

TESE DE MESTRADO



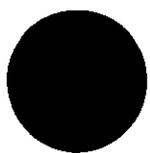
SIMETRIA LOCAL DO ^{57}Fe NO SISTEMA (La,Gd)-Sr-Cu-O

Mateo Augusto Márquez Jácome

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, 1993

637.225
14.814



A mi querida familia:

*Maritza, Patricia y María del
Pilar;*

*por su infinita comprensión y
apoyo.*

AGRADECIMENTOS

- À Elisa B. Saitovitch, por seu total apoio, compreensão e dedicação na orientação e revisão deste trabalho.
 - A Sergio García pelos primeiros ensinamentos sobre a técnica de preparação das amostras supercondutoras e a revisão desta tese.
 - Ao Romeu A. Pereira e Carlos André Perez, pelos espectros de raios X das amostras.
 - À Izabel de Souza Azevedo e Rosa Bernstein Scorzelli, por seu apoio.
- Agradeço ainda a:
- Ao José A. Redinz por seu apoio e ajuda em momentos difíceis na minha estadia no Brasil. Também pela colaboração na revisão da tese.
 - Ao Marco A. do Rosário pela colaboração na revisão da tese.
 - Ao Xia Sike pelas discussões e sugestões sobre os tópicos desta tese.
 - Ao Dalber Sánchez C. pela colaboração na elaboração das figuras e pelo seu apoio.
 - Ao Víctor Peña R. pela ajuda na minha vinda ao Brasil

e pela colaboração prestada no início dos meus estudos.

- Ao Edson C. Passamani pela colaboração prestada.
- Ao Carlos Diaz-Aguila pelas referências e discussões.
- A Fernando Vieira, Andre Mauricio, Andre Sznajder, Celina Costa, Ladario da Silva pela amizade e apoio.
- Aos funcionários de CBPF. Em especial à Myriam e aos funcionários do DME: Henriette Krutman, Maria Betania Santos, Jacira Ramos, Geilson Pádua, Marcelo Magalhaes. À Elena Mavropoulds e Andrea Aloise (Laboratorio de Química).
- À todos aqueles que estiveram envolvidos diretamente ou indiretamente na elaboração desta tese.

Particularmente gostaria de agradecer ao governo do Brasil, em especial ao CNPq, pela oportunidade e apoio financeiro concedidos para o desempenho de meus estudos de pós-graduação.

À Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú, pela licença concedida.

RESUMO

Neste trabalho nós preparamos duas séries de amostras do sistema $(La_{1-x}, Gd_x)_{1.85} Sr_{0.15} CuO_4$ pelo método de reação de estado sólido com a substituição de 1 % de átomos de ^{57}Fe por Cu. As amostras têm diferentes concentrações (x) de Gd cobrindo o intervalo $0 \leq x \leq 1$. Os estudos feitos sem dopagem de Fe mostram que para $x=0$ a coordenação Cu-O na célula cristalina é um octaedro (fase T), para $x=0.45$ a coordenação Cu-O é uma pirâmide (fase T*) e para $x=1$ a coordenação Cu-O é um quadrado (fase T'). O estudo foi feito com raios X e espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe à temperatura ambiente.

Os resultados mostram que todas as fases têm uma estrutura de perovskita tetragonal onde a distorção Jahn-Teller diminui linearmente na ordem das fases T, T* e T'. Os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando só dubletos quadrupolares. Nossos resultados indicam que há até cinco sítios diferentes para o Fe na posição dos átomos de Cu (espécies A, B, C, D e E).

O desdobramento quadrupolar (QS) de todas as espécies diminuem gradualmente em concordância com a variação dos parâmetros da rede. O deslocamento isomérico (IS) é quase constante para todas as espécies até a fase T', onde acontece uma mudança da ordem de 0.26 mm/s até -0.14 mm/s.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	
RESUMO.....	
LISTA DE FIGURAS.....	
LISTA DE TABELAS.....	
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - SUPERCONDUTORES DE ÓXIDOS DE COBRE	
2.1 Óxidos supercondutores	6
2.1.1 O composto 2-1-4 e 1-2-3.....	7
2.1.2 O composto $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	10
2.2 Estruturas cristalográficas.....	10
2.2.1 Perovoskitas.....	11
2.2.2 Óxido de Lantânio-Cobre.....	15
2.2.3 Composto $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	21
2.3 Outras propriedades estruturais	
2.3.1 Deficiência de oxigênio.....	23
2.3.2 Estados de carga do átomo de Cu.....	23

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1	Preparação das amostras do sistema (La,Gd)-Sr-Cu-O.....	25
3.1.1	Método de reação de estado sólido....	26
3.1.2	Tratamento térmico.....	28
3.2	Técnicas experimentais utilizadas	
3.2.1	Difração de raios X.....	31
3.2.2	Espectroscopia Mössbauer.....	32

CAPÍTULO 4 - INTERAÇÕES HIPERFINAS

4.1	Hamiltoniano de interação hiperfina.....	37
4.2	Deslocamento isomérico e desdobramento quadropolar.....	38
4.3	Desdobramento magnético.....	44

CAPÍTULO 5 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1	Análise de raios X das amostras da série I.	49
5.2	Análise de raios X das amostras da série II	
5.2.1	Amostras da fase T.....	53
5.2.2	Amostras da fase T*.....	57
5.2.3	Amostras da fase T'.....	60
5.3	Análise Mössbauer das amostras da série I..	65
5.4	Análise Mössbauer das amostras da série II	
5.4.1	Amostras da fase T.....	70
5.4.2	Amostras da fase T*.....	74
5.4.3	Amostras da fase T'.....	78

5.5 Discussão.....	84
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	89
APÊNDICE A - O EFEITO MÖSSBAUER.....	91
REFERÊNCIAS.....	100

FIGURAS:

2.1	- Composto $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ e composto Y-Ba-Cu-O.....	8
2.2	- Perovskita BaTiO_3	12
2.3	- Posição atômica da perovskita quando a célula unitária tetragonal se transforma em ortorrômbica...	14
2.4	- Tamanho do buraco de simetria octaedral.....	16
2.5	- Composto 2-1-4 (estrutura tetragonal).....	18
2.6	- Diagrama de fase da transição tetragonal-ortorrômbica do sistema $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$	20
2.7	- Composto $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$; fases T, T* e T'.....	22
3.1	- Esquema da disposição das amostras no forno.....	29
3.2	- Temperatura do forno em função do tempo.....	30
3.3	- Diagrama de blocos de um espectrômetro Mössbauer....	35
4.1	- Desdobramento quadrupolar do núcleo ^{57}Fe	43
4.2	- Desdobramento magnético do núcleo ^{57}Fe	46
5.1	- Padrão de difração de raios X das amostras da série I.....	50
5.2	- Parâmetros da rede cristalina para as amostras da série I.....	52
5.3	- Padrões de difração de raios X das amostras da fase T.....	54
5.4	- Parâmetros da rede cristalina para as amostras da fase T.....	56

5.5	- Padrões de difração de raios X para as amostras da fase T*.....	58
5.6	- Parâmetros da rede cristalina para as amostras da fase T*.....	59
5.7	- Padrões de difração de raios X para as amostras da fase T'.....	61
5.8	- Parâmetros da rede cristalina para as amostras da fase T'.....	62
5.9	- Parâmetros da rede cristalina das séries I e II.....	64
5.10	- Espectros Mössbauer das amostras da série I.....	66
5.11	- Parâmetros Mössbauer das amostras da série I.....	68
5.12	- Espectros Mössbauer das amostras da fase T.....	71
5.13	- Parâmetros Mössbauer das amostras da fase T.....	73
5.14	- Espectros Mössbauer das amostras da fase T*.....	75
5.15	- Parâmetros Mössbauer das amostras da fase T*.....	77
5.16	- Espectros Mössbauer das amostras da fase T'.....	79
5.17	- Parâmetros Mössbauer das amostras da fase T' sinterizadas em oxigênio.....	81
5.18	- Parâmetros Mössbauer das amostras da fase T' sinterizadas em ar.....	82
A.1	- Superposição dos espectros de emissão e absorção....	94
A.2	- Esquema de decaimento γ para o ^{57}Fe	98

TABELAS:

5.1	- Parâmetros da rede cristalina obtidos para as amostras da série I.....	51
5.2	- Parâmetros da rede cristalina obtidos para as amostras da fase T.....	53
5.3	- Parâmetros da rede cristalina obtidos para as amostras da fase T*.....	57
5.4	- Parâmetros da rede cristalina obtidos para as amostras da fase T'.....	60
5.5	- Parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras da série I.....	67
5.6	- Parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras da fase T.....	72
5.7	- Parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras da fase T*.....	74
5.8	- Parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras da fase T' sinterizadas em oxigênio.....	78
5.9	- Parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras da fase T' sinterizadas em ar.....	80

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Com o descobrimento do sistema supercondutor La-Ba-Cu-O por J.B. Berdnorz e K.A. Müller em 1986 [1], iniciou-se a era dos supercondutores de alta temperatura crítica (alto T_c). A partir de então foi muito intensa a pesquisa das propriedades desta classe de sistemas, em particular nos dois protótipos seguintes: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBACO) ou supercondutor 1-2-3 ($T_c \approx 95$ K), e $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (onde $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) conhecido também como supercondutor tipo 2-1-4 ($T_c \approx 35$ K). Não obstante o grande esforço desenvolvido e os resultados obtidos, existem ainda muitas questões em aberto para a compreensão da física dos óxidos supercondutores, em particular o mecanismo básico responsável pela alta T_c permanece desconhecido.

É comumente aceito que as camadas planas de Cu-O_2 , que existem em todos os supercondutores de óxidos de Cu, cumprem um papel fundamental no processo de supercondutividade. Xiao [2] e Maeno [3] por exemplo mostraram que no sistema YBACO as posições

dos átomos de Cu nas camadas planas (átomos de Cu(2)) são fundamentais para a supercondutividade com alto T_c; a substituição de alguns átomos de Cu(2) por impurezas -como Zn por exemplo- reduz rapidamente a temperatura crítica, no entanto, nos átomos Cu(1) isto acontece numa proporção menor. Porém, ainda não é claro por quê alguns compostos de cobre que têm as camadas planas Cu-O₂ não são supercondutores. Portanto o estudo destes óxidos é de particular interêsse porque oferece importantes informações de seu equivalente (com respeito à existencia das camadas planas Cu-O₂) supercondutor.

Os defeitos estruturais, que estão presentes em quase todos os óxidos supercondutores, também devem ser objeto de estudo detalhado. Neste sentido os óxidos supercondutores podem apresentar uma grande variedade de defeitos estruturais, incluindo a substituição "metal-site", defeitos "metal anti-site", vacâncias "metal-site", vacâncias de oxigênio, oxigênio intersticial e outros defeitos mais complexos.

Um método efetivo para o estudo dos supercondutores cuprosos é a dopagem catiônica por diferentes elementos, os quais podem gerar mudanças na estrutura cristalina, no ordenamento dos oxigênios, na concentração de portadores, nas propriedades magnéticas e outras. Analisando os efeitos da dopagem nós podemos determinar o papel de um constituinte particular no supercondutor e também algumas de suas características estruturais locais.

A possibilidade de substituir o Cu por Fe -que ocupa com preferência os sitios Cu(1)- permite complementar os estudos experimentais dos supercondutores cuprosos com a técnica da Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe [4,11]. Entretanto, a principal

limitação deste tipo de estudos é que o Fe induz importantes modificações nos óxidos de Cu na escala local, principalmente aumentando o número de coordenações de oxigênios neste sítio.

A dopagem do composto semicondutor cerâmico La_2CuO_4 (que tem uma estrutura do tipo K_2NiF_4) com metais alcalino-terrosos como Sr, Ba ou Ca, produz uma rica variedade de novas propriedades físicas que incluem magnetismo, supercondutividade, transição metal-isolante e transformações estruturais. No sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ por exemplo, o Sr introduz portadores de carga positivas (buracos) e quando a concentração de Sr é de $x = 0.15$ o sistema alcança sua máxima temperatura crítica $T_c \approx 35 \text{ K}$ [12,13]. A substituição parcial de La por Sr gera também defeitos intersticiais (vacâncias de oxigênio ou átomos de oxigênio intersticiais presos próximo ao sítio de Cu).

A estrutura do supercondutor 2-1-4: $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (a melhor composição para supercondutores deste tipo, como mencionamos acima) é a mais simples de todas porque tem um único plano de Cu-O_2 na célula unitária, na qual os átomos de Cu tem uma coordenação octaédrica com os átomos de oxigênio (fase T). A substituição de La por Gd no sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) induz a formação das fases T* e T' onde a coordenação Cu-O é uma pirâmide e um quadrado respectivamente. De fato tem sido encontrado por Xiao et al [14], que o sistema anterior tem três fases estáveis puras à temperatura ambiente no seguinte intervalo da concentração de Gd: fase T: $0 \leq x \leq 0.1$; fase T*: $0.42 \leq x \leq 0.49$ e fase T': $0.95 \leq x \leq 1$, nestes intervalos a coordenação Cu-O é um octaedro, uma pirâmide e um quadrado respectivamente. O efeito da dopagem de Gd na fase T é a

diminuição rápida da temperatura crítica; nas outras fases T* e T' o efeito de dopagem de Gd -entre outras coisas- é suprimir a supercondutividade e transformar o sistema em um isolante.

Nesta tese estudamos as mudanças estruturais -a nível local- do sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ por espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe . Não encontramos na literatura estudos sobre esse sistema utilizando esta técnica, portanto acreditamos que os resultados por nós obtidos permitirão complementar os estudos macroscópicos relatados acima e também conhecer os efeitos locais induzidos pela dopagem com Fe.

Preparamos duas séries de amostras com diferentes concentrações x de Gd cobrindo o alcance $0 \leq x \leq 1$ com uma dopagem de 1 % de átomos de ^{57}Fe por Cu. Apresentamos os parâmetros Mössbauer obtidos e outros resultados importantes que finalmente serão analisados e discutidos.

No capítulo 2 apresentamos um resumo geral das características dos supercondutores de óxidos de cobre, dando ênfase ao caso dos supercondutores tipo 2-1-4 e 1-2-3. No capítulo 3 exporemos o processo utilizado para a preparação das amostras e também as técnicas experimentais por nós utilizadas. O resumo teórico das interações hiperfinas será apresentado no capítulo 4. No capítulo 5 apresentamos os resultados e a discussão do trabalho. Finalmente as conclusões são apresentadas no capítulo 6. Adicionamos também a este trabalho um apêndice sobre o Efeito Mössbauer.

CAPÍTULO 2

SUPERCONDUTORES DE ÓXIDO DE COBRE

Em 1908, H.Kamerlingh Onnes liquefez o gás de Hélio. Três anos depois observou que a resistência elétrica do mercúrio se anula quando a temperatura do mesmo é aproximadamente 4 K. Esta temperatura é chamada "temperatura crítica T_c " ou "temperatura de transição supercondutora". O descobrimento de H. Kamerlingh Onnes marca o início da era dos supercondutores.

A supercondutividade é um estado onde o fluxo de corrente elétrica ocorre sem atenuação ou perda de energia. Ao longo dos anos foram descobertos vários elementos supercondutores com T_c cada vez maiores, sendo o mais importante, na década de 70, o elemento Nb e seus compostos, como por exemplo o Nb_3Ge (T_c aproximadamente 23 K).

Em 1986 Berdnorz e K.A.Müller [1] descobriram o sistema supercondutor La-Ba-Cu-O ($T_c \approx 35$ K) iniciando uma segunda era dos supercondutores, os de alto T_c . Atualmente consegue-se supercondutores com $T_c \approx 125$ K (sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O [15]) ou

$T_c \approx 133$ K (sistema Hg-Ba-Ca-Cu-O [16]), permanecendo ainda em aberto a pesquisa sobre os mecanismos físicos básicos da supercondutividade de alto T_c . A teoria BCS (Bardeen, Cooper e Schrieffer, 1957) representa um avanço, porque explica bem as propriedades de muitos supercondutores com T_c abaixo de 50 K.

A maioria dos novos supercondutores são óxidos que contém o átomo de Cu e outros elementos de transição como Ytrio, Lantânio ou outras terras raras na composição de suas estruturas. A característica comum dos diversos óxidos supercondutores é a existência de um ou mais planos de CuO_2 .

Neste capítulo apresentamos um resumo das características fundamentais dos supercondutores de óxido de cobre, tomando como exemplo os sistemas La-Sr-Cu-O e Y-Ba-Cu-O, sendo o primeiro o mais importante para o nosso trabalho.

2.1 - ÓXIDOS SUPERCONDUTORES

Existe uma variedade de óxidos supercondutores que se diferenciam, fundamentalmente, pelo valor de sua temperatura crítica T_c . Seguindo uma ordem crescente de suas T_c pode-se mencionar os seguintes exemplos:

- A perovskita SrTiO_3 , com $T_c \approx 0.3$ K. O espinel LiTi_2O_4 , com $T_c \approx 13$ K.

- O sistema La-Sr-Cu-O ($T_c \approx 35$ K) tem a fórmula geral dada por: $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ou uma fórmula mais simples $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, onde M = Sr, Ba ou Ca. Este sistema é chamado também de composto 2-1-4.

- O sistema Y-Ba-Cu-O ou composto 1-2-3, tem a fórmula geral $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $T_c \approx 95$ K. Este valor está acima da temperatura

de nitrogênio (N_2) líquido (77 K). Portanto, em geral, é mais acessível o estudo da supercondutividade neste composto do que nos outros que precisam do uso do He líquido (4.2 K). No caso particular dos valores $x = y = 0$ e $\delta \approx 0$, resulta no composto $YBa_2Cu_3O_7$ que tem especial importância, pois através desse sistema tenta-se compreender os mecanismos físicos fundamentais para o alto valor de T_c . Por isto este sistema tem sido o mais estudado.

- Os sistemas supercondutores Bi-Sr-Ca-Cu-O e Tl-Ba-Ca-Cu-O têm estruturas cristalinas similares e T_c próxima de 125 K. Porém, devemos mencionar que em cada um destes sistemas existe uma correlação entre o número de planos de Cu-O e a temperatura crítica de transição T_c . Nos sistemas que têm como base o Bi, por exemplo, os compostos: $Bi_2Sr_2CuO_6$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ e $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ tem as seguintes T_c : 22, 85 e 105 K respectivamente; o primeiro de eles possui um plano Cu-O por célula unitária, o segundo possui dois e o terceiro três.

2.1.1 - COMPOSTOS 2-1-4 e 1-2-3

Como mencionamos acima, a característica estrutural comum de todos os supercondutores de óxido de cobre é a existência de camadas planas de CuO_2 , onde cada átomo de Cu está fortemente ligado aos quatro átomos de oxigênio à uma distância da ordem de 1.9 Å [17]. Por outro lado, os planos de CuO_2 podem existir em grupos ou podem ser únicos. Quando se apresentam em grupos, os planos individuais dentro de cada grupo estão separados por átomos metálicos como Ytrio ou Calcio, por exemplo. Esses grupos, por sua vez, estão intercalados por um número variável de camadas de LaO ,

BaO, CuO, TiO, BiO ou PbO. A fig.2.1(a) mostra a estrutura tetragonal do composto $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ e a fig.2.1 (b) mostra a estrutura ortorrômbica do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. O primeiro caso (composto 2-1-4) contém só um plano de CuO_2 separado por uma camada de La_2O_2 . O composto 1-2-3 contém dois planos de CuO_2 separados entre si por átomos de Ytrio; neste ultimo caso os planos duplos estão separados por um bloco que contém átomos de Cobre, Bário e Oxigênio.

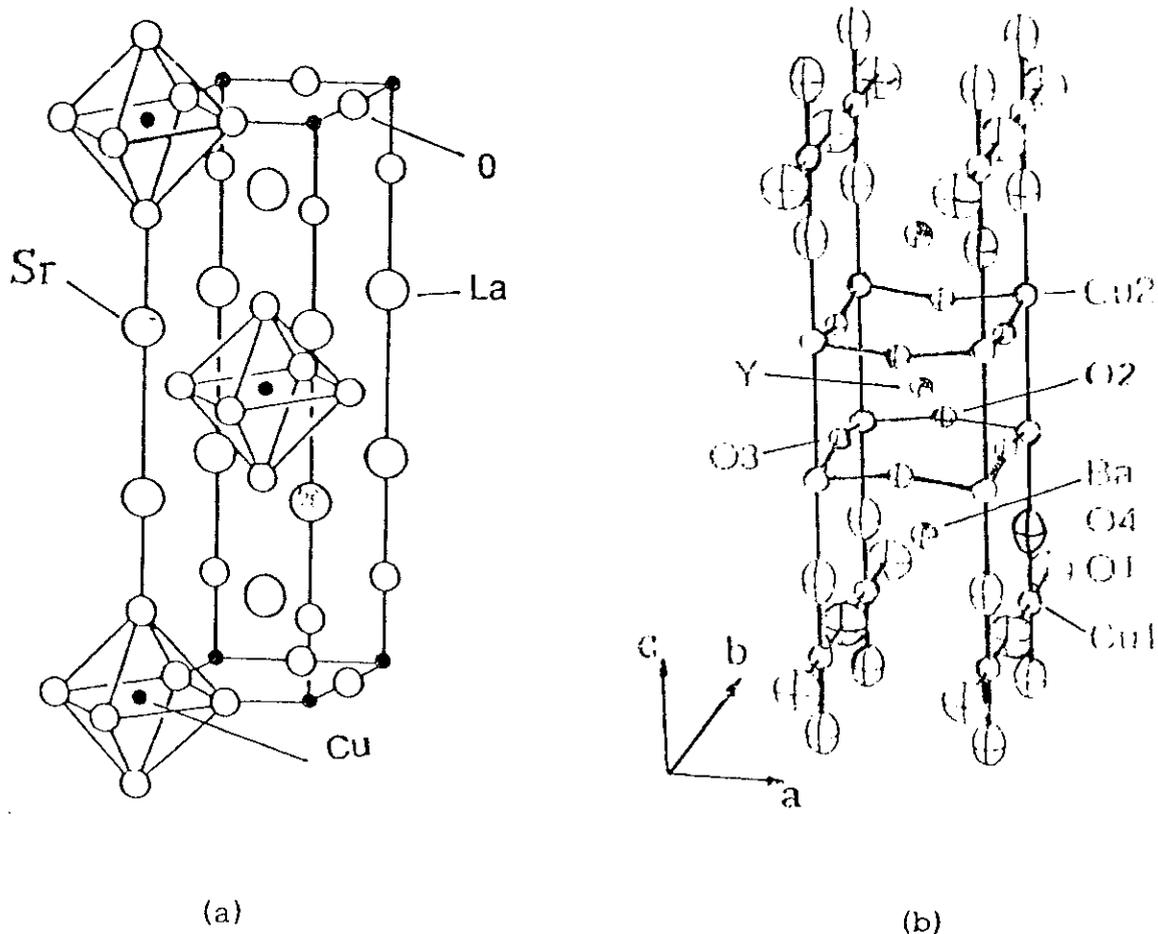


FIG. 2.1 (a) Composto $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M =Ba, Sr, Ca), estrutura tetragonal (b) Composto Y-Ba-Cu-O, estrutura ortorrômbica.

Os modelos de transferência de carga [18] supõem que a supercondutividade ocorre fundamentalmente nas camadas bidimensionais de CuO_2 (planos 2D), além disso, as camadas intercalantes (reserva de carga) proporcionam os portadores de carga e outros mecanismos necessários para a supercondutividade. A quantidade de carga transferida depende, entre outras coisas, da estrutura dos estados de oxidação disponíveis dos átomos, da competição entre a carga transferida e da redução ou oxidação dos átomos metálicos na camada de reserva de carga.

O $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ é o composto onde aplica-se com mais êxito o modelo de transferência de carga. Neste composto os átomos de Cu desempenham dois diferentes papéis: 1) dois átomos de Cu por célula unitária estão na camada de condução (posição Cu(2)) e o número de cargas livres nesta região se mede aproximadamente pelos estados de oxidação desses átomos de Cu, que parecem controlar a supercondutividade, 2) o terceiro átomo de Cu está localizado na camada de reserva de carga (posição Cu(1)), formando uma cadeia unidimensional Cu-O-Cu-O-..., na direção b (cadeias Cu-O). A existência destas cadeias é essencial para estabelecer o estado supercondutor. O oxigênio presente nas cadeias pode, dependendo da temperatura e da atmosfera circundante, entrar ou sair da estrutura, o que se reflete na fórmula química através do parâmetro δ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Com o aumento de conteúdo de oxigênio nas cadeias, acontece também uma transferência parcial de carga elétrica nas cadeias, gerando buracos nos orbitais 3d do Cu e 2p do oxigênio localizados nos planos que estão fortemente sobrepostos (devido a este fato estes materiais são de tipo p em estado normal). Os buracos produzidos têm mobilidade e neste

processo vão quebrando o ordenamento antiferromagnético dos íons de Cu^{+2} . Quando a concentração de buracos alcança um valor crítico, o acoplamento magnético desaparece e estabelece-se o estado supercondutor.

2.1.2 - COMPOSTO $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

O sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ é obtido por dopagem do óxido semicondutor cerâmico La_2CuO_4 com o metal alcalino-terroso Sr. A substituição do cátion La^{3+} pelo cátion Sr^{2+} produz, como mencionamos anteriormente, portadores de cargas positivos ou buracos na camada de condução. Por esta razão, o sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ é chamado "sistema tipo p" e contrasta com o "sistema tipo n" $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ onde os portadores de carga são negativos [19].

A variação da concentração de Sr no sistema 2-1-4 produz mudanças nas propriedades estruturais, magnéticas, elétricas, etc. do sistema. Para o valor $x=0.15$ o sistema supercondutor alcança seu máxima T_c da ordem de 35 K [12,13].

2.2 - ESTRUTURAS CRISTALOGRÁFICAS

Para compreender as propriedades e mecanismos relacionados com o estado supercondutor em um material é necessário conhecer a estrutura do composto. A estrutura dos compostos 2-1-4 e 1-2-3 são geradas do protótipo perovskita.

Em geral a fórmula de uma estrutura perovskita é ABO_3 , onde A é um íon grande (de raio r da ordem de 1.12 Å) $-\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} ,

por exemplo)- e B é um íon pequeno ($r \approx 0.7 \text{ \AA}$), como Fe^{3+} , Cu^{2+} , etc. Nesta seção apresentaremos um resumo das propriedades cristalográficas dos compostos acima mencionados, começando com as perovskitas.

