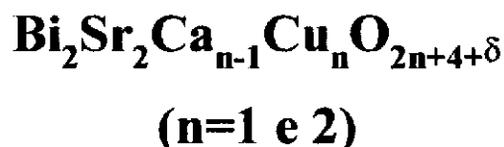
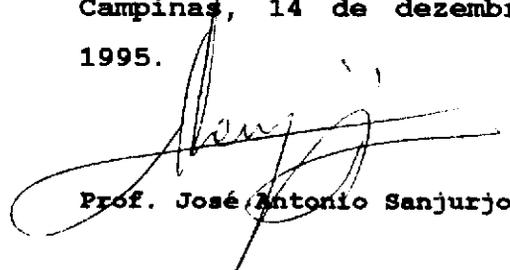


ESPECTROSCOPIA RAMAN EM
SUPERCONDUTORES ÓXIDOS



AIRTON ABRAHÃO MARTIN

Este exemplar corresponde à
versão final da tese de
doutoramento do Sr. Airton A.
Martin defendida e aprovada
pela comissão examinadora.
Campinas, 14 de dezembro de
1995.



Prof. José Antonio Sanjurjo

Orientador: Prof.Dr. José Antonio Sanjurjo

Co-orientador: Prof. Dr. M.J.G. Lee

Campinas, SP - 1995

UNIDADE IF
 N.º CHAMADA:
T/unicamp
M363E
 V. Ex.
 P. M. 80/26755m
 P. 667/96
 P. 11,00
 DATA 7/2/96
 N.º CPD

IF
 TD-1006 n.d

cm00083015-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M363e

Martin, Airton Abrahão
 Espectroscopia Raman em supercondutores
 óxidos $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$ (n=1 e 2) /
 Airton Abrahão Martin. -- Campinas, SP :
 [s.n.], 1995.

Orientador: José Antonio Sanjurjo.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual
 de Campinas, Instituto de Física "Gleb
 Wataghin".

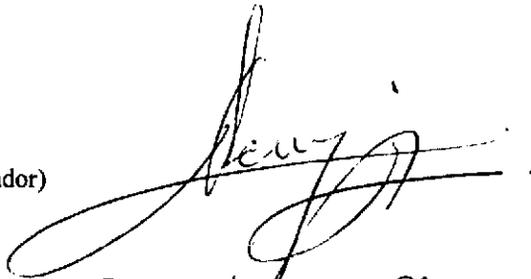
1. Raman, Espectroscopia de. 2. Supercon-
 dutores. 3.*Efeito isotópico. I.Sanjurjo,
 José Antonio. II. Universidade Estadual de
 Campinas. Instituto de Física "Gleb
 Wataghin". III. Título.

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO
AÍRTON ABRAHÃO MARTIN

DATA: 14.12.95

BANCA EXAMINADORA:

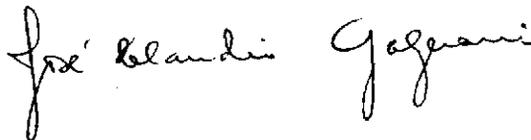
- Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO SANJURJO (Orientador)



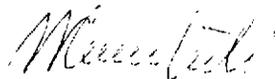
- Prof. Dr. LUIZ ANTONIO DE OLIVEIRA NUNES



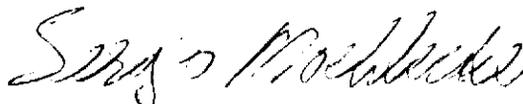
- Prof. Dr. JOSÉ CLÁUDIO GALZERANI



- Profª. Dra. VÓLIA LEMOS CRIVELENTI



- Prof. Dr. SÉRGIO MOEHLECKE



RESUMO

Espalhamento Raman foi utilizado no estudo do efeito da substituição parcial de oxigênio isotópico nos modos vibracionais em supercondutores à alta temperatura crítica, mais especificamente do sistema de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ com $n=1$ e 2.

Os modos vibracionais Raman foram classificados em três diferentes grupos, dependendo do grau de deslocamento isotópico. A ausência de um deslocamento isotópico significativo para certos picos indicam que eles correspondem a modos normais de vibração que envolvem somente o movimento de cátions (picos abaixo de 181 cm^{-1}), ou que eles envolvem vibração de oxigênios em sítios onde a substituição isotópica ocorre extremamente lenta (picos à 310 e 661 cm^{-1}). Os resultados de deslocamento isotópico fornece forte evidência de que, contrario as prévias identificações, o pico A_{1g} à 287 cm^{-1} e 350 cm^{-1} correspondem a modos vibracionais do oxigênio na camada de cobre. O deslocamento isotópico maior dos picos à 386 e 458 cm^{-1} confirma a identificação destes modos como sendo a vibração dos átomos de oxigênio no plano **ab** e ao longo do eixo-c na camada de estrôncio, respectivamente. Este resultado é inconsistente com uma prévia sugestão de que o modo a 458 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional do oxigênio na camada de cobre.

A dependência com a temperatura da frequência e largura de linha dos fônons à 287 e 458 cm^{-1} foram investigadas em um intervalo de temperatura de 10 à 300 K . Os resultados

mostraram nestes dois fônons uma anomalia na frequência, aparentemente induzida pela supercondutividade.

A influência da estrutura modulada nos modos vibracionais foi estudada em amostras policristalinas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ dopadas com Pb. Foi encontrado que o Pb elimina por completo a estrutura modulada. Os dados fornecem evidência experimental na identificação de vários modos vibracionais. A dopagem com Pb induz um modo vibracional à 520 cm^{-1} , o qual é identificado como sendo a vibração do oxigênio no sítio O(2) ligada ao Pb. Na fase modulada um dobramento dos picos da estrutura não modulada é observado.

ABSTRACT

Raman scattering was used to study the partial oxygen isotope effect in the vibrational modes of single crystals of the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ with $n=1$ and 2.

It is found that the oxygen isotope shifts of all the vibrational peaks fall into one of three narrow ranges. The absence of a significant isotope shift for certain peaks indicates either that they correspond to normal modes that involve only the motion of cations (peaks at and below 181 cm^{-1}), or that they involve the vibration of oxygen on sites where isotope exchange proceeds extremely slowly (peaks at 310 and 661 cm^{-1}). The isotope shift data provide strong evidence that, contrary to previous assignments, the A_{1g} peaks at 287 and 350 cm^{-1} correspond to vibrational modes of oxygen atoms in the copper layer. Large oxygen isotope shifts support the assignment of the 386 cm^{-1} peak to in-plane vibrations of oxygen atoms in the strontium layer, and to the 458 cm^{-1} peak to c-axis vibrations of these same atoms. They are inconsistent with an earlier suggestion that the 458 cm^{-1} correspond to a vibrational mode of oxygen atoms in the copper layer.

The temperature dependence in the frequency and linewidth of the 287 and 458 cm^{-1} phonons are investigated with a range of temperature from 10 to 300 K . The results indicated a frequency anomaly in these two phonons, induced apparently by the superconductivity.

The influence of the structural modulation in the vibrational modes have been studied in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ polycrystals samples doped with Pb. It was found the lead doping suppress completely the structural modulation. The data yield evidence in support of the assignment of the various vibrational modes. A lead-induced vibrational peak at 520 cm^{-1} , which emerges in the more heavily doped samples, is attributed to the vibration of oxygen in O(2) sites bonded to lead. In the modulated phase, doubling of the peaks of the unmodulated structure is observed.

Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. José Antonio Sanjurjo, por sua assistência e pelas longas horas de pacientes ensinamentos e esclarecedoras discussões em todo meu período de doutoramento no IFGW - UNICAMP.

Ao Dr. Martin J.G. Lee, pela sua co-orientação nos trabalhos experimentais realizados no *Department of Physics, University of Toronto - Canada*, e por sua assistência e apoio durante minha estadia em Toronto.

Parte do trabalho experimental desta Tese, foi realizado no *Ontario Laser and Lightwave Research Centre, Department of Physics, University of Toronto*, onde agradeço em especial ao Dr. Xijia Gu pela sua valiosa ajuda.

Minha estada na Universidade de Toronto, foi sem duvida um momento de intenso aprendizado, na interação com pesquisadores, colegas e pessoas que tornaram os trabalhos possíveis. Agradeço ao Dr. Ammar Derrar, Dr. Glen Gaudin, Dr. Brian Statt, Dr. Eric Fawcett and Dr. John Perz por terem sempre me dado apoio e pelas esclarecedoras discussões.

Agradeço de coração a Dra. Ana Alvarenga pela constante ajuda e valiosas discussões.

Agradeço ao nosso técnico Zairo Mendes pela sua constante dedicação ao laboratório e sempre presente nos momentos necessários.

Agradeço a todos que de maneira direta ou indireta ajudaram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao CNPq a bolsa de Doutorado concedida quando em minha estadia no Canada.

Agradeço à FAPESP pela bolsa de Doutorado concedida para a finalização dos meus trabalhos experimentais no Instituto de Física da UNICAMP.

Agradeço em todos os momentos pela paciência e compreensão

aos meus pais

a Mara

aos meus filhos Andrew e Alyssa

aos quais me desculpo pela constante ausência.

SUMÁRIO

Aprovação.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iv
Agradecimentos.....	vi
Dedicação.....	viii
Sumário.....	I
Lista de Figuras.....	V
Lista de Tabelas.....	X

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 Histórico.....	01
1.2 Objetivos e Métodos.....	04
1.3 Revisão dos Supercondutores à Alta T_c	
1.3.1 Histórico.....	07
1.3.2 Propriedades Supercondutoras.....	11
1.4 Espalhamento Raman e Supercondutores à alta T_c	12

CAPÍTULO II

TEORIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

2.1 O Efeito Raman.....	14
2.2 Secção de Choque do Espalhamento Raman.....	18
2.3 Simetria Cristalina e Regras de Seleção.....	25
2.4 Estrutura das Linhas Raman Vibracionais..	28
2.5 Efeito da Supercondutividade nos Fônos Ópticos.....	29
2.6 Efeito Fano.....	35

2.7 Substituição Isotópica.....	39
2.8 Efeito Anarmônico.....	40

CAPÍTULO III

PROPRIEDADES RAMAN DOS COMPOSTOS $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$

3.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	
3.1.1 Estrutura Cristalina.....	44
3.1.2 Simetria dos Fônons.....	49
3.2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$	
3.2.1 Estrutura Cristalina.....	58
3.2.2 Simetria dos Fônons.....	59

CAPÍTULO IV

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Introdução.....	66
4.2 Preparação das Amostras	
4.2.1 Método I: Síntese de Policristais	
4.2.1.1 $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$	67
4.2.2 Método II: Crescimento de Monocristais	
4.2.2.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	68
4.2.3 Método III: Substituição Isotópica	
4.2.3.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	70
4.3 Caracterização das Amostras	
4.3.1 Resistividade Vs Temperatura.....	72
4.3.2 Difração de Raios-X.....	72

4.3.3 Espectroscopia de Dispersão de Comprimento de Onda (WDS).....	72
4.3.4 Microscopia Eletrônica (EDX).....	73
4.3.5 Espectroscopia Raman.....	74
4.3.6 Medidas de Magnetização D.C.	76

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

5.1 Introdução.....	77
5.2 $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$.	
5.2.1 Difração de Raios-X.....	77
5.2.2 Resistividade Vs Temperatura.....	80
5.2.3 Espectroscopia Raman.....	80
5.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	
5.3.1 Difração de Raios-X.....	87
5.3.2 Resistividade Vs Temperatura.....	87
5.3.3 Dispersão de Comprimento de Onda (WDS).....	87
5.3.4 Medidas de Magnetização D.C	
5.4.4.1 Efeito Isotopico.....	88
5.3.5 Espectroscopia Raman	
5.3.5.1 Dependência com a Temperatura.....	90
5.3.5.1 Efeito Isotópico.....	97

CAPÍTULO VI

6.1 CONCLUSÕES

6.1.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	115
--	-----

6.1.2 $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$	118
6.2 Perspectivas para Trabalhos Futuro.....	118

APÉNDICE I

Publicações relacionadas com este trabalho.....	121
---	-----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
---------------------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Estrutura cristalina do composto
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ com (a) $n=1$ e (b) $n=2$06
- Figura 2: a) Espalhamento Rayleigh e espalhamento Raman:
 (b) Stokes e (c) Anti-Stokes.....16
- Figura 3 : Espectro Raman esquemático mostrando os
 processos *Rayleigh*, *Anti-Stokes* e *Stokes*.....17
- Figura 4: Parte real (linhas sólidas) e imaginária
 (linhas pontilhadas) da função universal
 $f(\omega)$ correspondente à correção da
 frequência e largura da linha do fônon
 de frequência ω34
- Figura 5 - Níveis de energia e transições Raman
 envolvidas no efeito Fano. T_p e T_e são
 a amplitude Raman para espalhamento
 do fônon e estado contínuo, respectivamente.
 V é o elemento de matriz da interação
 do fônon com o contínuo de estados eletrônicos...36
- Figura 6: Formas de linha do fônon calculadas
 usando a equação 2.28 com $\omega_0 = 340 \text{ cm}^{-1}$,

$\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ e (a) $q=-3,0$, (b) $q=-5,0$,
(c) $q=-10,0$, (d) $q=-100,0$38

Figura 7: Modelo simples para descrever o
deslocamento na frequência dos modos
vibracionais após substituição de O^{16} por O^{18}40

Figura 8 : Estrutura cristalina não modulada do
composto Bi2212.....45

Figura 9: Esquema da relaxação do desemparelhamento
entre o bloco de BiO e a camada de CuO_248

Figura 10: Espectro Raman característico dos
monocristais de Bi2212 (O^{16}) obtidos com
polarização $z(y,y)\bar{z}$ 53

Figura 11: Modos vibracionais Raman
preditos por cálculo de dinâmica de rede
para o composto de Bi2212, baseado em uma célula
unitária com simetria tetragonal (D_{4h}).....57

Figura 12: Célula unitária tetragonal não modulada
do composto Bi2201.....62

Figura 13: Espectro Raman característico do
composto de Bi2201 policristal mostrando

os modos A_{1g} à: 20, 41, 67, 106, 120, 153,
200, 290, 325, 386, 459, 629 e 660 cm^{-1}63

Figura 14: (a) Programa de temperatura e (b) esquema
utilizado para o crescimento de cristais de
Bi2212 onde (a) tampa do cadinho, (b) cadinho
superior, (c) amostra de 2212, (d) cadinho
inferior e (e) pedaços de alumina.....69

Figura 15: Esquema do sistema para substituição
isotópica de oxigênio.....71

Figura 16 : Superfície característica de uma das
amostras monocristalinas de Bi2212.....73

Figura 17 : Desenho esquemático do espectrômetro Spex
mostrando a posição do SNHF.....75

Figura 18 : Difração de Raio-X próxima do pico (200)
e (020) no composto Bi2201 + Pb.....79

Figura 19: Resistividade vs Temperatura em policristais
de Bi2201 dopados com Pb.....82

Figura 20 : Transição supercondutora (T_C vs X
(fração nominal de Pb)) em amostras
de Bi2201.....83

- Figura 21 : Espectroscopia Raman do composto 2201+Pb
com Pb=0. 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5.....86
- Figura 22: Resistividade Vs Temperatura nas
amostras monocristalina de Bi2212 (Oⁱ⁶).....88
- Figura 23: Magnetização Vs Temperatura das amostras
de Bi2212 tratadas com O¹⁶ e Oⁱ⁶.....89
- Figura 24: (a) Dependência com a temperatura da
posição do modo A_{1g} a 465 cm⁻¹. O "softening"
na frequência é de aproximadamente 1 cm⁻¹.
A T_c é de aproximadamente 92 K.....91
- Figura 25: Dependência da largura de linha com a
temperatura do modo A_{1g} à 470 cm⁻¹.
As cores (e formas) diferentes dos pontons
significam diferentes séries de medidas.....92
- Figura 26: (a) Dependência da frequência com a
temperatura no modo A_{1g} a 295 cm⁻¹. O
"softening" é de aproximadamente 2 cm⁻¹. A
temperatura crítica é de aproximadamente 92 K....94
- Figura 27: Dependência da temperatura com a largura
de linha do fônon à 295 cm⁻¹.....96

- Figura 28: Espectro Raman vibracional das amostras monocristalinas Bi2212 (a) com O^{16} e (b) com substituição parcial de O^{16} por O^{18} com simetria A_{1g} e polarização $z(y,y)\bar{z}$98
- Figura 29: Espectro Raman vibracional das amostras de Bi2212: (a) como crescidas e (b) após substituição parcial de O^{16} por O^{18} , com geometria de espalhamento $z(x,y)\bar{z}$99
- Figura 30: Deslocamento isotópico e largura dos picos de Raman em função do grau de substituição isotópica, deduzida a partir de nosso modelo....103
- Figura 31: Ilustração da estrutura de oxigênio na camada de bismuto como proposto por Border et al.^[70]. Na configuração O_8 somente os sólidos círculos estão ocupados- $O(4)$. Na configuração O_{10} , ambos os círculos estão ocupados- $O(5)$105
- Figura 32: Espectro vibracional Raman na configuração de espalhamento $z(y,y)-z$ mostrando em detalhes os picos a 287 e 310 cm^{-1} , (a) com O^{16} e (b) após substituição isotópica.....111

Figura 33: Espectro vibracional Raman na configuração $z(y,y)-z$ mostrando em detalhes os picos a 627 e 661 cm^{-1} , (a) para as amostras com O^{16} e (b) após substituição isotópica.....	114
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Modos vibracionais do composto de $Bi2212$ assumindo um grupo espacial $I4/mmm$	53
Tabela II: Modos vibracionais do composto de $Bi2201$ assumindo um grupo espacial $I4/mmm$	60
Tabela III: Simetrias, frequências Raman, deslocamento isotópico e identificações dos modos Raman observados em $Bi2212$	115

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - Histórico

As propriedades supercondutoras dos compostos da família do $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-n}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ são fortemente influenciadas pela concentração e distribuição de oxigênio na rede cristalina. O tratamento térmico destes compostos em diferentes pressões parciais de oxigênio e em várias temperaturas, produz uma mudança na concentração de oxigênio, a qual resulta em uma variação na temperatura crítica de aproximadamente 40 K.^[1]

Tendo em vista que a concentração de oxigênio está diretamente relacionada às propriedades supercondutoras destes compostos, o entendimento de sua distribuição e cinética na rede cristalina é de extrema importância. Existem atualmente algumas técnicas que podem ser empregadas para o estudo do oxigênio, como por exemplo, espalhamento de neutrons. Entretanto, em contraste a esta técnica, espectroscopia Raman tem se revelado uma técnica importante em ambos os aspectos: no estudo da mobilidade dos átomos de oxigênio e no estudo dos

modos vibracionais dos compostos supercondutores de alta temperatura crítica.

Algumas vantagens da técnica de espectroscopia Raman sobre a técnica de espalhamento de neutrons são descritas a seguir: a) a precisão e resolução em espectroscopia Raman é de aproximadamente uma ou duas ordens de magnitude maior, b) informações sobre frequências e dependência pela temperatura dos modos vibracionais são mais facilmente obtidas por espalhamento Raman, do que por espalhamento de neutrons, onde dependem da resolução do equipamento, c) em espalhamento Raman o volume das amostras pode ser da ordem de microns ($10 \mu\text{m}^3$), ao contrário do espalhamento de neutrons onde o volume da amostra é de aproximadamente 1 cm^3 , d) espectroscopia Raman pode ser acoplada ao microscópio para examinar a homogeneidade das amostras, e) em espalhamento Raman a frequência do laser pode ser variada do infravermelho ao ultravioleta, mudando assim o coeficiente de penetração e também sendo possível estudar efeitos de ressonância, f) os átomos de oxigênio possuem altas frequências de vibrações sendo detectados facilmente por espectroscopia Raman.

Sendo claras as inúmeras vantagens do uso de espectroscopia Raman no estudo dos modos vibracionais, existem atualmente uma grande quantidade de trabalhos publicados na tentativa de identificar os modos vibracionais dos supercondutores de altas temperaturas, mais especificamente os

das famílias do Bi ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$). Embora existam várias medidas de espalhamento Raman nestes compostos, a identificação dos modos vibracionais continuam em controvérsia. A única exceção é o modo vibracional à 269 cm^{-1} , o qual foi identificado por estudos de polarização cruzada e identificado como sendo a vibração dos átomos de oxigênio fora-de-fase na camada de CuO_2 [2].

1.2 - Objetivos e Métodos

Tendo em vista as atuais controvérsias na identificação dos modos vibracionais, o objetivo deste projeto é fornecer através do uso de espectroscopia Raman uma base experimental e teórica para identificar os modos vibracionais nos compostos supercondutores da família do $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ com $n=1$ e $n=2$.

Neste projeto utilizaremos as técnicas de estudo descritas abaixo:

1) **Técnica de dopagem:** Através da escolha de compostos químicos apropriados, podemos substituir parcialmente átomos em sítios específicos na célula unitária dos compostos supercondutores. Com a introdução destes átomos na rede cristalina, as forças de ligação naquele sítio serão alteradas

e conseqüentemente seu modo de vibração. Se a localização do dopante for conhecida, será possível identificar o correspondente modo vibracional.

2) **Polarização:** Através de medidas de Raman polarizadas, podemos determinar a simetria do tensor Raman e conseqüentemente a representação irredutível do modo vibracional.

3) **Substituição isotópica:** Uma substituição parcial de O^{16} por O^{18} na rede cristalina produzirá uma diminuição na frequência dos modos que envolvem vibrações de oxigênio. Esta diminuição de frequência está diretamente relacionada à quantidade de substituição isotópica ocorrida num dado sítio.

4) **Estudo comparativo dos modos vibracionais em compostos de Bi:** Estudando primeiramente os modos vibracionais no composto mais simples ($n=1$) poderemos extrapolar resultados para identificar os modos vibracionais nos outros compostos da mesma família ($n=2$ e 3). A figura 1 mostra duas estruturas cristalinas da família do Bi, as quais pretendemos estudar ($n=1$ e 2). Pode ser notado que a única diferença entre estas estruturas é o número de camadas de CuO_2 .

Neste trabalho serão estudadas amostras policristalinas e monocristalinas utilizando espectroscopia Raman. Em particular, a substituição isotópica parcial de oxigênio será

utilizada para identificar os modos vibracionais nos quais participam predominantemente o movimento dos átomos de oxigênio. O efeito da substituição isotópica de oxigênio na T_c também será objeto de estudo deste trabalho.

Este trabalho está organizado na seguinte sequência: O capítulo II, seguindo a esta introdução, trata dos aspectos teóricos da técnica de espalhamento Raman os quais serão utilizados para interpretar os resultados apresentados no capítulo V. O capítulo III, discute a simetria e propriedades do espalhamento Raman dos supercondutores de Bi2201 e Bi2212, considerando dois tipos de grupo espacial, D_{2h} e D_{4h} . O capítulo IV, fornece os detalhes sobre os métodos de preparação e caracterização das amostras investigadas neste trabalho. No capítulo V os resultados experimentais são apresentados com as respectivas discussões. No capítulo V apresentamos as mudanças induzidas pela supercondutividade nos fônons de frequência à 2287 e 458 cm^{-1} . O capítulo VI apresentamos as conclusões dos resultados descritos no capítulo V.

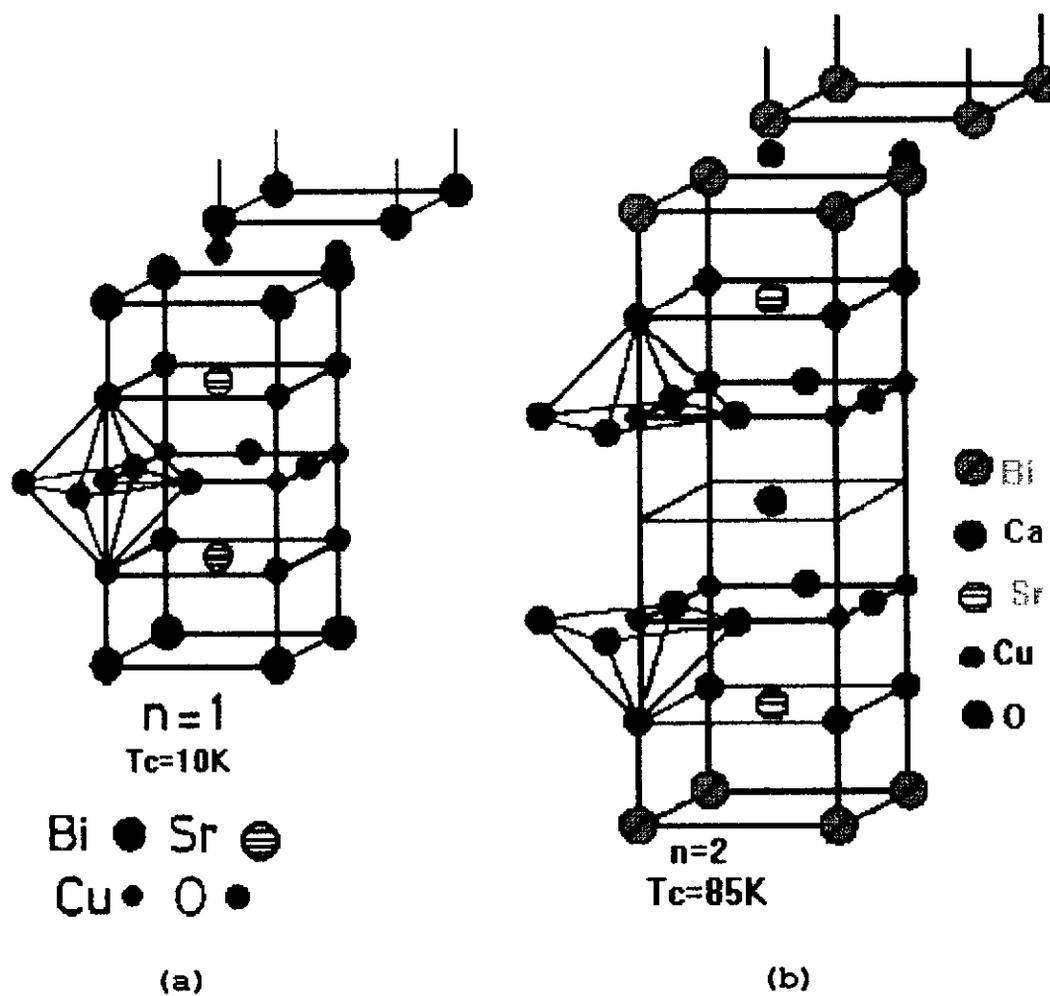


Figura 1: Estrutura cristalina do composto supercondutor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ com (a) $n = 1$ e (b) $n = 2$.

1.3 - Revisão dos Supercondutores à Alta Temperatura

1.3.1 - Histórico

A supercondutividade foi descoberta por Kamerlingh Onnes em 1911^[3]. Onnes descobriu que quando o mercúrio era resfriado abaixo de 4,2 K sua resistividade elétrica anulava-se. Experimentos posteriores realizados por Onnes revelaram que os elementos estanho e chumbo também tornavam-se supercondutores a 3,8 K e 6,0 K, respectivamente^[4]. A temperatura característica na qual os materiais tornam-se supercondutores é conhecida como temperatura de transição supercondutora ou temperatura crítica T_c . Atualmente, no mínimo vinte e seis elementos metálicos e centenas de ligas e compostos são conhecidos como sendo supercondutores a baixas temperaturas. Entretanto, antes de 1986 a temperatura crítica mais alta era de 23,2 K para a liga de Nb_3Ge ^[4].

Em 1986, George Berdnorz e Alex Müller^[5] observaram que o semicondutor $LaCuO_4$ quando dopado com Ba, tornava-se supercondutor à uma temperatura de transição próxima de 30 K. Posteriormente neste mesmo ano, Wu e outros^[6] elevaram o valor da T_c acima da temperatura do nitrogênio líquido ($\approx 77K$) substituindo La por Y e Sr por Ba no composto de Berdnorz e Müller. O composto resultante tinha uma temperatura crítica (T_c) de aproximadamente 90 K e foi posteriormente identificado

como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Muitos outros supercondutores de alta temperatura crítica, a partir dos dois mencionados acima, foram descobertos desde então. Um destes supercondutores é o composto à base de Tálcio, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, o qual possui uma temperatura de transição de aproximadamente 125 K. A maioria destes compostos supercondutores de alta T_c possuem a mesma estrutura fundamental de camadas que o composto originalmente descoberto por Berdnorz e Müeller. Em particular, todos eles contêm planos com átomos de cobre e oxigênio, os quais possuem a fórmula unitária CuO_2 e portanto, são referidos como planos de CuO_2 . Separando estes planos estão os óxidos metálicos e cadeias de cobre-oxigênio. A supercondutividade nestes materiais ocorre predominantemente nos planos de CuO_2 ^[7].

Os supercondutores óxidos de alta temperatura crítica possuem as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos e propriedades elétricas dos metais. A densidade de carga entretanto, é significativamente menor que a dos metais convencionais^[8]. Em quase todos estes compostos, os portadores de carga majoritários são buracos (tipo p). O estado supercondutor destes materiais é do tipo II, implicando na penetração do campo magnético externo na forma de linhas de fluxo para uma intensidade de campo maior que o valor do campo crítico H_{c1} .

