

Universidade de São Paulo

SBI-IFUSP



305M810T2254

3
v. 12
091

Propriedades dos Oxidos Supercondutores

$\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; Ln = Nd, Pr, Sm, Eu; $0.0 \leq x \leq 0.20$



*Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Livre-Docente.*

. Renato de Figueiredo Jardim

São Paulo

1994

Ao Pedro e Sueli que continuam me sustentando...

AGRADECIMENTOS

A todos os nossos colaboradores nos trabalhos desenvolvidos nos últimos anos que, de uma forma ou de outra, contribuíram significativamente para a existência deste manuscrito. Foram muitas pessoas mas, em especial, gostaria de ressaltar C. H. Westphal, P. A. Suzuki, V. B. Barbeta, A. Paduan-Filho, C. C. Becerra, V. Bindilatti e C. H. Cohenca (IFUSP), S. Gama (UNICAMP), A. J. S. Machado (FTI, Lorena), E. (Ted) A. Early (NIST, MD, USA), X. Obradors (Barcelona, Espanha), D. Stroud (Columbus, Ohio, USA), M. B. Maple, M. C. de Andrade e R. C. Dynes (San Diego, CA, USA), L. Ben-Dor (Jerusalém, Israel) e P. Allenspach (ETH, Zurich, Suíça). Agradecimentos vão também ao R. (Ralph) Claessen (Saarbrücken, Alemanha), R. Anderson e J. W. Allen (Michigan, USA), C. Olson (Ames, Iowa, USA), C. (Curtis) Fincher e G. (Graciela) Blanchet (DuPont Company, Delaware, USA) e Prof. R. (Bob) Guertin (Tufts University, MA, USA).

Ao pessoal técnico do grupo de Baixas Temperaturas, Fenômenos Críticos e Supercondutividade do Instituto de Física da USP pelo esforço, amizade e cooperação.

Ao Projeto BID-USP, CNPq, FAPESP, FINEP, e Department of Energy (DOE, USA) pelo suporte financeiro.

Prólogo

Why not ?

Brian Maple de vez em quando...

ÍNDICE

I.	Introdução	(07)
II.	Propriedades Físicas de Compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Nd, Pr, Sm, Eu; $0.0 \leq x \leq 0.20$)	(12)
II. 1.	Propriedades Estruturais e Microestruturais	(12)
II. 2.	Propriedades de Transporte na Ausência de Campo Magnético	(25)
II. 3.	Propriedades de Transporte na Presença de Campo Magnético	(33)
II. 4.	Propriedades Magnéticas	(47)
III.	Comportamento Granular	(53)
IV.	Conclusões	(57)
	Referências	(58)
	Anexo I	(65)

RESUMO

As propriedades dos óxidos supercondutores eletrônicos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$; $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0.0 \leq x \leq 0.20$; são discutidas. Os resultados combinados de difração de raios-X, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética apontam que estes materiais são compostos de pequenas ilhas supercondutoras com dimensões típicas de 300 \AA embutidas em uma matriz não supercondutora. Através da aplicação de um modelo granular supercondutor para os resultados experimentais, sete propriedades destes compostos são satisfatoriamente explicadas: (1) a dupla transição resistiva supercondutora; (2) o alargamento da transição supercondutora para campos magnéticos muito baixos; (3) um crescimento aparente de $H_{c2}(T)$ quando obtido através de medidas de magnetoresistência; (4) a presença de um "plateau" no comportamento da corrente crítica supercondutora J_c como função do campo magnético; (5) a ausência de uma contribuição diamagnética significativa entre T_{ci} e T_{cj} ; (6) a ausência de um pico nas medidas de calor específico em T_{ci} ; e (7) as "anomalias" observadas nas linhas de irreversibilidade de amostras policristalinas

I. Introdução

A descoberta de propriedades supercondutoras abaixo de ≈ 25 K em compostos do tipo $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$; $\text{Ln} = \text{Nd, Pr, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0.13 \leq x \leq 0.20$; ¹⁻⁵ foi um grande passo para a tentativa de elucidação do fenômeno da supercondutividade em sistemas de base Cobre. Isto ocorreu não só devido ao fato destes compostos apresentarem elétrons ao invés de buracos (ou vacâncias) como portadores de corrente, fato que é de fundamental importância para testes de teorias que invocam simetria em relação ao tipo de portadores, mas também devido a diversas outras propriedades que estes compostos apresentam e que não são facilmente encontradas na literatura. Um exemplo disto é a presença de ordem antiferromagnética e supercondutividade no limite de baixas temperaturas para os compostos $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ref. 6) e $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$.⁷ Esta coexistência entre magnetismo e supercondutividade pode ser importante para o estudo da quebra de pares de Cooper devido ao ordenamento antiferromagnético. Entretanto, ainda existem controvérsias acerca da real possibilidade das propriedades não convencionais destes compostos serem atribuídas ao ordenamento antiferromagnético associado a sub-rede magnética da terra rara.^{8,9}

Adicionalmente, estudos das propriedades de transporte e magnéticas em amostras monocristalinas revelam comportamentos interessantes e bem diferentes daqueles encontrados em compostos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e BiSrCaCuO . Uma grande diferença entre estes compostos está no comportamento da resistividade elétrica no estado normal. É reconhecido que compostos monocristalinos e policristalinos com temperaturas críticas supercondutoras mais altas ($T_c > 90$ K), como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e BiSrCaCuO , revelam um comportamento linear da resistividade

elétrica como função da temperatura no estado normal.¹⁰ Tal comportamento não é observado em filmes finos^{11,12} e amostras monocristalinas¹³⁻¹⁷ de $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$; Ln = Nd, Pr, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0.0 \leq x \leq 0.20$; onde uma dependência quadrática com a temperatura $\rho(T) \propto T^2$ é freqüentemente obtida. Naturalmente este tipo de comportamento observado nas medições de $\rho(T)$ tem sido atribuído a origens diferentes, ou seja, localização fraca em duas dimensões,^{12,17} ao espalhamento dos elétrons por magnons,¹⁶ etc. Entretanto, estimativas do livre caminho médio eletrônico l em $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ revelam que este não é maior que 300 Å,¹⁷ sugerindo que a estrutura de defeitos nestes materiais deve ser importante para o entendimento de suas propriedades magnéticas e de transporte nos estados normal e supercondutor. A presença de magnetoresistência negativa e os resultados de poder termo-elétrico também sugerem que localização fraca em duas dimensões pode estar presente nestes compostos.¹⁷

Resultados de magnetoresistência (campo aplicado ao longo da direção c) em monocristais de $\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$; Ln = Pr, Nd, Sm; também revelam propriedades que são interessantes e não convencionais. Uma destas é a observação de uma magnetoresistência gigante nas vizinhanças da temperatura crítica supercondutora e foi discutida pioneiramente pelo grupo de Barcelona.¹⁸ A presença desta magnetoresistência gigante foi atribuída a uma granularidade intrínseca destes compostos, ou seja, uma manifestação similar àquela observada no comportamento quase-reentrante de filmes de Al granular.¹⁹ O mais interessante destes resultados é que tal magnetoresistência gigante não parece estar associada ao fato de haver falhas de empilhamento na estrutura cristalina dos monocristais estudados, uma vez que o efeito ocorre não apenas nas medições feitas com correntes de excitação aplicadas na direção paralela ao eixo c da estrutura cristalina, mas também na direção dos planos de Cu-O (no plano $a-b$).

Estes resultados e muitos outros publicados na literatura sugerem que a estrutura de defeitos nestes compostos deve ser importante e, conseqüentemente, deve ser considerada em qualquer análise mais cuidadosa dos resultados experimentais envolvendo propriedades de transporte e magnéticas. De fato, uma análise precisa de resultados publicados na literatura aponta para o fato de que a ordem cristalográfica nestes compostos deve ocorrer apenas em curtíssimas distâncias \underline{d} , ou seja, que flutuações ortorrômbicas e/ou tetragonais devem ocorrer em regiões compreendidas entre $10 \leq \underline{d} \leq 300 \text{ \AA}$. Sendo assim, mesmo em amostras monocristalinas onde acredita-se que a ordem cristalográfica seja de longo alcance, as regiões onde o parâmetro de ordem supercondutor é esperado ser coerente, ou seja, não é deprimido ("depressed"), deveria ser da mesma ordem de grandeza ou menor que a coerência cristalográfica ($10 \leq \underline{d} \leq 300 \text{ \AA}$). Estas regiões de flutuações cristalográficas certamente estariam associadas a fases cristalográficas genuínas diferentes e certamente apontariam para materiais multifásicos compostos de, no mínimo, uma fase que seria responsável pelas propriedades supercondutoras e uma outra fase não supercondutora. Discussão similar a esta aqui tem sido amplamente aplicada para os compostos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.0 \leq x \leq 0.35$.²⁰⁻²⁴ De fato, resultados recentes obtidos através de técnicas que experimentam regiões mais microscópicas (no máximo algumas centenas de Å) em amostras policristalinas e monocristalinas de $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; sustentam que a ordem cristalográfica nestes compostos ocorre apenas em curto alcance.²⁵⁻²⁹

Um estudo pioneiro de difração de neutrons feito em amostras policristalinas e monocristalinas de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ (Ref. 25) revelou que os planos de Cu-O destes compostos não são alinhados espacilmente, gerando regiões de coerência de fase cristalográfica muito pequenas, da ordem de 10 \AA . A existência de pequenas regiões de homogeneidade cristalográfica em

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ parece ser mais evidente neste momento, uma vez que a presença de oxigênios nos sítios O(3) (o chamado "apical oxygen site") foi observada recentemente através de medidas de difração de neutrons em monocristais de Nd_2CuO_4 .²⁶ Este sítio cristalográfico deveria apresentar ocupação nula nestes compostos, o que parece não ocorrer. Adicionalmente, experimentos recentes de espectroscopia Mössbauer em amostras monocristalinas de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ (Refs. 27 - 29) mostram que amostras supercondutoras são formadas de um aglomerado de pequenas regiões ou "clusters" microscópicos. O estudo revela que as regiões supercondutoras, de tamanhos estimados a ser da ordem de $25 \leq d \leq 250 \text{ \AA}$, coexistem com regiões de mesmo tamanho que não apresentam propriedades supercondutoras.

Estes resultados, em conjunto com a estimativa do livre caminho médio eletrônico ser da ordem de 300 \AA , suportam que o estudo em amostras policristalinas deve ser importante nestes compostos. Isto está baseado no fato de que os sítios onde o parâmetro de ordem supercondutor é suprimido ("depressed") estão localizados primariamente dentro dos grãos físicos das amostras supercondutoras (da ordem de $5 \mu\text{m}$). Adicionalmente, o fato do parâmetro de ordem supercondutor estar definido em regiões muito pequenas nas amostras sugere um comportamento granular nestes materiais.^{30,31} Este comportamento granular deveria então ser refletido nas propriedades macroscópicas destes óxidos supercondutores.

É objetivo deste manuscrito ampliar as discussões feitas acima com ênfase nas propriedades macroscópicas não convencionais destes supercondutores óxidos eletrônicos. Em particular, discutiremos a seguir algumas das propriedades destes compostos obtidas principalmente em amostras policristalinas. Estas propriedades, certamente colaborarão para algumas das conclusões que apresentaremos. O intuito desta introdução foi o de fornecer ao leitor uma idéia

de que, mesmo em amostras monocristalinas, as propriedades físicas gerais destes compostos não são frequentemente observadas em outros óxidos supercondutores de base Cobre. A discussão a seguir usará de resultados obtidos primariamente por nós e estes serão eventualmente comparados com aqueles publicados por outros grupos de pesquisa. Agora, voltando ao corpo do manuscrito, na secção II discutiremos as propriedades físicas gerais dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $\text{Ln} = \text{Nd, Pr, Sm, Eu}$; $0.0 \leq x \leq 0.20$; suas propriedades estruturais e microestruturais, suas propriedades de transporte na ausência e presença de campos magnéticos, suas propriedades magnéticas, etc. Na secção III discutiremos brevemente um modelo granular para óxidos supercondutores. Finalmente, cópias de alguns artigos utilizados neste texto são encontradas no Anexo I.

II. Propriedades Físicas de Compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$

(Ln = Nd, Pr, Sm, Eu; $0.0 \leq x \leq 0.20$)

Enquanto as propriedades gerais de amostras monocristalinas e policristalinas de $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; Ln = Nd, Pr, Sm, Eu; $0.0 \leq x \leq 0.20$; foram brevemente discutidas na introdução deste manuscrito, será nosso objetivo ampliá-las para as amostras policristalinas nesta secção. Para isto, será necessário descrever a estrutura cristalina destes compostos, como suas propriedades supercondutoras são obtidas, quais os procedimentos para a obtenção de amostras de boa qualidade, quais as variáveis envolvidas neste processo e como controlá-los, etc. A seguir, descreveremos e discutiremos muitos dos resultados experimentais obtidos em medições macroscópicas como resistividade elétrica e susceptibilidade magnética. Cabe salientar que algumas destas discussões estão descritas em artigos mostrados no anexo I, no final deste volume.

II. 1. Propriedades Estruturais e Microestruturais

Os compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; Ln = Nd, Pr, Sm, Eu; $0.0 \leq x \leq 0.20$; cristalizam-se na estrutura de simetria tetragonal chamada de T' .^{1,2} Esta estrutura, que é mostrada na Fig. 1 juntamente com a estrutura tetragonal T de compostos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.10 \leq x \leq 0.25$; pertence ao grupo espacial $I4/mmm$.³² Algumas características da estrutura T' são importantes e serão discutidas em comparação com aquelas encontradas na estrutura T . Em uma primeira instância é importante notar que a estrutura T' só é observada em amostras sinterizadas em altas temperaturas e a pressão atmosférica, para terras raras (Ln) com raios iônicos grandes, ou seja, apenas para Nd, Pr, Sm, Eu e Gd.

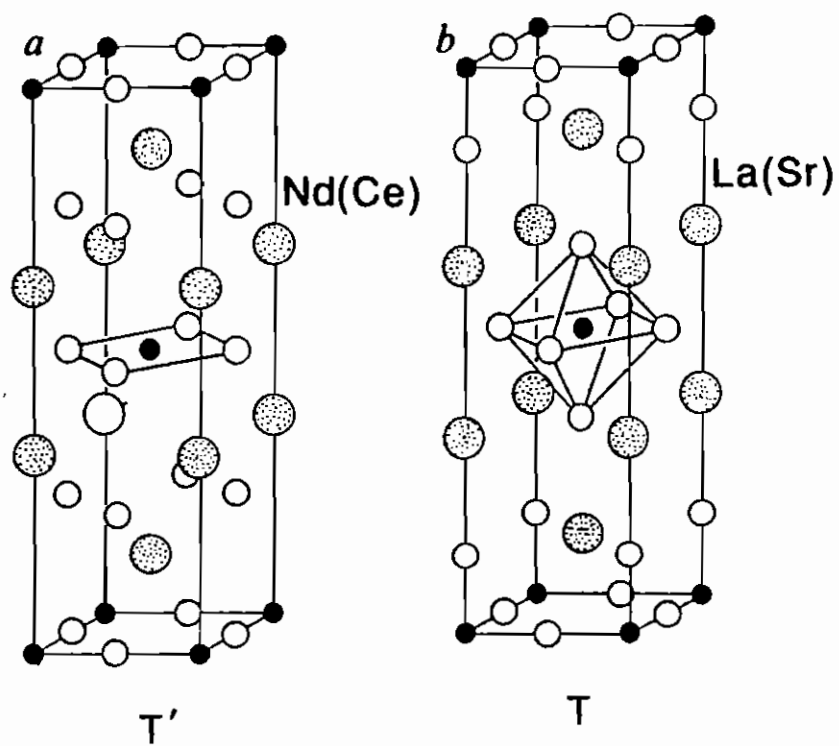


FIG. 1. Estrutura cristalina de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ com fase T' (a) e de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ com fase T (b).

Para terras raras (Ln) mais pesadas e raios iônicos menores como Tb, Dy, Ho, etc, a presença da estrutura T' só é observada em amostras sinterizadas em altas temperaturas e sob altas pressões de Oxigênio.^{33,34}

Uma cuidadosa inspeção na Fig. 1 mostra que a estrutura destes compostos, como em todos estes óxidos supercondutores de base Cobre, é constituída de planos de Cu-O separados, neste caso, por planos de Ln-O. Adicionalmente, é fácil observar que existe apenas um sítio de Cu, apenas um de Ln e dois de O, um nos planos de Cu-O e outro nas vizinhanças do sítio da terra rara (este sítio é chamado de "fluorite site"). De fato, um sítio adicional de O, o chamado "apical oxygen site" ou sítio O(3), que é assumido ser totalmente ocupado na estrutura T, apresenta ocupação nula na idealizada estrutura cristalina T'. Isto distingue radicalmente estas duas estruturas cristalinas, uma vez que a coordenação do Cu na estrutura T' é planar e não octahédrica como na estrutura T. Ainda mais, a ausência de O no sítio O(3) indica que a estrutura T' é a mais simples de todas aquelas encontradas nos óxidos supercondutores de base Cu.

Para o aparecimento de supercondutividade abaixo de 25 K nestes compostos dois procedimentos são necessários ocorrer na estrutura T', a partir dos compostos não dopados $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$; Ln = Nd, Pr, Sm, Eu; que são isolantes e antiferromagnetos:

(1) uma pequena substituição de Ln por Ce ou Th no composto $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$, processo que é assumido gerar uma solução sólida;¹⁻⁵

(2) uma subsequente redução no composto já dopado em temperaturas da ordem de 950°C para a retirada de Oxigênio, que corresponde a retirada de 0.02 Oxigênios por fórmula unitária.³⁵⁻³⁷

Parece ser evidente que a qualidade do produto final supercondutor $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$; Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0.13 \leq x \leq 0.20$; é determinada especificamente por dois fatores associados com estes procedimentos:

(1) a substituição efetiva da Ln por Ce ou Th que é esperada ocorrer durante o processo de sinterização;

(2) a uniformidade na remoção do Oxigênio que ocorre durante o processo de redução.

Óbviamente, estes dois procedimentos sustentam dois pontos na discussão da química cristalográfica destes compostos. Uma questão que emerge neste cenário é se, sob o ponto de vista catiônico, estes compostos apresentam soluções sólidas, ou seja, se existe uma substituição do Ce ou Th, em um intervalo de solubilidade entre $0.0 \leq x \leq 0.20$. Há, no momento, duas correntes que defendem discussões diferentes neste sentido. A primeira é sustentada pelo grupo de difração de neutrons do Argonne National Laboratory.³⁸ Baseado em resultados de difração de neutrons e raios-X de alta resolução obtidos em séries de amostras policristalinas de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.0 \leq x \leq 0.20$; sinterizadas a temperatura de 1100°C , foi proposto a existência de um "gap" de miscibilidade e, conseqüentemente, uma separação de fases neste sistema. Foi também observado que, exceto para as concentrações com $x = 0.0$ e possivelmente $x = 0.165$, todas as amostras da série poderiam ser descritas por uma combinação de duas fases cristalográficas muito similares, mas com uma pequena diferença nos parâmetros de rede. Naturalmente, a fase com $x = 0.0$ seria não supercondutora e a outra fase, com $x = 0.165$, seria responsável pelo aparecimento de supercondutividade nestes compostos. Foi então proposto a presença de uma única estequiometria $\text{Nd}_{1.835}\text{Ce}_{0.165}\text{CuO}_{4-y}$ que apresentaria propriedades supercondutoras nestes sistemas. Esta proposição foi sustentada por resultados experimentais de magnetização como função de x , que revelaram um máximo na fração volumétrica supercondutora para a estequiometria $x = 0.165$. Entretanto, uma discussão mais abrangente destes resultados deveria levar em conta dois pontos básicos:

(1) no caso da ocorrência de uma separação de fase nestes sistemas, seria esperado um acréscimo linear na fração volumétrica supercondutora como função de x no intervalo compreendido entre $x = 0.0$ e $x = 0.165$, devido a regra da avalanche de proporções de fases, e não um máximo para a única estequiometria supercondutora $x = 0.165$;

(2) todas as amostras foram sinterizadas em temperaturas da ordem de 1100°C , o que implica uma sinterização com a presença de fase líquida, fato que não reflete uma condição de equilíbrio gás-sólido. Isto pode levar a resultados ambíguos.

Uma segunda proposta cristalográfica para estes compostos foi sugerida pelo grupo da AT&T Bell Laboratories, que é liderado por Robert Cava.³⁷ Através da análise de medidas de raios-X de alta resolução, foi proposto uma solução sólida para o sistema $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.0 \leq x \leq 0.17$. Isto foi feito baseado no fato de que não foram obtidas evidências experimentais de uma mistura de fases com concentrações de Ce diferentes naquelas amostras. O estudo é particularmente interessante pois foi feito em amostras sinterizadas por reação de difusão no estado sólido, ou seja, em amostras sinterizadas em temperaturas abaixo da temperatura eutética $\approx 1050^{\circ}\text{C}$.³⁹⁻⁴⁰ Este fato, por si só, premia o estudo pois uma importante variável, que é a presença de líquido fora da estequiometria durante o processo de sinterização das amostras, foi retirada do problema. Os argumentos para esta conclusão foram simples e consistentes com os resultados experimentais obtidos dos parâmetros de redes e largura de reflexões de Bragg.

O outro parâmetro desta discussão está associado com a remoção de Oxigênio, que ocorre no processo de redução, e que é de fundamental importância no aparecimento de propriedades supercondutoras. Este ponto foi discutido por Geibel e colaboradores.⁴¹ Foi demonstrado, pela primeira vez, que

pequenas mudanças na pressão parcial de Oxigênio durante o processo de redução são suficientes para variar a temperatura crítica supercondutora de 0 até ≈ 25 K em amostras policristalinas de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. Este estudo, junto com diversos publicados na literatura, revelou que a dopagem catiônica (Ce ou Th) não parece ser a variável fundamental para o aparecimento de propriedades supercondutoras nestes compostos. Naturalmente, a dopagem de Ce ou Th fornece elétrons preferencialmente ao planos de Cu-O destes compostos fazendo com que um comportamento "mais metálico" seja observado nas amostras dopadas. Porém, só a dopagem catiônica não é suficiente para promover o aparecimento de supercondutividade nestes compostos. De forma contrária, o processo de redução, por si só, pode ser suficiente para fazer de uma amostra semicondutora um supercondutor e vice-versa. Um outro ponto importante é que a redução nestes compostos provoca variação no teor de Oxigênio da ordem de 0.02 Oxigênios por fórmula, o que parece ser um valor excessivamente pequeno e, por conseguinte, merece um melhor esclarecimento.^{36,37}

A nossa opinião nesta discussão é de princípio. A questão primária passa a ser em que tipo de amostras estão sendo feitas estas medições e consequentes discussões. Este ponto vem sendo discutido por nós e revela aspectos importantes acerca da preparação e qualidade final das amostras de óxidos supercondutores eletrônicos. Um estudo feito em amostras policristalinas de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ (Ref. 42) produzidas através de precursores diferentes (através de óxidos simples como Nd_2O_3 , CeO_2 e CuO e também através de um composto intermediário NdCeO_y), sinterizadas em temperaturas diferentes e reduzidas em atmosferas e taxas de resfriamento diferentes, revelou que as propriedades macroscópicas destes compostos são satisfatoriamente explicadas quando ambas distribuições catiônicas e aniônicas são inhomogêneas através dos grãos ($\approx 5 - 7$ mm). Amostras sinterizadas abaixo da temperatura eutética, $T_e \approx 1050^\circ\text{C}$, revelaram

uma difusão pobre de Ce no composto não dopado $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$ e, conseqüentemente, o aparecimento de uma fase espúria rica em Ce e de estequiometria $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_y$; $x \approx 1$.⁴³ Por outro lado, amostras sinterizadas com a presença da fase líquida mostraram ser de fase única dentro da resolução dos experimentos de raios-X de alta resolução, porém suas reflexões de Bragg foram muito largas, sugerindo uma larga distribuição de distâncias interplanares. A discussão combinada dos resultados experimentais de difração de raios-X, metalografia, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética de resultou em três sugestões para estes compostos:

(1) que amostras sinterizadas em temperaturas abaixo da temperatura eutética são necessariamente multifásicas, sendo a fase majoritária deficiente em Ce, uma vez que a ocorrência de uma fase adicional rica em Ce ($\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_y$; $x \approx 1$)⁴³ é facilmente detectada via difração de raios-X. Isto sugere que uma parcela substancial do Ce, que seria esperada difundir na matriz de $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$ e que apresenta originalmente concentrações muito pequenas devido ao seu caráter de dopante, precipita em uma fase adicional não desejada;

(2) que as amostras sinterizadas com a presença de líquido são inhomogêneas através dos grãos devido a inhomogênea difusão do Ce/Nd durante o crescimento dos grãos e, conseqüentemente, uma inhomogênea retirada de Oxigênio durante o processo de redução;

(3) que a difusão do Ce na matriz de $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$ é difícil, fato que é confirmado devido ao uso exagerado da fase líquida durante o processo de sinterização para a difusão efetiva do Ce.

