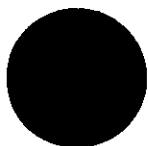


Tese de Mestrado

**INTERAÇÕES HIPERFINAS DE $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$
DOPADOS COM *Fe*, *Sn* e *Bu*: ORDEM MAGNÉTICA E
PROCESSO DE DESSORÇÃO DE OXIGÊNIO**

Dalber Rubén Sánchez Candela



CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, Julho de 1994

Aos Meus Pais: Noé e Alicia

Agradecimentos

À Professora Elisa Baggio-Saitovitch, pela sua paciência e contribuição na minha formação científica. Pelo seu apoio, incentivo, dedicação e orientação deste trabalho.

Ao Mohamed Elmassalami, pelas discussões e sugestões durante a realização deste trabalho.

Ao Sergio García, pelos seus primeiros ensinamentos sobre a técnica de preparação de amostras.

Ao Romeu A. Pereira, pelos espectros de raios-x.

Ao Sergei Bud'ko, pelas medidas de susceptibilidade magnética.

Às Professoras Rosa B. Scorzelli e Izabel de Souza Azevedo, pelo seu apoio e incentivo.

Ao Mateo Márquez, pelo seu apoio na preparação das amostras e pela ajuda prestada na minha instalação no Brasil.

Ao Victor Peña e Edson Passamani, pelos primeiros ensinamentos sobre a técnica de espectroscopia Mössbauer e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Henrique Duarte por todo apoio nas medidas a baixas temperatura.

A Sandra Pinto, Líbera Rodrigues, Flavio Pagani e Julio Pessanha, pelas correções do Português.

A toda minha família que ainda desde longe, me incentivou e apoiou em todo momento.

A Magda Bittencourt, Eusebio Torres, Angel Bustamante, Carlos Zamudio e Julio Trochez, pela amizade, conselhos e apoio incondicional.

A Elizabeth Morales, pela sincera amizade.

Aos funcionários do CBPF. Especialmente a Myriam da CFC e funcionários do DME: Maria Betania Santos, Jacira Ramos, Geilson Pádua e Marcelo Magalhaes.

Ao Governo do Brasil e ao CNPq pelo apoio financeiro e oportunidade concedida para o desenvolvimento de meus estudos de pós-graduação.

Resumo

Amostras do sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) com átomos de *Cu* substituídos por *Fe* e *Sn*, e átomos de *Gd* substituídos por *Eu*, foram estudadas por espectroscopia Mössbauer, susceptibilidade magnética e difração de raios-x.

A análise dos dados Mössbauer, à temperatura ambiente, como um todo permite uma interpretação das diferentes espécies de *Fe* em função da vizinhança local de oxigênio, características das fases *T*, *T** e *T'*.

Através das medidas Mössbauer à temperatura de 4.2 K, foi estudada a influência da geometria local de oxigênio no tipo de ordem magnética existente. Esta ordem foi testada por espectroscopia Mössbauer a 4.2 K no sítio do *Cu* revelando que os campos magnéticos hiperfinos encontrados são típicos para as três fases. Não foi detectado campo transferido nos átomos sonda de *Sn* e *Eu*.

Medidas Mössbauer *in situ* a altas temperaturas foram realizadas nas amostras $Gd_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (fase *T'*) numa pressão reduzida de oxigênio. Destas experiências determinou-se a temperatura de Debye ($\cong 328K$) para o *Fe* nestes compostos que é típica do *Fe* em óxidos. A configuração eletrônica do *Fe* é muito estável até 280°C e o desdobramento quadrupolar pode ser descrito no modelo usado para metais não cúbicos. A análise da variação das intensidades relativas dos vários subespectros permite monitorar a desordem dos oxigênios pertos dos íons de *Cu* (*Fe*) e relacionar as duas espécies de *Fe* característica da fase *T'* com o conteúdo de oxigênio.

Sumário

	Página
Introdução	1
Capítulo 1	5
Composto 2-1-4	5
1.1 Composto <i>LaSrCuO</i>	6
1.1.1 Modelo de transferencia de carga	6
1.1.2 Estrutura	7
Forma tetragonal	8
Forma tetragonal alternada	9
Forma ortorrômbica	10
1.1.3 Transições de fase	10
1.1.4 Esquema de camadas do <i>LaSrCuO</i>	11
1.1.5 Outras propriedades estruturais	12
Conteúdo de oxigênio	12
Estados de carga do cobre	13
Defeitos	13
1.2 Composto $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	14
1.3 Fase supercondutora do $La_2CuO_{4-\delta}$	16
Capítulo 2	18
Preparação e caracterização das amostras	18
2.1 Método de preparação	19
2.2 Teste da qualidade	22

2.3 Espectroscopia Mössbauer	22
2.3.1 Medidas a baixa temperatura	25
2.3.2 Medidas a altas temperaturas	25
2.3.3 Susceptibilidade Magnética	26
Capítulo 3	28
Resultados e discussões	28
3.1 Raios-x	28
3.1.1 Fase T	28
Série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	28
3.1.2 Fase T*	31
Série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	31
Série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	33
3.1.3 Fase T'	34
Série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	34
Série $Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	36
3.1.4 Amostras de série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ donadas com 1% de Sn	38
3.2 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente	40
3.2.1 Fase T : Série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	40
3.2.2 Fase T* : Série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	42
3.2.3 Fase T' : Série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	46
3.3 Espectros Mössbauer a 110K	49
3.3.1 Fase T : Série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	49
3.3.2 Fase T* : Série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	51
3.3.3 Fase T' : Série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	53
3.4 Espectros Mössbauer à 4.2K	56
3.4.1 Fase T : Série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	56
3.4.2 Fase T* : Série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	58

3.4.3 Fase T' : Série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	61
3.5 Espectros Mössbauer da Série $(La_{1-x}Eu_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	63
3.5.1 Fase T* : Série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	63
3.5.2 Fase T' : Série $Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	67
3.6 Amostras de série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	
donadas com 1% de Sn	70
3.7 Susceptibilidade Magnética	73
3.7.1 Fase T* : Série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	74
3.7.2 Fase T' : Série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	75
3.8 Estudo Mössbauer da Dessorção de Oxigênio no Sistema	
$Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ (fase T')	76
3.8.1 Amostra Dopada com 3 % de Fe	76
Dependência do Fator f com a Temperatura	81
Dependência dos Parâmetros Hiperfinos com a Temperatura:	82
1.- Deslocamento Isomérico	82
2.- Desdobramento Quadrupolar	83
3.8.2 Amostra Dopada com 1 % de Fe	85
Dependência do Fator f com a temperatura	87
Dependência dos Parâmetros Hiperfinos com a Temperatura:	88
1.- Deslocamento Isomérico	88
2.- Desdobramento Quadrupolar	89
3.9 Discussão	90
3.9.1 Simetria local no sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	90
3.9.2 Ordem magnética local no sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	97
3.9.3 Dessorção de oxigênio na fase T'	99
Conclusões	102