O mecanismo microscópico para a supercondutividade nos materiais convencionais foi formulada em 1957 por Bardeen,

Copper e Schrieffer^[9] e é comumente referida como a teoria BCS. O fundamento desta teoria está na interação atrativa entre os elétrons em torno da superfície de Fermi (interação de Frölich). Isto resulta em um estado fundamental que é separado do estado eletrônico excitado do sistema por um "gap" de energia. A fonte da interação atrativa pode ser encontrada na interação elétron-rede-elétron, na qual um dado elétron pode efetivamente atrair um segundo elétron deformando a rede e criando uma região temporária de carga líquida positiva. Ou seja, um elétron atrai um outro por troca de fônons. Mudando a frequência dos fônons por substituição dos átomos com diferentes isótopos poderia portanto, afetar o estado supercondutor.

A dependência da temperatura de transição de um supercondutor com a massa isotópica, tem sido tradicionalmente uma das indicações experimentais fortes da importância da interação elétron-fônon. Em particular, um deslocamento na temperatura crítica devido à substituição isotópica foi predita pela teoria de BCS e observada experimentalmente^[10]. Se a interação elétron-fônon é a responsável pela supercondutividade, espera-se que, de maneira simplificada,

$$T_c \propto M^{-\alpha} \quad 1.1$$

onde $\alpha=0,5$ e M é a massa isotópica.

Os elétrons no estado fundamental da BCS estão agrupados em pares de momentos opostos, conhecidos como pares de Cooper, de forma que a unidade efetiva de carga é $2e$ ao invés de e . A teoria de BCS é formulada no chamado limite de acoplamento fraco, no qual a interação elétron-fônon é assumida como sendo pequena comparada com a energia máxima dos fônons.

Embora não é claro se o formalismo BCS pode descrever o mecanismo responsável pela supercondutividade nos supercondutores de cupratos de alta temperatura, experimentos de quantização de fluxo^[11] e de efeito Josephson inverso^[12] têm mostrado que as excitações elementares dos portadores de corrente no estado supercondutor possuem carga $2e$, sugerindo que são formados estados ligados semelhantes aos pares de Cooper, como nos supercondutores convencionais. Se a interação elétron-fônon (BCS) é o mecanismo predominante nestes novos supercondutores é uma questão que continua não resolvida até o momento. O alto valor da T_c e o baixo valor do deslocamento isotópico^[13-15] no composto de Y123, tem levado alguns pesquisadores a propor mecanismos alternativos para explicar o estado supercondutor nestes cupratos. Interações envolvendo magnons^[16], ânion supercondutores^[17], flutuações anti-ferromagnéticas^[18] e ligantes de valência ressonantes (RVB)^[19], são alguns dos mecanismos propostos.

Diversos experimentos de refletividade infravermelha^[20], tunelamento^[21], fotoemissão^[22] e espectroscopia Raman^[23,24] têm

mostrado que existe um "gap" supercondutor nestes compostos de alta T_c . Entretanto, até o momento não existe consenso em relação à magnitude do "gap", e se o mesmo é isotrópico ou anisotrópico.

A polêmica sobre o mecanismo responsável pela supercondutividade nestes materiais, juntamente com sua grande potencialidade tecnológica, tem resultado em um grande volume de publicações nos últimos anos. Alguns dos compostos de interesse são os da família do $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}$, no qual a temperatura crítica é de aproximadamente 10K para $n=1$ ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$), 85K para $n=2$ ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) e 110K para $n=3$ ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$).

1.3.2 - Propriedades Supercondutoras

A temperatura crítica (T_c) nos cupratos supercondutores do tipo-p é altamente sensível à transferência de cargas elétricas. Os estudos em função da dopagem são fundamentais para o entendimento do mecanismo responsável pela supercondutividade nestes materiais de alta temperatura crítica (T_c).

Em $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, a temperatura crítica depende da condição na qual as amostras foram preparadas como por exemplo, a temperatura, o tempo de tratamento e a pressão de oxigênio. Esta variação da T_c é atribuída à mudança do conteúdo de oxigênio na estrutura cristalina^[11], o que resulta em uma variação de até 40 K na temperatura crítica (T_c). Em um trabalho recente^[25] obteve-se, para esta fase uma temperatura de transição próxima de 97 K, mostrando-se que a T_c máxima, ou seja, a densidade ideal de portadores de carga N_c ainda não foi alcançada.

1.4 Espalhamento Raman e Supercondutores de Alta T_c

A técnica de espalhamento Raman tem se mostrado muito importante na investigação dos compostos de Bi e de outros supercondutores de alta temperatura crítica. Podem ser utilizadas amostras muito pequenas focalizando o laser incidente com lentes ou microscópio. Isto é particularmente relevante no estudo de monocristais de Bi cujas dimensões são tipicamente $1.0 \times 1.0 \times 0.1 \text{ mm}^3$. Visto que os fônons possuem um importante papel nos supercondutores convencionais e seu comportamento nestes materiais é bem entendido e pode ser explicado usando a teoria de BCS, é de grande interesse

determinar o comportamento dos fônons nos supercondutores de alta temperatura para comparar às predições da teoria de BCS no limite de acoplamento forte. Estas comparações podem, por exemplo, fornecer informações sobre a natureza do "gap" supercondutor, conseqüentemente podendo fornecer informações sobre os mecanismo de interação elétron-fônon. Para este tipo de estudo entretanto, é essencial uma determinação precisa dos fônons nestes compostos. Uma descrição maior sobre as identificações dos fônons para cada composto será dada no capítulo III.

CAPÍTULO II

TEORIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

2.1 - O Efeito Raman

O espalhamento Raman está relacionado à mudança de frequência de uma luz incidente espalhada pela matéria. A descoberta deste efeito foi anunciada em 1928 por C.V. Raman após uma investigação sistemática do espalhamento da luz por vários líquidos e sólidos^[26-29].

No processo de espalhamento, um fóton de energia $\hbar\omega_L$ é destruído e simultaneamente um fóton espalhado de energia $\hbar\omega_S$ é criado. A energia é conservada no processo de espalhamento, de forma que:

$$\omega_L = \omega_S \pm \sum_j \omega_j \quad 2.1$$

Onde ω_j são as frequências das excitações elementares e a sua magnitude é conhecida como frequência Raman e o conjunto destas frequências formam o espectro Raman. Neste trabalho, somente os processos de espalhamento de primeira ordem serão

considerados, nos quais uma única excitação é criada ou destruída, de forma que a equação 2.1 torna-se:

$$\omega_L = \omega_s \pm \omega_j \quad 2.2$$

Se a excitação elementar é caracterizada por um vetor de onda, \vec{k}_j , então a conservação do vetor de onda será dada por:

$$\vec{k}_L = \vec{k}_s \pm \vec{k}_j \quad 2.3$$

onde, \vec{k}_L e \vec{k}_s são os vetores de onda da luz incidente e espalhada, respectivamente. Considerando que a luz incidente consiste de fótons com energia $\hbar\omega_L$, na interação com a matéria, estes fótons podem ser espalhados elasticamente, ou seja, sem mudar sua energia: este tipo de interação é chamado de espalhamento Rayleigh (figura 2a), onde a luz espalhada possui a mesma frequência da luz incidente. A interação, entretanto, pode ser inelástica, a qual leva a matéria para um nível de energia excitado, o que resulta em uma perda de energia do fóton, e este é espalhado com frequências menores que a incidente sendo, portanto, $\Delta\omega$ negativo (figura 2b). Estas frequências Raman são conhecidas como linhas Stokes. Se o sólido está em um estado excitado, a colisão com um fóton pode causar uma perda de energia e o sólido sofrer uma transição para um estado de energia mais baixa sendo, portanto, $\Delta\omega$

positivo (figura 2c). Neste caso, as frequências Raman são conhecidas como *Anti-Stokes*. A figura 3 ilustra esquematicamente um espectro típico da luz espalhada com $\Delta\omega = 0$ (*Rayleigh*), $\Delta\omega$ positivo (*Anti-Stokes*) e $\Delta\omega$ negativo (*Stokes*).

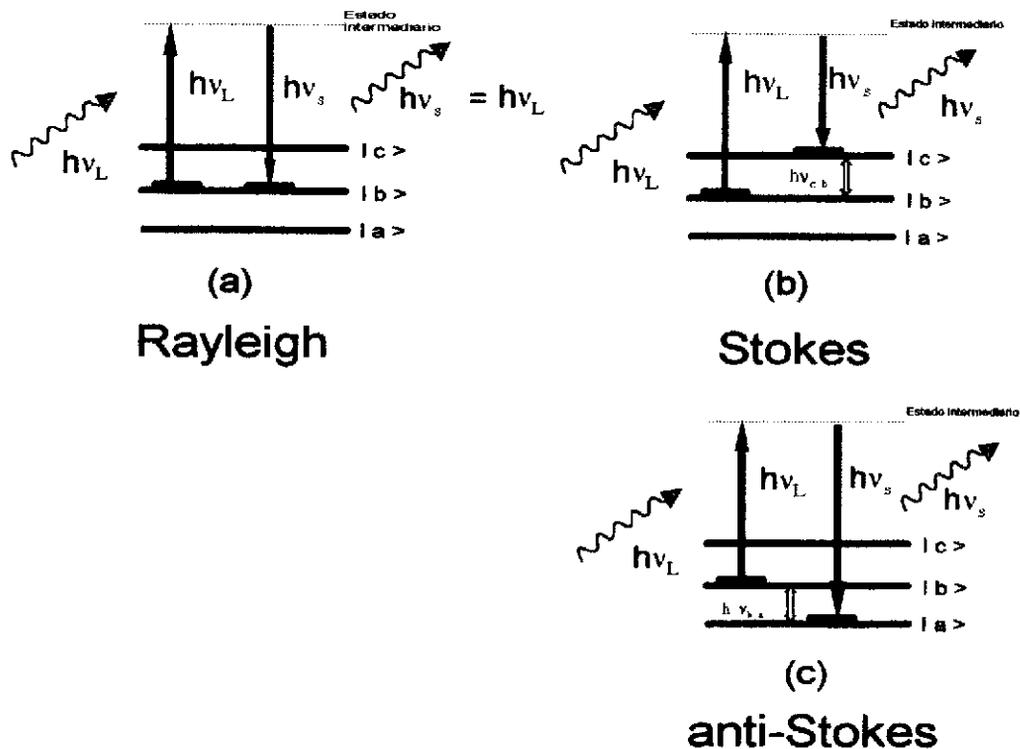


Figura 2: a) Espalhamento Rayleigh e espalhamento Raman: (b) Stokes e (c) Anti-Stokes.

Podemos concluir que as frequências Raman estão relacionadas com a mudança de energia das excitações elementares de cada amostra. Mais especificamente, as frequências Raman correspondem às transições entre estados

quânticos de excitações elementares (fônons, mágnons, estados eletrônicos, etc) da matéria em estudo.

No caso de espalhamento Raman por vibrações dos átomos da rede cristalina (fônons), o espectro Raman está associado às vibrações e rotações intra-moleculares e inter-moleculares, dependendo assim da simetria do cristal e da intensidade das interações atômicas. Em monocristais, o espalhamento Raman pode variar com a geometria de espalhamento, isto é, com a direção e polarização da luz incidente e espalhada (regras de seleção do tensor Raman).

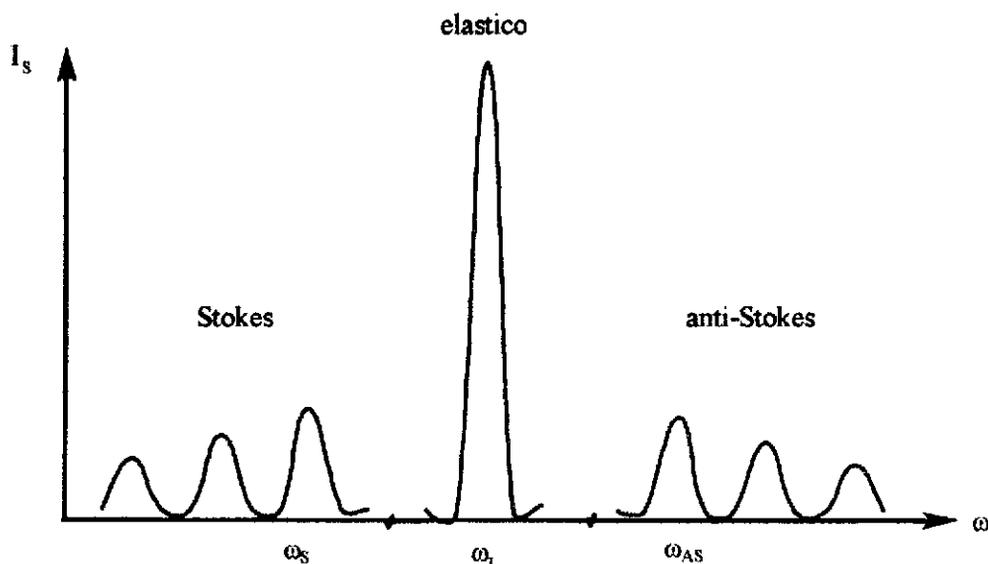


Figura 3 : Espectro Raman esquemático mostrando os processos *Rayleigh*, *Anti-Stokes* e *Stokes*.

2.2 - Secção de Choque do Espalhamento Raman

A principal característica do efeito Raman de primeira ordem pode ser entendida classicamente usando um simples modelo unidimensional. Se α é a polarizabilidade eletrônica do meio espalhador, então a polarização induzida por um campo elétrico incidente é dada por:

$$P = \alpha E \quad 2.4$$

As vibrações dos átomos da rede cristalina (fônons) dão origem ao espalhamento de luz Raman pela modulação da polarizabilidade α . Por exemplo, se α é expandido em torno do valor de equilíbrio α_0 em termos do deslocamento atômico u_j então:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial u_j} u_j + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial u_j \partial u_i} u_j u_i + \dots \quad 2.5$$

$$\alpha \approx \alpha_0 + \alpha_1 u_j$$

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos \omega_j t$$

Se o campo elétrico incidente é produzido por uma fonte de luz monocromática e coerente, como um laser, então:

$$E = E_0 \cos \omega_L t \quad 2.6$$

Este campo elétrico da radiação incidente, quando combinado com as equações 2.4 e 2.5, resulta em:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos \omega_L t + \frac{\alpha_1 E_0}{2} \left\{ \cos(\omega_L + \omega_j)t + \cos(\omega_L - \omega_j)t \right\} \quad 2.7$$

Visto que a luz espalhada é proporcional a P^2 , o primeiro termo da equação 2.7 corresponde ao espalhamento elástico sem alteração na frequência, ou seja, espalhamento *Rayleigh*. O segundo e o terceiro termos da equação 2.7 correspondem ao espalhamento com mudança de frequência, ou seja, espalhamento Raman. O termo de maior frequência é chamado *anti-Stokes* e o termo de menor frequência é chamado *Stokes*. Observe que, como foi assumido na derivação acima, α_1 e os termos de ordem maior na equação 2.5 são usualmente pequenos, quando comparados com α_0 , implicando que a intensidade do espalhamento Raman é muito menor que a do espalhamento *Rayleigh*.

Embora a discussão acima contenha muito das características do efeito Raman, ela não fornece uma expressão real para a secção de choque do mesmo. Os componentes *anti-Stokes*, por exemplo, anulam-se a baixas temperaturas, uma característica que não é predita pela derivação prévia. Uma descrição mais completa necessita um tratamento quântico, o qual será dado a seguir. A forma exata da secção de choque

Raman depende dos detalhes microscópicos do material em estudo. Montgomery^[30] e posteriormente Altendorf^[31] derivaram uma forma básica para a secção de choque Raman, a qual será apresentada abaixo.

A Hamiltoniana da interação radiação-matéria pode ser geralmente determinada da Hamiltoniana da matéria, H_0 , trocando o momento da i^{na} partícula, \vec{p}_i , por $\vec{p}_i - \frac{e_i}{c} \vec{A}(\vec{r}, t)$, de forma que,

$$H = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left\{ \vec{p}_i - \frac{e_i}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right\}^2 + V(\vec{r}) = H_0 + H_1 + H_2 \quad 2.8$$

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}) \quad 2.9$$

$$H_1 = - \sum_i \left(\frac{e_i}{2m_i c} \right) [\vec{p}_i \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}_i] \quad 2.10$$

$$H_2 = \sum_i \left(\frac{e_i^2}{2m_i c^2} \right) A^2 \quad 2.11$$

onde m_i e e_i são a massa e a carga dos elétrons, respectivamente. \vec{A} é o potencial vetor do campo eletromagnético e $V(\vec{r})$ é a energia potencial total da matéria. A interação dos elétrons com a Hamiltoniana da radiação, H_1 e H_2 é tratada como perturbação do sistema inicial da matéria. O

estado inicial da interação radiação-matéria é dado por uma função de onda inicial do sistema, $\phi_i(\vec{r})$, e de um estado inicial do campo de radiação, $|\dots, 0, 0, 0, N_{k_L, \eta_L}, 0, 0, 0, \dots\rangle$, o qual é composto de N_{k_L, η_L} fótons do laser de energia $\hbar\omega_L = ck_L$. Similarmente, o estado final da interação matéria-radiação é dado por uma função de onda final do sistema, $\phi_f(\vec{r})$, e pelo estado final do campo de radiação, $|\dots, 0, 0, 0, N_{k_L, \eta_L} - 1, N_{k_s, \eta_s} = 1, 0, 0, 0, \dots\rangle$, o qual indica a destruição de um fóton do laser e a criação de um fóton espalhado. Portanto, o evento de espalhamento consiste de uma transição do estado inicial matéria-fóton $|I\rangle = |\phi_i(\vec{r})\rangle \dots, 0, 0, 0, N_{k_L, \eta_L}, 0, 0, 0, \dots\rangle$ para o estado final da matéria-fóton $|F\rangle = |\phi_f(\vec{r})\rangle \dots, 0, 0, 0, N_{k_L, \eta_L} - 1, N_{k_s, \eta_s} = 1, 0, 0, 0, \dots\rangle$.

Seguindo o procedimento normal da teoria de perturbação dependente do tempo^[32], a função de onda geral da matéria ψ é expandida como

$$\psi = \sum_m c_m(t) \phi_m(\vec{r}) \exp(i\omega_m t), \quad 2.12$$

onde $\phi_m(\vec{r})$ são as funções de estado da hamiltoniana não perturbada, H_0 , e forma um conjunto completo de estados. Assumindo que o sistema matéria-fóton está no estado $|I\rangle$, no tempo $t=0$ nos fornece $c_m(0) = \delta_{i,m}$. Assim, a probabilidade de transição por unidade de tempo é dada por:

$$\left| \frac{c_f(t)}{t} \right|^2 = \left| \frac{c_f^{H_1}(t) + c_f^{H_2}(t)}{t} \right|^2 \quad 2.13$$

onde $c_f^{H_1}(t)$ é a contribuição da hamiltoniana H_1 e $c_f^{H_2}(t)$ é devido à contribuição de H_2 . $c_f^{H_2}(t)$ é obtido a partir da teoria de perturbação de primeira ordem, enquanto $c_f^{H_1}(t)$ é obtido através da teoria de perturbação de segunda ordem. Em ambos os processos de primeira e segunda ordem, um fóton incidente é destruído e um fóton espalhado é criado.

Geralmente, ambas as contribuições de H_1 e H_2 para a Hamiltoniana perturbada são necessárias para determinar a taxa do espalhamento inelástico através da equação 2.10^[33]. A contribuição de segunda ordem de H_1 , através de estados intermediários, é permitida pelo processo de espalhamento envolvendo transições interbandas entre o estado inicial e o final. A contribuição de H_2 descreve o processo de espalhamento Raman por excitações coletivas de elétrons (plásmons e elétrons de condução no nível de Fermi). Na derivação discutida aqui, a contribuição de H_2 é cancelada por parte da contribuição de H_1 , de forma que somente processos de segunda ordem são representados na expressão final para seção de espalhamento Raman.

Das relações 2.2 e 2.3, pode ser visto que o vetor de onda dos fônons pode ser considerado zero, quando comparado ao vetor de onda máximo da primeira zona de Brillouin no espalhamento Raman de primeira ordem. Considerando que os estados intermediários eletrônicos no processo de espalhamento Raman são virtuais (não é um estado real do sistema eletrônico), isto é, fora da ressonância, a secção de choque pode ser escrita em termos dos elementos de matriz da susceptibilidade eletrônica de transição. Nesta aproximação, a secção de choque é dada por: $\langle v_i | P_{\alpha\beta}(\omega_L, \mathbf{R}) | v_f \rangle$, onde $|v_i\rangle$ e $|v_f\rangle$ são os estados vibracionais iniciais e finais, respectivamente. $P_{\alpha\beta}(\omega_L, \mathbf{R})$ é a componente do tensor de polarizabilidade eletrônica, o qual depende da frequência da luz incidente e da coordenada nuclear \mathbf{R} . Como a frequência da luz é muito maior que as frequências típicas dos fônons ópticos, a contribuição iônica à susceptibilidade pode ser desprezada e a susceptibilidade eletrônica pode ser expandida parametricamente em termos das coordenadas normais dos fônons (aproximação adiabática ou de Born-Openheimer). Portanto, é possível expandir $P_{\alpha\beta}$ em série de Taylor com respeito à posição nuclear, ou mais apropriadamente, para fônons com respeito à coordenada normal Q_j :

$$P_{\alpha\beta}(\omega_L, \mathbf{R}) = P_{\alpha\beta}^0 + \sum_j \left\{ \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial Q_j} \right\}_0 Q_j + \sum_{j,j'} \left\{ \frac{\partial^2 P_{\alpha\beta}}{\partial Q_j \partial Q_{j'}} \right\}_0 Q_j Q_{j'} + \dots \quad 2.14$$

O primeiro termo é responsável pelo espalhamento elástico (Rayleigh), enquanto o segundo e o terceiro termos são responsáveis pelo espalhamento Raman de primeira e segunda ordem, respectivamente.

Mantendo somente a contribuição de primeira ordem na secção de choque diferencial Raman para o espalhamento Stokes, esta equação torna-se ^[30]:

$$\frac{d^2 \sigma(\omega)}{d\Omega d\omega} = \frac{\omega_L \omega_s^3}{c^4} \sum_j \frac{\hbar}{2\omega_j} \left| \sum_{\alpha\beta} \eta_{s,\alpha} P_{\alpha\beta}^1(j) \eta_{L,\beta} \right|^2 [n(\omega_j) + 1] \delta(\omega - \omega_j) \quad 2.15$$

onde $n(\omega_j) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right) - 1}$ é o fator de Bose, $P_{\alpha\beta}^1(j) \equiv \left\{ \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial Q_j} \right\}_0$ e $\eta_{s,\beta}$ e

$\eta_{L,\alpha}$ são componentes de um vetor de polarização unitário da luz incidente e espalhada, respectivamente. A expressão para o espalhamento *anti-Stokes* pode ser obtida trocando-se $n(\omega_j) + 1$ por $n(\omega_j)$ na equação 2.12. Isto implica que à baixa temperatura (ou seja, temperatura ambiente e abaixo) a intensidade do espalhamento *Stokes* dominará sobre o processo *anti-Stokes*. Em particular, a razão da intensidade entre *anti-Stokes* e *Stokes* pode ser usada para se deduzir a temperatura da amostra.

$$\frac{n(\omega + 1)}{n(\omega)} = e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad 2.16$$

2.3 Simetria Cristalina e Regras de Seleção

As propriedades de simetria de uma dada estrutura cristalina podem ser classificadas como pertencentes a um dos 230 grupos espaciais possíveis^[34]. O grupo espacial de um cristal que não contém eixos "screw" ou planos "glide" pode ser denotado por $\{R|\vec{L}\}$, onde R é a operação do grupo pontual e \vec{L} é o vetor translacional da rede.

Os efeitos da componente de simetria translacional do grupo espacial pode ser vistos expandindo-se a polarizabilidade Raman introduzida previamente, (equação 2.15), em termos do deslocamento nuclear $u_{j\gamma}(\vec{L})$, onde o índice j refere-se a um átomo específico da célula unitária e γ é o índice da coordenada. Em particular, o termo linear responsável pelo espalhamento Raman de primeira ordem pode ser escrito como:

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{j\gamma, \vec{L}} P_{\alpha\beta, j\gamma}^1(\vec{L}) u_{j\gamma}(\vec{L}) \quad 2.17$$

onde $P_{\alpha\beta,j\gamma}^1(\vec{L})$ é a primeira derivada da polarização com respeito ao deslocamento atômico $u_{j\gamma}(\vec{L})$. Observe que a aproximação dipolar foi usada na derivação da secção de choque Raman descrita previamente (equação 2.15), isto é, assumindo que o vetor de onda da luz incidente é praticamente igual ao da luz espalhada. A simetria translacional requer agora que $P_{\alpha\beta,j\gamma}^1(\vec{L})$ seja independente de \vec{L} , de forma que

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{j\gamma} P_{\alpha\beta,j\gamma}^1(\vec{L}) \sum_{\vec{L}} u_{j\gamma}(\vec{L}) \quad 2.18$$

Expandido $u_{j\gamma}(\vec{L})$ em termos dos modos normais^[35] implica que

$$\sum_{\vec{L}} u_{j\gamma}(\vec{L}) \propto \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \sum_{\vec{L}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{L}) \quad \text{onde } \vec{k} \text{ é o vetor de onda do fônon}$$

(equação 2.3) e $C_{\vec{k}}$ é uma amplitude dependente de \vec{k} . Visto que

$$\sum_{\vec{L}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{L}) \text{ anula-se, a menos que } \vec{k} \text{ seja igual a zero ou um}$$

vetor da rede recíproca^[35], conclui-se que somente fônons no

centro da zona de Brillouin podem contribuir para o

espalhamento Raman de primeira ordem através de $P_{\alpha\beta,j\gamma}^1(\vec{L})$ pela

aproximação dipolar.

O número total de modos normais com $\vec{k} = \vec{0}$ é dado por $3N$,

onde N é o número de átomos na célula unitária primitiva do

crystal. As simetrias destes modos podem ser determinadas

utilizando-se a teoria de grupos^[34]. Assim, uma representação

do grupo pontual da célula unitária pode ser obtida a partir das matrizes de operação de cada átomo da célula unitária sob todas as operações de simetria do grupo pontual. Decompondo esta representação nas representações irredutíveis do grupo pontual, fornece-se o número de modos normais $\vec{k} = \vec{0}$ correspondendo a diferentes simetrias. Para um material cristalino que contém N átomos, existem 3N graus de liberdade, dos quais três correspondem às translações (modos acústicos), e os restantes 3N-3 aos modos ópticos. Conhecendo o grupo espacial do cristal é possível determinar o número de modos normais ativos em Raman, assim como a simetria do tensor Raman. Com o conhecimento da frequências de vibrações e das massas dos átomos, é possível estimar a constante de força das ligações através do cálculo de dinâmica de rede. Para se fazer uma correlação dos resultados teóricos aos experimentais, o estudo do espalhamento Raman polarizado em monocristais é fundamental para se obter uma identificação exata das frequências observadas dos fônons e sua simetria.

O espalhamento Raman de primeira ordem devido aos fônons requer que o elemento de matriz $\langle v_i | P_{\alpha\beta} | v_f \rangle$ seja diferente de zero. Métodos de teoria de grupo predizem que para isto acontecer, a simetria do estado final $|v_f\rangle$ precisa ser incluída na representação irredutível do tensor de polarizabilidade $P_{\alpha\beta}$. Os vários elementos do tensor polarizabilidade transformam como um produto de coordenadas Cartesianas, (por exemplo, P_{xy}

como xy), e a representação à qual estes elementos pertencem são usualmente encontradas em tabelas características para cada grupo pontual. A simetria de um modo $\vec{k}=\vec{0}$ pode então ser comparada com a representação do tensor de polarizabilidade, determinando assim, quais modos são ativos em Raman. Em particular, para cristais com centro de inversão, somente os fônons de paridade par ("gerade") são ativos em Raman, enquanto que os fônons de paridade impar ("ungerade") são ativos no infravermelhos^[30].

2.4 - Estrutura das Linhas Raman Vibracionais

Para um cristal transparente perfeito a secção eficaz Raman dada pela expressão 2.15 prediz um espectro o qual é composto de picos de funções delta com frequências dos modos óticos a $\vec{k}=\vec{0}$. Entretanto, o espectro observado experimentalmente em monocristais sempre exhibe picos de fônons Raman com largura finita. Para os picos de fônons Raman de primeira ordem, a largura da base resulta da interação anarmônica entre os fônons, acoplamento de fônons com outras excitações, desordem e alargamento instrumental.

Como consequência da largura finita da fenda do espectrômetro, mesmo uma luz monocromática pura adquirirá alguma largura espectral. Este alargamento instrumental pode

ser minimizado usando-se menores larguras de fenda do espectrômetro.

A presença de desordem pode levar a uma perda da simetria translacional, a qual resulta na relaxação da regra de seleção de $\vec{k}=\vec{0}$. Um nível baixo de desordem pode resultar em um alargamento e deslocamento dos modos, assim como dar origem a modos adicionais, através da variação da constante de mola (alargamento inhomogêneo), os quais não estão presentes no cristal perfeito.

2.5 - Efeito da Supercondutividade nos Fônons Ópticos

O efeito da supercondutividade sobre a frequência dos fônons é em geral muito pequeno. A renormalização das frequências dos fônons pelos elétrons, via a interação elétron-fônon (Frölich) é determinada por excitações elétron-buraco sobre um intervalo de energia de muitos eVs, ao passo que a supercondutividade muda somente o estado eletrônico próximo à superfície de Fermi. A abertura de um "gap" devido ao estado supercondutor deveria alterar as frequências dos fonons aproximadamente de $2\Delta/\omega$, a qual é aproximadamente 0.01 ou menor (2Δ é o "gap" à $T=0$ e ω é a largura das bandas de valência e condução). Assim, tem sido difícil observar

experimentalmente estes deslocamentos nos supercondutores convencionais.

