

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

**Ressonância Magnética Nuclear
em Supercondutores de Alto T_c**

Luiz Telmo da Silva Auler

Orientador: Prof. Dr. Cláudio José Magon

Tese apresentada ao
Instituto de Física de São Carlos,
da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de
Doutor em Física Básica

OK

USP / IFSC / 834

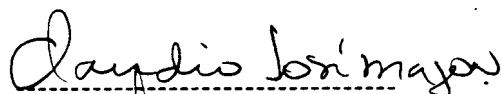
8-2-991000

São Carlos
Estado de São Paulo
Dezembro de 1994

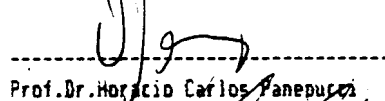
1500 — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMÁTICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LUIZ TELMO DA SILVA AULER** APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14/12/1994

COMISSÃO JULGADORA:



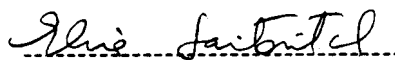
Prof.Dr.Claudio José Magon



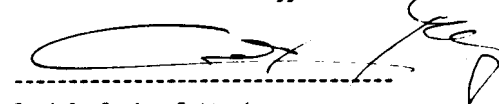
Prof.Dr.Horácio Carlos Panepucci



Prof.Dr.Valtér Luiz Libero



Profa.Dra.Elisa Maria Baggio-Saitovitch



Prof.Dr.Carlos Rettori

**Esta tese é dedicada
aos meus pais Adelaide e Luiz Telmo
e à Valéria**

Agradecimentos.

A realização desta tese só foi possível graças a colaboração e ao envolvimento de muitas pessoas às quais sou imensamente reconhecido. Agradeço,

Ao Prof. Dr. Claudio José Magon, pela orientação e pela disposição de todos os meios e condições de que necessitei para a realização deste trabalho. Quero expressar ao Prof. Magon minha gratidão sincera pelo seu entusiasmo com este trabalho, e pela confiança com que sempre me incentivou e apoiou.

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez, pelo estímulo que me transmitiu para ir à Grenoble. No decorrer deste trabalho pude contar da parte do Dr. Donoso com um apoio e incentivo enormes, e a ele expressei aqui meu especial agradecimento e reconhecimento por tudo.

Ao Prof. Dr. Horácio Carlos Panepucci, por ter pessoalmente me recomendado ao Dr. Claude Berthier. Sou muito agradecido ao Prof. Panepucci por seu incentivo e apoio à minha ida para Grenoble.

Aos Professores Dr. Luiz Nunes de Oliveira, Dr. Valter Líbero, Dr. Tito Bonagamba, Dr^a. Cristina Terrile e Dr. René Ayres, pelo interesse e pelas discussões.

Aos demais membros do grupo de ressonância: engs. Mateus.J.Martins e Edson.Vidoto, técnicos Odir.A. Canevarollo, João.G.Silva e J.Carlos.Gazziro e a secretária Sta. Leila Lamon, agradeço pela eficiente e dedicada ajuda.

Aos colegas Pedro Luiz Frare Jr, Ruberley R. Souza e Marco A. Pagnano, pela colaboração e pelo convívio sempre agradável.

A parte experimental desta tese foi inteiramente realizada em Grenoble (França) no "Laboratoire de Spectrométrie Physique" e também no "Laboratoire de Champs Magnetiques Intenses". Passa agora à parte "internacional" destes agradecimentos agradecendo,

Ao Dr. Claude Berthier, que orientou meu estágio na França me oferecendo os melhores meios e condições para a realização deste trabalho. No convívio com o Dr. Berthier pude desfrutar de toda sua exemplar competência científica. As qualidades do Dr. Berthier extrapolam o campo profissional, ele não mediu esforços para tornar minha estada o mais proveitosa e agradável possível, me agraciando com sua inteira confiança e sincera amizade. Quero expressar aqui minha gratidão ao Dr. Berthier.

Ao Dr. Pierre Ségransan, por seu apoio e pela gentileza com que me acolheu na sala que dividimos. Além de me transmitir com entusiasmo seus conhecimentos e sua experiência, encontrei sempre no Dr. Ségransan um apoio amigo e sincero. Que ele encontre aqui a expressão de minha gratidão.

Ao Dr. Yves Berthier, por seu apoio e interesse. Sempre que precisei recebi do Dr. Berthier o mais caloroso apoio, nos planos humano e profissional. Deixo expresse aqui meu reconhecimento e minha gratidão por tudo.

Ao Dr. Mladen Horvatic, pela colaboração nas experiências e na discussão dos problemas relativos a este trabalho. O Dr. Horvatic sempre se mostrou pronto a ajudar nas experiências e a transmitir seus conhecimentos e por isso lhe sou reconhecido.