Apêndice	105
O efeito Mössbauer	105
A.1 Principios	105
A.1.1 Forma espectral da linha e largura natural de linha	105
A.1.2 Ressonância Nuclear	107
A.1.3 Perda de energia por recuo e alargamento térmico	108
A.1.4 O espectro Mössbauer	113
A.2 Interações Hiperfinas	114
A.2.1 O deslocamento isomérico	115
A.2.2 O desdobramento quadrupolar	117
A.2.3 O desdobramento magnético	118
A.2.4 Interação magnética e elétrica combinada	120
A.2.5 Efeitos de relaxação	122
A.3 Esquemas de decaimento γ	122
Referências	126

Figuras:

1.1	Composto 2-1-4, $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M=Sr, Ba, Ca$), estrutura tetragonal. Composto 1-2-3, Y-Ba-Cu-O, estrutura ortorrômbica	8
1.2	Cela unitária tetragonal do $LaSrCuO$	9
1.3	Transições de fase do $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ com $M=Sr$ e Ba	11
1.4	Esquema de camadas da estrutura do supercondutor $LaSrCuO$	12
1.5	Composto $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, fase T , T^* e T'	15
1.6	Dependência da Temperatura de transição supercondutora, T_c , com a concentração de Gd	16
2.1	Ciclo e disposição dos equipamentos utilizados no tratamento térmico das amostras	21
2.2	Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer	23
2.3	Diagrama de bloco do sistema de susceptibilidade AC	27
3.1	Padrões de difração de raios-x da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$	29
3.2	Parâmetros da rede cristalina para as amostras da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ em função da concentração de Fe	30
3.3	Padrões de difração de raios-x da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$	31
3.4	Parâmetros da rede cristalina das amostras da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ em função da concentração de Fe	32
3.5	Padrões de difração de raios-x da série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$	33
3.6	Padrões de difração de raios-x da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$	35
3.7	Parâmetros da rede cristalina para as amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ em função da concentração de Fe	36

3.8	Padrões de difração de raios-x da série $Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	37
3.9	Padrões de difração de raios-x da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Sn_{0.01}O_4$	38
3.10	Parâmetros de rede da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Sn_{0.01}O_4$ em função da concentração de Gd	39
3.11	Espectros Mössbauer das amostras da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ à temperatura ambiente	40
3.12	Parâmetros Mössbauer das amostras da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ em função da concentração de Fe à temperatura ambiente	42
3.13	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	43
3.14	Parâmetros Mössbauer das amostras da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ em função da concentração de Fe à temperatura ambiente	45
3.15	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	47
3.16	Variação dos parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ em função da concentração de Fe	48
3.17	Espectros Mössbauer das amostras da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ à 110K	49
3.18	Parâmetros Mössbauer das amostras da série à 110K em função da concentração de Fe	50
3.19	Espectros Mössbauer das amostras da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ à 110 K	51
3.20	Parâmetros Mössbauer à 110 K da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ em função da concentração de Fe	52
3.21	Espectros Mössbauer à 110 K das amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	54

3.22	Variação dos parâmetros Mössbauer à 110 K das amostras da série	
	$Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	55
3.23	Espectro Mössbauer da amostra $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ medida à 4.2K	56
3.24	Espectros Mössbauer à 4.2K das amostras da série	
	$(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	59
3.25	Parâmetros Mössbauer à 4.2 K da série	
	$(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ em função da concentração de Fe	60
3.26	Espectros Mössbauer à 4.2 K das amostras da série	
	$Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	62
3.27	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série	
	$(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	63
3.28	Espectros Mössbauer da amostra	
	$(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ aquecida numa atmosfera de ar a diferentes temperaturas	65
3.29	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série	66
	$(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ com fonte de SrF_2	
3.30	Espectros Mössbauer da amostra $Eu_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ a diferentes temperaturas	68
3.31	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série	
	$Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$ com fonte de SrF_2	69
3.32	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série	
	$(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$	70
3.33	Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série	
	$(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$ em função da concentração de Gd.	71
3.34	Espectros Mössbauer a 4.2K das amostras da série	
	$(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$	72
3.35	Parâmetros Mössbauer a 4.2K das amostras da série	
	$(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$ em função da concentração de Gd	72

3.36 Susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras da fase T*	74
3.37 Susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$	75
3.38 Espectros Mössbauer da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ numa pressão de 10^{-5} atm à diferentes temperaturas	77
3.39 População da espécie E em função da temperatura para a amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ aquecida até $400^{\circ}C$ numa pressão de 10^{-5} atm	78
3.40 Espectros Mössbauer da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ numa pressão de 10^{-2} atm em diferentes temperaturas	78
3.41 Variação das populações das espécies D e E da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ no processo de aquecimento e resfriamento	79
3.42 Dependência da temperatura da área total de absorção da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$	81
3.43 Deslocamento isomérico dos dubletos C, D e E em função da temperatura à $P=10^{-2}$ atm	83
3.44 Desdobramento quadrupolar das espécies C, D e E da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ em função de $T^{3/2}$	84
3.45 Espectros Mössbauer da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ medidas sob pressão de 10^{-5} atm a diferentes temperaturas	85
3.46 Variação das populações das espécies D e E da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ no proceso de aquecimento e resfriamento	86
3.47 Dependência com a temperatura da área total de absorção da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$	87
3.48 Deslocamento isomérico das espécies D e E da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ em função da temperatura à $P=10^{-5}$ atm	88
3.49 Desdobramento quadrupolar da espécie E da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ em função de $T^{3/2}$	89

