para $\lambda < 1$, caso este chamado de acoplamento fraco. Para $\lambda > 1$, que é o caso de acoplamento forte, ordens superiores devem ser consideradas.

Uma interpretação física direta pode ser obtida para λ se calcularmos o número médio de fônons excitados por cada polaron. Conforme deduzido no cap. 4 da ref. [109], este valor é $\lambda/2$, indicando então que λ é diretamente proporcional ao número médio de fônons acoplados a cada polaron, sendo então uma medida da amplitude de probabilidade de acoplamento de um elétron com um fônon.

Apêndice B

Fônons e Supercondutores Convencionais

Por supercondutores convencionais queremos significar aqueles cujas propriedades seguem as previstas pela teoria BCS [115] ou a teoria de acoplamento forte elaborada por Eliashberg [116, 117] na qual a BCS é um caso particular. Nestas teorias, uma interação atrativa entre os elétrons possui papel fundamental. Nos casos mais comuns se considera esta interação como originada pelos fônons. Este fato já havia sido reconhecido experimentalmente, antes destas teorias serem propostas, pelo efeito de diminuição em T_c com o aumento da massa isotópica, [118–120] conhecido como efeito isotópico.

Como comentamos no Apêndice A, uma interação atrativa pode ocorrer entre os elétrons e os fônons, originando os polarons. Bardeen, Cooper e Schrieffer [115] demonstraram que esta interação pode induzir um acoplamento entre dois elétrons.

No caso mais geral, a Hamiltoniana de interação pode ser escrita como

$$H_{int} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1\sigma_1, \mathbf{k}_2\sigma_2, \mathbf{k}_3\sigma_3, \mathbf{k}_4\sigma_4} V_{\mathbf{k}_1\sigma_1, \mathbf{k}_2\sigma_2, \mathbf{k}_3\sigma_3, \mathbf{k}_4\sigma_4} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_3\sigma_3} c_{\mathbf{k}_4\sigma_4} \quad (\text{B.1})$$

onde \mathbf{k} e σ correspondem ao momento e spin do elétron e c (c^\dagger) aos operadores de destruição (criação) de elétrons. Deste modo, V descreve um potencial que intermedia a destruição de dois elétrons com vetores de onda \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 e spins σ_1 e σ_2 e a criação de dois elétrons com vetores de onda \mathbf{k}_3 e \mathbf{k}_4 e spins σ_3 e σ_4 através da troca de um fônon.

No caso de acoplamento elétron-fônon fraco ($\lambda < 1$), Bardeen, Cooper e Schrieffer propuseram para o potencial a seguinte forma

$$\langle \mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 | V | \mathbf{k}_3\mathbf{k}_4 \rangle = -V_0 \quad (\text{B.2})$$

se (i) $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$, (ii) os spins são opostos e (iii) a energia do sistema é menor do que a energia características dos fônons, dada pela energia de Debye, ϵ_D . Fora destas condições o potencial se anula. As condições (i) e (iii) são necessárias visto que a velocidade dos

elétrons é muito maior do que a velocidade dos fônons. A condição (ii) vem do fato que o estado singlete favorece a aproximação dos elétrons. Este conjunto de dois elétrons acoplados por um fônon é conhecido por par de Cooper.

Com estas hipóteses, eles encontraram que abaixo de uma temperatura característica, T_c , abre-se em gap, 2Δ , na densidade de estados perto do nível de Fermi, diminuindo ligeiramente a energia do sistema. Nesta fase, os elétrons podem caminhar livremente pela rede, na forma de pares de Cooper. Ainda, uma relação bastante simples foi encontrada para T_c , e é dada pela seguinte equação: $k_B T_c = 1.13 \varepsilon_D e^{-1/N_0 V_0}$. N_0 e V_0 são a densidade de estados no nível de Fermi no estado normal e o volume da cela unitária, respectivamente. Esta equação indica que a T_c é diretamente proporcional a energia dos fônons, ε_D . Esta energia por sua vez deve variar com a raiz da massa do íon envolvido na vibração, se considerarmos como primeira aproximação um sistema massa-mola. Logo $T_c \propto \sqrt{M}$, o que está em perfeito acordo com os resultados experimentais obtidos para alguns metais simples, como Zn, Cd, Hg, Al, In, Tl, Sn e Pb. (vide cap. 10 de [121])

Porém, quando a energia envolvida na formação da fase supercondutora começa a ficar alta, ou em outras palavras, quando T_c fica próxima da temperatura de Debye, Θ_D , a teoria BCS deixa de funcionar. Neste caso a aproximação (B.2) não pode mais ser usada, pois as propriedades dinâmicas das excitações envolvidas passam a ser relevantes, e também a aproximação de acoplamento fraco não é mais válida.

Eliashberg desenvolveu uma teoria para supercondutividade [116, 117] no caso de acoplamento forte, extendendo as idéias de Bardeen, Cooper e Schrieffer baseando-se na teoria de Midgal para o estado normal. [122] A complicação existente em se resolver (B.1) em toda sua complexidade foi parcialmente removida por Eliashberg construindo sua teoria em função de dois parâmetros fenomenológicos, que são o potencial de repulsão Coulombiana efetivo, μ^* e a função espectral elétron-fônon, $\alpha^2 F(\omega)$.

O parâmetro μ^* pode ser escrito como função da repulsão Coulombiana μ como $\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{\mu} + \ln\left(\frac{\omega_{el}}{\omega_{fon}}\right)$ onde ω_{el} corresponde à frequência de plasma e ω_{fon} à uma frequência característica dos fônons do sistema.

A constante de acoplamento elétron-fônon pode ser obtida a partir de $\lambda = 2 \int_0^\infty d\omega \alpha^2 F(\omega) / \omega$.

Tanto μ^* como $\alpha^2 F(\omega)$ são facilmente obtidos por técnicas experimentais, em especial, medidas de tunelamento, e a partir deles, T_c e outras quantidades relevantes para descrição do estado supercondutor. Em particular a temperatura de transição pode ser escrita como $T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.20} e^{-\left[\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right]}$.

A teoria de Eliashberg é mais geral do que a BCS. Tendo os fônons como principal ingrediente, é de se esperar um comportamento bastante característico para estes, acima e abaixo de T_c , como resultado da renormalização da energia-própria dos fônons na fase supercondutora.

Em geral, o que ocorre é que abaixando-se a temperatura, um fônon com energia menor do que a energia do gap, $\hbar\omega < 2\Delta$, sofre um amolecimento, isto é, sua frequência diminui abaixo de T_c . Para fônons com frequências maiores do que a do gap, $\hbar\omega > 2\Delta$, ocorre um

endurecimento abaixo de T_c , ou seja, a frequência do fônon aumenta com a temperatura. Este comportamento está apresentado no gráfico superior da fig.B.1, extraído do trabalho teórico de Zeyher e Zwicknagl [123] para o caso de acoplamento forte. Vale lembrar que este comportamento é também válido para o caso de acoplamento fraco.

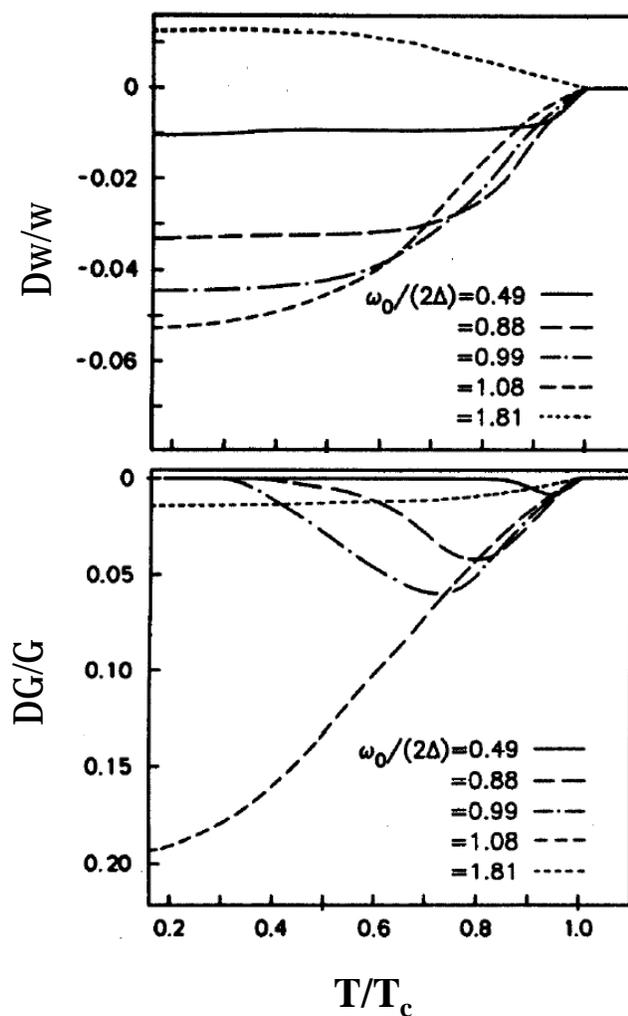


Figura B.1: Efeitos de renormalização da energia-própria dos fônons com a variação da temperatura. No gráfico superior temos a variação da frequência do fônon e no inferior a variação na largura de linha. Estes gráficos são resultados teóricos extraídos da ref. [123]

Já para a largura de linha ocorre sempre um alargamento abaixo de T_c , com a extensão em temperatura deste alargamento dependendo da posição relativa do fônon, como pode ser visto no gráfico inferior da fig.B.1. Para o caso de acoplamento fraco, não deve-se observar nenhuma anomalia na largura de linha em torno de T_c para fônons de energia menor do que a do gap.