Estes resultados mostraram também que um estudo preciso destes materiais só poderia ser feito se as amostras estudadas apresentassem uma difusão completa do Ce e que fossem sinterizadas através de reação de difusão no estado sólido, ou seja, em temperaturas abaixo de $\approx 1050^\circ\text{C}$.

Para ajudar a solucionar as necessidades acima mencionadas é conveniente utilizar as chamadas técnicas químicas (ou vias úmidas), tais como coprecipitação de oxalatos⁴⁴ ou sol-gel,⁴⁵⁻⁴⁷ para a produção de amostras de alta homogeneidade, que possam ser obtidas através de sinterização em temperaturas relativamente baixas e, conseqüentemente, sem a presença de líquido fora da estequiometria durante a sinterização. Para esta tarefa escolhemos a técnica de sol-gel. Nossos resultados preliminares acerca da difusão do Ce em $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; Ln = Nd, Sm, Eu; $0.0 \leq x \leq 0.20$; são discutidos nas Ref. 45, 46 e 47. Através dos resultados de difração de raios-X foi possível concluir que é possível promover a completa difusão do Ce nos compostos não dopados em temperaturas de sinterização abaixo da temperatura eutética ($\approx 1050^\circ\text{C}$) e tratamentos térmicos de intervalos de tempo da ordem de 2 dias. Um exemplo disto está mostrado na Fig. 2. Esta figura mostra os resultados de difração de raios-X de três amostras de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ no intervalo 2θ compreendido entre $27 \leq 2\theta \leq 33^\circ$, intervalo este onde as reflexões de Bragg pertencentes a fase não desejada e rica em Ce ($\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_y$; $x \approx 1$) ocorrem nestes compostos. Para uma melhor comparação e visualização a intensidade está em escala logarítmica. É possível observar na Fig. 2 (a) que uma amostra de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ produzida através de precursores sol-gel e sinterizada ao ar por 1 hora e a temperatura de 1000°C , as reflexões de Bragg pertencentes a fase espúria $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_y$; $x \approx 1$; estão presentes. Entretanto, um tratamento térmico mais prolongado nesta amostra sinterizada a temperatura de 1000°C é suficiente para a completa difusão do Ce no composto não dopado, como mostrado na Fig. 2 (b). De fato, a Fig. 2 (b) mostra resultados de difração em uma amostra sinterizada por 20 dias, que representa um caso limite. A difusão completa do Ce foi observada por nós em intervalos de tempo suficientemente menores que 20 dias de sinterização, ou seja, em 1 ou 2 dias. A nível de comparação, a Fig. 2 (c)

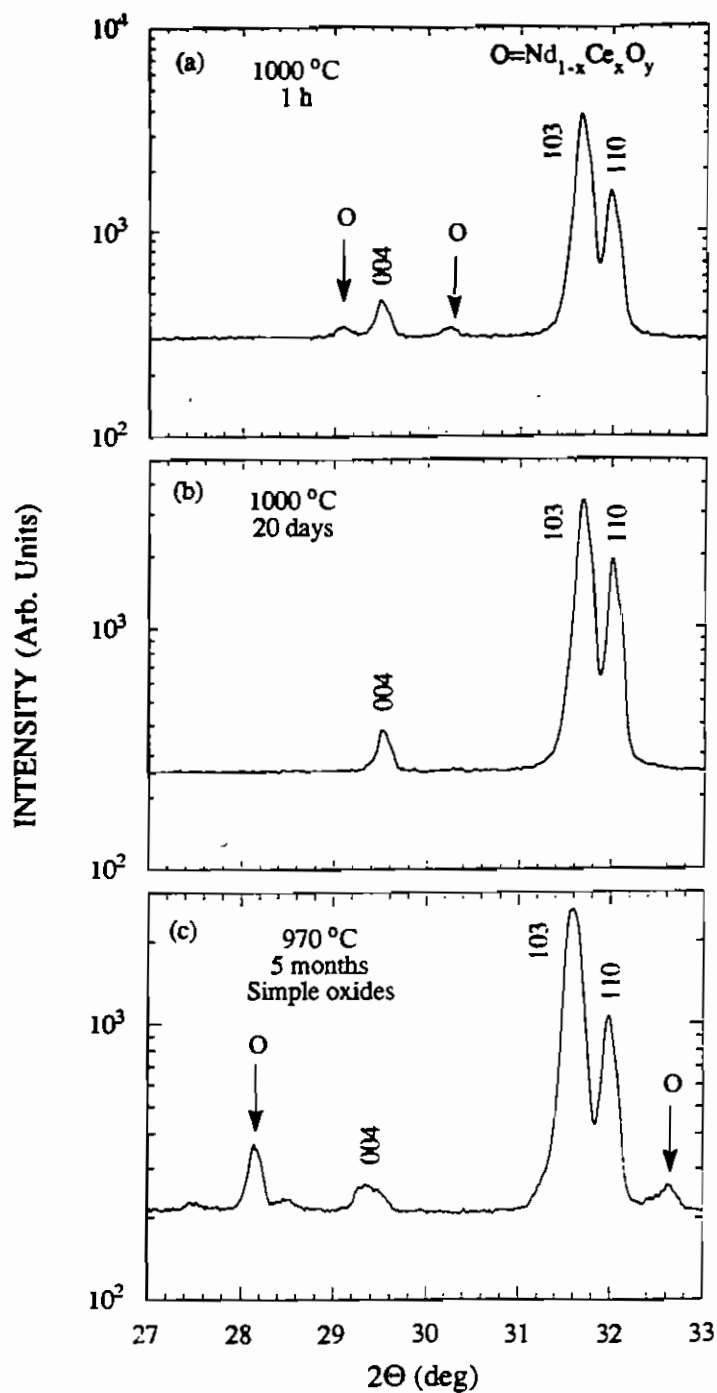


FIG. 2. Difratoograma expandido de raios-X de amostras de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ preparadas através de precursores sol-gel e sinterizadas em 1000 °C por 1 h (a) e 20 dias (b) e preparada com óxidos simples e sinterizada em 970 °C por 5 meses (c).

mostra os resultados de difração de uma amostra de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ produzida através da mistura de óxidos simples Nd_2O_3 , CeO_2 e CuO e sinterizada ao ar e a temperatura de 970°C por 5 meses. Este resultado ilustra de forma definitiva o fato da difusão insuficiente de Ce no composto $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$ quando as amostras são produzidas através de óxidos simples e sinterizadas abaixo da temperatura eutética, uma vez que as reflexões de Bragg pertencentes a fase não desejada $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_y$; $x \approx 1$; apresentam altas intensidades.

De fato, os resultados experimentais combinados de difração de raios-X, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética mostrados na Ref. 45 sugerem que a variável fundamental para o entendimento pleno das propriedades destes compostos deve ser a remoção de Oxigênio e não a perfeita e homogênea difusão do Ce. Sendo assim, foi possível dizer que a função cristalográfica da substituição de Ce é a de provocar pequenas distorções na rede cristalina e, assim, obstruir a saída de Oxigênio durante o processo de redução. Neste contexto, é importante salientar que a quantidade de Oxigênio removido durante o processo de redução em $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ decresce com o aumento da concentração de Ce, como discutido na Ref. 36.

Cabe ressaltar que um estudo recente⁴⁷ feito em amostras policristalinas de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.0 \leq x \leq 0.17$; obtidas através de precursores sol-gel, sinterizadas em temperaturas abaixo da temperatura eutética e sujeitas a diferentes taxas de resfriamento após o processo de redução fornecem resultados adicionais para a discussão feita acima. Foi observado, através dos resultados de difração de raios-X, que o comportamento dos parâmetros de rede a e c da estrutura tetragonal T' como função da concentração de Ce não suportam a hipótese de separação de fases nestes compostos, como discutido na Ref. 38. Contrariamente, os nossos resultados suportam a existência de uma solução sólida completa como descrito pelo grupo da AT&T Bell Laboratories.³⁷ Enquanto esta discussão ainda

está aberta, acreditamos que resultados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) combinados com resultados de difração de neutrons podem contribuir na solução da questão acerca da real ou não presença de uma solução sólida catiônica nestes materiais.

Acerca da remoção de Oxigênio nos supercondutores óxidos eletrônicos algumas conclusões podem ser citadas:

(1) O processo de redução, responsável pela remoção de ≈ 0.02 Oxigênios por fórmula, é necessário para o aparecimento de propriedades supercondutoras nestes compostos;

(2) A discussão de qual tipo de Oxigênio é removido durante este processo ainda é objeto de controvérsia. Apenas para ampliar um pouco esta discussão é necessário dizer que, potencialmente, existem três sítios de Oxigênio na estrutura T' (Fig. 1). É fácil imaginar que os Oxigênios removidos não devem ser aqueles pertencentes aos sítios localizados nos planos de Cu-O, onde acredita-se que as propriedades supercondutoras ocorram primariamente. Se fosse este o caso, o processo de remoção seria responsável por desordem nos planos de Cu-O devido a pequena quantidade de Oxigênio removido. A presença de desordem em todos estes óxidos supercondutores de base Cobre implica em um decréscimo na temperatura crítica supercondutora, fato que parece ser inconsistente com a necessidade da remoção de Oxigênio para o aparecimento de supercondutividade nos supercondutores óxidos eletrônicos.

Uma outra possibilidade seria que os Oxigênios removidos pertencessem aos sítios pertencentes a sub-rede da terra rara, os chamados "fluorite sites". Tal remoção deveria ser espelhada no ordenamento antiferromagnético da sub rede da terra rara, que é acreditado ocorrer devido a uma interação de "super exchange" via Oxigênio.⁹ Entretanto, resultados preliminares⁴⁸ de calor

específico em amostras de $\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-y}$ com diferentes concentrações de Oxigênio não revelam nenhuma diferença no ordenamento da sub rede da terra rara.

A terceira alternativa seria atribuir a remoção ao sítio chamado de "apical oxygen" ou sítio O(3), que é assumido ter ocupação nula na estrutura T'. De fato, os resultados de difração de neutrons em amostras monocristalinas de $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$ (Ref. 26), com diferentes concentrações de Oxigênio, sustentam que o processo de redução retira preferencialmente aqueles oxigênios extras contidos no sítio O(3).

Enquanto os resultados experimentais acerca da remoção do Oxigênio nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $\text{Ln} = \text{Nd, Pr, Sm, Eu}$; $0.0 \leq x \leq 0.20$; ainda indicam conclusões duvidosas, existe um ponto que parece ser importante para a análise dos resultados macroscópicos como resistividade elétrica, susceptibilidade magnética, calor específico, etc. Se o processo de redução remove apenas 0.02 Oxigênios por fórmula, seria esperado, em princípio, que as propriedades supercondutoras deveriam ocorrer primariamente nas regiões próximas a estes sítios onde os Oxigênios são removidos. Sendo assim e devido ao pequeno comprimento de coerência supercondutor ξ ($\xi \leq 100 \text{ \AA}$) destes óxidos de uma maneira geral e também levando-se em conta que a quantidade de Oxigênio removida é muito pequena, certamente pode-se afirmar que as frações supercondutoras destes compostos deveriam ser muito pequenas. Adicionalmente, este simples argumento baseado em resultados experimentais estabelecidos poderia ser ampliado para uma proposta morfológica nestes compostos. Amostras de óxidos supercondutores eletrônicos deveriam ser constituídas de pequenas regiões onde a presença de propriedades supercondutoras são observadas, ou seja, ilhas supercondutoras. Estas ilhas deveriam estar aleatoriamente distribuídas em uma matriz não supercondutora. Este possível tipo de morfologia deveria afetar as propriedades macroscópicas destes

compostos como a resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, como será discutido a seguir.

II. 2. Propriedades de Transporte na Ausência de Campo Magnético

Os resultados experimentais de medidas de transporte em amostras policristalinas de supercondutores óxidos eletrônicos revelam propriedades físicas não convencionais. Em particular, medidas simples e corriqueiras de resistividade elétrica como função da temperatura já evidenciam propriedades interessantes nestes materiais. A chamada dupla transição resistiva supercondutora, observada e discutida pioneiramente por nós através de resultados de medidas de resistividade elétrica em amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.13 \leq x \leq 0.18$,⁴⁹ foi um passo importante na tentativa de elucidar os fenômenos físicos não convencionais revelados nestes compostos. É importante ressaltar que fizemos a primeira discussão sistemática desta propriedade observada em todas as séries de amostras policristalinas de $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; Ln = Nd, Pr, Sm, Eu; $0.13 \leq x \leq 0.18$; e este comportamento envolve alguns conceitos físicos que merecem ser melhor esclarecidos. Em particular, daremos prioridade aqui aos resultados obtidos em séries de amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.13 \leq x \leq 0.18$; uma vez que os comportamentos a serem discutidos são mais pronunciados nestas séries.

A dupla transição resistiva supercondutora consiste no fato de que o estado de resistência elétrica zero em um supercondutor é observado através de duas transições na resistividade elétrica que ocorrem primariamente em temperaturas distintas.^{30,31} Um exemplo típico deste comportamento é mostrado na Fig. 3 para amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.13 \leq x \leq 0.18$; onde resultados de resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ são graficados. É evidente que, exceto no comportamento de $\rho(T)$ da amostra com $x = 0.15$, todas as amostras apresentam a chamada dupla transição resistiva

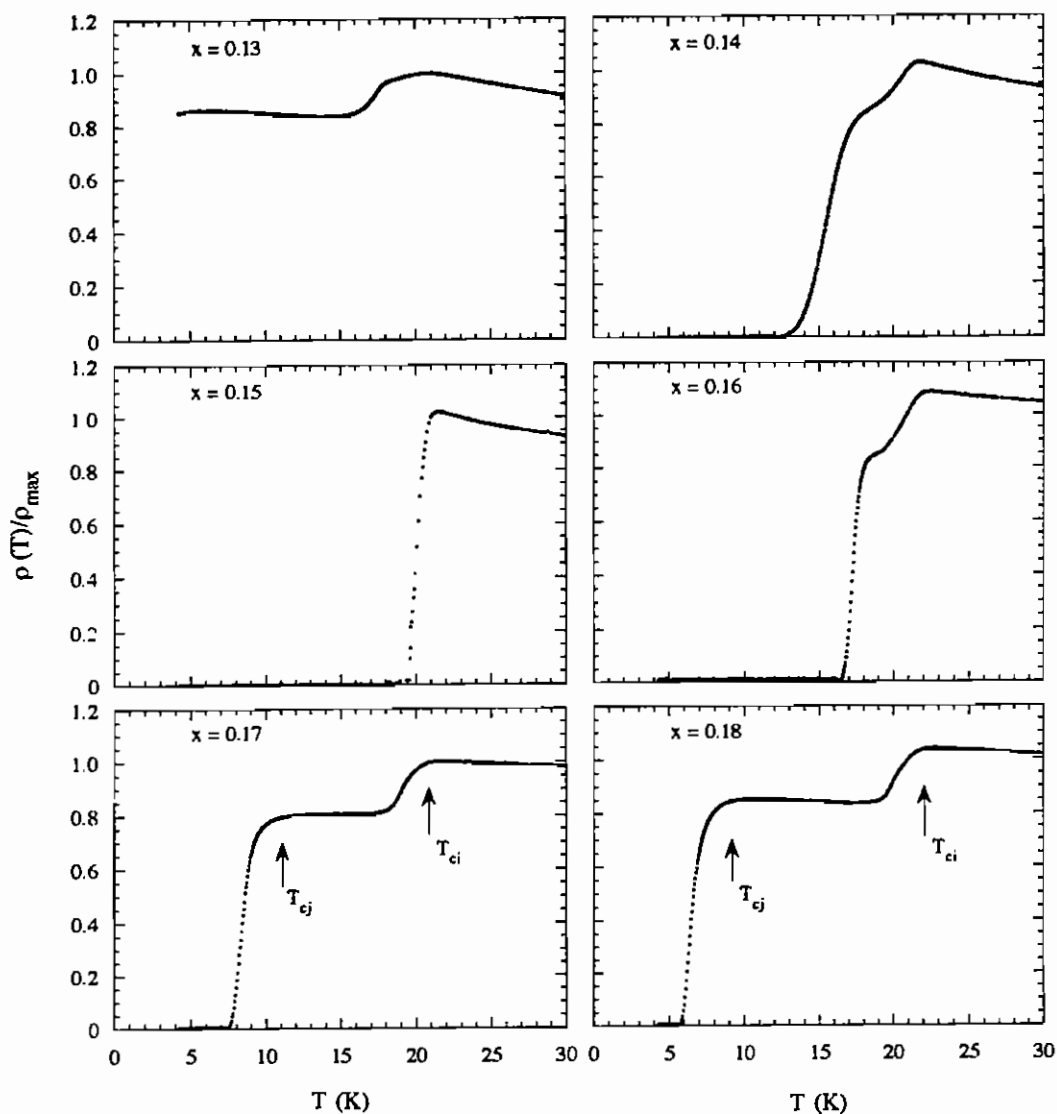


FIG. 3. Resistividade elétrica normalizada $\rho(T)/\rho_{\max}$ como função da temperatura em amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.13 \leq x \leq 0.18$. As duas transições supercondutoras T_{ci} e T_{cj} são indicadas nas amostras com $x = 0.17$ e $x = 0.18$.

supercondutora. Isto quer dizer que, com o decréscimo da temperatura, em uma dada temperatura T_{ci} é observada uma queda na magnitude de $\rho(T)$. Esta, porém, não é suficiente para levar o sistema ao estado de resistência zero. Abaixo de T_{ci} , o comportamento de $\rho(T)$ revela um "plateau", que é bem pronunciado nas amostras com $x = 0.17$ e 0.18 , até uma temperatura mais baixa T_{cj} . Abaixo de T_{cj} , em geral, uma segunda queda na magnitude de $\rho(T)$ é observada e o sistema experimenta o estado de resistência zero.

Em uma primeira instância ocorre ao leitor que os comportamentos mostrados de $\rho(T)$ na Fig. 3 poderiam ser facilmente explicados supondo que as amostras fossem constituídas de duas fases supercondutoras: uma com transição supercondutora na temperatura que é mostrada ser T_{ci} e uma segunda fase, distinta da primeira, com temperatura crítica supercondutora T_{cj} . De fato, Peng e colaboradores⁵⁰ atribuíram ao comportamento similar mostrado na Fig. 3, a presença de duas fases supercondutoras em $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$. Os argumentos que sustentaram esta afirmação foram baseados em uma possível segregação de Ce nas amostras estudadas, gerando regiões no material com concentrações de Ce diferentes. Estas regiões, então, apresentariam temperaturas críticas supercondutoras diferentes e, conseqüentemente, a presença de uma dupla transição resistiva supercondutora. Naturalmente, a fase supercondutora com temperatura crítica T_{ci} deveria apresentar fração volumétrica supercondutora abaixo do limite de percolação.^{30,31,51}

Entretanto, uma discussão mais abrangente deste tópico requer, no mínimo, resultados experimentais adicionais nestas séries. Um conjunto de resultados adicionais importantes para esta discussão é submeter as amostras mostradas na Fig. 3 a diferentes correntes de excitação. Os resultados destes experimentos são mostrados na Fig. 4 onde as correntes de excitação foram variadas em amostras de $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$; $0.14 \leq x \leq 0.17$; preservando o valor máximo de $\approx 8 \times 10^{-1}$

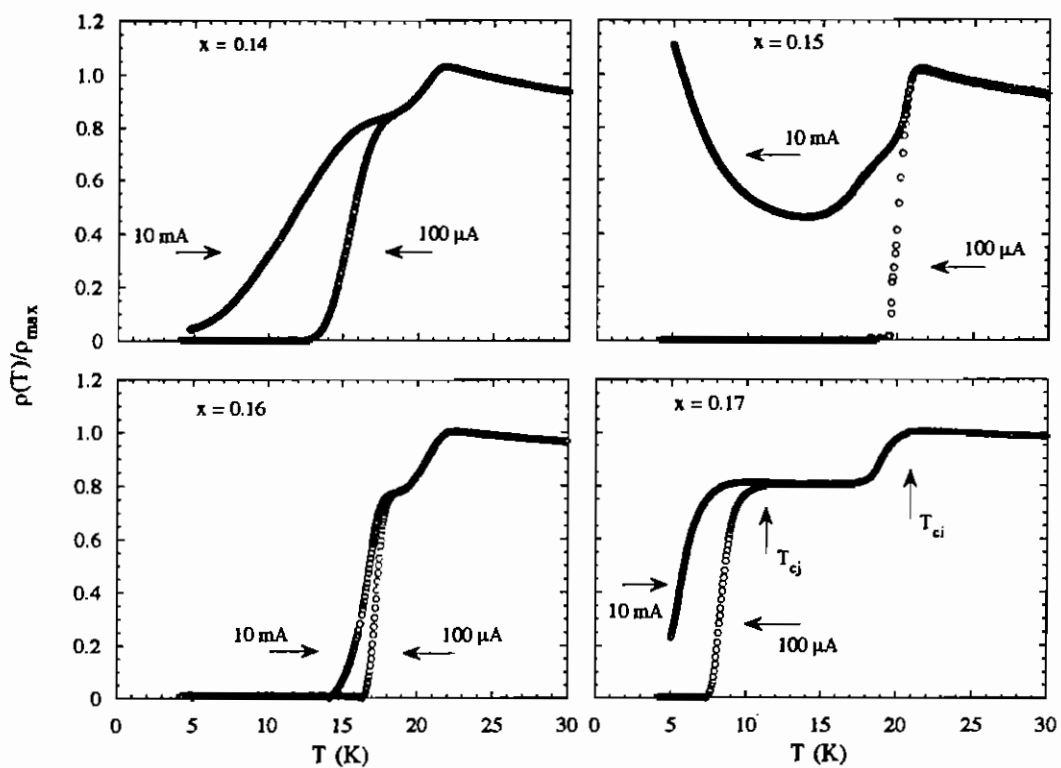


FIG. 4. Resistividade elétrica como função da temperatura para amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.14 \leq x \leq 0.18$; submetidas a diferentes correntes de excitação: 100 μA e 10 mA. As temperaturas T_{ci} e T_{cj} são indicadas na amostra com $x = 0.17$.

A/cm². O primeiro resultado importante mostrado aqui é que o aumento da magnitude da corrente de excitação não provoca mudança alguma no comportamento de $\rho(T)$ para temperaturas acima de T_{cj} . De fato, apenas para temperaturas abaixo de T_{cj} , o comportamento de $\rho(T)$ é fortemente dependente dos aumentos relativamente pequenos feitos na corrente de excitação. Estas mudanças parecem ser mais evidentes na amostra com $x = 0.15$.

Em primeiro lugar é importante notar que, contrariamente aos resultados mostrados na Fig. 3, com o aumento da corrente de excitação, a amostra com $x = 0.15$ também revela uma dupla transição resistiva supercondutora. De fato, devido a proximidade das temperaturas T_{ci} e T_{cj} para esta concentração, a separação completa de T_{ci} e T_{cj} e a consequente identificação de T_{cj} só foi possível devido ao aumento da corrente de excitação.⁴⁹ Adicionalmente, o comportamento de $\rho(T)$ abaixo de T_{cj} é não usual, lembrando um comportamento de quase-reentrância supercondutora.^{19,52-55}

Os resultados mostrados nas Figs. 3 e 4 combinados certamente não sustentam a hipótese da presença de duas fases supercondutoras nestas séries, ou seja, a presença de duas fases supercondutoras não explica satisfatoriamente todas as características observadas nos resultados de transporte. Para discutir este ponto devemos assumir que as duas fases supercondutoras devem apresentar caráter metálico. Sendo assim, a presença de um "plateau" entre as temperaturas T_{ci} e T_{cj} parece ser difícil de ser entendida. Para elaborar mais este ponto é necessário observar que, com o decréscimo da temperatura, a fase de mais alta temperatura crítica experimenta uma transição supercondutora em T_{ci} . Isto é acompanhado por uma queda bem definida na magnitude de $\rho(T)$. Em primeira análise, o sistema não alcança o estado de resistência zero porque a fração volumétrica supercondutora é menor que o limite de percolação. Após esta queda em $\rho(T)$, se fosse o caso de uma segunda fase supercondutora estar presente, o

comportamento da resistividade elétrica deveria ser dominado pela segunda fase, que é assumida ser metálica. Dada uma configuração como esta, a primeira consequência a ser observada seria uma queda contínua na magnitude de $\rho(T)$ entre T_{ci} e T_{cj} . Este comportamento não é observado e, contrariamente, ocorre um "plateau" bem definido em $\rho(T)$ entre T_{ci} e T_{cj} , o qual representa o comportamento clássico de um composto de alta resistência com fração volumétrica supercondutora abaixo do limite de percolação.^{30,31} Notar também que a queda em $\rho(T)$ em T_{cj} representa quase 80% da magnitude de $\rho(T)$, fato que suportaria uma segunda fase supercondutora robusta em mais baixas temperaturas.