3.50	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para as amostras da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ com $x=0.00, 0.35, 0.45, 0.75$ e 1.00	91
3.51	Desdobramento quadrupolar para as diferentes espécies em função da concentração de Gd	92
3.52	Áreas relativas para as diferentes espécies em função da concentração de Gd	92
3.53	Variações das áreas das espécies C, D e E com a concentração de Gd na fase T'	94
A.1	Sobreposição para o átomo livre	109
A.2	Princípio de um aparato Mössbauer	113
A.3	Origem do deslocamento isomérico e o resultante espectro Mössbauer	115
A.4	Desdobramento quadrupolar do ^{57}Fe com $I=3/2$ no estado excitado e $I=1/2$ no estado fundamental. Espectro Mössbauer resultante	118
A.5	Desdobramento dipolar magnético no ^{57}Fe com e sem perturbação quadrupolar elétrica e o espectro Mössbauer resultante	120
A.6	Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG)	121
A.7	Esquema de decaimento γ para o ^{57}Co	123
A.8	Esquema de decaimento γ para o ^{119}Sn .	124
A.9	Esquema de decaimento γ para o ^{151}Eu .	125

Tabelas:

2.1 Sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}^{57}Fe_v)O_4$	18
2.2 Sistema $(La_{1-x}Eu_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}^{57}Fe_v)O_4$	19
2.3 sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}^{119}Sn_v)O_4$	19
3.1 Parâmetros de rede cristalina da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$	29
3.2 Parâmetros de rede cristalina da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$	32
3.3 Parâmetros de rede da série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$	33
3.4 Parâmetros de rede cristalina da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$	34
3.5 Parâmetros de rede cristalina da série $Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$	37
3.6 Parâmetros de rede das amostras da serie $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Sn_{0.01}O_4$	38
3.7 Parâmetros Mössbauer da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ à temperatura ambiente	41
3.8 Parâmetros Mössbauer da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ à temperatura ambiente	44
3.9 Parâmetros Mössbauer da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ à temperatura ambiente	47
3.10 Parâmetros Mössbauer da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ à 110K	50
3.11 Parâmetros Mössbauer da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ à 110K	52
3.12 Parâmetros Mössbauer da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ à 110K	54
3.13 Parâmetros Mössbauer da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ à 4.2K	60
3.14 Ângulo entre o EFG e o campo magnético para a série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-v}Fe_v)O_4$ à 4.2K	61

- 3.15 Parâmetros Mössbauer da série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-x}Fe_x)O_4$
à temperatura ambiente 64
- 3.16 Parâmetros Mössbauer da amostra
 $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ a diferentes temperaturas 65
- 3.17 Parâmetros Mössbauer da amostra $Eu_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$
à diferentes temperaturas 67
- 3.18 Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série
 $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$ 71
- 3.19 Parâmetros Mössbauer à temperatura de 4.2 K das amostras da série
 $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$ 73
- 3.20 Parâmetros Mössbauer das espécies *C*, *D* e *E* da amostra com 3 % de *Fe*
durante o aquecimento e resfriamento numa pressão de 10^{-2} atm 80
- 3.21 Parâmetros Mössbauer das espécies *D* e *E* da amostra com 1% de *Fe*
durante o aquecimento numa pressão de 10^{-2} atm 87

Introdução

Com a descoberta da supercondutividade de alta temperatura nos compostos $La_{2-x}M_xCuO_4$ onde $M=Sr, Ba$ ou Ca [1], desencadeou-se uma intensa pesquisa direcionada para entender os mecanismos e os fatores de controle do fenômeno da supercondutividade a altas temperaturas. As amostras dopadas com Sr para $x > 0.06$, foram encontradas como sendo supercondutoras com uma temperatura de transição (T_c) máxima em torno de $36-38 K$ para $x \cong 0.15$.

Entre todos os supercondutores cuprosos, o sistema $La_{2-x}M_xCuO_4$ é único. A estrutura deste sistema é a mais simples de todos os óxidos supercondutores, contendo só um plano de $Cu-O_2$ por célula unitária, no qual o átomo de cobre está octaedricamente coordenado por átomos de oxigênio.

Com a descoberta do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com T_c em torno de $90 K$, a maior parte do interesse teórico e experimental concentrou-se nestes compostos [2] e em outros mais recentes como $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ e $Bi-Sr-Ca-Cu-O$. Porém, é importante agora retornar aos supercondutores com estruturas mais simples, para tentar obter um entendimento fundamental do papel da estrutura geométrica, do estado químico, das impurezas e dos defeitos nas propriedades eletrônicas e de transporte.

Detalhes estruturais relacionados à coordenação local de oxigênios no sítio do cobre, ou vacâncias são relevantes para o estabelecimento do estado supercondutor visto que influem fortemente na densidade dos portadores de carga, nas propriedades magnéticas e no mecanismo de condução. Em particular, a desordem nos planos $Cu-O_2$ dos cupratos lamelares é relevante, uma vez que ele pode atuar como um mecanismo de

quebra de pares. Portanto é de interesse primário obter informação direta relativa à configuração local no sítio do cobre para correlacioná-las com as medidas macroscópicas.

Entre as diferentes técnicas analíticas disponíveis, a espectroscopia Mössbauer parece ser a melhor para este propósito [3-7], já que os átomos de *Fe* e *Sr* substituem o átomo de *Cu* nos planos supercondutores. Com esta técnica, podemos observar se há alguma classe de modificação estrutural no material quando a temperatura é mudada, ou quando algum átomo do composto é substituído por outro, e também para detectar a ordem magnética em alguma faixa de temperatura. Porém, a principal limitação deste tipo de estudos é que o *Fe* induz importantes modificações nos óxidos de *Cu* na escala local, aumentando principalmente o número de coordenações de oxigênio neste sítio [8-9]. Além disso, a presença dos íons de *Fe* podem induzir a um ordenamento magnético de longo alcance envolvendo também os momentos de outros átomos do composto. Devemos salientar que os átomos de *Sr* não carregam momento magnético, e se há um ordenamento magnético do sistema, é de se esperar que observemos um campo magnético hiperfino transferido, no núcleo do *Sr*, pelos momentos magnéticos dos outros átomos do composto.

A série de compostos $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ oferece uma oportunidade excepcional para estudar e entender a geometria local, uma vez que aumentando o conteúdo de *Gd* pode-se passar da fase *T* (coordenação octaedral para os íons de *Cu*) para a fase *T** (coordenação piramidal), e finalmente para a fase *T'* (quadrada planar) [10]. A Fig. 1.5 mostra as correspondentes células unitárias. O plano *Cu-O₂* permanece ao longo de todas as séries, enquanto o caráter condutor muda de um supercondutor para um isolante. As três fases estáveis do sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ têm estrutura tetragonal à temperatura ambiente, e existem como fases puras nas seguintes faixas de concentração : $0 \leq x \leq 0.1$ para a fase *T*, $0.42 \leq x \leq 0.49$ para a fase *T** e $0.95 \leq x \leq 1.0$ para a fase *T'*; fora destas faixas há uma mistura de duas fases.