Ainda, para o caso de acoplamento fraco, as expressões que fornecem o comportamento dos fônons com a temperatura possuem formas analíticas simples. Definindo $x = \hbar\omega/2\Delta$, para $x < 1$ teremos por exemplo, para a renormalização da frequência do fônon abaixo de T_c , [124]

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\frac{2}{(1+\lambda)x\sqrt{1-x^2}} \tan^{-1}\left(\frac{x}{\sqrt{1-x^2}}\right) \quad (\text{B.3})$$

enquanto que para $x > 1$ [124]

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{1}{(1+\lambda)x\sqrt{x^2-1}} \ln\left(2x^2 - 1 + 2x\sqrt{x^2-1}\right) \quad (\text{B.4})$$

Para supercondutores com acoplamento fraco estes efeitos são muito pequenos, com $\Delta\omega/\omega \sim 1\%$. Veja, por exemplo, o caso de Espalhamento Raman em V_3Si . [125] Para supercondutores com acoplamento forte, no entanto, estes efeitos são muito fortes, $\Delta\omega/\omega \sim 15\%$. Veja por exemplo o trabalho de Hadjiev *et al.* [126]

Apêndice C

Espalhamento Raman Eletrônico em Supercondutores

A seção de choque Raman, de forma geral, pode ser escrita como [127]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \propto [1 + n(\omega, T)] \text{Im} \chi_{ab}(\mathbf{q}, \omega, T) \quad (\text{C.1})$$

onde $n(\omega, T)$ é o fator térmico de Bose-Einstein, e χ_{ab} é a função resposta na polarização ab , para um dado processo físico.

Para o caso de ERE, o processo físico envolvido corresponde a flutuações na densidade de carga. Estas flutuações podem ser escritas em termos do seguinte operador, [127]

$$\rho(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \gamma_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}$$

onde c e c^\dagger são os operadores de destruição e criação usuais e $\gamma_{\mathbf{k}}$ a função vértice Raman, que pode ser escrita em função da massa efetiva como,

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{m}{\hbar^2} \sum_{a,b} e_a^s \frac{\partial^2 \varepsilon_n(k)}{\partial k_a \partial k_b} e_b^e \quad (\text{C.2})$$

onde ε_n corresponde a energia da banda n . A função resposta Raman pode ser escrita em função de ρ , [127]

$$\chi_{ab} = \frac{1}{V} \langle [\rho_a(\mathbf{q}), \rho_b(-\mathbf{q})] \rangle \quad (\text{C.3})$$

e deste modo, sabendo-se a relação de dispersão $\varepsilon_n(k)$, o ERE pode ser facilmente calculado.

É comum se expandir a função $\gamma_{\mathbf{k}}$ em termos de funções ortogonais adequadas a simetria da rede de modo que o experimento Raman permita observar diferentes projeções

da função vértice.

Para o caso de supercondutores convencionais, cujo parâmetro de ordem é isotrópico, tipo onda- s , Klein e Dierker [128] mostraram que o ERE independe da polarização da luz e ainda, a função resposta deve ser nula abaixo de $\hbar\omega = 2\Delta$. Experimentalmente isto foi verificado em vários supercondutores BCS. [51, 53, 129]

Para o caso de supercondutores não isotrópicos, como é o caso dos SATC, que têm simetria tipo onda- d , o ERE é mais complicado.

No caso específico de onda- d numa rede tetragonal temos que estudar as seguintes polarizações: A_{1g} , B_{2g} e B_{1g} . A simetria $A_{1g} + B_{2g}$ pode ser obtida incidindo-se luz com vetor campo elétrico polarizado na direção do eixo x rodado de 45° e medindo-se a radiação espalhada com polarização girada de 90° . Esta situação está ilustrada na fig.C.1a). Para este caso particular, Devereaux [37] mostrou que o comportamento da seção de choque Raman para baixas frequências deve ser

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Im}\chi \propto \omega \quad (\text{C.4})$$

A simetria B_{2g} é obtida com as polarizações da luz incidente e espalhada ao longo dos eixos x e y , respectivamente, como mostrado na fig.C.1b). Para este caso, Devereaux mostrou que

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Im}\chi \propto \omega \quad (\text{C.5})$$

Finalmente, para simetria B_{1g} , obtida com a luz incidente e polarizada ao longo do eixo x rodado de 45° , como mostrado na fig.C.1c), Devereaux mostrou

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Im}\chi \propto \omega^3 \quad (\text{C.6})$$

Em todos os casos, se prevê [37] que deve haver um máximo na intensidade para $\hbar\omega = 2\Delta$ em todos os canais de polarização. Ainda, a intensidade no canal A_{1g} deve ser menor do que no canal B_{1g} . Experimentalmente se observa que o comportamento a baixas frequências segue, com excelente acordo, as leis de potência de Devereaux. Porém, a posição dos picos nos canais A_{1g} e B_{1g} e as intensidades relativas não correspondem aquelas esperadas, de modo que a origem destes picos no ERE ainda não é clara.

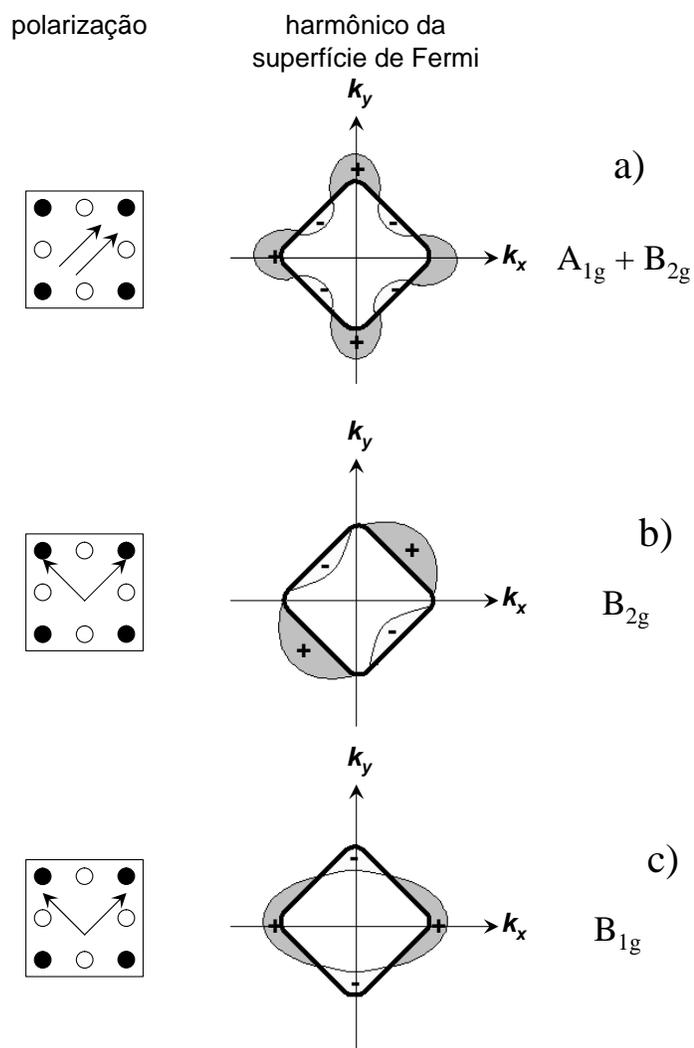


Figura C.1: Harmônicos da superfície de Fermi que são observados por algumas polarizações para onda- d no plano ab de uma rede tetragonal. A linha preta mais espessa representa o gap supercondutor tipo onda- d .

Apêndice D

Supercondutividade e o Modelo $t - J$

Apesar do sucesso das teorias BCS e de Eliashberg, resumidamente descritas no Apêndice B, estas teorias não são capazes de explicar a supercondutividade em um grande número de sistemas, tais como cupratos, supercondutores orgânicos, férmions-pesados supercondutores, Nb_3Sn , etc. Por esta razão existem inúmeros modelos que propõem outros mecanismos para supercondutividade. [44, 130, 131] Dentre estes abordaremos aqui o modelo de Cappelluti e Zeyher [39] que trata da supercondutividade no escopo do modelo $t - J$.