Um argumento mais convincente para a ausência de duas fases supercondutoras nestas séries está associado com a forte dependência de $\rho(T)$ abaixo de T_{cj} para pequenas alterações na corrente de excitação. Os resultados da Fig. 4 sustentam esta afirmação. Um exemplo disto é revelado na amostra com $x = 0.15$. A mudança da corrente de excitação de 0.1 mA para 10 mA produz um alargamento da transição abaixo de T_{cj} e revela um comportamento de quase-reentrância supercondutora. Adicionalmente, quando a geometria da amostra é propriamente considerada, a mudança de 0.1 mA para 10 mA corresponde a densidades de corrente muito baixas, ou seja, 7×10^{-3} A/cm² e 7×10^{-1} A/cm², respectivamente. Destes resultados conclui-se que um pequeno aumento na corrente de excitação produz um alargamento significativo na transição em T_{cj} e o estado de resistência zero não é observado mesmo em temperaturas tão baixas quanto 5 K. Cabe ressaltar que estes materiais apresentam densidade de corrente crítica da ordem de 10^6 A/cm², segundo experimentos de magnetização em $T = 5$ K.⁵⁶

Os resultados discutidos acima para a amostra de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, com $T_{cj} \approx 20$ K, indicam que uma segunda fase supercondutora teria uma

corrente crítica supercondutora muito baixa (da ordem de 10^{-1} A/cm²). Uma fase supercondutora robusta, a qual é responsável por uma queda em $\rho(T)$ de quase 80%, seria esperada ter uma corrente crítica alta e alterações no comportamento de $\rho(T)$ abaixo de T_{cj} deveriam ser insignificantes. Sendo assim, a hipótese da presença de duas fases supercondutoras nestas séries não parece ser suficiente para a explicação dos resultados mostrados nas Figs. 3 e 4. Por outro lado, pequenas mudanças na magnitude da corrente de excitação e a aplicação de baixos campos magnéticos⁵⁷ afetam significativamente junções "tunnel" que são governadas pelo acoplamento Josephson.^{30,31} Estes resultados indicam que o ordenamento de longo alcance do parâmetro de ordem supercondutor ocorre nestes materiais através do acoplamento Josephson abaixo de T_{cj} .

A nossa explicação para estes resultados, e em particular para a dupla transição resistiva supercondutora, sugere que a transição observada em altas temperaturas T_{ci} corresponde a transição supercondutora de uma fase supercondutora genuína. Nesta temperatura é sempre observado um decréscimo na resistividade elétrica do material, não como um todo, ou seja, este não é suficiente para que a amostra em questão experimente o estado de resistência zero, como ilustrado nas Figs. 3 e 4. Isto implica, em princípio, em comportamento similar àquele observado em compósitos supercondutores, em alguns filmes finos supercondutores e em redes desordenadas de junções Josephson.^{30,31,51} Nestes sistemas, os grãos ou ilhas supercondutoras são distribuídos aleatoriamente em uma matriz não supercondutora. Estes grãos descritos aqui não representam necessariamente os grãos físicos das amostras. Mas, dada uma morfologia como esta, espera-se que o sistema não experimente o estado de resistência elétrica zero logo abaixo de T_{ci} devido ao fato de que a porcentagem volumétrica da fase supercondutora é inferior ao limite de percolação em três dimensões ($\approx 31\%$).^{30,31,51} Para temperaturas abaixo de T_{ci} ,

o material consiste de uma coleção de grãos supercondutores distribuídos em uma matriz não supercondutora. Com o decréscimo da temperatura estes grãos podem acoplar-se uns aos outros por efeito Josephson ou de proximidade, levando o sistema, eventualmente, a uma segunda transição supercondutora em uma temperatura mais baixa T_{cj} .^{45-47,49}



II. 3. Propriedades de Transporte na Presença de Campo Magnético

A dupla transição resistiva supercondutora em supercondutores granulares é um fenômeno conhecido.^{30,31} Especificamente, medidas de resistividade elétrica em amostras consistindo de pequenas ilhas supercondutoras embutidas em uma matriz isolante revelam duas transições supercondutoras - uma a temperatura T_{ci} , onde as ilhas supercondutoras dentro de uma matriz isolante tornam-se supercondutoras e outra a uma temperatura mais baixa T_{cj} , quando um volume significativo do compósito torna-se condutor através do acoplamento Josephson (ou efeito de proximidade). Isto, em geral, ocorre para densidades de corrente elétrica suficientemente baixas. É também bem estabelecido que, para frações volumétricas supercondutoras abaixo do limite de percolação, a transição de fase termodinâmica do sistema ocorre em T_{cj} , onde o parâmetro de ordem supercondutor adquire coerência de longo alcance.^{30,31} Adicionalmente, efeitos de desordem parecem ser particularmente importantes nestes arranjos, como discutido nos estudos pioneiros de Shih, Ebner, e Stroud⁵⁸ e John e Lubensky.⁵⁹ Em particular, o comportamento da resistividade elétrica de pequenas ilhas supercondutoras acopladas na presença de campos magnéticos foi discutido na Ref. 58. Pequenas ilhas supercondutoras, com dimensões comparáveis ao comprimento de penetração de London λ_L , foram assumidas serem fracamente acopladas por junções Josephson e foram descritas pelo chamado "pseudo-spin picture",⁶⁰⁻⁶² onde a amplitude do parâmetro de ordem depende das propriedades das ilhas e sua fase depende do acoplamento Josephson. Para arranjos desordenados, um estado supercondutor vítreo ou "superconducting glass state", similar a um estado de vidro de spin ou "spin-glass state" foi encontrado quando aproximadamente um quantum fundamental de fluxo magnético penetra uma dada

dimensão mínima do sistema: uma célula unitária ou plaqueta. Uma característica interessante destes sistemas, na presença de campo magnético externo, é a existência de configurações metaestáveis das fases do parâmetro de ordem, ou seja, a ausência de um equilíbrio termodinâmico abaixo de $T_{cj}(H)$. Esta propriedade pode levar a distinção de propriedades obtidas através de processos experimentais de "field-cooled" (FC) e "zero-field-cooled" (ZFC).⁶³

Baseado na discussão acima, parece ser possível utilizar um campo magnético externo para separar as contribuições para a supercondutividade provenientes das ilhas supercondutoras (componente intragranular) em relação às aquelas associadas ao acoplamento Josephson (componente intergranular). Esta separação tem mostrado ser difícil em outros óxidos supercondutores dopados com vacâncias (Refs. 64 - 67), como os compostos $YBa_2Cu_3O_7$, onde as duas temperaturas T_{ci} e T_{cj} são muito próximas $T_{ci} - T_{cj} \leq 2$ K. Adicionalmente, efeitos de flutuações termodinâmicas da fase do parâmetro de ordem supercondutor nas vizinhanças de T_{ci} do tipo Aslamazov-Larkin (Ref. 68) e Maki-Thompson (Ref. 69), prejudicam uma separação precisa destas duas contribuições.

A primeira separação das chamadas componentes intra e intergranulares nos supercondutores óxidos eletrônicos através de medidas de magnetoresistência $\rho(T,H)$ foi feita por Gerber e colaboradores.⁵²⁻⁵⁴ Cabe ressaltar que estes estudos foram feitos apenas em amostras com estequiometrias $Ln_{1.85}M_{0.15}CuO_{4-y}$; $Ln = Nd, Pr, Sm, Eu$; $M = Ce, Th$; ou seja, em amostras com $x = 0.15$, onde a ocorrência da dupla transição resistiva supercondutora é muito menos pronunciada (Figs. 3 e 4). Mesmo assim, uma análise dos resultados de $\rho(T,H)$ foi suficiente para que os autores sugerissem explicações para três fenômenos macroscópicos observados nestes materiais:

- (1) o alargamento da transição resistiva supercondutora na presença de campos magnéticos relativamente baixos;
- (2) o crescimento "aparente" do campo crítico superior $H_{c2}(T)$ abaixo da transição que ocorre em T_{cj} ;
- (3) a ocorrência de um "plateau" no comportamento da corrente crítica supercondutora versus campo magnético aplicado $J_c(H)$.

Entretanto, outras propriedades destes compostos como a dupla transição resistiva supercondutora,^{49,70} a ausência de um pico nas medidas de calor específico em T_{ci} ou mesmo T_{cj} ,^{71,72} as chamadas "anomalias" nas linhas de irreversibilidade⁷³ e a ausência de uma contribuição diamagnética significativa entre T_{ci} e T_{cj} (Refs. 49 e 70) não foram explicadas.

Na discussão a seguir serão apresentados alguns resultados de magnetoresistência em campos magnéticos até 60 kOe obtidos em amostras policristalinas de $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$; $0.14 \leq x \leq 0.17$. Estes resultados, que foram obtidos nas mesmas amostras mostradas nas Figs. 3 e 4, certamente colaborarão para a discussão das diversas propriedades não convencionais destes compostos. Para iniciar esta discussão, a Fig. 5 mostra os resultados de magnetoresistência $\rho(T,H)$ em amostras policristalinas de $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$; $0.14 \leq x \leq 0.17$ para alguns campos magnéticos. Enquanto a transição em $T_{ci} \approx 21$ K permanece inalterada para as concentrações de Ce estudadas e para campos magnéticos de 5 e 50 Oe, a temperatura onde ocorre o acoplamento Josephson T_{cj} e o comportamento de $\rho(T,H)$ abaixo T_{cj} são fortemente modificados. Estes resultados, em conjunto com aqueles mostrados na Fig. 4 e outros obtidos em $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$,^{52-54,57} sustentam que o acoplamento Josephson desenvolve-se abaixo de T_{ci} , descartando a possibilidade da presença de duas fases supercondutoras nestes compostos. Um outro ponto importante a ser mostrado na Fig. 5 é que existe uma diferença marcante entre as curvas de $\rho(T,H)$ obtidas

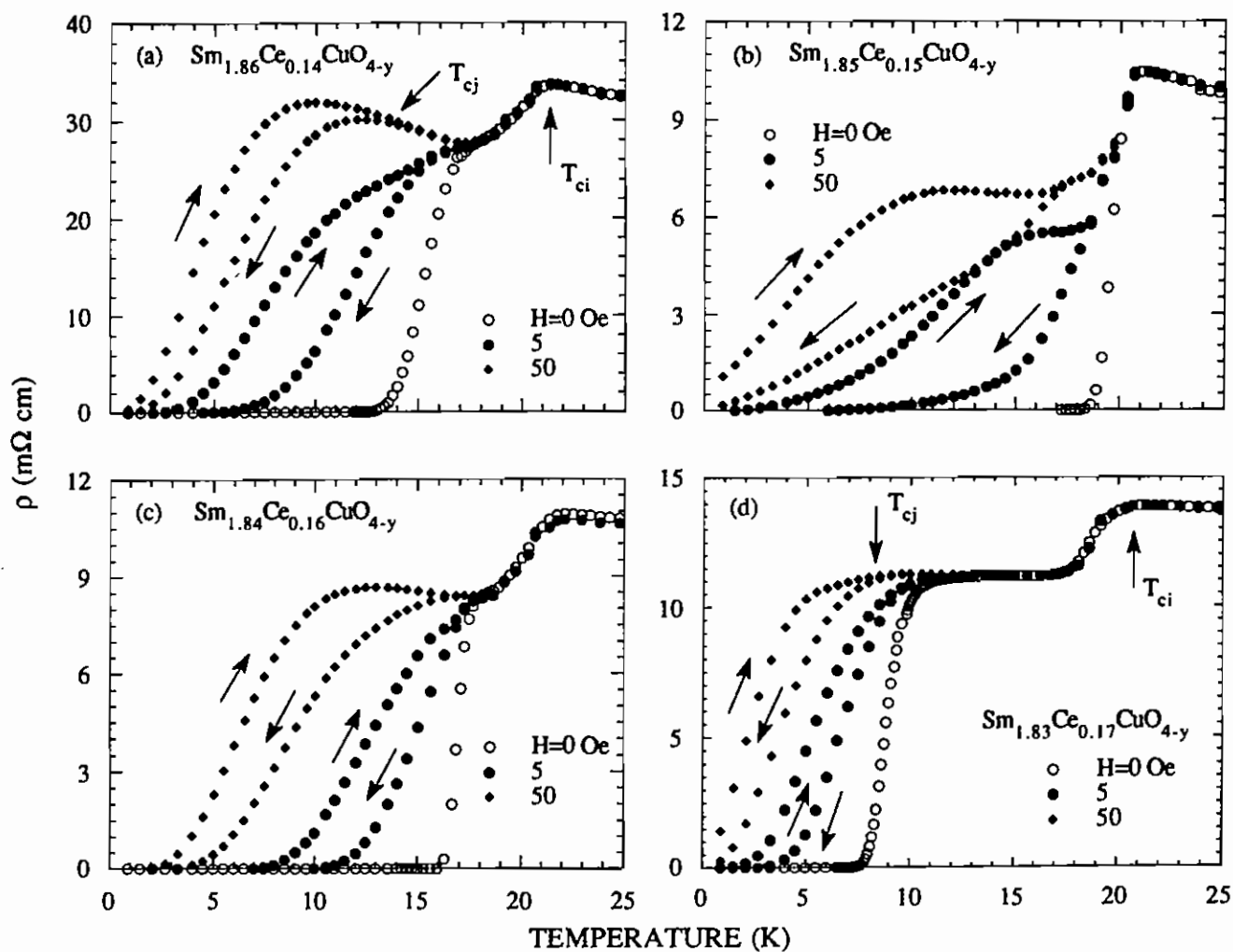


FIG. 5. Resistividade elétrica versus temperatura de amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.14 \leq x \leq 0.17$; em campos magnéticos H e obtidas em processos ZFC (aumentando a temperatura) e FC (diminuindo a temperatura). As setas indicam a direção da temperatura. T_{cj} é a temperatura onde as curvas ZFC e FC coincidem.

através de procedimentos experimentais diferentes, ou seja, em curvas obtidas através dos procedimentos "zero-field-cooled" ZFC (resfriada em campo nulo) e "field-cooled" FC (resfriada na presença de campo).⁷⁴

Estes resultados podem ser interpretados assumindo uma ausência de equilíbrio termodinâmico abaixo de T_{cj} . Tal comportamento deveria, então, ser comparado com aqueles comportamentos observados em sistemas clássicos de vidros de spin, onde a presença de uma linha do tipo de Almeida-Thouless⁷⁵ separa regiões de equilíbrio termodinâmico e regiões de metaestabilidade. Para desenvolver um pouco mais este tópico é importante notar que nos experimentos de FC, a amostra ou o composto é resfriado de temperaturas maiores que T_{ci} e na presença de um campo magnético finito. Como o resfriamento da amostra é feito devagar o suficiente, o sistema deveria preservar uma configuração de fases do parâmetro de ordem relativamente perto do equilíbrio para aquele campo aplicado e temperatura. Tal configuração de fases deveria ser espelhada, por exemplo, na magnitude de $\rho(T,H)$, a qual deveria apresentar um valor mínimo. Desta forma, o ordenamento de longo alcance é favorecido e, conseqüentemente, muitas das fases dos parâmetros de ordem são praticamente iguais. Isto faz com que as supercorrentes passando através das junções Josephson sejam otimizadas. Certamente, esta configuração de fases implica em um estado fundamental do sistema bem definido, resultando em menores valores na magnitude de $\rho(T,H)$ e temperaturas mais altas de resistência nula.

De forma contrária, se o composto é primeiro resfriado em campo nulo e em temperaturas da ordem de 0.5 K, e então a amostra é aquecida, a configuração inicial de fases é aquela do estado de equilíbrio em campo nulo, ou seja, todas as fases do parâmetro de ordem são paralelas. Quando o campo magnético é aplicado, o sistema não é capaz de acessar os estados de menor energia e permanece em um conjunto de estados com maiores energias. Simulações de

Monte Carlo em redes desordenadas de junções Josephson indicam que estes estados de maior energia correspondem a maiores magnitudes de $\rho(T,H)$.⁷⁵ Os resultados de $\rho(T,H)$ mostrados na Fig. 5, ou seja, a diferença de caminhos nas curvas FC e ZFC foram observadas em campos $H \leq 1$ kOe enquanto que para campos magnéticos maiores nenhuma diferença entre os resultados de FC e ZFC foram detectados. Estes resultados sugerem a presença de configurações de fases metaestáveis abaixo de $T_{cj}(H)$ nestas séries de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.14 \leq x \leq 0.17$; indicativo de um comportamento do tipo estado supercondutor vítreo em um sistema tri-dimensional desordenado de junções Josephson.

As curvas $\rho(T,H)$ em campo magnéticos $H \leq 18$ kOe fornecem evidências adicionais do estado supercondutor vítreo nestes materiais. Para desenvolver um pouco mais este tópico a Fig. 6 mostra curvas de $\rho(T,H)$ para as amostras com $x = 0.14$ e $x = 0.17$. A primeira observação importante destes resultados é que, para campos magnéticos $H \leq 1$ kOe, T_{ci} não é afetado, enquanto $T_{cj}(H)$ decresce rapidamente com o acréscimo de H . O comportamento de $\rho(T,H)$ também é interessante e a presença de um pico duplo na transição supercondutora ("double-peak superconducting transition") é observada na amostra com $x = 0.14$. Este comportamento, que é caracterizado por um valor negativo de $d\rho/dT$ entre T_{ci} e T_{cj} , foi observado por Gerber e colaboradores⁵³ que atribuíram tal comportamento a redução da densidade de quase-partículas com o aumento da temperatura. Entretanto, se a transição em T_{cj} é devida ao acoplamento Josephson entre ilhas supercondutoras, ela envolve a chamada resistência intergranular $R_j(T)$, a qual aparentemente aumenta com o decréscimo da temperatura. Um comportamento semiconductor da resistência intergranular é consistente com um valor negativo de $d\rho/dT$ acima de $T_{ci}(H)$, como observado em algumas amostras.⁵³

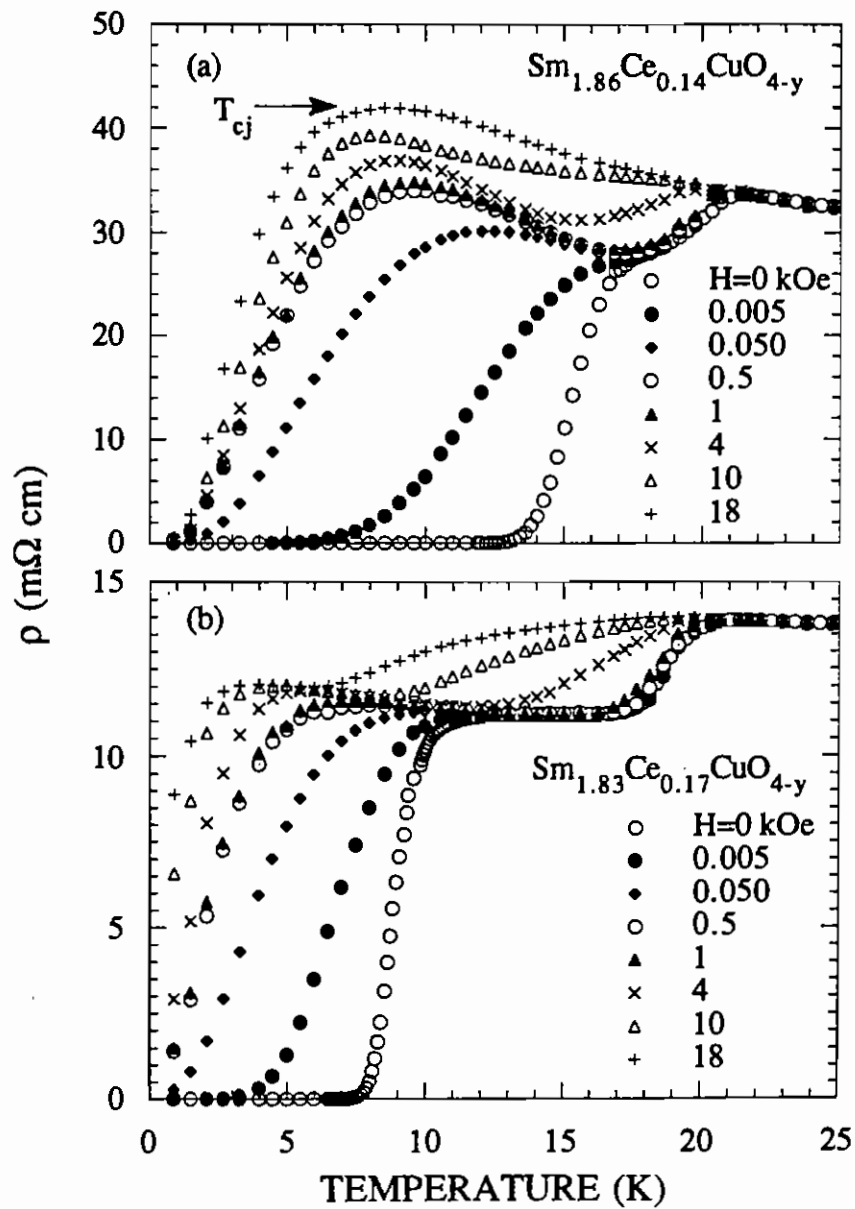


FIG. 6. Resistividade elétrica versus temperatura de amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $x = 0.14$ e $x = 0.17$ em campos magnéticos $H \leq 18$ kOe.

As curvas de $\rho(T,H)$ são úteis para obter-se o comportamento da temperatura de acoplamento T_{cj} como função do campo magnético. Uma vez que as curvas FC e ZFC são independentes de campo aplicado H para valores acima de 1 kOe, T_{cj} é definido como o "onset" da transição que ocorre em baixas temperaturas, ou seja, a temperatura para qual a resistividade elétrica começa a diminuir de seu valor observado no "plateau". Esta definição distingue as duas contribuições nestes compostos: uma proveniente da componente intragranular, ou aquela associada com as ilhas supercondutoras, e aquela proveniente da componente intergranular, associada com o acoplamento Josephson. A definição também é útil para separar as faixas de temperatura e campo magnético para qual cada uma das contribuições domina sobre o comportamento de $\rho(T,H)$. É fácil ver que no limite de campos aplicados $H \leq 1$ kOe, as propriedades destes materiais são controladas primariamente pela componente intergranular do acoplamento Josephson, uma vez que o campo magnético aplicado tem efeito desprezível nas ilhas supercondutoras. Neste intervalo de campo magnético aplicado, T_{cj} decresce rapidamente com o aumento do campo enquanto a transição em T_{ci} permanece praticamente inalterada. Acima de 1 kOe, o campo magnético começa a afetar as propriedades intragranulares ou das ilhas supercondutoras, produzindo um alargamento da transição em T_{ci} e um deslocamento de $T_{ci}(H)$ para temperaturas mais baixas. Para campos suficientemente altos, o alargamento das curvas de $\rho(T,H)$ decresce substancialmente. Um exemplo disto pode ser observado nas curvas de $\rho(T,H)$ da amostra com $x = 0.14$. A largura da transição associada ao acoplamento Josephson decresce quando $T_{cj}(H)$ é menor que ≈ 7 K. Isto deve ser refletido no comportamento do campo crítico superior H_{c2} quando determinado via curvas de magnetoresistência $\rho(T,H)$. Nestas determinações de H_{c2} alguns critérios são comumente utilizados como a queda de 10 %, 50 %, ou 90 % da magnitude de $\rho(T,H)$ nas vizinhanças de T_{cj} . Segundo os resultados da

Fig. 6, tais critérios seriam responsáveis por dois diferentes regimes no comportamento de H_{c2} no diagrama de fase $H \times T$:

(1) em campos magnéticos baixos, onde o alargamento da transição resistiva supercondutora é muito grande. Desta forma, H_{c2} decresce abruptamente com pequenas alterações na temperatura (em altas temperaturas e logo abaixo de T_{ci});

(2) em campos magnéticos altos, onde a largura da transição resistiva supercondutora decresce significativamente. Desta forma, H_{c2} seria praticamente insensível a temperatura no limite de baixas temperaturas.