Um fato particularmente interessante é que o composto $Gd_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (fase *T'*) é isomorfo com a estrutura do sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (supercondutores tipo *n*),

o qual não tem sido possível dopar com *Fe* devido a não solubilidade do mesmo neste sistema¹.

Este trabalho reportou-se ao estudo das mudanças estruturais no sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente, à 110K e à 4.2K e complementou-se o estudo com medidas de susceptibilidade magnética.

Um dos objetivos deste trabalho é identificar as diferentes contribuições nos espectros Mössbauer, para obter informação local relevantes sobre o tipo e população relativa da vizinhança do *Cu*, para serem usadas em estudos posteriores, relacionando a densidade de defeitos às propriedades macroscópicas.

Um outro objetivo é obter informação sobre a influência da geometria local no tipo de ordem magnética existente. Esta ordem foi observada por espectroscopia Mössbauer no sítio do *Cu* no composto $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ à 4.2K.

Substituiu-se o *Gd* por *Eu* no sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ com a finalidade de investigar as propriedades estruturais do *Eu* nas fases *T*, *T** e *T'* deste sistema, por espectroscopia Mössbauer do ^{151}Eu , em analogia aos estudos já feitos no sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ por espectroscopia Mössbauer do ^{155}Gd [36]. Além disso, já que os átomos de *Eu* não possuem momento magnético, ao contrario do *Gd*, pode-se observar a existência de campo magnético hiperfino transferido, no núcleo de *Eu*, pelos momentos magnéticos dos outros átomos do composto. Pode-se também determinar se a interação *Gd-Cu* é importante no ordenamento magnético da subrede *Cu-O₂*.

Finalmente estudamos o sistema $Gd_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (fase *T'*) com o objetivo de obter informação sobre a modificação da vizinhança local de oxigênio durante o processo de dessorção induzido pelo tratamento térmico em vácuo. Os detalhes do processo de dessorção de oxigênio foram monitorados realizando medidas Mössbauer *in situ*.

A exposição deste trabalho foi dividido em 3 capítulos. No capítulo 1 apresenta-se um resumo das características fundamentais do composto 2-1-4 onde *M*=*Sr*, e no final do mesmo, apresentam-se as principais características do composto

¹Elisa Baggio-Saitovitch, comunicação pessoal.

$(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. No capítulo 2 são descritos os aspectos fundamentais básicos envolvidos no processo utilizado para a preparação das amostras, e as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das mesmas. No capítulo 3 expõem-se os resultados e discussões deste trabalho. E finalmente adiciona-se um apêndice sobre os aspectos fundamentais do efeito Mössbauer.

Capítulo 1

Composto 2-1-4

Desde o descobrimento do $LiTi_2O_4$ e $Ba(Pb,Bi)O_3$ com temperatura crítica $T_c \sim 13K$ nos anos 70, os óxidos supercondutores permaneceram na escuridão até 1986 quando a supercondutividade no $La-Ba-Cu-O$ ($T_c \cong 35K$) foi descoberta por J.B. Bednorz e K.A. Muller [1]. Desde então se iniciou a era dos supercondutores de alta temperatura crítica (T_c), e intensas pesquisas levaram ao descobrimento de novos óxidos supercondutores e de uma grande quantidade de propriedades destes novos materiais. Numa rápida sucessão os supercondutores $(La,Sr)_2CuO_4$, $YBa_2Cu_3O_7$, $Bi-Sr-Ca-CuO$, $Tl-Ba-Ca-CuO$, $(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$ e $(Nd,Ce)_2CuO_4$ foram descobertos elevando o T_c até 125K.

A pesquisa sobre o mecanismo básico responsável pela supercondutividade de alto T_c ainda permanece em aberto. Uma série de teorias tem sido proposta para explicar tais mecanismos os quais vão desde a teoria Bardeen, Cooper, Schriffer (BCS) [12] que tem sido aplicado com muito sucesso supercondutores convencionais, até teorias sugerindo a existência de um tipo de metal totalmente novo. Ainda não é claro a validade ou aplicabilidade de muitas destas propostas.

O supercondutor $La-Ba-Cu-O$ pertence ao sistema de óxidos supercondutores que tem a forma geral $(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-\delta}$ ou uma fórmula mais simples $La_{2-x}M_xCuO_4$ onde $M=Sr, Ba$ ou Ca , este sistema é chamado também de composto 2-1-4.

Neste capítulo apresenta-se um resumo das características fundamentais do composto 2-1-4 onde $M=Sr$, e no final do mesmo expõem-se as principais

características do composto $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) o qual constitui a base deste trabalho.

1.1 Composto *LaSrCuO*

Entre todos os supercondutores cuprosos, o sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (*LaSrCuO*) é único. A concentração de portadores pode facilmente ser mudada dopando com ions de Sr^{2+} no sitio do La^{3+} no composto pai La_2CuO_4 , o qual produz portadores de carga positivas ou buracos na camada de condução. Como resultado disto, o T_c primeiro aumenta, alcançando um máximo para $x=0.15$ ($T_c \sim 35K$), depois T_c satura, e finalmente decresce ao aumentar a concentração de portadores [13]. A estrutura deste sistema é a mais simples de todos os óxidos supercondutores contendo só um plano de $Cu-O_2$ por cela unitária, no qual o átomo de cobre está octaedricamente coordenado por átomos de oxigênio (Fase-*T*). Adicionalmente, há uma série de compostos Ln_2CuO_4 (*Ln*: elementos de terras raras desde o *Pr* até *Gd*) [14,15] que tem uma estrutura similar a do La_2CuO_4 , mas a coordenação dos átomos de *Cu* com os oxigênios é quadrática planar (fase-*T'*). Alguns dos compostos tornam-se supercondutores com $T_c \sim 10-25K$ se o sitio *Ln* é dopado com *Ce* [16]. Medidas de transporte elétrico indicam que os portadores de carga são elétrons, o que contrasta com o sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ onde os portadores são buracos.