2.2.1 - PEROVSKITAS

FORMA CÚBICA

Um exemplo típico de uma perovskita é o composto BaTiO_3 , que cristaliza numa estrutura cúbica quando a temperatura é maior que 200°C . Os parâmetros da célula cristalina são $a = b = c = 4.011 \text{ \AA}$. A Fig.2.2(a) mostra uma célula unitária, onde as posições dos átomos são dada por [20]:

Ba	$(1/2, 1/2, 1/2)$
Ti	$(0, 0, 0)$
O	$(0, 0, 1/2; 0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0)$

O número de coordenação do átomo de Bário é 12 e do átomo de Titânio é 6 (coordenação octaédrica). O grupo espacial cristalográfico do composto é $\text{Pm}\bar{3}\text{m}, \text{O}_h^1$.

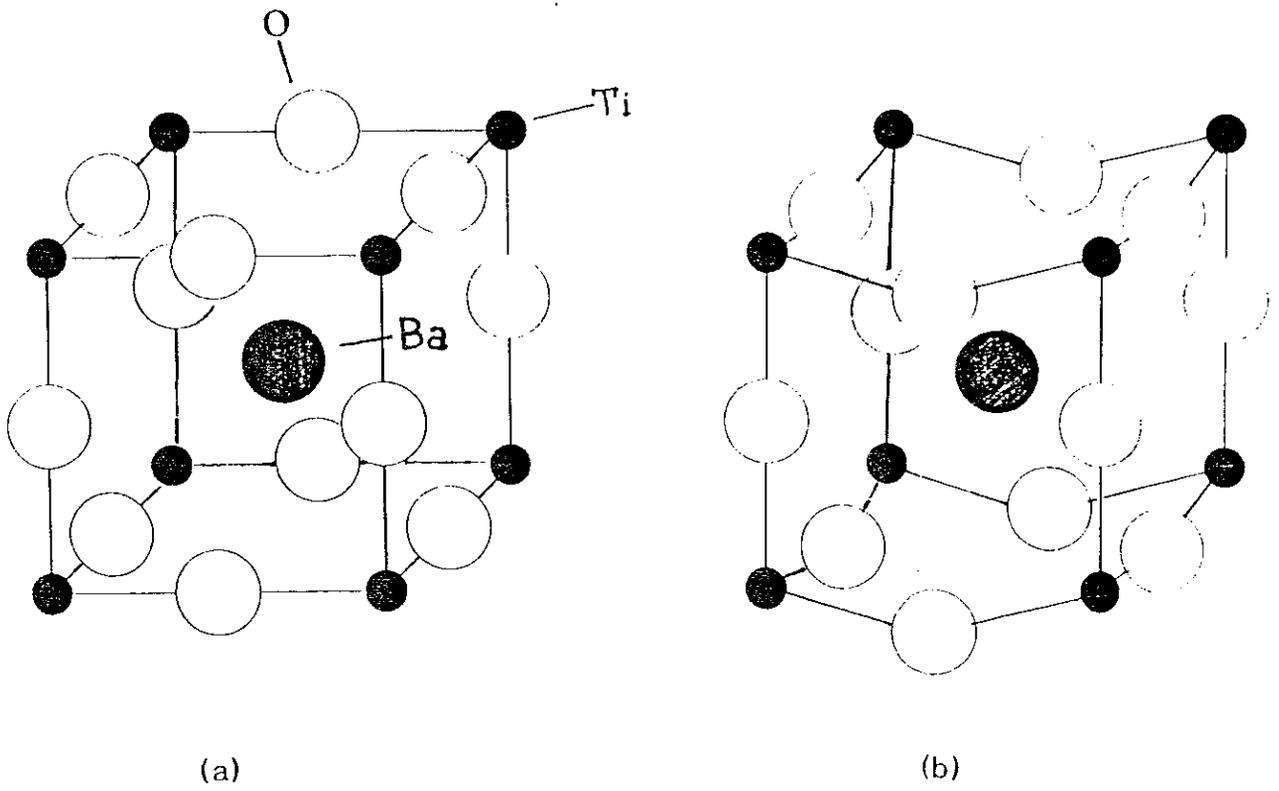


Fig. 2.2 Perovskita BaTiO₃, (a) forma cúbica, (b) forma tetragonal.

FORMA TETRAGONAL

Na temperatura ambiente o titanato de bário é tetragonal e tem uma célula unitária com os seguintes parâmetros da rede: $a = 3.995 \text{ \AA}$ e $c = 4.034 \text{ \AA}$. Para esta simetria, quase cúbica, o átomo de oxigênio tem duas posições diferentes, como mostra a Fig.2.2 (b).

As posições dos átomos são [20]:

Ba	(1/2, 1/2, 0.488)
Ti	(0, 0, 0)
O(1)	(0, 0, 0.511)
O(2)	(0, 1/2, -0.026; 1/2, 0, -0.026)

Esta forma tetragonal pode ser considerada como uma distorção muito pequena da forma cúbica.

FORMA ORTORRÔMBICA

Abaixo dos 5°C ocorre uma mudança para o grupo espacial ortorrômbico $Amm2$, $C2_v$ e um aumento da célula unitária para acomodar duas fórmulas unitárias $(BaTiO_3)_2$. A célula aumentada é girada de 45° em relação à estrutura cúbica, como mostra a Fig.2.3, onde os parâmetros da célula unitária a e b são aumentados por um fator de $\sqrt{2}$. Portanto, as constantes da célula passam a ser: $a = 4.009\sqrt{2} \text{ \AA} = 5.669 \text{ \AA}$, $b = 4.018\sqrt{2} \text{ \AA} = 5.682 \text{ \AA}$ e $c = 3.990 \text{ \AA}$. As posições dos átomos na célula são dadas por [20]:

Ba	$(0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2)$	com $u = 0$
Ti	$(0, u+1/2, 0; 1/2, u, 0)$	com $u = 0.510$
O(1)	$(0, u+1/2, 1/2; 1/2, u, 1/2)$	com $u = 0.490$
O(2)	$(u, \nu+1/2, 0; -u, \nu+1/2, \nu, 0; -u+1/2, \nu, 0)$	
com $u = 0.253, \nu = 0.237$		

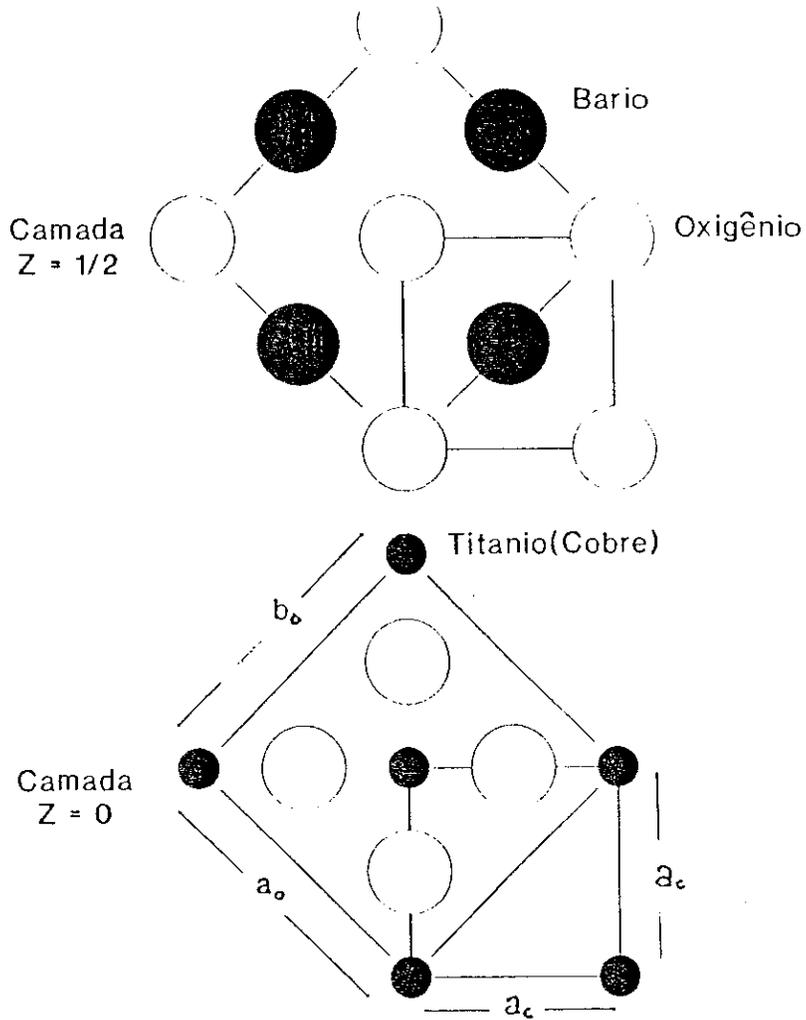


Fig. 2.3 Posição atômica da perovskita quando a célula unitária é tetragonal e se transforma na célula ortorrômbica bimolecular, com os novos eixos a 45° em relação ao antigo.

ARRANJO DOS ÁTOMOS

Os raios iônicos do Ba^{2+} (1.34 Å) e O^{2-} (1.32 Å) são da mesma ordem de grandeza, por esta razão quando os íons "encontram-se juntos" formam uma célula cúbica de face centrada (fcc), onde o Ti^{4+} (0.68 Å) está localizado em um buraco de simetria octaedral. Por outro lado, o buraco que ocorre quando os átomos de oxigênio formam um empacotamento, tem um raio de 0.545 Å. Com esses buracos, o parâmetro da célula seria $a = 3.73$ Å, como mostra a Fig.2.4 (a). Se um átomo de titânio ocupasse o buraco, como mostra a Fig.2.4 (b), o parâmetro da célula seria $a = 4.00$ Å. Os parâmetros observados são: para o caso cúbico $a = 4.012$ Å e para o caso tetragonal $a = 3.995$ Å e $c = 4.034$ Å. Como estes valores são muito próximos do calculado, podemos afirmar que ocorre uma separação adicional dos átomos de oxigênio quando o buraco é ocupado por um íon de transição. Este mesmo mecanismo ocorre em geral nos óxidos superconductores.

2.2.2 - ÓXIDO DE LANTÂNIO-COBRE

Nos óxidos superconductores (estrutura perovskita), o papel estrutural desempenhado pelo íon de Ti^{4+} , é o mesmo papel desempenhado por um íon de Cu nos superconductores em geral. As camadas $Cu-O_2$ ou as cadeias $Cu-O$ na estrutura dos compostos 2-1-4 e 1-2-3 são exemplos de situações nas quais isto ocorre.

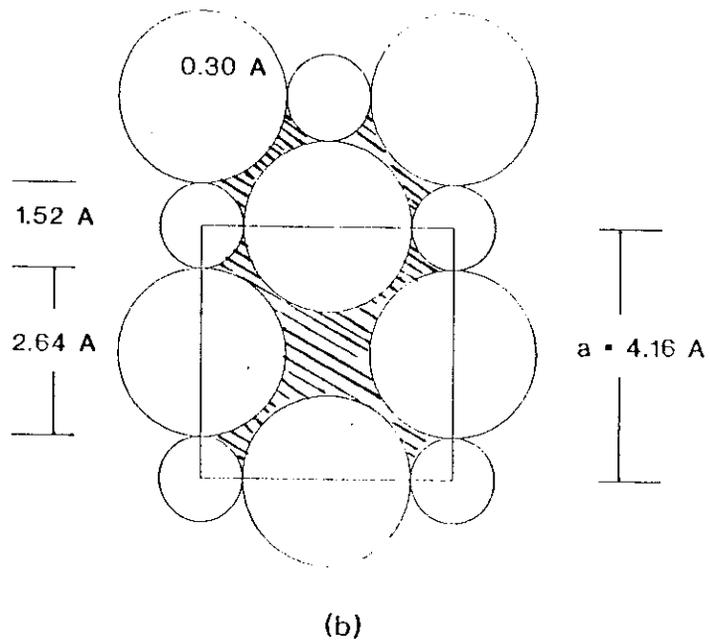
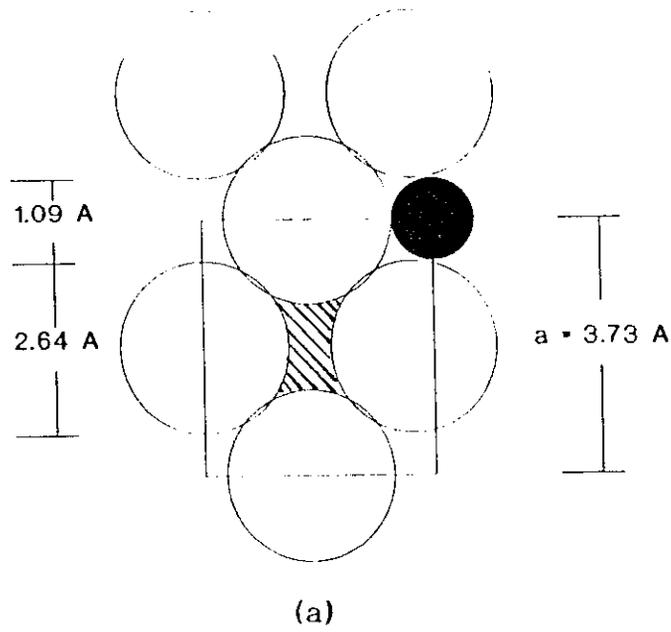


Fig. 2.4 (a) Mostra o tamanho do buraco de simetria octaedral, (b) Mostra a separação adicional dos átomos de oxigênio em presença de um ion de transição dentro do buraco.

FORMA TETRAGONAL

O supercondutor $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M= Sr, Ba, Ca) cristaliza na chamada estrutura K_2NiF_4 e pertence ao grupo espacial $I4/mmm$, D_{4h}^{17} . As posições dos átomos na célula unitária [21] são dadas por:

La (0, 0, u; 0, 0, -u; 1/2, 1/2, u + 1/2; 1/2, 1/2, -u+1/2)

Cu (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2)

O(1) (0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2)

O(2) (0, 0, ν ; 0, 0, $-\nu$; 1/2, 1/2, $\nu+1/2$; 1/2, 1/2, $-\nu+1/2$)

onde $u= 0.362$ e $\nu= 0.182$

Os parâmetros típicos da célula unitária desta estrutura são:

$a= b= 3.77 \text{ \AA}$ e $c= 13.18 \text{ \AA}$.

Maiores detalhes desta estrutura supercondutora podem ser vistos na referência [20,21]. A Fig.2.5 mostra as suas características básicas.

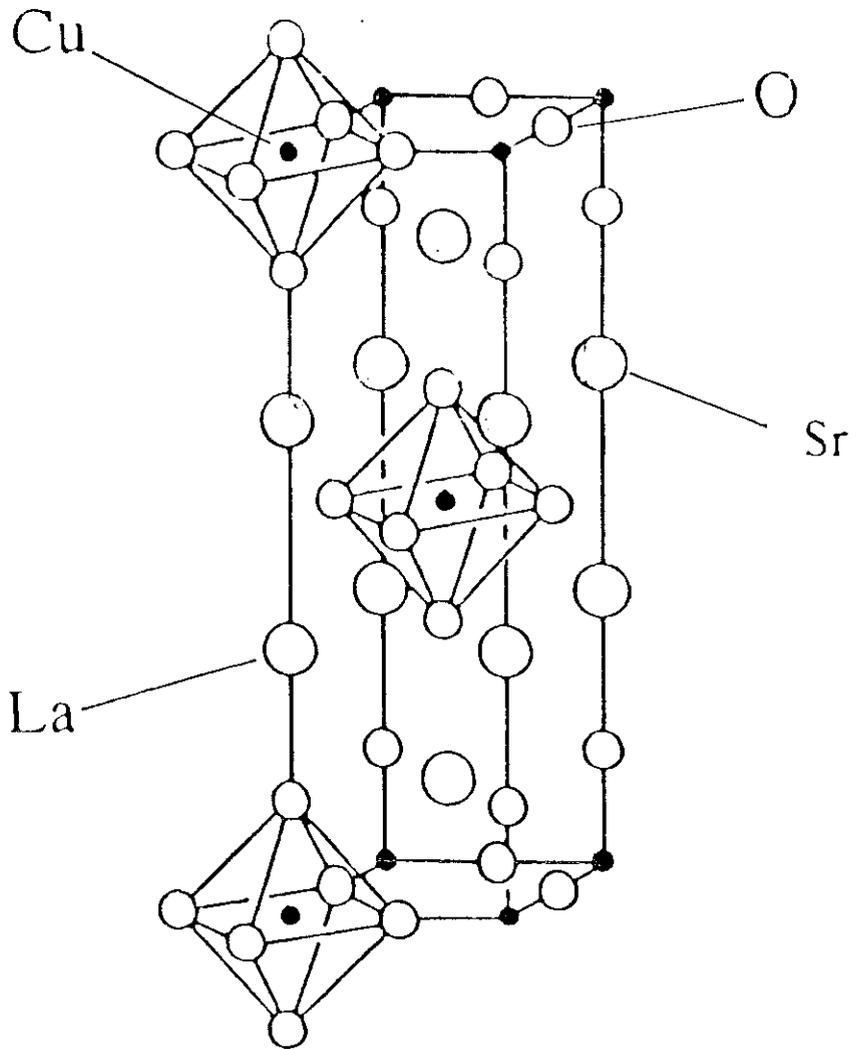


Fig. 2.5 Composto 2-1-4 (estrutura tetragonal).

FORMA ORTORRÔMBICA

A estrutura ortorrômbica do composto 2-1-4 está relacionada com sua análoga tetragonal, da mesma forma que a estrutura da perovskita ortorrômbica está relacionada com a perovskita tetragonal e cúbica (Fig.2.3). Os parâmetros da célula desta estrutura são: $a= 5.363 \text{ \AA}$, $b= 5.409 \text{ \AA}$ e $c= 13.17 \text{ \AA}$ [22] e pertence ao grupo espacial $Fmmm, D_{2h}^{23}$. As posições dos átomos são:

La $(0, 0, u; 0, 1/2, 1/2+u; 1/2, 0, 1/2+u; 1/2, 1/2, u;$
 $0, 0, -u; 0, 1/2, 1/2-u; 1/2, 0, 1/2-u; 1/2, 1/2, -u)$

Cu $(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0)$

O(1) $(1/4, 1/4, 0; 1/4, 3/4, 1/2; 3/4, 1/4, 1/2; 3/4, 3/4, 0;$
 $1/4, 1/4, 1/2; 1/4, 3/4, 0; 3/4, 1/4, 0; 3/4, 3/4, 1/2)$

O(2) $(0, 0, \nu; \dots \text{o mesmo que La, com } u=\nu$
onde $u= 0.362$ e $\nu= 0.182$.

TRANSIÇÃO DE FASE

Os compostos $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M= Sr, Ba, Ca) são ortorrômbicos à baixas temperaturas e com baixas concentrações de M, e tetragonal em outras condições; em ambos os casos ocorre supercondutividade. A Fig.2.6 mostra o diagrama de fase para o sistema $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ [23].

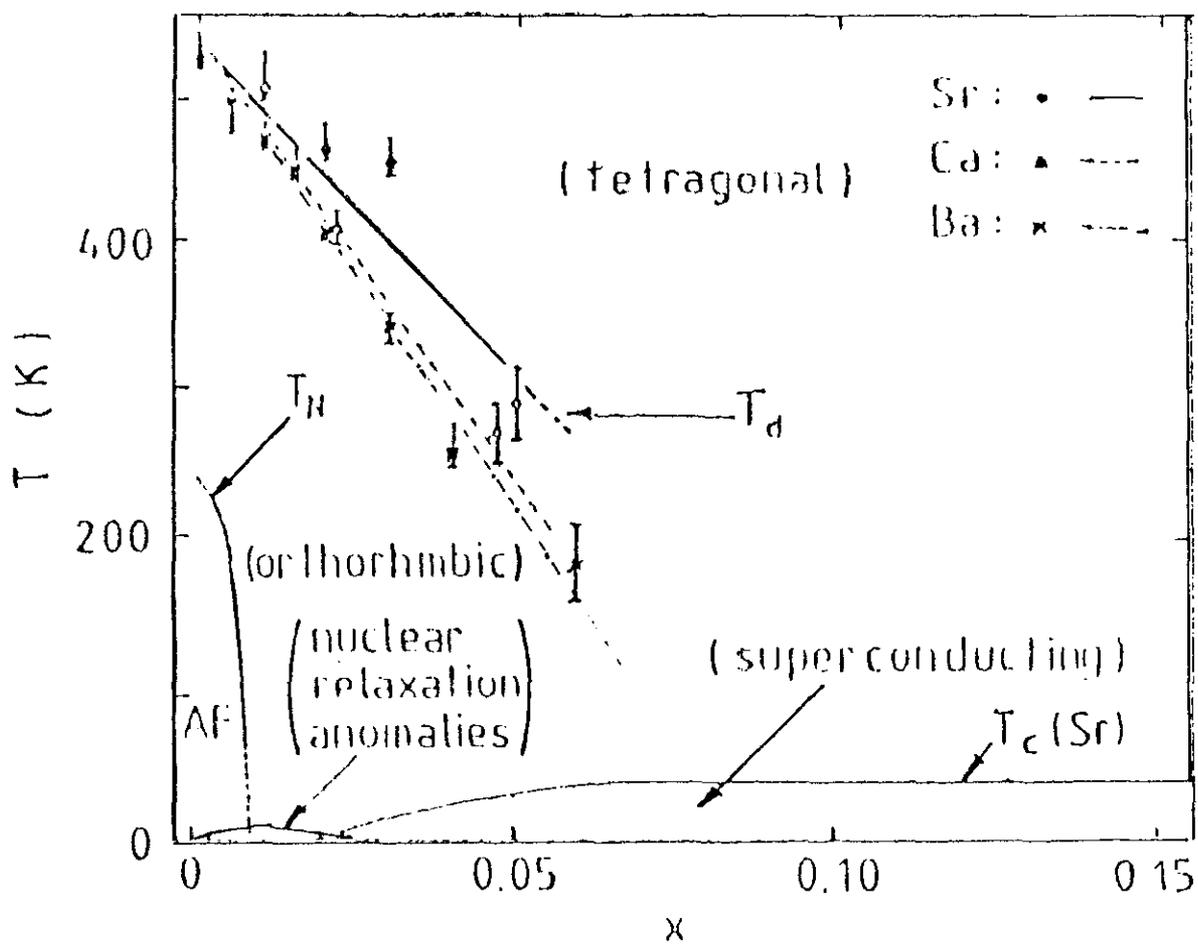


Fig.2.6 Diagrama de fase da transição tetragonal-ortorrômbica sistema $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$

2.2.3 - COMPOSTO $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $(0 \leq x \leq 1)$

O composto $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ provém do composto pai $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ que é, como sabemos, o melhor supercondutor 2-1-4. A dopagem deste composto supercondutor com Gd induz mudanças de fase estruturais. Na temperatura ambiente existem três fases estáveis chamadas T, T* e T', onde a coordenação local dos átomos de cobre com os oxigênios são um octaedro, uma pirâmide e um quadrado, respetivamente como mostra a Fig.7 (a), 7 (b) e 7 (c). O intervalo de concentração destas fases puras, segundo Xiao et al [14], são :a fase T: $0 \leq x \leq 0.1$, a fase T*: $0.42 \leq x \leq 0.49$ e a fase T': $0.95 \leq x \leq 1$.

Todas as fases têm uma estrutura perovskita tetragonal e a distorção Jahn-Teller diminui na ordem T, T* e T'. A fase T ($x \leq 0.1$) é um supercondutor onde T_c se reduz com o aumento da concentração de Gd [14]. A fases T* e T' são isolantes e a susceptibilidade inicial indica um estado de Néel no plano Cu-O_2 a $T_N = 285$ K e uma contribuição paramagnética dos íons Gd^{+3} , enquanto que a temperaturas mais baixas (20 K) acontece outra transição magnética.

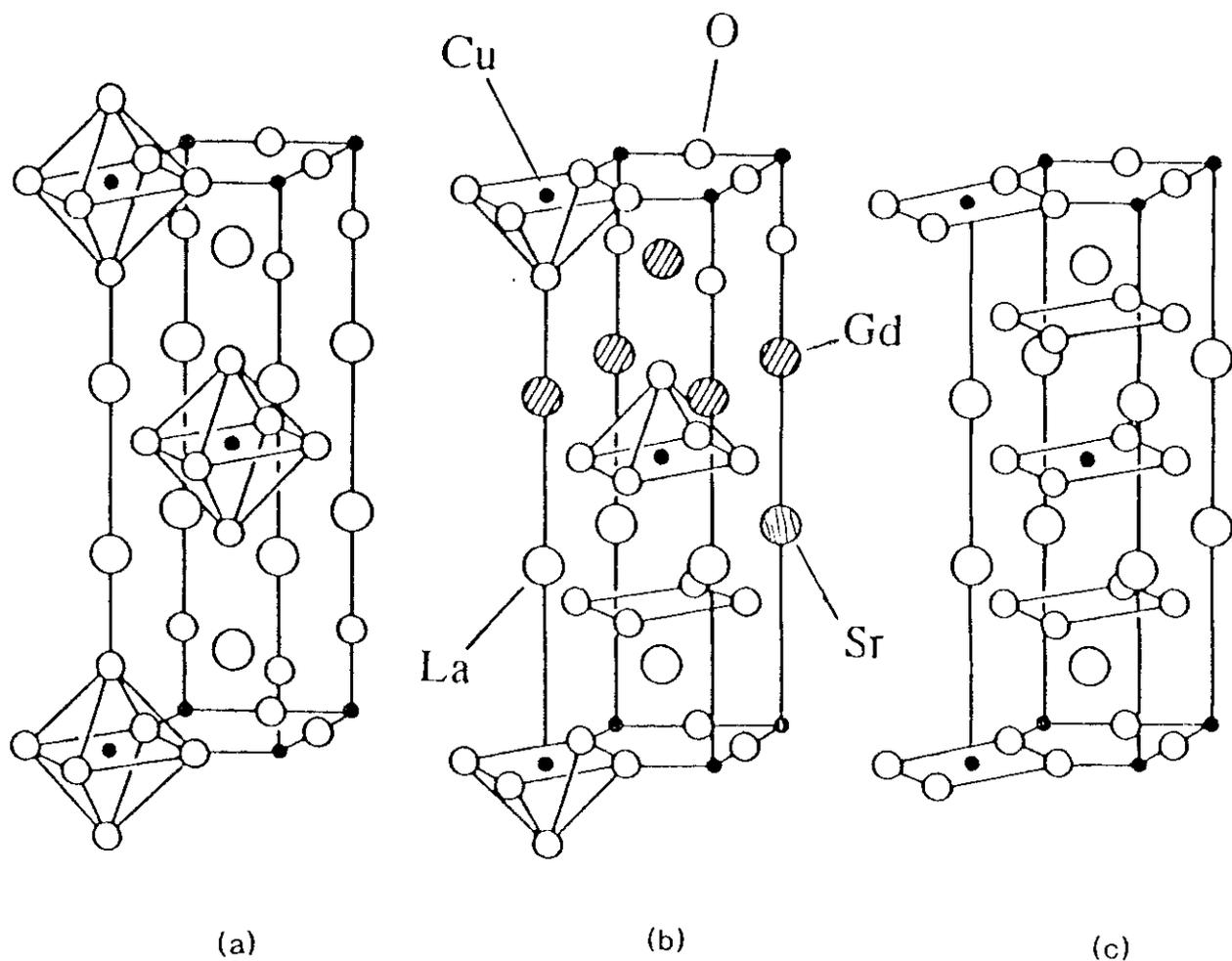


Fig. 2.7 Composto $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, (a) fase T:
 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, (b) fase T*: $(\text{La}_{0.55}\text{Gd}_{0.45})_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$,
(c) fase T': $\text{Gd}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$.