A forma original do modelo $t - J$ foi primeiramente proposta por Anderson [132] e também por Zhang e Rice. [133] A idéia central consiste no seguinte. Nos cupratos, cada íon de Cu está cercado por 4 íons de O perpendiculares entre si no plano ab e a condução se dá essencialmente por buracos. Assim, um buraco no sítio do oxigênio irá sentir uma barreira de potencial dupla em relação ao cobre central, o que implica que este buraco poderá estar num estado simétrico ou anti-simétrico. (veja por ex. cap. 4 de [134])

Estes estados podem ser combinados com o buraco no sítio do Cu, formando estados singleto ou tripleto. Zhang e Rice [133] mostraram que até segunda ordem em teoria de perturbação, o estado singleto é o que possui menor energia e portanto, é possível trabalhar somente no subespaço deste estado. Após alguns cálculos, eles concluíram que o sistema poderia ser descrito pela seguinte Hamiltoniana efetiva,

$$H = \frac{J}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \left[\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right] - t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left[c_{i\sigma}^\dagger (1 - n_{i-\sigma}) (1 - n_{j-\sigma}) c_{j\sigma} + H.c. \right] \quad (\text{D.1})$$

onde \mathbf{S}_i são os operadores de spin-1/2 nos sítios i da rede quadrada 2D, J é a constante de troca antiferromagnética entre os sítios vizinhos $\langle ij \rangle$ e t corresponde a energia ganha pelo elétron (buraco) ao saltar entre sítios vizinhos. O termo de salto, t , permite o movimento dos elétrons sem causar mudança nos spins. Dentro deste modelo há somente três possíveis estados para cada sítio, que são, um elétron com spin \uparrow , um elétron com spin \downarrow , e um buraco.

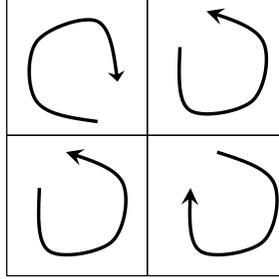


Figura D.1: Quadrados de CuO_2 com as setas mostrando as direções das correntes orbitais que geram o antiferromagnetismo orbital ou d -ODC.

Cappelluti e Zeyher [39] mostraram que o modelo $t - J$ apresenta duas instabilidades para o limite do número de ions, N , sendo muito grande. A primeira, está associada com a supercondutividade do tipo onda- d e é obtida em primeira ordem da expansão em $1/N$. A outra instabilidade é obtida já para o termo de ordem zero da expansão, e está relacionado ao antiferromagnetismo orbital, ou d -ODC.

O d -ODC corresponde a uma excitação onde correntes orbitais nos quadrados de CuO_2 são excitadas no sentido horário e anti-horário alternadamente, como indicado na fig.D.1. O acoplamento entre os momenta orbitais destas correntes geram o antiferromagnetismo orbital, [69–71] cujo parâmetro de ordem é dado por

$$\Phi(\mathbf{k}) = -\frac{i}{2N_c} \sum_{\mathbf{q}\sigma} J(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \langle c_{\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}\sigma} \rangle \quad (\text{D.2})$$

onde \mathbf{Q} é o vetor de onda da excitação que no caso dos cupratos vale $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$. Já o parâmetro de ordem supercondutor é dado por $\Delta(k) = \frac{1}{2N_c} \sum_q [J(k - q) - V_C(k - q)] \langle c_{q\uparrow}^\dagger c_{-q\downarrow} \rangle$.

Segundo a teoria de Cappelluti e Zeyher, há uma competição entre estes dois parâmetros de ordem, e justamente a partir desta competição, eles puderam explicar o diagrama de fase dos cupratos em função da dopagem com oxigênio, que é um grande mérito desta teoria.

Outra importante conclusão desta teoria diz respeito ao ERE na fase supercondutora dos cupratos. O trabalho de Zeyher e Greco [38] sugeriu que os picos de ERE nos canais A_{1g} e B_{1g} são devidos a flutuações de amplitude dos parâmetros de ordem supercondutor e da d -ODC, respectivamente.

Apêndice E

Frustração Geométrica

Frustração é um fenômeno que ocorre em sistemas que possuem estado fundamental com grande degenerescência. Por grande queremos significar graus de degenerescência que crescem com o número de átomos do sistema. O estado fundamental altamente degenerado impede o sistema de evoluir para outro estado, daí originando o termo frustração.

Podemos considerar como exemplo de frustração um sistema formado por spins acoplados via interação AFM de Heisenberg numa rede triangular, conforme ilustrado na fig.E.1a). Vemos que o spin localizado a direita da base do triângulo, para se acoplar antiferromagneticamente ao spin do topo, necessariamente deverá se acoplar ferromagneticamente ao outro spin que resta e vice-versa. Isto ocorre para cada vértice do triângulo, havendo então 3 possibilidades para o arranjo dos spins nesta configuração. Sendo o caso de 3 spins 1/2 com interação de troca AFM $J_{AFM} = J$ e interação FM $J_{FM} = -J$, com a Hamiltoniana de Heisenberg dada por $H = JS_{12}$, a energia deste sistema será $-\frac{3}{4}J$. Considerando uma rede com um número N de celas unitárias como estes triângulos, o estado fundamental terá uma energia $-\frac{3}{2}JN$ com uma degenerescência da ordem de 3^N , tendo como resultado o não ordenamento do sistema, a menos que algum elemento externo o ajude. Uma configuração hipotética estável esta ilustrada na fig.E.1b) Neste caso, os spins não estão no estado fundamental antiparalelos, mas sim num estado não degenerado de spins girados de 120° tendo como energia total $\frac{3}{8}JN$. Neste caso, o ordenamento de longo alcance torna-se possível, destruindo a frustração. [135]

Este exemplo citado corresponde a um caso de frustração geométrica em 2D. Além da rede triangular, a rede tipo kagome, onde os triângulos estão unidos pelos vértices pode apresentar frustração 2D.

No caso 3D, a frustração geométrica pode ocorrer no ordenamento de redes magnéticas tipo fcc, que são tetraedros unidos pelas arestas, e tipo kagome, que são tetraedros unidos pelos vértices. A frustração geométrica foi reconhecida há muito tempo nestes sistemas por Anderson em sua análise do estado fundamental magnético altamente degenerado destas estruturas. [136–138] Demonstrou-se também, tanto teoricamente [139] como experimentalmente, [80,81] que a degenerescência do estado fundamental pode ser removida

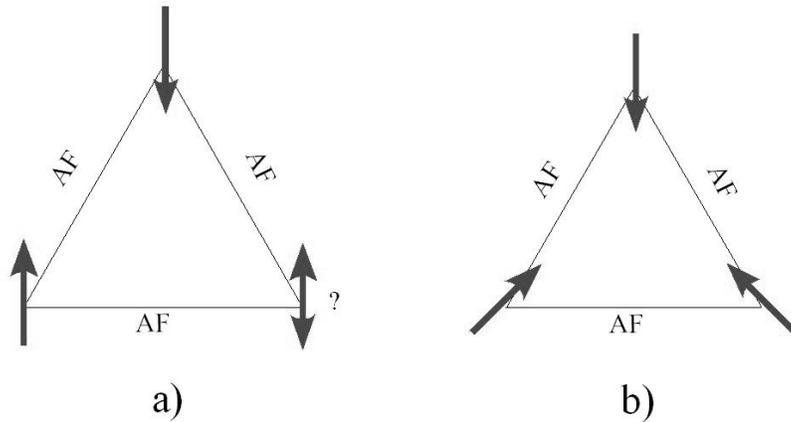


Figura E.1: a) Frustração geométrica numa rede triangular. b) Spins girados de 120° numa rede triangular, inibindo a frustração geométrica.

por desordem atômica, levando a um ordenamento tipo vidro de spin.

Em sistemas reais, a principal característica que permite identificar frustração magnética é a observação da ocorrência do ordenamento a temperaturas muito menores do que a temperatura de Curie-Weiss, Θ . Assim, é comum definir-se como parâmetro de frustração a razão entre a Θ e a T_C (ou T_N) do material, $f = \frac{\Theta}{T_C}$. A teoria de campo médio para duas subredes AFM fornece justamente $f = 1$. Aumentando-se o número de subredes podemos aumentar o valor de f . Por exemplo, para 32 subredes encontra-se $f = 15$ [135]. Porém, experimentalmente não são observados sistemas com tantas subredes assim, de modo que para sistemas AFM, é comum considerar o valor de $f = 10$ como limiar razoável para começar a considerar o sistema como frustrado.

Apêndice F

Modelo de Campo Médio para ZnCr_2O_4

Este apêndice descreve resumidamente o modelo QTMF de Garcia e Huber [88].

Para descrever o sistema de spins na cromita ZnCr_2O_4 na presença de um campo magnético externo \mathbf{H}_0 , vamos considerar a seguinte Hamiltoniana, contendo os termos de Heisenberg e Zeeman,

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - g\mu_B \mathbf{H}_0 \cdot \sum_i \mathbf{s}_i \quad (\text{F.1})$$

onde a somatória se estendo sobre todos ions vizinhos.

A Hamiltoniana anterior pode ser facilmente diagonalizada no subspaço de spin total para o tetraedro, considerando apenas a interação de troca entre os primeiros vizinhos, J_1 . O spin total, S , para o tetraedro, corresponde a adição de 4 momenta de spin $3/2$ dos Cr^{3+} e portanto vale $S = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ com as degenerescências de cada multiplete dadas por $g_S = 4, 9, 11, 10, 6, 3, 1$, respectivamente (veja maiores detalhes na ref. [140]).