1.1.1 Modelo de Transferência de Carga

Uma característica estrutural comum a todos os óxidos supercondutores é a presença de uma ou mais camadas planas de $Cu-O_2$. Cada átomo de *Cu* em tal plano está fortemente ligado num arranjo quadrado planar a quatro átomos de oxigênio a uma distância de aproximadamente 1.9\AA [17].

Os planos de $Cu-O_2$ podem existir individualmente como no caso dos supercondutores $La_{2-x}M_xCuO_4$ onde $M=Sr, Ba, Ca$ (Fig 1.1a), ou em grupos como é

o caso do supercondutor $YBa_2Cu_3O_7$ (composto 1-2-3). Num dos grupos do $YBa_2Cu_3O_7$, os planos individuais estão separados por átomos metálicos (Ítrio ou Cálcio, por exemplo) como se mostra na Fig 1.1b.

Um modelo natural que se origina das características estruturais comuns dos supercondutores de óxido de cobre é que a supercondutividade acontece predominantemente nos planos de $Cu-O_2$, enquanto as outras camadas (intercalantes) abastecem, de alguma forma, os portadores ou o mecanismo de acoplamento necessário para a supercondutividade. Baseando-se nesta hipótese, é instrutivo visualizar o supercondutor de óxido de cobre formado de camadas de condução (as camadas de $Cu-O_2$) e camadas de reserva de carga (as camadas intercalantes). Tais modelos são conhecidos como os modelos de transferência de carga [18]. O número de portadores na camada de condução é controlado pela química do sistema e pela quantidade de carga transferida entre a camada de condução e a camada de reserva de carga. A quantidade de carga transferida depende 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.

1.1.2 Estrutura

A estrutura do sistema $(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-\delta}$ chamado de estrutura 2-1-4, onde M é usualmente Sr ou Ba , é tetragonal em alguns casos e ortorrômbica em outros. As estruturas serão descritas em termos do composto protótipo La_2CuO_4 , onde o La tem uma carga de +3 e o oxigênio -2, segue-se também que o cobre é divalente (+2). Tendo em vista que nos compostos supercondutores alguns dos átomos de La são substituídos por um cation divalente como o Sr ou Ba , o Cu pode tornar-se trivalente para compensar a diferença de carga do La .

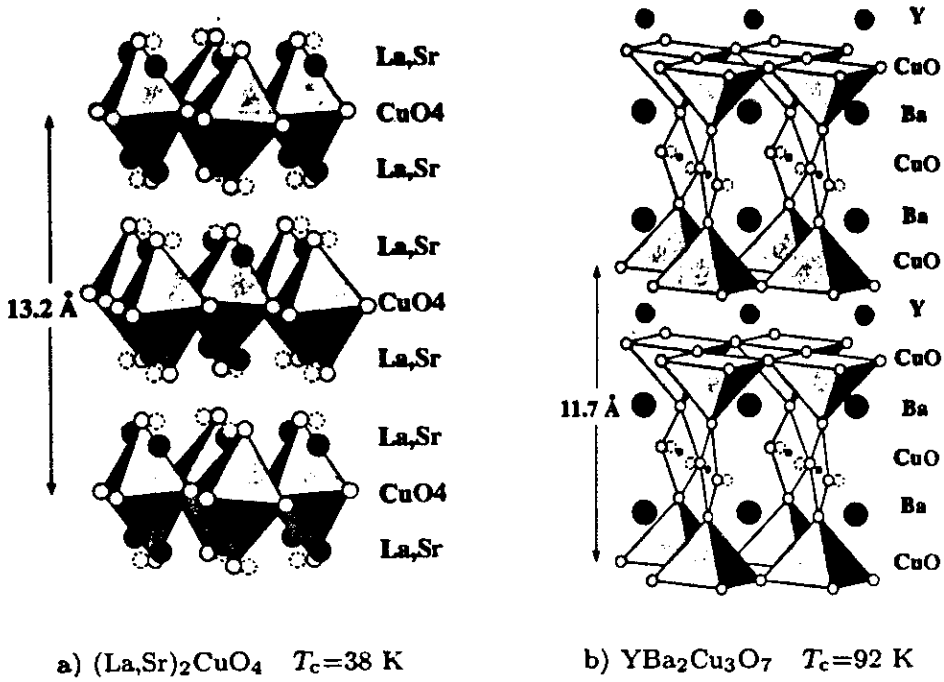


Figura 1.1 (a) Composto 2-1-4, $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M=\text{Sr,Ba,Ca}$), estrutura tetragonal.

(b) Composto 1-2-3, Y-Ba-Cu-O, estrutura ortorrômbica.

Forma Tetragonal

Os supercondutores tetragonais LaSrCuO cristalizam na chamada estrutura perovskita tetragonal, K_2NiF_4 , com grupo espacial D_{4h}^{17} [19]. Os átomos de cobre e um dos tipos de oxigênio O(1) estão numa posição especial e os átomos restantes numa posição geral com um parâmetro indeterminado associado com a coordenada Z.

As posições são:

$$\begin{array}{ll}
 \text{La} & 0,0,u; 0,0,-u; \frac{1}{2},\frac{1}{2},u+\frac{1}{2}; \frac{1}{2},\frac{1}{2},-u+\frac{1}{2} \\
 \text{Cu} & 0,0,0; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2} \\
 \text{O}(1) & 0,\frac{1}{2},0; \frac{1}{2},0,0; \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}; 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2} \\
 \text{O}(2) & 0,0,\nu; 0,0,-\nu; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\nu+\frac{1}{2}; \frac{1}{2},\frac{1}{2},-\nu+\frac{1}{2}
 \end{array} \quad (1.1)$$

com $u=0.326$ e $v=1.82$. As dimensões típicas da rede são $a=b=3.77\text{\AA}$, $c=13.18\text{\AA}$. A Fig. 1.2a mostra um esboço desta estrutura 2-1-4.