2.3 - OUTRAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

2.3.1- DEFICIÊNCIA DE OXIGÊNIO

Os óxidos supercondutores são em geral deficientes em oxigênio, isto significa que muitos sítios dos átomos de oxigênio dentro da célula cristalina estão vagos, e os átomos associados com esses sítios podem ser retirados ou intercalados. A deficiência de oxigênio é um fator crítico para determinar a supercondutividade. Esta deficiência está relacionada -entre outras coisas- com a configuração das ligações e os estados de valência dos íons de cobre que estão presentes.

A formação de vacâncias de oxigênio na camada de condução Cu-O_2 do composto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ pode destruir a supercondutividade. Neste composto, como sabemos, a temperatura crítica T_c aumenta quando a concentração x de Sr aumenta, alcançando o máximo de 35 K para $x=0.15$ [12,13].

2.3.2- ESTADOS DE CARGA DO ÁTOMO DE COBRE

Normalmente, quando se calcula a carga média do cobre num composto, supõe-se que todos os íons de La e Y são trivalentes, entretanto íons alcalino-terrosos como Ba, Sr, etc. são divalentes e cada átomo de oxigênio tem uma carga de - 2.

No composto La_2CuO_4 todos os átomos de cobre tem uma valência + 2. Porém quando o íon Sr substitui o íon La -para formar o composto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ - alguns íons de cobre mudam para o estado trivalente . Por outro lado, quando ocorre uma deficiência de

oxigênio δ neste composto, a fórmula correspondente é $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ e a carga média dos íons de cobre decresce. Este é um exemplo que mostra que as valências de alguns íons nos compostos supercondutores não são fixas e tem um margem de variação.

Estudos adicionais mais detalhados sobre defeitos, anisotropia, magnetoresistencia, instabilidade, efeitos da pressão, propriedades magnéticas, e etc. dos supercondutores podem-ser encontradas nas referências especializadas deste tema [24].

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA (La,Gd)-Sr-Cu-O

As propriedades supercondutoras dos compostos de óxidos de cobre são sensíveis ao método de preparação e tratamento térmico. Uma amostra com alto grau de pureza monofásica requer muita atenção no controle de fatores como a temperatura, os ciclos de tratamento térmico, o resfriamento e o tamanho de grão; sendo mais importante e difícil, o controle do conteúdo de oxigênio.

Entre os métodos de preparação mais importantes dos compostos supercondutores, pode-se mencionar os seguintes: reação de estado sólido, coprecipitação e a técnica de sol-gel (destas alternativas nós preferimos o método de reação de estado sólido que é o mais usado e que utilizamos em nosso trabalho).

3.1.1 MÉTODO DE REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO

Basicamente, o método de reação de estado sólido em uma primeira etapa, mistura quantidades apropriadas de compostos em pó de alta pureza, tais como óxidos, carbonatos de metais, terras raras e etc. Por exemplo: La_2O_3 , SrCO_3 , CuO , etc. Segue-se a calcinação dos compostos misturados por várias horas, a uma temperatura da ordem de 900 a 1100 °C, dentro de uma atmosfera de ar, oxigênio ou outros gases. Este último processo requer várias etapas intermediárias de moagem e homogenização do composto.

Para preparar o composto $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($x = 0, 0.35, 0.45, 0.75, 1$), com uma substituição de 1 % de átomos de ^{57}Fe por Cu (matéria de nosso estudo) utilizamos os seguintes compostos em pó de alta pureza:

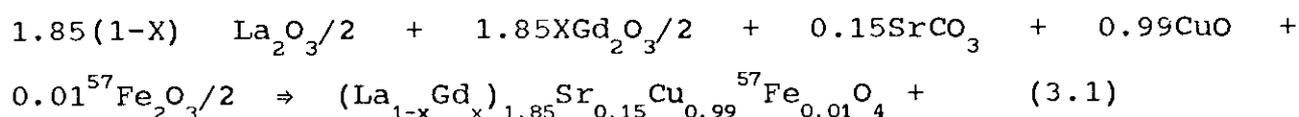
La_2O_3	99.99 % de pureza
Gd_2O_3	99.99 % " "
SrCO_3	99.99 % " "
CuO	99.99 % " "
Fe_2O_3	99.99 % " " , enriquecido em 90 % no isótopo de ^{57}Fe .

Continuamos efetuando os seguintes passos:

(1) Introduzimos os compostos em pó a serem utilizados em uma estufa com a finalidade de secar, conservando uma temperatura constante de aproximadamente 100 °C por um tempo de 24 hs.

(2) Pesamos uma quantidade apropriada de cada composto em pó, com precisão de 10^{-4} gramas.

As quantidades necessárias de óxido ou carbonato em pó dependem da concentração de Gd no composto. Assim, para obter o composto acima mencionado : $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$, utilizamos a seguinte equação estequiométrica:



Um exemplo: para obter uma pastilha de 1 gr do composto acima com $x= 0.45$, as quantidades de substâncias requeridas em pó são:

La_2O_3	0.4015 g
Gd_2O_3	0.3650 g
$SrCO_3$	0.0536 g
CuO	0.1907 g
Fe_2O_3	0.0020 g (enriquecido)

(3) Homogenizamos a mistura dos compostos em pó. Este é um processo que consiste em fazer uma moagem dos pós misturando com álcool metílico de alta pureza em um recipiente de ágata deixando a mistura secar. O processo se repete por quatro vezes seguidas.

(4) Empastilhamos os compostos. Nesta etapa utilizamos pressões da ordem de 4 a 7 ton/cm².

(5) As pastilhas são colocadas numa barqueta de alumina.

3.1.2 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico ou calcinação é a etapa mais importante do processo de preparação das amostras. Neste aspecto pode-se afirmar que cada tipo de amostra precisa de um tratamento particular no que se refere ao valor da temperatura, tempo de calcinação, tipo de atmosfera, e etc.

Na preparação de nossas amostras utilizamos o seguinte processo de tratamento térmico [23]:

(1) Primeiro tratamento : as pastilhas são introduzidas em um forno de tubo e aquecidas ao ar à temperatura de 900 °C por cerca de 12 horas.

(2) Segue um resfriamento lento, a uma velocidade de aproximadamente 1 °C/min até atingir a temperatura ambiente.

(3) Continuamos com a moagem e homogeneização das pastilhas com álcool metílico por 4 vezes. Finalizamos esta etapa com empastilhamento do pó, utilizando uma pressão de 6 ton/cm².

(4) Tratamos novamente a amostra em atmosfera de ar a uma temperatura de 980 °C por 15 horas.

(5) Resfriamos novamente, tal qual a etapa (2).

(6) Seguimos com os processos de moagem e homogeneização, como na etapa (3). Sucessivamente obtemos espectros de raios X e Mössbauer das amostras com a finalidade de testar sua qualidade.

(7) Empastilhamos as amostras com pressão de 7 ton/cm².

(8) Fazemos um tratamento térmico final em atmosfera de oxigênio à uma temperatura de 1100 °C ou 1050 °C por 12 horas.

(9) Resfriamos como na etapa (2).

(10) Novamente moemos e homogenizamos, como na etapa (3). De maneira análoga à etapa (5), obtivemos os espectros de raios X e Mössbauer finais. Tais espectros serviram de base para nosso estudo.

A Fig.3.1 mostra esquematicamente a disposição das amostras no forno.

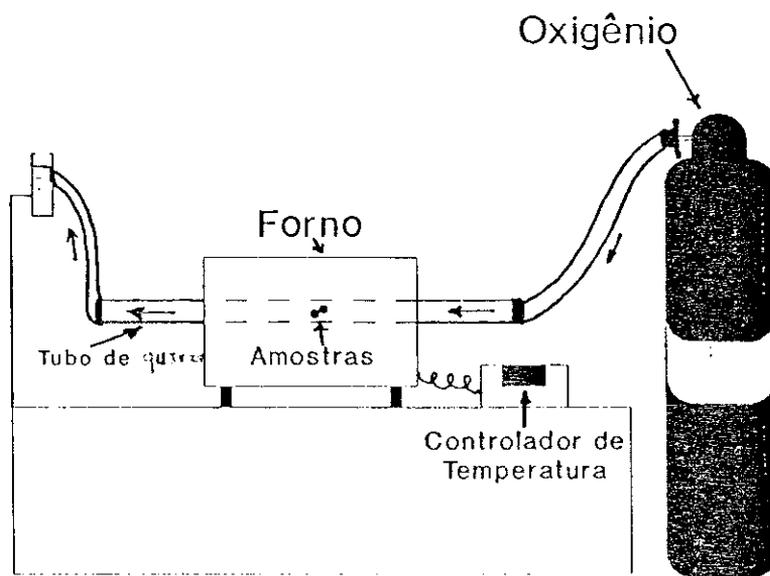


Fig. 3.1 Esquema da disposição das amostras no forno, junto com outros elementos utilizados.

Na Fig. 3.2 mostramos o gráfico da temperatura do forno em função do tempo durante o processo de aquecimento.

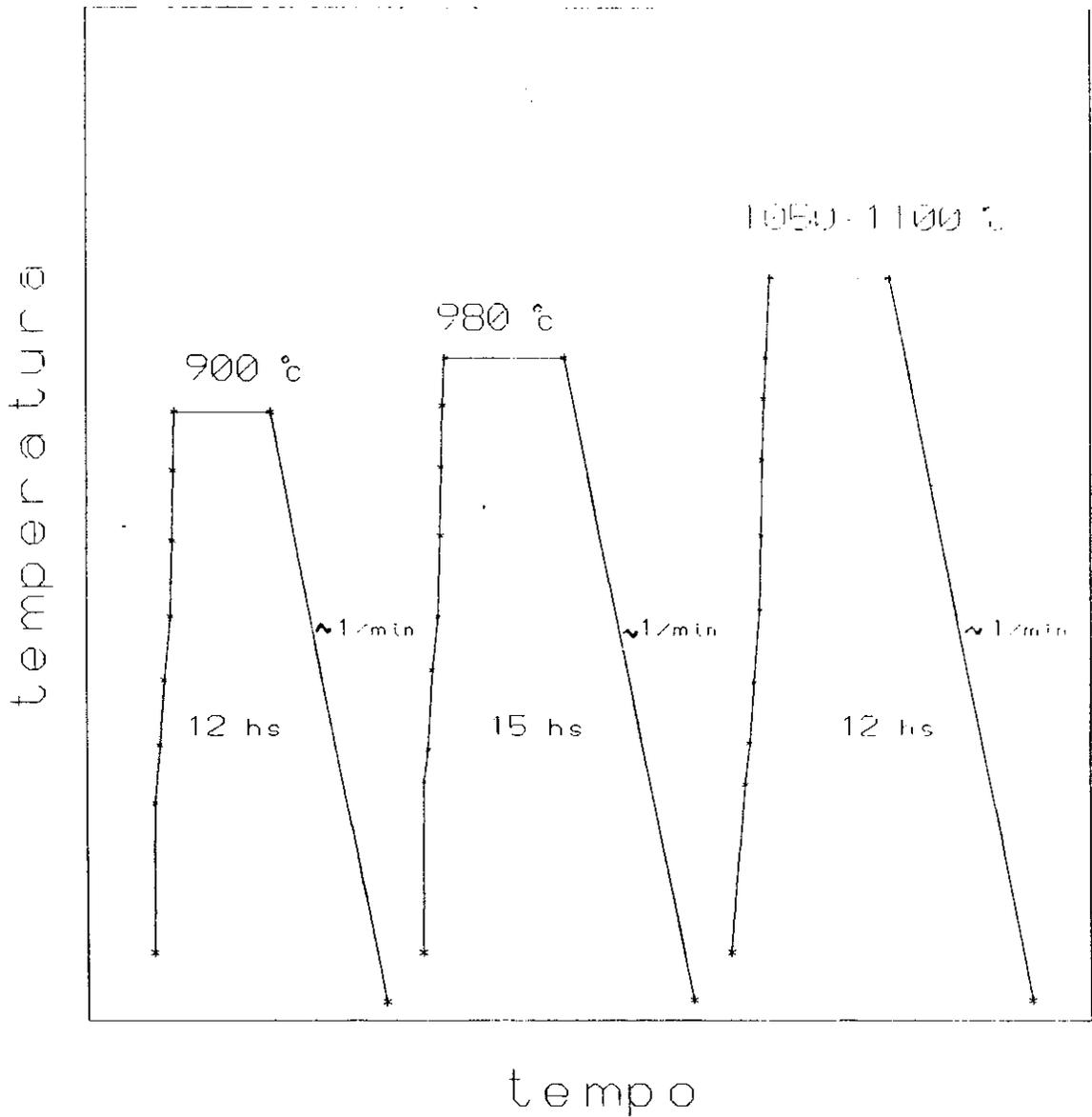


Fig 3.2 Temperatura do forno em função do tempo, durante o processo de aquecimento.

Preparamos uma segunda série de amostras (série II) do sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ dopadas com 1 % de átomos de ^{57}Fe substituindo o Cu, onde a concentração de Gd varia como segue:

Fase T : $x = 0.00, 0.04, 0.08, 0.12$

Fase T* : $x = 0.40, 0.44, 0.46, 0.48$

Fase T' : $x = 0.94, 0.96, 0.98, 1.0$

A preparação e caracterização desta série de amostras foi semelhante ao mencionado acima.

3.2- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Esta técnica é muito importante para o nosso trabalho, porque entre outras coisas, permite conhecer a qualidade e pureza das amostras estudadas. Além disso, a partir do conhecimento da posição dos picos do espectro, podemos calcular os parâmetros a, b e c da célula cristalina.

As amostras foram analisadas com o Difratorômetro Universal de pó, HZG, do CBPF. Usou-se a radiação K_{α} do Cu, cujo comprimento de onda é igual a 1,5418 Å. O ângulo de espalhamento 2θ variou entre 20° e 70° . Os parâmetros da célula unitária foram calculados a partir da posição de pelo menos 10 picos de difração.

3.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe é outra técnica apropriada para nosso trabalho, pois a substituição de alguns átomos de Cu por ^{57}Fe na célula cristalina, permite obter informações (através das interações hiperfinas) das características estruturais e geométricas locais na posição do átomo do Cu.

O equipamento Mössbauer utilizado é do tipo convencional como usado em outros trabalhos no CBPF. Basicamente pode-se distinguir dois tipos de unidades de operação: A) as unidades de controle de energia e B) as unidades de aquisição de dados.

A) As unidades de controle de energia são:

- (1) O transdutor (Mössbauer velocity transducer, MVT-1000, Wissel).
- (2) Uma unidade de "driving" (Driving System, MR-260 or MR-250, Wissel) (U-DRV).

B) As unidades de aquisição de dados são:

- (3) Um detector proporcional (DP) e a fonte de alta voltagem (FAV).
- (4) As unidades de amplificação de sinais (Pre-amp e Amp.)
- (5) Dois analisadores monocanal (Single Channel Analyser, SCA 101, MWE, (SCH 1 e 2).
- (6) Analisador multicanal (System MBMCA 1). Este sistema está composto de: a unidade MC, que inclui um analisador PHA, um

discriminador, um analisador multicanal MCA, um gerador de funções e a interface IEEE 488.

A Fig.3.2 mostra esquematicamente, em um diagrama de blocos, o espectrômetro Mössbauer utilizado no presente trabalho.

O funcionamento básico do espectrômetro é: O transdutor é a unidade que fornece o movimento oscilatório à fonte . O movimento da fonte é relativo ao absorvedor e o efeito Doppler que acompanha a radiação da fonte permite compensar os deslocamentos dos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor induzidos pelas interações hiperfinas. O transdutor é composto pela bobina motora (BM) e pela bobina sensora (BS). A primeira está alimentada por uma tensão senoidal ou triangular através da unidade de "driving"; esta última unidade, por sua vez, está conectada ao gerador de funções do MBCMA 1.

A bobina motora é responsável pelo movimento do eixo do transdutor sobre o qual estão montadas a fonte e a bobina sensora. As duas bobinas encontram-se dentro de um campo magnético permanente. Nesta condição, a bobina sensora detecta a corrente induzida na bobina motora em movimento. A corrente induzida é proporcional a velocidade real da fonte. Os dois sinais (o sinal senoidal e o sinal da corrente) são comparados, gerando um "sinal erro" que é minimizado pela unidade de driving, permitindo deste modo o controle da velocidade máxima da fonte.

O MBCMA 1 recebe os pulsos provenientes dos dois analisadores monocanais, os quais através de um sistema de janelas selecionam os pulsos correspondentes ao raio γ de 14,4 Kev e seu pico de escape formado na mistura de gás dentro do detector. Estes pulsos



são armazenados pelo analisador multicanal de 512 canais. O gerador de funções interno também fornece um pulso cada vez que um ciclo do sinal é iniciado, de modo que este pulso abre o avanço dos canais para que a velocidade máxima negativa (ou positiva) coincida com o canal zero. Além disso, a frequência de varredura dos canais deve coincidir com a frequência do transdutor de forma a minimizar o sinal erro. Finalmente depois que o último canal foi chamado, o analisador multicanal emite outro pulso que detém o avanço dos canais, e tudo fica como no princípio até que a sequência volte a ser repetida.

A interface IEEE 488 permite a conexão com um microcomputador IBM-AT ou PC-AT. Para tal efeito se dispõe de "software", que inclui um programa para um rápido ajuste de dados. Este programa permite fazer uma estimativa rápida dos parâmetros hiperfinos do espectro. Neste trabalho as medidas dos parâmetros Mössbauer foram feitas à temperatura ambiente.

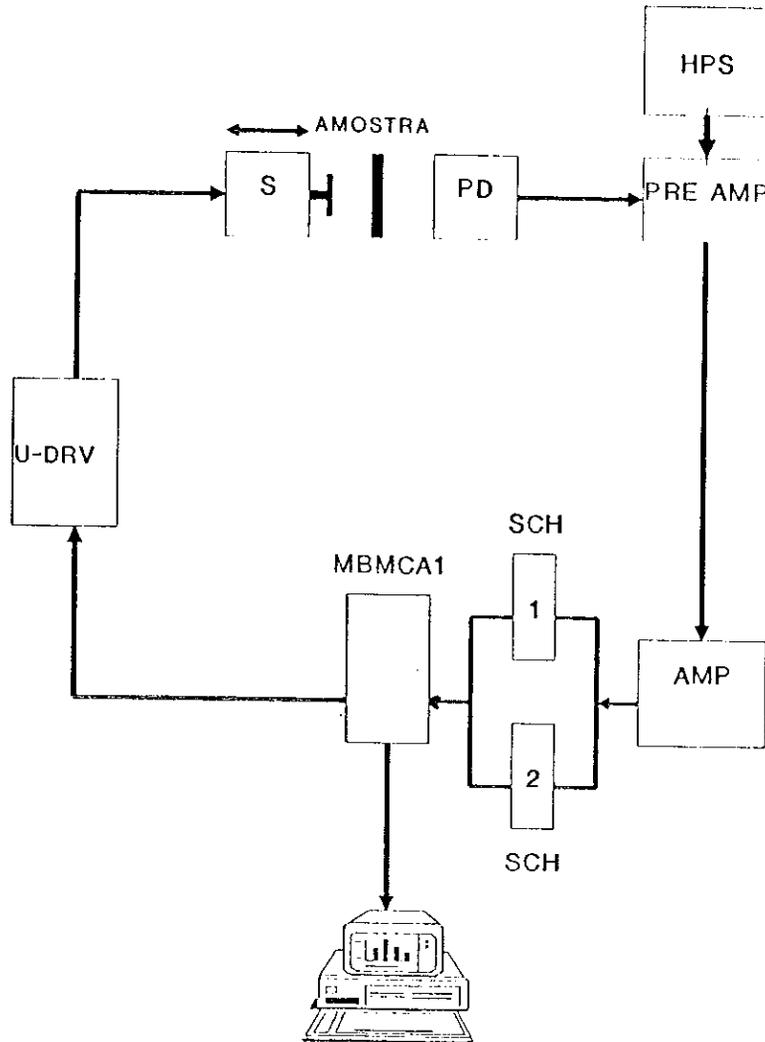


Fig. 3.2 Diagrama de blocos de um espectrômetro Mössbauer como utilizado neste trabalho.

CAPÍTULO 4

INTERAÇÕES HIPERFINAS

São conhecidas como interações hiperfinas aquelas interações electromagnéticas que ocorrem entre a carga nuclear e a carga eletrônica que envolve o núcleo de um átomo. Como resultado desta interação, os campos locais (elétricos ou magnéticos) que atuam no núcleo atômico, causam deslocamentos e/ou desdobramentos dos níveis de energia nucleares. Nestes campos locais pode-se incluir também o campo magnético externo aplicado e os campos devidos às cargas elétricas e momentos magnéticos distantes (o campo cristalino, por exemplo).

A energia associada à interação hiperfina é da ordem de 10^{-8} a 10^{-6} eV, e especificamente compreende a interação entre o momento quadrupolar nuclear elétrico (Q) e o gradiente do campo cristalino (V_{zz}); e por outro lado, entre o momento dipolar magnético do núcleo e os momentos magnéticos dos elétrons orbitais. Também deve-se incluir a interação monopolar elétrica da carga nuclear e o campo elétrico local.

A espectroscopia Mössbauer é uma das técnicas que permite observar a energia envolvida nas transições nucleares hiperfinas. Medindo a energia, a intensidade ou a possível polarização da radiação emitida nas transições dos níveis hiperfinos nucleares, pode-se deduzir o módulo e a direção do campo local, se ao mesmo tempo for conhecida a forma da interação e os parâmetros nucleares.

Neste capítulo, apresentamos um resumo das características básicas das interações hiperfinas dentro do contexto da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe (ver Apêndice A).

4.1- O HAMILTONIANO DE INTERAÇÃO HIPERFINA

O Hamiltoniano total do sistema atômico é dado por:

$$H = H_n + H_e + H_{hp} \quad (4.1)$$

onde H_n é o Hamiltoniano nuclear, H_e é o Hamiltoniano eletrônico, e H_{hp} é o Hamiltoniano hiperfino. Para nosso objetivo, só o Hamiltoniano H_{hp} é importante e representa uma pequena perturbação nos dois primeiros termos do segundo membro da eq. (4.1).

O hamiltoniano hiperfino H_{hp} contém três termos, como indica a seguinte equação:

$$H_{hp} = H(e0) + H(e2) + H(m1) + \dots \quad (4.2)$$

O primeiro termo $H(e0)$ é chamado interação monopolar elétrica e representa a interação Coulombiana entre o núcleo e os elétrons s.

Seu efeito causa um deslocamento dos níveis nucleares. O segundo termo $H(e2)$ é a interação quadrupolar elétrica, e o termo $H(m1)$ representa o acoplamento entre o momento dipolar magnético do núcleo e o campo magnético efetivo no núcleo. Tanto $H(e2)$ como $H(m1)$ causam desdobramentos dos níveis de energia nucleares, sem deslocar o centro de gravidade destes multipletes. A interação dipolar elétrica $H(e1)$ é proibida por causa da paridade ímpar das funções de onda.

Um espectro Mössbauer, em geral, reflete a natureza e a magnitude das interações hiperfinas entre o núcleo Mössbauer e os campos circundantes. A interação associada com o termo $H(e0)$ afeta a posição das linhas de ressonância na escala de velocidades (energia), originando o chamado deslocamento isomérico (IS) ou deslocamento do centro de gravidade do espectro Mössbauer. Na escala de velocidades, a intensidade das interações hiperfinas se mede em unidades de mm/s, tendo em conta que 1 mm/s equivale a $4.8 \cdot 10^{-8}$ eV para o ^{57}Fe (ver eq. A.4, Apêndice A).

4.2 - O DESLOCAMENTO ISOMÉRICO E O DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR

Estas duas interações -de natureza elétrica - originam-se explicitamente da expansão da energia eletrostática:

$$H_e = \int V_E \rho_N d^3r \quad (4.3)$$

onde V_E é o potencial elétrico devido aos elétrons e ρ_N é a densidade de carga nuclear. Considerando a expansão de Taylor do potencial V_E em torno da origem, temos:

$$V_E(\mathbf{r}) = V_E(0) + \sum x_i \frac{\partial V_E}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \sum x_i x_j \frac{\partial^2 V_E}{\partial x_i \partial x_j} + \dots \quad (4.4)$$

substituindo a eq. (4.4) na eq. (4.3), resulta (os detalhes matemáticos podem ser vistos nas referências conhecidas [21, 25]):

$$H_e = eZV(0) + \frac{2\pi}{3} e^2 Z |\psi(0)|^2 \langle R^2 \rangle + \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)} \{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_x^2 - I_y^2) \} \quad (4.5)$$

O significado de cada um dos termos da equação (4.5) descreve-se abaixo.