A contribuição do nível de energia E_S a magnetização é dada por $M_S = -\partial E_S(H)/\partial H$, de modo que a magnetização total no tetraedro será

$$M = \frac{\sum_S M_S e^{-E_S/k_B T}}{\sum_S e^{-E_S/k_B T}}$$

que vale (vide eq. (2) de [88])

$$M = \frac{\sum_S g_S S e^{j_1 S(S+1)} F_S(x) B_S(x)}{\sum_S g_S S e^{j_1 S(S+1)} F_S(x)} \quad (\text{F.2})$$

onde $F_S(x) = \sinh\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) / \sinh\left(\frac{x}{2S}\right)$, $B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right)$ é a

função de Brillouim, $x = \frac{H_0 S}{T}$ e $j_1 = \frac{J_1}{T}$.

A susceptibilidade por íon no tetraedro é definida como $\chi^{tet} = m/H_0$, onde m é a magnetização por íon $m = M/4$. No limite de $x \ll 1$, χ^{tet} vale

$$\chi^{tet} = \frac{1}{12T} \frac{\sum_S g_S S(S+1)(2S+1)e^{j_1 S(S+1)}}{\sum_S g_S (2S+1)e^{j_1 S(S+1)}} \quad (\text{F.3})$$

A eq. (F.3) não leva em conta a interação entre os tetraedros, que deve ser muito relevante devido a frustração do sistema, e também como revelado por experimentos de difração de neutrons. [79]. Podemos levar em conta a esta interação dentro da aproximação de campo médio da seguinte maneira.

Podemos reescrever (F.1) como

$$H = \sum_i g\mu_B s_i \cdot \left\{ \sum_j \frac{J_{ij}}{g\mu_B} s_j - H_0 \right\} \quad (\text{F.4})$$

e separando o termo

$$B_{ef} = \sum_j \frac{J_{ij}}{g\mu_B} s_j - H_0 \quad (\text{F.5})$$

(F.4) fica com a forma da Hamiltoniana de Zeeman

$$H = \sum_i g\mu_B s_i \cdot B_{ef}$$

com o campo magnético dado pelo campo efetivo (F.5).

Uma aproximação possível é substituir o spin s_i de (F.5) por um spin médio, que pode ser obtido a partir da magnetização como $\langle s_i \rangle = m/g\mu_B$. Assim, o campo efetivo pode ser escrito como

$$H_{ef} = \sum_j \frac{J_{ij}}{(g\mu_B)^2} m - H_0 \quad (\text{F.6})$$

Considerando agora somente as interações entre os $z = 3$ primeiros vizinhos e os $z' = 9$ segundos vizinhos, teremos

$$m = \chi^{tet} \left\{ \frac{3J_1 m + 9J_2 m}{(g\mu_B)^2} - H_0 \right\}$$

e dividindo ambos os lados por H_0 ,

$$\chi = \chi^{tet} \left\{ \frac{3J_1 + 9J_2}{(g\mu_B)^2} \chi - 1 \right\}$$

onde $\chi = m/H_0$ é a susceptibilidade efetiva que buscamos. Isolando χ da equação anterior, teremos finalmente

$$\chi = \frac{\chi^{tet}}{3 \frac{J_1 + 3J_2}{(g\mu_B)^2} \chi^{tet} - 1} \quad (\text{F.7})$$

que é a expressão para a susceptibilidade magnética levando em conta as interações entre os tetraedros vizinhos.

A contribuição magnética ao calor específico pode ser calculada facilmente dentro deste modelo, considerando que as interações entre segundos vizinhos são pequenas. O calor específico pode ser diretamente expresso como a derivada da energia interna em relação a T . A energia interna vale $U = 3J_1 \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ onde i, j são os primeiros vizinhos.

O valor médio é calculado como $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = T\chi^{tet} - S(S+1)/3$ e o calor específico fica então

$$C = 3J_1 \left\{ \chi^{tet} + T \frac{\partial \chi^{tet}}{\partial T} \right\} \quad (\text{F.8})$$

Apêndice G

Cálculo da Relação de Dispersão para Magnons 2D

Neste apêndice mostraremos os detalhes do cálculo para a obtenção da relação de dispersão dos magnons 2D. Iremos considerar os casos FM e AFM separadamente.

G.1 Caso FM

A estrutura magnética para as bicamadas com $x < 0.48$ pode ser esquematicamente representada como na fig. G.1 para $x = 0.40$. [103, 104] Para $x < 0.32$ a única diferença é que os spins estão FM na direção c . Temos então uma cela unitária magnética com dois spins, rotulados de A e B, com as interações de troca indicadas na figura, de modo semelhante as já comentadas no texto.

Resultados de difração de nêutrons indicam que $J_{\parallel} > J_{\perp} \gg J_t$, [105–108] e neste caso, desprezando a interação entre planos, $J_t \sim 0$ a Hamiltoniana 5.1 do sistema pode ser escrita como

$$H = \sum_{i,l,\delta} J_{i\delta} \mathbf{S}_i^l \cdot \mathbf{S}_{\delta}^l \quad (\text{G.1})$$

onde o índice i corresponde a cela unitária cristalográfica, $l = A, B$ e δ aos primeiros vizinhos. A interação de troca J é positiva para AFM e negativa para FM.

Considerando o sistema muito próximo do estado fundamental, todos os spins estão alinhados e, o spin total na direção z será o spin máximo $s_z = s$.

Abriendo a somatória em l na eq. (G.1), temos

$$H = \sum_{i,\delta} [J_{\parallel} \mathbf{S}_i^A \cdot \mathbf{S}_{\delta}^A + J_{\parallel} \mathbf{S}_i^B \cdot \mathbf{S}_{\delta}^B + J_{\perp} \mathbf{S}_i^A \cdot \mathbf{S}_{\delta}^B + J_{\perp} \mathbf{S}_i^B \cdot \mathbf{S}_{\delta}^A] \quad (\text{G.2})$$

que pode ser escrita como

$$H = H^{AA} + H^{BB} + H^{AB} + H^{BA} \quad (\text{G.3})$$

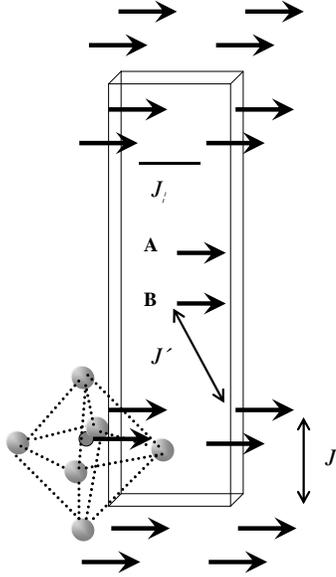


Figura G.1: Estrutura magnética da bicamada com $x = 0.40$. [103,105]

Usando a relação útil da Mecânica Quântica, $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_\delta = \mathbf{S}_{iz} \mathbf{S}_{\delta z} + \frac{1}{2} (\mathbf{S}_{i+} \mathbf{S}_{\delta-} + \mathbf{S}_{i-} \mathbf{S}_{\delta+})$, poderemos escrever $H = H(\mathbf{S}_z, \mathbf{S}_+, \mathbf{S}_-)$. Ainda, definindo operadores de criação e destruição adequados, tais que a^\dagger (a) cria (destrói) uma unidade de spin A e b^\dagger (b) cria (destrói) uma unidade de spin B, a transformação de Holstein-Primakoff fornece

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{j+} &= \sqrt{2s - a_j^\dagger a_j} a_j \\ \mathbf{S}_{j-} &= a_j^\dagger \sqrt{2s - a_j^\dagger a_j} \\ \mathbf{S}_{jz} &= S - a_j^\dagger a_j \end{aligned}$$

Lembrando que estamos próximos do estado fundamental, de modo que o número de spins que se desviaram do spin máximo é muito pequeno, $n = a^\dagger a \approx 0$, então

$$\begin{aligned}\mathbf{S}_{j+} &\approx \sqrt{2s} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{a_j^\dagger a_j}{2s} \right) a_j \\ \mathbf{S}_{j-} &\approx a_j^\dagger \sqrt{2s} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{a_j^\dagger a_j}{2s} \right)\end{aligned}$$

Deste modo,

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = s^2 - sa_\delta^\dagger a_\delta - a_i^\dagger a_i s + a_i^\dagger a_i a_\delta^\dagger a_\delta + \frac{1}{8s} \left\{ (4s)^2 a_i a_\delta^\dagger - 4s \left(a_i a_\delta^\dagger a_\delta^\dagger a_i + a_i^\dagger a_i a_i a_\delta^\dagger \right) + a_i^\dagger a_i a_i a_\delta^\dagger a_\delta^\dagger a_\delta \right\}$$

e portanto teremos,

$$H^{AA} = \frac{J_{\parallel}}{2} \left\{ \sum_{i,\delta} s^2 - sa_\delta^\dagger a_\delta - a_i^\dagger a_i s + 2sa_i a_\delta^\dagger + a_i^\dagger a_i a_\delta^\dagger a_\delta - \frac{1}{2} a_i a_\delta^\dagger a_\delta^\dagger a_\delta - \frac{1}{2} a_i^\dagger a_i a_i a_\delta^\dagger \right\}$$

Passando agora para a descrição em termos das coordenadas normais, através da transformada de Fourier $a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}}^\dagger$, teremos

$$H^{AA} = \frac{J_{\parallel}}{2} \left\{ N\nu s^2 - 2\nu s \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + 2\nu s \sum_{i,\delta,\mathbf{k},\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_\delta} a_{\mathbf{k}'}^\dagger + \sum_{\delta,\mathbf{k},\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}'} + \dots \right\} \quad (\text{G.4})$$

O último termo de (G.4) corresponde a interações magnon-magnon e são da ordem de n^2 , podendo ser desprezados em nosso tratamento, bem como termos de ordem superiores.