Esta situação é mais favorável nos supercondutores de alta temperatura crítica. Devido à baixa concentração de portadores de carga e devido à maior penetração da luz incidente, os fônons $q=0$ podem ser observados por espalhamento Raman.

No estado supercondutor, a mudança de energia dos fônons resulta principalmente da interação com portadores de cargas supercondutoras na forma de pares de Cooper. Na teoria de BCS para supercondutores convencionais, um "gap" de energia 2Δ separa o estado fundamental supercondutor dos estados eletrônicos excitados do sistema^[36]. Isto resulta em uma modificação da superfície de Fermi^[36]. Em particular, aparece um "gap" na densidade de estados de quasi-partículas centrado sobre a energia de Fermi com a largura de 2Δ . Em adição, a densidade de estados torna-se estreita com um pico na borda deste "gap", ou seja, com energia Δ acima e abaixo da energia de Fermi E_f ^[37]. Estados com energias menores que $E_f - \Delta$ formam os pares de Cooper supercondutores, enquanto que estados com energia maiores que $E_f + \Delta$ são estados excitados de quasi-partícula. Um fônon com energia um pouco acima da energia de "gap" supercondutor, $\omega_0 \geq 2\Delta$, deveria portanto ser capaz de espalhar um número significativo de pares de Cooper

para um estado excitado de quasi-partículas, contanto que exista um acoplamento elétron-fônon suficiente. Este decaimento de fônon deveria resultar em um alargamento das linhas de fônon a temperaturas abaixo da temperatura crítica T_c . Por outro lado, um fônon com energia menor que 2Δ deveria diminuir sua frequência abaixo de T_c (softening).

Estes efeitos podem ser descritos em termos da modificação da energia própria do fônon (self-energy) pela interação com os estados eletrônicos do supercondutor:

$$\Delta\Sigma_\nu = \Delta\Sigma_1 - i\Delta\Sigma_2 \quad 2.19$$

onde, $\Delta\Sigma_1$ corresponde à modificação da frequência e $\Delta\Sigma_2$ à modificação na largura de linha do fônon. $\Delta\Sigma_\nu$ pode ser obtida usando a teoria BCS (acoplamento fraco)^[38] ou a teoria de acoplamento forte^[39]. Em ambos os casos, a mudança induzida pela supercondutividade na energia própria do fônon pode ser escrita na forma de^[40].

$$\Delta\Sigma_\nu = \omega_\nu \lambda_\nu f(\omega) \quad 2.20$$

onde, ω_ν é a frequência do fônon ν , λ_ν é a constante de acoplamento elétron-fônon para o fônon ν e f é uma função

universal da frequência escalada em $\tilde{\omega} \equiv \frac{\omega}{2\Delta}$. A constante de acoplamento para o fônon ν , λ_ν , na equação 2.20 é dado por

$$\lambda_\nu = \frac{2N(0) \langle |g_{\nu\mathbf{k}}|^2 \rangle_{FS}}{\omega_\nu} \quad 2.21$$

onde $2N(0)$ é a densidade de estado na superfície de Fermi no estado normal, e $\langle |g_{\nu\mathbf{k}}|^2 \rangle_{FS}$ é o quadrado de um elemento médio de matriz sobre a superfície de Fermi no estado normal.

Para o acoplamento fraco, no limite da teoria de BCS ($\lambda \ll 1.0$), a função universal $f(\omega)$ pode ser descrita^[41] analiticamente para fônons de $\vec{k} = \vec{0}$ como se segue:

$$f(\omega) \equiv \begin{cases} -2u / \sin(u) & ; \sin(u) \equiv \omega < 1 \\ (2\nu - i\pi) / \sinh(2\nu) & ; \cosh(\nu) \equiv \omega > 1 \end{cases} \quad 2.22$$

Um gráfico da parte real e imaginária de $f(\omega)$ correspondendo a mudanças na frequência do fônon e largura de linha é mostrado na figura 4. A característica importante nesta figura é a singularidade que ocorre na parte real e imaginária para um fônon de energia $\omega_\nu \approx 2\Delta$.

No limite do acoplamento forte^[39,41], estas singularidades são alargadas. Assim, a divergência que ocorre próximo a energia do "gap" é substituída por uma extrema, a qual ocorre um pouco acima de $w=1$. Em adição, no limite de acoplamento forte, a função $f(w)$ depende explicitamente da temperatura (T/T_c) , e da taxa de espalhamento por impurezas $1/\tau$. Ambas as partes real e imaginária de $f(w)$ no limite do acoplamento forte foram calculadas^[39] para o composto Y123 com $T_c = 90K$.

Em princípio, uma estimativa da energia do "gap" supercondutor, 2Δ , pode ser obtida pela comparação do deslocamento induzido pela supercondutividade nas frequências dos fônons, e pela variação da largura de linha abaixo de T_c . A validade desta aproximação depende se o acoplamento forte descreve adequadamente a interação elétron-fônon. Isto não requer que a interação elétron-fônon seja responsável pela supercondutividade ou pela existência e valor do "gap" supercondutor. Em princípio o deslocamento da energia própria do fônon pode ser usada para medir o "gap" supercondutor gerado por alguma interação ou excitação.

Foi mostrado^[42] que a dependência da frequência da parte real da energia própria do fônon, $\Delta\Sigma_1$, leva a uma variação da largura de linha $\Delta\Sigma_2'$, a qual em princípio pode diferir da verdadeira largura de linha Σ_2 . A relação entre estas duas quantidades é dada por:

$$\Sigma_2' = \frac{\Sigma_2}{1 - \left(\frac{d\Delta\Sigma_1}{d\omega}\right)_{\omega}} \quad 2.23$$

A dispersão de $\Delta\Sigma_1$ é usualmente pequena, de forma que: $\Sigma_2' \approx \Sigma_2$. Entretanto, isto não ocorre nos supercondutores convencionais BCS, para fonons com energia levemente menor que a do "gap", como indicado pela linha sólida da figura 4.

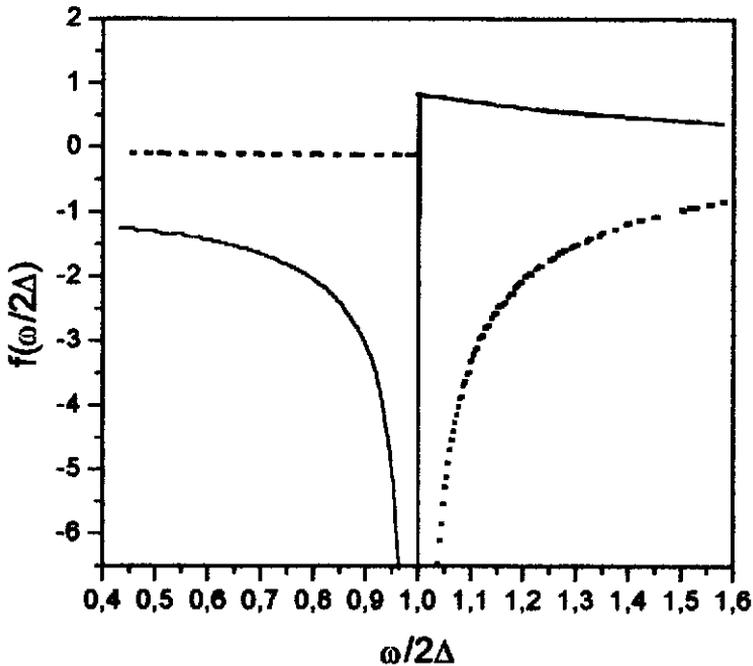


Figura 4: Parte real (linhas sólidas) e imaginária (linhas pontilhadas) da função universal $f(\omega)$ de BCS (equação 2.2), correspondente à correção da energia própria induzida pela supercondutividade na da frequência e largura da linha do fônon de frequência ω .

2.6 - O Efeito Fano

As interações entre fônons e outras excitações podem também levar a uma mudança de energia e/ou de largura de linha. Um caso de interesse particular é o caso da interação de um único fônon ativo em Raman com um contínuo de excitação eletrônica, como mostrado na figura 5. T_p e T_e são os elementos da matriz Raman para o espalhamento dos fônons e para o contínuo eletrônico, respectivamente. A interação é dada pelos elementos de matriz da interação V , entre os estados $|p\rangle$ do fônon e os estados, $|e\rangle$ do contínuo eletrônico.

Esta interação fônon-contínuo resulta na interferência da amplitude Raman para as transições de primeira ordem $|g\rangle$ e $|e\rangle$ e para transições Raman indiretas de segunda ordem $|g\rangle$ para $|p\rangle$ para $|e\rangle$. Este efeito de interferência resulta em uma forma de linha assimétrica para o fônon, acompanhada por anti-ressonância em um dos lados do pico Raman. Efeitos de interferência deste tipo podem ser observados em vários sistemas^[43,44,45] onde o estado discreto interage com o estado contínuo da maneira descrita acima. Este modelo foi proposto primeiramente por Fano^[46], para explicar as linhas assimétricas dos espectros de absorção atômica. Tal comportamento é chamado de efeito Fano.

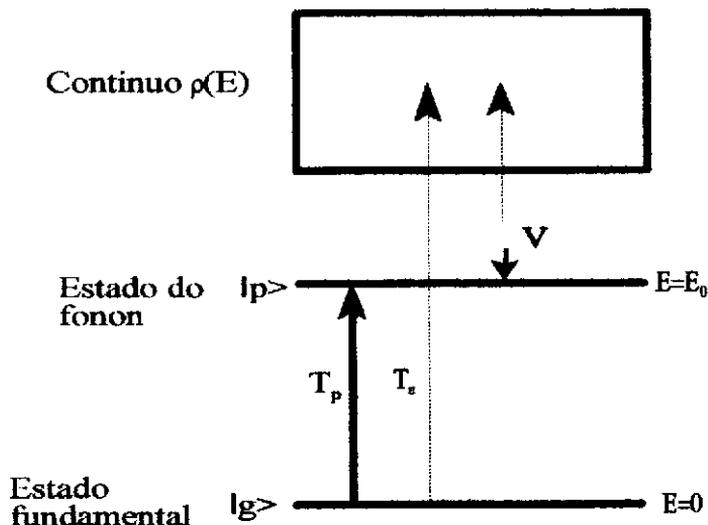


Figura 5 - Níveis de energia e transições Raman envolvidas no efeito Fano. T_p e T_e são a amplitude Raman para espalhamento do fônon e estado contínuo, respectivamente. V é o elemento de matriz da interação do fônon com o contínuo de estados eletrônicos.

A derivação da forma de linha Fano correspondente a um fônon ativo acoplado ao contínuo eletrônico foi desenvolvida por Klein^{14/1}, assumindo que os elementos da matriz de V , T_e e T_p são constantes. A expressão resultante pode ser escrita da seguinte forma :

$$I(\omega) = I_0 \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad 2.24$$

Se a densidade de estados para o contínuo pode ser assumida como sendo aproximadamente constante para as energias de interesse, ou seja, $\rho(E) \approx \rho_0$, então os parâmetros da equação 2.24 podem ser expressos como:

$$I_0 = \pi\rho_0 T_e^2 \quad 2.25a$$

$$\varepsilon = \frac{(\omega - \omega_0)}{\Gamma} \quad 2.25b$$

$$\Gamma = \pi\rho_0 V^2 \quad 2.25c$$

$$q = \frac{T_p}{\pi\rho V T_e} \quad 2.25d$$

onde ω_0 é a frequência inicial do fônon.

Um conjunto de linhas do tipo Fano é mostrada na Figura 6. O efeito da interação fônon-contínuo eletrônico que modifica a forma de linha do fônon, Γ , é determinada fundamentalmente pelo parâmetro q . No caso onde o espalhamento Raman do contínuo anula-se, isto é, quando $T_e \rightarrow 0$ ($\Rightarrow |q| \rightarrow \infty$), a equação 2.24 torna-se:

$$I = \frac{I_0}{1 + \varepsilon_2}, \quad I_0 = \frac{T_p^2}{\pi\rho_0 V^2} \quad 2.26$$

a qual representa uma Lorentziana.

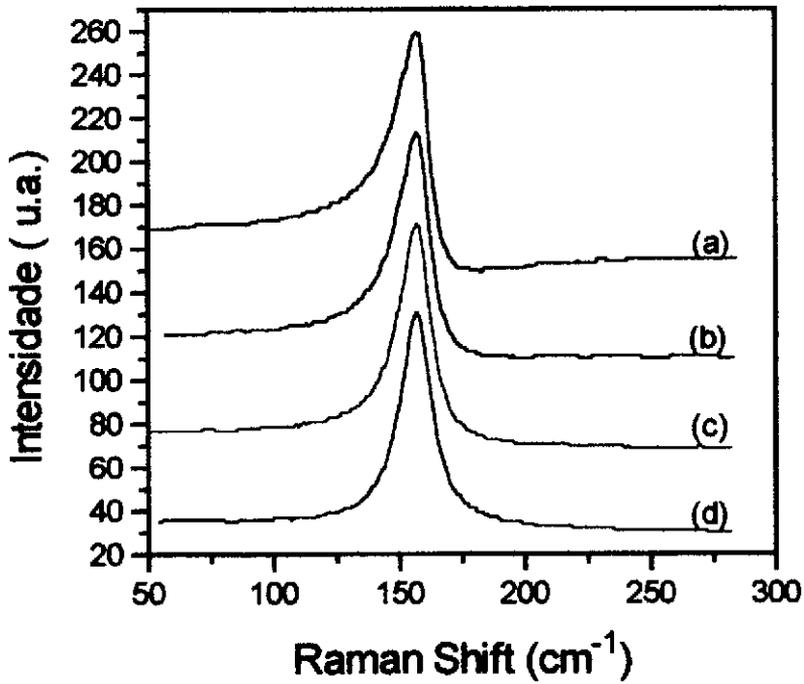


Figura 6: Formas de linha do fônon calculadas usando a equação 2.28 com $\omega_0 = 340 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ e (a) $q = -3, 0$, (b) $q = -5, 0$, (c) $q = -10, 0$, (d) $q = -100, 0$.

Observa-se o aumento da assimetria associado a menores valores do parâmetro q . O sinal do parâmetro q determina se a anti-ressonância concentra-se no lado direito ou esquerdo do máximo do pico.

2.7 - Substituição Isotópica

O efeito da substituição isotópica na frequência de vibração dos fônons pode ser demonstrado utilizando-se um modelo simples, (figura 7), no qual duas massas m são conectadas por uma mola de constante k . As massas constituem um oscilador harmônico simples, cuja frequência de vibração é dado por $\omega^2 = 2k/m$. Se cada massa m é aumentada de δm , a mudança fracional na frequência de vibração é dada por $\delta\omega/\omega = -\delta m/2m$. Para átomos de oxigênio, este modelo simples prediz um deslocamento isotópico negativo na frequência de

$\left(\frac{{}^{18}\omega - {}^{16}\omega}{{}^{16}\omega} \right) = -6,25\%$. Portanto, uma mudança na frequência de aproximadamente -6.25% será esperada no caso de uma substituição total de O^{16} por O^{18} . Modos normais que envolvem o movimento de oxigênio com algum outro tipo de átomo, e modos normais que envolvem somente o movimento dos átomos de oxigênio em sítios onde a substituição isotópica foi incompleta, são esperados terem um deslocamento isotópico reduzido. Modos normais que envolvem somente o movimento de cátions são esperados terem deslocamento isotópico nulo.

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 2.27$$

$$\frac{\delta \omega}{\omega} = - \frac{\delta m}{2 m} \quad 2.28$$

O modelo apresentado na figura 6 é estritamente válido para uma vibração onde somente participa o íon de massa m .

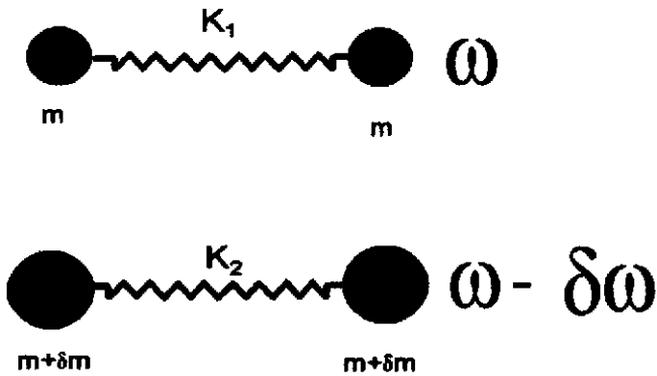


Figura 7: Modelo simples para descrever o deslocamento na frequência dos modos vibracionais após substituição de O^{16} por O^{18} .

2.8 - Efeito Anarmônico

Geralmente, assume-se que o meio espalhador consiste de átomos acoplados harmonicamente, cujo estado vibracional pode ser descrito em termos dos modos normais. Estes modos normais

podem ser tratados como osciladores harmônicos independentes. No tratamento quântico, cada oscilador com frequência ω e energia E , acima do estado fundamental, corresponde à n fônons, cada um com energia $\hbar\omega$, de forma que, $E=n\hbar\omega$. A independência dos modos normais implica que são ausentes as interações fônons-fônons. Assumindo a ausência de interações adicionais entre fônons e outras excitações implica que o fônon possui um tempo de vida infinito. Em qualquer técnica, que estuda a frequência do fônon por espalhamento de luz, é esperado uma função delta correspondendo à energia do fônon .

O tempo de vida de um fônon é primariamente limitado por interações com outros fônons. Os termos acima citados de segunda ordem da expansão do potencial interatômico em função dos deslocamentos dos átomos são chamados de termos anarmônicos, V_A , na energia potencial interatômica V . Visto que os termos anarmônicos são assumidos como sendo pequenos, a taxa e transição para o espalhamento fônon-fônon pode ser determinada através da teoria de perturbação de segunda ordem com elementos de matriz da forma $\langle \gamma_f | V_A | \gamma_i \rangle$. A energia potencial de um cristal devido ao deslocamento atômico pode ser expandida em série de Taylor em potências do deslocamento atômico sobre a posição de equilíbrio. Os termos de ordem cúbica e de ordem maiores, nesta expansão, combinam-se para dar V_A após transformar o deslocamento atômico, u_n , em coordenadas normais, Q_n . Expressando Q_n em termos dos

operadores de criação e aniquilação. Para uma boa aproximação, somente os termos de ordem cúbica e de quarta ordem podem ser considerados em V_A , visto que os termos de ordem maiores decrescem rapidamente em magnitude.

O efeito resultante destes termos anarmônicos é adicionar uma energia própria complexa na energia do fônon^[48]. Como resultado, a frequência harmônica do fônon, ω_0 , é substituída por uma frequência complexa a qual é dada aproximadamente por,

$$\omega = \omega_0 + \sum_1 - i\sum_2 \quad 2.29$$

assumindo $|\sum_1|, |\sum_2| \ll \omega_0$. Isto transforma a contribuição da função delta original para o espectro Raman, centrada em ω_0 , em uma Lorentziana com a posição do pico deslocado de $\omega_0 + \sum_1$ e um comprimento de linha (HWHW) dado por \sum_2 . A forma da linha do pico Raman (Stokes) torna-se, então:

$$I_s(\omega) = \frac{I_0}{(\omega_0 + \sum_1 - \omega)^2 + \sum_2^2} \quad 2.30$$

A dependência da temperatura com estas formas de linhas pode ser aproximadamente determinada através da dependência da temperatura com os parâmetros de energia \sum_1 e \sum_2 . Geralmente

a contribuição destas energias aumenta em magnitude com a temperatura. A largura de linha de um fônon anarmônico aumenta com a temperatura, enquanto a frequência normalmente diminui. Em princípio, a equação 2.30 deveria ser multiplicada pelo fator de Bose $n(\omega)+1$ para temperaturas T , maior que 0 K como requerido pelo teorema de flutuação e dissipação^[49].

Pela teoria de perturbações de segunda ordem, ambos os termos cúbico e quadrático do potencial anarmônico, contribui para o deslocamento da frequência \sum_1 , enquanto somente os termos cúbico contribui para a mudança na largura de linha \sum_2 ^[50].

CAPÍTULO III

PROPRIEDADES RAMAN DOS COMPOSTOS $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ 3.1 - $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (n=2)

3.1.1 - Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina não modulada do composto $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ com n=2 mostrada na figura 8, pertence ao grupo espacial I4/mmm (D_{4h}^{17}) com uma rede de Bravais tetragonal de corpo centrado composta de N=15 átomos. Os parâmetros de rede são $a \approx b \approx 5.4 \text{ \AA}$ e $c \approx 30.9 \text{ \AA}^{[51]}$.

A célula unitária do Bi2212 pode ser descrita como sendo constituída de planos de CuO_2 e BiO , dispostos em camadas, com a sequência $-CuO_2-Ca-CuO_2-SrO-BiO-BiO-SrO$. Cinco posições atômicas inequivalentes do oxigênio podem ser identificadas na rede de Bi2212 pela seguinte notação: O(1) e O(2) denotam os sítios de oxigênio ao longo dos eixos **a** e **b** na camada de cobre, O(3) denota os sítios de oxigênio na camada de Sr, O(4) denota os sítios de oxigênio totalmente ocupados na camada de bismuto e, O(5) denota os sítios de oxigênio na camada de

bismuto, cuja ocupação parcial conta para a incorporação variável do oxigênio (O_8).

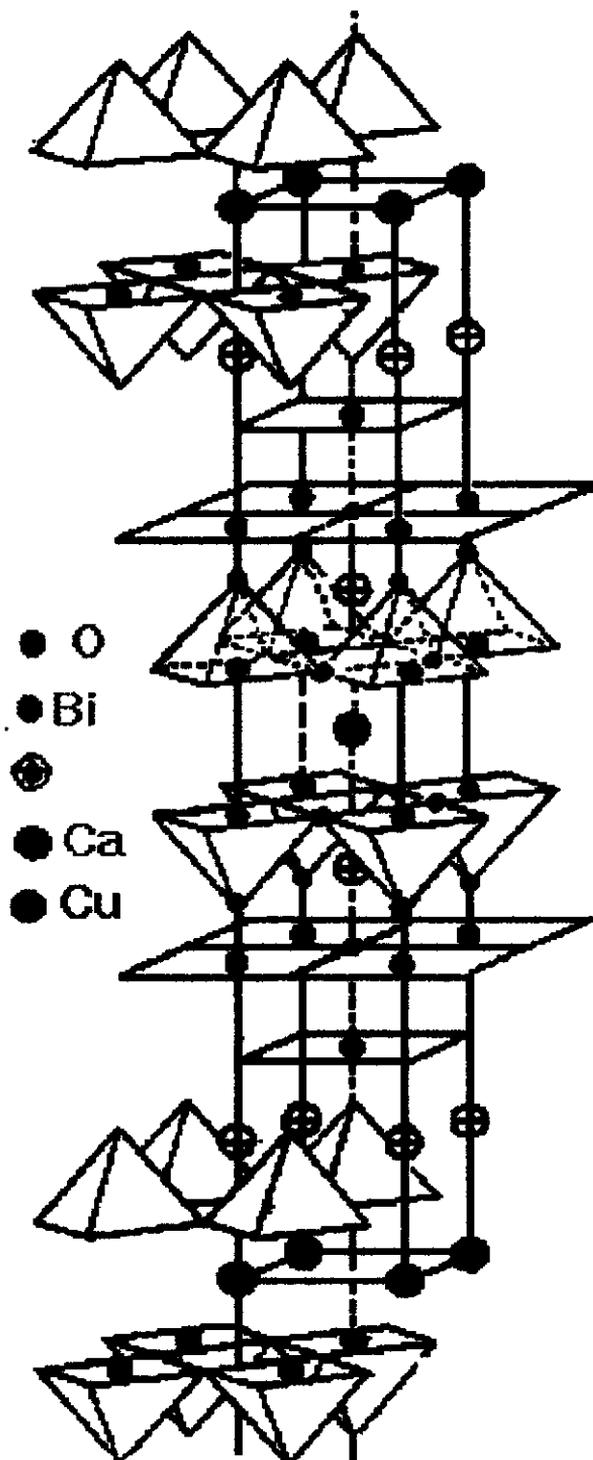


Figura 8 : Estrutura cristalina não modulada do composto $\text{Bi2212}^{(51)}$.

A célula unitária do $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ apresenta uma distorção ortorrômbica ao longo da diagonal dos eixos x - y e uma estrutura modulada ao longo do eixo b . A estrutura modulada periódica dos oxigênios na camada do Bi é incomensurável com a rede cristalina, com um período de aproximadamente $4.7b$, onde b é o parâmetro de rede na direção y . Medidas de difração de neutrons revelaram que o aspecto característico da estrutura modulada é a existência de átomos extras de oxigênio na camada de Bi-O^[53]. O átomo extra de oxigênio expande a ligação entre os bismutos, criando alternadamente regiões condensadas e regiões diluídas de Bi ao longo do eixo b . Devido ao deslocamento do átomo de bismuto, o átomo de oxigênio localizado no ápice da pirâmide de CuO_5 move-se junto com o bismuto, resultando em uma distorção da pirâmide. Com base neste modelo de oxigênio extra, vários autores propuseram que a estrutura modulada origina-se do desemparelhamento na rede entre os planos de CuO_2 e o bloco de BiO. Recentemente, Kambe et al.^[52] investigaram sistematicamente o período de modulação, desemparelhamento da rede, conteúdo de oxigênio e valência do Bi, com o intuito de clarificar a origem da modulação nestes compostos. Foi encontrado pelos referidos autores, que existe uma grande tendência para o período de modulação tornar-se maior com o decréscimo do conteúdo de oxigênio, indicando aparentemente que o modelo de átomos de oxigênio extras inseridos na camada de BiO dá origem à estrutura modulada. Entretanto, a estrutura modulada continuou a existir, mesmo em

amostras onde $\delta < -0.12$. Este fato indica que, embora o período de modulação está correlacionado com o conteúdo do oxigênio, seu excesso não é unicamente o responsável pela modulação. Um outro fator importante, que se deve levar em conta, é a influência da valência do bismuto no comprimento das ligações O-Bi-O e O-Cu-O devido à diferença na dimensão dos íons de Bi. O raio iônico do Bi^{3+} com número de coordenação 6 é de 1.17 Å e o do Bi^{5+} é de 0.76 Å. Portanto, o aumento da valência do Bi, resultará em um decréscimo no comprimento da ligação O-Bi-O e conseqüentemente um aumento no período de modulação e um decréscimo no comprimento da ligação O-Cu-O.

A dependência do período de modulação com a valência do bismuto e com o comprimento da ligação planar O-Cu-O foi também estudada por S. Kambe et al.^[52], onde os referidos autores encontraram que a mudança na valência do Bi^{3+} (1,17 Å) para Bi^{5+} (0,76 Å) resultará em um aumento no período de modulação de 4.22 à 5.45.

O autor, portanto, conclui que a origem da modulação no composto de Bi2212 é devido à correlação entre o desemparelhamento da rede, conteúdo de oxigênio e valência do bismuto. O desemparelhamento na rede entre o plano de CuO_2 e o bloco de BiO é relaxado pela expansão do bloco de BiO. O bloco de BiO é expandido pela inserção de oxigênio no bloco de BiO e pela mudança na valência do Bi. A inserção do átomo de

oxigênio leva à formação da estrutura modulada, como ilustrado na figura 9.

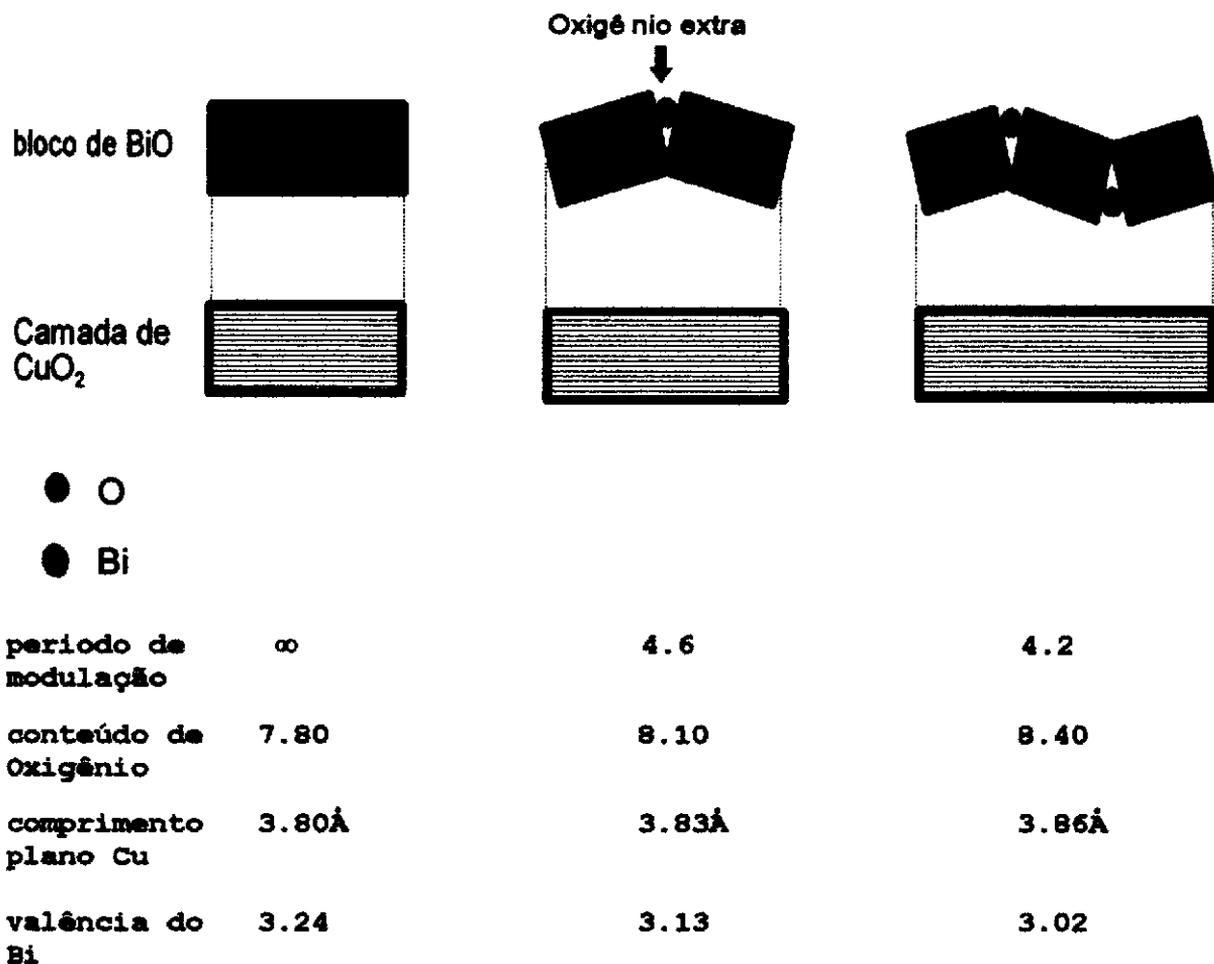


Figura 9: Esquema da relaxação do desemparelhamento entre o bloco de BiO e a camada de CuO_2 [52].