Ao Jean Alain Gillet, pela colaboração durante todo o decorrer deste trabalho. As qualidades que encontrei no meu colega, sua integridade, seu companheirismo, sua competência, e, é claro, seu "extraordinaire sense d'humeur", fizeram de nosso trabalho em conjunto uma experiência gratificante. Que ele encontre aqui a expressão de minha amizade e admiração.

Ao Pietro Carretta, pela frutífera colaboração, sempre num clima agradável e camarada. Expresso aqui minha amizade e meu reconhecimento.

Ao Dr. Yoshio Kitaoka, pelo enriquecedora colaboração. Suas qualidades científicas e sua alegria em trabalhar e transmitir seu conhecimento me marcaram muito. Sou muito grato pela experiência que me transmitiu e honrado pela amizade que expressou por mim.

Aos nossos colaboradores Drs. W. G. Clark e J. Y. Henry e a Dr^a. M. Lavagna pela colaboração e pelas discussões.

Aos pesquisadores do grupo de RMNS, Drs. Jean Pierre Boucher, P. Butaud, W. Gorecki, Y. Raymond, E. Beliorisky e Y. Charbre agradeço por toda colaboração.

Aos demais membros do grupo de RMNS, Sra. C. Andréani, Sr. R. Andréani, Sr. C. Grenier e Sr. M. Merlin, sou muito grato pela disponibilidade com que sempre me ajudaram e pelo convívio tão gentil. Em todos encontrei um calor humano que não esquecerei.

A Rogério F. de Paiva, Alexandre S. Martinez, Marc Jeannin e Phillipe Vitrou pela amizade, pela ajuda nos momentos críticos e pelo convívio alegre dos momentos descontraídos.

Ao meu amigo Luiz Carlos Sampaio Lima, à sua esposa Monique, e à pequena Isabelle, que me receberam com muito calor humano em sua casa.

Ao Deuzite e a Lílian, que foram tão gentis e calorosos comigo.

Volto ao Brasil para alguns agradecimentos especiais. Agradeço,

Aos meu pais Luiz Telmo e Adelaide, pela dedicação com que me incentivaram e apoiaram nos meus estudos. Encontrei em meus pais verdadeira obstinação por proporcionar, sem medir sacrifícios, todos os melhores meios e condições para que seus filhos estudassem. Não há medida para a minha gratidão por esta herança.

À minha irmã Mônica e ao meu pai Luiz Telmo, pelo inestimável trabalho de traduzir o que eu havia escrito em inglês, quero que encontrem aqui minha maior gratidão.

À Mariza pelo apoio e interesse no meu trabalho. Sou muito grato por sua amizade dedicada e admirador de seu elevado espírito científico.

Ao Mário e à Dulce, que na minha volta ao Brasil me receberam em sua casa como um filho, generosamente me apoiando e proporcionando todas as melhores condições para minha reestruturação no país e a redação desta tese. Expresso aqui minha imensa gratidão.

À Valéria, companheira de todos os momentos, pelo apoio e incentivo que motivaram esta tese do início ao fim, minha imensa gratidão e reconhecimento por tudo.

Ao CNPq, pela bolsa de doutoramento no Brasil e no exterior. Quero expressar meu agradecimento especial aos funcionários que me atenderam com toda atenção enquanto estive no exterior.

Abstract

The normal state ($T > T_c$) of the high T_c superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ was studied. The NMR and NQR techniques were employed in order to investigate the static and dynamic responses of the electronic spin system as function of temperature, for the following oxygen contents: $x = 0.5$ (crystal 1), 0.92 (crystal 2), 0.94 (crystal 3) e 1.0 (crystals 4 and 5). Focusing various nuclear sites the NMR could give a more rich information of the dynamical susceptibility, $\chi(q, \omega)$, probing different regions of the Brillouin Zone (ZB). With $^{17}\text{O}(2,3)$ and ^{89}Y sites the BZ center, $q \cong 0$, was studied, while with the Cu(2) site it was the BZ extreme, ($q \cong Q_{\text{AF}}$), that was investigated.

In crystal 1 we have compared the NMR of the Cu(2), O(2,3) and Y sites. From the comparison between the Y and O(2,3) magnetic hyperfine shift we have extracted the orbital contributions and the Y hyperfine coupling tensor. The ratio between the O(2,3) and Y nuclear spin lattice relaxation rate was found to be temperature independent, and its value was in fair agreement with what it was expected theoretically from the coupling constants within the picture of the Mila-Rice hamiltonian. Problems such as the field intensity dependence of the spin-lattice relaxation rate (T_1^{-1}) and the anisotropy of the static susceptibility were investigated in crystal 2. Above T_c , for the Cu(2) site, we have not found any field dependence of T_1 . Our results on the Y site indicate an anisotropy of both the static susceptibility and the Y coupling tensor.