Os valores de $T_{cj}(H)$ para campos magnéticos $H \leq 20$ kOe podem ser obtidos de curvas similares àquelas mostradas na Fig. 6 e são mostrados na Fig. 7. Pode-se notar que $T_{cj}(H)$ decresce rapidamente com o aumento do campo magnético aplicado para campos $H \leq 1$ kOe, em uma razão significativamente menor para campos maiores e satura para campos acima de $H \approx 20$ kOe. De acordo com a interpretação discutida na Ref. 58, a temperatura de transição é reduzida devido ao fato de que os várias áreas ou "loops" supercondutores formados devido ao acoplamento Josephson são frustrados pelo campo magnético local. Uma vez que existe um decréscimo significativo de $T_{cj}(H)$ para campos relativamente baixos $H \sim 1 - 5$ Oe, pode-se afirmar que estes campos magnéticos devem ser comparáveis a um quantum fundamental de fluxo Φ_0 passando através das maiores áreas ou "loops" na amostra. Os diâmetros \underline{d} destes "loops" podem ser estimados com base no tratamento desenvolvido na Ref. 63 que fornece a relação

$$\underline{d} \approx (\Phi_0/H)^{1/2}. \quad (1)$$

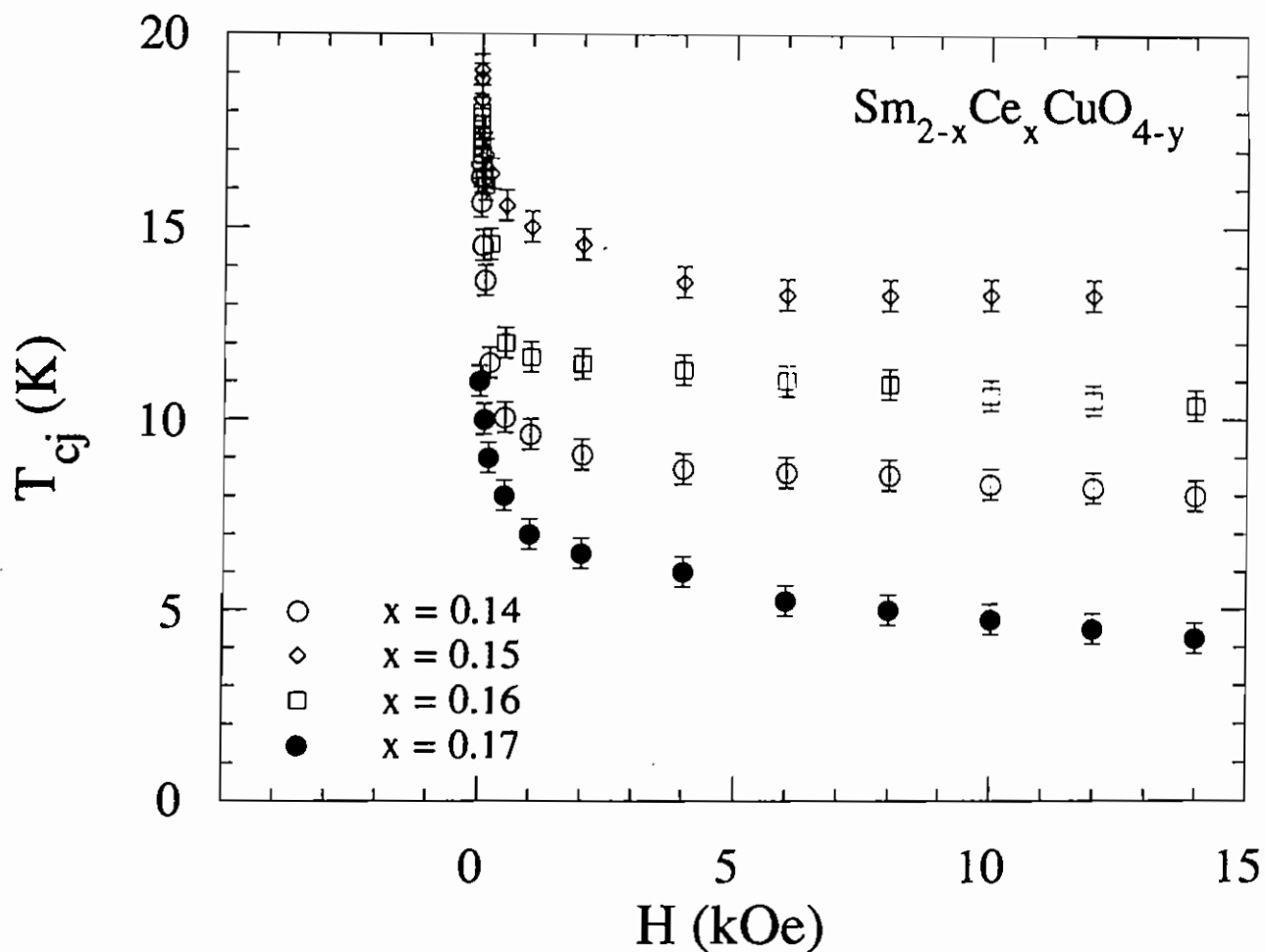


FIG. 7. Dependência da temperatura de acoplamento Josephson T_{cj} com o campo magnético H em amostras de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.14 \leq x \leq 0.17$. Os valores de T_{cj} foram obtidos de curvas similares àquelas mostradas nas Figs. 5 e 6.

Para campos da ordem de 1 - 5 Oe, os "loops" de corrente estimados são da ordem de 2 μm . Este valor é comparável com as dimensões dos grãos físicos destas amostras policristalinas (Refs. 42 e 53) e parece ser consistente com a formação de "loops" de corrente envolvendo grãos físicos. Este deveria ser o comportamento esperado para estes materiais, ou seja, a aplicação de campos magnéticos baixos deveria primariamente desacoplar os grãos físicos no interior das amostras uma vez que o acoplamento Josephson deve ser mais fraco nos contornos de grãos.

Uma análise similar pode ser feita para altos campos aplicados. Quando os campos são suficientemente altos (ver Fig. 7), $T_{cj}(H)$ aproxima-se de um valor constante. Isto, segundo as discussões das Refs. 58, 63 e 77, seria o comportamento esperado, uma vez que, para altos campos magnéticos, a distribuição de frustração deveria saturar e $T_{cj}(H)$ deveria apresentar valor constante. Isto ocorre nas vizinhanças de $H \approx 20$ kOe, correspondendo a "loops" de corrente com diâmetros da ordem de 300 Å. Este resultado indica que existe uma larga distribuição de áreas de "loops" supercondutores nestes materiais. Isto parece ser razoável dentro de um modelo percolativo uma vez que o composto é suficientemente desordenado e não muito longe do limite de percolação.⁵¹ A presença de supercondutividade em regiões da ordem de 300 Å também indica que existem ilhas supercondutoras dentro dos grãos físicos destes materiais (da ordem de 2 - 5 μm). Ainda mais, isto sugere que as propriedades supercondutoras nestas amostras deveriam ocorrer em regiões muito pequenas, com dimensões da ordem de 300 Å. Este valor é consistente com estimativas de regiões de supercondutividade obtidas através de diversos resultados experimentais nestes materiais.²⁵⁻²⁹

A evidência de que as propriedades supercondutoras nestes compostos ocorrem primariamente em regiões da ordem de 300 Å pode ser utilizada para a

discussão de diversas propriedades não convencionais observadas nestes óxidos supercondutores eletrônicos. Uma delas é a ausência de um pico em T_{ci} ou mesmo T_{cj} nas medidas de calor específico feitas em $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$.^{71,72} Entretanto, a ausência de um pico nas medidas de calor específico em T_{ci} é frequentemente observada em compósitos consistindo de pequenas ilhas supercondutoras embutidas em uma matriz isolante.^{30,31} Isto ocorre, segundo a discussão da Ref. 78, devido ao fato de que a presença de pequenas ilhas supercondutores afeta a distribuição de estados de energia, gerando um maior espaçamento entre os níveis de energia de um supercondutor. Isto provoca uma mudança na forma do pico do calor específico esperado ocorrer em T_{ci} , tornando-o mais arredondado, ou mesmo suprimindo-o quando as regiões supercondutoras são muito pequenas. A presença de pequenas ilhas supercondutoras nestas amostras indica que o pico observado nas medidas de calor específico deveria ser muito arredondado ou mesmo não existiria, como observado experimentalmente.^{71,72}

Análogamente ao discutido acima, a presença de pequenas regiões supercondutoras acopladas por efeito Josephson deveria afetar também o comportamento da corrente crítica supercondutora como função do campo magnético $J_c(H)$ nestes materiais. Para campos magnéticos baixos, o comportamento de $J_c(H)$ deveria ser dominado pelo acoplamento Josephson entre as ilhas supercondutoras. Isto deveria ser refletido nas curvas de $J_c(H)$ através de um decréscimo acentuado e rápido de $J_c(H)$ para campos baixos. Seguido deste decréscimo rápido de $J_c(H)$, a corrente crítica supercondutora deveria ser quase independente do campo, revelando um "plateau", comportamento análogo ao de $T_{cj}(H)$ mostrado na Fig. 7. A discussão para este comportamento assume novamente que, quando o campo magnético é aumentado, a corrente crítica supercondutora é reduzida em magnitude devido ao aumento de frustração.

Entretanto, baseado na Eq. (1), a distribuição de frustração dentro dos vários "loops" de corrente envolvendo acoplamentos Josephson deveria saturar em campos magnéticos intermediários, revelando um "plateau". Para campos mais altos (de alguns kOe), a corrente crítica da fase intragranular apresentaria uma dependência com o campo aplicado, e começaria a decrescer com o aumento de H. Isto implicaria em uma nova queda na magnitude de $J_c(H)$, após o "plateau" devido ao comportamento do sistema desordenado de junções Josephson. A presença de um "plateau" no comportamento de $J_c(H)$ em compósitos de $YBa_2Cu_3O_{7-x}Ag$ é frequentemente observada na literatura.⁷⁹

A análise dos resultados de $\rho(T,H)$ em amostras policristalinas de $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$; $0.14 \leq x \leq 0.17$; que apresentam a dupla transição resistiva supercondutora; baseada em um modelo granular supercondutor, sustentam a presença de um estado supercondutor vítreo (superconducting glass state). Os resultados analisados também fornecem evidências de frustração. A aplicação do modelo de pequenas ilhas supercondutoras acopladas por efeito Josephson é suficiente para fornecer explicações para algumas propriedades destes materiais:

- (1) A dupla transição resistiva supercondutora;
- (2) O alargamento da transição supercondutora para campos magnéticos muito baixos. O comportamento esperado é que o estado de resistência zero deve ser observado em temperaturas bem abaixo daquelas observadas em campo magnético zero. As curvas de resistividade $\rho(T,H)$ não mostram alteração em sua forma em T_{ci} . No entanto, exibem um alargamento muito grande abaixo de T_{cj} ;
- (3) Um crescimento aparente de $H_{c2}(T)$ obtido por medidas de resistividade elétrica na presença de campo magnético. Isto ocorre devido ao fato de que as determinações de $H_{c2}(T)$ envolvem a transição supercondutora e sua largura. Em geral, os critérios utilizados nestas determinações são os de 10, 50, e 90 % da queda da resistividade na transição supercondutora. O comportamento

observado é um alargamento na transição para campos baixos e, contrariamente, as transições são extremamente estreitas para altos campos, provavelmente devido a ocorrência de frustração no acoplamento Josephson. Isto provoca uma mudança na curvatura de $H_{c2}(T)$ quando determinado via curvas de $\rho(T,H)$;

(4) O comportamento da corrente crítica como função do campo magnético, que apresenta um "plateau" para campos intermediários, também pode ser explicado por este modelo. Isto ocorre devido a saturação de frustração do acoplamento Josephson. Sendo assim, o mesmo comportamento de T_{cj} versus H da Fig. 7, deveria ser observado para $J_c(H)$;

(5) Uma outra propriedade associada com a existência de pequenas ilhas supercondutoras em compósitos é um arredondamento do pico do calor específico em T_{ci} ou mesmo sua ausência. A presença de pequenas partículas ou grãos supercondutores afeta a distribuição de estados de energia, ocasionando um maior espaçamento entre os níveis de energia. Isto provoca uma mudança na forma do pico do calor específico, tornando-o mais arredondado, ou mesmo suprimindo-o. A presença de pequenas ilhas supercondutoras nestas amostras indica que o pico do calor específico deve ser muito arredondado ou mesmo não existir em T_{ci} .

II. 4. Propriedades Magnéticas

Os resultados experimentais obtidos em amostras policristalinas de $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $\text{Ln} = \text{Nd, Pr, Sm, Eu}$; $0.13 \leq x \leq 0.20$; indicam que suas propriedades supercondutoras ocorrem primariamente em pequenas regiões com diâmetros $d \approx 300 \text{ \AA}$, e isto deveria afetar suas propriedades magnéticas. De fato, uma inspeção dos resultados de fração volumétrica supercondutora em amostras policristalinas destes compostos revela que estas são muito baixas, nunca maiores que 30%.^{4,14,26} As primeiras medidas de magnetização dc feitas com um SQUID em amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.13 \leq x \leq 0.18$; revelou não só pequenas frações volumétricas supercondutoras, mas também que uma contribuição diamagnética significativa só ocorreria abaixo da temperatura do acoplamento Josephson T_{cj} .⁴⁹ É objetivo desta secção expandir esta discussão através de resultados experimentais de susceptibilidades magnéticas dc $\chi_{dc}(T,H)$ e ac $\chi_{ac}(T,H)$. Para isto, a Fig. 8 mostra os resultados experimentais de $\chi_{dc}(T)$ e $\rho(T)$ obtidos em amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, produzidas através de precursores sol-gel, com $x = 0.17$ e $x = 0.18$.⁷⁰ Os resultados destas duas amostras são mostrados devido ao fato de que as temperaturas dos acoplamentos Josephson T_{cj} são bem espaçadas de T_{ci} , uma característica importante para a discussão subsequente.

O primeiro resultado importante mostrado na Fig. 8 é que a presença de diamagnetismo significativo é observado apenas abaixo da temperatura onde ocorre o acoplamento Josephson, ou seja, abaixo de T_{cj} . Esta fato experimental, enquanto presente na amostra com $x = 0.17$, é muito mais pronunciado na amostra com $x = 0.18$, a qual $T_{ci} \approx 20 \text{ K}$ e $T_{cj} \approx 11 \text{ K}$. Adicionalmente, das curvas mostradas, não é possível obter evidência alguma de que a magnitude do

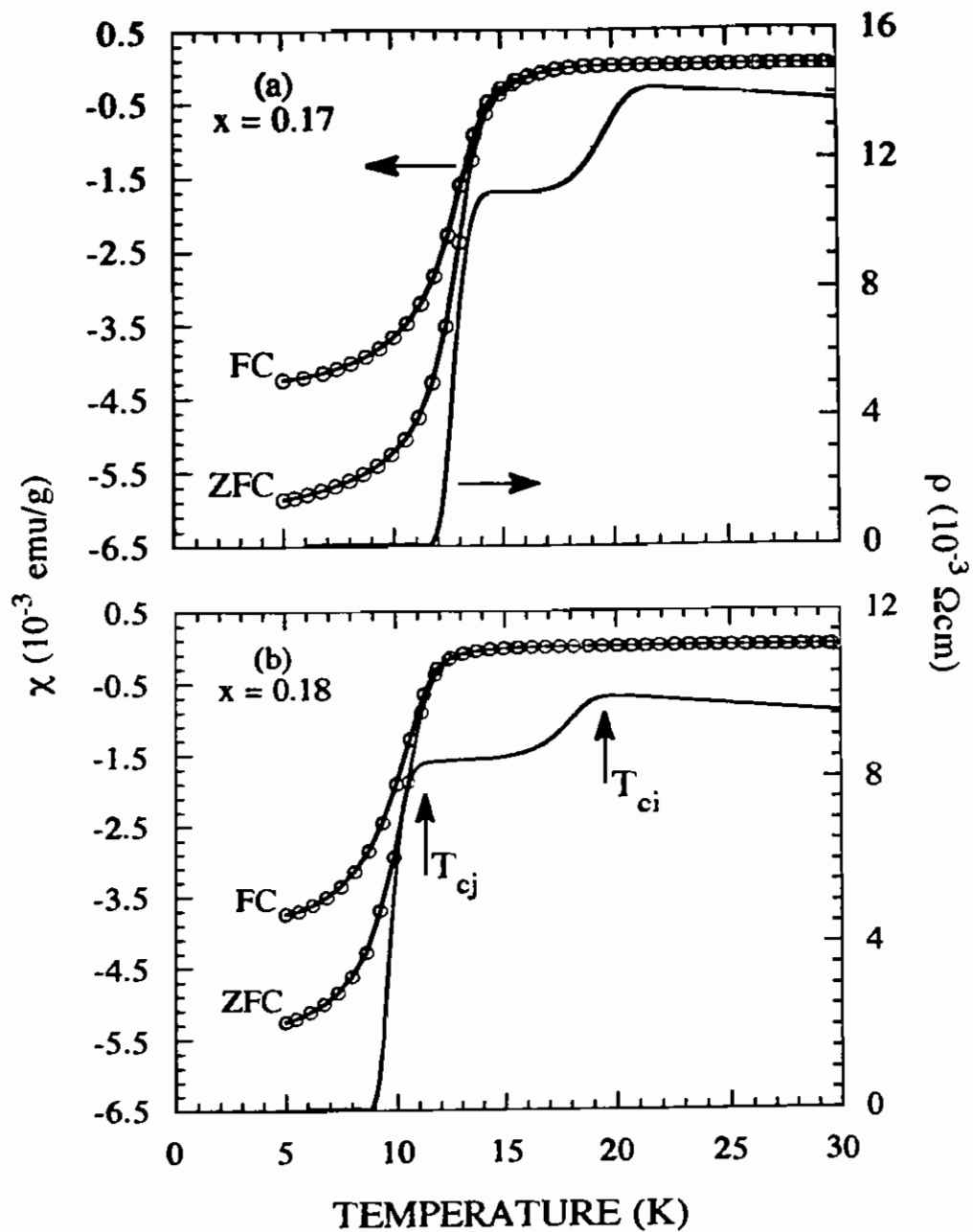


FIG. 8. Resultados de susceptibilidade magnética dc, obtidos em campos de 1 Oe, e resistividade elétrica em amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $x = 0.17$ e $x = 0.17$.

momento absoluto ou diamagnetismo cresce consideravelmente com o decréscimo da temperatura entre T_{ci} e T_{cj} . A explicação para estes resultados requer discussões adicionais.

Como discutido acima, a transição que ocorre em T_{ci} parece ser associada com uma fase genuína supercondutora e não, por exemplo, com uma transição do estrutural nas amostras estudadas. Uma transição estrutural em T_{ci} poderia ser responsável por uma transição do tipo isolante-metal I-M, como observado em $Nd_{2-x}Sr_xNiO_{4+y}$ (Ref. 80) e $PrNiO_3$.⁸¹ Tal transição I-M em T_{ci} deveria ser responsável não apenas por uma queda na magnitude de $\rho(T)$, mas também pela ausência de uma contribuição diamagnética significativa entre T_{ci} e T_{cj} . Entretanto, se a transição em T_{ci} fosse devida a uma transição I-M, os resultados de $\rho(T)$ deveriam mostrar histerese devido ao fato da transição I-M ser de primeira ordem. Entretanto, em diversas medições de $\rho(T)$ nas amostras mostradas na Fig. 8 e em muitas outras amostras, não foi observado histerese alguma na transição que ocorre em T_{ci} . Isto indica que a transição em T_{ci} seja realmente associada com supercondutividade.

Uma vez que a transição que ocorre em T_{ci} é associada com supercondutividade, existem algumas possíveis explicações para a ausência de uma contribuição diamagnética entre T_{ci} e T_{cj} .

(1) É possível que as amostras estudadas possuem uma fração volumétrica supercondutora muito baixa, fato que certamente decresceria a contribuição diamagnética. Esta suposição também teria suporte no fato de estimativas da fração volumétrica supercondutora nestes compostos é muito baixa. Entretanto, mesmo havendo uma fração volumétrica supercondutora muito baixa mas existindo regiões supercondutoras das dimensões dos grãos físicos de tamanhos da ordem de $5 \mu m$, uma contribuição diamagnética significativa deveria ser observada entre T_{ci} e T_{cj} , uma vez que o sinal Meissner é robusto e seria

detectado facilmente por medidas de χ_{dc} feitas com um SQUID. Sendo assim, uma pequena fração volumétrica supercondutora apenas não é suficiente para a explicação da ausência de uma contribuição diamagnética significativa entre T_{ci} e T_{cj} ;

(2) Seria também possível que as regiões onde o parâmetro de ordem supercondutor não é deprimido ("depressed") fossem da ordem do comprimento de penetração de London λ_L . Tal proposição seria consistente com as estimativas das regiões supercondutoras feitas acima e também com a ausência de uma contribuição diamagnética significativa entre T_{ci} e T_{cj} ;

(3) Uma outra possibilidade seria assumir que os grãos físicos das amostras policristalinas da ordem de $5 \mu\text{m}$ fossem constituídos de uma camada externa supercondutora e uma região mais central não supercondutora ("shell-core morphology"). Naturalmente, a camada supercondutora deveria ser comparável ao comprimento de penetração de London λ_L , que é esperado divergir em T_{ci} . Este tipo de morfologia de grãos foi proposta para estes materiais em conjunto com uma larga distribuição de resistências intergranulares e temperaturas críticas supercondutoras.⁵²⁻⁵⁴ Entretanto, os resultados mostrados na Fig. 7 parecem ser inconsistentes com este tipo de morfologia. Vamos assumir que os grãos físicos da ordem de $5 - 10 \mu\text{m}$ têm uma camada supercondutora fina com tamanho comparável a λ_L . Parece ser razoável que a contribuição diamagnética seja pequena entre T_{ci} e T_{cj} em experimentos de magnetização em baixos campos magnéticos e especificamente nas curvas de resfriamento com campo FC. Isto é esperado pois a penetração do campo magnético no interior da amostra no processo FC é muito grande. Por outro lado, as curvas de magnetização tomadas durante o processo de resfriamento com campo nulo ZFC deveriam revelar comportamentos diferentes, inclusive no intervalo de temperatura compreendido entre T_{cj} e T_{ci} . Isto seria esperado pois

as áreas envolvidas pelas super correntes deveriam ser, no mínimo, tão grandes quanto as dimensões dos grãos físicos (da ordem de 5 - 10 μm). Isto provocaria grandes áreas envolvidas pelas super correntes e conseqüentemente um sinal diamagnético significativo entre T_{cj} e T_{ci} . Entretanto, isto não é observado nos experimentos.

Baseado na discussão acima, a ausência de uma contribuição diamagnética significativa entre T_{ci} e T_{cj} pode ser compreendida se as amostras de supercondutores óxidos eletrônicos apresentam uma pequena fração volumétrica supercondutora e que suas propriedades supercondutoras são confinadas a regiões muito pequenas, com diâmetros da ordem do comprimento de penetração de London λ_L . Esta conclusão tem suporte nos resultados de magnetização feitos nestes compostos que revelam baixas frações supercondutoras, nunca maiores que 30%, e na discussão feita anteriormente, onde a existência de supercondutividade foi proposta a ocorrer em regiões da ordem de 300 Å. Abaixo de T_{cj} , o ordenamento de longo alcance é estabelecido, a supercondutividade ocorre em grandes áreas da amostra e o sinal diamagnético aumenta consideravelmente, como mostrado na Fig. 8.

Os resultados de susceptibilidade magnética ac χ_{ac} obtidos em amostras de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.15 \leq x \leq 0.18$; também suportam a presença de pequenas ilhas supercondutoras.⁸² Foi observado que a componente resistiva χ_{ac}'' de χ_{ac} apresentou apenas um pico no intervalo de temperatura $5 \leq T \leq 30$ K e este pico ocorreu na temperatura que denominamos T_{cj} . Como é reconhecido, um pico em χ_{ac}'' é sempre esperado ocorrer em T_{ci} e uma explicação razoável para a sua ausência em óxidos supercondutores é a presença de pequenas regiões supercondutoras nas amostras, comparáveis ao comprimento de penetração de London λ_L .⁸³

Da discussão feita acima, é possível sugerir uma explicação qualitativa para duas propriedades que estes supercondutores óxidos eletrônicos mostram:

(1) Com os valores das regiões ou ilhas supercondutoras sendo da ordem de $\approx 300 \text{ \AA}$, é de se esperar em medidas de magnetização a total ausência de uma contribuição diamagnética significativa entre T_{cj} e T_{ci} , devido ao fato do comprimento de penetração divergir em T_{ci} ;

(2) Uma outra característica destes compostos é que as chamadas linhas de irreversibilidade apresentam uma "anomalia" que, em geral, ocorre para temperaturas próximas de $T_{ci}/2$.⁷³ Nossa explicação para este comportamento está baseada na competição entre acoplamento Josephson e propriedades intrínsecas da fase supercondutora. Para baixos campos magnéticos, todas as propriedades destas amostras aparentemente são governadas pelo acoplamento Josephson, como na discussão da secção anterior. Isto deveria resultar em uma linha de irreversibilidade próxima daquela prevista pela teoria de de Almeida-Thouless, com expoente crítico de ≈ 1.5 . Os resultados experimentais no $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ fornecem um valor de 1.6, satisfatoriamente próximo de 1.5.⁷³ O mesmo foi recentemente observado por nós em amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.18$).⁸²

Para altos campos, todas as propriedades são governadas pelas propriedades intrínsecas da fase supercondutora, ou seja, existe uma região de campo aplicado em que as duas contribuições competem entre si. Isto poderia, em princípio, fornecer uma explicação para as chamadas "anomalias" observadas nas linhas de irreversibilidade destes materiais em temperaturas próximas a $T_{ci}/2$.

III. Comportamento Granular

Os resultados experimentais apresentados nas secções anteriores podem ser interpretados em termos da física dos supercondutores granulares. Os resultados experimentais e suas possíveis explicações implicam que estas amostras policristalinas de supercondutores óxidos eletrônicos são constituídas de pequenas regiões supercondutoras, relativamente juntas uma das outras e embutidas em uma matriz não supercondutora: uma estrutura análoga a um compósito. A estrutura destas amostras é aparentemente granular e a supercondutividade é destruída pela depressão ("depression") da coerência de longo alcance do parâmetro de ordem através da amostra. Em particular, os resultados experimentais de resistividade elétrica em um modelo granular podem levar a estimativas de alguns parâmetros destes compostos.