3.1.2 - Simetria dos Fônons

A intensidade da luz espalhada devido ao fônon com tensor Raman R é dada por $I \propto |\vec{E}_s \cdot \vec{R} \cdot \vec{E}_i|^2$, onde \vec{E}_i e \vec{E}_s são os vetores do campo elétrico incidente e espalhado, respectivamente. Diferentes geometrias de espalhamento, ou seja, diferentes escolhas da direção de \vec{E}_i e \vec{E}_s , pode, portanto, fornecer diferentes magnitudes relativas de cada um dos elementos α_{ij} de \vec{R} .

Devido às distorções existentes na célula unitária deste composto, o cálculo de dinâmica de rede e o de análise de teoria de grupo tornam-se difíceis de serem realizados com exatidão. A distorção periódica incomensural ao longo do eixo-y no plano de BiO pode resultar em uma quebra parcial da conservação de \vec{k} resultando em bandas largas com picos duplos.

A inexistência de um consenso com relação a que grupo espacial pertence este composto resultou em duas análises diferentes de teoria de grupo: uma baseando-se em uma estrutura tetragonal de corpo centrado não-distorcida, com grupo espacial $I4/mmm$ (D_{4h})^[2] outra, considerando uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial $Bbmb$ (D_{2h})^[57].

A determinação correta do grupo espacial, D_{4h} ou D_{2h} , é de grande importância devido às diferentes regras de seleção para o espalhamento Raman com simetrias A_{1g} e B_{1g} . Observe, nas equações 3.1a e 3.1b dos correspondentes tensores Raman de D_{4h} e D_{2h} , que o elemento zz do tensor Raman B_{1g} é zero. Isto significa que o correspondente fônon B_{1g} não deve aparecer para geometria de espalhamento, na qual a luz incidente e espalhada são ambas polarizadas na direção de z ou ao longo da direção do eixo- c . Observe também que, o tensor Raman (equação 3.1a) com simetria A_{1g} da estrutura tetragonal (D_{4h}), transforma-se em um modo com simetria A_g na estrutura ortorrômbica (D_{2h}). O tensor Raman do modo B_{1g} tem componentes xx e yy na estrutura tetragonal (D_{4h}) porém, tem componente (xy, yx) na estrutura ortorrômbica. Na estrutura tetragonal, o tensor Raman do modo B_{1g} (equação 3.1), transforma-se em um tensor não diagonal $(x'y', y'x')$ para um geometria de espalhamento com a polarização da luz incidente a 45° do eixo cristalino a . Esta última geometria é usada para distinguir os modos B_{1g} dos modos A_{1g} em cristais com célula unitária tetragonal.

Portanto, considerando o grupo pontual D_{2h} ortorrômbico, as geometrias de espalhamento (xx) , (yy) e (zz) permitem a detecção dos modos A_g , a de (xy) permite a detecção dos modos B_{1g} , a de (xz) permite a detecção dos modos B_{2g} e finalmente a de (yz) permite a detecção dos modos B_{3g} .

Entretanto, se considerarmos o grupo pontual D_{4h} tetragonal, a geometria de espalhamento (zz) permite unicamente a detecção dos modos A_{1g} . As geometrias (xx) e (yy), permitem a detecção dos modos B_{1g} e A_{1g} e finalmente a de (xz) ou (yz) permite a detecção dos modos E_g . Note-se que na polarização cruzada xy nenhum modo de vibração deve ser observado.

As regras de seleção nos experimentos de espalhamento Raman podem, portanto, serem utilizadas para identificar os modos vibracionais com simetria A_{1g} , B_{1g} e E_g .

$$D_{4h}: \quad A_{1g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad B_{1g} = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad 3.1a$$

$$D_{2h}: \quad A_g = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad B_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad 3.1b$$

A análise do grupo fator realizado sobre as vibrações dos 15 átomos na célula primitiva de Wigner-Seitz do $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, com grupo espacial D_{4h} , fornece 28 modos ópticos e dois modos acústicos com as seguintes simetrias e atividades: $6A_{2u}(\text{IR}) + B_{2u}(\text{inativo}) + 7E_u(\text{IR}) + 6A_{1g}(\text{R}) + B_{1g}(\text{R}) + 7E_g(\text{R}) + A_{2u}(\text{Ac}) + E_u(\text{Ac})$

(onde R= Raman, IR= Infra-vermelho e Ac= Acústico e os subscritos g e u significam "gerade" e "ungerade", respectivamente). As posições atômicas são mostradas na tabela Ia de acordo com sua classificação. Na tabela Ib estão listados a soma dos modos normais de acordo com suas atividades.

A análise do fator de grupo para a célula primitiva ortorrômbica (D_{2h}), fornece para cada átomo de Bi-, Sr-, Cu- e O_3 os seguintes modos permitidos Raman: $2 A_g + B_{1g} + B_{2g} + 2 B_{3g}$; e para cada átomo de O_1 -, O_2 -, O_4 -, O_5 - fornece os modos Raman: $A_g + B_{1g} + 2 B_{2g} + 2 B_{3g}$.

Na configuração experimental deste trabalho (medindo com as polarizações incidente e espalhada no plano **a-b** dos monocristais), os modos ativos Raman possíveis de serem detectados são: $12 A_g + 7 B_{1g}$ ou $6 A_{1g} + 1 B_{1g}$., assumindo uma estrutura ortorrômbica ou tetragonal, respectivamente.

Na figura 10 é mostrado um espectro Raman típico obtido em uma amostra monocristalina do composto Bi2212, preparada com $^{16}O_2$. A configuração de polarização utilizada foi $z(y,y)\bar{z}$. A principal característica neste espectro Raman é o aparecimento de 14 picos em aproximadamente 27, 47, 62, 110, 120, 129, 182, 287, 310, 350, 386, 458, 627 e 661 cm^{-1} .

Tabela I: Modos vibracionais do sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ com grupo espacial $I4/mmm$ e $c=30.66 \text{ \AA}$, $a=b=5.4 \text{ \AA}$ [51].

(a) Classificações dos modos normais

Átomos na posição 2a e 4e $2A_{2u}+2E_u+A_{1g}+E_g$

Átomos na posição 8g $A_{1g}+B_{1g}+2E_g+A_{2u}+B_{2u}+2E_u$

(b) Soma dos modos para Bi2212 agrupados de acordo com a atividade

Acústicos	$A_{2u}+E_u$
Ativos Infravermelho	$6A_{2u}+7E_u$
Ativos Raman	$6A_{1g}+B_{1g}+7E_g$
Silencioso	B_{2u}

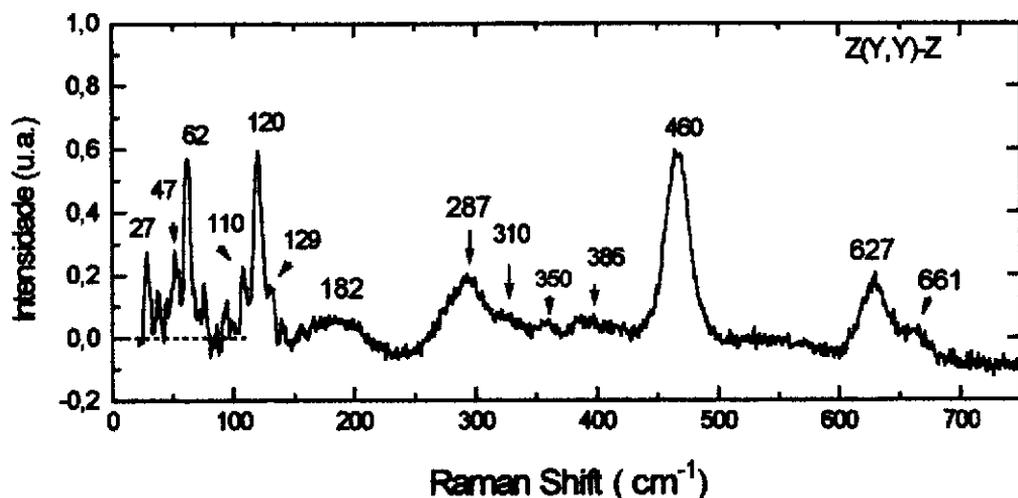


Figura 10: Espectro Raman característico dos monocristais de Bi2212 (O^{16}) obtidos com polarização $z(y,y)\bar{z}$.

A figura 11 mostra os resultados do cálculo de dinâmica de rede obtidos por Prade et al.^[54] para a fase do Bi2212. Neste cálculo foi utilizado uma célula primitiva tetragonal, desprezando as distorções ortorrômbicas descritas na secção 3.1.1. A importância deste cálculo teórico para este trabalho é que o mesmo pode servir como um guia para a identificação experimental dos modos vibracionais. Observa-se por este cálculo que os modos vibracionais com frequência Raman menores que 311 cm^{-1} correspondem a modos normais que são denominados pela vibração de cátions ao passo que, frequências Raman maiores que 311 cm^{-1} , correspondem a modos normais que são dominados pela vibração dos átomos de oxigênio na camada de estrôncio, bismuto e cobre.

Os resultados encontrados na literatura, com relação a identificação dos modos vibracionais, com frequências experimentais menores ou igual a 180 cm^{-1} estão razoavelmente de acordo, ou seja, o modo à 62 , 106 e 120 cm^{-1} correspondem à vibração do átomo de bismuto ao longo dos eixos-**a**(A_g)-**b**(B_{1g}) e -**c**(A_g), respectivamente. Os modos à 109 e 129 cm^{-1} , correspondem a vibração dos átomos de Cu ao longo dos eixos-**a**(A_g) e -**c**(A_g), respectivamente. O modo a 180 cm^{-1} corresponde à vibração dos átomos de Sr ao longo do eixo-**c**(A_g).

Cardona et al.^[2], demonstraram experimentalmente que o modo com vibração fora-de-fase (B_{1g}) dos átomos de oxigênio na camada de CuO ocorre próximo de 282 cm^{-1} . Assim como, identificou o pico a 287 cm^{-1} como a vibração do O-Bi ao longo do plano **a-b** devido aos defeitos $O(5)$ ou à modulação

incomensurável na direção **a**. Boekhold et al.^[55] identificaram este pico como correspondendo à vibração do oxigênio dos átomos O(4). Liu et al.^[56] interpretou este pico como correspondendo à vibrações dos átomos de oxigênio ao longo do eixo-**a** na camada de bismuto, fazendo-o Raman ativo por uma distorção ortorrômbica na célula unitária. Martinez et al.^[58] reportaram um estudo de Raman do pico 287 cm^{-1} em um intervalo de temperatura de 77 a 673K. Estes autores, encontraram que com o aumento da temperatura para 473K, este pico diminui sua altura e torna-se mais largo. Este efeito foi interpretado como sendo devido à vibração dos átomos O(5) na camada de bismuto, e interpretaram as mudanças induzidas pela temperatura como sendo devida à desordem.

Liu et al.^[56] interpretaram que o pico à 350 cm^{-1} está associado com um modo de vibração com simetria A_g^* devido à vibração dos átomos de oxigênio no plano do cobre, feito Raman ativo pela distorção ortorrômbica na célula unitária. O pico à 386 cm^{-1} foi interpretado como sendo vibrações no-plano dos átomos de oxigênio O(3) na camada de estrôncio. A identificação do pico 386 cm^{-1} foi baseada no cálculo de dinâmica de rede para uma célula unitária simplificada^[54].

O pico à 458 cm^{-1} , foi atribuído por Liu et al.^[56] a um modo no qual os átomos no sítio O(3) vibram na direção **c**. Sua identificação foi baseada no cálculo de dinâmica de rede, e evidenciada pela comparação dos dados com modos Raman do

composto $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_8$. Boekhold et al.^[55], observaram um "softening" na frequência do pico 458 cm^{-1} abaixo de T_c , o qual foi atribuído a uma mudança no "screening" eletrônico associado com o estado supercondutor. Concluíram assim, que o modo à 458 cm^{-1} envolve vibrações dos átomos de oxigênio na camada de cobre

Cardona et al.^[2] e mais recentemente Liu et al.^[56], tentativamente identificaram o modo à 627 cm^{-1} como sendo a vibração dos átomos de oxigênio no sítio O(4), no plano do bismuto. Esta interpretação foi atribuída fazendo analogia com os modos Raman do composto $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_8$ ^[58] à 599 cm^{-1} e em Tl2212 a 570 cm^{-1} .

Com base nos cálculos de densidade parcial de estados (PDOS), Boekholt et al.^[55] identificaram o pico à 661 cm^{-1} como sendo a vibração ao longo do eixo-*c* dos átomos de oxigênio nos sítios O(3). Cardona et al.^[2], e mais recentemente Liu et al.^[57], tentativamente identificaram o pico a 661 cm^{-1} como correspondendo ao sítio parcialmente ocupado O(5) na camada do bismuto. Esta identificação do pico 661 cm^{-1} foi evidenciada pelos resultados do estudo de Raman nos compostos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8-y/2}$ ^[59].

Como pode ser notado na discussão descrita acima, apesar do grande número de publicações relacionadas com o estudo dos

modos vibracionais Raman nos compostos de Bi2212, sua identificação definitiva permanece ainda controversa.

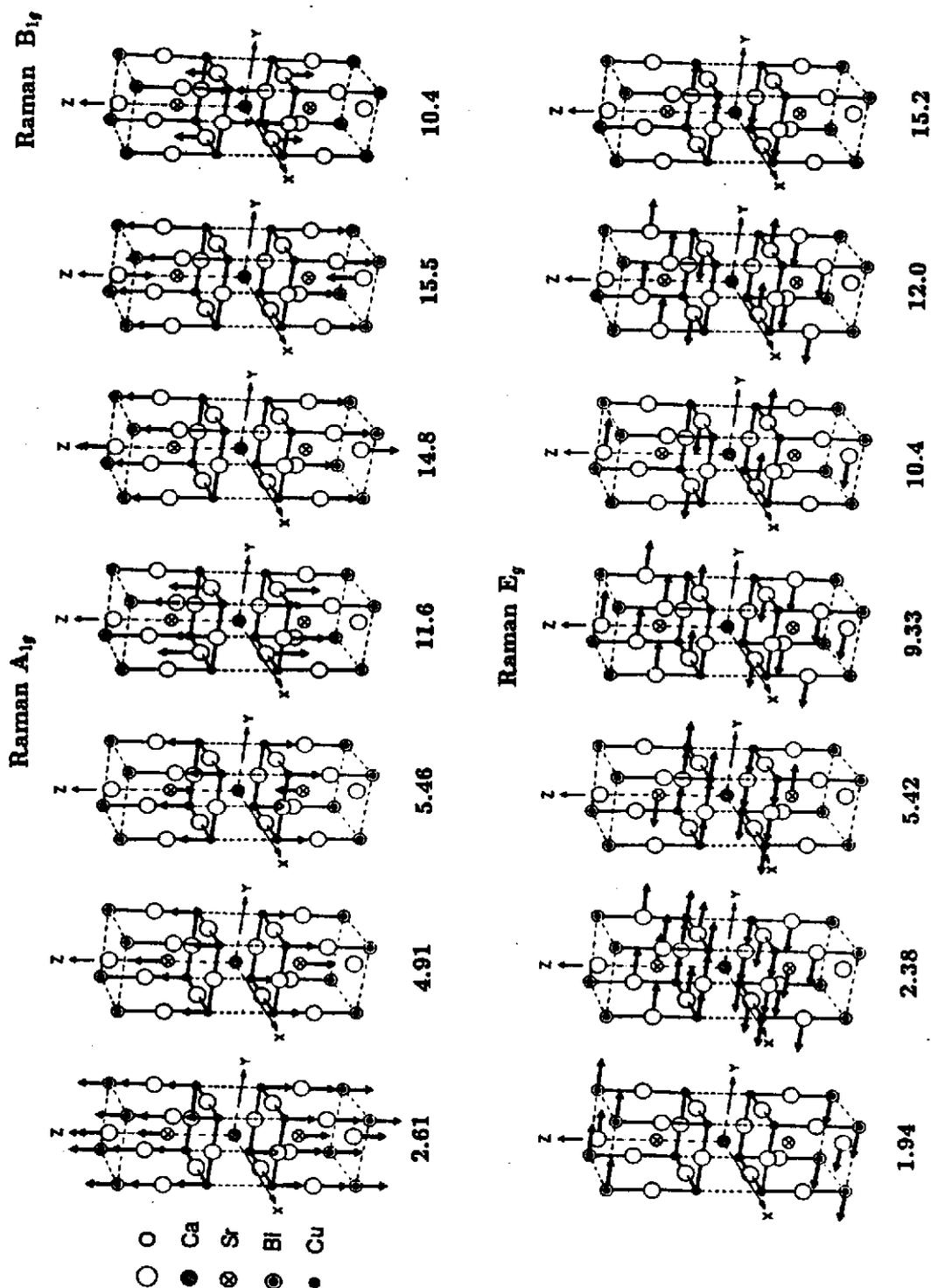


Figura 11: Modos vibracionais Raman preditos por cálculo de dinâmica de rede para o composto de Bi2212, baseado em uma célula unitária com simetria tetragonal (D_{4h})^[54]. A frequência dos modos estão em THz (1THz=33.37 cm^{-1})

Nesta trabalho, o efeito da substituição isotópica no espectro Raman será utilizado como uma ferramenta para clarificar a identificação dos modos vibracionais de alta frequência (modos nos quais, o movimento dos átomos de oxigênio são predominantes).

3.2 - $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ (n=1)

3.2.1 - Estrutura Cristalina

A estrutura não modulada tetragonal (D_{4h}) do 2201 está ilustrada na figura 12. Os parâmetros de rede são $a \approx b \approx 5.4$ Å e $c \approx 24.6$ Å^[51].

Como na fase n=2 (Bi2212), o Bi2201 também possui uma estrutura modulada com periodicidade ao longo do eixo **b** de 4.7b e ao longo do eixo **c** entre c e 4c. Esta estrutura modulada está também correlacionada com o excesso da concentração de oxigênio (δ) na camada de Bi-O e pode ser completamente eliminada por "doping" com átomos de chumbo, como será mostrado no capítulo V.

Uma camada de átomos de cobre e oxigênio O(1) (Cu-O(1)=2,0 Å) está localizada entre duas camadas de Sr-O(2). Visto que os átomos de O(2) estão imediatamente acima e abaixo dos átomos de cobre (Cu-O(2)=2.6 Å), cada átomo de cobre está cercado por um octaedro alongado de átomos de oxigênio. O estrôncio possui nove átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos, com uma distância média Sr-O de aproximadamente 2.7 Å. Após a camada de estrôncio estão as camadas de Bi₂O₂ nas quais os átomos de bismuto possuem uma coordenação octaédrica altamente distorcida. Quatro Bi-O₃ ligam-se quase normal ao eixo-c em um intervalo de comprimento de 2.2 Å à 2.9 Å. A constante de força mais forte corresponde à ligação do Bi com o O(2) da camada de estrôncio ($d_{\text{Bi-O}(2)} = 2.0 \text{ Å}$), enquanto que a mais fraca corresponde à ligação do Bi com os O(3) que estão na camada adjacente de Bi₂O₂ ($d_{\text{Bi-O}(3)} = 3.0 \text{ Å}$).

3.1.2. - Simetria dos Fônons

De acordo com a análise de teoria de grupos baseado em uma célula unitária tetragonal com grupo espacial I4/mmm, a estrutura não modulada do 2201 possui quatro modos ativos Raman com simetria A_{1g} e quatro modos com simetria E_g, os quais, estão associadas com os modos normais que envolvem vibrações simétricas ao longo do eixo-c dos átomos de Bi, Sr, O(1) e O(3)^[60].

Uma análise baseada em uma célula ortorrômbica centro-simétrica com grupo espacial Bbmb, prediz nove modos ativos Raman com simetria A_{1g} e cinco modos ativos com simetria B_{1g} ^[56], incluindo não somente os modos com vibrações simétricas ao longo do eixo **c**, mas também modos que correspondem a vibrações ao longo dos eixos **a** e **b**.

Tabela II: $Bi_2Sr_2CuO_6$ com grupo espacial $I4/mmm - D_{4h}^{17}$ ($Z=2$),
 $c=24.607 \text{ \AA}$, $a=b=5.4 \text{ \AA}$ e $T_c \cong 10K$ ^[51]

(a) Classificação dos modos Normais

Átomos na posição 2a (Cu)	$A_{2u}+E_u$
Átomos na posição 4c (O_2)	$A_{2u}+B_{2u}+2E_u$
Átomos na posição 4e (Sr, Bi, O_1 e O_3)	$A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$

(b) Soma dos modos para $Bi_2Sr_2CuO_6$, agrupados de acordo com atividade

Acústico	$A_{2u}+E_u$
Ativos Infra-Vermelho	5 A_{2u} + 6 E_u
Ativos Raman	4 A_{1g} +4 E_g
Silencioso	B_{2u}

Considerando o grupo espacial como sendo tetragonal, (D_{4h}), os resultados de teoria de grupo para cada posição atômica são mostrados na tabela IIa de acordo com sua classificação. A tabela IIb lista a soma dos modos normais de acordo com sua atividade. Nota-se que os modos ativos Raman envolvem movimento somente dos átomos de Sr, Bi, O(2) e O(3), os quais estão localizados no sítio 4e.

Um espectro Raman característico do composto de Bi2201, é mostrado na figura 13, onde as principais características são os modos vibracionais a: 20, 41, 67, 106, 120, 153, 200, 290, 325, 386, 459, 629 e 660 cm^{-1} .

Apesar do composto de Bi2201 possuir um célula primitiva mais simples que a do composto de Bi2212, existe atualmente (como no caso de $n=2$) algumas controvérsias com relação a identificação dos modos vibracionais Raman, como descrita abaixo.

Liu et al.^[56], identificaram o modo a 20 e 41 cm^{-1} como sendo devido a um modo de amplitude e ao espalhamento de segunda ordem do modo de amplitude, respectivamente. Segundo estes autores, estes modos aparecem devido à modulação estrutural neste composto. Recentemente, Kevin et al.^[61]

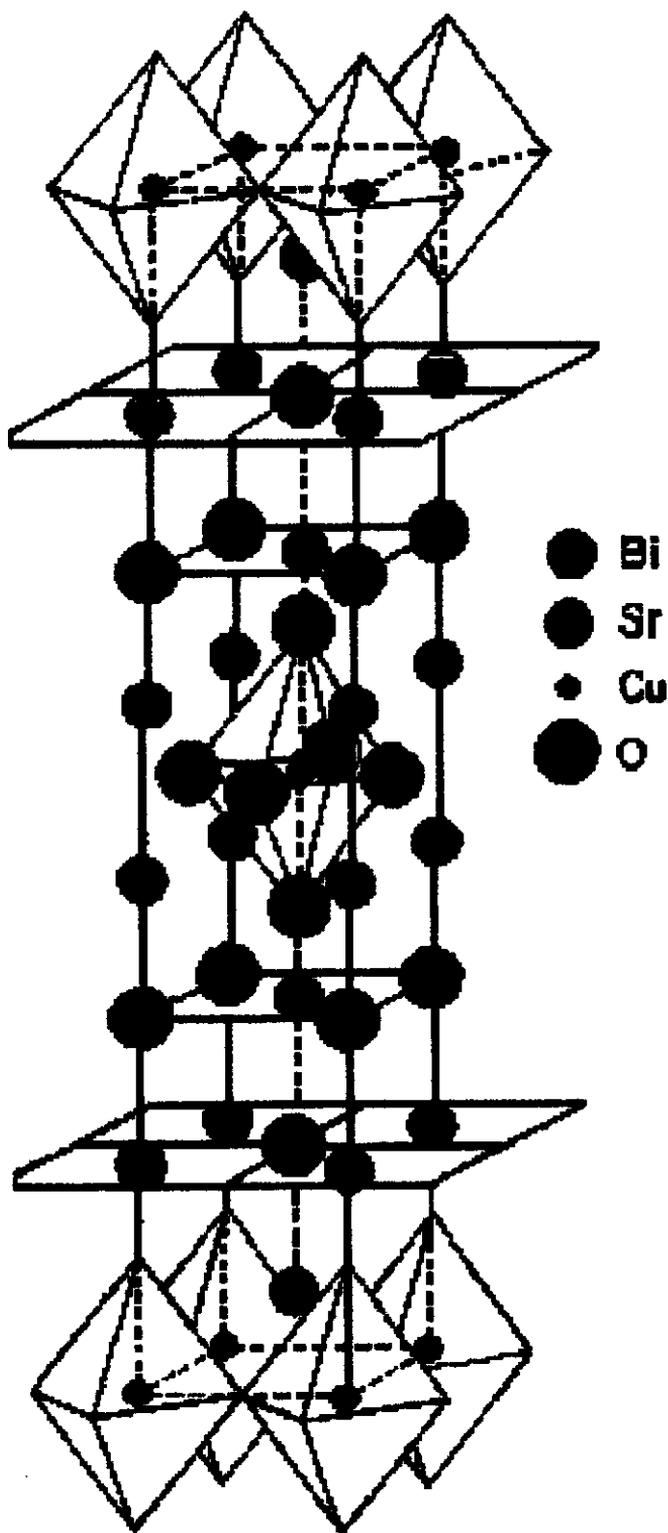


Figura 12: Célula unitária tetragonal não modulada do composto Bi2201.

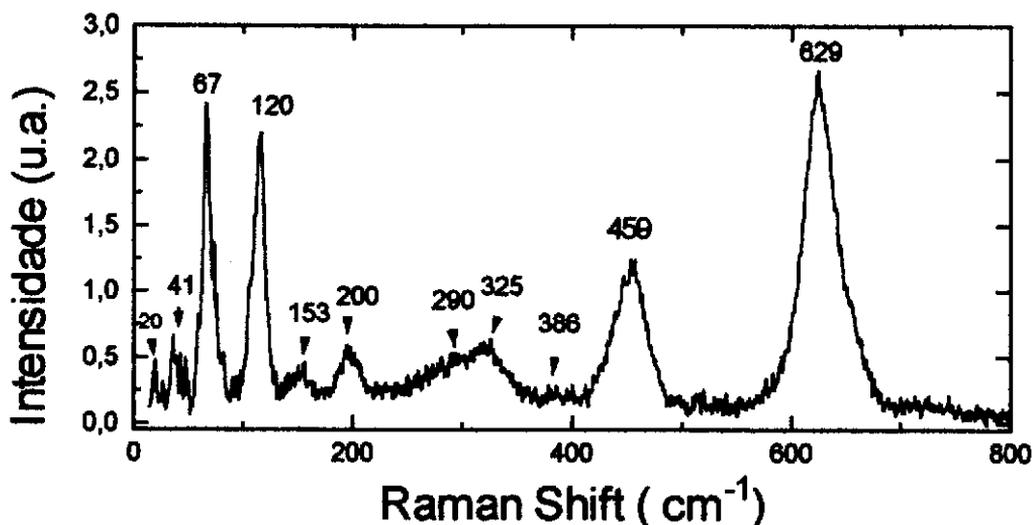


Figura 13: Espectro Raman característico do composto de Bi2201 policristal mostrando os modos A_{1g} à: 20, 41, 67, 106, 120, 153, 200, 290, 325, 386, 459, 629 e 660 cm^{-1} .

observaram que estes dois modos continuam a existir em amostras monocristalinas ausentes de modulação (devido a dopagem com chumbo). Concluindo assim, que a estrutura modulada não pode ser usada para explicar a origem destes modos vibracionais. Utilizando-se da similaridade da família dos supercondutores de Bi com as redes dos compostos "dichalcogenides" (como por exemplo, MoS_2), Kevin et al^[61] identificaram estes dois modos como tornando-se ativos devido à ligação fraca das intercamadas que ocorre entre as unidades moleculares situadas acima e abaixo (ao longo do eixo-c) do centro de inversão (camada de BiO). Assim, estes dois modos corresponderiam à modos do tipo B_{1g} devido a interação fraca

entre os planos que estão localizados acima e abaixo da camada de BiO (rigid-layer lattice).