Usando as relações

$$\begin{aligned}\sum_i e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\ \mathbf{R}_\delta &= \mathbf{R}_i + \Delta \mathbf{R}_\delta\end{aligned}$$

e definindo $\gamma_{\mathbf{k}}^{\parallel} = \frac{1}{\nu} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_\delta}$, onde ν é o número de primeiros vizinhos, podemos escrever (G.4) como

$$H^{AA} = J_{\parallel} \left\{ N\nu s^2 - 2\nu s \sum_{\mathbf{k}} \left(1 - \gamma_{\mathbf{k}}^{\parallel} \right) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \right\} \quad (\text{G.5})$$

onde N corresponde ao número de celas unitárias.

Analogamente,

$$H^{BB} = J_{\parallel} \left\{ N\nu s^2 - 2\nu s \sum_{\mathbf{k}} \left(1 - \gamma_{\mathbf{k}}^{\parallel} \right) b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} \right\} \quad (\text{G.6})$$

Calculando agora H^{AB} ,

$$H^{AB} = J_{\perp} \sum_{i,\delta} \mathbf{S}_i^A \cdot \mathbf{S}_{i+\delta}^B = \frac{J_{\perp}}{2} \sum_{i,\delta} s^2 - s b_{\delta}^{\dagger} b_{\delta} - a_i a_i^{\dagger} s + 2s a_i b_{\delta}^{\dagger} + a_i^{\dagger} a_i b_{\delta}^{\dagger} b_{\delta} - \frac{1}{2} a_i b_{\delta}^{\dagger} b_{\delta}^{\dagger} b_{\delta} - \frac{1}{2} a_i^{\dagger} a_i a_i b_{\delta}^{\dagger}$$

e seguindo o procedimento análogo ao caso anterior, obtemos

$$H^{AB} = J_{\perp} \left\{ N\nu s^2 - \nu s \sum_{\mathbf{k}} \left[a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} \right] + 2\nu s \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}^{\perp} a_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} \right\} \quad (\text{G.7})$$

Analogamente,

$$H^{BA} = J_{\perp} \left\{ N\nu s^2 - \nu s \sum_{\mathbf{k}} \left[a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} \right] + 2\nu s \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}^{*\perp} b_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} \right\} \quad (\text{G.8})$$

A Hamiltoniana total (G.3) será então,

$$H = E_0 + \sum_{\mathbf{k}} \left[-4J_{\parallel} s \left(1 - \gamma_{\mathbf{k}}^{\parallel} \right) - J_{\perp} s \right] \left(a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} \right) + J_{\perp} s \left(\gamma_{\mathbf{k}}^{\perp} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + \gamma_{\mathbf{k}}^{*\perp} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} \right) \quad (\text{G.9})$$

onde E_0 corresponde à energia do estado fundamental, dado pela soma de todos os termos independentes de \mathbf{k} das equações anteriores.

Definindo $x = -4J_{\parallel} s \left(1 - \gamma_{\mathbf{k}}^{\parallel} \right) - J_{\perp} s$ e $y = J_{\perp} s \gamma_{\mathbf{k}}^{\perp}$ e usando o vetor $\Psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}$ (G.9) fica

$$H = E_0 + \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^{\dagger} \varepsilon_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}} \quad (\text{G.10})$$

com $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ dado por $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} x & y \\ y^* & x \end{pmatrix}$

A matriz $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ é facilmente diagonalizável, fornecendo os autovalores

$$\hbar\omega(\mathbf{k}) = -4J_{\parallel} s \left(1 - \gamma_{\mathbf{k}}^{\parallel} \right) - J_{\perp} s \pm J_{\perp} s \quad (\text{G.11})$$

o sinal ”+” corresponde ao ramo óptico e o ”-” ao acústico dos magnons 2D.

Calculando o termo geométrico $\gamma_{\mathbf{k}}^{\parallel}$ que vale $\gamma_{\mathbf{k}}^{\parallel} = \frac{1}{2} \{\cos(k_x a) + \cos(k_y a)\}$, teremos finalmente

$$\hbar\omega(k) = -4J_{\parallel}s \left\{ 1 - \frac{1}{2} [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \right\} - J_{\perp}s \pm J_{\perp}s \quad (\text{G.12})$$

Vê-se que o ramo óptico está separado do ramo acústico por uma energia de $-2sJ_{\perp}s$. Utilizando o valor de J_{\perp} obtido por Hirota *et al* [105], teremos $-2sJ_{\perp}s \sim 60$ K. Como a análise que iremos fazer trata de experimentos realizados abaixo de 10 K, podemos desconsiderar os magnons ópticos, levando em conta somente magnons acústicos de baixa energia próximos do centro da zona de Brillouin. Deste modo,

$$\hbar\omega(k) \approx -J_{\parallel}sk^2 \quad (\text{G.13})$$

com $k^2 = k_x^2 + k_y^2$.

G.2 Caso AFM

Na fig. G.2 mostramos a estrutura magnética do caso AFM, $x = 0.50$, que corresponde ao AFM do tipo A. Neste caso a cela unitária possui 4 spins, rotulados de A, B, C e D e a Hamiltoniana (G.10) será uma matriz 4x4. Do resultado anterior sabemos que os modos ópticos serão função de J_{\perp} , podendo ser desprezados e ainda, como J' é pequeno [105], teremos apenas a contribuição de dois modos acústicos degenerados. Assim, a relação de dispersão para o caso AFM será simplesmente,

$$\hbar\omega(k) \approx -2J_{\parallel}sk^2 \quad (\text{G.14})$$

Tanto no caso FM como no AFM, o efeito do campo magnético externo H será somar o termo $2\mu_B H \sum_i \mathbf{S}_{iz}$ a (G.2), o que implica em adicionar um termo constante $\Delta = 2\mu_B H$ às relações de dispersão (G.13) e (G.14).

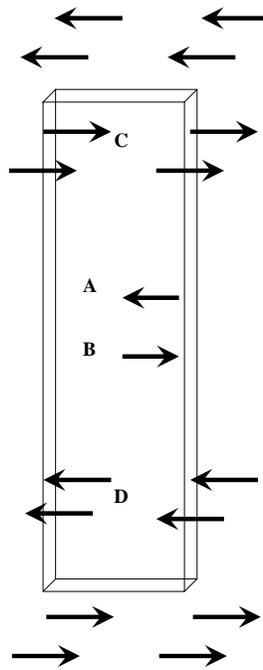


Figura G.2: Estrutura magnética da bicamada com $x = 0.50$. [103,105]

Apêndice H

Equipamentos e Amostras

H.1 Equipamentos

H.1.1 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas num espectrômetro T 64000 da Jobin-Yvon. Utilizamos sempre a linha 514.5 nm de um laser de íon Ar³⁺ da Spectra Physics como fonte de excitação. Um esquema da montagem utilizada está mostrado na fig. H.1. O feixe vindo do laser é focalizado com o auxílio de uma lente e dirigido sobre a amostra dentro do criostato numa geometria de quasi-retroespalhamento. O feixe chega a superfície da amostra inclinado de aproximadamente 15° em relação a normal da superfície. A luz espalhada é coletada por uma outra lente que focaliza o sinal na entrada no espectrômetro. A luz do laser é polarizada antes de atingir a amostra e com o auxílio de um analisador antes da entrada do espectrômetro, podemos selecionar os vetores de polarização e obter a simetria adequada para cada modo. Em todos os experimentos, o espectrômetro foi utilizado na configuração de triplo subtrativo, ou em outras palavras, as duas primeiras grades são utilizadas como filtro para o espalhamento elástico e a última age como monocromador. O sinal oriundo desta última grade é direcionada um detector tipo CCD e um sistema de aquisição coleta os dados enviando-os a um microcomputador.

Para variação de temperatura, a amostra é montada num dedo frio montado dentro de um sistema de circuito fechado de He, DISPLEX. Este sistema permite variar a temperatura entre 10 – 900 K. Para experimentos abaixo de 10 K, utilizamos um criostato de fluxo de He SuperVaritran da Janis, que permite variar a temperatura desde 3.5 K até a temperatura ambiente.