O nosso modelo da transição supercondutora é que ela ocorre em dois estágios. A transição que ocorre em T_{ci} é a transição resistiva de uma fase genuína supercondutora. A esta temperatura é observada uma queda na magnitude da resistividade elétrica, mas esta não é suficiente para levar o sistema ao estado de resistência zero. Abaixo de T_{ci} , o material consiste de de uma coleção de ilhas supercondutoras em uma matriz não supercondutora. Em uma temperatura mais baixa T_{cj} , estas ilhas começam a interagir entre elas via acoplamento Josephson, levando eventualmente a uma segunda transição supercondutora em uma temperatura T_{cj} . A temperatura de acoplamento Josephson T_{cj} é a temperatura de transição da incoerência de fase, na qual as fases do parâmetro de ordem em diferentes ilhas são aleatórias, para a coerência de fase, na qual existe ordenamento de longo alcance. Para simplificar, vamos assumir que as ilhas supercondutoras são do mesmo tamanho, distribuídas em

uma rede cúbica diluída de parâmetro de rede \underline{d} , tal que uma fração p de sítios da rede é ocupada por ilhas supercondutoras que são acopladas por efeito Josephson. Com $p > p_c$, onde p_c é o limite de percolação, as junções Josephson formam um caminho infinito de regiões conectadas.

Para interpretar os resultados de $\rho(T)$ (ver Fig. 8) em termos deste modelo, vamos assumir que a queda da magnitude de $\rho(T)$ em T_{ci} é da ordem de 25%. Na aproximação de um meio efetivo de um compósito, tal queda implica que a fração volumétrica supercondutora do compósito corresponde a $\approx 20\%$.⁵¹ Para estimar a temperatura de transição onde ocorre o acoplamento Josephson em campo magnético zero, assumimos que a energia $J(T)$ de uma junção supercondutor-isolante-supercondutor SIS a uma temperatura T é dada por³¹

$$J(T) = (23.1/2\pi)k_B T_{ci}(1-T/T_{ci})(R/R_c) \quad (2)$$

onde R é a resistência normal da junção, ou a resistência intergranular, e $R_c = \hbar/e^2 = 4114 \Omega$. No modelo de um arranjo diluído a relação entre T_{ci} , T_{cj} e R é obtida através da relação dada por Harris e co-autores⁸⁴

$$T_{cj}/T_{ci} = 1/[1 + \alpha(R/R_c)] \quad (3)$$

onde a constante adimensional $\alpha = 0.12$. Este resultado segue da relação $k_B T_c \approx 2.21 J(T)$ para a temperatura de transição de um modelo xy tri-dimensional com constante de troca J , ao qual o nosso modelo de junções Josephson corresponde. Uma inspeção das Figs. 3, 4 e 8 revela que T_{cj}/T_{ci} é tipicamente da ordem de 0.7, o que resulta em $R \approx 15 \text{ k}\Omega$.

O nosso próximo passo é conectar R ao estado de resistividade normal $\rho(T)$ do sistema desordenado de junções Josephson, ou seja, ao valor de $\rho(T)$

observado no "plateau" entre T_{ci} e T_{cj} . Os resultados da Fig. 8 mostra que $\rho(T) \approx 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. Para o modelo percolativo descrito acima R e $\rho(T)$ são descritos através da relação⁸⁵

$$\rho = R \underline{d} [(p - p_c)/(1 - p_c)]^{-t}, \quad (4)$$

onde \underline{d} é o parâmetro de rede da rede diluída de junções Josephson, $p_c \approx 0.31$ é o limite de percolação (Ref. 31) e $t \approx 1.9$ é o expoente da resistividade elétrica de uma rede tri-dimensional diluída de resistores R . Quando, estimamos \underline{d} baseados nesta expressão, assumindo $p \approx 0.5$, obtemos um valor muito pequeno de $\underline{d} \approx 6 \text{ \AA}$. Isto indica que as regiões supercondutoras envolvidas na transição normal-supercondutora são muito menores que os grãos físicos destas amostras (da ordem de $5 - 10 \text{ }\mu\text{m}$).^{42,53} Adicionalmente, os resultados sugerem que as propriedades supercondutoras nestes compostos sejam confinadas a pequenas ilhas com diâmetros da ordem de $\underline{d} \approx 6 \text{ \AA}$, em excelente acordo com as estimativas da Ref. 25.

Uma outra alternativa para estimar o tamanho das ilhas supercondutoras nestes compostos envolve a discussão da Eq. 3, que é a expressão da teoria de campo médio para supercondutores BCS no limite sujo. Como discutido pioneiramente por Beasley, Mooij e Orlando (Ref. 86) para filmes finos granulares de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, o desaparecimento de T_{cj} deveria ocorrer quando R aproxima-se do valor crítico R_c . É possível dentro deste modelo estimar as dimensões das regiões supercondutoras diretamente da Eq. 3. Isto pode ser feito assumindo que a resistência intergranular $R = \rho_n/\underline{d}$, onde ρ_n é a resistividade elétrica do "plateau" observado entre T_{cj} e T_{ci} . Para os resultados de $\rho(T)$ mostrados na Fig. 8, $\rho_n \approx 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, e estimando $T_{cj}/T_{ci} \approx 0.9$, implica em $\underline{d} \approx 300 \text{ \AA}$. Novamente, o valor estimado para as regiões supercondutoras é muito

pequeno e concorda com àquele estimado na secção anterior através dos resultados da análise de curvas de $\rho(T,H)$.⁷⁴ Adicionalmente, a presença de ilhas supercondutoras com diâmetros da ordem de 300 Å concorda muito bem com estimativas feitas recentemente em amostras mono e policristalinas de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$.²⁷⁻²⁹

Baseado nos resultados experimentais mostrados acima de $\rho(T)$, $\rho(T,H)$, $\chi_{ac}(T)$ e $\chi_{dc}(T)$ e na discussão destes através de um modelo granular podemos afirmar que as propriedades supercondutoras nestes supercondutores óxidos eletrônicos ocorrem em regiões muito pequenas. Em particular, os grãos físicos das amostras policristalinas são constituídos de pequenas ilhas supercondutoras com dimensões $6 \leq d \leq 300$ Å embutidas em uma matriz não supercondutora: uma morfologia análoga a um compósito. Este tipo de morfologia associado com um modelo desordenado de junções Josephson fornece explicação para sete propriedades destes compostos :

- (1) A dupla transição resistiva supercondutora;
- (2) O alargamento da transição supercondutora para campos magnéticos muito baixos;
- (3) Um crescimento aparente de $H_{c2}(T)$ quando obtido através de medidas de magnetoresistência;
- (4) A presença de um "plateau" comportamento da corrente crítica supercondutora J_c como função do campo magnético;
- (5) A ausência de uma contribuição diamagnética significativa entre T_{ci} e T_{cj} ;
- (6) A ausência de um pico nas medidas de calor específico em T_{ci} ;
- (7) As anomalias observadas nas linhas de irreversibilidade de amostras policristalinas de $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$

IV. Conclusões

Resumindo, uma discussão abrangente das propriedades gerais dos óxidos supercondutores dopados com elétrons do tipo $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$; $\text{Ln} = \text{Nd, Pr, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0.0 \leq x \leq 0.20$; foi apresentada. Foi dada ênfase as propriedades estruturais, microestruturais, de transporte e magnéticas de amostras policristalinas destes compostos e em particular ao sistema $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$; $0.13 \leq x \leq 0.18$. Os resultados experimentais obtidos em monocristais e em diversas amostras policristalinas produzidas através de métodos diferentes, sujeitas a diversos tratamentos térmicos e reduzidas em condições distintas permitem concluir que estes compostos podem ser descritos pela física dos supercondutores granulares. Isto implica que suas propriedades supercondutoras ocorrem em regiões diminutas das amostras, estimadas a serem da ordem de $10 \leq \underline{d} \leq 300 \text{ \AA}$, e a coerência de longo alcance do parâmetro de ordem supercondutor deve ser obtida primariamente através de acoplamento Josephson. Este comportamento granular deve ser atribuído primeiramente ao fato de que a estrutura de defeitos destes compostos é complexa e deve ser considerada em qualquer análise de resultados experimentais. A aplicação de um modelo granular para os resultados experimentais fornece explicação para sete propriedades observadas nestes materiais.

Referências

1. Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
2. H. Takagi, S. Uchida, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1197 (1989).
3. J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjørnholm, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. J. Neumeier, R. D. Price, C. L. Seaman, and M. B. Maple, *Physica C* **158**, 178 (1989).
4. J. T. Markert and M. B. Maple, *Solid State Commun.* **70**, 145 (1989).
5. E. A. Early, N. Y. Ayoub, J. Beille, J. T. Markert, and M. B. Maple, *Physica C* **160**, 320 (1989).
6. Y. Dalichaouch, B. W. Lee, C. L. Seaman, J. T. Markert, and M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 599 (1990).
7. M. C. de Andrade, Y. Dalichaouch, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **48**, 16737 (1993).
8. B. Jiang, B.-H. O, and J. T. Markert, *Phys. Rev. B* **45**, 2311 (1992).
9. I. W. Sumarlin, S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng, Z. Y. Li, W. Jiang, and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2228 (1992).
10. Veja artigos em *High- T_C Superconductors*, editado por H. W. Heber, (Plenum, New York, 1989); M. Gurvich and A. T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1337 (1987); S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schnemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2194 (1988).
11. C. C. Tsuei, A. Gupta, and G. Koren, *Physica C* **161**, 415 (1989).
12. A. Kussmaul, J. S. Moodera, P. M. Tedrow, and A. Gupta, *Physica C* **177**, 415 (1991).
13. Y. Hidaka and M. Suzuki, *Nature* **338**, 635 (1989).

14. J.-M. Tarascon, E. Wang, L. H. Greene, B. G. Bagley, G. W. Hull, S. M. D'Egidio, P. F. Miceli, Z. Z. Wang, T. W. Jing, J. Clayhold, D. Brawner, and N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **40**, 4494 (1989).
15. Y. Dalichaouch, C. L. Seaman, C. C. Almasan, M. C. de Andrade, H. Iwasaki, P. K. Tsai, and M. B. Maple, *Physica B* **171**, 308 (1991).
16. M. A. Crusellas, J. Fontcuberta, S. Piñol, T. Grenet, and J. Beille, *Physica C* **180**, 313 (1991).
17. S. J. Hagen, X. Q. Xu, W. Jiang, J. L. Peng, Z. Y. Li, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **45**, 515 (1992).
18. M. A. Crusellas, J. Fontcuberta, and S. Piñol, *Phys. Rev. B* **46**, 14089 (1992).
19. M. Kunchur, Y. Z. Zhang, P. Lindfield, W. L. McLean, and J. S. Brooks, *Phys. Rev. B* **36**, 4062 (1987).
20. H. Takagi, R. J. Cava, M. Marezio, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., P. Bordet, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3777 (1992).
21. J. H. Cho, F. C. Chou, and D. C. Jonhston, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 222 (1993).
22. H. Shaked, J. D. Jorgensen, B. A. Hunter, R. L. Hitterman, K. Kinoshita, F. Izumi, and T. Kamiyana, *Phys. Rev. B* **48**, 12941 (1993).
23. P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Shultz, B. A. Hunter, J. L. Wagner, F. C. Chou, and D. C. Jonhston, *Phys. Rev. B* **48**, 499 (1993).
24. J. D. Jorgensen, P. G. Radaelli, H. Shaked, J. L. Wagner, B. A. Hunter, J. F. Mitchell, R. L. Hitterman, and D. G. Hinks, *J. Superconductivity* **7**, 145 (1994).
25. S. J. L. Billinge and T. Egami, *Phys. Rev. B* **47**, 14386 (1993).
26. P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Shultz, J. L. Peng, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **49**, 15322 (1994).

27. V. Chechersky, N. S. Kopelev, Beom-hoan O, M. I. Larkin, J. L. Peng, J. T. Markert, R. L. Greene, and A. Nath, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3355 (1993).
28. A. Nath, N. S. Kopelev, V. Chechersky, J. L. Peng, R. L. Greene, Beom-hoan O, M. I. Larkin, and J. T. Markert, *Nature (London)* **265**, 73 (1994).
29. V. Chechersky, N. S. Kopelev, Beom-hoan O, M. I. Larkin, J. L. Peng, J. T. Markert, R. L. Greene, and A. Nath, *Hyperfine Interactions*, aceito para publicação.
30. Para um "review" e uma série de estudos experimentais e teóricos, veja os artigos em *Inhomogeneous Superconductors -1979*, editado por T. L. Francavilla, D. V. Gubser, J. R. Leibowitz, and S. A. Wolf, AIP Conf. Proc. No. 58 (AIP, New York, 1980).
31. Para "reviews" recentes, veja os artigos em *Percolation, Localization, and Superconductivity*, NATO ASI Series, editado por A. M. Goldman and S. A. Wolf, (Plenum, New York, 1984).
32. I. Mangelschots, N. H. Anderson, B. Lebech, A. Wisniewski, and C. S. Jacobsem, *Physica C* **203**, 369 (1992).
33. H. Okada, M. Takano, and Y. Takaeda, *Phys. Rev. B* **42**, 6813 (1990).
34. M. Tovar, X. Obradors, F. Perez, S. B. Oseroff, R. J. Duro, J. Rivas, D. Chateigner, P. Bordet, and J. Chenavas, *J. Appl. Phys.*, aceito para publicação.
35. J. T. Markert, N. Y. Ayoub, T. Bjørnholm, E. A. Early, C. L. Seaman, P. K. Tsai, and M. B. Maple, *Physica C* **162-164**, 957 (1989).
36. E. Wang, J.-M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull, and W. R. McKinnon, *Phys. Rev. B* **41**, 6582 (1990).
37. R. J. Cava, H. Takagi, R. M. Fleming, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., P. Bordet, and D. E. Cox, *Physica C* **199**, 65 (1992).

38. P. Lightfoot, D. R. Richards, B. Dabrowski, D. G. Hinks, S. Pei, D. T. Marx, A. W. Mitchell, Y. Zheng, and J. D. Jorgensen, *Physica C* **168**, 627 (1990).
39. K. Oka and H. Unoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L937 (1989).
40. S. Piñol, J. Fontcuberta, C. Miravittles, and D. McK. Paul, *Physica C* **165**, 265 (1990).
41. C. Geibel, A. Vierling, P. V. Aken, R. Eichert, A. Gravel, M. Rau, S. Horn, G. Weber, and F. Steglich, *Physica C* **185-189**, 591 (1991).
42. R. F. Jardim, E. A. Early, and M. B. Maple, *J. Alloys Compounds*, submetido para publicação (1994).
43. R. F. Jardim and M. B. Maple, *Mater. Lett.* **18**, 5 (1993).
44. A. J. P. Andrade, A. J. S. Machado, and R. F. Jardim, *Mater. Lett.* **13**, 96 (1992).
45. R. F. Jardim, L. Ben-Dor, and M. B. Maple, *J. Alloys Compounds* **199**, 105 (1993).
46. P. A. Suzuki, R. F. Jardim, and S. Gama, *J. Appl. Phys.*, aceito para publicação (1994).
47. V. B. Barbeta, R. F. Jardim, L. Ben-Dor, and M. B. Maple, *J. Appl. Phys.*, aceito para publicação (1994).
48. M. B. Maple, B. W. Lee, G. Nieva, and R. F. Jardim, comunicação privada.
49. E. A. Early, C. C. Almasan, R. F. Jardim, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **47**, 433 (1993).
50. J. L. Peng, Z. Y. Li, and R. L. Greene, *Physica C* **177**, 79 (1991).
51. Veja, por exemplo, D. J. Bergman and D. Stroud, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, editado por H. Ehrenrich and D. Turnbull, Vol. **46** (Academic Press, New York, 1992).

52. A. Gerber, J. Beille, T. Grenet, and M. Cyrot, *Europhys. Lett.* **12**, 441 (1990).
53. A. Gerber, T. Grenet, M. Cyrot, and J. Beille, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3201 (1990).
54. A. Gerber, T. Grenet, M. Cyrot, and J. Beille, *Phys. Rev. B* **43**, 12935 (1991).
55. H. M. Jaeger, D. B. Haviland, A. M. Goldman, and B. G. Orr, *Phys. Rev. B* **34**, 4920 (1986).
56. C. L. Seaman, N. Y. Ayoub, T. Bjørholm, E. A. Early, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, P. K. Tsai, and M. B. Maple, *Physica C* **159**, 391 (1989).
57. V. B. Barbeta, C. H. Westphal, R. F. Jardim, M. B. Maple, and X. Obradors, *J. Appl. Phys.* **73**, 6639 (1993).
58. W. Y. Shih, C. Ebner, and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **30**, 134 (1984).
59. S. John and T. Lubensky, *Phys. Rev. B* **34**, 4815 (1986).
60. M. Ferer, M. A. Moore, and M. Wortis, *Phys. Rev. B* **8**, 5205 (1973).
61. S. Teitel and C. Jayaprakash, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1999 (1983).
62. A. Garg, R. Pandit, S. A. Solla, and C. Ebner, *Phys. Rev. B* **30**, 106 (1984).
63. C. Ebner and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **31**, 165 (1985).
64. P. P. Freitas, C. C. Tsuei, and T. S. Plaskett, *Phys. Rev. B* **36**, 833 (1987).
65. M. Ausloos and Ch. Laurent, *Phys. Rev. B* **37**, 611 (1988).
66. S. E. Inderhees, M. B. Salomon, N. Goldenfeld, J. P. Rice, B. G. Pazol, D. M. Ginsberg, J. Z. Liu, and G. W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1178 (1988).

67. P. Pureur, J. Schaf, M. A. Gusmão, and J. V. Kunzler, *Physica C* **176**, 357 (1991).
68. L. G. Aslamazov and A. I. Larkin, *Sov. Phys. Solid State* **10**, 875 (1968).
69. K. Maki, *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)* **39**, 897 (1968); R. S. Thompson, *Phys. Rev. B* **1**, 327 (1970).
70. R. F. Jardim, L. Ben-Dor, D. Stroud, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B*, aceito para publicação.
71. M. B. Maple, N. Y. Ayoub, T. Bjørnholm, E. A. Early, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, and C. L. Seaman, *Physica C* **162-164**, 296 (1989).
72. G. Hilscher, S. Pöllinger, M. Forsthuber, N. Pyllmayr, K. Remischnig, P. Rogl, M. Reissner, W. Steiner, and P. Knoll, *Physica C* **167**, 472 (1990).
73. M. C. de Andrade, C. C. Almasan, Y. Dalichaouch, and M. B. Maple, *Physica C* **184**, 378 (1991).
74. R. F. Jardim, M. C. de Andrade, E. A. Early, M. B. Maple, and D. Stroud, *Physica C*, submetido para publicação.
75. J. R. L. de Almeida and D. J. Thouless, *J. Phys. A* **11**, 983 (1978).
76. Z. Q. Wang and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **44**, 9643 (1991).
77. Ki H. Lee and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **45**, 2417 (1992).
78. B. Mühlischlegel, D. J. Scalapino, and R. Denton, *Phys. Rev. B* **6**, 1767 (1972).
79. Veja, por exemplo, K. Sato, T. Hikata, H. Mukai, M. Ueyama, N. Shibuta, T. Kato, T. Masuda, M. Nagata, K. Iwata, and T. Mitsui, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 1231 (1991) e referências citadas.
80. X. Granados, J. Fontcuberta, J. Alonso, M. Vallet, and J. M. Gonzales Calbet, *Physica C* **191**, 371 (1992).

81. X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 15683 (1992).
82. R. F. Jardim, C. H. Westphal, C. H. Cohenca, L. Ben-Dor, and M. B. Maple, *J. Appl. Phys.* **75**, 6720 (1994).
83. R. B. Goldfarb, M. Leental, and C. A. Thompson, em *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*, editado por R. A. Hein, T. L. Francavilla, and D. H. Lienberg (Plenum, New York, 1992).
84. D. C. Harris, S. Herbert, D. Stroud, and J. C. Garland, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3606 (1991).
85. C. Ebner and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **28**, 5053 (1983).
86. M. R. Beasley, J. E. Mooij, and T. P. Orlando, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1165 (1979).

Anexo I

Granular behavior in polycrystalline $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ compounds

R. F. Jardim

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 20514, 01498-970, São Paulo, Brazil

L. Ben-Dor

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel

D. Stroud

Department of Physics, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210

M. B. Maple

Department of Physics and Institute for Pure and Applied Physical Science, University of California, San Diego, La Jolla, California 92093-0073

(Received 16 May 1994)

This work reports a systematic study of polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.13 \leq x \leq 0.18$) obtained from a sol-gel precursor and subjected to different cooling rates after reduction. A double resistive superconducting transition is a common feature of all samples studied, suggesting that this is an intrinsic property of these polycrystalline compounds. At an upper temperature T_u , there is a fairly sharp drop in the magnitude of the electrical resistivity, which is followed by a well-defined plateau down to a lower temperature T_l . At this temperature, Josephson coupling between superconducting islands is believed to complete the transition to the zero resistance state. From the compositional dependence of electrical resistivity, we infer that T_u decreases slightly from $x=0.15$ through $x=0.18$, while T_l shows a maximum for $x=0.16$. With increasing excitation current, no significant changes in the behavior of the electrical resistivity between T_u and T_l are observed, while a dramatic broadening and a shift of the superconducting transition just below the coupling temperature T_c , suggesting that superconducting properties are really confined to small regions, with size comparable to the London penetration depth. The average size of these regions is estimated to be between ~ 6 and 300 \AA , in good agreement with recent estimates obtained from magnetoresistance measurements on polycrystalline $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.145 \leq x \leq 0.17$) samples and with both neutron-diffraction studies and Mössbauer spectroscopy measurements in the isostructural compound $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.025 \leq x \leq 0.18$). All the observed macroscopic properties, as well as the absence of a peak in the specific heat at T_c , are discussed within the framework of a granular superconductor model. In addition, we give qualitative arguments suggesting the importance of charging effects in the macroscopic properties of these polycrystalline samples. PACS numbers: 74.40.+k, 74.80.Bj, 74.80.Dm

1. INTRODUCTION

A striking characteristic of polycrystalline samples of electron-doped superconductors $\text{L}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{L}=\text{Nd, Pr, Sm}$), produced by mixing simple oxides followed by sintering, is the so-called double resistive superconducting transition.¹⁻⁴ This name is applied because electrical resistivity measurements show two well-defined transitions before the zero resistance state is attained. The first transition, which is presumably associated with a genuine superconducting phase, occurs at an upper temperature T_u and is characterized by a drop in the electrical resistivity to a nonzero value. Below T_u , the compound is considered to be comprised of a collection of superconducting grains embedded in a nonsuperconducting matrix, and shows a noticeable plateau in the electrical resistivity down to a lower temperature T_l . At this temperature, it is believed that Josephson coupling develops between the grains and a second rapid drop in the electrical resistivity to the zero resistance state is ob-

served. In fact, the transition at T_l is a transition from phase incoherence, in which the phases of the superconducting order parameter on different "grains" are random, to phase coherence, in which there is long-range phase order. Another interesting feature of these polycrystalline compounds is that significant diamagnetism occurs only below the lower temperature T_l .⁵ Previous measurements of magnetic susceptibility $\chi(T)$ on a similar series of materials revealed that no significant diamagnetism occurs between T_u and T_l .^{6,7} Therefore, in those materials also, an appreciable diamagnetic contribution only occurs below T_l , the weak-coupling temperature of the system. Such an absence of significant diamagnetism just below the superconducting transition at T_u has been attributed to the small size of the superconducting regions (comparable in size to the London penetration depth),^{8,9} the presence of only small superconducting regions seems to be in complete agreement with specific-heat measurements in $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ series, which have revealed no evidence of a jump at ei-

ther T_u or T_l .¹⁰

All these features have been observed mainly in samples prepared with the standard method which consists of mixing together simple oxides L_2O_3 ($\text{L}=\text{Nd, Pr, Sm, Eu}$), CuO , and CuO , and then sintering the mixture either by solid-state reaction¹¹ or by liquid-phase sintering.^{12,13} Recently, similar features were observed in polycrystalline samples of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ obtained from a sol-gel precursor and sintered through the solid-state reaction method.¹ Those results suggested that the double resistive superconducting transition and the absence of significant diamagnetism at T_u are intrinsic properties of polycrystalline samples of electron-doped superconductors.