Existe consenso na identificação dos modos a 67 e 106 cm^{-1} como sendo devido a vibração dos átomos de Bi ao longo do eixo- \mathbf{a} (A_g) e $-\mathbf{b}$ (B_{1g}).

Liu et al.^[56] e Cardona et al.^[2] tentativamente identificaram o modo a 120 cm^{-1} como correspondendo à vibração dos átomos de Bi ao longo do eixo- \mathbf{c} (A_g). Bush et al.^[62], identificaram estes modo como correspondendo a vibração dos átomos de estrôncio ao longo do eixo- \mathbf{c} .

Liu et al.^[56] sugeriram que os modos a 155 e 200 cm^{-1} correspondem à vibração dos átomos de estrôncio ao longo dos eixos- \mathbf{a} (A_g) e $-\mathbf{c}$ (A_g).

Existe uma certa concordância com as referências^[2, 56, 62] nas identificações dos modos vibracionais com simetria A_g nas frequência acima de 200 cm^{-1} , ou seja, 290 (O_{Bi} eixo- \mathbf{a}), 325 (O_{Cu} eixo- \mathbf{a}), 459 (O_{Sr} eixo- \mathbf{c}), 625 (O_{Bi} eixo- \mathbf{c}) e 660 (O_{δ}) cm^{-1} . A única controvérsia existente neste intervalo de frequência é com relação ao modo à 386 cm^{-1} , o qual foi identificado por Liu et al.^[56] como correspondendo a vibração dos átomos de oxigênio ao longo do eixo- \mathbf{a} na camada de Sr, ao passo que, Cardona et

al.^[2], identificaram este modo como correspondendo à vibração dos oxigênios em fase ao longo do eixo-*c* na camada de Cu.

Neste trabalho, o estudo do composto de Bi2201 dopado com Pb foi utilizado para determinar a influência da estrutura modulada nos modos vibracionais. Um outro fator importante em estudar o composto de Bi2201 está no fato deste composto possuir uma estrutura cristalina mais simplificada que a do composto de Bi2212. Assim, os resultados obtidos pela análise dos fônons neste composto pode ser de grande valia para ajudar-nos na identificação dos modos vibracionais do Bi2212, como será descrito no capítulo VI.

CAPÍTULO IV

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Introdução

Neste projeto as amostras policristalinas e monocristalinas foram preparadas pelo método convencional de reação no estado sólido e método de fluxo, respectivamente.

É conhecido que as propriedades supercondutoras dos compostos da família do Bi dependem fortemente das condições de preparação como, por exemplo à atmosfera de tratamento. Esta dependência, esta diretamente relacionada com a quantidade de oxigênio na rede cristalina.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é fazer uso da alta mobilidade do oxigênio na rede cristalina para realizarmos substituição isotópica de O^{16} por O^{18} assim como, estudar sua influência nos modos vibracionais utilizando-se da técnica de espalhamento Raman. A influência da substituição isotópica nas propriedades supercondutoras serão estudadas por medidas de magnetização DC. As técnicas de preparação e estudos que serão empregados são: Dopagem, troca isotópica de oxigênio e estudo de Raman polarizado.

4.2 - Preparação das Amostras

4.2.1 - Método I : Síntese de Policristais

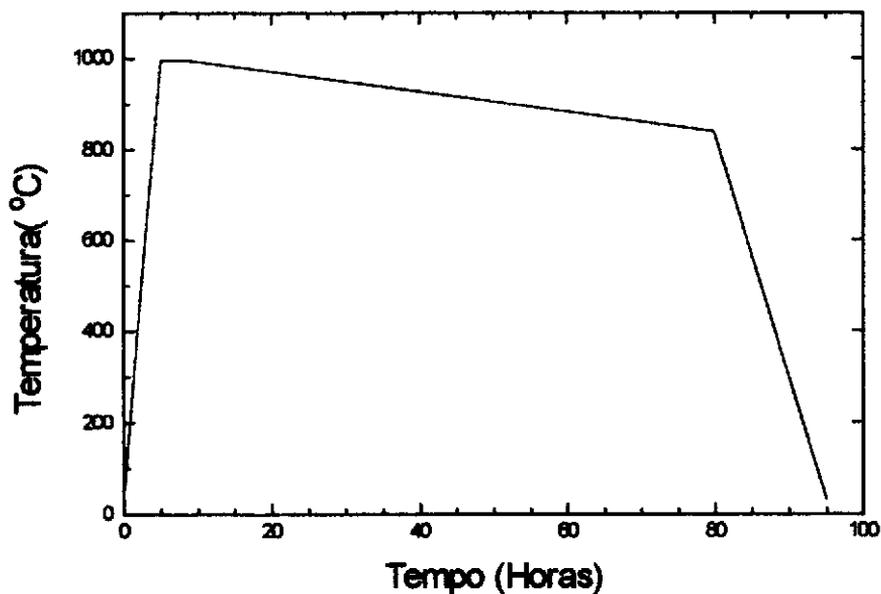
4.2.1.1 $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{Cu}_{6+\delta}$

Este composto foi preparado em seis concentrações diferentes de chumbo, a saber: $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ e 0.5 . Os materiais iniciais, Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 e CuO com no mínimo 99.999% de pureza foram automaticamente misturados estequiometricamente por duas horas até os compostos estarem visualmente homogeneizados. Subsequentemente, as misturas foram colocadas dentro de um forno na temperatura ambiente. Por 6 horas, a temperatura do forno foi elevada para 830°C e mantida constante por 10 horas. As amostras foram então resfriadas dentro do forno até a temperatura ambiente e trituradas manualmente por 20 minutos, usando um almofariz de ágata. Imediatamente após serem trituradas, as amostras foram prensadas em formas cilíndricas com aproximadamente 2.5 mm de altura por 6.0 mm de diâmetro. As amostras com $x = 0$ e 0.1 foram tratadas por 15 horas a 885°C , enquanto as amostras com $x > 0.1$ foram tratadas por 15 horas a 850°C . Todas as amostras foram resfriadas lentamente à temperatura ambiente.

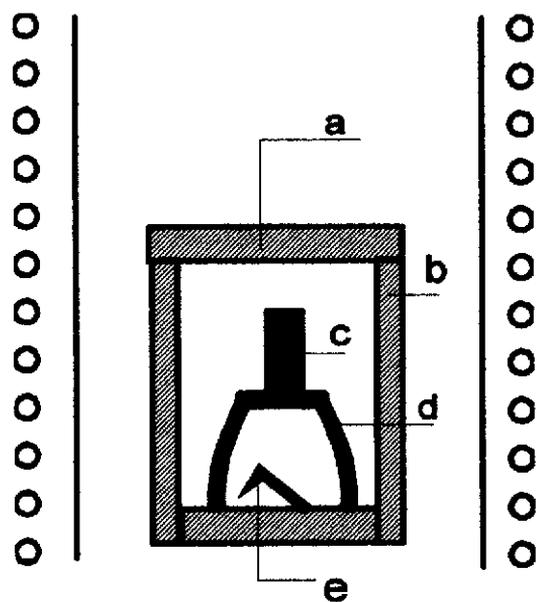
4.2.2 - Método II : Crescimento de Monocristais

4.2.2.1 - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Os monocristais destes compostos foram crescidos pela técnica de fluxo, utilizando-se do método de cadinho duplo^[63]. A composição inicial utilizada foi 2:1.9:1.1:2. Os materiais Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 e CuO com pureza de 99.999% foram misturados mecanicamente por duas horas em recipiente de ágata. O material resultante foi calcinado em atmosfera ambiente a 760°C por 15 horas com moagens intermediárias. O material pré-reagido foi subseqüentemente aquecido a 860°C por 24 horas com três moagens intermediárias, e então resfriados por 10 horas até à temperatura ambiente. O material resultante foi colocado no topo de um segundo cadinho de alumina. O programa de temperatura e o esquema experimental está mostrado na figura 14. Os experimentos foram realizados utilizando-se de 80g de material em cada cadinho de 20ml. A mistura foi aquecida à 995°C e mantida por 4 horas. Posteriormente, resfriada lentamente para 840°C por 80 horas e subseqüentemente resfriada à temperatura ambiente por 15 horas. Os monocristais em forma de placas foram crescidos sob o segundo cadinho e separados do fluxo por clivagem. A dimensão dos monocristais obtidos foram de aproximadamente $5 \times 4 \times 0.1 \text{ mm}^3$. Alguns monocristais cresceram com duas faces cristalinas orientadas perpendicular uma à outra.



(a)



(b)

Figura 14: (a) Programa de temperatura e (b) esquema utilizado para o crescimento de cristais de Bi₂212 onde (a) tampa do cadinho, (b) cadinho externo, (c) amostra de 2212, (d) cadinho interno e (e) pedaços de alumina.

4.2.3 - Método III - Substituição Isotópica

4.2.3.1 - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

A substituição isotópica de oxigênio (O^{16} por O^{18}) foi realizada pela técnica de difusão gasosa à alta temperatura. Após cada substituição, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman. O diagrama do equipamento utilizado na substituição isotópica está mostrado na figura 15. O mesmo consiste de um tubo de quartzo, de um tubo sólido de quartzo, uma válvula de alta pressão (Nupro), medidor de pressão tipo CM120-G1000A - com um intervalo de 10^{-3} até 1000 torr (Inficon) conectado a um controlador (Inficon - modelo CM3) e o forno conectado a um controlador de temperatura (Omega - modelo CN-2011). A redução do volume no tubo de quartzo foi realizada com a introdução do tubo de quartzo sólido de 325 mm de comprimento por 11 mm de diâmetro, o qual está montado na posição horizontal com o medidor de pressão conectado no extremo do tubo de quartzo. As amostras foram colocadas no extremo oposto ao medidor de pressão, o qual foi conectado a um reservatório de O^{18} (98,9%) e a uma estação de bomba de vácuo. Para a troca do O^{16} por O^{18} , as amostras foram primeiramente tratadas em fluxo de gás de nitrogênio por 36 horas a 550°C e então colocadas no tubo de quartzo e evacuadas à temperatura ambiente a 10^{-3} torr e mantida a esta pressão por 1 hora. O tubo de quartzo evacuado foi então preenchido com O^{18} à temperatura ambiente. O sistema foi aquecido a 550°C por 24 horas e resfriado lentamente à temperatura ambiente. A pressão

de O^{18} foi de aproximadamente 970 torr à temperatura ambiente e durante o tratamento térmico elevou-se para 1010 torr.

Após cada amostra ser caracterizada, a substituição isotópica foi invertida usando o mesmo procedimento descrito acima, porém usando O^{16} .

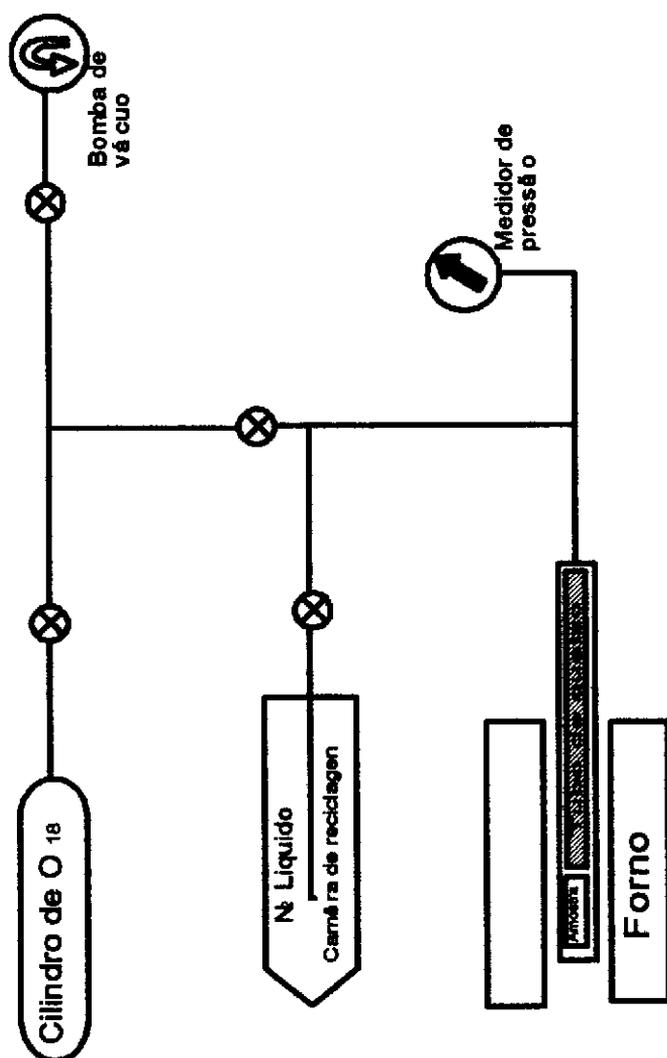


Figura 15: Esquema do sistema para substituição isotópica de oxigênio.

4.3 - Caracterização das Amostras

4.3.1 - Resistividade Vs Temperatura

Medidas da resistividade vs temperatura foram obtidas pela técnica de quatro-pontas com uma frequência a.c. de 53 Hz e uma corrente de 1 mA. Emulsão coloidal de prata foi utilizada para melhorar os contatos elétricos. A temperatura das amostras foi medida utilizando-se de um termopar de Au-Fe (0.03%) vs Cromel. Para cada composição nominal dos cristais, um conjunto de duas ou três medidas foram efetuadas.

4.3.2 - Difração de Raio - X

As amostras monocristalinas e policristalinas foram caracterizadas por raio-X usando uma radiação CuK_α em um difratômetro Phillips PW1013 com uma escala angular de ± 0.010 . Uma amostra de silício foi utilizada como referência.

4.3.3 - Espectro de Dispersão de Comprimento de Onda (WDS)

Esta técnica foi utilizada para determinar quantitativamente a composição das amostras monocristalinas e policristalinas, determinar a concentração de impurezas (como por exemplo, Alumina) e confirmar se o dopante utilizado

(como por exemplo, Pb) estavam presentes na rede cristalina dos compostos matrizes.

4.3.4 - Microscopia Eletrônica (EDX)

Esta técnica foi utilizada para a verificação da superfície cristalina e para a determinação da homogeneidade das amostras monocristalinas e policristalinas. O microscópio eletrônico foi acoplado a uma medidor de energia dispersiva de raios-X (EDX) para uma determinação qualitativa dos compostos. Na figura 16 é mostrado a superfície cristalina de um dos monocristais de Bi2212 obtida por EDX.

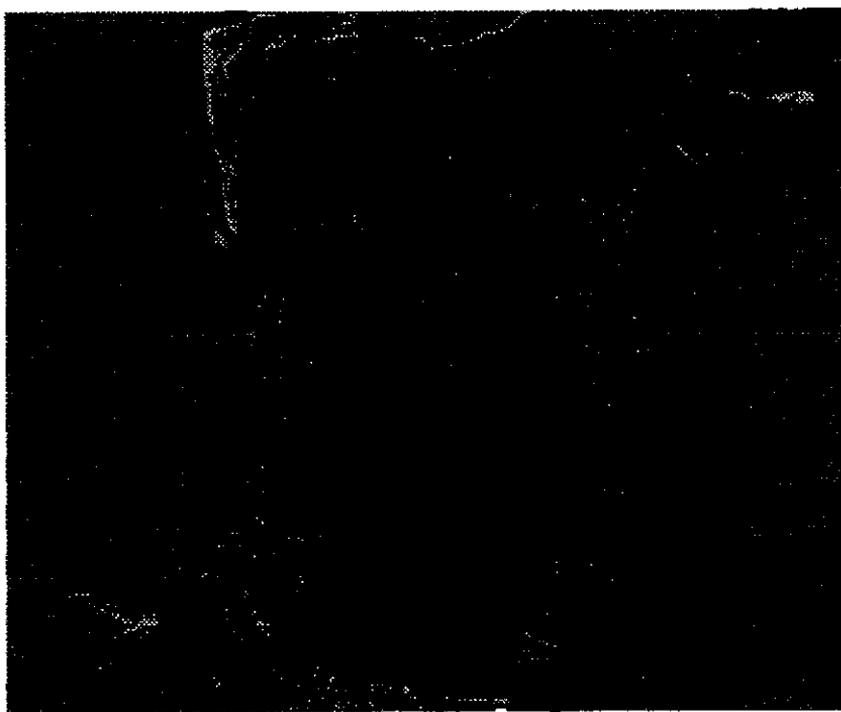


Figura 16 : Superfície característica de uma das amostras monocristalinas de Bi2212

4.3.5 - Espectroscopia Raman

Medidas de micro espectroscopia Raman foram realizadas à temperatura ambiente utilizando-se de um espectômetro Raman Spex Triplamate 1877B acoplado a um detetor CCD ("Ontario Laser and Lightwave Research Centre" - Universidade de Toronto). Medidas de espalhamento Raman em função da temperatura foram obtidas utilizando-se de um espectrômetro Jobin-Yvon T6400 acoplado a um detetor multicanal CCD e um sistema ciclo-fechado de hélio (Displex- Air Products)(UNICAMP - IFGW). Em ambos os casos as amostras foram iluminadas com uma incidência quase normal e a radiação espalhada coletada em retro espalhamento (back-scattering). A radiação de excitação utilizada foi a linha 530.90 nm (Spex) e 514.53 nm (Jobin-Yvon) de um laser de Criptônio e Argônio, respectivamente. O diâmetro do foco nas amostras foi estimado como sendo de aproximadamente 10 μm . Cada amostra foi montada no microscópio ou na macrocâmara do equipamento Raman de maneira idêntica. Uma câmera de vídeo e um monitor foram utilizados para posicionar e focar o feixe de laser em uma pequena região da amostra. A potência do laser nas amostras foi mantida a mais baixa possível (1,3 mW) minimizando-se assim seu aquecimento e evitando que a amostra seja danificada. Cada espectro para monocristais e policristais foram obtidos sob as mesmas condições.

Para reduzir a quantidade de luz espalhada no equipamento Spex, um filtro holográfico foi utilizado para atenuar o espalhamento Rayleigh, melhorando assim a razão sinal ruído

para frequências abaixo de 200 cm^{-1} . Um esquema do espectrômetro Raman Spex indicando a posição do filtro holográfico é mostrado na figura 17. Com esta montagem foi possível detectar modos Raman com uma frequência abaixo de 47 cm^{-1} . Com o espectrômetro Jobin-Ivon, modos com frequências tão baixa quanto 18 cm^{-1} podem ser detectados, sem a utilização de SNHF.

Espectro Raman coletados em função da temperatura foram obtidos utilizando-se uma grade de 1800 pixel centrada em uma posição fixa correspondendo a uma frequência de 458 ou 290 cm^{-1} (dependendo do fônon a ser estudado) com um tempo de integração de 3600 sec.

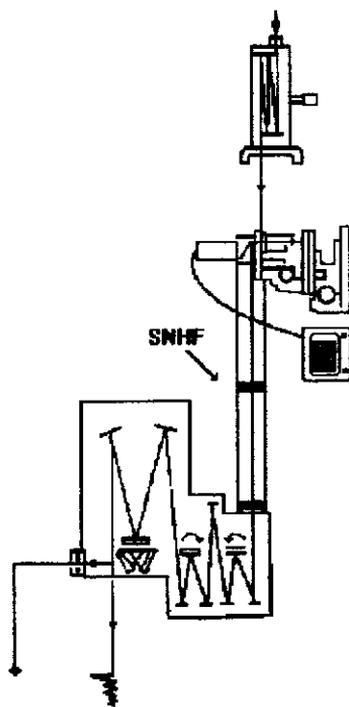


Figura 17 : Esquema do espectrômetro Spex mostrando a posição de instalação do filtro holográfico.

4.3.6 - Medidas de Magnetização D.C.

Medidas de magnetização DC foram obtidas usando um magnetômetro SQUID comercial (Quantum Design - modelo MSDS-5) com um campo externo de 2.0 Oe. O procedimento utilizado para a coleta das medidas de magnetização foi primeiramente aquecer as amostras a uma temperatura de 150 K. Após estabilização da temperatura, um campo de 1T foi aplicado e em seguida a amostra resfriada a 5K com campo zero. Após a estabilização da temperatura, o campo de 2.0 Oe foi aplicado, e um conjunto de medidas foram tomadas até uma temperatura de 115K.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

5.1 - Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais obtidos para cada grupo de amostras com $n = 1$ e 2 , sendo que, um resumo dos principais resultados do espectro Raman serão apresentados em uma tabela no final deste capítulo.

5.2 - $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_{6+\delta}$

As amostras deste composto foram preparadas segundo o método I descrito na seção 4.2.1. A caracterização destas amostras foram realizadas pelas técnicas descritas a seguir:

5.2.1 - Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-X foi realizada como descrito na seção 4.3.2. As amostras com $\text{Pb}=0$ forneceram um espectro de raios-X correspondente à fase de Raveau^[64,65]. As amostras dopadas com $x=0.1$ e 0.2 forneceram um espectro o qual corresponde à fase cristalina tetragonal. As amostras dopadas com $x>0.2$ possuem reflexões, que correspondem à fase ortorrômbica. A transição de fase é mostrada na figura 18,

pela separação da linha (200) a 33.6° em duas outras linhas (200) e (020). Um pequeno alargamento do pico a 33.6° na amostra com $x=0.3$ indica que esta amostra também possui uma estrutura ortorrômbica.

Neste trabalho, os dados de raios-X indicam que a transição de fase tetragonal para ortorrômbica ocorre com uma fração de chumbo próxima de $x_S = 0.3$, ao passo que outros autores reportaram que esta transição de fase ocorre com x_S no intervalo de 0.1 a 0.2. Outros autores^[64] também detectaram uma leve distorção ortorrômbica nas amostras com $Pb = 0$. Nossas amostras foram resfriadas lentamente até à temperatura ambiente antes de cada estágio intermediário de moagem, enquanto que as amostras dos outros grupos foram resfriadas bruscamente. Com o objetivo de identificar a fonte de discrepância, foram realizados experimentos seguindo o mesmo procedimento de Maeda et al.^[64]. Nestas amostras encontramos que a transição de fase tetragonal para ortorrômbica ocorreu com uma fração de chumbo $x = 0.1$ a 0.2 . É conhecido que a taxa de resfriamento lento do forno durante a reação aumenta o peso das amostras devido ao aumento do conteúdo de oxigênio absorvido^[65]. Estes resultados indicam portanto que a fração de chumbo onde a transição de fase estrutural ocorre, depende diretamente do conteúdo de oxigênio nas amostras.

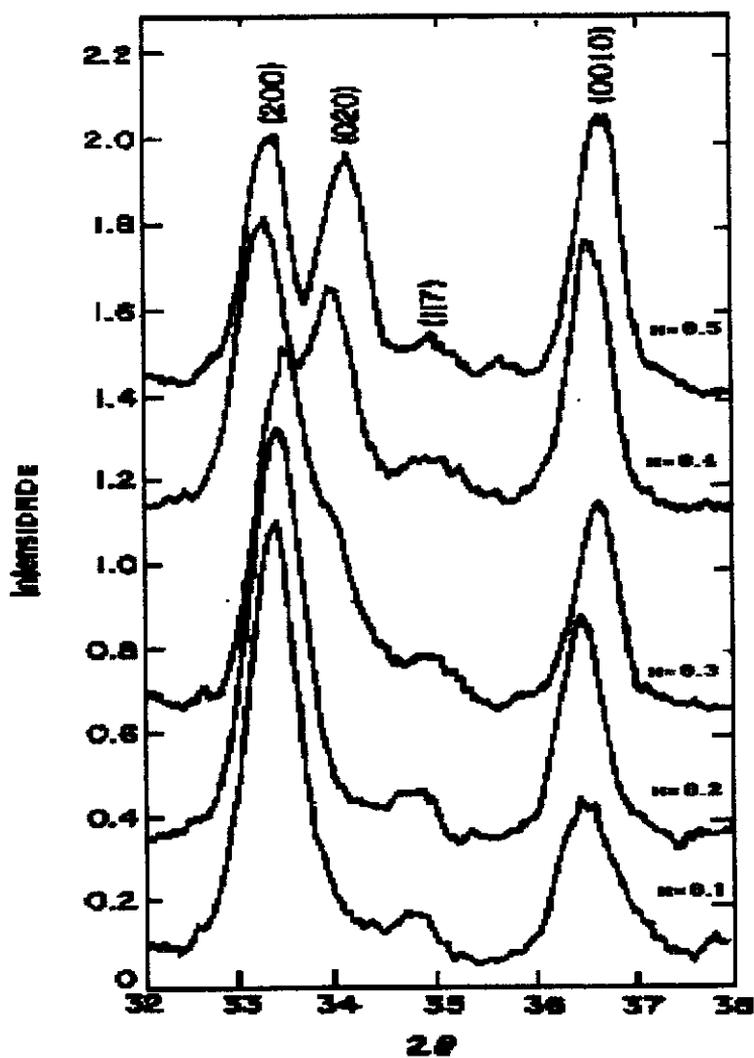


Figura 18 : Difração de Raio-X próxima do pico (200) e (020) no composto Bi₂201 + Pb.

5.2.2 - Resistividade vs Temperatura

A técnica e o equipamento utilizados nas medidas de resistividade estão descritos na seção 4.3.1. A variação da resistividade com a temperatura está mostrada na figura 19. Para as amostras com x em um intervalo de 0 a 0.3, a resistividade varia linearmente com T . Para as amostras com x em um intervalo de 0.4 a 0.5, uma pequena fase semicondutora é observada quando T aproxima-se da T_c . A resistividade é mínima para as amostras com $x = 0.3$, em acordo com os resultados de outros grupos^[66]. As amostras com conteúdo reduzido de oxigênio, as quais foram preparadas pelo método descrito por Maeda et al.^[64] mostraram um aumento da resistividade quando T se aproxima de T_c , em todo o intervalo de concentração de Pb. Em nossas amostras, a máxima temperatura de transição ocorreu em um intervalo de $0.0 \leq x \leq 0.1$. Na figura 20, está ilustrado um gráfico de T_c vs x , o qual está consistente com os resultados dos outros grupos^[66].

5.2.3 - Espectroscopia Raman

Os resultados de medidas Raman, obtidos à temperatura ambiente estão apresentados na figura 21. Os modos de vibrações observados na amostra com $Pb=0$ estão de acordo com os resultados reportados previamente por Liu et al.^[56]. O espectro de Raman obtido mostra a ocorrência de várias

alterações devido ao aumento do conteúdo de chumbo, como numeradas abaixo:

- (a) O modo vibracional à 459 cm^{-1} diminuiu de intensidade e tornou-se assimetricamente mais largo, sendo que com $x=0.3$ um novo modo emerge à 520 cm^{-1} .
- (b) O modo à 629 cm^{-1} aumentou sua intensidade e o pico à 660 cm^{-1} desapareceu.
- (c) O par de modos à 153 cm^{-1} e 200 cm^{-1} foi substituído por um único pico à 187 cm^{-1} .
- (d) O pico à 325 cm^{-1} tornou-se largo e diminuiu sua amplitude.

É conhecido de trabalhos prévios que os átomos de chumbo substituem os átomos de bismuto^[55,66]. Assim, é esperado que com o aumento do conteúdo de chumbo, o número de células na qual a probabilidade de que ambos os átomos de bismuto são substituídos por chumbo aumentam quadraticamente com x . Portanto, a intensidade dos picos de Raman associados a estas células, nas quais ambos os átomos de bismuto foram substituídos por chumbo, aumentará quadraticamente com x . Medidas da intensidade do pico 520 cm^{-1} em função da concentração de chumbo são consistentes com a dependência quadrática de x . Por outro lado, a alta frequência Raman do pico 520 cm^{-1} indica que este modo está associado às vibrações onde participam predominantemente os átomos de oxigênios. Cálculos da força de ligação do Bi2201 indicam que a força de ligação do Bi-O(2) é muito maior que a do Bi-O(3)^[67]. Assim, o principal efeito de substituir bismuto por chumbo é modificar a vibração do oxigênio no sítio O(2). Estas

considerações sugerem que o modo induzido por chumbo a 520 cm^{-1} está associado à vibração do O(2) em células nas quais ambos átomos de bismuto foram substituídos por chumbo.