O DESLOCAMENTO ISOMÉRICO (IS)

O primeiro termo do segundo membro da equação (4.5), representa a energia da interação Coulombiana de um núcleo pontual de carga eZ . O segundo termo é a correção do tamanho finito do núcleo e é proporcional ao seu raio quadrático médio $\langle R^2 \rangle$ e à densidade de carga dos elétrons no núcleo $e^2 |\psi(0)|^2$ ($\psi(0)$ é a função da onda do elétron na origem).

O valor de $\langle R^2 \rangle$ para o isótopo ^{57}Fe é diferente no estado fundamental e no estado excitado ($\langle R^2 \rangle_e \neq \langle R^2 \rangle_f$). Portanto o deslocamento na energia que ocorre na transição entre o estado excitado e o estado fundamental é dado por:

$$\delta E = \delta E_e - \delta E_f = \frac{2\pi}{3} e^2 Z |\psi(0)|^2 (\langle R^2 \rangle_e - \langle R^2 \rangle_f) \quad (4.6)$$

Experimentalmente através da espectroscopia Mössbauer só é possível medir a diferença do termo δE (dada pela equação (4.6))

entre a fonte e o absorvedor. A fonte está caracterizada pela função $\psi_s(o)$ e o absorvedor pela função $\psi_a(o)$. Portanto o chamado deslocamento isomérico $IS = \delta E_s - \delta E_a$ (sem incluir as correções relativísticas) é dado por:

$$I.S. = \frac{2\pi}{3} Z e^2 R^2 \frac{\delta R}{R} \{ |\psi_a(o)|^2 - |\psi_s(o)|^2 \} \quad (4.7)$$

onde $\delta R = R_e - R_f$.

Em nosso trabalho utilizamos uma fonte de ^{57}Co numa matriz de Rh, portanto neste caso $|\psi_s(o)|^2 = C$ é constante. Além disso, para o ^{57}Fe o valor de $\delta R/R = -1.4 \cdot 10^{-3}$ [29]. Com estas considerações, a equação (4.7) fica:

$$IS = - \text{const} \{ |\psi_a(o)|^2 - C \} \quad (4.8)$$

Desta última equação deduz-se que se IS é positivo, isto indica uma diminuição da densidade eletrônica do núcleo absorvedor em relação à fonte. Entretanto, se IS é negativo ocorre o contrário.

Como sabemos a densidade dos elétrons no núcleo deve-se fundamentalmente aos elétrons s . A densidade total de elétrons s no núcleo de um átomo, que pode encontrar-se formando parte de um composto, deve-se a duas contribuições: uma devido aos orbitais s das camadas internas e outra devido aos orbitais de valência. Estes elétrons de valência são muito sensíveis às mudanças na estrutura eletrônica das camadas de valência (mudanças nas ligações químicas, por exemplo). Tais alterações afetam a densidade de elétrons s no núcleo geralmente de duas maneiras : 1)

diretamente, alterando a população de elétrons s na camada de valência, 2) indiretamente, blindando os elétrons s por elétrons p-, d-, f-. Esta blindagem origina o decréscimo de $|\psi(0)|^2$ no núcleo. Portanto o IS proporciona informação sobre as propriedades de valência, estados de oxidação do átomo Mössbauer e etc.

O DESDOBRAMENTO QUADROPOLAR (QS)

O terceiro termo do segundo membro da equação (4.5) é o operador de acoplamento entre o momento quadrupolar elétrico do núcleo e o gradiente do campo elétrico. O significado dos termos desta equação são:

$$V_{11} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \quad : \quad \text{componentes diagonais do tensor Gradiente do Campo Elétrico (EFG).}$$

eq = V_{zz} : componente V_{zz} do tensor EFG

I_x, I_y, I_z : componentes do operador spin nuclear

I : número quântico de spin nuclear

Q : momento quadrupolar elétrico nuclear

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad : \quad \text{parâmetro de assimetria}$$

onde, $|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$

Os autovalores do operador de interação quadrupolar são:

$$E_0 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (4.9),$$

onde $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$

Os estados com $m_I = \pm I$ estão degenerados por causa do termo m_I^2 na equação (4.9).

Como um exemplo da aplicação do resultado anterior, consideremos o núcleo Mössbauer ^{57}Fe (Apêndice A): este isótopo tem um estado excitado com $I = 3/2$ e um estado fundamental com $I = 1/2$. O estado excitado desdobra-se em dois sub-estados duplamente degenerados $|3/2, \pm 3/2\rangle$ e $|3/2, \pm 1/2\rangle$, entretanto o estado fundamental não se desdobra porque $Q = 0$. Supondo uma simetria axial do EFG ($\eta = 0$), obtemos :

$$E_0(\pm 3/2) = 3e^2qQ/12 = 3eQV_{zz}/12$$

$$E_0(\pm 1/2) = -3e^2qQ/12 = -3eQV_{zz}/12$$

A diferença de energia ΔE_0 (chamado desdobramento quadrupolar QS) entre estes dois sub-estados é :

$$\Delta E_0 = E_0(\pm 3/2) - E_0(\pm 1/2) = eQV_{zz}/2 \quad (4.10)$$

A Fig.4.1 mostra esquematicamente o desdobramento do nível excitado do núcleo ^{57}Fe e as transições correspondentes.

Chamamos atenção para o fato de que pelas medidas convencionais, temos acesso apenas ao $|\Delta E_0|$ ficando indefinido o sinal de V_{zz} . Para isso é necessário realizar medidas em presença de campo magnético externo ou utilizar o absorvedor na forma de monocristal.

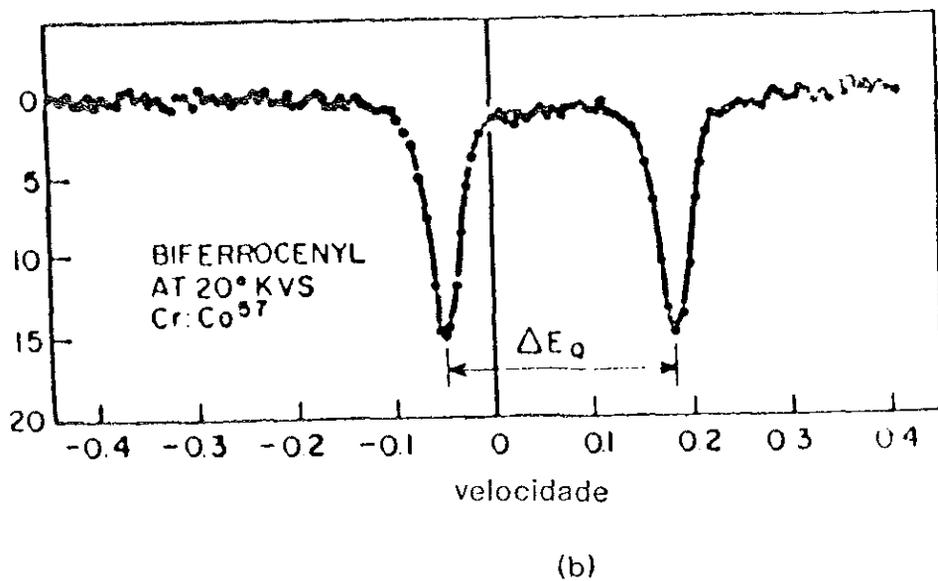
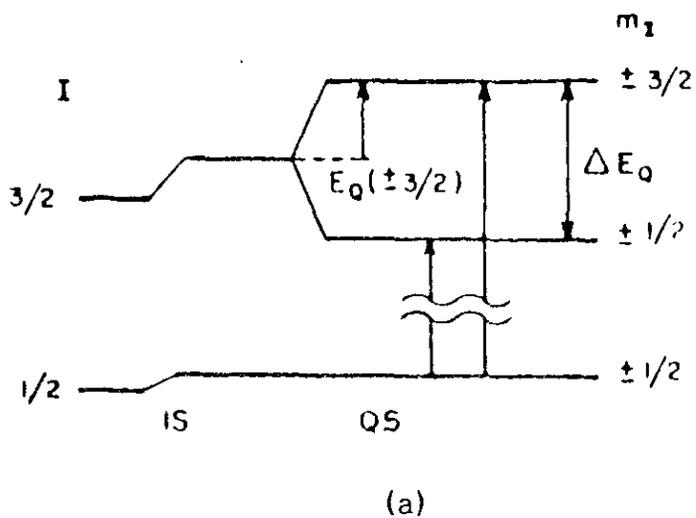


Fig. 4.1 (a) Desdobramento quadrupolar do núcleo ^{57}Fe e as transições entre os sub-níveis excitado e fundamental, (b) Espectro esquemático resultante.

De acordo com a equação (4.10), o QS é proporcional ao produto do momento quadrupolar Q e o gradiente do campo elétrico V_{zz} . Para Q fixo, QS varia só como função de V_{zz} . As duas fontes principais do EFG são as cargas dos íons da rede e os elétrons nas camadas incompletas do próprio átomo. A contribuição dos íons da rede aparece quando suas posições geram uma simetria menor que a cúbica. Porém o EFG dos íons da rede pode ser modificado pelas camadas de elétrons do próprio átomo, criando deste modo seu próprio EFG. Este fenômeno se chama "antishielding". O EFG das camadas semicheias (camadas não esféricas) tendem a ser maiores que o dos íons distantes. Este gradiente de campo também tem correções de "Shielding" ou "antishielding" [28].

A aplicação mais importante da interação quadrupolar em nosso trabalho é que através das medidas do desdobramento quadrupolar QS e deslocamento isomérico IS das diferentes amostras, podemos estudar -entre outras coisas- as mudanças da estrutura geométrica que circunda os sítios dos átomos de Cu (os quais foram substituídos por átomos de ^{57}Fe) causadas por variações da concentração de Gd.

4.3 - O DESDOBRAMENTO MAGNÉTICO

Um núcleo com spin nuclear $I > 0$, tem um momento dipolar magnético μ , o qual pode interagir com o campo magnético efetivo local H. O Hamiltoniano de interação é dado por :

$$H(m1) = - \mu \cdot H = - g_N \beta_N I \cdot H \quad (4.11)$$

onde g_N é o fator de Landé nuclear e $\beta_N = eh/4\pi Mc$ é o magneton

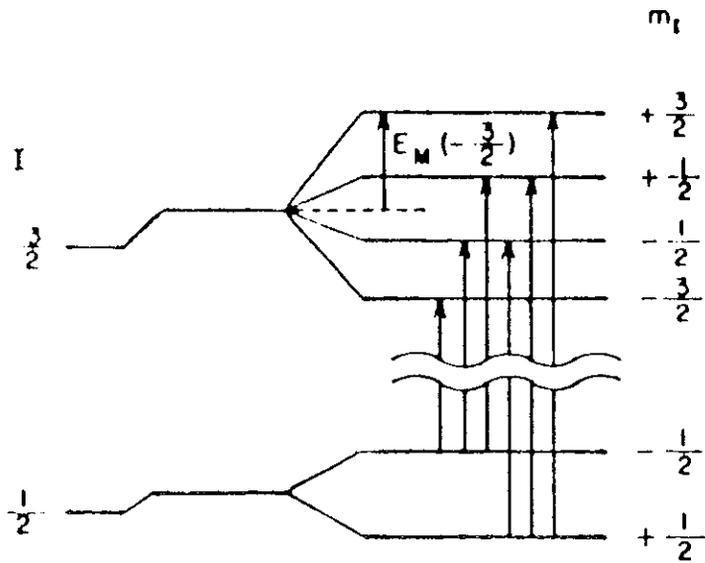
nuclear de Bohr.

Os autovalores do Hamiltoniano $H(m_I)$, usando a teoria de perturbações de primeira ordem, é dado por :

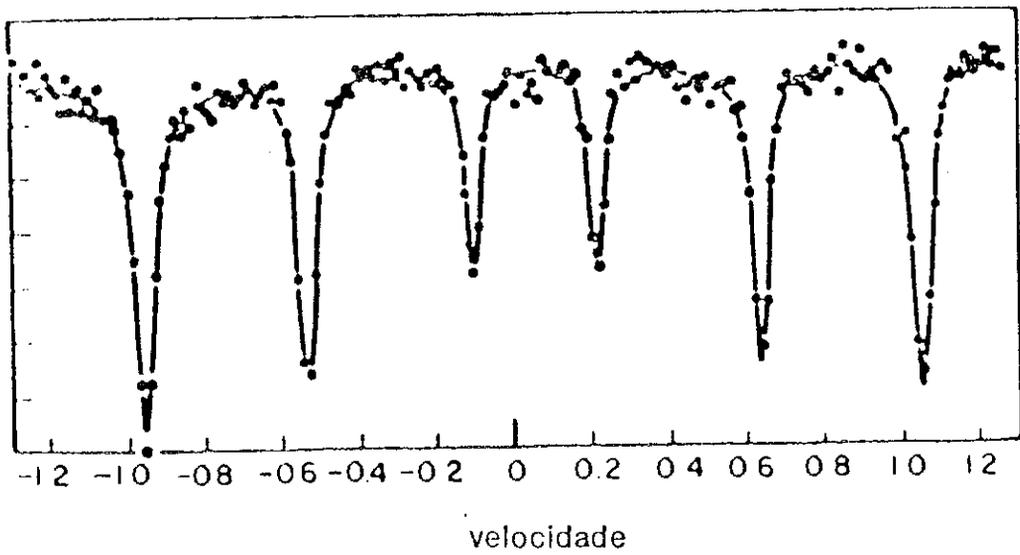
$$E_m = - \mu H m_I / I = - g_N \beta_N H m_I \quad (4.12)$$

onde m_I pode ter $2I + 1$ valores.

Para o caso do ^{57}Fe , o estado excitado tem $I = 3/2$ e o estado fundamental $I = 1/2$. Portanto, o campo magnético local desdobra esses estados em subníveis (efeito Zeeman nuclear) como se segue: estado fundamental: $|1/2, -1/2\rangle, |1/2, 1/2\rangle$, estado excitado: $|3/2, -3/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle, |3/2, 1/2\rangle, |3/2, 3/2\rangle$. As transições gama correspondentes entre o subníveis excitado e fundamental estão governados pelas regras de seleção de radiação dipolar magnética $\Delta l = 1, \Delta m = 0, \pm 1$. A Fig. 4.2 mostra esquematicamente as transições gama entre os subníveis para o ^{57}Fe e o espectro resultante, onde a intensidade do sexteto das linhas estão na razão 3:2:1:1:2:3.



(a)



(b)

Fig. 4.2 Desdobramento magnético, (a) Desdobramento dos níveis nucleares do ^{57}Fe e as transições correspondentes, (b) Espectro Mössbauer resultante

Chama-se campo interno, ao campo magnético efetivo que atua no núcleo e tem origem nos próprios elétrons que circundam o núcleo. Os principais contribuintes do campo interno são:

(1) A interação de contato de Fermi: é o acoplamento direto entre o núcleo e a densidade de elétrons s não emparelhados:

$$H_s = - \frac{16\pi}{3} \beta < \sum (\uparrow \psi_s^2(o) - \downarrow \psi_s^2(o)) > \quad (4.13)$$

(2) A contribuição do momento magnético orbital L:

$$H_L = -2\beta < \frac{1}{r^2} > < L > \quad (4.14)$$

(3) Interação dipolar do spin dos elétrons:

$$H_H = - 2\beta < \frac{3r(s \cdot r)}{r^5} - \frac{s}{r^3} > \quad (4.15)$$

A estrutura hiperfina do espectro Mössbauer depende do estado magnético da amostra: paramagnética, ferromagnética ou antiferromagnética.

O estudo das interações combinadas quadrupolar e magnética pode ser visto nas referências conhecidas [25,30].

CAPÍTULO 5

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mencionamos inicialmente, o aumento da concentração de Gd no sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ induz as fases T, T* e T' (como foi visto no Cap. 2 (Fig.2.7)). Neste capítulo apresentamos os resultados e discussão deste estudo feito por análise de difração de raios X e por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente.

Como utilizamos duas séries de amostras, chamaremos série I as amostras do sistema que tem uma concentração de Gd de $x = 0, 0.35, 0.45, 0.75, 1.00$. Para esta série I usaremos a seguinte nomenclatura: GI(0.00), GI(0.35), GI(0.45), GI(0.75), GI(1.00) respectivamente. A série II corresponde à seguinte concentração de Gd: fase T: $x = 0.00, 0.04, 0.08, 0.12$; fase T*: $x = 0.40, 0.44, 0.46, 0.48$ e fase T': $x = 0.90, 0.94, 0.98, 1.00$ e terá a seguinte nomenclatura: fase T: GII(0.00), GII(0.04), GII(0.08), GII(0.12); fase T*: GII(0.40), GII(0.44), GII(0.46), GII(0.48) e fase T': GII(0.90), GII(0.94), GII(0.98), GII(1.00), respectivamente.

5.1 - ANÁLISE DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DA SÉRIE I

Todas as amostras desta série foram tratadas à temperatura de 1100 °C em oxigênio por 15 horas (após um tratamento prévio a 900 e 980 °C em ar, como foi relatado no capítulo 3). A Fig.5.1 mostra três padrões de difração de raios X representantes desta série: GI(0.00), GI(0.45), GI(1.00) e que correspondem às fases T, T* e T' respectivamente. Todos estes padrões de raios X apresentam picos bem definidos demonstrando uma boa cristalização dos materiais. As amostras foram indexadas numa estrutura de perovskita tetragonal.

O composto GI(0.00) é o primeiro da série I e não contém Gd em sua estrutura ($x=0$), sua fórmula estequiométrica é $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (sec.2.1.2); o padrão de difração de raios X desta amostra supercondutora (Fig. 5.1) coincide com nossa referência [14] exceto por uma pequena impureza de outra fase que desaparece em um tratamento térmico posterior e que não tem efeito real em nosso trabalho. O padrão de difração das amostras GI(0.45) e GI(1.00) (Fig. 5.1) também mostram uma boa qualidade de cristalização dos materiais e coincidem com a referência indicada. A amostra GI(0.35) contém uma mixtura de no mínimo três fases, isto se reflete nos padrões de difração de raios X (não mostrados na Fig. 5.1) onde se observam picos adicionais de intensidade muito menor que as normais. Na tabela 5.1 apresentamos os parâmetros da rede cristalina obtidos para esta série I.

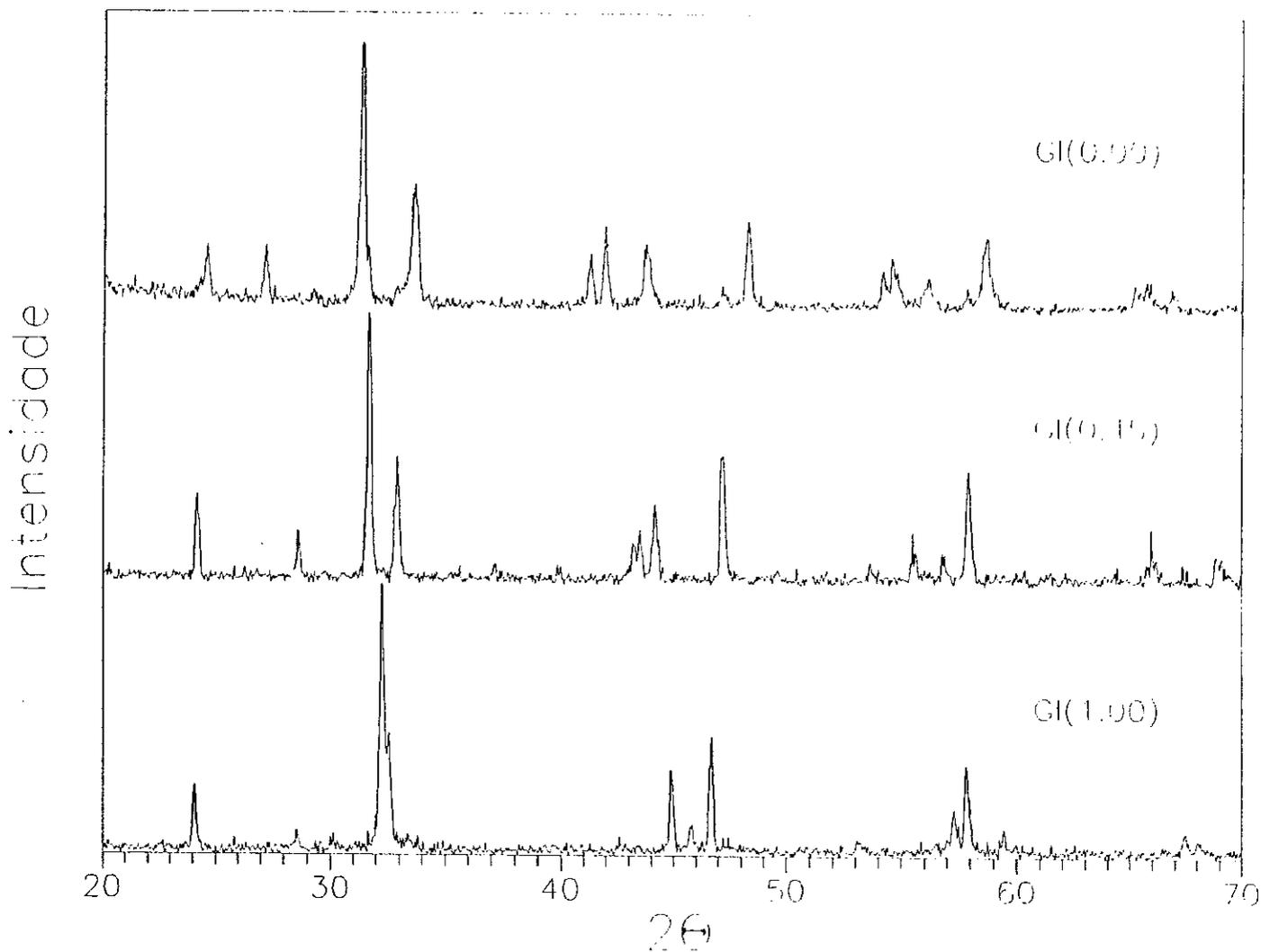


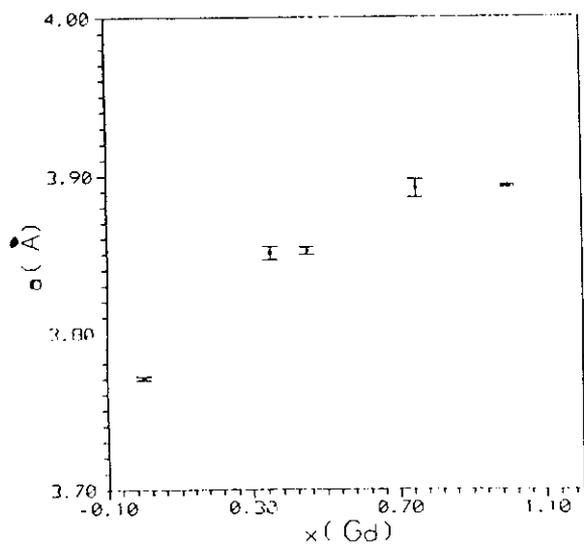
Fig. 5.1 Padrão de difração de raios X das amostras GI(0.00), GI(0.45), GI(1.00) obtidas em um difractor universal de pó, HZG, do CBPF.

TABELA 5.1

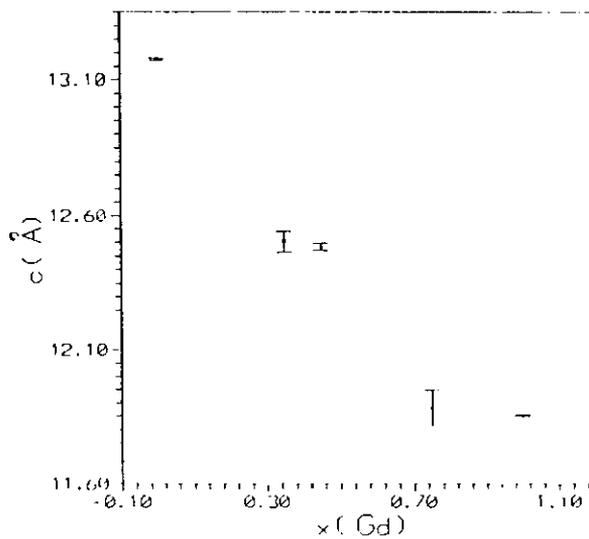
AMOSTRA	a(Å)	c(Å)	c/a	v(Å ³)
GI(0.00)	3.7704	13.1761	3.4946	187.3103
GI(0.35)	3.8506	12.5019	3.2467	185.3671
GI(0.45)	3.8521	12.4833	3.2406	185.2356
GI(0.75)	3.8918	11.8807	3.0527	179.9464
GI(1.00)	3.8929	11.8510	3.0443	179.5980

Na Fig. 5.2 mostramos o gráfico dos parâmetros da rede da tabela 5.1 como função nominal da concentração de Gd.

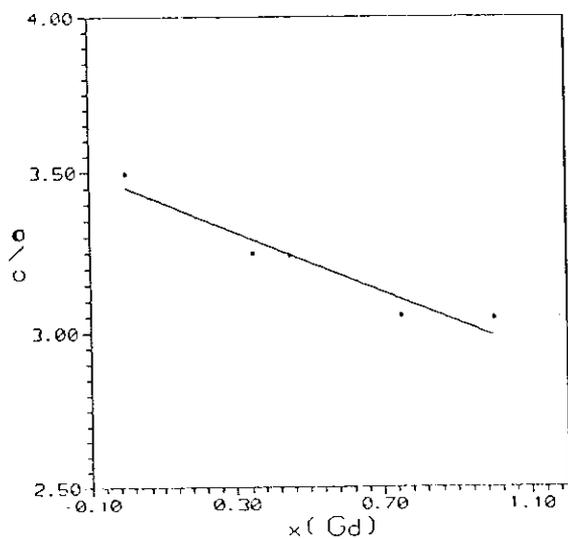
Nota-se na Fig. 5.2 que o parâmetro da rede *a* cresce monotonicamente seguindo a ordem: fase T, T* e T' respectivamente, alcançando seu valor máximo da ordem de 3.9 Å na fase T' (o crescimento total deste parâmetro é da ordem de 3 %). O parâmetro *c* diminui suavemente desde a fase T até a fase T', alcançando o valor mínimo de aproximadamente 11.9 Å na fase T', sendo a redução total da ordem de 10 %. Também a relação *c/a* decresce linearmente desde aproximadamente 3.5 Å (fase T) até aproximadamente 3 Å (fase T').