In this work, we report a systematic study of polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.13 \leq x \leq 0.18$) produced from a sol-gel precursor. All the samples were sintered below the eutectic temperature through solid-state reaction and subjected to different cooling rates after the reduction process. From measurements of electrical resistivity and magnetic-susceptibility curves, we found that the double resistive superconducting transition is preserved for all samples studied and that significant diamagnetism occurs only below the long-range ordering temperature T_c . This leads us to conclude that these features are really intrinsic to polycrystalline samples of electron-doped superconductors. From an accurate analysis of electrical resistivity data we obtained an estimate of the region where the order parameter is believed to be homogeneous. Such a result reveals that superconducting properties are mainly confined to small regions of typical size between 6 and 300 \AA , in excellent agreement with similar estimates obtained from magnetoresistance measurements, neutron-diffraction studies, and Mössbauer spectroscopy measurements. The macroscopic properties of these polycrystalline samples are discussed within the framework of a granular model.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.13 \leq x \leq 0.18$) were obtained from a sol-gel precursor. While details of the experimental procedure concerning the sol-gel route are amply described elsewhere,¹ it is important to mention that these samples were sintered at 1000°C , which is below the eutectic temperature of $\sim 1050^\circ\text{C}$, i.e., through the solid-state reaction method. Chemical reduction, which is necessary to obtain superconducting properties in these compounds, was carried out in flowing H_2 gas at 950°C for 20 h , followed by cooling either for 1 h (fast-cooled) or 2 h (slow-cooled). Phases were identified by means of powder x-ray diffractionometry using $\text{Cu K}\alpha$ radiation on a Rigaku "Rouffler" RU200B diffractometer. The lattice parameters were obtained from corrected peak positions, using MgO as an internal standard. All samples proved to have the T_c structure. Vestiges of an additional phase $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x \approx 1$) (Ref. 9) were detected in the $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ sample, which has Ce concentration slightly higher than the Ce solubility limit obtained in these series.¹

Four-wire electrical resistivity measurements were performed using a Linear Research Model LR-400 ac resistance bridge operating at a frequency of 16 Hz . Copper electrical leads were attached to Au film contact pads on $2 \times 2 \times 6 \text{ mm}^3$ parallelepiped-shaped samples using Ag epoxy. Current densities of 2.3 to 23 mA/cm^2 were employed in these experiments. The temperatures T_u and T_l have been defined as the onset temperatures where either the genuine superconducting phase or the Josephson coupling develops, respectively. Magnetic-susceptibility measurements were made with a Quantum Design commercial variable temperature superconducting quantum interference device susceptometer. Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) curves were obtained from 5 to 30 K in magnetic fields as high as 10 Oe . Meissner fractions were estimated from the theoretical density of the $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ unit cell with no demagnetizing corrections.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Previous electrical resistivity measurements on polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.13 \leq x \leq 0.20$), produced by mixing of simple oxides and liquid-phase sintering at 1100°C before the reduction process,¹ revealed four interesting features: (1) a double resistive superconducting transition for the entire series of samples studied; (2) a nearly constant drop in the electrical resistivity at T_u of order of 30% ; (3) a constant upper critical temperature $T_c \approx 20.5 \text{ K}$ for samples with $0.13 \leq x \leq 0.20$; and (4) a maximum in T_l at $x=0.15$. These results elicited several possible explanations, including phase separation,¹ which had been claimed to occur in the $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) series.¹⁰ It was argued that phase separation occurs because of a nonequilibrium process, which results in only one superconducting stoichiometry for $x \approx 0.165$. Our electrical resistivity results at low temperatures, made on polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.13 \leq x \leq 0.18$) prepared from a sol-gel, reveal additional aspects, calling for a more elaborate discussion. These results are shown in Fig. 1, where transport critical current densities of these samples were estimated by varying the excitation current used to measure the electrical resistivity.

The first point to be addressed in this discussion is the double resistive superconducting transition. This double resistive transition persists, even when polycrystalline samples of electron-doped superconductors are prepared from a sol-gel precursor and sintered below the eutectic temperature at 1000°C . From results shown in Fig. 1, evidently all of the resistive curves display such a feature. This seems to be a very important point, since it suggests that one can separate two distinct contributions in transport properties of polycrystalline samples, one arising from an intrinsic superconducting phase (the so-called intragranular component), and the other arising from the Josephson coupling (the so-called intergranular component). This separation has been shown to be very difficult experimentally in other high- T_c superconductors cuprate, as in polycrystalline samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

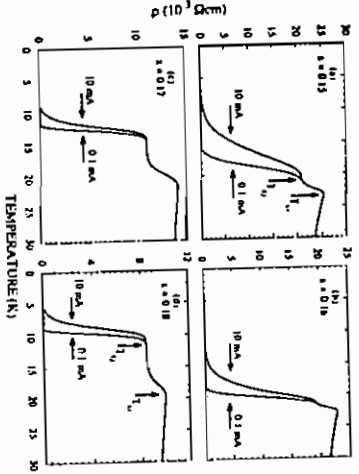


FIG. 1. Temperature dependence of the electrical resistivity in polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-y}$, $x=0.15$ (a), 0.16 (b), 0.17 (c), and 0.18 (d). All of the samples were obtained from a single precursor and cooled for 2 h after the reduction process. The superconducting transition temperature of the 10 mA, T_0 , and the weak-coupling temperature T_1 are marked in (a) and (d). Changes in the exhaustion current in all curves are also marked.

and bismuth cuprates.¹²⁻¹⁴ In fact, such a separation would permit a detailed study of both contributions in these electron-doped superconductors. It is clear from Fig. 1 that changing the excitation current does not modify the upper drop in $\rho(T)$ at T_0 , but dramatically alters the $\rho(T)$ behavior below T_0 . Increasing the excitation current broadens the lower superconducting transition, shifting either T_1 or the zero resistance state to lower temperatures. This effect is more pronounced in polycrystalline $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-y}$, as shown in Fig. 1(a). There, a change from 0.1 to 10 mA, corresponding to increasing the current density from $3.8 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ to $3.8 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, shifts the zero resistance temperature from ~ 15 to ~ 7 K. Similarly, T_0 is also shifted towards lower temperatures. Figure 1 reveals that these features occur in all samples studied. This strongly suggests that Josephson coupling depends on T_0 , because such coupling is known to be very sensitive to both changes in the excitation current and small applied magnetic fields.¹⁵⁻¹⁷ These results, as well as previous ones on electron-doped superconductors, show that there are not two superconducting phases in these samples.^{1-5,11}

The second point regarding Fig. 1 refers to the upper fractional drop in $\rho(T)$ at T_0 . From previous electrical resistivity measurements on polycrystalline samples, in the systems Sm-Ce-Cu-O_{11} and Nd-Ce-Cu-O_{11} , it seems that the upper fractional drop in the electrical resistivity is always close to 30% and nearly for concentrations of Ce in the range $0.13 \leq x \leq 0.20$. However, there is an anomaly in Fig. 1; the relative drop in $\rho(T)$ increases slightly with increasing concentration of Ce up to $x=0.17$, but then decreases significantly for the sample with $x=0.18$. This behavior is important for understanding the phase separation in $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-y}$ as has been discussed in Refs. 10 and 11, based on high-resolution neutron-diffraction studies on polycrystalline samples of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$). It was proposed that phase separation, associated with some non-equilibrium process, occurs in these materials. In such circumstances, the entire series should be comprised of two very similar crystallographic phases, one superconducting phase with $x \approx 0.165$ and a nonsuperconducting phase with a different Ce concentration. Our resistivity results seem to be in agreement with this proposition, i.e., that all of the samples are comprised of at least two different phases, one responsible for the superconducting properties, and the other nonsuperconducting. In order to put this point in perspective, it is necessary to assume that the first drop in $\rho(T)$ is due only to a genuine superconducting phase. In this picture, a given sample does not attain the zero resistance state just below T_0 , because the percolation threshold. However, the fractional drop in $\rho(T)$ at T_0 in a given sample would be strongly dependent on the superconducting volume fraction present in that sample. Additionally, according to the effective-medium approximation,¹⁸ the relative drop in $\rho(T)$ would increase linearly with increasing superconducting volume fraction up to the Ce composition of the probable superconducting phase of $x \approx 0.165$. For higher Ce concentrations, a linear decrease in $\rho(T)$ should be observed, since the nonsuperconducting phase volume would increase notably. From observations of Fig. 1, the fractional decreases in $\rho(T)$ at T_0 are about 17, 18, 23, and 15% for Ce concentrations of $x=0.15, 0.16, 0.17$, and 0.18, respectively. The fractional drop has a maximum for $x=0.17$, which is very close to the stoichiometric composition of $x=0.165$ proposed in Refs. 10 and 11. While our results for the relative drop at T_0 agree qualitatively with the above neutron-diffraction results for polycrystalline samples of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$),^{16,17} they would not be inconsistent with the existence of a true Ce solid solution observed in similar series, as proposed by Cave et al.¹⁹ Figure 2 displays $T_0(x)$ and $T_1(x)$ for polycrystalline $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.18$), subjected to two different post-reduction cooling rates. In both cases, T_0 decreases slightly with x , while T_1 has a maximum at $x=0.16$. By contrast, in polycrystalline $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-y}$, T_0 remains constant ~ 20.5 K for samples $0.13 \leq x \leq 0.20$. The negative dT_0/dx shown in

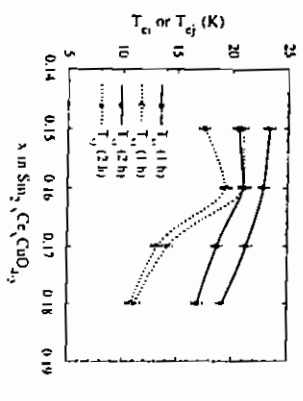


FIG. 2. Compositional dependence of T_0 and T_1 for a series of polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.18$). The data display results obtained in two series cooled for either 1 or 2 h after the reduction process. T_0 and T_1 are defined in Fig. 1.

Fig. 2 is seemingly incompatible with phase separation, as proposed in Refs. 10 and 11, which would seem to imply a constant T_0 , corresponding to a unique superconducting stoichiometry. However, a negative dT_0/dx could be consistent with a phase separation. To see this, first note that these two-phase polycrystalline samples are believed to have a superconducting volume fraction below the percolation threshold, i.e., probably below 30%.¹⁶ Presumably in the form of superconducting particles randomly distributed throughout with a wide volume distribution and randomly dispersed through the sample. If T_0 decreases with average particle size, and if that size decreases with increasing x , this would account for the negative dT_0/dx . In agreement with our results, this decrease would be more pronounced for $x > 0.16$ (the apparent Ce solubility limit).¹⁶ Similar results have been reported in the hole-doped superconductor heavily doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2-y}$ ($x \geq 0.20$), with a similar interpretation.²⁰

Why is this series effectively a two-phase system? The reduction process which induces superconductivity removes ~ 0.02 oxygen per formula unit,²⁰ suggesting that superconductivity may be confined mainly to sites near the removed oxygen. Now, increasing Ce content decreases the amount of removed oxygen,²¹ and hence may produce smaller phase-coherent superconducting regions. It may also create different phases with different types of oxygen ordering,²¹ only one of which may be superconducting. As evidence for the role of oxygen ordering, we find that the reducing process and hence superconductivity occurs only in samples rapidly cooled from temperatures as high as 950°C. There is considerable evidence in the literature for short-range composition or orthorhombic fluctuations in these cuprates. For example, in the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2-y}$ series,²² a crystallographic phase transition near $x=0.2$ is thought to produce fluctuations of this kind. Such short-range fluctuations, being difficult to detect by x-rays, are most easily observed in the macroscopic properties of the sample. In particular, one expects a systematic decrease in the diamagnetic signal, and a disappearance of the specific-heat jump at T_0 ,²³ because of the small size of the superconducting regions. Such behavior of both properties is observed in polycrystalline samples of both electron- and hole-doped superconductors.^{13,4,18} The existence of small superconducting regions, or more appropriately short-range compositional order, in a series of polycrystalline samples of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-y}$ ($x=0.165$ and $x=0.20$), has been also proposed by Billinge and Eganari.²² From analysis of the atomic pair-density function, obtained from neutron powder-diffraction data, these authors proposed that the CuO_2 planes are spatially inhomogeneous, generating two different domains or phases. Their estimate of the size of these domains, within which the crystallographic properties are believed to be coherent, was extremely small—about 6 Å. Their result also suggests that superconducting properties are confined to very small regions in these polycrystalline samples and that the superconducting phase coexists with one or more nonsuperconducting phases. From systematic Mossbauer effect spectroscopic studies on lightly Co-doped polycrystalline samples of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.18$), a coexistence of superconducting and nonsuperconducting regions was deduced.²⁴ It was estimated that nonsuperconducting regions are mainly confined within clusters of typical size ~ 25 – 250 Å, and that these regions coexist with superconducting ones. From these observations, one concludes that both superconducting and nonsuperconducting phases are confined to small regions. Considering all these features, one concludes that a higher Ce content in electron-doped superconductors, combined with the removal of oxygen, should result in smaller regions where the order parameter of the superconducting phase is coherent. In our view, these small regions, closely spaced, are interspersed with occasional large regions. Such a morphology accounts for the observed decrease of T_0 with increasing Ce concentration, and the observed absence of a peak in the specific heat at T_0 .

From the data shown in Figs. 1 and 2, it is evident that the oxygen removal has little effect on T_0 , i.e., the cooling temperature T_0 is mainly governed by the Ce doping, implying that one can experimentally control the Josephson coupling temperature just by the Ce doping. This means that the Josephson coupling temperature can be adjusted and the coupling can be studied separately from the genuine superconducting phase. Figure 2 also shows that the coupling temperature T_1 assumes a maximum value for a Ce concentration of $x=0.16$, i.e., 21 and 19.5 K in samples cooled for 2 and 1 h, respectively. Considering all of these results, we tentatively conclude that electron-doped superconductors are described by the physics of granular superconductors.²⁵ The experimental results and their possible explanation imply that these polycrystalline samples are comprised of small superconducting regions, closely spaced, and embedded in a nonsuperconducting host—a structure analogous to a composite. The structure is apparently granular, and superconductivity is destroyed by the depression of the long-range phase coherence across the sample.

of the physics of granular superconductors, yielding estimates for several parameters. Our picture of the superconducting transition is that it occurs in two well-defined stages. The upper superconducting transition, T_c , is the resistive transition of a genuine superconducting phase. At this temperature, there is a fairly sharp drop in the resistivity as a part, but not all, of the material in the composite becomes superconducting. Below this temperature, the material consists of a collection of superconducting grains in a nonsuperconducting host. At a low enough temperature, these grains begin to interact with one another via Josephson coupling, leading eventually to a superconducting transition at a lower temperature T_c' . The Josephson coupling temperature T_c' is the transition from phase incoherence, in which the phases of the superconducting order parameter on different grains are random, to phase coherence, in which there is long-range phase ordering. For simplicity, let us assume that the superconducting grains are all the same size, distributed on a diluted simple cubic network of lattice parameter a , such that a fraction p of the sites of the network are occupied by grains, which are Josephson coupled. With $p > p_c$, the percolation threshold, the Josephson junctions form an infinite connected cluster.

We now interpret our electrical resistivity measurements in terms of this picture. First of all, let us assume that the resistive drop just below T_c is of the order of 25%, as shown in Fig. 1. An effective-medium picture of the composite, which would suggest that about 20% of the composite by volume is comprised of superconducting grains. To estimate the Josephson-coupling transition temperature in zero magnetic field, we note that the Josephson coupling energy $J(T)$ of a superconductor is given by $J(T) = (23/12\pi)k_B T_c^2 (1 - T/T_c) (R_c/R)$, where R is the normal state resistance of the junction, or the interarray resistance, and $R_c = 4/e^2 = 114 \Omega$. In the diluted array picture, a relationship between T_c/T_c' and the normal resistance of the array at zero magnetic field is obtained by using a relationship given by Harris *et al.*:²¹

$$T_c/T_c' = 1/(1 + \alpha(R_c/R_c)) \quad (1)$$

where we estimate the dimensionless constant $\alpha = 0.12$. This result follows from the relationship $k_B T_c \approx 2.21(JT_c')$ for the transition temperature T_c of a three-dimensional xy model with coupling constant J to which our Josephson-junction model corresponds. From Fig. 1, one can see that T_c/T_c' is typically of order 0.7 at zero applied magnetic field, which gives $R_c \approx 15 \text{ k}\Omega$. Our next step is to connect R to the normal-state resistivity ρ , i.e., the plateau resistivity at zero magnetic field, in the temperature range between T_c and T_c' . From Fig. 1, one might estimate $\rho \approx 10 \text{ m}\Omega/\text{cm}$. For the percolating model just described, the desired relation is²²

$$\rho = \rho_0 [(p - p_c)/(1 - p_c)]^{-1} \quad (2)$$

where ρ_0 is the lattice constant of the diluted lattice of Josephson junctions, $p_c \approx 0.311$ is the percolation threshold,²³ and $f = 1.9$ is the three-dimensional conductivity

exponent describing the conductivity of a diluted lattice of resistors R . When we estimate ρ on the basis of this expression, assuming p in the vicinity of 0.5, we obtain the remarkable small value of $\approx 6 \text{ \AA}$. This suggests that the "grains" involved in the normal-to-superconducting transition are much smaller than the morphological grains of about 5 μm seen in photomicrographs of these materials.^{21,25} Therefore, such a result is in excellent agreement with those obtained by Billings and Egami,²² as discussed above.

An alternative procedure for estimating the size of the superconducting regions in this model relies on discussion of Eq. (1), which is a mean-field expression valid for BCS-like superconductors in the dirty limit. As first noted by Braslay, Mooji, and Orlando²⁴ for granular $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films, T_c is depressed as R approaches the critical value R_c . In such a picture it is reasonable to estimate the dimension of the superconducting regions directly from Eq. (1). This can be made by assuming that the intergrain resistance $R = \rho/a$, where a is the electrical resistivity of the plateau observed between T_c and T_c' . For the results shown in Fig. 1, $\rho \approx 10 \text{ m}\Omega/\text{cm}$, and if one crudely estimates $T_c/T_c' \approx 0.9$, one then obtains an estimate $a \approx 300 \text{ \AA}$. Again, the estimated size of the superconducting regions in these series is very small and quantitatively agrees with the ones obtained in Ref. 23. Similarly, small superconducting regions have been obtained from magnetoresistance measurements on the series $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{2-y}$ ($0.14 \leq x \leq 0.17$). In addition, from the difference between field-cooled and zero-field-cooled magnetoresistance curves, a superconducting glass state has been proposed. All these estimates are consistent with the presence of small superconducting regions in these materials.

The small sizes of the superconducting regions obtained from the above estimates would affect the magnetic properties of these samples. The temperature dependence of both the magnetic susceptibility and the electrical resistivity obtained in samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{2-y}$ with $x = 0.17$ and $x = 0.18$ are shown in Fig. 3. We have selected these two samples because the coupling temperatures T_c and T_c' are well separated from T_c —an important characteristic for the following discussion. The first important result shown in Fig. 3 is that appreciable diamagnetism is only observed below the coupling temperature T_c' . This feature, while present in the $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{2-y}$ sample, is more pronounced in the $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{2-y}$ sample, in which $T_c \approx 20 \text{ K}$ and $T_c' \approx 11 \text{ K}$. Furthermore, there is no evidence that either the absolute moment or the diamagnetism increases considerably with decreasing temperature between these two temperatures.

As discussed above, the transition at T_c' appears to be associated with a genuine superconducting phase and not, for example, a structural transition. One might also imagine that such a drop in $\rho(T)$ just below T_c could be due to an insulator-to-metal transition as observed, for example, in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{2+y}$ (Ref. 28) and PbWO_3 .²⁹ If this were the case, no significant diamagnetism would be observed between T_c' and T_c , which is consistent with

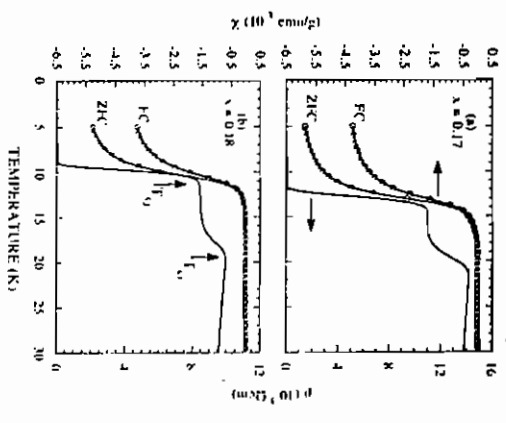


FIG. 3. Temperature dependence of magnetic susceptibility χ and electrical resistivity ρ in polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{2-y}$; $x = 0.17$ (a), and $x = 0.18$ (b). Magnetic susceptibility measurements were performed in an applied field of 1 Oe. The critical temperatures T_c and T_c' are marked in (b).

our magnetic data. However, if there were an I-M transition at T_c' , the electrical transport data would be expected to be hysteretic because of the first-order nature of the I-M transition. Such behavior has been not observed in our electrical resistivity measurements suggesting that the transition observed at T_c' is really associated with a genuine superconducting phase.

Since the transition at T_c' is associated with superconductivity, there are several possible explanations for the absence of significant diamagnetism between T_c and T_c' . First, there may be an insufficient total superconducting grain volume, which would drastically decrease the diamagnetic contribution. This assumption is also consistent with the very low superconducting fraction as estimated above from electrical resistivity data, and from magnetization measurements at temperatures as low as 5 K.¹⁵ However, even if the superconducting grain volume is small but there were superconducting regions as large as 5 μm , appreciable diamagnetism would be observed since the Meissner signal is robust. Hence, the small total superconducting grain volume by itself it is not a reasonable explanation for the absence of appreciable diamagnetism between T_c and T_c' . It is also possible that the grain size, or more appropriately, the region where the order parameter is not depressed, may be of order of the London penetration depth λ_L . Such an assumption would be consistent with no appreciable diamagnetism just below T_c' since λ_L diverges as the critical tempera-

ture T_c' . Another possibility is that the 5- μm physical grains have a shell-core morphology, in which the superconducting properties are confined to a thin shell which is evidently comparable to λ_L . This kind of morphology has been proposed for these polycrystalline samples of electron-doped superconductors together with a very broad distribution of either Josephson resistance and critical temperatures.¹⁵ The magnetic data shown in Fig. 3 seem to be inconsistent with such an assumption. Let us assume that 5-10 μm grains have a thin superconducting shell with size comparable to the London penetration depth λ_L . It is reasonable that the diamagnetic contribution would be very small during the field-cooled (FC) measurements since the field penetration would then be deeper. On the other hand, data taken during zero-field-cooled measurements (ZFC) would reveal completely different results, mostly in the temperature interval between T_c and T_c' . This is because the area enclosed by the supercurrents would be at least, as large as 5-10 μm and, hence, a robust diamagnetic contribution would be observed, even within the temperature interval between T_c and T_c' . This is not observed in our experimental results.

Alternating current magnetic-susceptibility (ac) χ_c measurements made in these series also confirms that superconducting properties are primarily confined to small regions.³¹ It was found that the resistive component χ_c'' shows only one peak and that this peak occurs only at T_c' . Such an experimental result corroborates the ones shown in Fig. 3 and strongly suggests the presence of small superconducting regions in these series. In any event, the absence of appreciable diamagnetism between T_c and T_c' can be fully understood if there is a combination of insufficient superconducting grain volume, i.e., a very low superconducting fraction, and that the superconducting properties are confined to small regions with size comparable to the London penetration depth λ_L .

Below T_c' , the long-range order is established and the absolute moment or diamagnetism increases considerably with decreasing temperature, as shown in Fig. 3. The results of Fig. 3 also call for a discussion regarding the nature of the transition at T_c' . Let us distinguish further between previous experimental results and those presented in Figs. 1 and 3. Previous measurements in these cuprates have mainly been carried out on what might be called true percolative systems.¹⁸ In such a true percolative system, one expects an extremely broad distribution of individual junction critical currents. When the temperature falls below T_c' , one might expect the simultaneous formation of both small and large connected networks of junctions, through which supercurrent can flow. The number and size of such pathways might be expected to increase as the temperature decreases below T_c' . One would also expect this increase to be mirrored in macroscopic measurements, such as electrical resistivity and magnetic susceptibility. Indeed, in such systems, it is observed that the electrical resistivity decreases with decreasing temperature just below T_c' , often followed by a long tail near the temperature where the system attains

zero resistivity. Magnetic-susceptibility measurements also reveal such behavior. Namely, the absolute moment of diamagnetism increases considerably with decreasing temperature and saturates for temperatures below that for which the system attains the zero resistance state. These features characterize a true percolative system and are extensively discussed in the literature. One example of this has been carefully discussed by Goldfarb, Lelental, and Thompson.²² Let us concentrate on Fig. 4 of this reference, which displays the ac magnetic susceptibility χ''_a and ac resistance data as a function of temperature for polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with a broad and weak intergranular coupling. Below $T_0 \approx 92.1$ K, a systematic decrease in the electrical resistance down to $T_0 \approx 13.9$ K is observed. This behavior has its counterpart in the ac magnetic-susceptibility (χ''_a) data. There is a fairly rapid drop at T_0 in the ac magnetic susceptibility χ''_a and the diamagnetic signal decreases with decreasing temperature down to T_0 . At the latter temperature, there is another fairly sharp drop in the χ''_a component which corresponds to the zero resistance state in R(T).