H.1.2 Susceptibilidade magnética

Todas as medidas magnéticas dc foram realizadas num magnetômetro SQUID modelo MPMS-5 da Quantum Design, que permite medições entre 2 e 800 K para campos entre

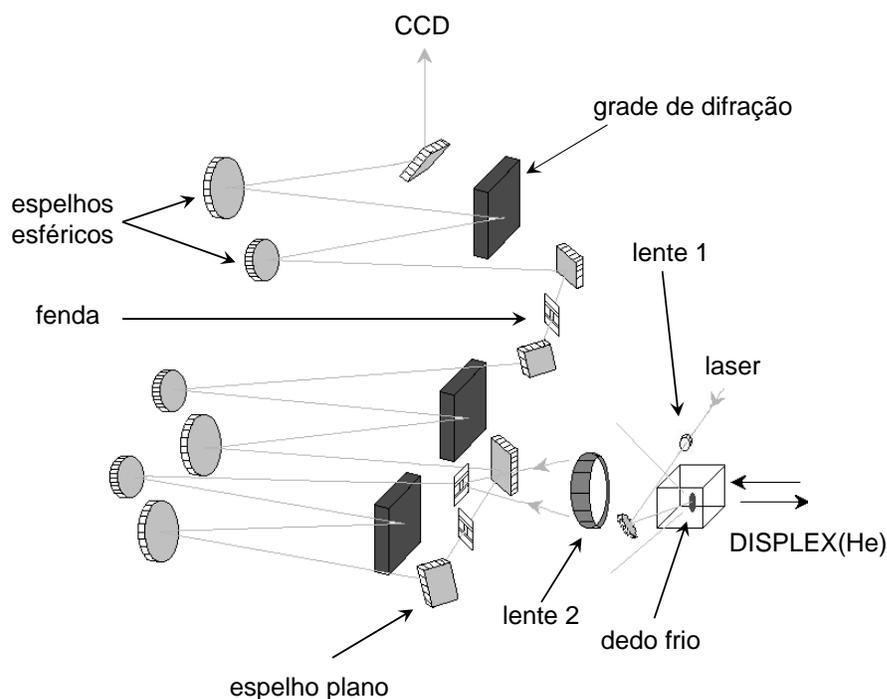


Figura H.1: Aparato experimental utilizado para espectroscopia Raman.

0 e 5 T. O sensor SQUID ("Superconducting Quantum Interferometer Device") permite medições de momento com extrema exatidão e sensibilidade ($> 10^{-6}$ emu). O sensor consta basicamente de uma espira supercondutora fechada que inclui uma ou duas junções Josephson. A amostra é centralizada num conjunto de três espiras supercondutoras, montadas como um gradiômetro de segunda ordem. Um motor realiza então um movimento vertical na amostra que por sua vez causa uma variação de fluxo magnético nas espiras, gerando uma supercorrente, que é proporcional ao momento magnético da amostra. Ela é então conduzida por fios supercondutores ao sensor SQUID. Este age basicamente como um conversor de corrente-tensão extremamente sensível e pela comparação com um sinal de uma amostra com momento conhecido, geralmente Paládio, o equipamento é capaz de fornecer o valor para a magnetização do material. Um esquema do coração do SQUID é mostrado na fig. H.2. O campo magnético é aplicado por um magneto supercondutor constituído por vários fios supercondutores de modo a produzir um campo bastante estável na posição da amostra.

As medidas *ac* foram feitas no equipamento PPMS (Physical Properties Measurement System) também da *Quantum Design*. O magnetômetro do PPMS funciona pelo método de extração, onde a amostra se movimenta verticalmente no centro de um sistema de espiras. A corrente originada pela oscilação do dipolo é convertida em momento magnético por comparação com um padrão, de modo semelhante ao SQUID, porém com menor sensibilidade (10^{-4} emu).

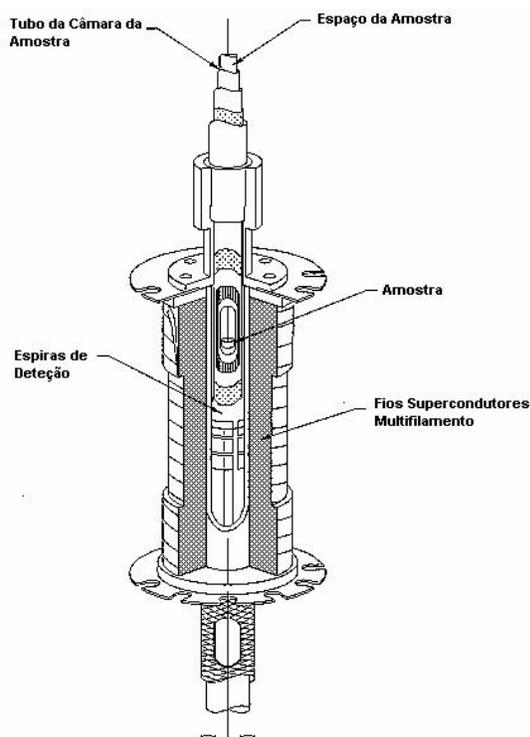


Figura H.2: Esquema interno do MPMS, mostrando a localização dos diversos componentes.

H.1.3 Calor específico

Todas as medidas foram feitas utilizando-se o método de pulsos de calor num calorímetro comercial, disponível como uma opção do sistema PPMS (Physical Properties Measurement System) também da *Quantum Design*. Neste sistema é possível realizar medidas entre 1.8 – 350 K, com aplicação de campos entre 0 e 9T.

O calor específico a pressão constante é definido como sendo $C_p = \partial Q / \partial T$, com Q sendo o calor fornecido ao sistema e T a temperatura. O método de medida utilizado foi o de pulsos. [141, 142] Um esquema da montagem experimental é dado na fig. H.3.

A amostra é montada sob um "PUCK" que consta de uma plataforma e 4 contatos térmicos : dois para o banho térmico, um para o termômetro e outro para o aquecimento. O sistema aplica uma quantidade de calor conhecido a uma taxa constante durante um tempo fixo, seguido por um período de resfriamento de mesma duração. Durante este processo a variação de temperatura é monitorada. A equação que descreve o processo é dada a seguir :

$$C_{total} \frac{dQ}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t)$$

onde K_w é a condutividade térmica do "PUCK", T_b é a temperatura do banho térmico e $P(t)$ a potência aplicada no instante t . A solução desta equação é do tipo exponencial, $e^{t/\tau}$, e da constante de tempo se obtém o calor específico total, $\tau = C_{total}/K_w$. Uma medida prévia é realizada com o "PUCK" sem a amostra e posteriormente subtraída da medida com a amostra para se obter o calor específico do material.

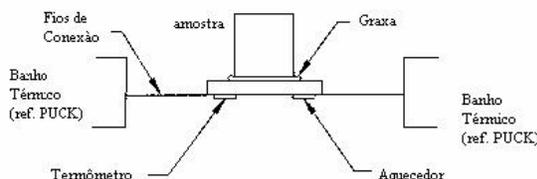


Figura H.3: Montagem da amostra no "puck" de calor específico.

H.2 Amostras

H.2.1 MgB₂

As amostras policristalinas deste material foram crescidas pelo Dr. Pascoal Pagliuso, no Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico, EUA, pelo método de reação em estado sólido, de acordo com procedimento descrito na literatura. [143] Por ele também foi feita caracterização inicial básica, como difratograma de pó e magnetização.

H.2.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com Zn e Ni

As amostras cristalinas foram crescidas pelo Dr. C. T. Lin do Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Alemanha, pelo método de reação em estado sólido em um forno de zona flutuante. [144]

H.2.3 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$

As amostras cristalinas foram crescidas e orientadas pelo Dr. J. F. Mitchell, da Materials Science Division do Argonne National Laboratory, Illinois, EUA, pelo método de reação em estado sólido em um forno de zona flutuante. [85] Por ele também foi feita caracterização inicial básica, como difratograma de pó e magnetização.

H.2.4 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

Todas as amostras foram crescidas pelo Dr. S-W Cheong da Lucent, Murray-hill, New Jersey, EUA. Os monocristais de ZnCr_2O_4 foram obtidos pelo método de reação em estado sólido de acordo com ref. [145]. As amostras policristalinas dopadas com *Cd* e a amostra de ZnGa_2O_4 foram preparadas de forma semelhante.

Apêndice I

Lista de publicações relacionadas à este trabalho

Abaixo está uma lista de todas as publicações que foram diretamente originadas por este trabalho

1. **H. Martinho**, A.A. Martin, C. Rettori, C. Bernhard, e C. T. Lin, "*On the origin of the A_{1g} and B_{1g} electronic Raman scattering peaks in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* " submetido à Phys. Rev. Lett. (cond-mat/0312032)
2. **H. Martinho**, C. Rettori, D. L. Huber, S. B. Oseroff and J. F. Mitchell, "*Low energy spin wave excitations in bilayered magnetic manganite $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ ($0.3 < x < 0.5$)*", Physical Review B 67, 214428 (2003).
3. **H. Martinho**, C. Rettori, P.G. Pagliuso, N.O. Moreno, J.L. Sarrao, "*Role of the E_{2g} phonon in the superconductivity of MgB_2 : a Raman scattering study*", Solid State Communications 125, 499 (2003).
4. **H. Martinho**, N.O. Salazar. J.A. Sanjurjo, C. Rettori, S.B. Oseroff, W. Ratcliff, S-W Cheong, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao, G.B. Martins, "*Magnetic properties of the frustrated antiferromagnetic spinel $ZnCr_2O_4$* ", Physical Review B 64, 024408 (2001).
5. **H. Martinho**, N.O. Moreno, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, A.J. Garcia-Adeva, D.L. Huber, S.B. Oseroff, W. Ratcliff, S-W Cheong, P.G. Pagliuso e J.L. Sarrao, "*Studies of the three-dimensional frustrated antiferromagnetic $ZnCr_2O_4$* ", Journal of Applied Physics 89, 7050 (2001).