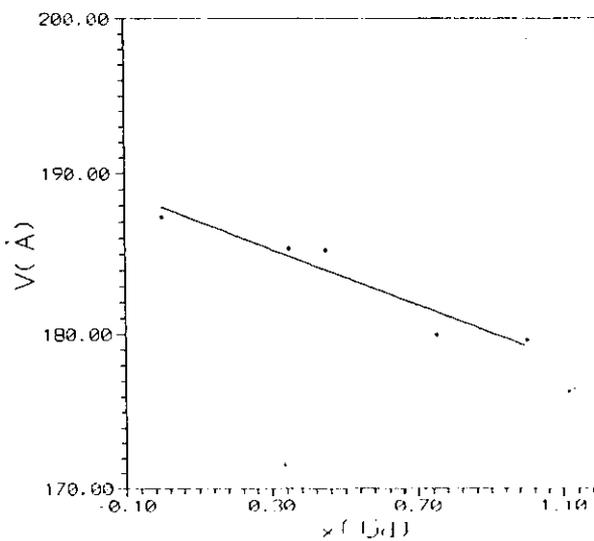
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.2 Parâmetros da rede cristalina para as amostras da série I em função da concentração de Gd, (a) Variação do parâmetro a, (b) Variação do parâmetro c, (c) Variação da relação c/a, (d) Variação do volume V

5.2 - ANÁLISE DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DA SÉRIE II

5.2.1 AMOSTRAS DA FASE T: GII(0.00), GII(0.04), GII(0.08), GII(0.12)

A Fig. 5.3 mostra os padrões de difração de raios X das amostras da fase T (cap.2, sec.2.2.3). Nota-se que todos tem uma boa qualidade de cristalização e contêm uma pequena fração de uma fase espúria que desaparece num tratamento posterior, além disso os padrões são muito parecidos entre si e também se assemelham ao padrão de raios X da amostra GI(0.00) da série I (Fig. 5.1) exceto por algumas variações na intensidade dos picos, possivelmente relacionadas com a pequena variação da concentração de Gd nesta fase.

A tabela 5.2 é um resumo dos parâmetros da rede obtidos para esta fase T seguindo os mesmos métodos que se aplicam nas amostras da série I.

TABELA 5.2

AMOSTRA	a(Å)	c(Å)	c/a	v(Å ³)
GII(0.00)	3.7707	13.1906	3.4982	187.5463
GII(0.04)	3.7687	13.1537	3.4902	186.8233
GII(0.08)	3.7686	13.1263	3.4831	186.4243
GII(0.12)	3.7687	13.1260	3.4829	186.4299

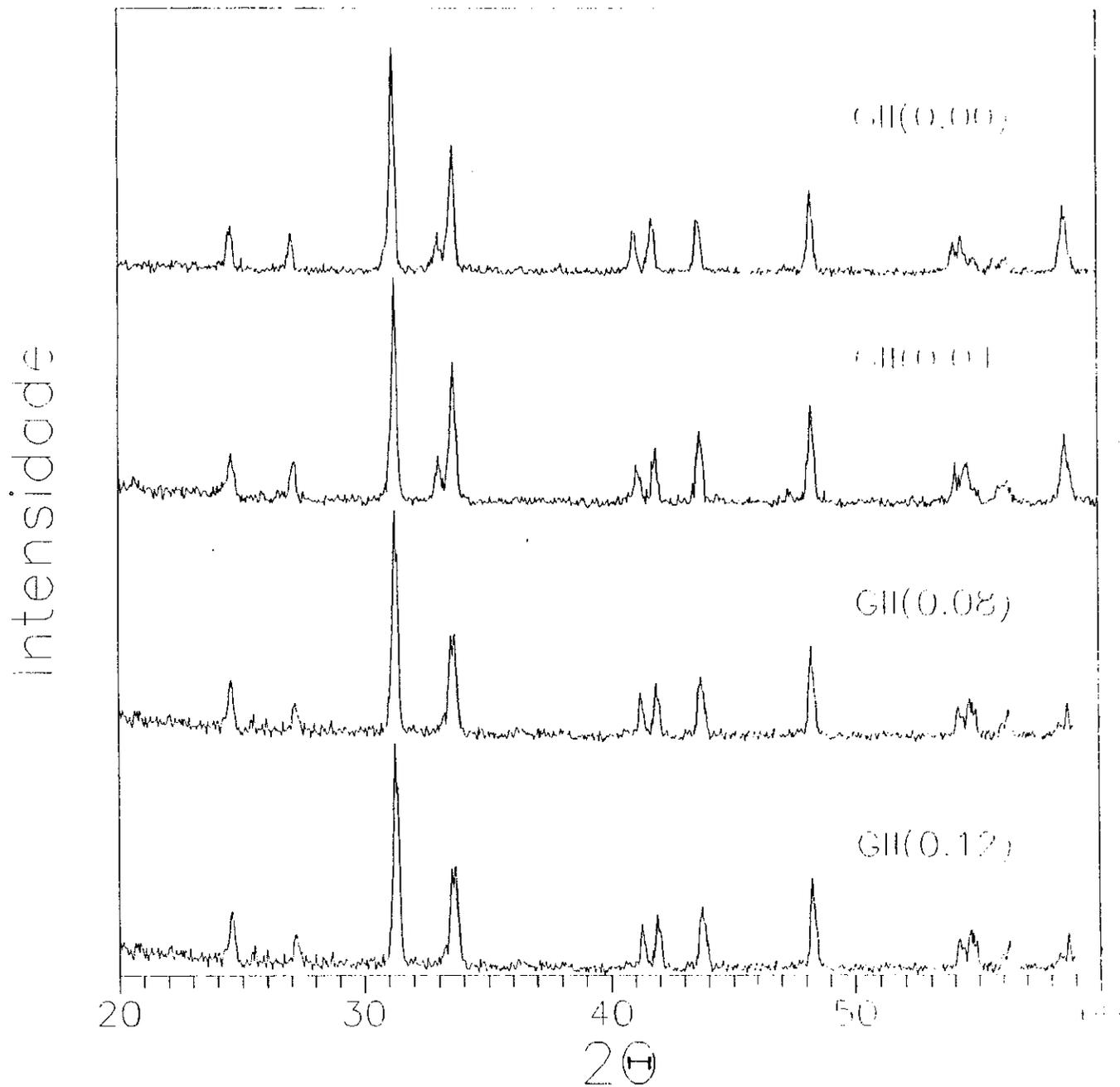
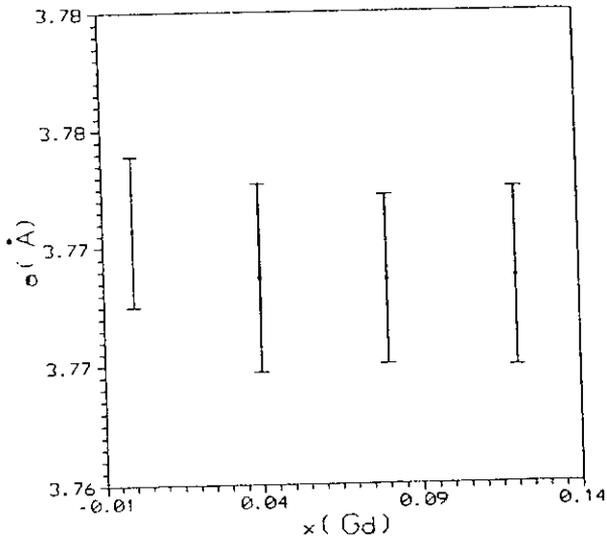
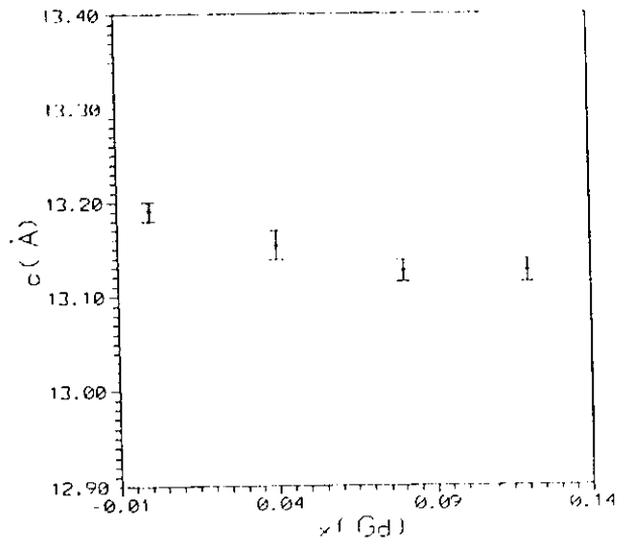


Fig. 5.3 Padrões de difração de raios X das amostras da fase T:
GII(0.00), GII(0.04), GII(0.08) e GII(0.12)

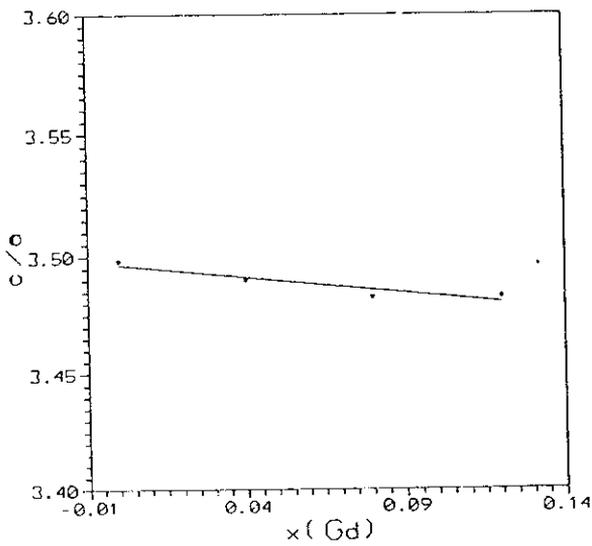
Na Fig.5.4 mostramos os gráficos dos parâmetros da rede cristalina desta fase T em função da concentração de Gd. Observa-se que o parâmetro a é constante e tem um valor da ordem de 3.77 Å. Este valor coincide com $a = 3.77$ Å encontrado na amostra GI(0.00) da série I (Tabela 5.1). O parâmetro c tem uma ligeira diminuição linear, embora a relação c/a permaneça constante e tenha o valor de aproximadamente 3.5 (com uma variação de só 0.4 %) que é o mesmo obtido na amostra GI(0.00) da série I (Tabela 5.1). Esses valores mostram que a variação da concentração de Gd no intervalo $0 \leq x \leq 0.1$ (fase T) não altera a distorção Jahn-Teller, permanecendo constantes os parâmetros da rede nesta fase.



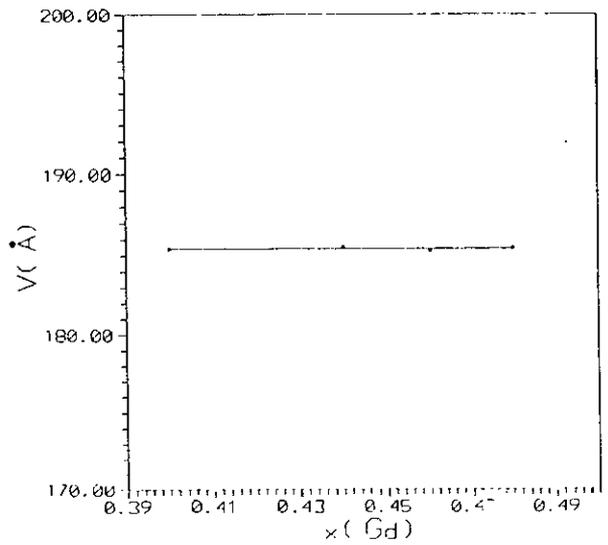
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.4 Parâmetros da rede cristalina em função da concentração de Gd para as amostras da fase T: (a) Parâmetro a, (b) Parâmetro c, (c) Relação c/a, (d) volume V

5.2.2 AMOSTRAS DA FASE T^* : GII(0.40), GII(0.44), GII(0.46), GII(0.48)

A Fig. 5.5 mostra os padrões de difração de raios X das amostras da serie T^* . Todas possuem uma boa cristalização dos materiais e uma pequena fração de fase espúria que desaparece em um tratamento térmico posterior e não tem importância em nosso trabalho.

A tabela 5.3 mostra os parâmetros da rede obtidos nesta última fase incluindo a relação c/a .

TABELA 5.3

AMOSTRA	a (Å)	c (Å)	c/a	V(Å ³)
GII(0.40)	3.8481	12.5065	3.2500	185.1947
GII(0.44)	3.8544	12.4883	3.2400	185.5312
GII(0.46)	3.8512	12.4916	3.2436	185.2722
GII(0.48)	3.8504	12.5103	3.2491	185.4725

A Fig.5.6 mostra o gráfico destes parâmetros da rede em função da concentração de Gd. Observa-se que os parâmetros a, c, c/a e V são quase constantes (dentro do erro experimental). Esses valores médios coincidem essencialmente com a amostra GI(0.45) da série I (tabela 5.1). Portanto, também nesta fase T^* ($0.42 \leq x \leq 0.49$) a distorção Jahn-Teller permanece constante.

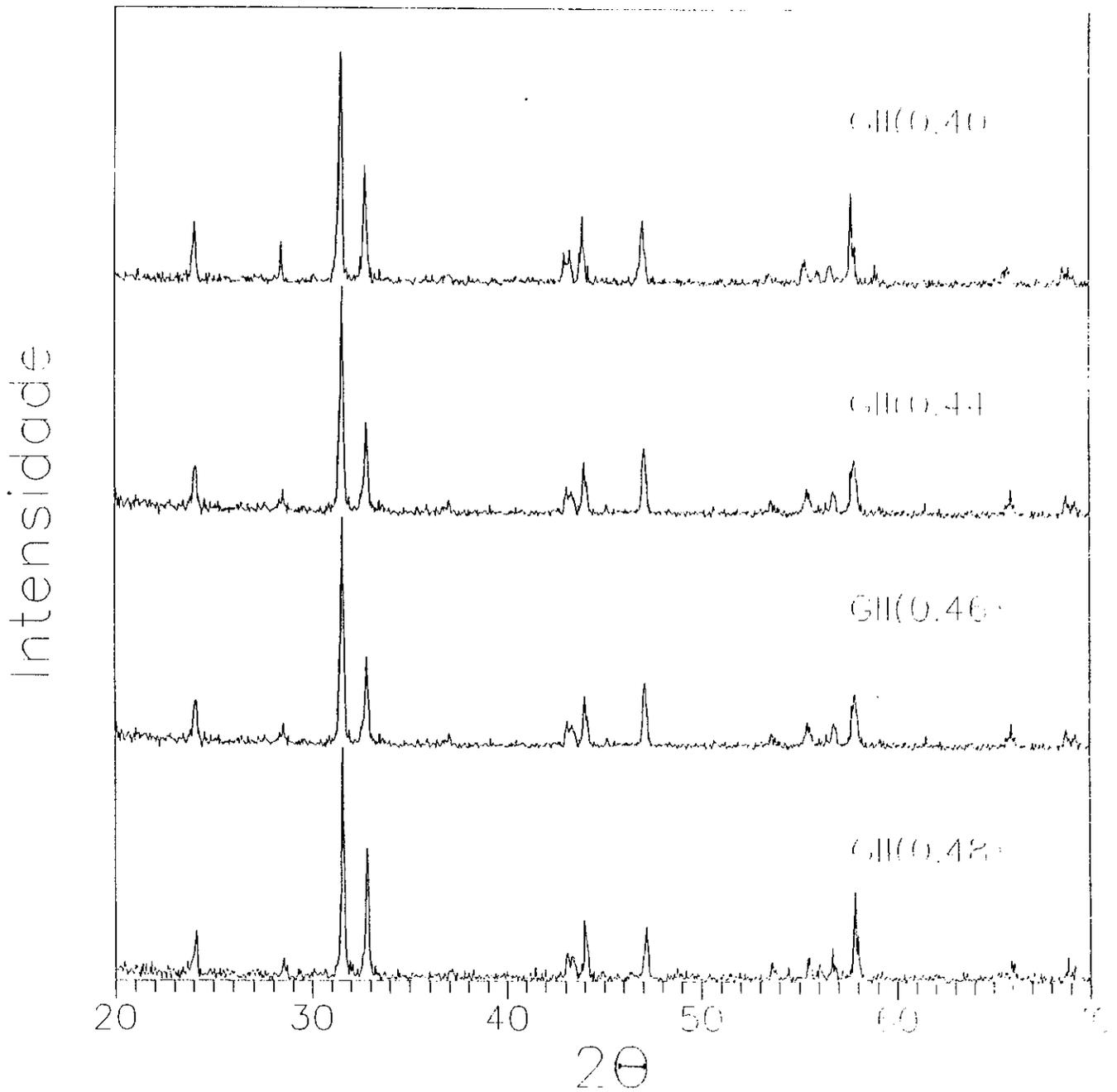
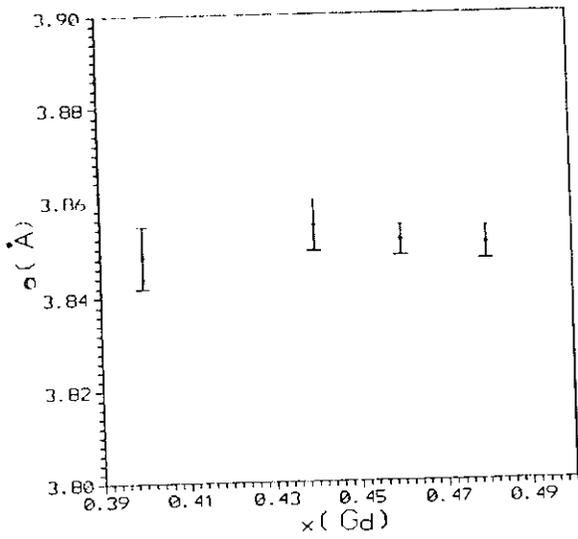
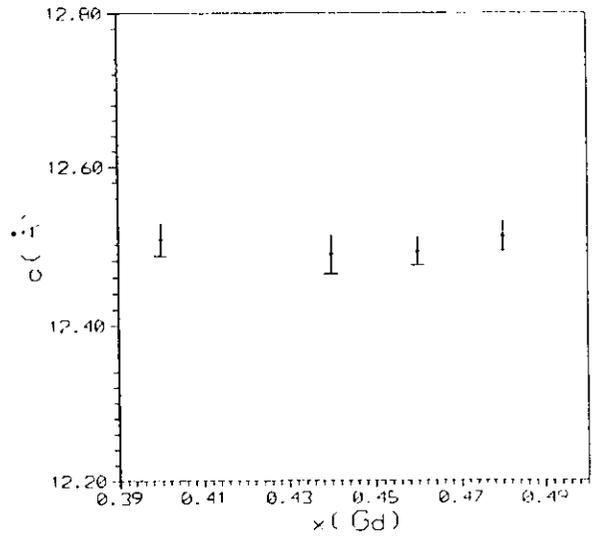


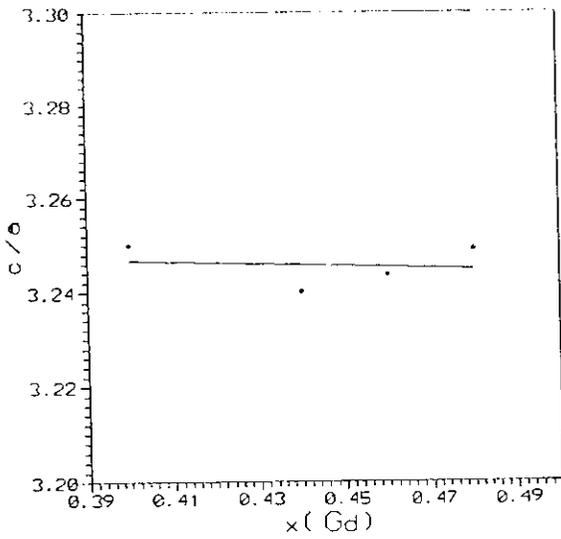
Fig. 5.5 Padrões de difração de raios X para as amostras da faseT^{*}: GII(0.40), GII(0.44), GII(0.46) e GII(0.48).



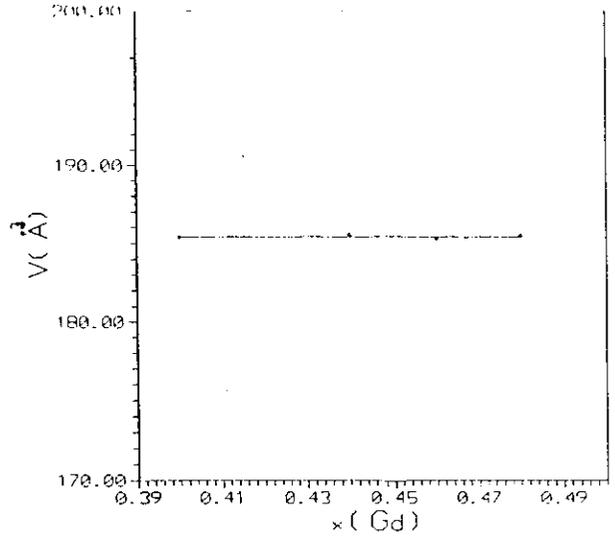
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.6 Parâmetros da rede cristalina das amostras da fase T^* em função da concentração de Gd: (a) Variação do parâmetro a , (b) Variação do parâmetro c , (c) Relação c/a e (d) variação do volume

5.2.3 AMOSTRAS DA FASE T': GII(0.94), GII(0.96), GII(0.98), GII(1.00)

Na Fig. 5.7 mostramos os padrões de difração de raios X das amostras desta fase T' ($0.95 \leq x \leq 1$). Como nos outros casos, estas amostras demonstram uma boa cristalização e uma pequena fase espúria.

A tabela 5.4 é um resumo dos parâmetros da rede cristalina obtidos para a fase T' e a Fig. 5.8 é o gráfico destes parâmetros em função da concentração de Gd.

TABELA 5.4

AMOSTRA	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
GII(0.94)	3.8977	11.8796	3.0478	180.480
GII(0.96)	3.8937	11.8841	3.0521	180.174
GII(0.98)	3.8940	11.8886	3.0531	180.266
GII(1.00)	3.8922	11.8863	3.0539	180.068

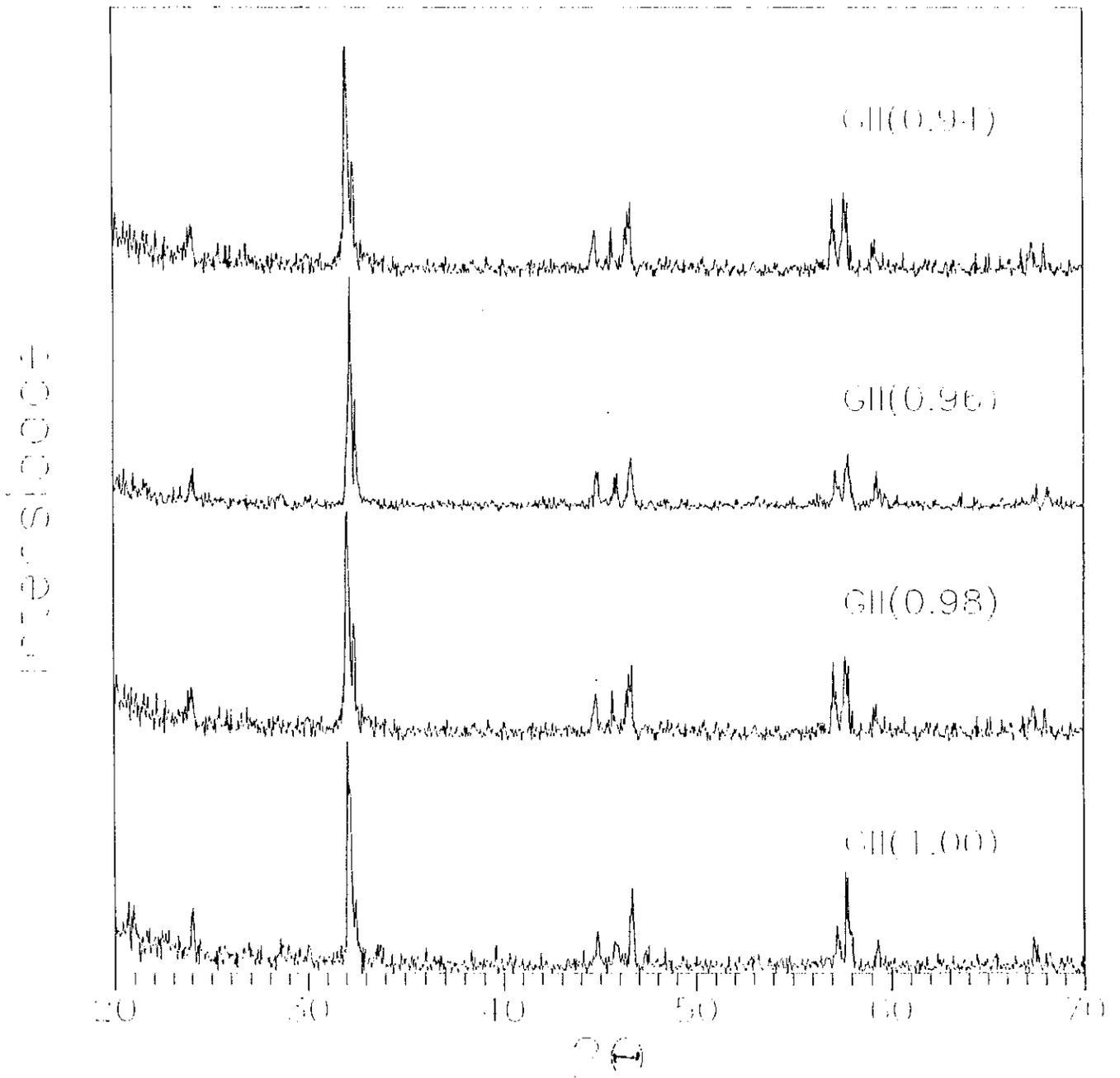
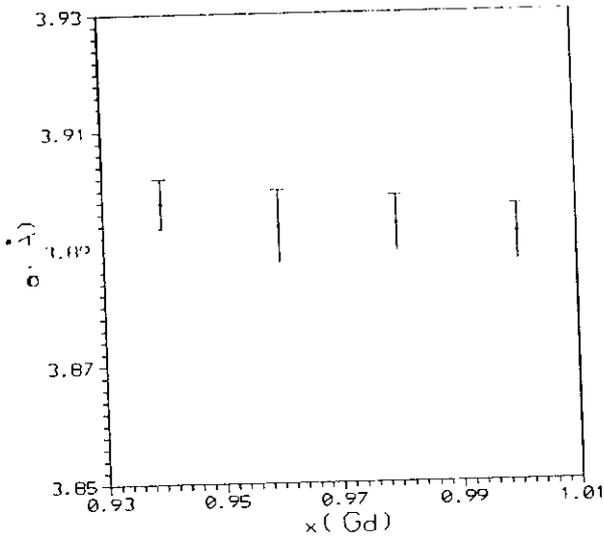
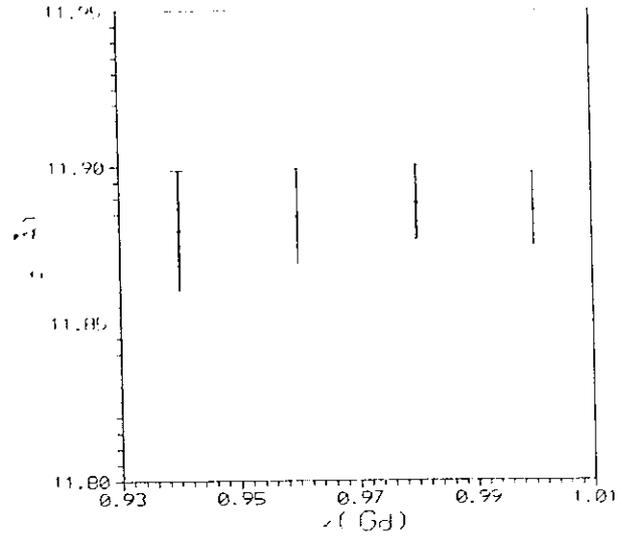


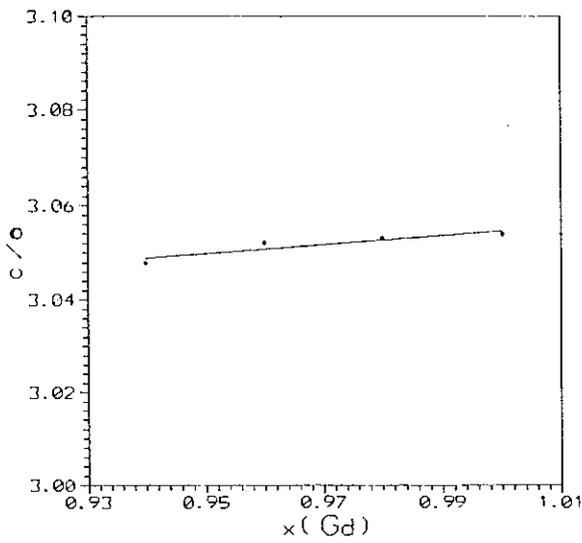
Fig. 5.7 Padrão de difração de raios X das amostras da fase T':
GII(0.94), GII(0.96), GII(0.98) e GII(1.00).