The data shown in Fig. 3 show completely different features. First, all of our samples show a striking double resistive superconducting transition, which is not observed in the percolative systems mentioned in the previous paragraph. Specifically, there is a $\sim 25\%$ drop in electrical resistivity at the upper temperature T_{01} followed by a well-defined plateau and no evidence of a zero resistance state down to a lower temperature T_{02} , where there is a very sharp drop of about 75% in $\rho(T)$ down to the zero resistance state. Thus, there is no evidence of decrease in the magnitude of the electrical resistivity between T_{01} and T_{02} . The remarkable plateau in $\rho(T)$ data suggests that there is no continuous increase in superconducting fraction with decreasing temperature, i.e., that percolation ideas, in the sense of the previous paragraph, are not applicable here. Similarly, our magnetization measurements show no evidence of systematic diamagnetism between T_{01} and T_{02} , or even a systematic increase in the magnitude of the moment in the same temperature interval. All of these macroscopic measurements point towards a nonpercolative phase transition at T_{01} , in contrast with previous measurements obtained on polycrystalline samples of high- T_c superconductors.²²

The evidence of small superconducting regions in these series has focused our attention on the possible importance of charging effects,^{23,24} for the phase-ordering transition in these polycrystalline samples.²⁵ Such Coulomb effects arise from Cooper-pair exchange between superconducting grains, which causes the deviation of a single metal grain from charge neutrality.^{23,24} The charging energy is defined as $E_c = e^2/2C$, where C is the grain capacitance. The possibility of resonance into the normal state below T_0 because of Coulomb-induced zero-point phase fluctuations has been raised within mean-field theory.²⁴ Such an effect, which is important when $E_c \geq E_J = 2d/t$, where E_J is the Josephson energy and t is the Josephson critical current, has been neglected by Gebert and co-workers²⁵ in their analysis. These authors have observed a quasireentrant behavior in magne-

toresistance measurements made in polycrystalline $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4-y}$, and attributed the observed increase in $\rho(T)$ between T_0 and T_{01} to thermally activated quasiparticle tunneling. Their analysis assumes that charging effects are weak because of the large physical grain size of the order of 10^7 Å. From the above discussion, however, the dimension of the physical grains of the order of μm in these polycrystalline samples is not an appropriate size to consider for the problem. Instead, it has been proposed here that physical grains of the order of 5–10 Å are comprised of small superconducting regions with dimension between 6 and 300 Å. In addition, recent transport measurements made on polycrystalline $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{CuO}_{7-y}$ samples²⁶ have demonstrated not only the relevance of charging effects in these electron-doped superconductors but also evidence for macroscopic quantum tunneling²⁷ at low temperatures.

While our results, and previous ones, suggest that Josephson coupling develop at T_{01} and that these polycrystalline samples of electron-doped superconductors can be understood within the framework of a superconducting granular scenario, there are few points which need to be clarified for a better understanding of these materials. For example, from Fig. 1, we see that while T_{01} occurs at lower temperatures for $x > 0.16$, there is a substantial decrease in the magnitude of the normal electrical resistivity in these samples. This seems to be in contradiction with the discussion made throughout the text. A "more metallic behavior" in the normal electrical resistivity would imply both a higher T_{01} and a better coupling at low temperatures, since resistance across the junctions would be smaller in magnitude. However, a more detailed discussion based on our experimental results is also complicated by the proximity effect. This effect will cause superconducting regions to grow a distance of order of ξ into the surrounding normal region, where ξ is the temperature-dependent normal-metal coherence length. On the other hand, as discussed above, we have found evidence for a decrease in the size of the superconducting regions with increasing C_c content. Thus, it seems that there is a competition between the size of the superconducting islands and the coherence length ξ which describes the penetration of superconductivity into the normal region.

To summarize, we have studied polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.18$) obtained from a sol-gel precursor and subjected to different cooling rates after the reduction process. From the electrical resistivity data, all the samples show a double resistive superconducting transitions, which seems to be an intrinsic property of these polycrystalline compounds. Magnetoresistivity data show that appreciable diamagnetism only occurs below the long-range order temperature T_{01} . From the discussion of these results within the framework of granular superconductivity, it was found that superconductivity exists in these polycrystalline samples in a volume fraction below the percolation threshold and is confined to small spatial regions. Such a result accounts for several macroscopic properties of these polycrystalline samples of electron-doped superconductors: (1) the

double resistive superconducting transition, (2) the absence of appreciable diamagnetism between the mean-field critical temperature and the Josephson coupling temperature; and, (3) the absence of a jump in the specific heat at the mean-field critical temperature T_{01} . Finally, we have argued that charging effects can be relevant in macroscopic properties of these materials.

ACKNOWLEDGMENTS

We have benefited from stimulating discussions with E. A. Early and R. C. Dynes. This work was supported in part by the United States Department of Energy under

Grant No. DE-FG03-86ER45230. Research at The Ohio State University was supported by the Midwest Superconductivity Consortium (MISCO) at Purdue University through the Department of Energy Grant No. DE-FG90-02-ER45427 and NSF Grant No. DMR90-20994. One of us (R.F.J.) acknowledges support from the Brazilian agency Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) under Grant Nos. PD-EX/191/2743-0 and 93/4504-4, and the Brazilian agency CNPq under Grant No. 304647/90-0. L.B.D. was supported by the Sabbatical Fund of the Hebrew University during her stay in San Diego where part of this work was done.

- 1E. A. Early, C. C. Atkinson, R. F. Jardim, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **47**, 433 (1993).
- 2R. F. Jardim, M. A. Early, and M. B. Maple, unpublished.
- 3R. F. Jardim, M. C. de Andrade, E. A. Early, M. B. Maple, and D. Stroud (unpublished).
- 4Y. B. Barbein, C. H. Weisphal, R. F. Jardim, M. B. Maple, and X. Obradors, *J. Appl. Phys.* **73**, 6639 (1993).
- 5R. F. Jardim, L. Ben-Dor, and M. P. Maple, *J. Alloys Comp.* **199**, 105 (1993).
- 6M. B. Maple, N. Y. Ayoub, T. Björnholm, E. A. Early, S. Ohnami, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neunert, and C. L. Searns, *Physica C* **162-164**, 296 (1989).
- 7C. Gebel, A. Virling, P. V. Allen, R. Eicher, A. Gavel, M. Rau, S. Horn, G. Weber, and F. Steglich, *Physica C* **188-189**, 591 (1991).
- 8K. Ota and H. Uchii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L937 (1989).
- 9R. F. Jardim and M. B. Maple, *Mater. Lett.* **18**, 5 (1993).
- 10P. Lightfoot, D. R. Richards, B. Dalozski, D. G. Hinks, S. Pei, D. T. Marx, A. W. Mitchell, Y. Zheng, and J. D. Jorgensen, *Physica C* **168**, (1990) 627.
- 11J. D. Jorgensen, P. Lightfoot, S. Pei, B. Dalozski, D. R. Richards, and D. G. Hinks, in *Advances in Superconductivity* (Springer-Verlag, Tokyo, 1991).
- 12P. F. Frenkel, C. C. Tsuei, and T. S. Fisher, *Phys. Rev. B* **36**, 833 (1987).
- 13M. Ausloos and Ch. Lauxen, *Phys. Rev. B* **37**, 611 (1988).
- 14P. Frenkel, J. Schaf, M. A. Gumbao, and J. V. Kuznetz, *Physica C* **176**, 357 (1991).
- 15A. Gebert, T. Grenet, M. Gyol, and J. Brillie, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3201 (1990); A. Gebert, T. Grenet, M. Gyol, and J. Brillie, *Phys. Rev. B* **43**, 12 935 (1991).
- 16a) See, for example, D. J. Bergman and D. Stroud, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, edited by Eber and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **25**, 5711 (1982).
- 17R. J. Cava, H. Takagi, R. M. Fleming, J. J. Krizevski, W. F. Peck, Jr., F. Bordei, M. Marotto, B. Batlogg, and L. W. Rupp, Jr., *Physica C* **109**, 65 (1992).
- 18For a review and series of experimental and theoretical studies, see articles in *Diamagnetism Superconductors-1979*, edited by T. L. Franosville, D. V. Gofert, J. R. Leibowitz, and S. Grant No. DE-FG03-86ER45230. Research at The Ohio State University was supported by the Midwest Superconductivity Consortium (MISCO) at Purdue University through the Department of Energy Grant No. DE-FG90-02-ER45427 and NSF Grant No. DMR90-20994. One of us (R.F.J.) acknowledges support from the Brazilian agency Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) under Grant Nos. PD-EX/191/2743-0 and 93/4504-4, and the Brazilian agency CNPq under Grant No. 304647/90-0. L.B.D. was supported by the Sabbatical Fund of the Hebrew University during her stay in San Diego where part of this work was done.
- 19H. Takagi, R. J. Cava, M. Marotto, B. Batlogg, J. J. Krizevski, W. F. Peck, Jr., F. Bordei, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3777 (1992).
- 20J. T. Markert, N. Y. Ayoub, T. Björnholm, E. A. Early, C. L. Searns, P. K. Iyai, and M. B. Maple, *Physica C* **162-164**, 937 (1989).
- 21E. Wang, J.-M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull, and W. R. McKinnon, *Phys. Rev. B* **41**, 6582 (1990).
- 22S. J. L. Billinge and T. Egami, *Phys. Rev. B* **47**, 1438 (1993).
- 23V. Chucherbak, N. S. Kopeln, Broomham O. M. I. Larkin, J. L. Peng, J. T. Markert, R. L. Greene, and A. Nain, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3355 (1993).
- 24E. Mooly, in *Percolation, Localization, and Superconductivity*, Vol. 13 of NATO Advanced Study Institute Series B: Physics, edited by A. M. Goldman and S. A. Wolf (Plenum, New York, 1983), p. 325.
- 25D. C. Harris, S. T. Herbert, D. Stroud, and J. C. Gerland, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3606 (1991).
- 26N. Ferrer, M. A. Moore, and M. Wornik, *Phys. Rev. B* **8**, 5205 (1973); A. Garg, R. Pandit, S. A. Solla, and C. Eber, *Phys. Rev. B* **30**, 106 (1984); Y. H. Li and S. Teitel, *Phys. Rev. B* **40**, 9122 (1991).
- 27C. Eber and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **28**, 5031 (1983).
- 28M. R. Beasley, J. E. Moozy, and T. P. Orlando, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1165 (1979).
- 29X. Granados, J. Fontcuberta, J. Alonso, M. Vallet, and J. M. González Calbet, *Physica C* **101**, 371 (1992).
- 30X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 15 683 (1992).
- 31R. F. Jardim, C. H. Weisphal, C. H. Cohenca, L. Ben-Dor, and M. B. Maple, *J. Appl. Phys.* **75**, 6720 (1994).
- 32B. Goldfarb, M. Lelental, and C. A. Thompson, in *Magnetite Superconductivity of Superconductors and Other Spin Systems*, edited by R. A. Hein, T. L. Franosville, and D. H. Lieberberg (Plenum, New York, 1992).
- 33B. Ables, *Phys. Rev. B* **15**, 2828 (1977).
- 34E. Simons, *Phys. Rev. B* **22**, 489 (1980).
- 35Z. Q. Wang and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **44**, 9643 (1991).
- 36E. Simons, *Phys. Rev. B* **23**, 5762 (1981).
- 37R. F. Jardim, C. H. Weisphal, C. C. Beetz, and A. Paduan-Filho (unpublished).
- 38M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 885 (1986).

Superconducting Glass Behavior and Frustration in Polycrystalline

$\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$

R. F. Jardim,^(a) M. C. de Andrade, E. A. Early,^(b) and M. B. Maple

Department of Physics and Institute for Pure and Applied Physical Sciences

University of California, San Diego, La Jolla 92093-0319

D. Stroud

Department of Physics, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210

(Received July 1994)

A magnetic field was used to separate contributions to superconductivity from islands and inter-island Josephson coupling in polycrystalline samples of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.14 \leq x \leq 0.17$). The electrical resistivity below the Josephson coupling temperature T_g is significantly larger in the zero-field-cooled state than in the field-cooled state up to 1 kOe, implying metastable configurations. As the field is increased, T_g decreases rapidly up to 1 kOe and saturates at higher fields. These observations indicate a glass state in a disordered Josephson array.

PACS numbers : 74.50.+k, 74.80.-g, 74.80.Bj, 74.80.Dm

Electrical resistivity measurements on composites consisting of small superconducting islands embedded in an insulating host (granular superconductors) reveal two superconducting transitions - one at a temperature T_{c1} , where the islands become superconducting, and another at a lower temperature T_g , where a significant volume of the composite, or array, becomes conducting through Josephson coupling.¹ Also, for superconducting fractions well below the percolation threshold, the lower transition is the true thermodynamic phase transition at which the system acquires long-range phase coherence.¹ Effects of disorder appear to be particularly important in these arrays,^{2,3} as discussed by Shih et al.² and by John and Lubensky.³ In the former study, the magnetoresistance of small coupled superconducting islands was considered. The islands, having dimensions comparable to the London penetration depth, are weakly coupled together via Josephson junctions, and are described by a pseudospin picture.⁴ For disordered arrays, a superconducting glass state, similar to a spin-glass state, was found when approximately one magnetic flux quantum penetrates a closed loop of Josephson junctions. A particularly interesting feature of this model is the existence of metastable configurations corresponding to the absence of true thermodynamic equilibrium below T_g , which allows one to distinguish between field-cooled and zero-field-cooled configurations.⁵

Recently, Gerber et al.,⁶ in a study of polycrystalline samples of electron-doped superconductors $L_{n1}xM_{n2}1-x\text{CuO}_{4-y}$ ($L_n = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}; M = \text{Ce}, \text{Th}$), succeeded in separating intergranular from intragranular properties by means of electrical resistivity measurements in applied magnetic fields. While neither glass behavior nor frustration was invoked in their analysis, they explained three macroscopic phenomena: 1) the broadening of the resistive superconducting transition at very low fields; 2) the enhancement of the apparent upper critical field $H_{c2}(T)$ below T_g ; and 3) a double-step variation in $J_c(H)$. However, other phenomena observed in these compounds, such as the

absence of a jump in the specific heat at T_{ci} or T_{cj} ,⁷ certain "anomalies" in the irreversibility line,⁸ and the negligible diamagnetic signal at T_{ci} ,⁹ were not explained.

In the present paper, we present a consistent explanation for all six of the above macroscopic phenomena based on electrical resistivity measurements on polycrystalline samples of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.14 \leq x \leq 0.17$) in applied magnetic fields as high as 60 kOe. Our results are consistent with a superconducting glass state^{2,3,5} in a disordered Josephson network. These results include the absence of true thermodynamic equilibrium below $T_{gj}(H)$ from comparisons between zero-field-cooled ZFC and field-cooled FC electrical resistivity measurements and a rapid decrease of $T_{gj}(H)$ in very low magnetic fields and its saturation at higher fields. In addition, an estimate of the average non-zero bond length scale of the problem reveals that superconducting properties are confined primarily to small islands inside the grains, consistent with the absence of a specific heat jump and an insignificant diamagnetic signal at T_{ci} .^{7,9} We find that the "anomalies" observed in the irreversibility line⁸ follow naturally from an interplay between Josephson coupling and superconducting island behaviors.

A series of polycrystalline samples of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.14 \leq x \leq 0.17$) was carefully prepared using a procedure described elsewhere.⁹ Electrical resistivity measurements with typical excitation currents of 0.1 mA were performed using a Linear Research LR-201 ac resistance bridge operating at a frequency of 35 Hz. For ZFC measurements, the samples were cooled down slowly to 0.9 K in zero applied field, after which the magnetic field was turned on and data were taken while warming up to 25 K. The FC data were taken while cooling all samples slowly from 25 K down to 0.9 K in the presence of a magnetic field.

Figure 1 displays data for electrical resistivity ρ vs temperature T in various magnetic fields H . A double resistive superconducting transition is present in zero applied field. While $T_{ci}(0) \approx 20.8$ K remains unchanged upon Ce-doping, the coupling temperature $T_{cj}(0)$ is very sensitive to the Ce concentration.⁹ In the extreme case, $\rho(T)$ of

the sample with $x = 0.17$ has a wide plateau between T_{ci} and T_{cj} , which is the classic behavior of a high resistance composite with a superconducting fraction well below the percolation threshold.¹ The transition at T_{ci} is that of single islands as part, but not all, of the material in the composite becomes superconducting. Below this temperature, the material consists of a collection of superconducting islands in a nonsuperconducting host. At sufficiently low temperatures, these islands couple via the Josephson effect, leading to a transition at a lower temperature T_{cj} . Differences between the behavior shown in Fig. 1 and that reported in the literature are discussed elsewhere.¹⁰

While T_{ci} is essentially unchanged by the application of small magnetic fields, the Josephson coupling is strongly modified. The difference between the ZFC and FC curves suggests the absence of true thermodynamic equilibrium below T_{cj} , analogous to the behavior below the de Almeida-Thouless line¹¹ separating equilibrium from metastable configurations in a classical spin-glass system. In the FC measurements, the composite is cooled from relatively high initial temperatures ($T > T_{cj}$) in a finite magnetic field. As the composite is slowly cooled, it should attain a phase configuration relatively close to equilibrium for that magnetic field and temperature, for which the measured resistivity should be close to its minimum value at that temperature and field. In this state, the phases of the superconducting order parameters achieve a configuration close to the frustrated ground state phase arrangement for that field. In such a configuration, we expect a smaller magnitude of electrical resistivity and an approach to a zero resistance state at higher temperatures.

In contrast, if the composite is ZFC, the phase configuration is initially that of the zero-field equilibrium state, i. e., all phases are parallel. When the field is applied at low temperatures, the composite is unable to access low-lying energy states and settles into a manifold of higher-energy states. Presumably, these higher-energy states correspond to a higher resistivity than those states attained on field-cooling, as well as to a lower temperature for the zero resistance state.¹² Differences in electrical resistivity with

cooling history were observed for applied magnetic fields up to 1 kOe, while for higher fields no noticeable differences were found. The results of Fig. 1 definitively reveal the presence of metastable configurations below $T_g(H)$ in these polycrystalline samples, suggesting a glass behavior in a three dimensional disordered Josephson network.

The electrical resistivity in applied fields as high as 18 kOe provides additional evidence for superconducting glass behavior in these electron-doped superconductors. Typical curves are shown in Fig. 2 for samples with $x = 0.14$ and 0.17. For applied fields up to 1 kOe, T_{ci} is nearly constant, while T_{cj} decreases rapidly with increasing field. Since both ZFC and FC curves are coincident above 1 kOe, we define T_{gj} at higher fields as the onset of the lower temperature transition. For magnetic fields up to 1 kOe, the properties of these systems are controlled primarily by Josephson coupling, since T_{ci} is essentially constant, while T_{cj} decreases substantially, with increasing field. Above 1 kOe, effects from the superconducting islands are evident, as the higher temperature transition broadens and decreases in temperature with increasing field. At very high fields, the resistive transition sharpens substantially. This behavior implies that the apparent upper critical field H_{c2} curve derived from the 50% decrease in the resistivity should exhibit two different regimes. At low magnetic fields, H_{c2} increases slowly with decreasing temperature, while at higher magnetic fields, H_{c2} increases rapidly.

Next, we interpret the temperature dependence of p in terms of the two transitions mentioned above, considering initially the case $H = 0$. In our interpretation, $T_g(0)$ is the resistive transition of a single island, at which there is a fairly sharp drop in $p(T)$ as part, but not all, of the material in the composite becomes superconducting. The data of Figs. 1 and 2 reveal that the resistive drop is of the order of 30 % in most samples. In an effective-medium picture of the composite,¹³ such a drop would be produced if about 20 % of the composite, by volume, were comprised of superconducting material.

We define $T_g(H)$ as the temperature where $p(T)$ goes to zero. In our picture, this transition is produced by Josephson coupling between islands. To estimate $T_g(0)$, we

note that the Josephson coupling energy in an SIS junction at temperature T is given by¹⁴ $J(T) = (23.1/2\pi)k_B T_{ci}(1-T/T_{ci})(R_c/R)$, where R is the normal state resistance of the junction and $R_c = h/c^2 = 4114 \Omega$. Initially, we assume that the islands are all identical and fill the sites of a simple cubic lattice of lattice constant a . $T_g(0)$ is then the transition temperature of a three-dimensional $x-y$ model on a simple cubic lattice and is given by the implicit equation $k_B T_g(0) = 2.21 J(T_g(0))$. The solution of this equation yields $T_g(0)/T_{ci} = 1/(1+\alpha R_c/R_c)$, where $\alpha = 0.12$. To introduce disorder into this model, we can visualize identical islands distributed on the sites of a *diluted* simple cubic lattice with occupation number $p > p_c$, where p_c is the percolation threshold for the lattice, such that the Josephson junctions form an infinite connected cluster. Then, an extension of the argument of Harris *et al.*¹⁵ suggests that $T_g(0)/T_{ci} = 1/(1+\alpha p_N(\alpha R_c))$, where p_N is the value of the composite resistivity on the *plateau* between T_{ci} and T_{cj} . If we crudely estimate $T_g(0)/T_{ci} = 0.9$ and $p_N = 10$ m Ω cm, we then obtain an estimate $a \approx 300 \text{ \AA}$. This suggests that the islands involved in the coupling transition are much smaller than the 5 μ m grain size seen in photomicrographs.^{16,17}

The values of $T_g(H)$ for fields up to 20 kOe can be extracted from curves such as those shown in Fig. 2, and are plotted in Fig. 3. $T_g(H)$ decreases rapidly with field up to $H \approx 1$ kOe, falls off more slowly at higher fields, and then saturates above ≈ 20 kOe. According to the interpretation in Ref. 2, the transition temperature is reduced because the various superconducting loops are frustrated by the local magnetic field. Since $T_g(H)$ is significantly reduced even for H as small as 1-5 Oe, we conclude that this field is already comparable to one flux quantum passing through the largest loops in the composite. The corresponding diameter of such a loop is $d \approx (\Phi_0/H)^{1/2} \approx 2 \mu$ m. This value is comparable to the grain size^{16,17} and therefore seems reasonable. Similarly, when the field is sufficiently large, the distribution of frustration should saturate, so that $T_g(H)$ should approach a constant value. This appears to occur near $H \approx 20$ kOe, corresponding to a loop diameter of about 300 \AA . It is encouraging that both estimates of

the size of these islands are the same. We conclude from these arguments that there is a *wide distribution of loop areas* in the composite. This is reasonable within the percolation model if the composite is sufficiently disordered and not too far from the percolation threshold. The model also suggests that the superconducting islands are *within* the physical grains.¹⁶ This conclusion is in agreement with recent studies in the systems $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.30$)¹⁸ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$.¹⁶ For the former system, it was suggested that superconducting "patches" are present in the samples as a result of either short-range compositional variations or short-range orthorhombic fluctuations. For the latter system, it was proposed that there is an inhomogeneous distribution of cations and anions within the grains due to very slow diffusion of Cu during grain growth and inhomogeneous oxygen removal during reduction.

The present model can also explain both the absence of a jump in the specific heat⁷ and the negligible diamagnetic signal near T_{ci} .⁹ A specific heat jump at T_{ci} is absent for sufficiently small superconducting islands embedded in a nonsuperconducting host below the percolation threshold, provided that the inverse size parameter δ is sufficiently large.¹ Similarly, because the size of the islands is smaller than the penetration depth, the diamagnetic signal at T_{ci} should be negligible, as observed experimentally.⁹ Indeed, since there is no appreciable diamagnetic signal from the islands, the measured diamagnetic susceptibility is that of the coupled array. Therefore, the diamagnetic response of the disordered array should predominate at fields up to about 1 kOe, becoming large only near the quasi dc Almeida-Thouless line. Above this field, the individual superconducting islands are expected to dominate the diamagnetic signal. This should induce an "anomalous kink" in the irreversibility line, such as has been observed recently in grain-aligned samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ at 1 kOe.⁸

We comment on the expected behavior of the critical current $J_c(H)$ within the context of the present picture. At low fields, the behavior of $J_c(H)$ is dominated by the Josephson coupling between islands. This produces a rapid drop in $J_c(H)$, followed by a

saturation at higher fields, analogous to the behavior of $T_{c2}(H)$. For the same reason, as the field is increased, the critical current is reduced by an increase in frustration, but the distribution of frustration within the various closed loops of Josephson couplings saturates at higher fields. At fields above several kOe, the critical current of the individual islands becomes field dependent; i. e., begins to decrease. This leads to a further decrease in $J_c(H)$ below the plateau produced by the random Josephson network.

In summary, a magnetic field was used to separate contributions to the electrical resistivity from small superconducting islands and from Josephson coupling between these islands in polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.14 \leq x \leq 0.17$). The results suggest a superconducting glass state and provide evidence for frustration. The picture is sufficient to give a qualitative explanation for several physical properties of these materials: 1) a broadening of the resistive transition in small applied fields; 2) a strong enhancement of the resistively determined apparent $H_{c2}(T)$ curve below T_{ci} ; 3) a plateau in $J_c(H)$ curves; 4) the absence of a specific heat jump at T_{ci} ; 5) an insignificant diamagnetic signal at T_{ci} ; and 6) the observed "anomalies" in the irreversibility line.

The authors thank Y. Dalichaouch for helpful discussions. Research at UCSD was supported by the United States Department of Energy under Grant Number DE-FG03-86ER45230 and at Ohio State University was supported by the Midwest Superconductivity Consortium (MISCON) through the Department of Energy Grant DE-FG02-90ER45427 and NSF Grant DMR90-20994. One of us (R. F. J.) acknowledges support from Banco Interamericano de Desenvolvimento and the Brazilian agency FAPESP under Grant Number PD-EXT 91/2743-0.