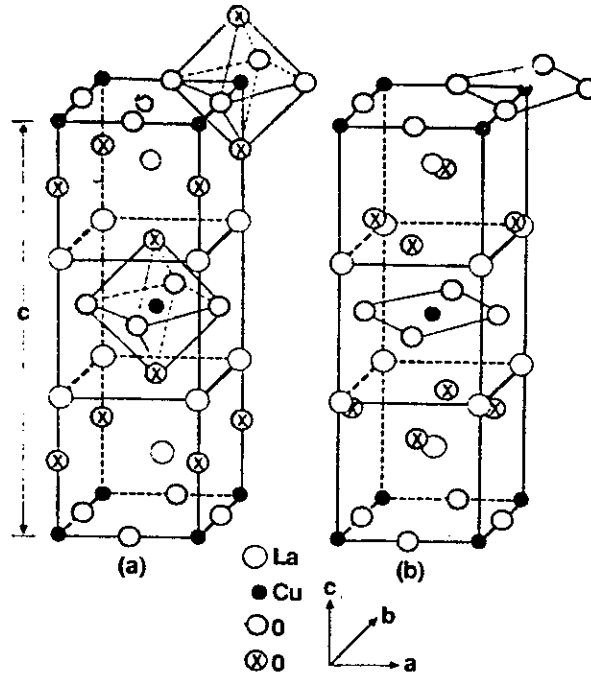


Figura 1.2 Cella unitária tetragonal do LaSrCuO . (a) Cella regular associada com os compostos supercondutores, (b) Forma alternada. Os oxigênios marcados pelo símbolo \otimes têm diferentes posições nas duas celas.

Forma tetragonal Alternada.

Vimos na seção anterior que a estrutura do LaSrCuO adota a forma tetragonal. Ele tem uma variante chamada estrutura Nd_2CuO_4 na qual os oxigênios $\text{O}(2)$ estão nos sítios especiais em vez dos sítios normais e no mesmo grupo espacial, correspondendo a:

$$\text{O}(2) \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}; 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$$

Os átomos restantes estão na posição dada pela eq.(1.1), e a cela unitária é esboçada na Fig. 1.2b.

Forma Ortorrômbica

Os átomos do cobre e um dos tipos de oxigênio $O(1)$ estão em posições especiais, os dois átomos restantes La e $O(2)$ estão em posições gerais com um parâmetro indeterminado associado com a coordenada Z . O grupo espacial é $Fmmm$, D_{2h}^{23} , e a posição dos átomos é como se segue:

$$\begin{array}{l}
 La \quad 0,0,u; 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}+u; \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}+u; \frac{1}{2},\frac{1}{2},u; \\
 \quad 0,0,-u; 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u; \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}-u; \frac{1}{2},\frac{1}{2},-u \\
 Cu \quad 0,0,0; 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}; \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}; \frac{1}{2},\frac{1}{2},0 \\
 O(1) \quad \frac{1}{4},\frac{1}{4},0; \frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2}; \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}; \frac{3}{4},\frac{3}{4},0 \\
 \quad \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}; \frac{1}{4},\frac{3}{4},0; \frac{3}{4},\frac{1}{4},0; \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2} \\
 O(2) \quad 0,0,v; 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}+v; \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}+v; \frac{1}{2},\frac{1}{2},v
 \end{array}$$

onde o parâmetro $u=0.362$ e $v=0.182$ tem os mesmos valores que no caso tetragonal.

Os parâmetros da rede são : $a=5.363A$, $b=5.409A$, e $c=13.17A$.

1.1.3 Transições de Fase

Os compostos $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ com $M=Sr$ e Ba são ortorrômbicos a baixas temperaturas e a baixas concentrações de M , e tetragonal em outros casos. Supercondutividade tem sido encontrada nos dois lados desta transição [20]. O composto protótipo La_2CuO_4 também mostra transição tetragonal a ortorrômbica. A Fig 1.3 mostra o diagrama de fase para o sistema $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ ($M=Sr,Ba$ e Ca).

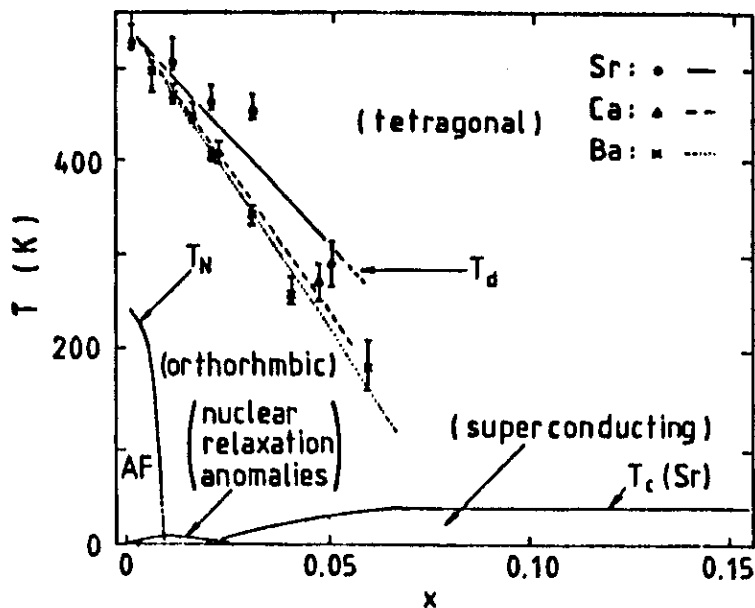


Fig 1.3 Transições de fase do $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ com $M=Sr, Ba$ e Ca .

1.1.4 Esquema de Camadas do $LaSrCuO$

Os óxidos de lantânio-cobre consistem de camadas de $Cu-O_2$ com íons de cobre coordenados numa forma quadrado-planar e com íons de lantânio e oxigênio do tipo O(2) populando os espaços entre as camadas. Estas camadas de $Cu-O_2$ estão empilhadas de tal forma que a distância entre elas é constante, e são perpendiculares ao eixo c como se mostra na Fig 1.4, e seus átomos de oxigênio estão alinhados ao longo do eixo c . Os átomos de cobre, por outro lado, não estão alinhados verticalmente, porém, estão alternados entre os sítios $(0,0,0)$ e $(1/2,1/2,1/2)$ em camadas adjacentes, como é ilustrado na Fig 1.2 e 1.4.

O átomo de cobre está octaédricamente coordenado com os átomos de oxigênio, mas a distância $Cu-O$ de 1.2\AA nos planos $Cu-O_2$ é muito menor que a distância vertical de 2.4\AA entre o cobre e os oxigênios de cima e de baixo. Quando a estrutura é distorcida ortorrômbicamente, os espaços $Cu-O$ nos planos e na direção c permanecem muito parecidos com seu correspondente tetragonal. Os íons de cobre e os

oxigênios do tipo $O(1)$ nos planos estão nos sítios especiais tanto na forma tetragonal como na ortorrômbica, e os planos são completamente rasos em ambos casos. Quando a estrutura é tetragonal o arranjo quadrado planar das camadas é perfeito e são mutuamente paralelos; esta característica dos planos pode influenciar as propriedades supercondutoras.