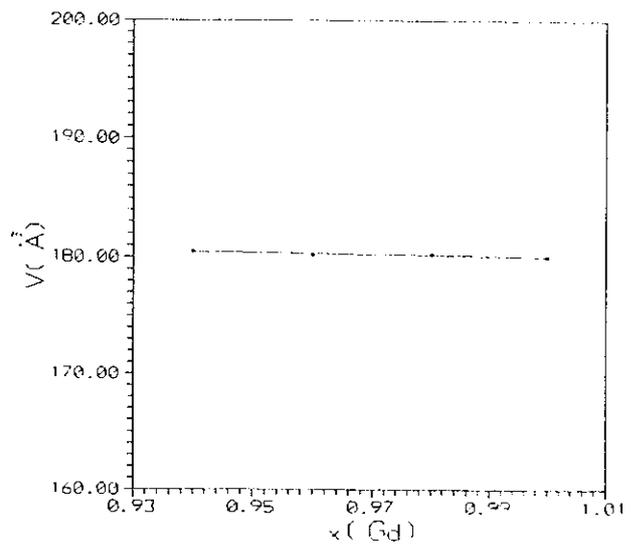
(a)



(b)



(c)



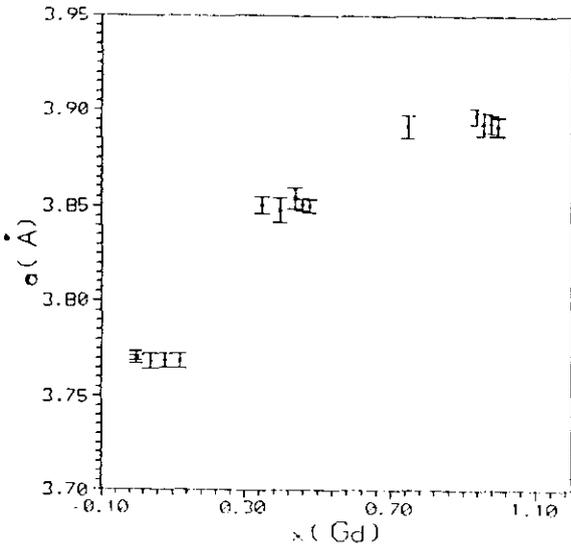
(d)

Fig. 5.8 Parâmetros da rede cristalina das amostras da fase T' em função da concentração de Gd, (a) Parâmetro a, (b) Parâmetro c, (c) relação c/a e (d) Volume V

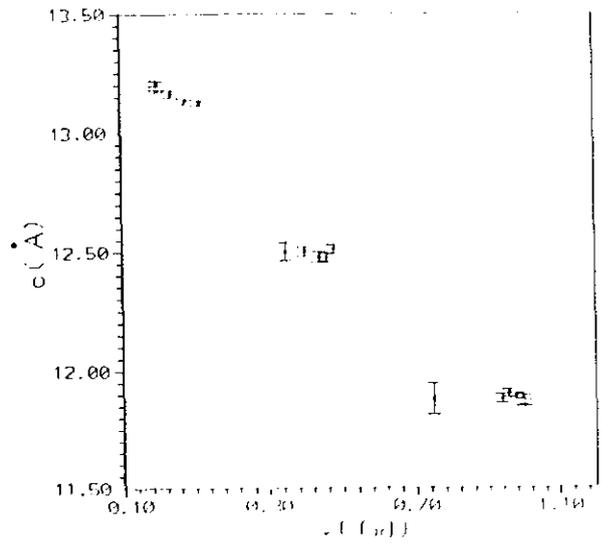
Também neste caso os parâmetros da rede permanecem essencialmente constantes dentro do erro da medição, incluindo a relação c/a . Estes resultados significam que a distorção Jahn-Teller permanece também constante nesta fase T' .

Em suma, podemos afirmar que em cada uma das fases a distorção Jahn-Teller e os parâmetros da rede são constantes dentro do erro das medições. Os valores médios destes parâmetros aumentem nesta ordem: fase T , T^* e T' , porém o parâmetro c diminui na mesma ordem destas fases. A relação c/a também diminui, indicando uma redução da distorção Jahn-Teller desde a fase T a T' ; estes mesmos resultados foram encontrados por Xiao et al [14]. Notamos que as amostras da série I possuem este mesmo comportamento que é um caso particular deste último caso mais geral.

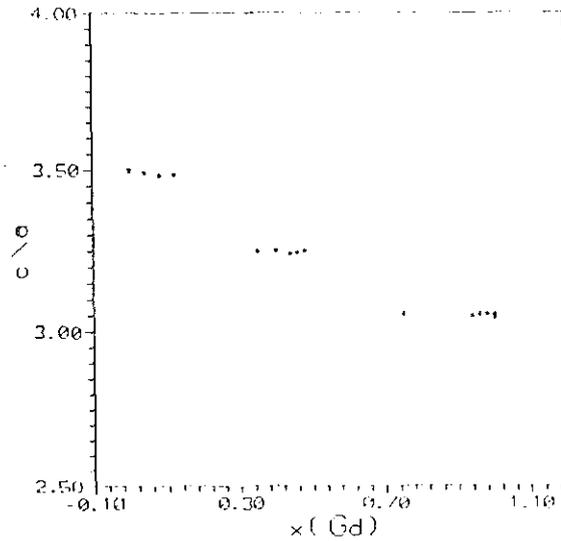
A figura 5.9 mostra os parâmetros a , c e c/a da rede cristalina em função da concentração de Gd no intervalo $0 \leq x \leq 1$ e inclui às amostras das séries I e II.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.9 Variação dos parâmetros da rede cristalina em função da concentração de Gd no intervalo $0 \leq x \leq 1$ e inclui às amostras da série I y II, (a) parâmetro a, (b) parâmetro c, (c) c/a

5.3 ANÁLISE DO ESPECTRO MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS DA SÉRIE I

Como foi mencionado acima, todas as amostras desta série tiveram um tratamento final de 1100 °C no fluxo de oxigênio. Na Fig.5.10 mostramos os espectros Mössbauer correspondentes feitos à temperatura ambiente (nota-se a mudança do espectro da amostra GI(1.00), fase T'). Todos os espectros correspondem à uma interação quadrupolar típica e portanto foram ajustados usando somente dubletos quadrupolares. Os espectros das amostras GI(0.00), GI(0.45) e GI(0.75) precisaram de dois dubletos para serem ajustados, os espectros das amostras GI(0.35), GI(1.00) precisaram de pelo menos três dubletos quadrupolares para conseguir um bom ajuste.

Cada um dos dubletos está associado a um tipo particular de estrutura local de correlação entre os átomos de Cu e os átomos de oxigênio, neste sentido nós chamaremos de espécie A, B, C, D e E cada uma destas estruturas, seguindo a ordem do seu aparecimento ao longo da série.

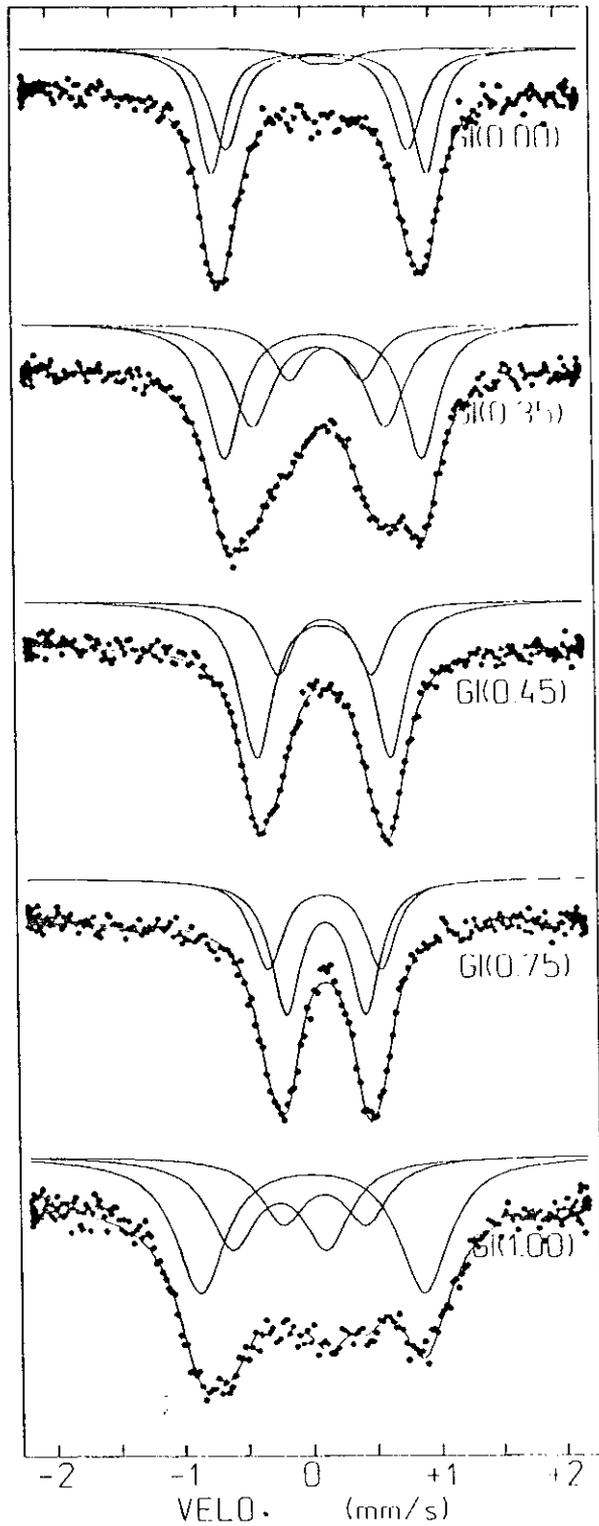


Fig.5.10 (a) Espectros Mössbauer das amostras da série I feitas à temperatura ambiente. Todas tiveram um tratamento térmico final de 1100 °C em oxigênio

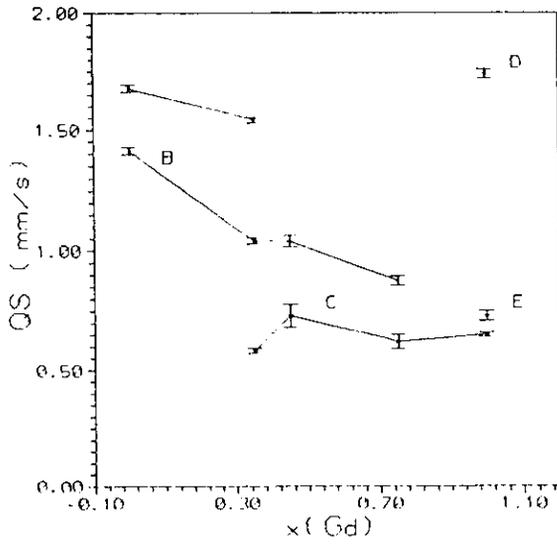
A tabela 5.5 mostra o resumo dos parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras da série I.

TABELA 5.5

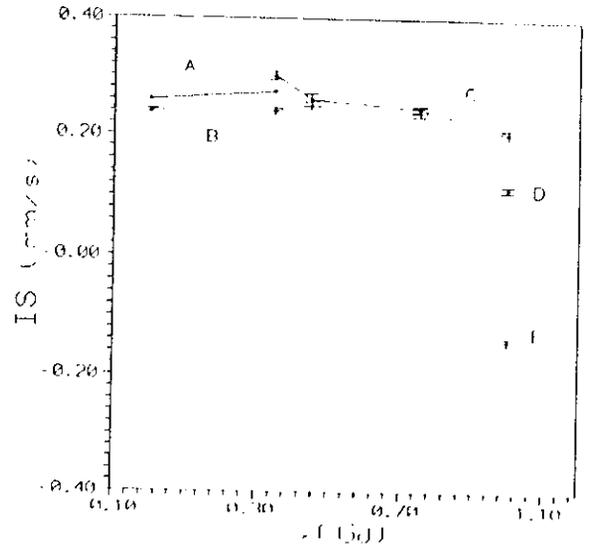
AMOSTRA	A		B		C		D		E	
	IS	QS	IS	QS	IS	QS	IS	QS	IS	QS
GI(0.00)	0.26	1.68	0.24	1.41						
GI(0.35)	0.27	1.54	0.24	1.04	0.30	0.58				
GI(0.45)			0.25	1.04	0.26	0.73				
GI(0.75)			0.24	0.88	0.25	0.62				
GI(1.00)					0.21	0.65	0.12	1.74	-0.14	0.73

IS= deslocamento isomérico em mm/s com respeito ao ferro metálico 300 k, QS= desdobramento quadrupolar em mm/s.

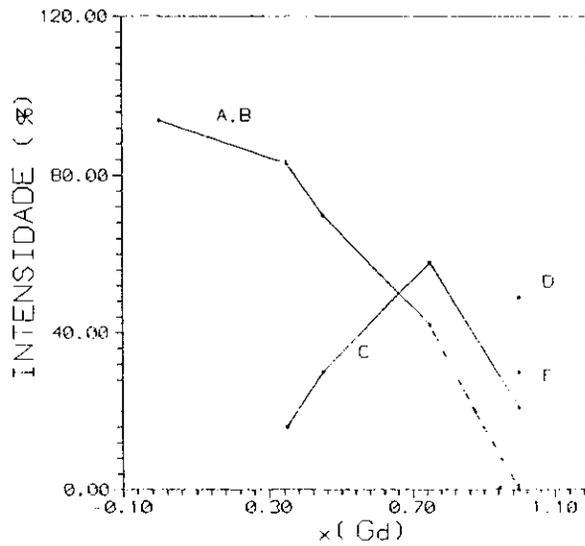
Todas as amostras possuem uma pequena quantidade de ferro presente numa fase minoritária que desaparece num tratamento térmico posterior e não foi indicada na tabela acima. A Fig.5.11 mostra os gráficos dos parâmetros Mössbauer do desdobramento quadrupolar (QS), deslocamento isomérico (IS) e a população (I) das espécies correspondentes em função da concentração de Gd.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.11 Gráficos dos parâmetros Mössbauer das amostras da série I em função da concentração de Gd, (a) QS, (b) IS e (c) População.

Observa-se na Fig. 5.11 que há duas espécies de ferro A, B presentes na fase T ($x=0$), duas espécies B e C presentes na fase T* ($x=0.45$) e três espécies C, D e E presentes na fase T' ($x=1$). Além disso, existem as espécies A, B e C presentes nas amostras com concentração de Gd $x=0.35$ e as espécies B e C presentes para $x=0.75$. Por outro lado, a distribuição das espécies e o comportamento de seus QS em todo o intervalo de concentração de Gd é o seguinte: no intervalo $0 \leq x < 0.35$ estão presentes as espécies A e B, mas a espécie A desaparece ao final deste intervalo (Fig. 5.11 (a)) (é possível que esta espécie continue existindo em todo intervalo de concentração em uma percentagem extremamente pequena não detectável por E.M.). Neste mesmo intervalo o QS de ambas as espécies diminui suavemente até $x=0.35$, depois o QS da espécie B continua diminuindo mais lentamente em torno do valor QS ≈ 1 mm/s até $x=0.75$ onde este desaparece. Em $x=0.35$ surge a espécie C e seu QS tende a aumentar, alcançando um valor estável em $x=0.45$ (Fig. 5.11 (a)), após continuar quase constante em torno do valor QS ≈ 0.6 mm/s até $x=1$. Finalmente, em $x=1$ aparecem duas novas espécies D e E como foi relatado acima: a espécie D tem um QS comparável à espécie A e a espécie E tem um QS da mesma ordem que a espécie C. Em relação ao comportamento do IS das espécies observa-se que eles são quase constantes no intervalo de concentração de Gd $0 \leq x < 1$ (Fig. 5.11 (b)) permanecendo em torno do valor IS ≈ 0.26 mm/s (com respeito ao Fe- α). Em $x=1$ o IS das espécies B e C aumentam um pouco, o IS da nova espécie D tem o valor positivo e pequeno, porém o valor IS = - 0.14 mm/s da espécie E representa uma mudança completa com respeito ao valor das espécies anteriores.

Quanto à população, vemos na Fig. 5.11 (c) que as espécies A e B juntas tem uma diminuição quase linear desde aproximadamente 100 % até 40 % no intervalo $0 \leq x \leq 0.75$, além disso neste mesmo intervalo a espécie C tem um crescimento linear desde 17 % até 58 %, após o quê esta diminui linearmente no intervalo $0.75 < x < 1$. Em $x = 1$ aparecem novas espécies: a espécie D, com uma população de 49 %, e a espécie E com 30 %.

5.4 ANÁLISE MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS DA SÉRIE II

Todos os espectros Mössbauer desta série foram feitas à temperatura ambiente seguindo o mesmo processo que as amostras da série I.

5.4.1 ANÁLISE MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS DA FASE T: GII(0.00), GII(0.04), GII(0.08) e GII(0.12)

Na figura 5.12 mostramos os espectros Mössbauer desta série. Pode-se notar a presença de uma pequena fase espúria (com uma população da ordem de 18 % e com $QS = 0.40$ mm/s, $IS = 0.32$ mm/s) nas amostras GII(0.00) e GII(0.04); também a amostra GII(0.12) contém uma pequena quantidade desta fase espúria (população da ordem de 3 %). Esta impureza não é observada na amostra GII(0.08) que teve o mesmo tratamento térmico. Esta fase espúria desaparece num tratamento térmico posterior e portanto o dubleto associado ao espectro desta fase não é considerado em nossa análise.

Os espectros Mössbauer das amostras na fase T foram ajustados com dois dubletos (mais um dubleto da fase espúria) e correspondem às espécies A e B.

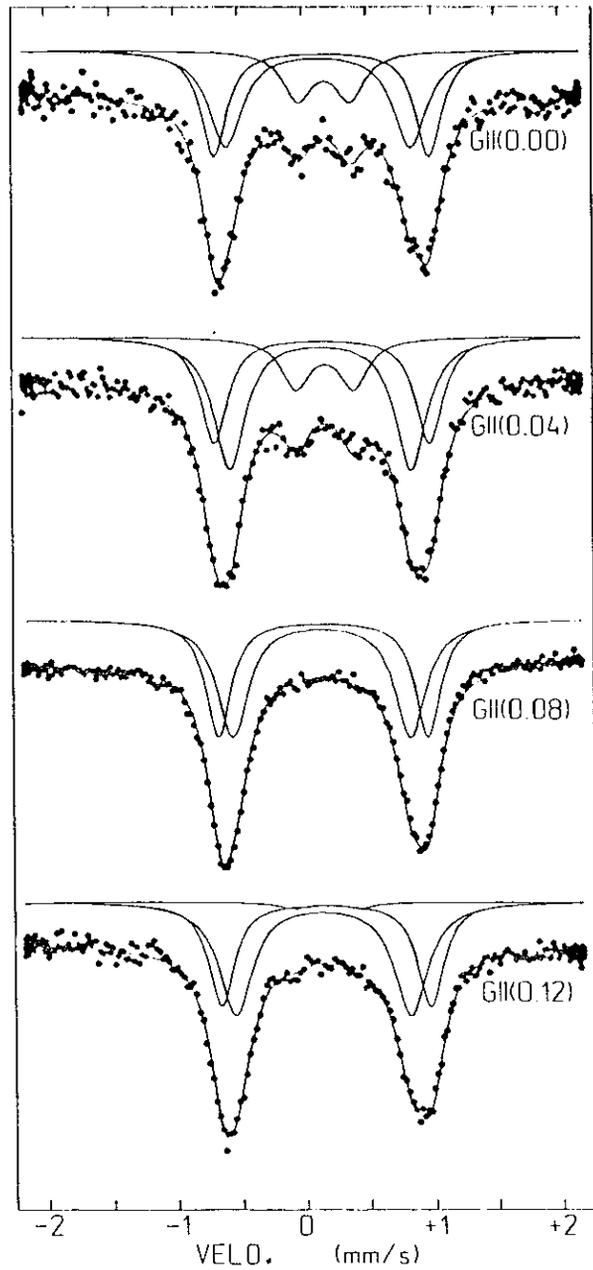


FIG. 5.12 Espectros Mössbauer das amostras da fase T da série II:
GII(0.00), GII(0.04), GII(0.08) e GII(0.12)

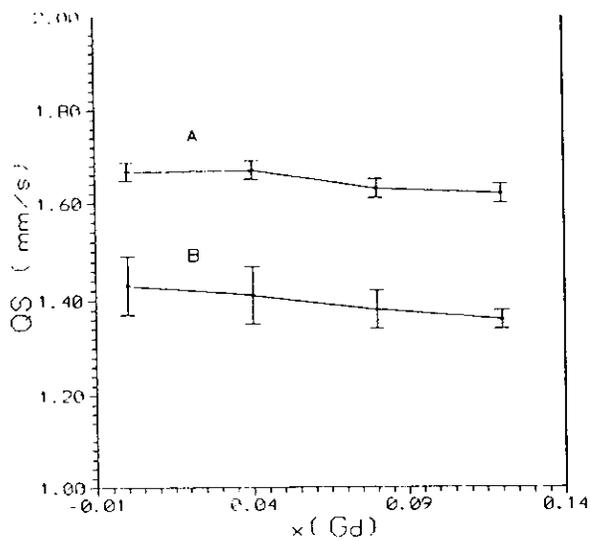
Na tabela 5.6 mostramos os parâmetros Mössbauer obtidos e a população para cada espécie A e B das amostras desta fase T.

TABELA 5.6

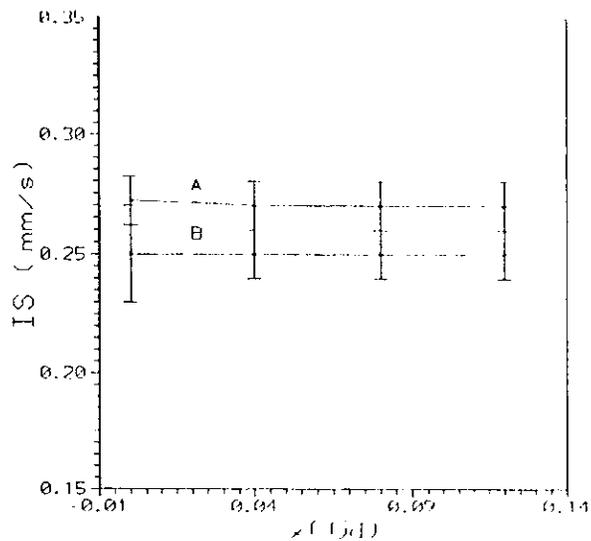
AMOSTRA	IS	A		B		
		QS	A(%)	IS	QS	A(%)
GII(0.00)	0.272	1.667	46	0.247	1.434	54
GII(0.04)	0.266	1.670	41	0.254	1.409	59
GII(0.08)	0.267	1.626	45	0.254	1.381	55
GII(0.12)	0.269	1.623	42	0.248	1.361	58

IS: deslocamento isomérico em mm/s com respeito ao ferro metálico a 300 K, QS: desdobramento quadrupolar em mm/s.