An extensive comparison between the NMR and the Inelastic Neutron Diffusion (IND) results was done in the very same samples, crystals 2 and 4. In accordance to neutron data a gaussian model for $\chi''_{\text{AF}}(q, \omega)$ is proposed, in which the coherence length ξ was fixed by the IND results in crystal 2. Analysing the Cu(2) nuclear spin-spin relaxation rate, $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$, as function of this model, we have extracted the staggered susceptibility $\chi'(q=Q_{\text{AF}})$ in absolute units, finding a Stoner factor $\chi'(q=Q_{\text{AF}}) / \chi'(q=0) \geq 10$. From the analysis of $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ together with $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ we have obtained the AF characteristic energy, $\Gamma_{\text{AF}} \approx 30\text{meV}$, in excellent agreement with IND. These results provided us a powerful method to evidence the opening of a spin pseudo gap, exclusively from the NMR results. A consistent picture arised from the comparison between IND and the Cu(2) NMR. In contrast, it is hard to explain the Y and, specially, the O(2,3) results within this same picture. The theoretical alternatives to this puzzle are discussed.

The whole set of results we have obtained led us to propose a NMR based phenomenological phase diagram for the normal state of the superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, covering from the underdoped regime to the overdoped regime, passing through the optimal doping.

Resumo

Nesta tese investigamos o estado normal ($T > T_c$) dos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ supercondutores de alto T_c . As técnicas da RMN e RQN foram empregadas para estudar as respostas estática e dinâmica do sistema de spins eletrônicos em função da temperatura, para diversas concentrações de oxigênio: $x = 0.5$ (cristal 1), 0.92 (cristal 2), 0.94 (cristal 3) e 1.0 (cristais 4 e 5). Focalizando diferentes sítios nucleares a RMN pode fornecer uma informação mais rica da susceptibilidade dinâmica, $\chi(q, \omega)$, abrangendo diferentes regiões da Zona de Brillouin (ZB). Com os sítios do $^{17}\text{O}(2,3)$ e do ^{89}Y sensoreamos a região próxima ao centro do ZB, $q \cong 0$, enquanto que com o sítio do $\text{Cu}(2)$ exploramos o extremo do ZB, ($q \cong Q_{\text{AF}}$).

Foi realizado um estudo comparativo da RMN dos sítios do $\text{Cu}(2)$, do $\text{O}(2,3)$ e do Y sobre o cristal 1. Da comparação entre os deslocamentos hiperfinos magnéticos do Y e do $\text{O}(2,3)$ extraímos as contribuições orbitais e as constantes de acoplamento hiperfino do Y . A razão entre as relaxações spin-rêde do $\text{O}(2,3)$ e do Y mostrou-se independente da temperatura, e próxima do esperado teoricamente a partir das constantes hiperfinas no cenário do hamiltoniano de Mila e Rice. Questões como a dependência da taxa de relaxação spin-rêde (T_1^{-1}) com a intensidade do campo e a anisotropia da susceptibilidade estática de spin foram estudadas sobre o cristal 2. Acima de T_c , para o $\text{Cu}(2)$, não foi encontrada nenhuma dependência de T_1 com a intensidade do campo. Os resultados sobre o Y indicam uma anisotropia da susceptibilidade e do tensor de acoplamento hiperfino.

Uma extensa comparação entre os resultados da RMN e da Difusão Inelástica de Nêutrons (DIN) foi realizada sobre as mesmas amostras (cristais 4 e 5), fato inédito até então. Propõe-se um modelo gaussiano para $\chi''_{\text{AF}}(q, \omega)$, compatível com as experiências de nêutrons, no qual o comprimento de correlação ξ foi fixado pelos resultados da DIN sobre o cristal 2. Analisando a relaxação spin-spin do $\text{Cu}(2)$, $^{63}(T_{2g})^{-1}$, em função deste modelo, extraímos a susceptibilidade estática $\chi'(q=Q_{\text{AF}})$ em unidades absolutas e encontramos um fator de Stoner $\chi'(q=Q_{\text{AF}}) / \chi'(q=0) \geq 10$. Da análise conjunta de $^{63}(T_1T)^{-1}$ e $^{63}(T_{2g})^{-1}$ obtivemos a energia característica das flutuações AF, $\Gamma_{\text{AF}} \approx 30\text{meV}$, em excelente acordo com a DIN. Estes mesmos resultados permitiram evidenciar, exclusivamente através do RMN, quando ocorre a abertura de um gap de spin. Neste trabalho mostramos que resultados da DIN são compatíveis com a RMN para o sítio do $\text{Cu}(2)$, porém, sérias dificuldades são encontradas para explicar os resultados sobre os sítios do Y e, principalmente, do $\text{O}(2,3)$. As alternativas para este problema são discutidas.