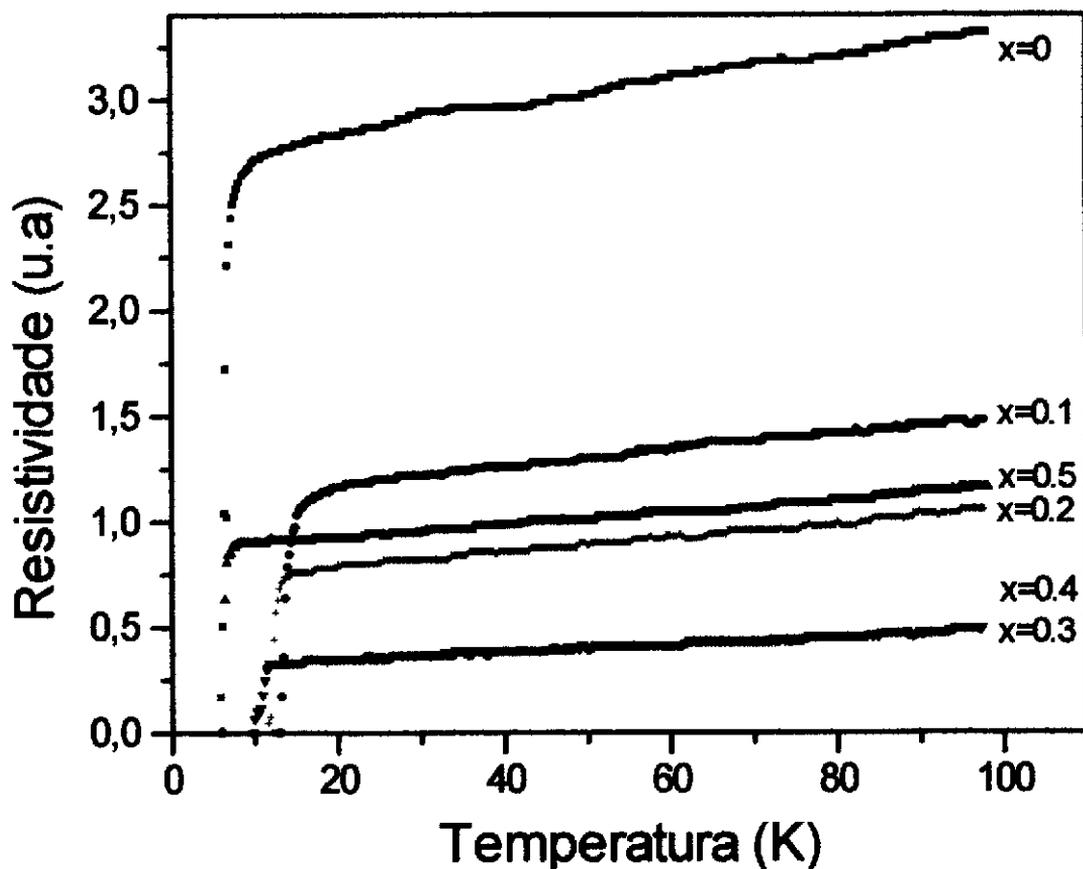


Figura 19: Resistividade vs Temperatura em amostras policristalinas de Bi2201 dopadas com diferentes concentrações de Pb (x).

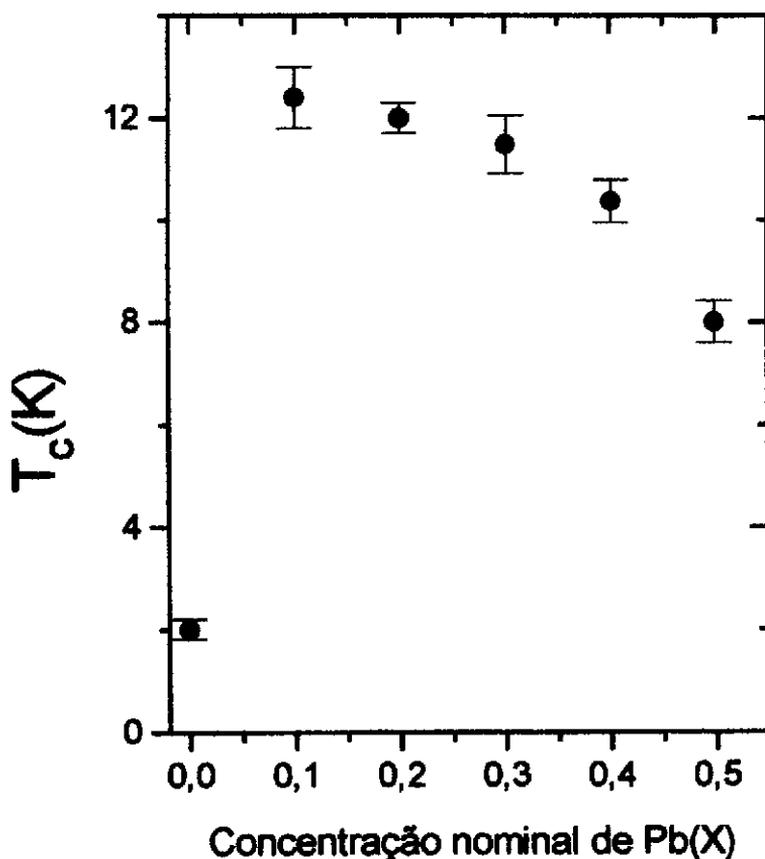


Figura 20 : Transição supercondutora (T_c vs X (fração nominal de Pb)) em amostras policristalinas de Bi2201.

Assumindo que o modo a 520 cm^{-1} seja devido aos átomos O(2) ligados por chumbo, podemos então fazer uma estimativa da frequência dos átomos O(2) ligados ao bismuto, o qual resulta em uma frequência de 486 cm^{-1} . Este resultado está de acordo com a identificação do modo observado a 459 cm^{-1} como sendo vibrações dos átomos de oxigênio O(2) na camada de estrôncio.

O modo com frequência 629 cm^{-1} aumentou sua intensidade tornando-se mais estreito nas amostras com alta concentração de chumbo. É conhecido que a estrutura modulada do 2201 está associada á presença de oxigênios intersticiais, e que a incorporação de chumbo suprime a modulação, removendo oxigênios intersticiais da camada de $\text{Bi-O}^{[68]}$. Portanto, o estreitamento observado e o aumento da intensidade do modo 629 cm^{-1} com o aumento da concentração de chumbo é consistente com a atribuição deste modo á vibração do oxigênio no sítio O(3).

O modo à 661 cm^{-1} , assim como à 325 cm^{-1} foram suprimidos com o aumento da concentração de Pb. A frequência de vibração relativamente alta destes dois modos indicam que eles envolvem a vibração de átomos leves. Assim podemos especular que a vibração dos átomos de oxigênio é o responsável pelo aparecimento destes dois modos. Como discutido anteriormente, é conhecido que a incorporação de Pb suprime a estrutura modulada nestes compostos, pela remoção do excesso de oxigênio O_8 da camada de bismuto. Portanto, o desaparecimento do modo 661 e 325 cm^{-1} leva-nos a acreditar que estes modos estão associados com o oxigênio extra da camada de Bi.

Nas amostras com maiores quantidades de chumbo, foram observados intensos modos de vibrações com simetria A_{1g} à 187 , 293 , 454 , 520 e 625 cm^{-1} . Nas amostras sem chumbo, cada um destes modos foram separados em dois outros picos. A separação do pico a 187 cm^{-1} fornece dois outros picos separados por 47 cm^{-1} ; o pico a 293 cm^{-1} fornece dois picos sobrepostos com o

centro separados aproximadamente por 35 cm^{-1} , o pico com frequência a 454 cm^{-1} fornece dois picos separados por aproximadamente 73 cm^{-1} , e o pico a 625 cm^{-1} fornece dois picos sobrepostos com os centros separados por 32 cm^{-1} .

Os modos vibracionais Raman da amostra com $\text{Pb}=0$ está praticamente idêntico ao reportado por Liu et al.^[56], incluindo os modos A_g à 67 e 110 cm^{-1} , os quais são atribuídos ao movimento dos átomos Bi. Liu et al.^[56] atribuiu aos picos de maior intensidade, na amostra não dopadas, à vibrações dos átomos fora-de-fase, ao passo que os picos de menor intensidade à vibração dos átomos no plano, principalmente ao longo do eixo- a , ativos Raman pela distorção ortorrômbica da célula unitária nas amostras com $\text{Pb}=0$. É conhecido que a distorção ortorrômbica aumenta com o aumento do conteúdo de chumbo, assim espera-se que os modos atribuídos por Liu et al.^[56] como sendo vibração no plano deveriam tornar-se mais intenso com o aumento do conteúdo de Pb. Na figura 21, é mostrado que com a adição de Pb, os picos de menor intensidade desaparecem. Este fato está inconsistente com a interpretação de Liu et al.^[56], mas é consistente com o fato de que a modulação estrutural incomensurável pode também induzir modos ativos Raman no plano. Este estudo de dopagem com Pb fornece evidências de que o abaixamento de simetria de tetragonal ($\text{Pb}=0$) para ortorrômbico ($\text{Pb}=0.5$) está mais provavelmente associado com a modulação estrutural incomensurável do que com a distorção ortorrômbica da célula.

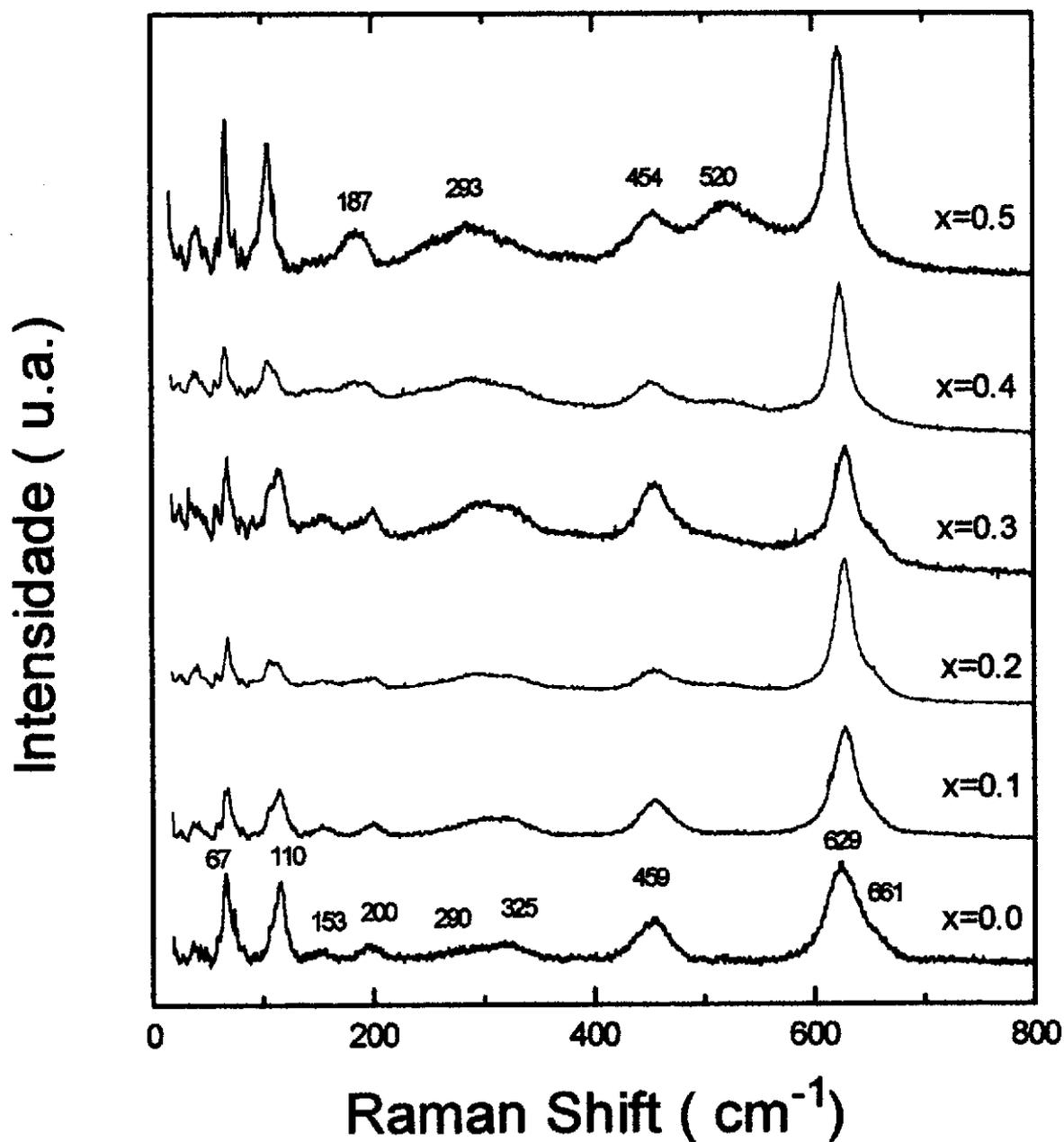


Figura 21 : Espectroscopia Raman do composto 2201+Pb_x com Pb=0. 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5.

5.3 - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

5.3.1 - Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas pelo procedimento descrito na seção 4.3.2. Os resultados obtidos mostraram as linhas de Bi2212 monofásicas. Difração pelo método de Laue foi realizada para a identificação da orientação dos eixos cristalinos. Os resultados de Laue mostraram que o hábito de crescimento destes monocristais são paralelos aos eixos **ab**.

5.3.2 - Resistividade Vs Temperatura

Medidas da variação da resistividade pela temperatura foram medidas pela técnica de quatro-pontas, como descrita na seção 4.3.1. Um dos resultados obtidos para amostras com O^{16} está mostrado na figura 22. A típica temperatura crítica destas amostras é de aproximadamente 87K.

5.3.3 - Dispersão de Comprimento de Onda (WDS)

Com a utilização desta técnica de caracterização foi possível obter a concentração quantitativa dos compostos utilizados. Os resultados mostraram que as amostras monocristalinas possuem uma concentração próxima da nominal,

que foi utilizada na preparação das amostras. A composição encontrada foi de $Bi_{2.15}Sr_{1.90}Ca_{0.96}Cu_{2.0}O_{T+\delta}$.

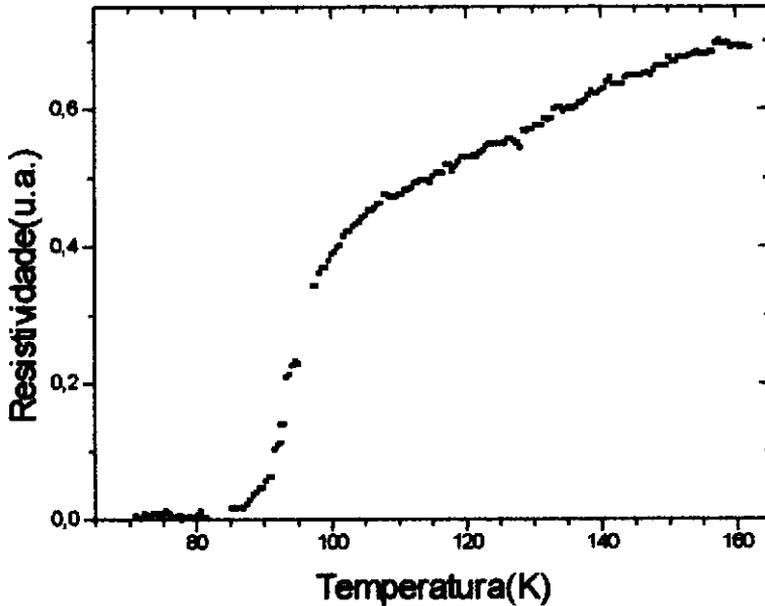


Figura 22: Resistividade Vs Temperatura nas amostras monocristalinas de Bi2212 (O^{16}).

5.3.4 - Medidas de Magnetização D.C.

5.3.4.1 Efeito Isotópico

Medidas de magnetização D.C. foram realizadas como descrito no capítulo VI, secção 4.3.6. Observamos em todas as amostras tratadas com O^{16} um forte sinal diamagnético á

aproximadamente 82.5 K. Na figura 23 apresentamos um dos resultados de um conjunto de medidas em amostras que foram tratadas termicamente em atmosfera de O^{16} e O^{18} . Foi encontrado um pequeno deslocamento na T_c , devido á substituição isotópica, de aproximadamente 1.5 K.

O deslocamento isotópico na T_c é expresso geralmente utilizando-se a equação 1.1 (secção 1.3, página 9). O deslocamento isotópico observado, $\Delta T_c \approx 1,5$ K, corresponde portanto a $\alpha = 0,14$. Este deslocamento isotópico é muito menor que o predito para $\alpha = 0.5$, predito pela teoria de BCS.

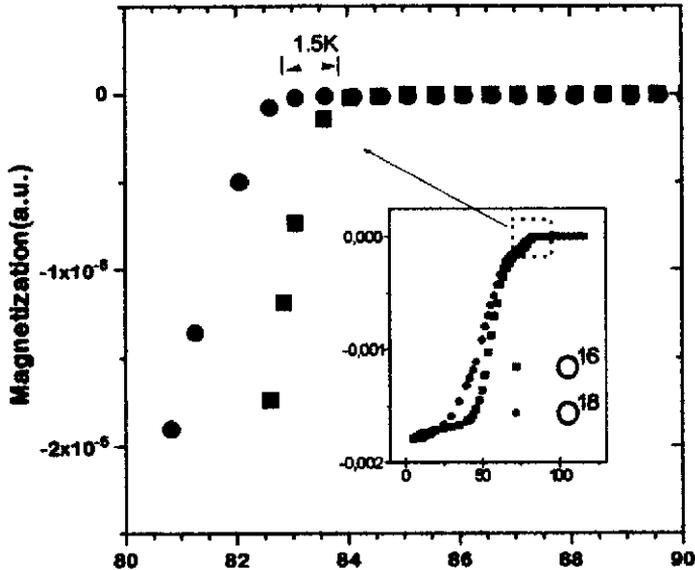


Figura 23: Magnetização Vs Temperatura das amostras de Bi2212 tratadas com O^{16} e O^{18} .

5.3.5 - Espectroscopia Raman

5.3.5.1 - Dependência com a Temperatura

Os resultados experimentais foram obtidos seguindo o procedimento descrito no capítulo III na seção 4.3.5. O espectro Raman foi coletado com polarização na direção $z(y,y)\bar{z}$ do plano **ab** de um monocristal de Bi2212 com O^{16} em um intervalo de temperatura de 300 à 10K.

Na figura 24, a frequência do fônon A_{1g} à 458 cm^{-1} mostra claramente um "softening" próximo a T_c de aproximadamente 1 cm^{-1} . Este "softening" é quantitativamente similar ao reportado anteriormente^[55]. A dependência da largura de linha com a temperatura deste mesmo modo, mostrado na figura 25, foi obtida num intervalo de temperatura de 10 à 300K. Observa-se um pequeno aumento da largura de linha a temperaturas abaixo da T_c .

A dependência com a temperatura das frequências e larguras de linha do modo A_{1g} à 295 cm^{-1} , está mostrada na figura 26 e 27, respectivamente. As frequências e larguras de linha para o modo A_{1g} a 295 cm^{-1} foram obtidas nas mesmas condições descritas acima, utilizando-se da mesma amostra. É evidente, da comparação com a figura 25, que quando a amostra é resfriada abaixo da T_c , a frequência deste modo sofre um

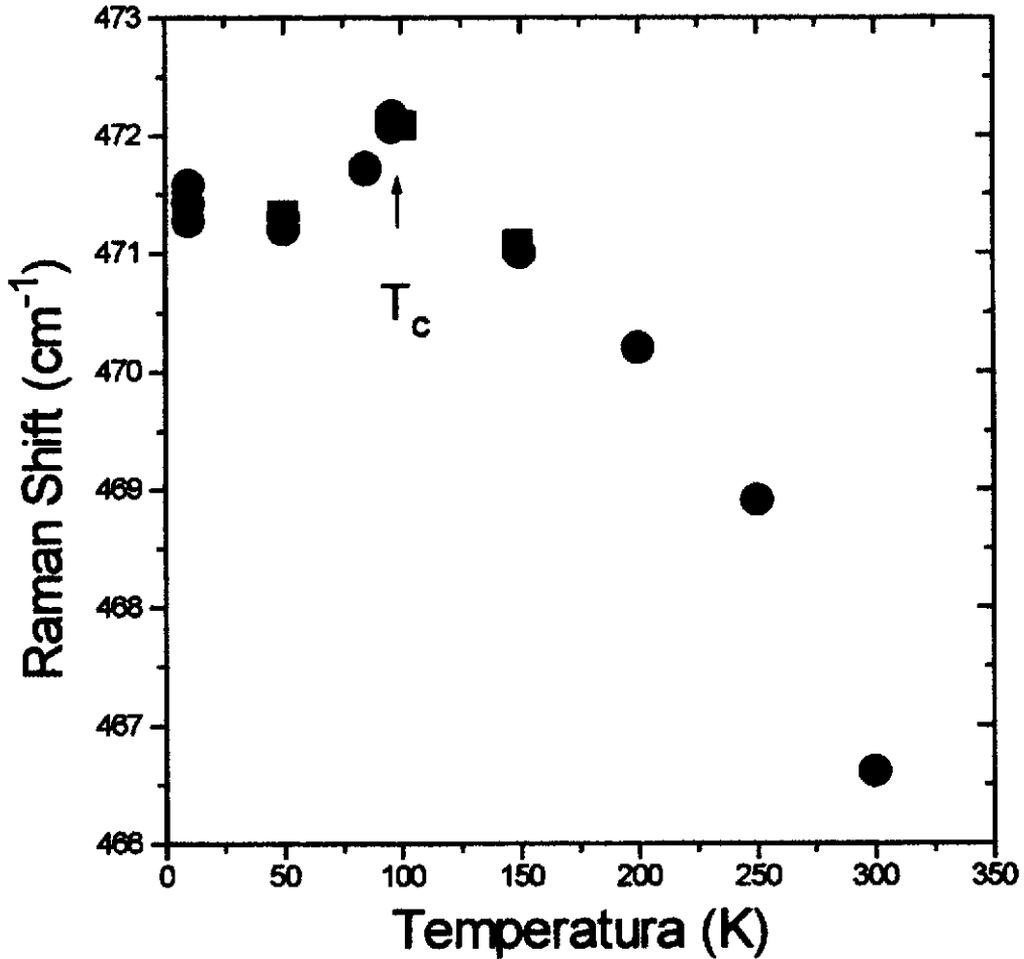


Figura 24: (a) Dependência com a temperatura da posição do modo A_{1g} a 465 cm^{-1} . O "softening" na frequência é de aproximadamente 1 cm^{-1} . A T_c é de aproximadamente 92 K. As cores (e formas) diferentes dos símbolos significam diferentes séries de medidas.

"softening" que em ordem de grandeza é duas vezes maior que o encontrado para o modo 458 cm^{-1} , ou seja, de aproximadamente 2 cm^{-1} . A curva de variação da largura de linha mostrada na figura 27 para este fônon, apresenta uma descontinuidade abaixo da T_c , a qual é quantitativamente maior que a encontrada para o fônon à 458 cm^{-1} .

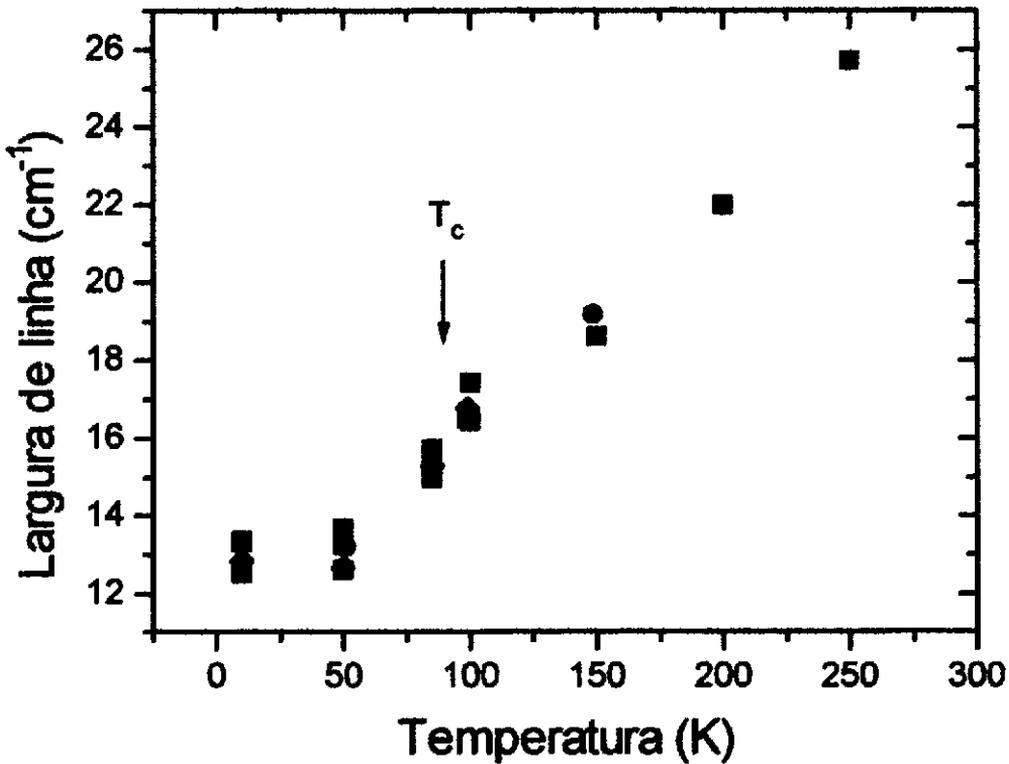


Figura 25: Dependência da largura de linha com a temperatura do modo A_{1g} à 470 cm^{-1} . As cores (e formas) diferentes dos pontos significam diferentes séries de medidas.

A dependência com a temperatura da posição e largura de linha do fônon à 295 cm^{-1} não tinha sido estudada anteriormente neste intervalo de temperatura, e conseqüentemente nenhum "softening" deste fônon foi publicado até o momento. Provavelmente, isto deve-se ao fato de que era acreditado que este modo vibracional correspondia predominantemente à movimentos dos oxigênios na camada de Bi^[2,56,57], como descrito na secção 3.1.2. Os resultados pioneiros de nosso trabalho de substituição isotópica, mostraram que este fônon está associado com as vibrações dos oxigênios na camada de cobre, como será mostrado posteriormente na secção 5.3.5.1 (grupo II).

Como mencionado no capítulo II (secção II.5), a teoria de Eliashberg pode ser usada para interpretar as anomalias na frequência e na forma de linha dos fônons que ocorrem em temperaturas abaixo da T_c .

No limite de acoplamento fraco, fônons com energia um pouco acima do "gap" supercondutor, 2Δ , podem decair abaixo de T_c por espalhamento de pares de Cooper em estados de quasi-partícula. Isto resultará em uma redução no tempo de vida do fônon e conseqüentemente em um alargamento desta linha. Em adição fonons com energia um pouco abaixo de 2Δ deveriam ter sua frequência reduzida ("softening"), devido a repulsão da interação fônon e "gap" de excitação.

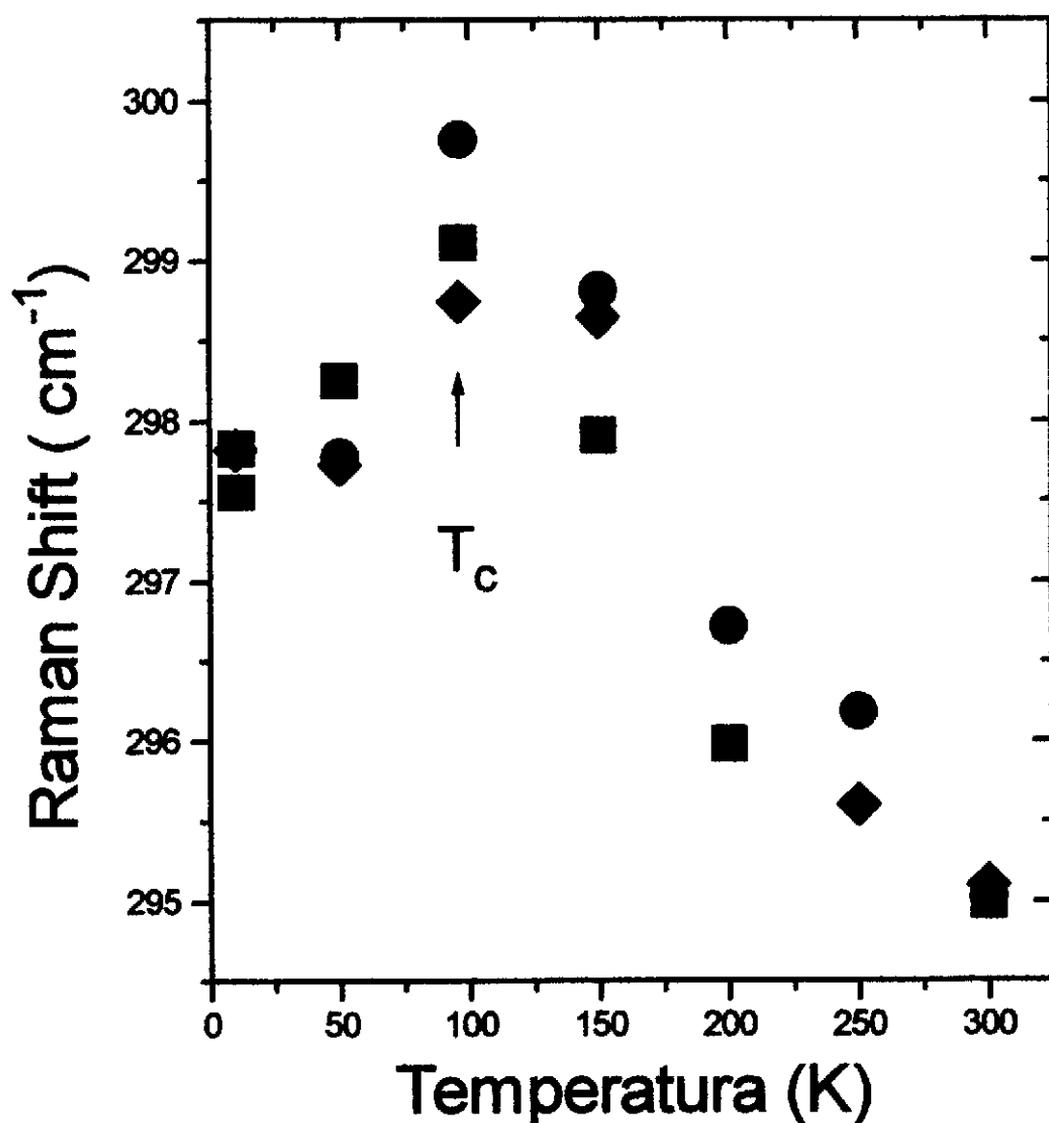


Figura 26: (a) Dependência da frequência com a temperatura no modo A_{1g} a 295 cm^{-1} . O "softening" é de aproximadamente 2 cm^{-1} . A temperatura crítica é de aproximadamente 92 K .