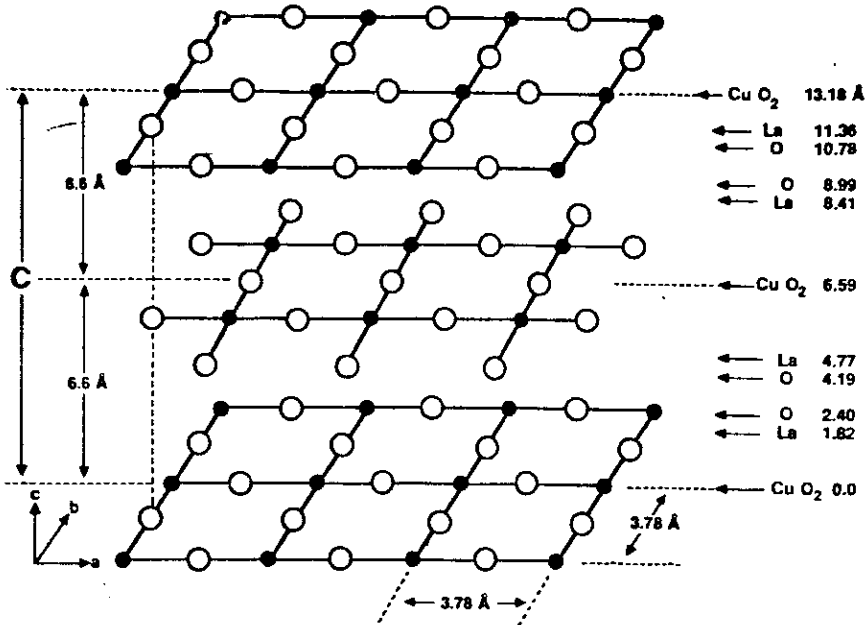


Figura 1.4 Esquema de camadas da estrutura do supercondutor $LaSrCuO$.

As camadas são perpendiculares ao eixo c .

1.1.5 Outras Propriedades Estruturais

Conteúdo de Oxigênio

O efeito dominante da variação no conteúdo de oxigênio é mudar o estado de oxidação dos átomos de cobre das cadeias. Em geral seu estado de oxidação depende tanto do número de átomos de oxigênio vizinhos como também da geometria de coordenação. Um efeito menor devido à variação do conteúdo de oxigênio é a transferência de carga entre a camada de reservatório de carga e a camada de condução. Os buracos são criados nas camadas de condução quando os elétrons são transferidos à camada de reserva de carga. Esta redistribuição de carga pode ser

medida como uma mudança no estado de oxidação dos átomos de cobre nos planos de condução. Uma medida mais precisa da mudança no estado de oxidação dos planos de átomos de cobre pode ser obtida de dados estruturais. Tais cálculos levam à correlação entre a temperatura de transição T_c e a carga efetiva nos planos de átomos de cobre [21]. Esta correlação é relevante e dá a validade e utilidade do modelo de transferência de carga para entender os óxidos supercondutores que tem estrutura de camadas.

Estado de Carga do Cobre

Os estados de carga Cu^+ e Cu^{2+} são comuns em compostos químicos, enquanto o estado Cu^{3+} é mais raro. Os outros cations tais como Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} e La^{3+} que estão presente nos óxidos supercondutores, tem estados de valência definida assim como o O^{2-} .

O composto protótipo La_2CuO_4 tem todos seus átomos de cobre no estado de valência comum Cu^{2+} . Enquanto ions de terras alcalinas, tais como o Sr , substituem alguns átomos de La para formar o composto $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, a neutralidade convencional de carga requer que alguns átomos de cobre mudem ao estado trivalente. Quando há uma deficiência de oxigênio denotado por δ , correspondente à fórmula estrutural $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$, o átomo de cobre é levado a um estado de valência média mais baixa.

É por isso que em cerâmicas supercondutoras o cobre parece atuar como se tivesse uma valência fracionária. No composto $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ acontece a supercondutividade quando a valência media do cobre é ~ 2.2 .

Defeitos

Os defeitos podem destruir a supercondutividade em compostos de óxido de cobre. Talvez os mais amplamente estudados [22] são os defeitos envolvendo substituição química em vários sítios na estrutura (por exemplo, Sr no sítio de lantânio,

ou ferro, cobalto, níquel e assim por diante nos sítios de cobre no $La_{2-x}Sr_xCuO_4$).

Estes defeitos criados deliberadamente têm sido úteis como sondas das propriedades dos supercondutores de óxido de cobre. Entender tais defeitos pode orientar na pesquisa de novos compostos supercondutores.

Os exemplos mais importantes são aqueles onde os defeitos são formados na camada de condução como é o caso da formação de vacâncias de oxigênio na camada de condução $Cu-O_2$ do composto $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [23]. Neste composto a temperatura de transição T_c aumenta quando a concentração x de Sr aumenta, alcançando o máximo de 35K quando x é 0.15 [24,25]. Para amostras processadas em 1 atm de oxigênio, vacâncias de oxigênio são formadas na camada $Cu-O_2$ quando mais Sr é incorporado (isto é, quando x é maior do que 0.15); como resultado a supercondutividade é destruída. Não é claro, porém, se a perda da supercondutividade resulta do cancelamento da dopagem de estrôncio pelas vacâncias de oxigênio ou da quebra da camada de condução pelos defeitos de vacâncias.

1.2 Composto $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$

O sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ de acordo com os valores de x existe em três fases diferentes designados como T , T^* , T' (Fig 1.5). O La_2CuO_4 está na fase T e o Gd_2CuO_4 na fase T' . Na fase T os ions de Cu estão localizados no centro de um octaedro de oxigênio. Na fase T' os ions de Cu estão no centro de um quadrado de quatro oxigênios. A fase T^* exhibe as propriedades combinadas das fases T e T' . Os ions de Cu estão rodeados por um quadrado de átomos de oxigênio mais um oxigênio adicional (apical). O intervalo de concentração destas fases puras são [11]: $T : 0 \leq x \leq 0.1$, $T^* : 0.42 \leq x \leq 0.49$, e $T' : 0.95 \leq x \leq 1$. Todas as fases tem uma estrutura perovskita tetragonal e a distorção Jahn Teller é reduzida na ordem: T , T^* , T' .