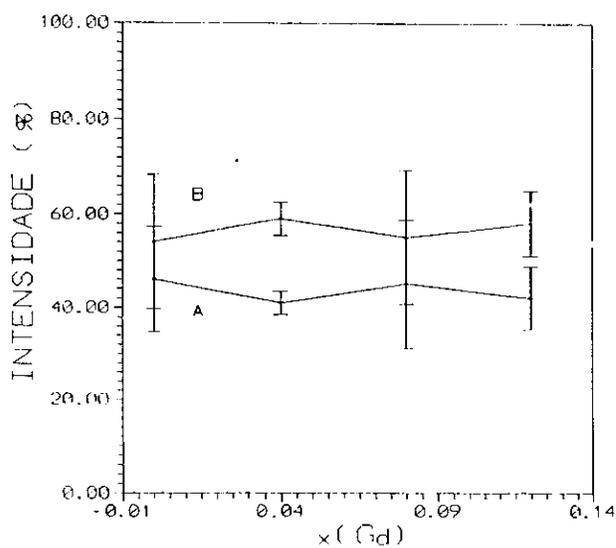
Na Fig. 5.13 mostramos a variação dos valores de QS, IS e a população I como função da concentração de Gd para as amostras da fase T. Pode-se notar que o valor de QS das espécies A e B tem um decrescimo linear para valores de 1.6 mm/s e 1.4 mm/s respectivamente (Fig. 5.13 (a)), estes últimos valores são os mesmos encontrados na amostra GI(0.00) da série I (Tabela 5.2). Quanto ao IS das espécies A e B existe uma pequena variação em torno de seus valores constantes IS \approx 0.26 mm/s e IS \approx 0.25 mm/s respectivamente (Fig. 5.13 (b)); estes valores são da mesmo ordem que o IS encontrado na amostra GI(0.00) (Tabela 5.2). Quanto à população (Fig. 5.13 (c)) vemos que as espécies A e B são quase constantes, sendo a população da espécie A menor que a população da espécie B.



(a)



(b)



(c)

FIG. 5.13 Variação dos parâmetros Mössbauer como função da concentração de Gd na fase T: (a) Variação do QS , (b) Variação de IS e (c) Variação da população das espécies

5.4.2 ANÁLISE MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS DA FASE T*: GII(0.40), GII(0.44), GII(0.46) E GII(0.48)

A Fig. 5.14 mostra os espectros Mössbauer das amostras da fase T* correspondentes às espécies B e C. Os ajustes foram realizadas somente com dois dubletos.

Na tabela 5.7 mostramos um resumo dos parâmetros Mössbauer obtidos e a população para as duas espécies B e C das amostras desta fase T*.

TABELA 5.7

AMOSTRA	IS	B		C		
		QS	A(%)	IS	QS	A(%)
GII(0.40)	0.255	1.147	53	0.258	0.847	47
GII(0.44)	0.248	1.060	60	0.259	0.796	40
GII(0.46)	0.244	1.082	55	0.243	0.802	45
GII(0.48)	0.245	1.128	27	0.248	0.867	73

IS: deslocamento isomérico em mm/s com respeito ao ferro metálico a 300 K, QS: desdobramento quadrupolar em mm/s.

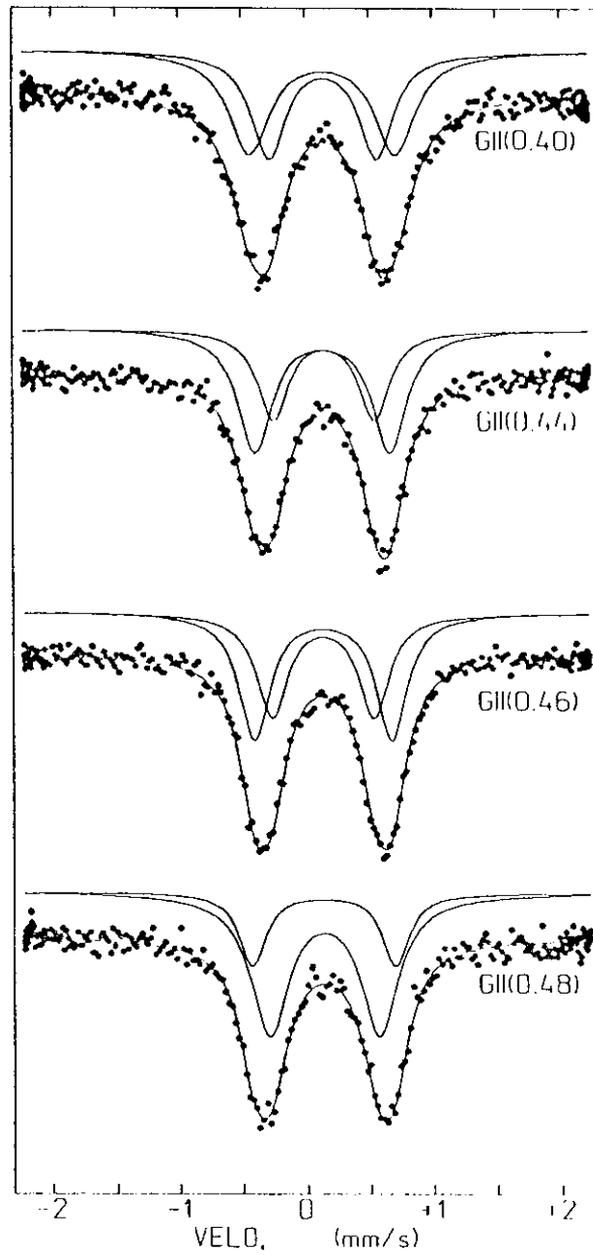
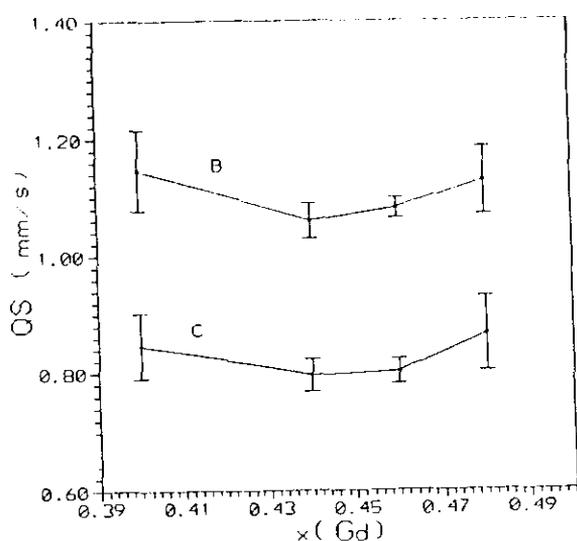
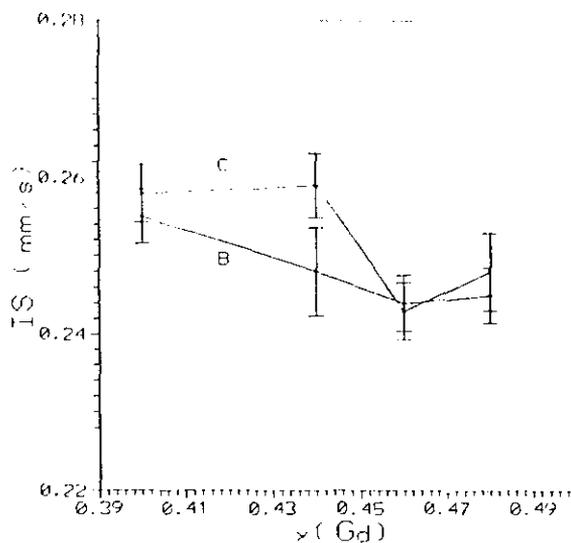


FIG. 5.14 Espectros Mössbauer das amostras da fase T*: GII(0.40), GII(0.44), GII(0.46) e GII(0.48)

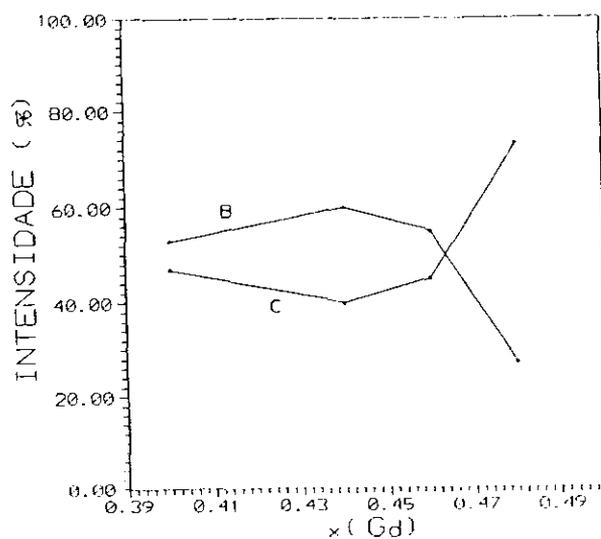
A Fig. 5.15 mostra a variação do QS e IS como função da concentração de Gd no intervalo $0.40 \leq x \leq 0.48$ para as amostras desta fase. O valor do QS das espécies B e C têm uma pequena diminuição no começo do intervalo e logo um pequeno crescimento em torno dos valores 1.1 mm/s e 0.8 mm/s respectivamente (Fig. 5.15 (a)); a variação total em ambos os casos é da ordem de 7.5 %. O IS da espécie B (Fig. 5.15 (b)) tem uma ligeira diminuição linear (da ordem de 4 %) em torno do valor 0.25 mm/s, porém a espécie C tem um valor constante de 0.25 mm/s no intervalo $0.40 \leq x \leq 0.44$, depois diminuindo rapidamente até o valor 0.24 mm/s no intervalo $0.44 \leq x \leq 0.46$ e continua quase com o mesmo valor do IS da espécie B até o final do intervalo; nota-se o mesmo comportamento do IS da espécie C nas amostras da serie I (Fig. 5.11 (b)). Em resumo, o IS das espécies B e C nesta fase têm um comportamento quase constante dentro do erro das medições com uma variação total da ordem de 2 %. Quanto às populações nesta fase vemos que as espécies B e C têm um valor constante quase até o final do intervalo onde a espécie C cresce às custas da espécie B (Fig. 5.15 (c)).



(a)



(b)



(c)

FIG. 5.15 Variação dos parâmetros Mössbauer em função da concentração de Gd para às amostras da fase T*: (a) Variação de QS, (b) Variação de IS, (c) Variação da população

5.4.3 ANÁLISE MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS DA FASE T': GII(0.94), GII(0.96), GII(0.98) E GII(1.00)

Na Fig. 5.16 mostramos os espectros Mössbauer desta fase: a Fig 5.16 (a) mostra os espectros das amostras sinterizadas em oxigênio a 1050 °C, e a Fig.5.16 (b) corresponde às amostras sinterizadas em ar a 1050 °C.

Foi necessário utilizar no mínimo três dubletos para conseguir um ajuste adequado dos espectros Mössbauer desta fase. Nota-se em ambos os casos uma evolução progressiva dos espectros em função do aumento da concentração de Gd. Porém a diferença fundamental entre estes espectros é que as amostras sinterizadas em oxigênio têm maior proporção da espécie E com IS negativo.

Na tabela 5.8 mostramos o resumo dos parâmetros Mössbauer e a população para as amostras da fase T' sinterizadas em oxigênio a 1050 °C. Neste caso temos tres espécies: C, D e E.

TABELA 5.8

AMOSTRA	C			D			E		
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)
GII(0.94)	0.243	0.622	44				-0.078	0.613	56
GII(0.96)	0.275	0.600	15	0.124	1.554	15	-0.090	0.633	70
GII(0.98)	0.270	0.788	25	0.142	1.730	18	-0.095	0.689	57
GII(1.00)	0.285	0.899	22	0.141	1.683	23	-0.085	0.676	55

IS: deslocamento isomérico em mm/s com respeito ao ferro metálico a 300 K, QS: desdobramento quadrupolar em mm/s.

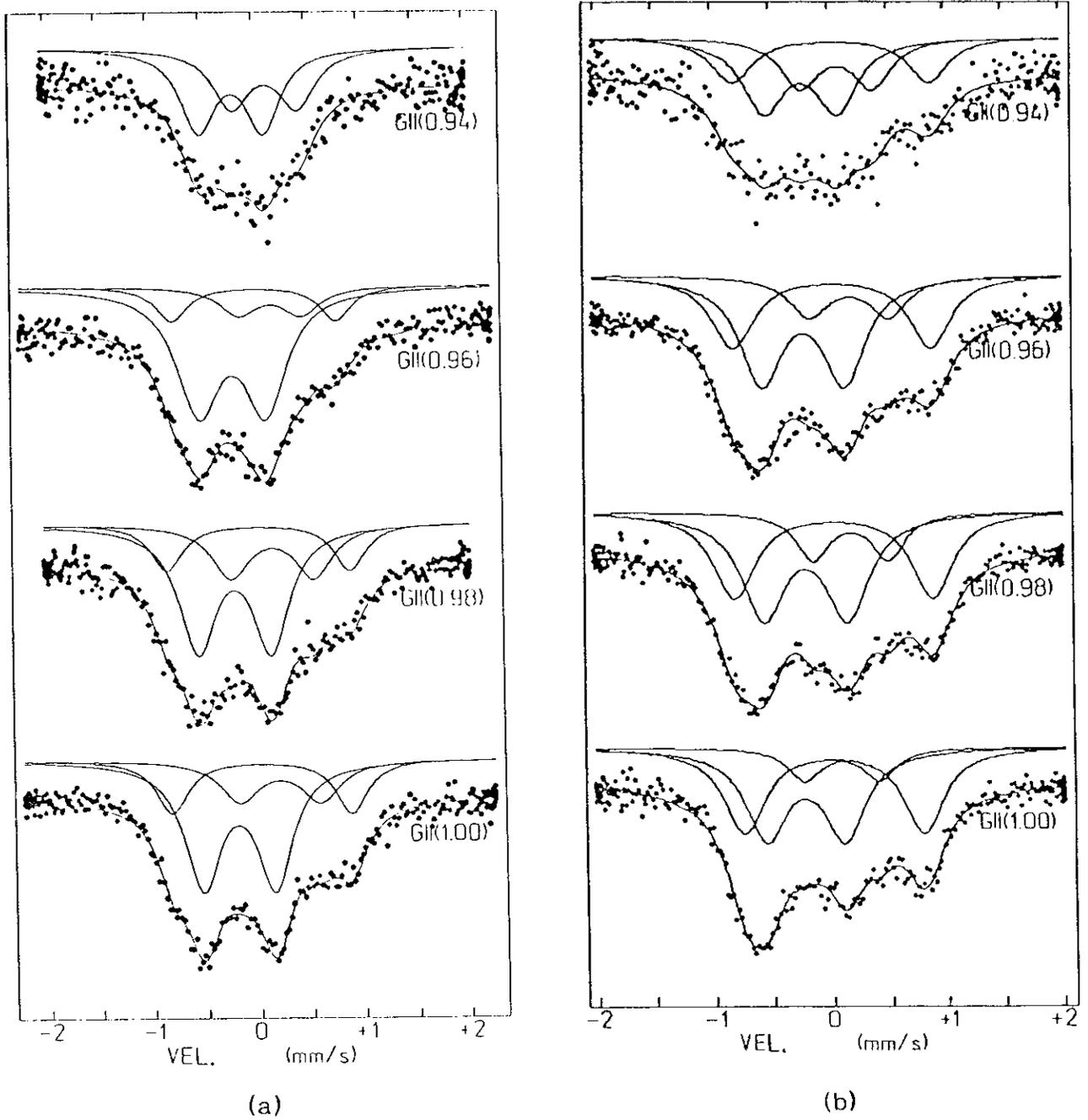


FIG. 5.16 Espectros Mössbauer da fase T' GII(0.94), GII(0.96), GII(0.98) e GII(1.00): (a) Amostras sinterizadas em oxigênio a 1050 °C. (b) Amostras sinterizadas em ar a 1050 °C

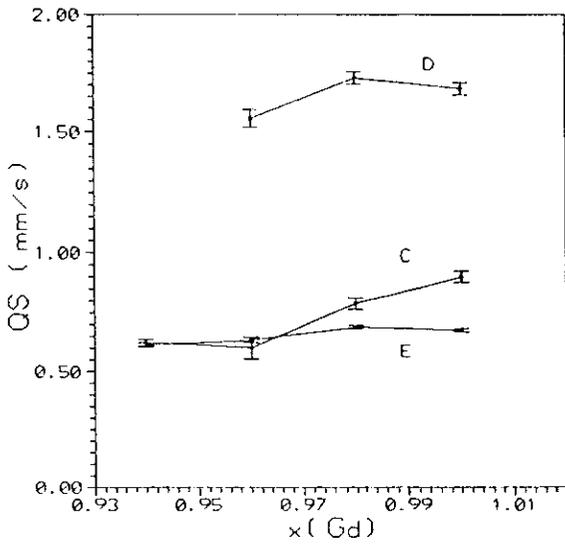
Na tabela 5.9 mostramos os parâmetros Mössbauer e a população para as amostras da fase T' sinterizadas a uma temperatura de 1050 °C em ar.

TABELA 5.9

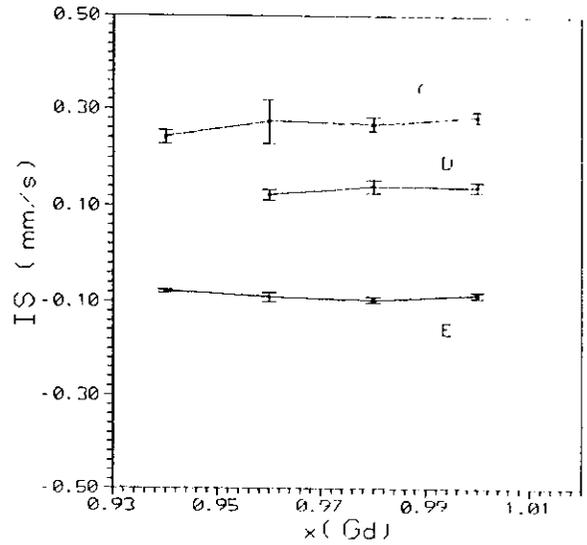
AMOSTRA	C			D			E		
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)
GII(0.94)	0.198	0.61	29	0.153	1.68	27	-0.11	0.616	44
GII(0.96)	0.291	0.674	22	0.147	1.689	34	-0.102	0.70	44
GII(0.98)	0.291	0.642	16	0.148	1.694	38	-0.096	0.711	46
GII(1.00)	0.198	0.637	13	0.132	1.529	43	-0.115	0.662	44

IS: deslocamento isomérico em mm/s com respeito ao ferro metálico a 300 K, QS: desdobramento quadrupolar em mm/s.

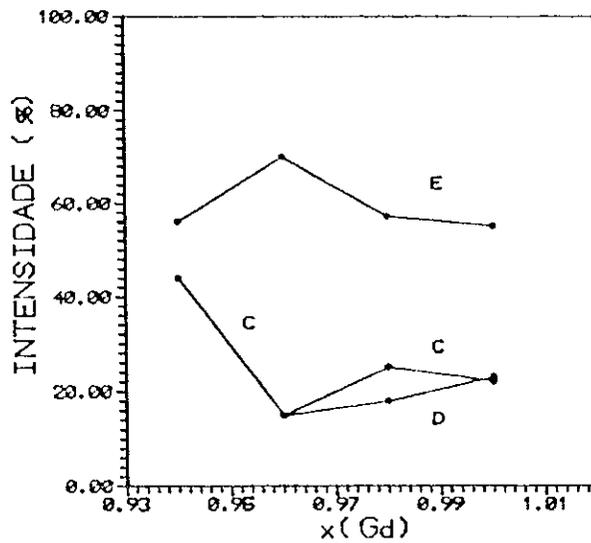
A Fig. 5.17 mostra a variação do QS, IS e a população P em função da concentração de Gd no intervalo $0.94 \leq x \leq 1.00$ para as amostras desta fase T' sinterizadas à 1050 °C em oxigênio. A Fig. 5.18 mostra os parâmetros Mössbauer QS, IS e P para as amostras da fase T' sinterizadas à 1050 °C em ar.



(a)

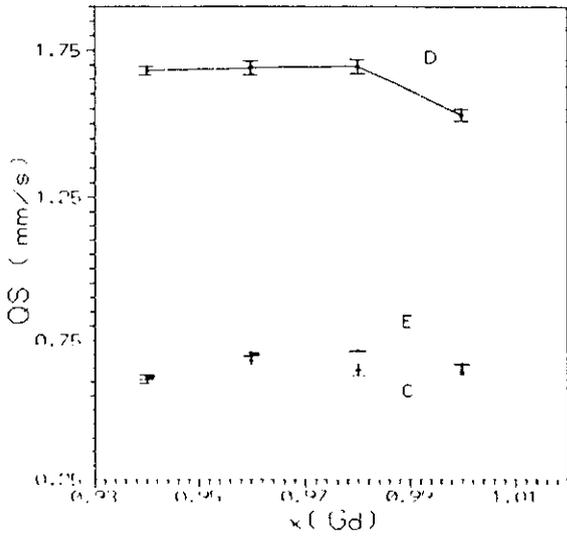


(b)

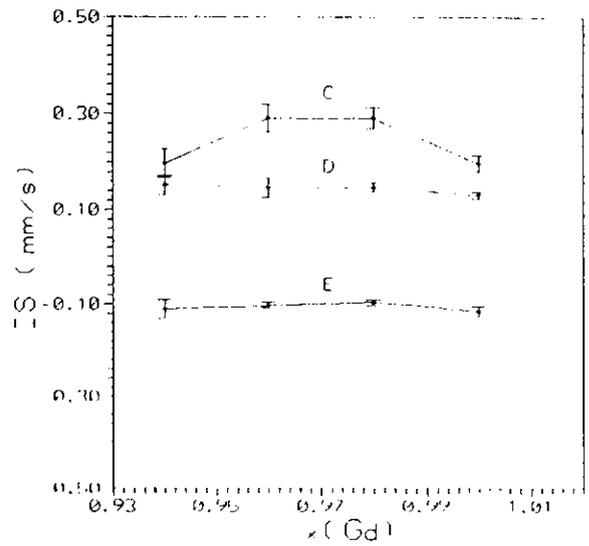


(c)

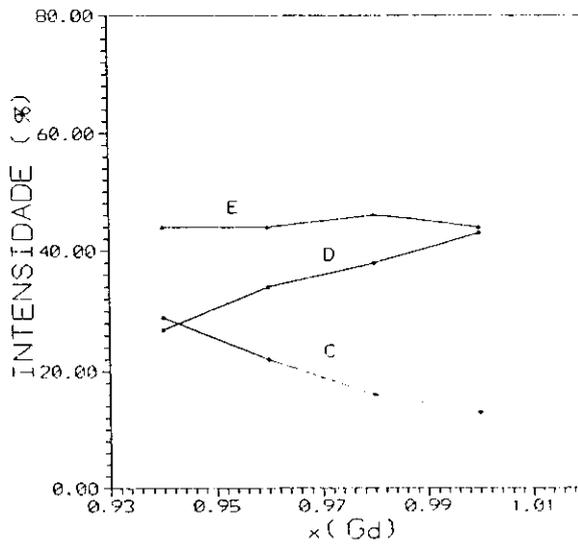
Fig. 5.17 Variação dos parâmetros Mössbauer em função da concentração de Gd para as amostras da fase T' sinterizadas a 1050 °C em oxigênio, (a) Variação do QS, (b) Variação do IS, (c) Variação da população I



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.18 Variação dos parâmetros Mössbauer em função da concentração de Gd para as amostras da fase T' sinterizadas a 1050 °C em ar, (a) Variação do QS, (b) Variação do IS, (c) Variação da população

Chamaremos D e E as novas espécies que aparecem nesta fase. A espécie D (para as amostras sinterizadas em oxigênio) surge no valor da concentração de Gd $x = 0.96$ (Fig. 5.17) e o valor de seu QS é quase constante, da ordem de 1.7 mm/s. O valor do QS da espécie C tem um ligeiro aumento no final do intervalo, em torno de 0.8 mm/s. Finalmente o valor de QS da espécie E é constante (da ordem de 0.7 mm/s) em todo o intervalo da concentração de Gd desta fase. Devemos notar que os valores de QS das espécies C, D e E quase coincidem com os valores de QS destas mesmas espécies observadas na amostra GI(1.00) da série I. Por outro lado, o QS para as amostras sinterizadas em ar (Fig. 5.18 (a)) tem aproximadamente o mesmo valor que o QS das amostras sinterizadas em oxigênio, exceto que a espécie D aparece desde o começo do intervalo da concentração de Gd. Nota-se também que para as amostras sinterizadas em ar o QS das espécies C, D e E se mantêm mais constantes do que no caso das amostras sinterizadas em oxigênio.

Quanto ao IS das espécies C, D e E desta fase T' ocorre o seguinte comportamento: para as amostras sinterizadas em oxigênio o valor dos IS são todos constantes e da ordem de 0.26, 0.13 e -0.09 mm/s respectivamente (Fig. 5.17 (b)); para as amostras sinterizadas em ar os IS das espécies C, D e E são também constantes e da ordem de 0.24, 0.14 e -0.10 mm/s respectivamente (Fig. 5.18 (b)). O que chama atenção é o valor negativo do IS da espécie E nestes dois casos de amostras.

Quanto às populações, vemos nas Fig. 5.17 (c) e Fig. 5.18 (c) que as espécies C, D e E tem um comportamento diferente: para as amostras sinterizadas em oxigênio a espécie E tem um valor quase constante

da ordem de 60 % em todo o intervalo da concentração de Gd, a espécie C tem uma diminuição no início do intervalo e se mantém quase constante da concentração $x = 0.96$, na espécie D vemos que surge em $x = 0.96$ de Gd um aumento gradual de até 23 % no final do intervalo ($x = 1$); para as amostras sinterizadas em ar vemos que a população da espécie E é constante e a espécie D cresce às custas da espécie C (Fig. 5.18 (c)).