Resultados da teoria de acoplamento de elétron-fônon forte, desenvolvida por (Zeyher and Zwicky^[39], capítulo II,

secção 2.5), prediz que uma diminuição na frequência ("softening") e um alargamento da linha podem ocorrer com fônons com energia próxima suficiente do valor da energia do "gap" supercondutor 2Δ . Se a mudança na largura de linha e frequência do fônons à 458 e 285 cm^{-1} abaixo de T_c , resulta da formação de um "gap" supercondutor, espalhamento Raman pode portanto ser utilizado para medir este "gap". De fato, semelhante medida foi realizada^[23] em supercondutores de Y123, sugerindo um "gap" supercondutor com energia próxima de 340 cm^{-1} . Portanto, à anomalia encontrada neste trabalho nos fônons à 285 e 458 cm^{-1} em conjunção com a linha Fano presente no modo à 285 cm^{-1} , pode estar fortemente relacionada como uma evidência de uma interação elétron-fônon forte nestes modos. Entretanto para confirmar esta hipótese novos experimentos devem ser feitos em amostras de Bi2212 com diferentes T_c . Estes experimentos estão correntemente sendo realizados em amostras de Bi2212 tratadas em diferentes pressões parciais de oxigênio. Utilizando-se pressões parciais de oxigênio de aproximadamente 150 atm, está sendo possível alterar a T_c em aproximadamente 40K.

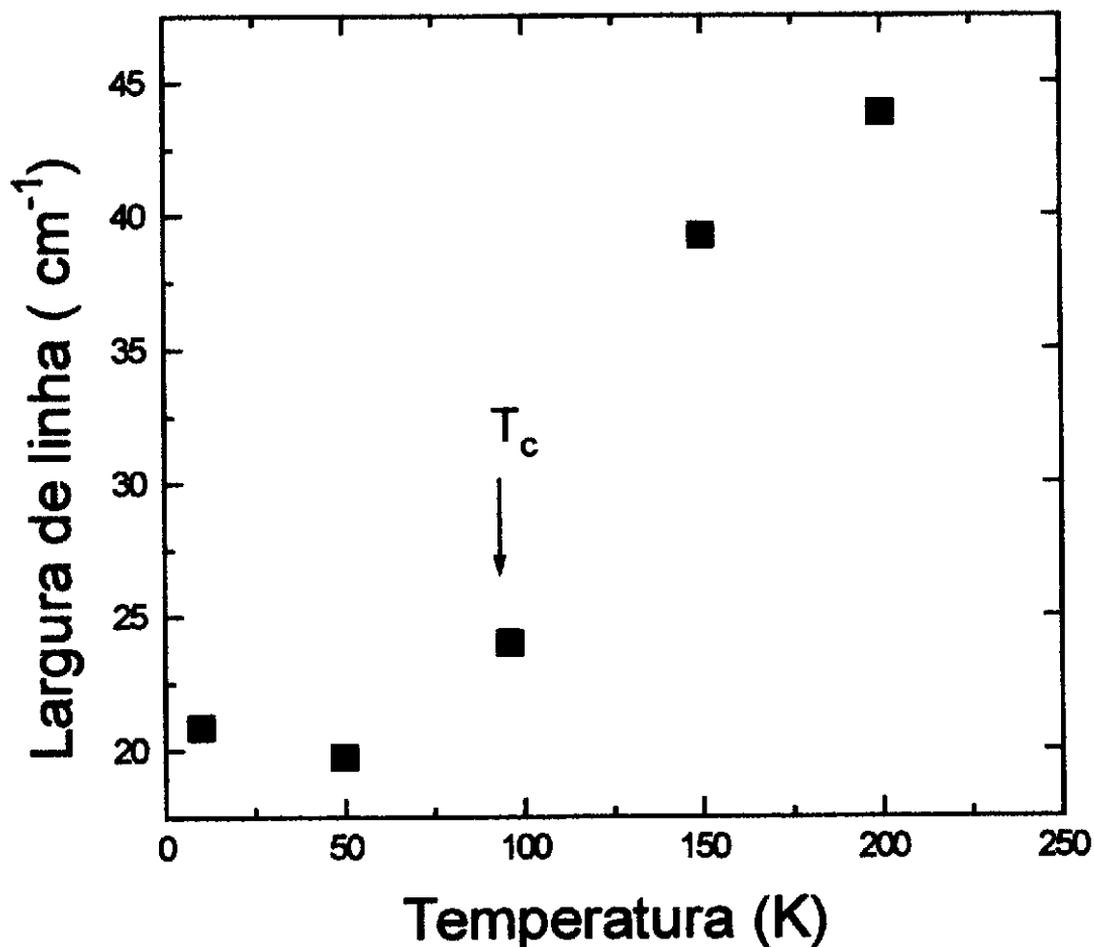


Figura 27: Dependência com a temperatura da largura de linha do fônon com simetria A_{1g} à 290 cm^{-1} . Os dados de largura de linha foram obtidos pela média dos valores de cada série de medidas da figura 24. Este fônon corresponde as vibrações do oxigênio na camada de cobre.

5.3.5.1 Efeito Isotópico

O espectro de Raman polarizado na direção $z(y,y)\bar{z}$ do plano **ab** de um monocristal de Bi2212 a temperatura ambiente está mostrado na figura 28. A geometria de espalhamento $z(y,y)\bar{z}$, na qual a direção de polarização (y) da luz retroespalhada coincide com a direção de polarização da luz incidente (z e \bar{z} são a direção de propagação do feixe incidente e espalhado, respectivamente), fornece picos Raman que correspondem aos modos vibracionais de simetria A_g . Espectro de Raman polarizado na configuração $z(x,y)\bar{z}$ para o mesmo plano da mesma amostra está mostrado na figura 29. O espalhamento de configuração, $z(x,y)\bar{z}$ (com polarização cruzada da luz incidente e espalhada nos eixos cristalinos), fornecem picos Raman que correspondem aos modos vibracionais com simetria B_{1g} .

A figura 28a mostra o espectro Raman na configuração $z(y,y)\bar{z}$ de uma amostra preparada com O^{16} . As principais características deste espectro são 13 picos com simetria A_{1g} a 47, 62, 110, 120, 129, 182, 310, 350, 386, 458, 627 e 661 cm^{-1} os quais são aproximadamente consistentes com dados de monocristais publicados anteriormente^[2,55,56], embora o deslocamento Raman dos picos a 350, 386 e 458 cm^{-1} foram aproximadamente 5 cm^{-1} menores do que reportado previamente. A figura 28b mostra um espectro Raman correspondente à mesma amostra após uma troca parcial de O^{16} por O^{18} .

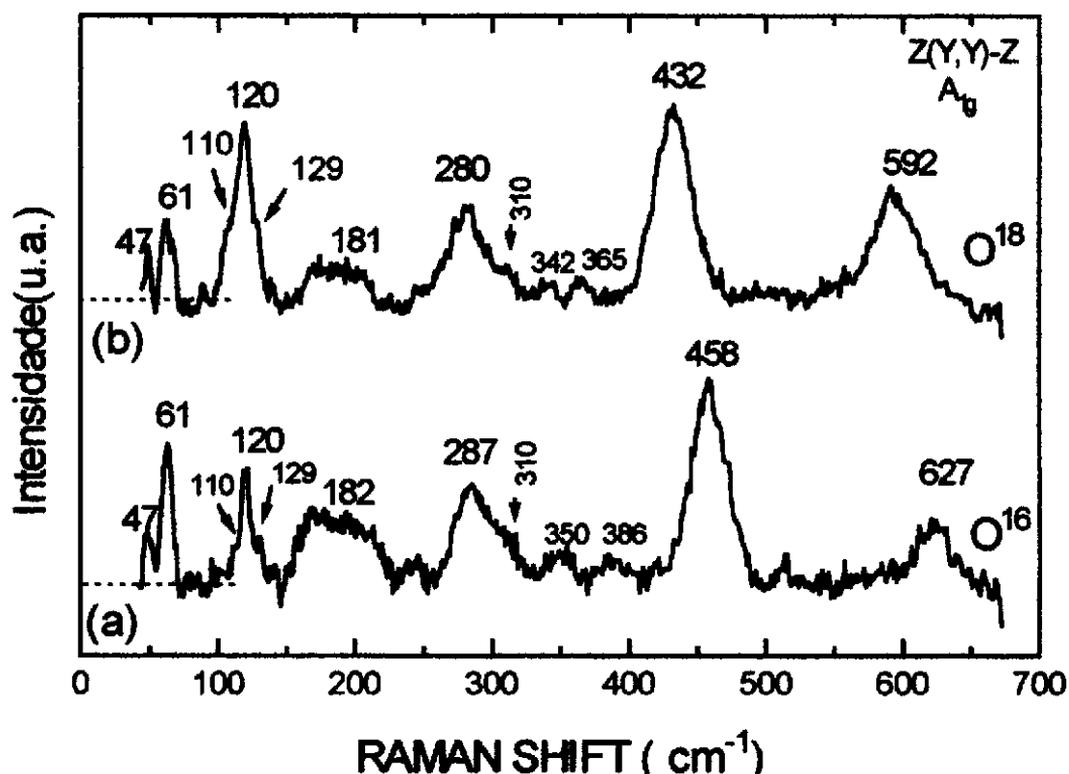


Figura 28: Espectro Raman vibracional das amostras monocristalinas Bi₂212 (a) com O¹⁶ e (b) com substituição parcial de O¹⁶ por O¹⁸ com simetria A_{1g} e polarização $z(y,y)\bar{z}$.

A figura 29a mostra o espectro Raman na configuração de espalhamento $z(x,y)\bar{z}$ para a mesma amostra preparada com O¹⁶. A principal característica deste espectro é um único modo vibracional com simetria B_{1g} a 268 cm⁻¹. A figura 29b mostra o correspondente espectro Raman para a mesma amostra após uma troca parcial de O¹⁶ por O¹⁸.

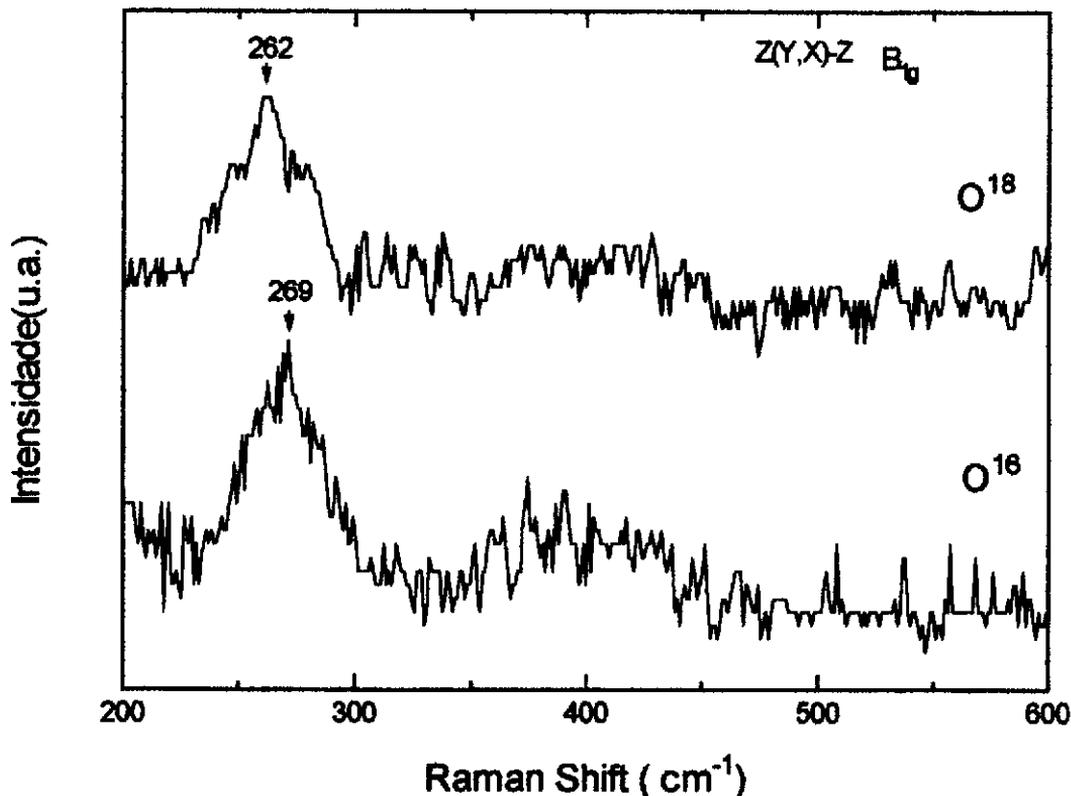


Figura 29: Espectro Raman vibracional das amostras de Bi2212: (a) como crescidas e (b) após substituição parcial de O^{16} por O^{18} , com geometria de espalhamento $z(x,y)\bar{z}$.

A tabela III compara os deslocamento Raman dos picos correspondente a amostras com O^{16} com a mesma amostra após a troca parcial por O^{18} . Os dados do deslocamento isotópico do oxigênio foram coletados em um total de três amostras diferentes. Os resultados apresentados neste trabalho são da

amostra na qual obtivemos o grau mais alto de substituição isotópica (aproximadamente 80% nos sítios de maior troca). Os dados das outras duas amostras são consistente com aqueles apresentados aqui, mas fornecem substancialmente uma resolução menor para estimar o deslocamento isotópico porque nestas amostras o grau de substituição foi menor do que 40% nos sítios de maior troca.

Os resultados da tabela III foram deduzidos por curvas de ajuste dos dados de Raman da figura 28 e 29. Foi encontrado que o deslocamento Raman da maioria dos picos às altas frequências (aqueles à 287, 350, 386, 458 e 627 nas amostras de O^{16} .) diminuem substancialmente nas amostras de O^{18} , confirmando que as vibrações de oxigênio são predominante nestes modos. O deslocamento de oxigênio isotópico de todos os picos vibracionais podem ser classificados em um de três estreitos intervalos. Assim, cada um dos picos foram classificados em um dos três grupos (grupo I, II e III), dependendo da intensidade do efeito isotópico no deslocamento da frequência dos modos vibracionais.

A análise de teoria de grupo baseada em uma célula unitária tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$), prediz que a estrutura não modulada do $Bi2212$ terá seis modos ativos em Raman com simetria A_{1g} e um com simetria B_{1g} , todos os quais correspondem a vibrações ao longo do eixo- c . Uma análise alternativa baseada em uma célula ortorrômbica prediz doze

modos ativo em Raman com simetria A_g e sete com simetria B_{1g} , incluindo não somente vibrações ao longo do eixo- c mas também modos que correspondem a vibrações ao longo dos eixos a e b . Liu et al.^[56] demonstraram que a observação experimental de um grande número de picos com simetria A_g é inconsistente com a célula tetragonal, mas consistente com a célula ortorrômbica. A falha de observar mais de um pico com simetria B_{1g} em Bi2212 não é supressa, como o único observado (e presumivelmente o mais intenso) modo B_{1g} fornece um sinal extremamente fraco. Liu et al.^[56] atribuíram os picos extras a uma pequena distorção ortorrômbica, que é conhecida estar presente na célula unitária (como descrito na secção 3.1.1). No estudo do Bi2201 (secção 5.2.3) foi encontrado que a presença do chumbo a uma concentração suficiente para suprimir a modulação estrutural causa uma reversão nos modos vibracionais com respeito àquele predito pela célula tetragonal, mesmo assim uma pequena distorção ortorrômbica da célula unitária aumenta com o aumento da concentração do chumbo. Neste trabalho, foi encontrado que a distorção ortorrômbica de uma estrutura média não é suficientemente grande para influenciar nos picos extras de simetria A_{1g} , os quais são atribuídos à presença da modulação estrutural incomensurável. Estudos do "doping" de chumbo ajudaram a determinar se esta conclusão também é aplicável ao Bi2212.

Na Tabela III os vários picos Raman são classificados de acordo com a intensidade do efeito do oxigênio isotópico. O

grupo I inclui aqueles picos para os quais o deslocamento devido ao oxigênio isotópico não foi significativo. O grupo II inclui aqueles picos para os quais o deslocamento devido ao oxigênio isotópico é diferente de zero, mas significativamente menor que o esperado para um modo vibracional denominado exclusivamente pelo movimento de oxigênio (-6.25% para 100% substituído). O grupo III inclui aqueles picos para os quais o deslocamento isotópico é próximo do valor esperado para os modos vibracionais que são denominados pelo movimento de oxigênio. Este agrupamento fornece uma maneira conveniente para discutir as identificações dos vários picos de Raman observados para o modo vibracional da rede.

O intervalo de frequência entre os picos com O^{16} e O^{18} é suficientemente pequeno, comparado com largura que uma substituição incompleta de oxigênio poderia resultar. Assim, a substituição isotópica incompleta resultará em uma superposição de picos muito próximos, que somados produzem uma forma de linha alargada (alargamento inhomogêneo). Um modelo de cálculo teórico foi desenvolvido para determinar o deslocamento e largura dos picos observados em função do grau de substituição isotópica. As curvas resultantes, mostradas na figura 30, foram usadas para estimar o deslocamento isotópico e largura de cada pico e o grau de troca isotópica sobre o correspondente sitio da rede. Foi encontrado que a ambiguidade

na interpretação dos dados da largura fazem deles menos útil que os dados do deslocamento isotópico para estimar o grau de substituição isotópica de oxigênio.

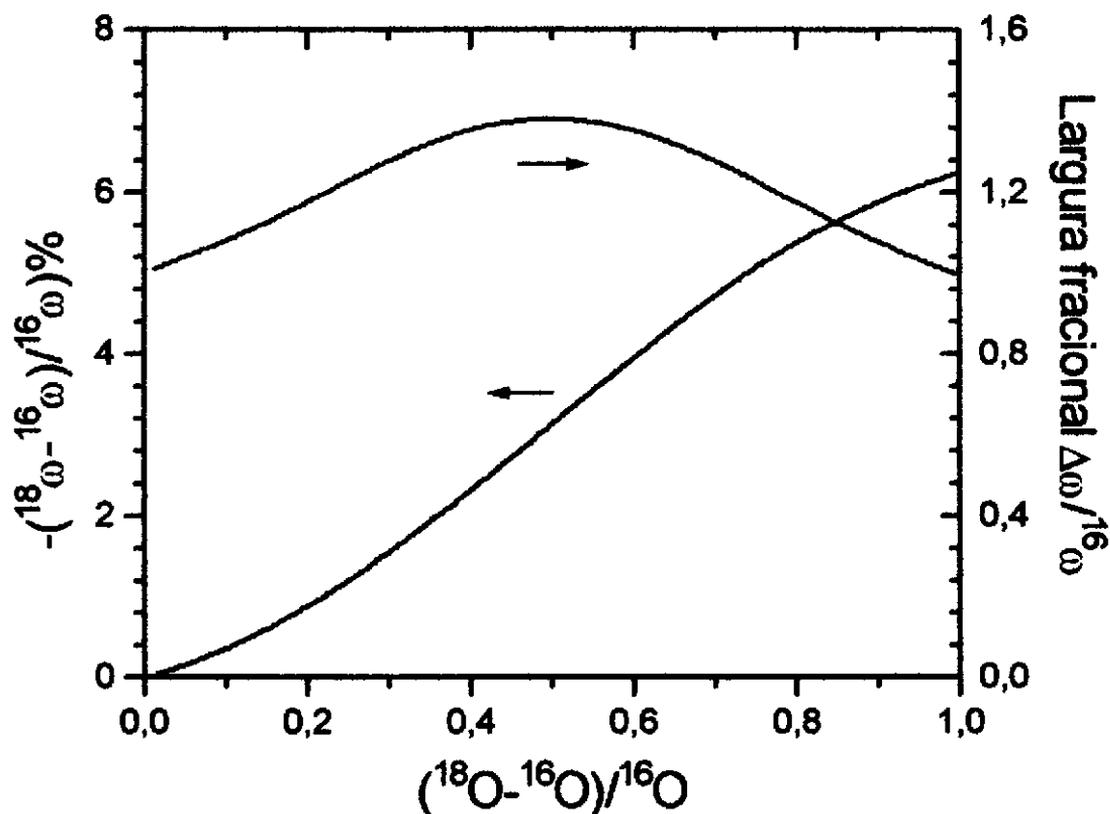


Figura 30: Deslocamento isotópico e largura dos picos de Raman em função do grau de substituição isotópica, deduzida a partir de nosso modelo.

No modelo da estrutura do oxigênio na camada de bismuto pôr Von Schnering et al.^[69], os átomos de bismuto formam um arranjo quadrado com um sítio de oxigênio no meio de cada vértice. Na configuração de O_8 ($\delta=0$), uma ausência sistemática ocorre sobre os sítios de oxigênio de forma que os sítios ocupados alinham-se sobre dois vértices adjacente de cada quadrado, com os sítios não ocupados sobre os outros dois vértices, fornecendo um arranjo planar das cadeias de Bi-O-Bi. Com o aumento da quantidade de oxigênio os sítios não ocupados são progressivamente ocupados, até chegar na configuração O_{10} ou ($\delta=2$) onde todos os sítios de oxigênio estão ocupados. Bordet et al.^[70] mostraram que um refinamento deste modelo, no qual os sítios de oxigênio sobre os dois opostos vértices de cada quadrado são deslocados para o centro, é mais consistente com as considerações de valência e em melhor concordância com os dados de difração de neutrons. O arranjo atômico para os dois modelos no caso de $\delta=0$ e $\delta= 2$ estão ilustrado na figura 31. Nenhum modelo inclui o deslocamento atômico associado com a modulação estrutural incomensurável que é observada pôr difração de elétrons.

Na discussão seguinte, os cinco sítios não equivalentes de oxigênio na rede do Bi2212 são identificados pela seguinte notação: O(1) e O(2) denotam os sítios de oxigênio ao longo dos eixos *a* e *b* na camada de cobre. O(3) denota os sítios do oxigênio na camada de estrôncio. O(4) denota os sítios do

oxigênio totalmente ocupados na camada de bismuto e $O(5)$ denota aqueles sítios dos oxigênio na camada do bismuto com ocupação parcial do oxigênio.

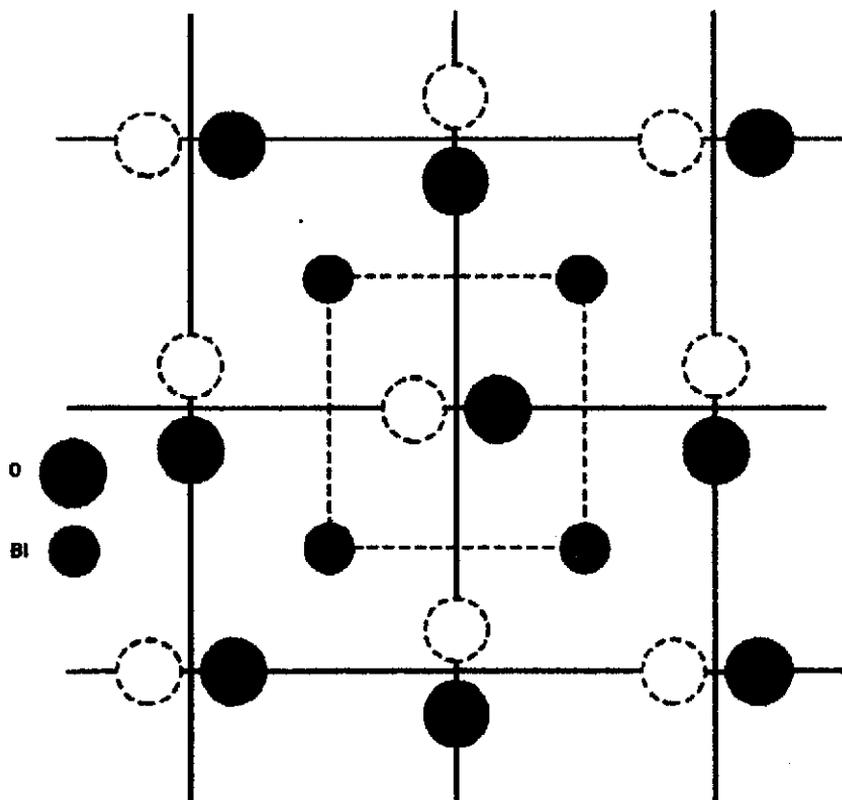


Figura 31: Ilustração da estrutura de oxigênio na camada de bismuto como proposto por Border et al.^[70]. Na configuração O_8 somente os círculos cheios estão ocupados- $O(4)$. Na configuração O_{10} , ambos os círculos estão ocupados- $O(5)$.

Grupo I

O deslocamento nos picos de Raman devido a substituição isotópica no grupo I não diferem significativamente de zero. O deslocamento isotópico nulo indica que estes picos correspondem a modos devido aos cátions ou a modos vibracionais dos átomos de oxigênio em sítios onde a substituição isotópica procedeu-se extremamente lenta. Nas presentes amostras, o grau de substituição isotópica nos sítios de oxigênio que correspondem aos picos do grupo I é essencialmente zero.

Fonons a 47, 62, 110, 120, 129 e 181 cm^{-1}

Prévias identificações^[54-56,2] indicam que todos estes picos correspondem a modos normais que envolvem o movimento de cátions. A ausência de qualquer deslocamento isotópico significativa é consistente com, e fornece evidência experimental fortalecendo as identificações prévias.

Fônons a 310 e 661 cm^{-1}

O deslocamento do oxigênio isotópico dos modos a 331 cm^{-1} e 661 cm^{-1} não diferem significativamente de zero. Os picos de Raman observados à e abaixo de 181 cm^{-1} são suficiente em

números para incluir todos os modos vibracionais envolvendo cátions predito pelo cálculo de dinâmica de rede^[54], e de acordo com estes cálculos todos os modos vibracionais acima de 181 cm^{-1} correspondem a modos nos quais as vibrações de oxigênio são predominante. Portanto existe uma boa razão para acreditar que os modos a 310 cm^{-1} e 661 cm^{-1} são modos de oxigênio. Figura 32 mostra uma pequena diferença entre o deslocamento do oxigênio isotópico nos modos a 287 cm^{-1} e 310 cm^{-1} , o que é uma evidência de que estes dois modos envolve vibrações dos átomos de oxigênio em sítios diferentes. Similarmente, a figura 33 mostra uma diferença entre o deslocamento isotópico dos modos a 627 cm^{-1} e 661 cm^{-1} , o que é uma evidencia de que estes dois modos também envolvem vibrações de átomos de oxigênio em sítios diferentes. Assumindo, pelas razões apresentada acima, de que o modo a 310 cm^{-1} e 661 cm^{-1} correspondem a modos de vibração do oxigênio, e levando em conta seus deslocamentos isotópicos nulos, concluimos que eles envolvem vibrações de átomos de oxigênio em sítios onde a substituição isotópica ocorre extremamente lenta. O deslocamento isotópico do pico a 310 cm^{-1} e 661 cm^{-1} , os quais são idênticos, sugerem que eles podem estar associado com átomos de oxigênio no mesmo sitio.

Na camada de bismuto existem dois sítios de oxigênio, denotado por O(4) e O(5), no qual no mínimo um é ocupado. A vizinhança de O(4) e O(5) são equivalentes naquelas célula unitária onde ambos os oxigênios estão ocupados. Na ausência

de modulação estrutural incomensurável dois diferentes modos Raman ativos são esperados, correspondendo a vibração do oxigênio ao longo do eixo-*c* em células na qual um e ambos os O(4) e O(5) são ocupados. Na presença da modulação estrutural incomensurável dois modos adicionais, correspondendo a vibrações do oxigênio ao longo do eixo-*a* na qual um ou ambos sítios são ocupados, são esperado ser Raman ativos com intensidade fraca.

No estudo de Bi2201 dopado com chumbo, mostramos que os pico à 660 e 325 cm^{-1} diminuem de intensidade com o aumento da quantidade de chumbo, enquanto o de 620 e 290 cm^{-1} tornavam-se estreitos e mais intensos. Estes resultados foram interpretados como uma evidência de que o pico à 660 e 325 cm^{-1} estão associados com vibrações do oxigênio ao longo do eixo-*a* na camada de bismuto, o qual é Raman ativo somente na presença de uma modulação estrutural incomensurável. Em vista da similaridade entre os espectro Raman do Bi2212 e Bi2201, estes resultados sugerem que o pico à 661 cm^{-1} do Bi2212 pode estar associado com a vibração dos átomos de oxigênio ao longo do eixo-*a* na camada de bismuto. Nas presentes amostras ambos os sítios O(4) e O(5) são ocupados em somente uma pequena fração da célula. Ainda mais, a substituição isotópica que envolve dois pares de oxigênio é esperado acontecer muito mais lentamente que se somente um único par de átomos fosse substituído. Assim a baixa intensidade e fraco deslocamento isotópico do pico à 310 e 660 cm^{-1} são consistente com os

modos vibracionais do oxigênio na camada de bismuto nas células na qual ambos sítios o O(4) e O(5) são ocupados. Os dados do deslocamento isotópico, presente neste trabalho, estão assim inconsistente com a identificação do modo 661 cm^{-1} a vibração dos oxigênios no sítio O(3), feita por Boekholt et al.^[55], mas em contrapartida, estão consistente com, e fornece adicional evidencia experimental no suporte da identificação deste modo a vibração do oxigênio na camada de bismuto realizada por Liu et al.^[56].