Abaixo está uma lista de todas as publicações que foram indiretamente originadas por este trabalho.

1. **H. Martinho**, C. Rettori, J. F. Mitchell, S. B. Oseroff, "*Phonons in the Bilayered Magnetic Manganite $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ ($x = 0.30, 0.50$)*" aceito in Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
2. L. Ghivelder, R. S. Freitas, M. G. das Virgens, **H. Martinho**, L. Granja, G. Leyva, P. Levy and F. Parisi, "*Abrupt field-induced transition triggered by the magnetocaloric effect in phase-separated manganites*" submetido a Phys. Rev. Lett. (cond-mat/0308141))
3. E. Granado, **H. Martinho**, M.S. Sercheli, P.G. Pagliuso, D. Jackson, M. Torelli, J.W. Lynn, C. Rettori, Z. Fisk, S.B. Oseroff, "*Unconventional metallic magnetism in $LaCrSb_3$* ", Physical Review Letters **89**, 107204 (2002).
4. E. Granado, N.O. Moreno, **H. Martinho**, A. Garcia, J.A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J.J. Neumeier, S.B. Oseroff, "*Dramatic changes in the magnetic coupling mechanism for La-doped $CaMnO_3$* ", Physical Review Letters **86**, 5385 (2001).
5. S. N. M. Mestanza, G. O. Dias, J. E. C. Queiroz, I. Dói, J. W. Swart, E. Rodriguez, A. A. R. Neves and **H. Martinho**, "*Structural and Optical Characterization of Silicon Nanocrystals Obtained by Ion Implantation*", aceito Materials Science Bulletin.
6. **H. Martinho**, R. R. Urbano, N.O. Moreno, C. Rettori, A. Garcia-Perez, I. Torriani, S. B. Oseroff, S-W Cheong, T. Y. Koo, "*Growing and characterization of $BiMnO_3$* " em preparação.
7. **H. Martinho**, E. Granado, N.O. Moreno, A. Garcia, J.A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J.J. Neumeier, S.B. Oseroff, "*Strong charge carrier effect on the magnetic coupling of La-doped $CaMnO_3$* ", Physica B **320**, 40 (2002).

Apêndice J

Abreviações utilizadas no texto

SATC : supercondutores de alta temperatura crítica

λ : constante de acoplamento elétron-fônon

ERE : Espalhamento Raman Eletrônico

ODC : ondas de densidade de carga

d-ODC : nome dado ao antiferromagnetismo orbital

Y123 : supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Y123:Zn : supercondutor Y123 com 5% de impurezas não magnéticas Zn^{2+} substituindo os ions de Cu^{2+} , $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{7-\delta}$

Y123:Ni : supercondutor Y123 com 5% de impurezas magnéticas Ni^{2+} substituindo os ions de Cu^{2+} , $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_3\text{O}_{7-\delta}$

bicamadas : manganitas magnéticas em bicamadas $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$

2D : bidimensional(ais)

3D : tridimensional(ais)

MRC : magnetoressistência colossal

FM : ferromagnético ou ferromagnetismo

AFM : antiferromagnético ou antiferromagnetismo

χ : susceptibilidade magnética definida como $\chi = M/nH$, com n sendo o número de moles do íon magnético presente na amostra.

C : calor específico a pressão constante

M : magnetização, usualmente expressa em unidades gaussianas, emu/g

T_c : temperatura de transição supercondutora

T_C : temperatura de Curie

T_N : temperatura de Néel

H : intensidade de campo magnético

RPE : Ressonância Paramagnética Eletrônica

RC : resfriando-se com campo

RCZ : resfriando-se com campo zero

FPAT : fase paramagnética de alta temperatura

FOBT : fase ordenada de baixa temperatura

QTMF : modelo de campo médio quântico para tetraedros (*quantum tetrahedral mean field* em inglês)

SP : spin-Peierls

γ : termo constante presente nas curvas de C_p/T vs T^2 para $T \rightarrow 0$

R : constante dos gases ideais, cujo valor no SI é 8.314 J/mol K²

k_B : constante de Boltzman cujo valor no SI é 1.3807×10^{-23} J/K

Bibliografia

- [1] A.Y. Liu, I.I. Mazin, e J. Kortus. *Phys. Rev. Lett*, **87**:87005, 2001.
- [2] K.-P. Bohnen, R. Heid, e B. Renker. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:5771, 2001.
- [3] Y. Kong *et al.* *Phys. Rev. B*, **64**:20501, 2001.
- [4] J. Kortus *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **86**:4656, 2001.
- [5] L. Boeri *et al.* *Phys. Rev. B*, **65**:214501, 2002.
- [6] T. Yildirim *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **87**:37001, 2001.
- [7] S.L. Bud'ko *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **86**:1877, 2001.
- [8] D. G. Hinks, H. Claus, e J. D. Jorgensen. *Nature*, **411**:457, 2001.
- [9] A. Shukla *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **90**:95506, 2003.
- [10] C. Buzea e T. Yamashita. *Supercond. Sci. Tech*, **14**:R115, 2001.
- [11] D. L. Rousseau, R. P. bauman, e S. P. S. Porto. *J. of Raman Spect.*, **10**:253, 1981.
- [12] W. N. Kang, H. J. Kim, E. M. Choi, K. H. P. Kim, H. S. Lee, e S. I. Lee. *Phys. Rev. B*, **65**:134508, 2002.
- [13] J. M. An e W. E. Pickett. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:4366, 2001.
- [14] I. I. Mazin e V. P. Antropov. *Physica C*, **385**:49, 2003.
- [15] T. Tokoya *et al.* *Science*, **294**:2518, 2001.
- [16] E. Boaknin *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **90**:117003, 2003.
- [17] S. Tsuda *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **91**:127001, 2003.
- [18] R. A. Fisher *et al.* *Int. J. of Mod. Phys. B*, **16**:3180, 2002.
- [19] P. Szabó *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **87**:137005, 2001.

-
- [20] X. K. Chen *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **87**:157002, 2001.
- [21] H. J. Choi *et al.* *Nature*, **418**:758, 2002.
- [22] Goncharov *et al.* *Phys. Rev. B*, **64**:100509, 2001.
- [23] K. Kunc *et al.* *J. of Phys.: Cond. Matter*, **13**:9945, 2001.
- [24] K. P. Meletov *et al.* *JETP Lett.*, **75**:406, 2002.
- [25] A. Pinczuk e E. Burnstein. *Topics in Applied Physics*, volume 8, cap. 2, pgs. 51. Springer-Verlag, 1983.
- [26] O. V. Misochko *et al.* *Phys. Rev. B*, **59**:11495, 1999.
- [27] X. Zhou *et al.* *Phys. Rev. B*, **55**:12770, 1997.
- [28] B. Friedl, C. Thomsen, e H-U. Habermeier. *Solid State Commun.*, **78**:291, 1991.
- [29] N. W. Aschcroft e N. D. Mermin. *Solid State Physics*, cap. 25, pgs. 490–493. Saunders College, 1976.
- [30] J. Menéndez e M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **29**:2051, 1984.
- [31] J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, e S. Short. *Phys. Rev. B*, **63**:224522, 2001.
- [32] T. R. Ravindran, Akhilesh K. Arora, e T. A. Mary. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:3879, 2000.
- [33] G. K. White. *Comtemp. Phys.*, **34**:193, 1993.
- [34] I. M. Lifshitz. *JETP*, **11**:1130, 1960.
- [35] T. P. Devereaux. *Phys. Rev. B*, **50**:10287, 1994.
- [36] T. P. Devereaux e D. Einzel. *Phys. Rev. B*, **51**:16336, 1995.
- [37] T. P. Devereaux *et al.* *Phys. Rev. B*, **54**:12523, 1996.
- [38] R. Zeyher e A. Greco. *Phys. Rev. Lett.*, **89**:177004, 2002.
- [39] E. Cappelluti e R. Zeyher. *Phys. Rev. B*, **59**:6475, 1999.
- [40] T. Moriya e K. Ueda. *Adv. Phys.*, **49**:555, 2000.
- [41] N. D. Mathur *et al.* *Nature*, **394**:39, 1998.
- [42] P. G. Pagliuso *et al.* *Phys. Rev. B*, **64**:100503, 2001.
- [43] C. Petrovic, P. G. Pagliuso, e M. F. Hundley. *Physica B*, **312-313**:129, 2002.