Os resultados obtidos nesta tese levaram ao estabelecimento de um diagrama de fase, segundo a RMN, do estado normal dos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ supercondutores, cobrindo do regime sub-dopado ao regime sobre-dopado, passando pela composição de dopagem ótima.

Índice:

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 : Supercondutividade	4
1. Da Descoberta à Teoria Fenomenológica	4
2. A Teoria Microscópica da Supercondutividade (BCS)	8
3. Dos SC convencionais ao alto T_c	10
Referências do Capítulo	14
CAPÍTULO 2 : Ressonância Magnética Nuclear	15
1. Deslocamento Hiperfino Magnético	15
2. Efeitos de Quadrupolo Nuclear	22
2.1. RQN pura: sem campo externo	24
2.2. Efeitos de Quadrupolo na Presença de um Campo Externo	25
3. Taxa de Relaxação Spin-Rede Nuclear (TRSR)	32
3.1. Temperatura de Spin e Equação Mestre	32
3.2. A Fórmula de Moriya para a Relaxação Magnética	36
3.3. Equação Mestre da Matriz de Densidade e Formalismo de Spin Fictício	40
3.4. Metais Comuns	46
3.5. Supercondutores	47
4. Taxa da Relaxação Nuclear Transversal	48
4.1. Decaimento do Envelope do Eco	48
4.2. O Método dos Momentos	50
4.3. As Interações Spin-Spin	51
4.4. A Contribuição de T_1 à Relaxação Transversal	53
Refências do Capítulo	54
CAPÍTULO 3 : Supercondutores de Alto T_c	56
1. Estrutura e Diagrama de Fase	56
2. Pequena Revisão dos Resultados Experimentais em HTCS	62
2.1. Resistividade	63
2.1.1. No Estado Normal	63
2.1.2. A Transição Supercondutora sob Campo Magnético	65
2.2. Susceptibilidade e Magnetização	67
2.3. Efeito Hall	68
2.4. Condutividade Ótica	69
2.5. Espectroscopias de Altas Energias	70
3. Estrutura Eletrônica	72
Referências do Capítulo	74
CAPÍTULO 4 : Excitações Magnéticas nos HTCS	77
1. Nêutrons	77
1.1. Princípios	77

1.2. Resumo dos Resultados de Nêutrons nos HTCS.....	78
1.2.1. Regime não Dopado / Fracamente Dopado (não SC).....	78
1.2.2. Regime Fortemente Dopado : Supercondutor.....	83
1.3. Comparando as Técnicas de Nêutrons e RMN.....	88
2. RMN.....	90
2.1. Resultados Importantes nos HTCS.....	90
2.2. O Hamiltoniano Padrão de Mita e Rice.....	94
2.3. Aplicação do Hamiltoniano MR.....	95
3. Cenários Teóricos Propostos.....	96
3.1. Líquido de Fermi Marginal.....	96
3.2. Líquido de Fermi quase AF.....	97
3.3. "Nesting" Dinâmico.....	100
3.3.1. Abordagens baseadas no Líquido de Fermi (LF).....	100
3.3.2. Correlações Fortes.....	101
3.4. A Separação de Carga e Spin no Contexto do Modelo t-J.....	101
3.5. Teoria da Desordem Quântica.....	103
Referências do Capítulo.....	105
CAPÍTULO 5 : Amostras e Detalhes Experimentais	109
1. Amostras.....	109
2. O Aparato Experimental.....	110
2.1. Espectrômetros.....	110
2.1.1. O Espectrômetro BRUKER.....	111
2.1.2. O Espectrômetro TECMAG.....	112
2.1.3. O Circuito Tanque.....	115
2.2. Magnetos SC e Controle de Temperatura.....	116
3. Os Experimentos.....	117
3.1. O Sinal de Ressonância: Precessão Livre e Eco de Spins.....	117
3.2. O Deslocamento Hiperfino Magnético (DHM).....	119
3.2.1. Caso do Cu(2).....	119
3.2.2. Caso do O(2,3).....	121
3.2.3. Caso do Y.....	122
3.3. A Taxa de Relaxação Spin-Rede: T_1^{-1}	126
3.4. A Taxa de Relaxação Spin-Spin do $^{63}\text{Cu}(2)$: T_2^{-1}	129
Referências do Capítulo.....	130
CAPÍTULO 6 : Resultados	131
1. Cristal 1 : $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	132
1.1. Sítio do Cu(2).....	132

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