- (a) Permanent address : Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 20516, 01452-970, São Paulo, Brazil
- (b) Present address : National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899
1. See various articles in *Inhomogeneous Superconductors* - 1979, T. L. Francavilla, D. U. Gubser, J. R. Leibowitz, and S. A. Wolf, eds., AIP Conf. Proc. No. 58 (AIP, New York, 1980).
 2. W. Y. Shih, C. Ebner, and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **30**, 134 (1984).
 3. S. John and T. Lubensky, *Phys. Rev. B* **34**, 4815 (1986).
 4. S. Teitel and C. Jayapakash, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1999 (1983).
 5. C. Ebner and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **31**, 165 (1985).
 6. A. Gerber, Th. Grenet, M. Cyrot, and J. Beille, *Phys. Rev. B* **45**, 5099 (1992).
 7. M. B. Maple, N. Y. Ayoub, T. Björnholm, E. A. Early, S. Channay, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, and C. L. Seaman, *Physica C* **162-164**, 296 (1989); C. Geibel, A. Vierting, P. V. Aken, R. Eichert, A. Gravel, M. Rau, S. Horn, G. Weber, and F. Steglich, *Physica C* **185-189**, 591 (1991).
 8. M. C. de Andrade, C. C. Almasan, Y. Dalichaouch, and M. B. Maple, *Physica C* **184**, 378 (1991).
 9. E. A. Early, C. C. Almasan, R. F. Jardim, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **47**, 433 (1993).
 10. R. F. Jardim, L. Ben-Dor, D. Stroud, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B*, in press.
 11. J. R. L. de Almeida and D. J. Thouless, *J. Phys. A* **11**, 983 (1978).
 12. Z. Q. Wang and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **44**, 9643 (1991).
 13. See, for example, D. J. Bergman and D. Stroud, *Solid State Physics* **46**, pp. 148-270 (1992).
 14. J. E. Mooij, in *Percolation, Localization, and Superconductivity*, A. M. Goldman and S. A. Wolf, eds., pp. 325-370, NATO Series (Plenum Press, 1983).
 15. D. C. Harris, S. T. Herbert, D. Stroud, and J. C. Garland, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3606 (1991).
 16. R. F. Jardim, L. Ben-Dor, and M. B. Maple, *J. Alloys Compounds* **199**, 105 (1993).
 17. A. Gerber, T. Grenet, M. Cyrot, and J. Beille, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3201 (1990).
 18. H. Takagi, R. J. Cava, M. Marezio, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., P. Bordet, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3777 (1992).

Figure Captions

FIG. 1.

Electrical resistivity ρ vs temperature of polycrystalline $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.14 \leq x \leq 0.17$) in magnetic fields H under zero-field-cooled ZFC (increasing temperature) and field-cooled FC (decreasing temperature) conditions. Arrows indicate the direction of the temperature. T_d is the temperature at which ρ is a maximum, and T_{cj} is the temperature where the FC and ZFC data first coincide.

FIG. 2.

Electrical resistivity ρ vs temperature of polycrystalline samples of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ for (a) $x = 0.14$ and (b) $x = 0.17$ in magnetic fields H as high as 18 kOe under field-cooled FC conditions. For $H > 1$ kOe, the FC and zero-field-cooled ZFC curves are coincident, and T_{cj} is identified with the temperature of the onset of the lower temperature transition.

FIG. 3.

Josephson coupling temperature T_{cj} vs applied magnetic field H for polycrystalline samples of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.14 \leq x \leq 0.17$). The T_{cj} values were extracted from curves similar to those shown in Figs. 1 and 2.

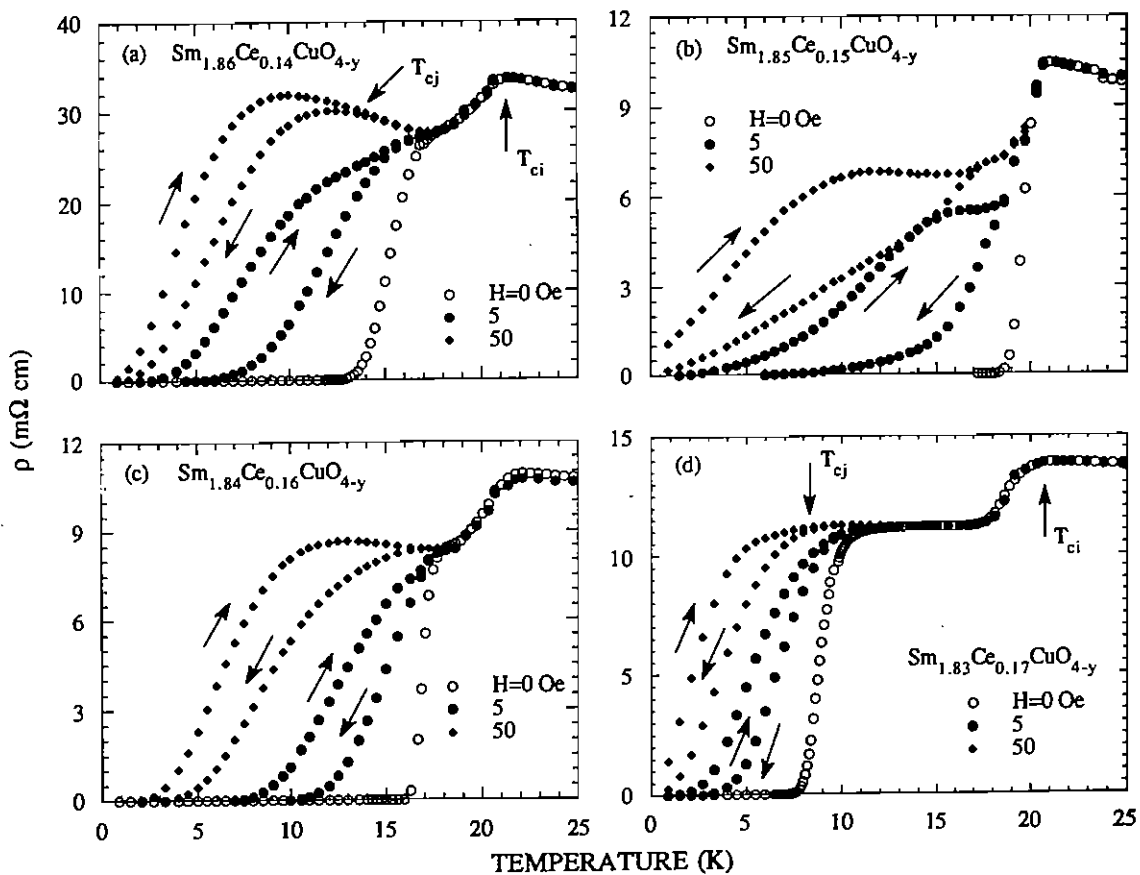


Fig. 1

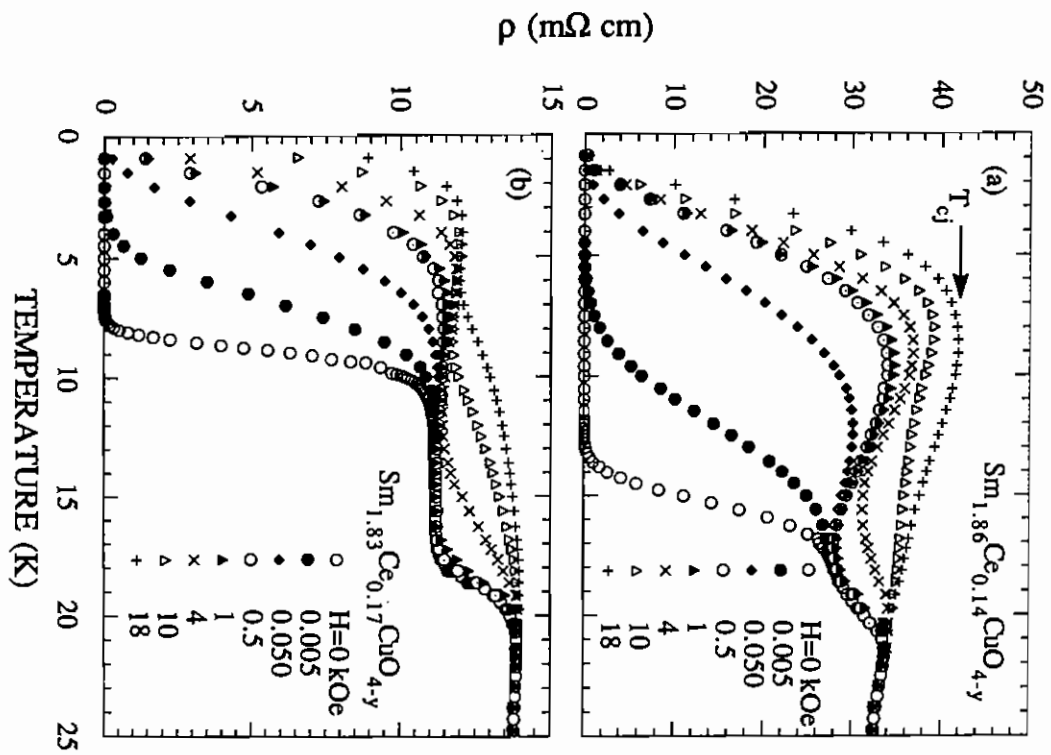


Fig. 2

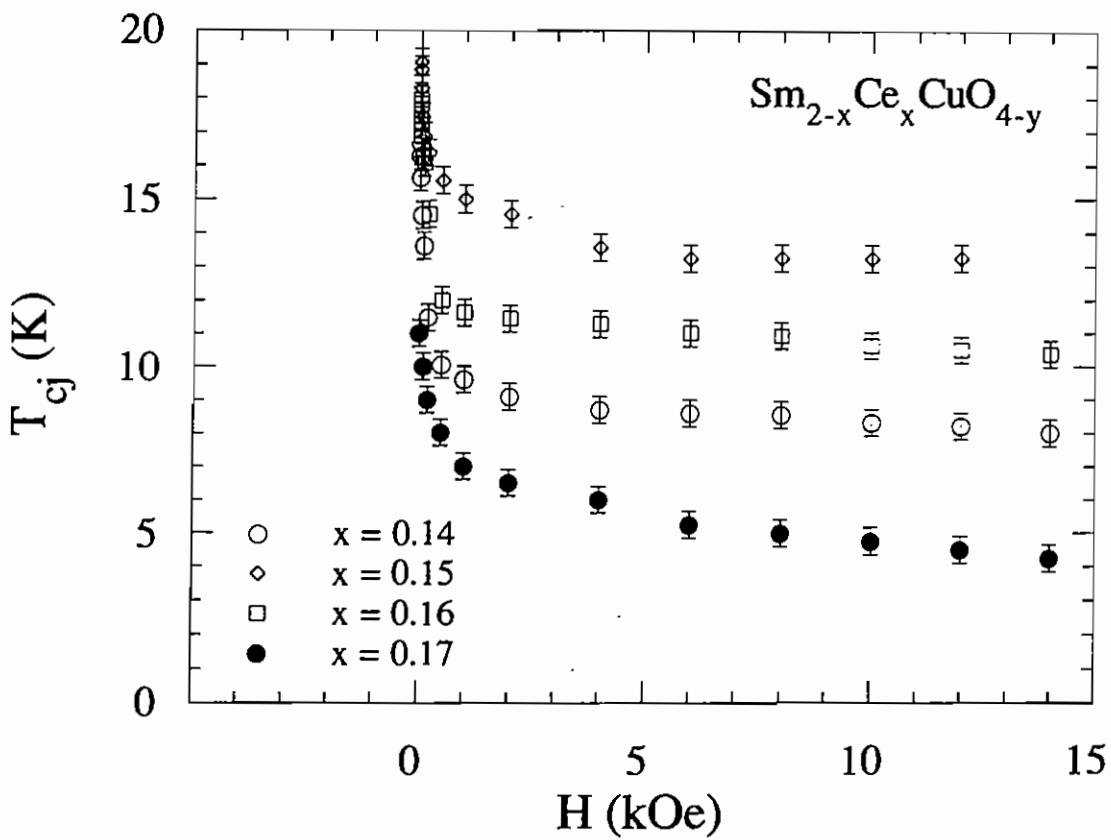


Fig. 3

Transport and magnetic properties of polycrystalline $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$

R. F. Jardim, C. H. Wesphoff, and C. H. Cohenca

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 20516, 01498-970, São Paulo, SP, Brazil

L. Ben-Dor

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel

M. B. Maple

Department of Physics and Institute for Pure and Applied Physical Sciences, University of California at San Diego, La Jolla, California 92093-0019

A systematic study of transport and magnetic properties of polycrystalline $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.18$) specimens obtained from a sol-gel precursor reveals a striking double resistive superconducting transition. One of the resistive transitions takes place at a temperature T_{c1} and is almost insensitive to Ce concentration, applied magnetic field, and current density, while the other transition occurs at a lower temperature T_{c2} and is very sensitive to Ce content, applied magnetic field, and current density. Alternating-current magnetic susceptibility χ_c measurements reveal two interesting features. There is only one contribution to the diamagnetic signal below ~ 20 K, which is particularly evident in the resistive component χ' of χ_c where a peak at T_{c2} can be identified. The application of an applied magnetic field shifts the χ' peak to lower temperatures and reveals a spin-glass-like behavior. All the results can be satisfactorily explained in terms of weakly linked Josephson junctions between small superconducting islands. The small islands have a superconducting transition at a higher temperature T_{c1} and the long-range phase coherence is achieved through Josephson coupling at lower temperatures T_{c2} . All the results suggest a superconducting glass state in a disordered Josephson network.

superconducting phase and the disordered Josephson-coupled network.

In this work, we will focus on additional properties of the disordered Josephson-coupled network shown in polycrystalline samples of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.18$) obtained from a sol-gel precursor. We found that all the samples exhibit a double resistive superconducting transition, suggesting an intrinsic property of these polycrystalline samples. From results of ac magnetic susceptibility measurements, the resistive χ' component peaks only at the Josephson-coupling temperature T_{c2} , demonstrating that the superconductivity is confined to small islands within grains. In addition, a field dependence of the χ' peak provides clear evidence that all these samples can be understood within a superconducting glass scenario.

Polycrystalline samples of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.18$) were prepared using the sol-gel route. Stoichiometric amounts of the nitrates $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in ~ 200 ml of water. A 50 mol % excess of citric acid was added to the solution until it was completely dissolved under stirring and low heating. Afterwards, excess ethylene glycol was added to the solution. Decomposition of nitrates and evolution of NO_2 occurred when the solution was placed on a hot plate and stirred magnetically, until the solution became colloidal. Thereafter, this solution was transferred to an alumina crucible and placed in a box furnace and the temper-

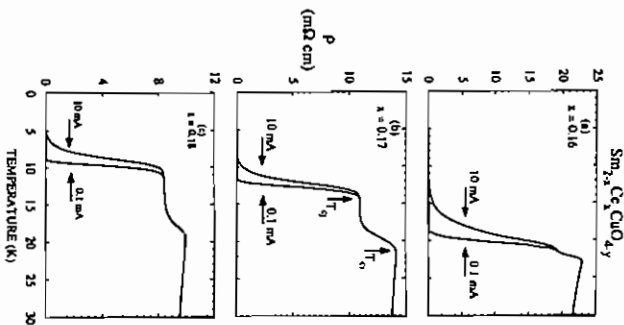


FIG. 1. Temperature dependence of electrical resistivity $\rho(T)$ for polycrystalline samples of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. (a) $x=0.16$, (b) $x=0.17$, and (c) $x=0.18$. The two transition temperatures T_{c1} and T_{c2} are indicated. Excitation currents of 0.1 and 10 mA are also indicated in the figure.

ture raised to $\sim 500^\circ\text{C}$. At this temperature, the organic precursor partially decomposed into the simple oxides with consequent formation of a dark powder. The powder was sintered at 1000°C for four days with intermediate grinding. A slight reduction of the oxygen is necessary to induce superconductivity in these compounds. Sample disks were placed in a ceramic boat in a tube furnace with flowing helium gas, and heated at a constant temperature of 950°C for 20 h. The disks were split in two and then cooled to room temperature for either 1 or 2 h. Further details of this chemical route and the reduction processes employed for these samples are given elsewhere.¹ All samples were characterized by x-ray diffraction using $\text{Cu K}\alpha$ radiation on a Rigaku RU-200B diffractometer and had no additional phases except for the $x=0.18$ sample, which had small amounts of a $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_y$ spurious phase.²

Electrical resistivity as a function of temperature, $\rho(T)$, was measured with a Linear Research LR-400 ac bridge operating at a frequency of 16 Hz. The excitation current could be adjusted over several orders of magnitude. Alternating current magnetic susceptibility χ_c measurements, made on bar-shaped samples, were performed with a mutual-

inductance bridge operating at frequencies f in the range $17 \text{ Hz} \leq f \leq 5555 \text{ Hz}$ and modulation fields H_m in the range $0.01 \text{ Oe} \leq H_m \leq 17 \text{ Oe}$. External dc magnetic fields were produced with a NbTi superconducting coil up to 35 kOe.

It is useful to begin this discussion with Fig. 1 which shows the temperature dependence of the electrical resistivity $\rho(T)$ of polycrystalline samples of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.16 \leq x \leq 0.18$) with excitation currents of 0.1 and 10 mA. The first interesting feature of these curves is associated with the double resistive superconducting transitions where the electrical resistivity attains the zero-resistance state after two well-defined drops in $\rho(T)$. The double resistive superconducting transition persists even when samples are prepared through the sol-gel route, suggesting that it is an intrinsic property of these polycrystalline samples.²⁴

Another point to be stressed here concerns the first drop in $\rho(T)$ at T_{c1} . As discussed elsewhere,¹ the transition at T_{c1} appears to be associated with a genuine superconducting phase and not, for example, a structural transition. One might also imagine that such a drop in $\rho(T)$ at T_{c1} could be due to an insulator-metal ($I-M$) transition as observed, for example, in $\text{Nd}_2\text{Sr}_2\text{NiO}_{7+y}$ (Ref. 8) and PbTiO_3 (Ref. 9). However, if there was an $I-M$ transition at T_{c1} , the electrical transport data would be hysteretic due to the first-order signature of the $I-M$ transition. This is not observed in our electrical resistivity measurements, suggesting that the transition observed at T_{c1} is really associated with a genuine superconducting phase. Figure 1 also provides information regarding the transition at T_{c2} . From excitation current dependences of resistive data a broadening and shift of T_{c2} with increasing excitation current are always observed. Such behavior strongly suggests that Josephson weak coupling develops at T_{c2} , as already proposed elsewhere.^{1,2,5}

Additional understanding of these polycrystalline samples can be obtained from $\chi_c(T)$ data shown in Fig. 2. Here, both components of χ_c for $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ are plotted as a function of temperature for several applied magnetic fields. The first important feature revealed by these data is the total absence of a peak in the χ' component at T_{c1} . There are several possible explanations for this. First, there may be an insufficient total grain volume which is consistent with a very low superconducting volume fraction. It is also possible that the grain size, or more appropriately, the region where the order parameter is not depressed, may be of the order of the London penetration depth λ . On the other hand, it is also possible that all the grains have a shell-core morphology in which the superconducting properties are confined to a thin shell that is evidently comparable to λ , as proposed elsewhere.¹³ Two other candidates for explaining the absence of a peak in χ' at T_{c1} are inconsistent with previous results in these samples: (1) that in very-high-quality grains H_{c1} may be very high just below T_{c1} ; and (2) that in well-coupled systems, a small measuring field will cause the coupling peak to obscure the so-called intrinsic peak. In any event, the absence of the peak in χ' at T_{c1} can be understood if there is a combination of insufficient total grain volume, i.e., a very low superconducting volume fraction,¹³ and that superconducting properties are confined to small islands with size comparable to λ .²⁴ Thus, it is reasonable to assume that

*On sabbatical leave from the University of Toronto.

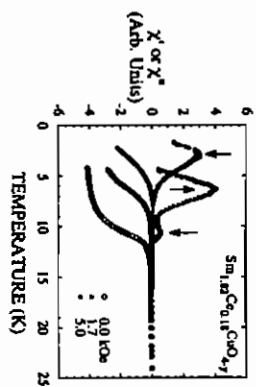


FIG. 2. Temperature dependence of the inductive and relative components, χ' and χ'' , of the ac magnetic susceptibility χ_{ac} for different applied magnetic fields in $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. The modulation field was $H_0 = 0, 1.7$ or 3.0 T and the frequency was $\nu = 13$ Hz. Arrows denote the temperatures of the peaks in χ' .

these polycrystalline samples are comprised of small superconducting islands, which are not necessarily the physical grains, linked by Josephson coupling.

Figure 2 also shows that the application of a magnetic field shifts the peak in χ' at T_c towards lower temperatures. Such a peak has been widely attributed to the so-called irreversibility line in these cuprates and often used for constructing magnetic-field temperature phase diagrams. However, for the samples studied here, the peak in χ' occurs at the Josephson coupling temperature T_{cJ} , which is well below the intrinsic critical temperature T_c^i . In such a scenario, it seems to be reasonable to associate the peak in χ' with a transition in the Josephson coupling and its dependence on applied

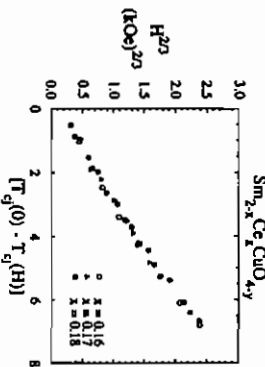


FIG. 3. Magnetic field H_0 against the reduced Josephson-coupling temperature $T_J(0) - T_J(H)$. $T_J(0)$ is defined as the temperature at which χ' peaks in zero applied magnetic field. A linear behavior suggests a quasi-de Almeida-Thouless line, characteristic of a superconducting glass state in a disordered Josephson array.

magnetic field to a phase diagram of a disordered Josephson array.²⁵

Values of $T_{cJ}(H)$ were extracted from curves similar to those shown in Fig. 2 and used to construct the $H_{2D} - vs - [T_{cJ}(0) - T_{cJ}(H)]$ plots shown in Fig. 3. It can be seen that, in the low-field regime, the Josephson-coupling temperature displays the expected behavior of a disordered Josephson array, i.e., a quasi-de Almeida-Thouless behavior. This was proposed by Ebnor and Stroud²⁶ in their pioneering studies in granular superconductors and recently discussed in Ref. 11. Such an experimental result obtained in polycrystalline samples, where T_{cJ} is well separated from T_c^i , strongly suggests that contributions from the disordered array are predominant in the low-field regime, revealing the so-called superconducting glass state in a disordered Josephson array.²⁷ In this scenario, one would also expect that contributions arising from the genuine superconducting phase would dominate at higher fields. This is because with increasing field all the superconducting properties of the genuine phase are expected to be strongly field dependent, inducing a crossover in the H -vs- T phase diagram. This point is now being explored.

In summary, from the temperature dependence of the χ' peak in polycrystalline samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0.16 < x < 0.18$), we found evidence that these systems are comprised of small superconducting islands surrounded by Josephson junctions. The application of an applied magnetic field shifts the peak towards lower temperatures and an appropriate H -vs- T phase diagram reveals that these samples can be understood in analogy with granular superconductors. Arguments for a superconducting glass state in a disordered Josephson junction array have also been proposed.

The research of São Paulo was supported by FAPESP under Grant No. PD-EXT 91/2743-0 and at UCSB by the United States Department of Energy under Grant No. DE-FG03-86ER45230. Two of us (R.F.J. and C.H.C.) acknowledge support from the Brazilian Agency CNPq.

1. E. A. Early, C. C. Almazan, R. F. Jardim, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **47**, 433 (1993).
 2. R. F. Jardim, M. C. de Andrade, E. A. Early, M. B. Maple, and D. Stroud (unpublished).
 3. R. F. Jardim, E. A. Early, and M. B. Maple (unpublished).
 4. R. F. Jardim, L. Ben-Doe, and M. B. Maple, *J. Alloys Compounds* **199**, 105 (1993).
 5. A. Gerber, Th. Grenel, M. Cyrot, and J. Bellie, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3201 (1990); A. Gerber, Th. Grenel, M. Cyrot, and J. Bellie, *Phys. Rev. B* **45**, 3099 (1992).
 6. C. Gebel, A. Verling, F. V. Agra, R. Eberhart, A. Gerber, M. Rau, S. Horn, G. Weber, and F. Seelig, *Physica C* **185-189**, 591 (1991).
 7. R. F. Jardim and M. B. Maple, *Mater. Lett.* **18**, 5 (1993).
 8. X. Gerasdorf, J. Fomicheva, J. Alonso, M. Villar, and J. M. Gonzalez Calbet, *Physica C* **191**, 371 (1992).
 9. X. Gerasdorf, J. Fomicheva, X. Obradors, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **44**, 15 683 (1992).
 10. C. Ebnor and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **31**, 163 (1985).
 11. K. A. Müller, M. Takashige, and J. G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1143 (1987); I. Moriyama, K. A. Müller, and J. G. Bednorz, *Z. Phys.* **B **69**, 33 (1987).**