Grupo II

Os picos de Raman neste grupo, a 269, 287 e 350 cm^{-1} , tiveram um deslocamento isotópico intermediário, todos os quais localizam-se em um intervalo de $-2.6\% \leq (\omega^{18} - \omega^{16})/\omega^{16} \leq -2.3\%$. A magnitude do deslocamento isotópico indica que estes picos correspondem a modos vibracionais de átomos de oxigênio em sítios onde a substituição isotópica ocorre relativamente lenta. Nas amostras presentes, o grau de substituição isotópica nos sítios de oxigênio que correspondem a picos do grupo II é de aproximadamente 40%.

Fônons a 269,287 e 350 cm^{-1}

Cardona et al.^[2] identificaram o pico de Raman com simetria B_{1g} a 269 cm^{-1} como correspondendo a vibrações dos oxigênios fora-de-fase fora-do-plano na camada de cobre. Visto que este modo envolve o movimento de átomos de oxigênio, é esperado mostrar um deslocamento isotópico de aproximadamente -6.25% se a substituição for total. O reduzido deslocamento isotópico observado neste presente trabalho é uma evidencia da substituição incompleta dos átomos de oxigênio nos sítios de O(1) e O(2). Em todos os outros modos vibracionais em que participam os oxigênios, os quais foram parcialmente substituídos, é esperado que tenham um deslocamento isotópico pequeno. Dois picos com este comportamento foram encontrados no presente trabalho, ambos com simetria A_g , a 287 e 350 cm^{-1} . As magnitudes similares do deslocamento isotópico são evidencia que estes dois picos também envolvem o movimento dos átomos de oxigênio na camada de cobre. Calculo de dinâmica de rede efetuado por Prade et al.^[54], baseado em um modelo simplificado da célula unitária do Bi2212, prediz que três modos vibracionais, dois com simetria A_g e um com simetria B_{1g} , correspondem ao movimento dos átomos de oxigênio na camada de cobre. Guiado pela ordem das frequências calculadas o pico A_{1g} a 287 cm^{-1} é identificado como sendo uma vibração de oxigênio ao longo do eixo-*a*, e o pico A_g a 350 cm^{-1} é identificado como a vibração do oxigênio ao longo do eixo-*c*.

O resultado deste trabalho está inconsistente com todas as identificações prévias do pico 287 cm^{-1} apresentada na secção 3.1.2. A descoberta de que o deslocamento isotópico do pico a 269 cm^{-1} e do 287 cm^{-1} são aproximadamente similar em magnitude associada com o "softening" encontrado na frequência próxima da T_c , é uma forte evidencia de que o modo a 287 cm^{-1} envolve o movimento dos átomos de oxigênio na camada de cobre.

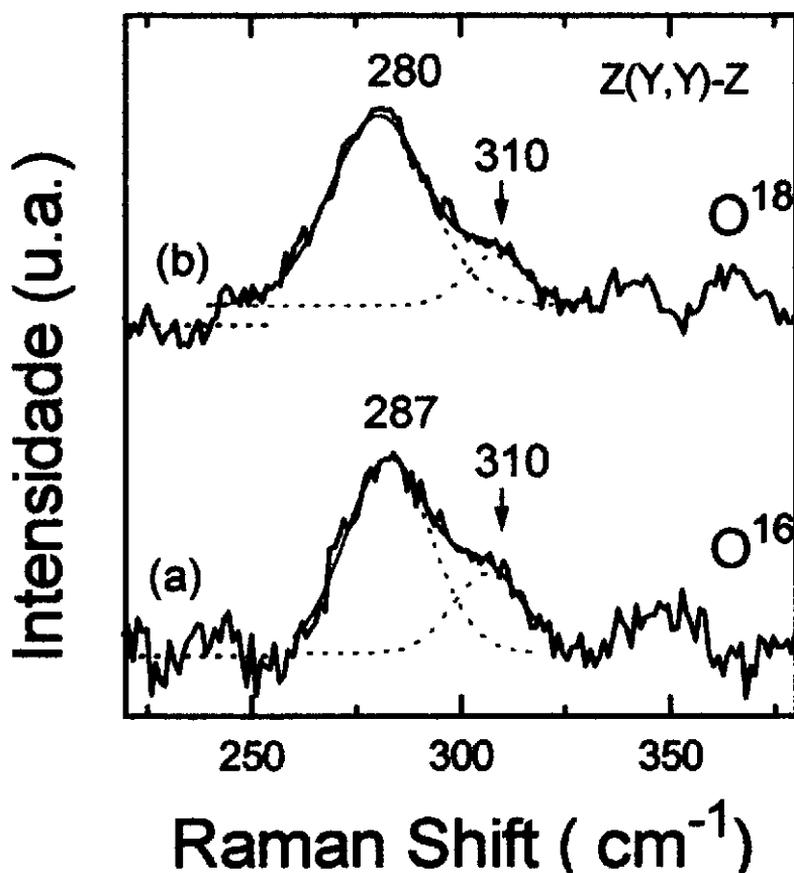


Figura 32: Espectro vibracional Raman na configuração de espalhamento $z(\gamma,\gamma)\bar{z}$ mostrando em detalhes os picos a 287 e 310 cm^{-1} , (a) com O^{16} e (b) após substituição isotópica.

A identificação de Liu et al.^[56], de que o pico a 350 cm^{-1} está associado com um modo de vibração com simetria A_g^* devido a vibração dos átomos de oxigênio no plano de cobre feito Raman ativo pela distorção ortorrômbica na célula unitária, esta consistente com, e é suportada pelo presente dados de deslocamento isotópico.

Grupo III

Os picos de Raman deste grupo a 386 , 458 e 627 cm^{-1} , tem um elevado deslocamento isotópico, todos os quais pertencendo a um estreito intervalo de $-5.6\% \leq (\omega^{18} - \omega^{16}) / \omega^{16} \leq -5.4\%$. O elevado deslocamento isotópico indica que estes picos correspondem a modos vibracionais dos átomos de oxigênio em sítios onde o oxigênio é altamente substituído. Nas presentes amostras, o grau de troca isotópica sobre os sítios que correspondem aos picos do grupo III é de aproximadamente 80%.

Fonons a 386 e 458 cm^{-1}

O elevado deslocamento oxigênio isotópico dos picos 386 e 458 cm^{-1} observados no presente experimento são consistentes com os modos vibracionais que envolvem átomos de oxigênio em sítios da camada de estrôncio e bismuto, onde é conhecido possuírem alta mobilidade^[71]. Mais ainda, a similaridade entre a frequências dos dois picos sugere que eles correspondem a diferentes modos de vibração de átomos de oxigênio em um mesmo

sítio. Assim o presente dados experimentais estão consistente com, e fornece uma evidencia experimental adicional que confirma a identificação dado pôr Liu et al.^[56], atribuindo ao pico a 386 cm^{-1} a vibração no-plano dos átomos O(3) e ao pico a 458 cm^{-1} a vibração dos átomos O(3) na direção do eixo-*c*.

O presente experimento mostra que o pico a 458 cm^{-1} tem um deslocamento isotópico de aproximadamente -5.7% enquanto os modos que correspondem a vibrações dos átomos de oxigênio na camada de cobre (O(1) e O(2) tem deslocamento isotópico de aproximadamente -2.9% . A grande diferença entre o deslocamento isotópico do 458 cm^{-1} e o pico identificado como sendo associado com as vibrações dos átomos de oxigênio na camada de cobre ($269, 287$ e 350 cm^{-1}) é uma forte evidencia de que o modo a 458 cm^{-1} não esta associado com a vibração dos átomos de oxigênio na camada de cobre, como identificado por Boekholt et al.^[55].

Fônons a 627 cm^{-1}

A forte intensidade e o grande deslocamento isotópico (-5.6%) do pico 627 cm^{-1} estão consistente com o modo que envolve vibrações do átomo de oxigênio ao longo do eixo-*c* nos sítios O(4) na camada de bismuto, em células nas quais o sitio O(5) não estão ocupados. Nenhum modo vibracional correspondendo a vibração ao longo do eixo-*a* foi identificado no presente trabalho, talvez porque ele seja fraco e encoberto pelos picos mais intensos. De acordo com a presente

interpretação, a fração da célula que contribui para o pico a 627 cm^{-1} é esperado aumentar quando o conteúdo de oxigênio na amostra diminui, alcançando um máximo a $\delta=0$.

A identificação por Cardona et al.^[2] e mais recentemente Liu et al.^[56] associando este modo a vibração dos átomos de oxigênio ao sitio O(4) no plano do bismuto esta consistente com os resultados do presente trabalho, fornecendo assim, uma evidencia experimental desta identificação.

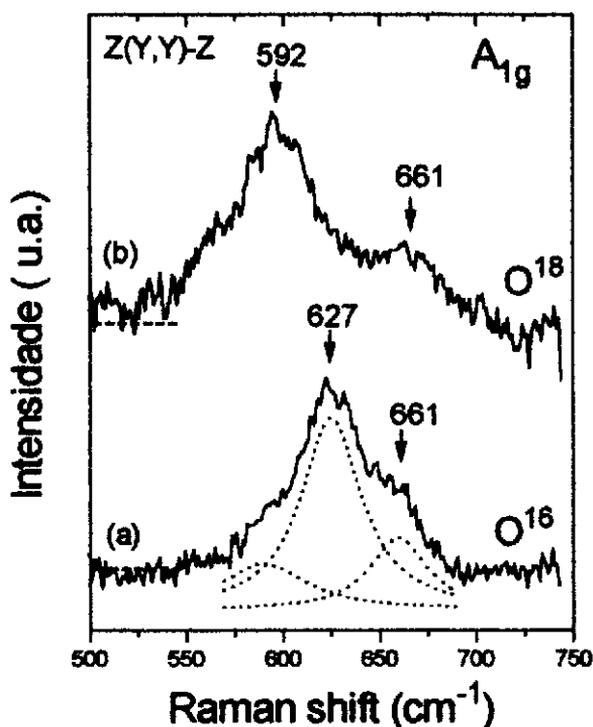


Figura 33: Espectro vibracional Raman na configuração $z(y,y)\bar{z}$ mostrando em detalhes os picos a 627 e 661 cm^{-1} , (a) para as amostras com O^{16} e (b) após substituição isotópica.

Tabela III: Simetrias, frequência Raman, deslocamento isotópico(%) e identificações dos modos Raman observados em monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. $^{16}\omega$ denota o deslocamento Raman (cm^{-1}) em amostras preparadas com ^{16}O .

Simetria	$^{16}\omega$	$100X(^{18}\omega - ^{16}\omega)/^{16}\omega$	Identificações
GRUPO		I	
A_{1g}	47	0.0 ± 0.1	Modo de Ampl.
A_{1g}	62	-0.1 ± 0.1	Bi eixo-a*
A_{1g}	110	0.0 ± 0.1	Cu eixo-a*
A_{1g}	120	0.0 ± 0.1	Bi eixo-c*
A_{1g}	129	0.0 ± 0.1	Cu eixo-c*
A_{1g}	182	-0.5 ± 0.1	Sr eixo-a
A_{1g}	310	0.0 ± 0.1	O_{4+5} eixo-c***
A_{1g}	661	0.0 ± 0.1	O_{4+5} eixo-a**
GRUPO		II	
B_{1g}	269	-2.6 ± 0.2	$O_{1,2}$ eixo-c(f.)*
A_{1g}	287	-2.4 ± 0.4	$O_{1,2}$ eixo-c***
A_{1g}	350	-2.3 ± 0.2	O_1 eixo-a**
GRUPO		III	
A_{1g}	386	-5.4 ± 0.2	O_3 eixo-a**
A_{1g}	458	-5.7 ± 0.2	O_3 eixo-c**
A_{1g}	627	-5.6 ± 0.2	O_4 eixo-c**

* Identificações prévias^[2],

** Adicionais evidências experimentais confirmando as identificações prévias^[2,56],

*** Identificações baseada no presente dados de deslocamento isotópico.

CAPÍTULO VI

6.1 - CONCLUSÕES

6.1.1 - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Os resultados deste trabalho mostram que existe um efeito isotópico pequeno nos supercondutores de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Para amostras com aproximadamente 80% de substituição isotópica nos sítios de mais alta mobilidade, foi encontrado uma temperatura de transição de aproximadamente 1.5 K menor do que a amostra tratada com O^{16} . Este pequeno efeito isotópico na temperatura crítica, associado com o "softening" encontrado nos modos vibracionais do oxigênio na camada de cobre, mostra que, de alguma forma pode existir um acoplamento elétron-fônon forte, seguindo a teoria desenvolvida por Zeyher et al.^[39]. Por esta teoria, a energia do fônon que apresenta o maior efeito de "softening" é aproximadamente a energia do "gap" supercondutor. Com este resultado é possível então utilizar-se de espectroscopia Raman para medir o "gap" supercondutor nestes materiais.

Os espectros Raman dos monocristais de Bi2212 com oxigênio O^{16} e com substituição parcial por O^{18} , foram obtidos

com luz incidente polarizada em uma geometria de retroespalhamento. Os dados do deslocamento isotópico indicam que os picos A_{1g} (D_{4h}) a 47,62,110,120,129 e 181 cm^{-1} correspondem a modos vibracionais da rede do Bi2212 que são predominadas pelo movimento de cátions. Os picos A_{1g} a 310 e 661 cm^{-1} são interpretados como correspondendo a modos vibracionais dos átomos de oxigênio ao longo dos eixos $-c$ e a em células na qual ambos os sítios O(4) e O(5) são ocupados.

Em conjunção com a identificação por Cardona et al.^[2] do pico B_{1g} a 269 cm^{-1} como sendo a vibração dos átomos de oxigênio fora-de-fase fora-do-plano no plano de cobre, os dados de deslocamento isotópico forneceram forte evidencia de que os picos A_{1g} a 287 e 350 cm^{-1} correspondem a modos vibracionais dos átomos de oxigênio na camada de cobre ao longo dos eixos $-a$ e $-c$, respectivamente. Este resultado é inconsistente com as identificações prévias do pico a 287 cm^{-1} por Cardona et al.^[2], Boekholt et al.^[55], Liu et al.^[56] e Martinez et al.^[57], mas é consistente e fornece uma evidencia experimental para a identificação do pico 350 cm^{-1} pôr Liu et al.^[56] para as vibrações dos átomos de oxigênio na camada de cobre.

Os deslocamentos isotópicos maiores apresentados pelos picos a 386 e 458 cm^{-1} além de serem consistentes com a identificação de Liu et al.^[56] fornecem uma evidencia experimental que confirma a identificação proposta por Liu et al.^[1] de que o pico a 386 cm^{-1} corresponde a vibração dos átomos

de oxigênio no-plano dos sítios O(3) na camada de estrôncio e o pico a 458 cm^{-1} corresponde a vibração dos átomos O(3) na direção *c*. Este resultado é inconsistente com a sugestão anterior de que o modo a 458 cm^{-1} pode corresponder ao modo vibracional dos átomos de oxigênio na camada de cobre^[61]. A forte intensidade e grande deslocamento isotópico do pico a 627 cm^{-1} é consistente com um modo vibracional em que participam os átomos de oxigênio no sítio O(4) na camada de bismuto, em células na qual os sítios O(5) são desocupados. Esta interpretação oferece uma explicação natural para os resultados experimentais de que a intensidade do pico a 627 cm^{-1} aumenta quando o conteúdo de oxigênio na amostra diminui. Nenhum modo vibracional ao longo do eixo-*a*, na camada de bismuto, foi identificado no presente trabalho.

Cálculos de dinâmica de redes, levando em conta o corrente modelo da estrutura do oxigênio na camada de bismuto, são necessários para estimar a frequência relativa dos modos vibracionais do oxigênio na camada de bismuto em células nas quais um ou ambos O(4) e O(5) são ocupados, para verificar a validade de nossa interpretação dos dados de deslocamento isotópico. Seria também de grande importância calcular as mudanças na frequência dos modos normais de vibrações que ocorrem quando o O^{16} é substituído por O^{18} . Este cálculo poderia testar a validade do modelo teórico simplificado apresentado na introdução, que é a base para a presente estimativa do grau de substituição isotópica para vários sítios.

6.1.2 - $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_{8.6}$

O espectro Raman das amostras com maiores quantidades de Pb suportam a identificação dos picos a 187, 293, 459 e 629 cm^{-1} como sendo devido as vibrações predominante dos átomos de Bi, Sr, O(2) e O(3), respectivamente. A substituição parcial de chumbo na rede de Bi2201, induz um pico adicional que foi identificado como sendo devido ao O(2) ligado ao átomos de chumbo. O pico associado com a vibração de O(3) (camada de Bi) diminuiu sua largura de linha nas amostras com maiores quantidades de chumbo. O pico a 660 cm^{-1} diminuiu sua intensidade e desapareceu por completo com o aumento da concentração de chumbo. Em adição, os picos a 187 e 293 cm^{-1} convergiram a um único modo vibracional nas amostras com maiores concentrações de Pb. Estas mudanças são atribuídas ao efeito do Pb de diminuir a modulação incomensurável na rede cristalina.

A transição de fase estrutural de tetragonal para ortorrômbica ocorre com um nível de dopagem com Pb próximo à $x_p \approx 0.3$. O deslocamento do nível de dopante no qual a transição de fase estrutural ocorre próximo à $0.1 \leq x_p \leq 0.2$, publicado anteriormente é devido aparentemente à absorção de excesso de oxigênio nas amostras policristalinas durante o tempo de reação.

6.2 - Perspectivas de trabalhos futuro

O amplo espectro de resultados obtidos nesta tese, sugerem novas questões à serem investigadas, como continuidade deste trabalho. Algumas sugestões são descritas abaixo:

Devido a sua complexidade e a presença de uma modulação estrutural, a identificação definitiva da estrutura cristalina do composto de Bi2212 continua em aberto.

A dependência da estrutura modulada com quantidade de oxigênio nos sítios O(5) estão sendo correntemente investigadas por espectroscopia Raman, utilizando-se de monocristais de Bi2212 tratados à alta temperatura e alta pressão de oxigênio. Esperamos que este estudo nos forneça um melhor entendimento da influência da estrutura modulada no espectro Raman do composto de Bi2212.

Um outro estudo importante de ser realizado, é o cálculo de dinâmica de rede, levando-se em conta a estrutura da camada de BiO. Seria também de grande importância calcular as mudanças nas frequências de vibrações levando-se em conta a substituição do O^{18} por O^{16} .

A anomalia da frequência e largura de linha do fônon à 458 e 287 cm^{-1} com a temperatura, abre novas questões sobre o

tipo de mecanismo responsável pela supercondutividade nos materiais de Bi2212. Seria de grande importância um estudo mais aprofundado para confirmar se esta anomalia esta realmente associada com o mecanismo supercondutor nestes materiais. Sugerimos o estudo da dependência destes dois fônons com a temperatura aplicando campos externos maiores que o campo crítico, verificando então se tal anomalia persiste ou é suprimida.

APÊNDICE

PUBLICAÇÕES

Oxygen isotope effect on the vibrational modes of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

A.A. Martin and M.J.G. Lee
Physica C (1995) accepted on
Sept 1995.

Phonon anomaly in the Raman spectrum of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

A.A.Martin, Jose A. Sanjurjo
and M.J.G. Lee
(in preparation)

Influence of the oxygen pressure in the Raman spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

A.A. Martin, Jose A. Sanjurjo
and M.J.G. Lee
(in preparation)

Effects of Pb doping on the Raman spectrum of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$.

K.C. Hewitt, A.A. Martin, Y.H. Shi
and M.J.G. Lee
Physica C 216 (1993) 463-470.

Superconductivity of barium-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

B. Yang, A.A. Martin, M.J.G. Lee and
J.M. Perz
Physica C (1995), accepted on Sept.
(1995).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Triscone, J.Y. Genoud, T. Graf, A.Junod and J. Muller, *Physica C* 176 (1991) 247-256.
- [2] M. Cardona, C. Thomsen, R. Liu, H.G. von schinering, M. Hartweg, Y. F. Yan and Z. X. Zhao, *Solid State Comm.* 66, 1225-30 (1988).
- [3] H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Comm.* 120b, 122b, 124c (1911).
- [4] V. Daniel Hunt, *Superconductivity Sourcebook*, (John Wiley and Sons, 1989).
- [5] J.G. Bedborz and K.A. Muller, *Z. Phys.* B64, 189 (1986).
- [6] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and G.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58,908 (1987).
- [7] D.M. Ginsberg, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, edited by D.M. Ginsberg (World Scientific, 1989), P.4.
- [8] Bertran Batlogg, *Physics Today*, June 1991, p.4.
- [9] J. Bardeen, L.N. Copper, and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
- [10] E. Maxweel, *Physi. Rev.* 78, 477, (1950).
- [11] C.E. Gough, M.S. Coklough, E.M. Forgan, R.G. Jordan, M.Keene, C.M. Muirhead, A.I.M. Rae, N. Thomas, J.S.Abell and S. Sutton, *Nature*, 326, 855 (1987).
- [12] J. Nieymeyer, M.R. Dietrich, C. Politis, *Z. Phys.* B67,

155 (1987).

- [13] R. Batlogg, R.J. Cava, A. Jayarams, R.B. Van Dover, G.A.Kourouklis, S.Sunshine, D.W.Murphy, L.W.Rupp, H.S.Chen, A. White, K.T. Short, A.M.Mujisce, and E.A. Reitman, Phys. Rev. Lett. 58, 2333 (1987).
- [14] K.J.Leary, H.C. Zur Loye, S.W. Keller, T.A. Faltens, W.K. Ham, J.N. Michaels and A.M. Stacy, Phys. Rev. Lett. 59, 1236 (1987).
- [15] J.P. Franck, J.Jung, G.J. Salomons, W.A. Miner, M.A.K. Mohamed, J.Chrzanowski, S.Gygax, J.C. Irwin, D.F. Mitchell, and I.Sproule, Physica C , 162-164, 753 (1989).
- [16] R.H. Parmenter, Phys. Rev. Lett. 59, 923 (1987).
- [17] R.B. Laughlin, Science 242, 525 (1988).
- [18] D.J. Scalapino, E. Loh, J. Hirsch, Phys. Rev. B 34, 8190 (1986).
- [19] P.W. Anderson, Science 235, 1196 (1987).
- [20] Z. Schlesinger, R.T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S.H. Blanton, U. Welp, G.W. Crabtree, Y. Fang and J.Z. Liu, Phys. Rev. Lett. 65, 801, (1990).
- [21] J.S. Tsai, I. Takeuchi, J. Fujitu, T.Voshitake, S. Miura, S. Tanaka, T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, and K. Yamamoto, Physica C 153-155, 1385 (1988).
- [22] J.M. Imer, F. Paththey, B. Dardel, W.D. Schneider, Y. Baer, Y. Petroff, and A. Zettl, Phy. Rev. Lett., 62, 336 (1989).
- [23] B. Friedl, C. Thomsen and M. Cardona, Phys. Rev. Lett.

65, 915, (1990).

- [24] S.L. Copper, M.V. Klein, B.G. Pazol, J.P. Rice, and D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* 37, 5920 (1988).
- [25] D.G. Xenikos and P. Strobel, *Physica C* 248 (1995)345-348.
- [26] C.V. Raman, *J. Optical Soc. America*, 15, 185, (1927).
- [27] C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature*, 121, 501, 619 (1928).
- [28] C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Indian Journal of Physics* 2, 399 (1928).
- [29] C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Proc. Roy. Soc.* 122A, 23 (1928).
- [30] G.P. Montgomery Jr., *Impurity induced Raman scattering I in Alkali-Halides*, Ph.D. Thesis (1971).
- [31] E.H. Altendorf, *A Raman Investigation of the A_g Oxygen Vibrations in Yttrium Barium Copper Oxide*, Ph.D. Tesis, (1992).
- [32] Stephen Gasiorowicz, *Quantum Physics*, John Wiley and Sons, (1974). p341.
- [33] Gordon Baym., *Lectures on Quantum Mechanics*, (W.A. Benjamin Inc. (1969))pp.294-96.
- [34] Gerald Burns, *Introduction to Goup theory with applications*, (Academic Press, 1977), pp.105-122.
- [35] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, and I.P. Ipatova, *Theory of lattice dynamics in the Harmonic Approximation*, (Academic Press, 1971) P.47.
- [36] J.S. Blakemore, *Solid State Physics*, second edition

(Cambridge University Press, 1985), pp.277-281.

- [37] D.R. Tilley and J. Tilley, *Superfluidity and Superconductivity*, Third edition, (Adam Hilger,1990), p.130.
- [38] M.V. Klein and S.B. Dierker, *Phys. Rev. B* 39, 4976 (1984).
- [39] R. Zeyher and G. Zwichnagi, *Z. Phys. B, Condensed Matter* 78, 175 (1990).
- [40] C. Thomsen, in *Light Scattering in Solids VI*, (Springer-Verlag, 1991)p.285.
- [41] F. Marsiglio, R. Akis and J.P. Carbotte, *Phys. Rev. b* 45, 9865 (1992).
- [42] Jose Menendez and Manuel Cardona, *Phys. rev. B* 29, 2051 (1984).
- [43] J. Jortner and G.C. Morris, *Journal of Chemical Physics*, 51, 3689 (1969).
- [44] Benjamin Sharf, *Chem. Phys. Lett.* 5, 456, (1970).
- [45] Israel Ohana, M.S. Dresselhaus and S. Tanuma, *Phys. Rev. B* 43, 1773 (1991).
- [46] U. Fano, *Phys. Rev.* 124, 1866 (1961).
- [47] M.K. Klein, *Electronic Raman Scattering* , *Topics in Applied Physics* Vol. 8, *Light Scattering in Solids I*, edited by M. Cardona, (Springer- Verlag 1983),p.172.
- [48] J. Menendez and M. Cardona, *Phys. Rev. B*29, 2051 (1984).
- [49] M. Plischke, B. Bergersen, *Equilibrium Statistical Mechanics*. (Prentice Hall, 1989), pp. 257-258.
- [50] H. Wang, F.D. Medina, Y.D. Zhou, and Q.N. Zhang, *Phys.*

Rev. B45, 10356 (1992).

- [51] G. Burns, G.V. Chandrashekhar, F.H. Dacol, M.W. Shafer, P.Strobel, *Solid State Communication*, Vol.67, No.6, pp.603-607 (1988)
- [52] S. Kambe, K. Okuyama, S. Ohshima, T. Shimada, *Physica C*, 250 (1995) 50-54.
- [53] A. Yamamoto, M. Onda, E. Takayama-Muromachi and F. Izumi, *Phys. Rev. B* 42 (1990) pp.4228.
- [54] J. Prade, A.D. Kulkarni, F.W. de Wett, U. Schroder and W. Kress, *Phys. Rev. B* 39, 2771-74 (1989).
- [55] M. Boekholt, A. Erle, P.C. Splittgerber-Hunnekes, and G. Guntherodt, *Solid State Comm.* 74, 1107-1112 (1990).
- [56] R. Liu, M.V. Klein, P.D. Han and A. Payne, *Phys. rev. B* 45, 7392-96 (1992).
- [57] S. Martinez, A. Zwick. M.A. Renucci, H. Noel and M. Potel, *Physica C*, 307-314 (1992).
- [58] R. Liu. Cardona, B. Gegenheimer, E.T. Heyen and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* 40, 1954 (1989).
- [59] S. Sugai and S. Matatoshi, *Jpn. J. Apply. Phys.* 28, L1361 (1989).
- [60] K.C. Hewitt, A. Martin, Y.H. Shi and M.J.G. Lee, *Physica C* 216, 463-70 (1993).
- [61] K.C. Hewitt, X.K. Chen, X. Meng-Burany, A.E. Curzon, J.C. Irwin, *Physica C* 251, 192-204 (1995).
- [62] A.A. Bush, Y.E. Kitaev, M.F. Limonvo, Y.F. Markov, A.A. Novikov and R.A. Evarestov, *Physica C* 190,477 (1992).
- [63] Y.Wang, P. Bennema and P. Van der Linden, *J. Crystal*

Growth 106, 483-486, (1990).

- [64] A. Maeda, Y. Kato, T. Shibauchi, Y. Nakajima, H. Watanabe and K. Uchinohura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L1549.
- [65] D.S. Sinclair, J.T.S. Irvine and A.R. West, *Jpn.J.App.Phys.* 29 (1990) L2002.
- [66] A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi and K. Uchinokura, *Phys. Rev.* B41 (1990) 6418.
- [67] R. Ilango, R.K. Rajaram and N. Krishnamurthy, *Solid State Commun.* 74 (1990) 797.
- [68] C.C. Torardi, E.M. McCarron, P.L. Gai, J.B. Parise and J. Ghorogchian, *Physica C* (1991) 347
- [69] H.G. Von Schnering, L.Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp. B. Hettich, P. Mulher and G. Kampf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27, 574 (1988).
- [70] P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A. W. Hewat, E.A. Hewat, J.L. Hodeau, M. Marezio, J.L. Tholence, and D. Tranqui, *Physica C* 156, 189-92 (1988).
- [71] M. Kato, K. Yoshimura, and K. Kosuga , *Phisica C* 177, 52 (1991).
- [72] K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno and A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L916.