-
- [44] A. Chubukov, D. Pinnes, e J. Schmalian. *The Physics of Superconductors*. Springer-Verlag, 2003.
- [45] R. W. Hill. *Nature*, **414**:711, 2001.
- [46] V. Barzykin e D. Pinnes. *Phys. Rev B*, **52**:13585, 1995.
- [47] W. Anderson. *Science*, **235**:1196, 1987.
- [48] M. U. Ubbens e P. A. Lee. *Phys. Rev. B*, **46**:8434, 1992.
- [49] P. A. Lee e X. G. Wen. *Phys. Rev. Lett.*, **78**:4111, 1997.
- [50] J. M. Tranquada *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **78**:338, 1997.
- [51] S. B. Dieker *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **50**:853, 1983.
- [52] Manuel Cardona. *Physica C*, **317**:30, 1999.
- [53] I. S. Yang *et al.* *Phys. Rev. B*, **62**:1291, 2000.
- [54] J. W. Quilty *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **88**:87001, 2002.
- [55] B. Friedl, C. Thomsen, e M. Cardona. *Phys. Rev. Lett.*, **65**:915, 1990.
- [56] C. Kendziora, R. J. Kelley, e M. Onellion. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:727, 1996.
- [57] T. Strohm e M. Cardona. *Solid State Commun.*, **9**:233, 1997.
- [58] A. A. Martin *et al.* *Phys. Stat. Sol. (b)*, **214**:21, 1999.
- [59] T. Masui *et al.* *Phys. Rev. B*, **68**:60506, 2003.
- [60] Y. Sidis *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **84**:5900, 2000.
- [61] H. F. Fong *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **82**:1939, 1999.
- [62] A. Boch. *Phys. Rev. B*, **60**:3532, 1999.
- [63] A. Boch. *Ann. der Phys.*, **8**:441, 1999.
- [64] Y. Gallais *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **88**:177401, 2002.
- [65] J. Geerk, X. X. Xi, e G. Linker. *Z. Phys. B*, **73**:329, 1988.
- [66] M. Gurvitch *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **63**:1009, 1989.
- [67] A. Fournel, I. Oujia, e I. Sorbier. *Europhys. Lett.*, **6**:653, 1988.

- [68] F. Venturini *et al.* *Phys. Rev. B*, **62**:15204, 2000.
- [69] H. J. Schulz. *Phys. Rev. B*, **39**:2940, 1989.
- [70] B. I. Halperin e T. M. Rice. *Solid State Phys.*, **21**:116, 1968.
- [71] S. Chakravarty *et al.* *Phys. Rev. B*, **63**:94503, 2001.
- [72] E. Cappelluti e R. Zeyher. *Europhys. Lett.*, **49**:487, 2000.
- [73] Raju P. Gupta e Michèle Gupta. *Phys. Rev. B*, **59**:3381, 1999.
- [74] T. F. W. Barth e E. Posnjak. *S. Krist.*, **82**:325, 1932.
- [75] G. G. P. Gorkom, J.C.M. Henning, e R.P. van Staple. *Phys. Rev. B*, **8**:955, 1973.
- [76] R. Plumier, M. Lecomte, e M. Sougi. *J. de Physique*, **38**:L149, 1977.
- [77] F. Hartmann-Boutron *et al.* *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences Paris, Serie II Fascicule B*, **268**:906, 1969.
- [78] S.-H. Lee *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **84**:3718, 2000.
- [79] S.-H. Lee *et al.* *Nature*, **418**:856, 2002.
- [80] D. Fiorani *et al.* *Solid State Phys.*, **16**:3175, 1983.
- [81] D. Fiorani. *J. Phys. C*, **17**:4837, 1984.
- [82] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa, e A.S. Cooper. *Phys. Rev. B*, **45**:2505, 1992.
- [83] A. Pajczkowska M. Baran, S. Piechota. *Acta Phys. Polon. Part A*, **59**:47, 1981.
- [84] L. Forni e C. Oliva. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**:2477, 1988.
- [85] H. Martinho *et al.* *Phys. Rev. B*, **64**:24408, 2001.
- [86] J. C. M. Henning, J.H. den Boef, e G.G.P. van Gorkom. *Phys. Rev. B*, **7**:1825, 1973.
- [87] W. Brenig. *Phys. Rev B*, **56**:2551, 1997.
- [88] A. J. García-Adeva e D. L. Huber. *Phys. Rev. Lett.*, **85**:4598, 2000.
- [89] P. H. M. van Loosdrecht *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **78**:487, 1997.
- [90] Y. Tanokura *et al.* *Phys. Rev B*, **68**:54412, 2003.
- [91] P. H. M. van Loosdrecht *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **76**:311, 1996.

-
- [92] H. Kuroe *et al.* *J. of the Phys. Soc. of Japan*, **67**:2881, 1998.
- [93] H. Kuroe *et al.* *Phys. Rev. B*, **50**:16468, 1994.
- [94] J. Himmrich e H. D. Lutz. *Solid State Comm.*, **79**:447, 1991.
- [95] A. Zawadowski e M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **42**:10732, 1990.
- [96] D. Khomskii. Spin electronics. In *Lecture Notes in Physics*, volume **569**, cap. 4, pgs. 89. Springer-Verlag, 2001.
- [97] M. F. Hundley *et al.* *App. Phys. Lett.*, **67**:860, 1995.
- [98] R. Ram, P. Ganguly, e C. N. R. Rao. *J. Solid State Chem.*, **70**:82, 1987.
- [99] Y. Moritomo *et al.* *Nature*, **380**:141, 1996.
- [100] T. Kimura e Y. Tokura. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**:451, 2000.
- [101] A. Koizumi *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **86**:5589, 2001.
- [102] T. Ishikawa *et al.* *Phys. Rev. B*, **62**:12354, 2000.
- [103] M. Kubota *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn*, **69**:1606, 2000.
- [104] M. Kubota, H. Yoshizawa, e Y. Moritomo. *J. Phys. Soc. Jpn*, **68**:2202, 1999.
- [105] K. Hirota *et al.* *Phys. Rev. B*, **65**:64414, 2002.
- [106] Tapan Chatterji *et al.* *Phys. Rev. B*, **60**:6965, 1999.
- [107] Tapan Chatterji *et al.* *Europhys. Lett.*, **46**:801, 1999.
- [108] T. G. Perring *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **87**:217201, 2001.
- [109] O. Madelung. *Introduction to Solid-State Theory*. Springer, 1996.
- [110] N. D. Mermin e H. Wagner. *Phys. Rev. Lett.*, **17**:1133, 1966.
- [111] P. Bruno. *Phys. Rev. Lett.*, **87**:137203, 2001.
- [112] J. H. P. Colpa. *Physica*, **57**:347, 1972.
- [113] T. Okuda, T. Kimura, e Y. Tokura. *Phys. Rev. B*, **60**:3370, 1999.
- [114] H. Meskine, Z. S. Popovic, e S. Satpathy. *Phys. Rev. B*, **65**:94402, 2000.
- [115] J. Bardeen, L. N. Cooper, e J. R. Schrieffer. *Phys. Rev.*, **108**:1175, 1957.

-
- [116] G. M. Eliashberg. *Sov. Phys.-JETP*, **11**:696, 1960.
- [117] G. M. Eliashberg. *Sov. Phys.-JETP*, **12**:1000, 1961.
- [118] E. Maxwell. *Phys. Rev.*, **86**:235, 1952.
- [119] B. Serin, C. A. Reynolds, e C. Iohman. *Phys. Rev.*, **86**:162, 1952.
- [120] J. M. Loch, A. B. Pippard, e D. Schoenberg. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **47**:811, 1951.
- [121] H. Ibach e H. Lüth. *Solid-State Physics, An Introduction to Theory and Experiment*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1993.
- [122] A. B. Midgal. *Sov. Phys. JETP*, **7**:996, 1958.
- [123] R. Zeyher e G. Zwicknagl. *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **78**:175, 1990.
- [124] E. J. Nicol, C. Jiang, e J. P. Carbotte. *Phys. Rev. B*, **47**:8131, 1993.
- [125] H. Wipf *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **41**:1752, 1978.
- [126] V. G. Hadjiev, A. A. Martin, T. Ruf, e Cardona M. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **215**:483, 1999.
- [127] R. Kacki. *The Gap Symmetry and Fluctuations in High- T_c Superconductors*, volume 371 of *NATO ASI Series B: Physics*, cap. Light Scattering from Charge and Spin Excitations in Cuprate Systems, pgs. 249. Plenum, 1998.
- [128] M. V. Klein e S. B. Dierker. *Phys. Rev. B*, **29**:4976, 1984.
- [129] S. B. Dierker, M. V. Klein, G. W. Webb, e Z. Fisk. *Phys. Rev. Lett.*, **50**:853, 1983.
- [130] E. Dagotto. *Rev. Mod. Phys.*, **66**:763, 1994.
- [131] J. Jaklic e P. Prelovšek. *Adv. Phys.*, **49**:1, 2000.
- [132] P. W. Anderson. *Science*, **235**:1196, 1987.
- [133] F. C. Zhang e T. M. Rice. *Phys. Rev. B*, **37**:3759, 1988.
- [134] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1995.
- [135] A. P. Ramirez. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24**:453, 1994.
- [136] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, **79**:350, 1950.
- [137] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, **79**:705, 1950.

- [138] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, **102**:1008, 1956.
- [139] L. De Seze. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **10**:L353, 1977.
- [140] J. H. Van Vleck. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford, 1959. pg. 323-324.
- [141] J. S. Hwang, K. J. Lin, e C. Tien. *Rev. of Sci. Instr.*, **68**:74, 1997.
- [142] G. R. Stewart. *Rev. of Sci. Instr.*, **54**:1, 1983.
- [143] S.L. Bud'ko *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **86**:1877, 2001.
- [144] C. T. Lin *et al.* *Physica C*, **193**:129, 1992.
- [145] H. A. Dabkowska. *J. of Crystal Growth*, **54**:607, 1981.