5.5 DISCUSSÃO

RAIOS X

Dos resultados apresentados sobre os estudos feitos com raios X nas amostras da série I, concluímos que a dopagem de 1% de átomos de Fe por Cu em todas as amostras não tem efeito observável neste caso e todas mantêm sua estrutura tetragonal com a variação de x . O parâmetro a da rede cresce monotonicamente e o parâmetro c decresce; a relação c/a decresce linearmente (Fig. 5.2) indicando uma diminuição gradual da distorção Jahn-Teller (que é muito forte para os íons de Cu^{2+} na coordenação octaedral) e diminui na ordem das fases T, T* e T' respectivamente, em concordância com a literatura para amostras sem dopagem de Fe [14] (devido à distorção Jahn-Teller, o parâmetro c é aproximadamente três vezes maior que o parâmetro a). Para as amostras GI(0.35) e GI(0.75) há uma mistura das fases T, T* e T' de acordo com os dados publicados para amostras sem dopagem de Fe [14].

Quanto ao estudo de raios X feito nas fases T, T* e T' nas

amostras da série II, os parâmetros da rede a e c são constantes (Figuras 5.4, 5.6 e 5.8) em cada uma das fases. Portanto, também é constante a relação c/a . Isto indica que a distorção Jahn-Teller não se altera no intervalo da composição correspondente a cada uma das fases.

MÖSSBAUER

Mesmo que haja só um sítio para o Cu na célula cristalina, os espectros Mössbauer à temperatura ambiente para o substituinte de Fe nas amostras da série I mostram dois dubletos quadrupolares para GI(0.00), GI(0.45) e GI(0.75). Além disso, são necessários três dubletos para analisar os dados das amostras GI(0.35) e GI(1.00). Isto significa que existem diferentes coordenações de oxigênio para o átomo de Fe localizado no sítio do Cu (chamadas espécies A, B, C, D e E na sec. 5.3).

Para analisar os espectros Mössbauer da série I foram necessárias 5 espécies diferentes. Há um decréscimo suave no valor do QS para todas as espécies de ferro nas fases T, T* e T'. Porém os valores do IS são quase constantes (correspondem ao Fe³⁺ no estado de alto spin) até a fase T' onde ocorre uma grande mudança de aproximadamente 0.26 mm/s até - 0.14 mm/s. Isto corresponde ao surgimento da espécie E (Fig. 5.11). O decréscimo do QS está relacionado à variação dos parâmetros da rede induzido pela dopagem de Gd, sendo similar ao observado para o composto La₂CuO₄ dopado com Ba, Sr e Ca [9].

A espécie A na amostra GI(0.00) (a de maior QS) deve

corresponder às posições na rede que não são afetadas por defeitos estruturais próximos [8]. A espécie B pode estar relacionada com a existência de um oxigênio intersticial preso perto do sítio do Cu ou uma vacância. O que é intrínscico aos sistemas La_2CuO_4 [31]. Isto ocorre quando o La é substituído por íons alcalino-terrosos. A espécie C aparece quando a fase T* começa a se formar. Neste caso atribuímos ao Fe uma coordenação piramidal com os átomos de oxigênio. O QS é relativamente pequeno e tem um IS típico do Fe^{3+} . Na amostra GI(1.00) da fase T', se observa a nova espécie D que tem um valor de IS muito baixo, não podendo ser atribuído ao estado normal Fe^{3+} . Mas é similar à uma das espécies de Fe localizado nas cadeias das amostras de YBaCuO [10]. A espécie E na fase T' tem um valor do IS negativo, o qual pode ser devido à coordenação não usual de oxigênio para o átomo de Fe. Este resultado é similar ao encontrado no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com muito baixa concentração de Fe [5] e não é possível afirmar com segurança que corresponde à coordenação quadrado planar. Portanto, estudos adicionais são necessários para decidir a qual das espécies D ou E corresponde a coordenação planar. Também vemos nesta fase T' a presença ainda da espécie C, que atribuímos à tendência dos íons de Fe (situados nos sítios do Cu) de atrair um número maior de átomos de oxigênio na sua coordenação do que o Cu.

Quanto às populações das espécies para as amostras da série I, vemos na Fig. 5.11 (c) que as espécies A e B (octaedros) diminuem quase linearmente desde 100 % (em $x=0$) até 0 % (em $x=1$). Por outro lado a espécie C (pirâmides) cresce até seu valor máximo em $x=0.75$ e não em $x=0.45$ como esperado. Isto é explicado, como mencionamos acima, por uma tendência do Fe de atrair átomos de

oxigênio.

Para o caso das amostras da série II, levando em consideração os resultados apresentados anteriormente. Os espectros Mössbauer da fase T têm duas espécies A e B, onde os valores do QS e IS são quase constantes em todo o intervalo da concentração de Gd (Fig.5.13), estes valores coincidem com a amostra GI(0.00) da série I. Portanto nesta fase T o Fe tem uma coordenação octaédrica com e sem defeito intersticial. A população das espécies A e B (Fig.5.13 (c)) nesta fase mantem-se quase constantes.

Na fase T* o comportamento dos valores do QS e IS (Fig. 5.15) é similar ao caso anterior e coincidem com a amostra GI(0.45) da série I. Portanto o Fe tem uma coordenação piramidal. As populações das espécies B e C têm um valor quase constantes e só no final a espécie C cresce às custas da espécie B (Fig.5.15 (c)).

Finalmente, na fase T' vemos que as amostras sinterizadas em oxigênio têm uma maior riqueza de população da espécie E do que o caso das amostras sinterizadas em ar (Figuras 5.16 (a) e (b) respectivamente). Este resultado nos conduz à possibilidade de identificar a espécie E com a coordenação quadrado planar, porque uma maior quantidade de átomos de oxigênio presentes no processo de sinterização permitiria a formação de maior número de quadrados sem defeitos de oxigênio. Coisa que acontece em proporção menor no caso de sinterização com ar. Porém precisa-se de mais informações para uma conclusão definitiva, como mencionamos anteriormente. O QS das espécies D e E nesta fase T' mantêm um valor constante (nota-se que a espécie D surge na concentração de Gd $x= 0.96$, Fig. 5.17 (a)). Porém a espécie C aumenta ligeiramente no final do intervalo de concentração de Gd (Fig.5.17 (a)). Esses valores

quase coincidem com os valores da amostra GI(1.00) da série I.

Quanto aos IS das espécies C, D e E da fase T' vemos que são constantes em todo o intervalo da concentração de Gd nesta fase (Fig. 5.17 (b)). Quanto à população das espécies desta fase T' (para as amostras sinterizadas em oxigênio), vemos (Fig.5.17 (c)) que a espécie E mantém um valor quase constante. Portanto a população da espécie C diminui inicialmente e logo se estabiliza. A população da espécie D aumenta gradualmente a partir da concentração de Gd $x=0.96$ e alcança o valor de 23 % em $x=1$. Observa-se que a espécie E forma-se desde o começo e parece independente da formação das espécies C e D (o mesmo comportamento aparece nas amostras sinterizadas em ar). Este resultado também colabora para a hipótese de que a espécie E representa a coordenação planar. Em resumo, os estudos das amostras da série 2 confirmam os resultados obtidos nas amostras da série I.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

As conclusões sobre o estudo do composto (La,Gd)-Sr-Cu-O por espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe são as seguintes:

- 1) A dopagem de 1 % de átomos de ^{57}Fe por Cu no sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ não é observável nos padrões de difração de raios x. As amostras não alteram sua estrutura tetragonal devido à esta dopagem.
- 2) À temperatura ambiente, como sabemos, existem três fases estáveis para o sistema anterior, chamadas fases T, T* e T' respectivamente e onde a coordenação local Cu-O é um octaedro, uma pirâmide e um quadrado respectivamente. Os parâmetros da rede e os parâmetros Mössbauer por nós obtidos nestas fases mantêm-se aproximadamente constantes.
- 3) A relação c/a dos parâmetros da rede mostram uma diminuição linear indicando um decréscimo da distorção Jahn-Teller na ordem das fases T, T* e T' respectivamente.

4) Os íons de Fe parecem ser sensíveis à coordenação local Fe-O ao longo de todas as séries. Isto significa que os íons de Fe têm a tendência de atrair átomos de oxigênios extras da vizinhança das posições dos átomos de Cu. Além disso, os resultados apresentados neste trabalho permitem interpretar as diferentes contribuições ao espectro Mössbauer.

5) O Fe nas espécies A, B e C tem um valor do IS típico do Fe^{3+} , exceto na fase T' onde uma espécie de ferro tem um $\text{IS} = -0.14$ mm/s similar ao encontrado para o Fe nas cadeias de YBaCuO.

6) As espécies A e B foram associadas aos sítios octaédricos, enquanto a espécie C foi associada ao sítio piramidal.

7) A intensidade relativa dos dubletos D e E na fase T' depende significativamente do processo da preparação das amostras, incluindo as diferentes pressões parciais do oxigênio. Isto implica que o Fe é sensível à uma segunda configuração (provavelmente com defeitos devidos a átomos de oxigênio) adicionalmente ao quadrado planar; porém não podem ser descartados outros estados de não homogeneidade eletrônica através da rede.

APÊNDICE A

O EFEITO MÖSSBAUER

Sabe-se que um átomo livre ao emitir um fóton tem energia menor que a diferença da energia dos níveis envolvidos na transição. Isto ocorre devido a uma perda de energia por recuo, como consequência das leis de conservação de energia e momento.

A perda da energia por recuo devido às transições atômicas é pequena. Isto faz com que a absorção ressonante de fótons ocorra nestes sistemas atômicos. Na verdade, a absorção ressonante atômica foi observada por R.W. Wood no início deste século, na linha D do átomo de Na. Entretanto, a busca de absorção ressonante em sistemas nucleares foi infrutífera, pois a perda de energia de recuo neste caso é grande e o fóton γ não tem energia suficiente para excitar o estado de outro núcleo semelhante. No entanto, em 1957 R. Mössbauer descobriu que o núcleo de ^{191}Ir ligado à uma rede cristalina de um sólido tem absorção ressonante sem perda de energia de recuo. Este fenômeno, que ocorre também em outros núcleos ficou conhecido como "Efeito Mössbauer" e se define

atualmente como a emissão ou absorção de fótons γ por um núcleo sem perda de energia de recuo e sem alargamento térmico.

Neste apêndice apresentamos apenas um resumo dos conceitos básicos do Efeito Mössbauer. Maiores detalhes podem ser vistos nas referências [25,30].

A.1- ENERGIA DE RECUO

Consideremos um modelo elementar de núcleo atômico em repouso. Seja M sua massa e E_0 a energia disponível de excitação. Simultaneamente a uma emissão ocorre um recuo do núcleo. Sendo E_γ a energia do fóton γ e E_R a energia de recuo, pela lei da conservação da energia deve valer:

$$E_0 = E_\gamma + E_R \quad (\text{A.1})$$

Por outro lado, seguindo a lei da conservação do momento:

$$P_\gamma = P_N \quad (\text{A.2})$$

e ainda:

$$E_R = \frac{P_N^2}{2M} = \frac{P_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (\text{A.3})$$

nesta última equação usamos $E_\gamma \approx E_0$, pois para $E_R \ll E_\gamma$ a equação (A.1) fica com $E_0 \approx E_\gamma$. Por exemplo: para $E_0 \approx E_\gamma \approx 10^4$ eV e $M=100$ o valor típico de $E_R \approx 5 \cdot 10^{-4}$ eV. Para o caso de ^{57}Fe com $E_0 = 14.4$ KeV, obtemos $E_R = 1.96 \cdot 10^{-3}$ eV.

Na realidade quando um núcleo emite um fóton γ , ele está em movimento e portanto ocorre um deslocamento de energia E_D dos

fótons γ devido ao efeito Doppler. Sendo v a velocidade do núcleo e se o fóton γ se propaga na mesma direção desta velocidade, então o deslocamento Doppler de primeira ordem é:

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma \quad (\text{A.4})$$

No caso mais geral, quando o fóton γ não tem a mesma direção que a velocidade do núcleo, o deslocamento Doppler é:

$$E_\gamma = \frac{v}{c} E_\gamma \cos\alpha \quad (\text{A.5})$$

onde α é o ângulo entre a direção do fóton γ e a direção da velocidade v . Levando em conta o efeito Doppler, a energia do fóton γ emitido é dada por

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D \quad (\text{A.6})$$

Se um grande número de átomos se movem isotropicamente em uma distribuição Maxwelliana de velocidades, a distribuição de energia devida ao efeito Doppler (centrado em E_γ) tem uma largura média de energia Doppler dada por :

$$\bar{E}_D \approx 2\sqrt{E_k E_R} \quad (\text{A.6})$$

onde E_k é a energia térmica e E_R a energia de recuo.

Realmente quando ocorre uma transição entre o nível excitado e o fundamental no núcleo, a radiação γ emitida não tem uma energia bem definida. Sendo que, o princípio de incerteza de

Heisenberg introduz uma largura natural de linha Γ que para o caso do ^{57}Fe é $\Gamma = 4.67 \cdot 10^{-9}$ eV ≈ 0.1 mm/s. Usualmente a largura de linha por efeito Doppler se superpõe à largura natural da linha.

Se um núcleo absorve um fóton γ , este núcleo ganha uma energia de recuo E_R (ec.A.3). Portanto, para excitar o nível de energia E_0 de um núcleo absorvente, o fóton incidente deve ter uma energia $E_0 + E_R$. Isto significa que os centros dos espectros da distribuição de energia do absorvedor e emissor estão separadas por uma distância $2E_R$. Então a condição para uma absorção ressonante é $2E_R \lesssim \Gamma$ e graficamente significa que os espectros de emissão e absorção γ tem superposição de suas áreas, como mostra esquematicamente a Fig. A.1. O efeito Doppler contribui para esta superposição.

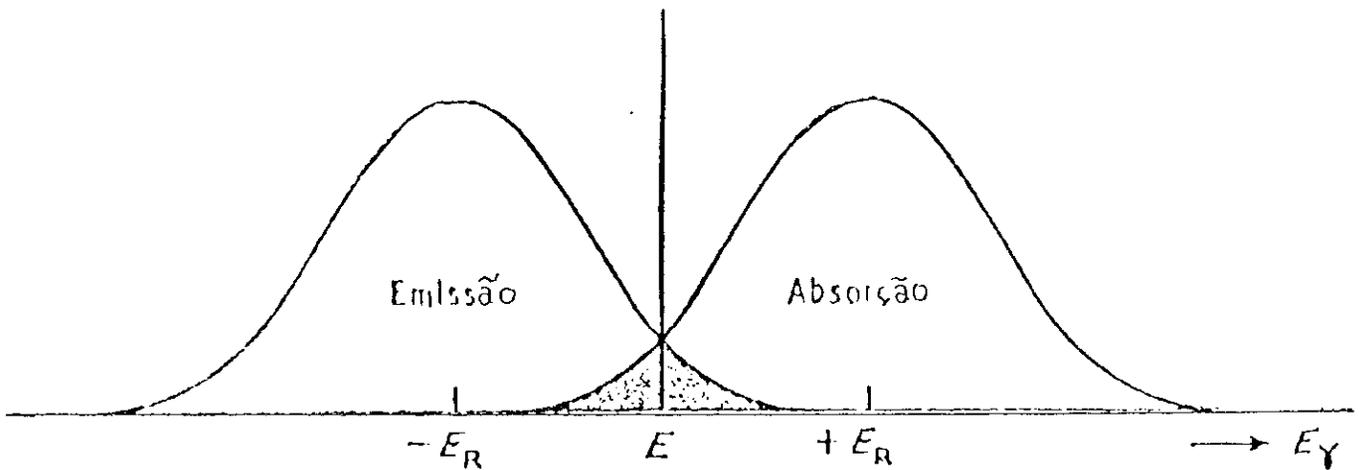


Fig. A.1 superposição dos espectros de emissão e absorção como condição de ressonância

A.2- O FATOR LAMB-MÖSSBAUER

As energias típicas envolvidas na emissão ou absorção de fótons γ por um núcleo ligado à uma rede cristalina são:

Energia de fótons γ Mössbauer (E_γ):	$10^4 - 10^5$ eV
Ligação química e energia da rede:	1 - 10 eV
Energia de recuo livre (E_R):	$10^{-4} - 10^{-1}$ eV
Energia do fônon de vibração da rede:	$10^{-3} - 10^{-1}$ eV
Largura natural de linha (Γ):	$10^{-9} - 10^{-6}$ eV

Se o núcleo estivesse ligado rigidamente à rede cristalina, a energia de recuo do núcleo seria transferida inteiramente para o cristal. Neste caso a massa M que recua é a massa do cristal, como esta é muito grande (contém da ordem de 10^{15} átomos), então, de acordo com a equação A.3, a energia de recuo E_R é completamente desprezível, e portanto seria possível a emissão γ sem recuo. Embora, realmente o núcleo não esteja rigidamente ligado à rede e possa vibrar ao redor de sua posição de equilíbrio. Nestas circunstâncias, um núcleo tem ainda a possibilidade de transferir sua energia de recuo ao cristal e incrementar a energia vibracional (nota-se acima que a ordem de grandeza da energia E_R é a mesma que a vibracional). Por outro lado, a energia dos modos vibracionais do cristal estão quantizadas (fônons) : somente certos estados de energia são permitidos e somente se E_R corresponde a um desses estados ocorre transferência de energia aos estados vibracionais da rede, em caso contrário ocorre uma transferência de energia ao cristal como um todo (emissão γ sem

perda de energia por recuo).

A fração f de eventos sem perda de energia por recuo (transições com fônon zero) se denomina " fator Lamb-Mössbauer" e é dado pela equação [25]]:

$$f = \exp \left(\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right) = \exp \left(\frac{-E\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(hc)^2} \right) \quad (\text{A.7})$$

onde: $\langle x^2 \rangle$: componente média quadrática da amplitude de vibração do átomo emissor na direção do raio γ
 λ : comprimento de onda do raio γ

O fator f também pode ser interpretado como a probabilidade de emissão sem perda de energia de recuo.

De acordo com a equação (A.7) o fator f diminui com $E\gamma^2$, portanto isto limita a energia dos raios γ para o qual o efeito Mössbauer é mensurável; a energia limite é 155 KeV para o ^{188}Os . A equação (A.7) também mostra que f aumenta quando $\langle x^2 \rangle$ diminui, esta por sua vez depende da firmeza das ligações químicas e da temperatura. O deslocamento do núcleo deve ser pequeno comparado com o comprimento de onda do raio γ . Devido a estes fatores, o efeito Mössbauer não é observável em líquidos e gases.

O estudo da dependência do fator f com a temperatura está relacionado com os modelos dos modos de vibração do cristal. O modelo de osciladores independentes (Einstein, 1907) conduz à equação:

$$f = \exp \left(\frac{-ER}{\hbar\omega_E} \right) = \exp \left(\frac{-ER}{k\Theta_E} \right) \quad (\text{A.8})$$

onde Θ_E é a temperatura característica da rede e é dado por $k\Theta_E = \hbar\omega_E$.

Um modelo mais próximo à realidade é o modelo de Debye (1912) o qual supõe que os osciladores tem uma distribuição contínua de frequências de 0 até o máximo ω_D e com a seguinte fórmula de distribuição $N(\omega) = \text{const.}\omega^2$. A temperatura de Debye Θ_D se define por $\hbar\omega_D = k\Theta_D$. Este modelo conduz à equação (para $T \ll \Theta_D$) [26]:

$$f = \exp \left[\frac{-ER}{k\Theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right\} \right] \quad (\text{A.9})$$

Da análise da equação (A.9) pode se concluir:

- (a) O fator f aumenta quando T diminui.
- (b) Quanto maior é a temperatura de Debye Θ_D do sólido, maior é f .
- (c) O fator f diminui com ER e portanto com $E\gamma$ (ec. A.3). Isto significa que o efeito Mössbauer está limitado relativamente a baixas energias, como mencionamos acima.

A equação A.9 é válida para redes monoatômicas de átomos idênticos e portanto representa só uma aproximação do movimento de vibração real dos átomos na rede cristalina.

A.3- O ISÓTOPO ^{57}Fe

O ^{57}Fe é o isótopo mais usado dentro da espectroscopia Mössbauer porque - entre outras coisas -, o Fe aparece em muitos compostos orgânicos e inorgânicos. O esquema de decaimento γ que origina este núcleo é mostrado na figura A.2, onde observa-se as transições de 14.4 keV e 136.3 keV, sendo a mais importante a primeira por ser a mais intensa.

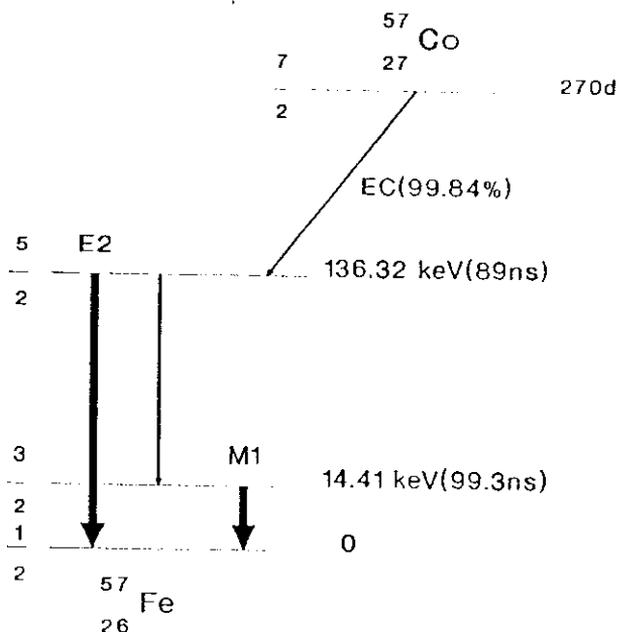


Fig. A.2 Esquema de decaimento γ para o ^{57}Co

Alguns parâmetros do decaimento γ de 14.4 keV para o ^{57}Fe :

Largura de linha natural	$\Gamma = 0.147 \text{ mm/s}$
Spin do estado excitado	$I_e = 3/2$
Spin do estado fundamental	$I_f = 1/2$
Energia de recuo	$E_R = 1.957 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$
Abundância relativa	$\alpha = 2.19 \%$

REFERÊNCIAS

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* B64 (1986) 189.
- [2] Gang Xiao, *Phys. Rev.* B35 (1987) 8782.
- [3] Y. Maeno, *Nature* 328 (1987) 512.
- [4] J. M. Matykiewicz, C. W. Kimball, J. Giapintzakis, A. E. Dwight, M. B. Brodsky, B. D. Dunlap, M. Slaski and F. Y. Fradin, *Phys. Lett. A* (124) (1987) 453.
- [5] E. Baggio-Saitovitch, I. Souza Azevedo, R. B. Scorzelli, H. Saitovitch, S. F. da Cunha, A. P. Guimarães, P. R. Silva, and A. Y. Takeuchi, *Phys. Rev.* B37 (1988) 7967.
- [6] P. Imbert, G. Jehanno and J. A. Hodges, *Hyp. Int.* 50 (1989) 599.
- [7] T. Shinjo, S. Nasu, T. Mizutani, K. Shintaku, N. Hosoito, K. Matsukuma and T. Takabatake, *Hyp. Int.* 55 (1990) 1379.
- [8] E. Baggio-Saitovitch, R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo and H. Micklitz. *Phys. Rev.* B41 (1990) 2103.
- [9] E. Baggio-Saitovitch, R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, C. A. dos Santos and F. J. Litterst, *Physica C*166 (1990) 518.
- [10] E. Baggio-Saitovitch, *Hyp. Int.* 66 (1991) 231.
- [11] D. E. Ellis, E. Baggio-Saitovitch and D. J. Lam, *Physica C* 198 (1992) 57.
- [12] Torrance et al, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1127.

- [13] J. Axe et al, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2751.
- [14] Gang Xiao, Marta Z. Cieplak and C. L. Chien, Phys. Rev. B40 (1989) 4538.
- [15] C. C. Torardi et al, Science (Washington D. C.) 240 (1988) 631
- [16] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Gno and H.R. Ott, Nature 363 (May 1993) 56.
- [17] I. K. Schuller, J. D. Jorgensen, Mater. Res. Soc. Bull., January (1989) 27.
- [18] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., L. W. Rupp Jr., Physica C 165 (1990) 419.
- [19] Y. Tokura, H. Tagaki and S. Uchida, nature 337 (1989) 345.
- [20] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", Vol. 2, Wiley, N. Y. (1964) 390.
- [21] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", Vol. 3, Wiley, N. Y. (1965).
- [22] J. M. Longo and P. M. Raccah, J. Sol. State Chem. 6 (1973) 526.
- [23] M. Kato, Y. Maeno and T. Fujita, Physica C152 (1988) 116.
- [24] Charles P. Poole, Jr. Timir Datta and Horacio A. Farach, "Copper Oxide Superconductors", (J. Wiley, 1988).
- [25] H. Frauenfelder "The Mössbauer Effect" (Benjamin, Inc., N. Y. 1962).
- [26] J. Danon "Lectures on the Mössbauer Effect" (Gordon and Breach, Science Pub. Inc., N. Y. 1968).
- [27] G. K. Wertheim "Mössbauer Effect: Principles and Applications" (Academic Press, N. Y., 1964).

- [28] Topics in Applied Physics, Vol. 5: "Mössbauer Spectroscopy",
Editor: U. Gonser (Springer-Verlag, 1975).
- [29] Goldanskii, V I. Herber, R. H., "Chemical Applications of
Mössbauer Spectroscopy" (Academic Press, N. Y., 1968).
- [30] N. N. Greenwood and T.C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy",
(Chapman and Hall Ltd. London, 1971).
- [31] R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Johnson Jr. and W. W. Rhodes,
Phys. Rev. B35 (1987) 6716.

"SIMETRIA LOCAL DO ^{57}Fe NO SISTEMA (La,Gd)-Sr-Cu-O"

MATEO AUGUSTO MÁRQUEZ JÁCOME

Tese de Mestrado apresentada no Cen
tro Brasileiro de Pesquisas Físicas
do Conselho Nacional de Desenvolvi-
mento Científico e Tecnológico, fa-
zendo parte da banca examinadora os
seguintes professores:



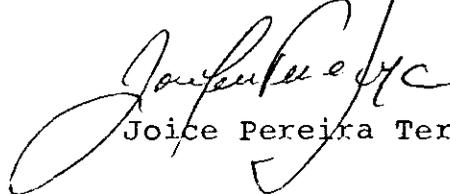
Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente



Carlos Larica



Izabel de Souza Azevedo



Joice Pereira Terra e Souza - Suplente

Rio de Janeiro, 08 de julho de 1993