Nas fases T' e T^* não existe ordem magnética dos momentos de Cu, as quais exibem paramagnetismo com um momento magnético do Gd constante, consistente com o do Gd^{3+} .

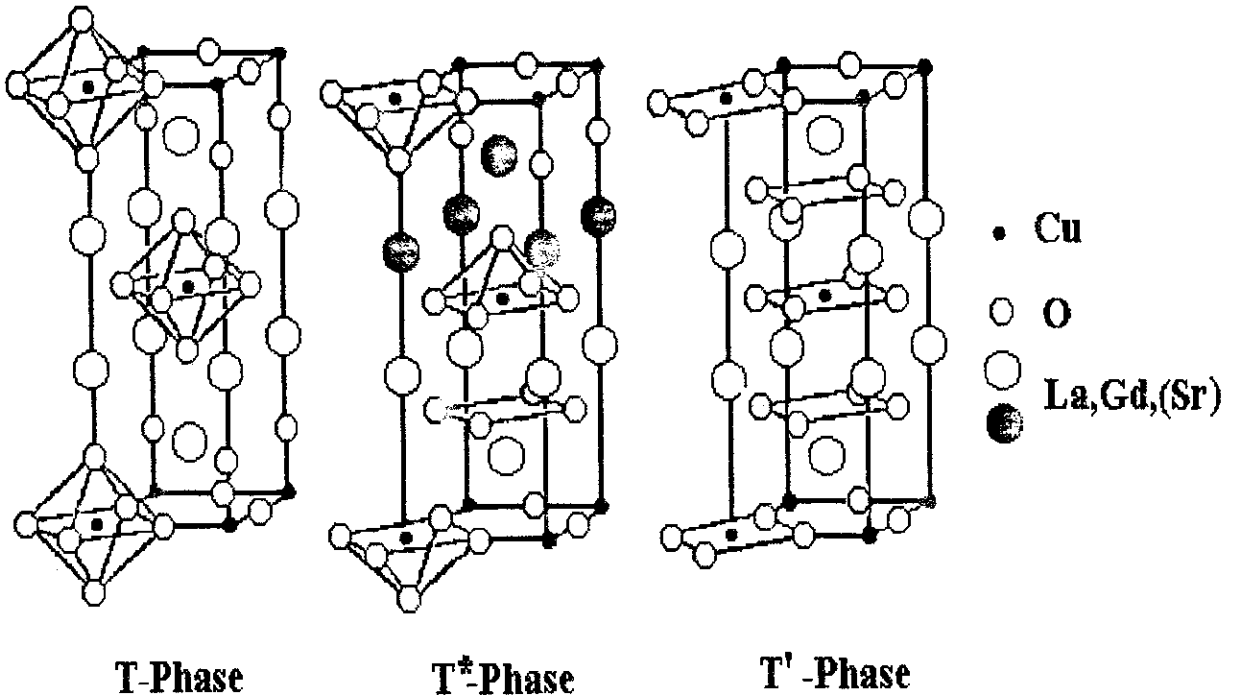


Figura 1.5 Composto $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, (a) fase T , (b) fase T^* e (c) fase T' .

No caso de Gd_2CuO_4 e $Gd_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ a susceptibilidade inicial indica um estado de Néel no plano $Cu-O_2$ a $T_N=285K$ o qual é associado com o ordenamento antiferromagnético da subrede CuO , similar ao observado no La_2CuO_4 com uma temperatura de Néel $T_N \sim 220-290K$ [26,27]; outra transição magnética é encontrada a $\sim 20K$ a qual é relacionada com as interações $Gd-Cu$, $Cu-Cu$ ou outras [11]. No La_2CuO_4 o estado de Néel é muito sensível à dopagem de Ba ou Sr no sítio do La o qual é suprimido de $240K$ a $100K$ com 1% de Sr e a uma fase vidro-spin para mais de 6% . Porém, o estado de Néel na subrede de Cu no Gd_2CuO_4 não é sensível à dopagem de Sr , T_N permanece constante com o conteúdo de Sr até 0.15 (ou 7.5%), o qual indica que buracos extras não podem ser dopados no plano $Cu-O_2$. Embora as

fases T^* e T' sejam isolantes o composto na fase T ($x \leq 1$) é supercondutor com T_c diminuindo ao aumentar a concentração de Gd .

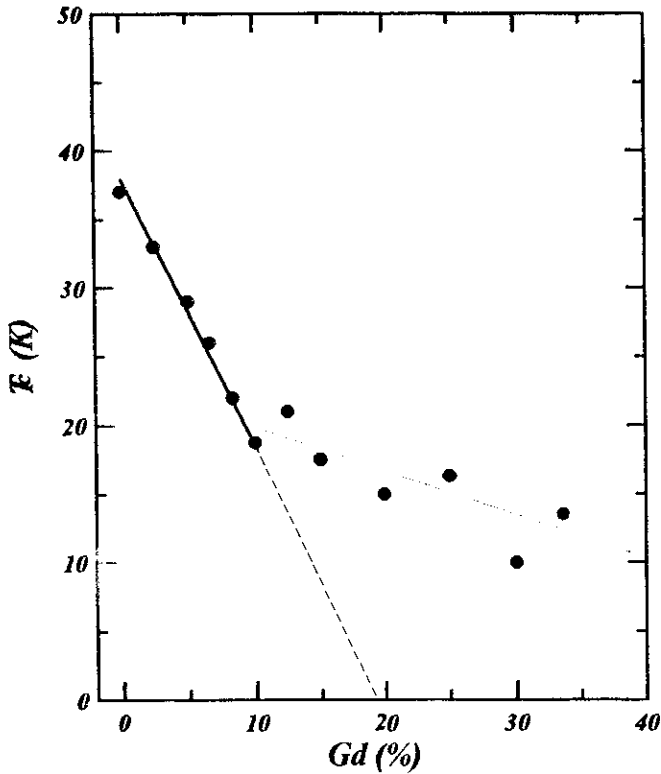


Figura 1.6 Dependência da temperatura de transição supercondutora, T_c , com a concentração de Gd .

1.3 Fase Supercondutora do $La_2CuO_{4+\delta}$

A observação de supercondutividade no $La_2CuO_{4+\delta}$, com T_c entre 30 e 40 K, nas amostras preparadas em diferentes condições levou a um amplo estudo deste composto. Trabalhando sobre a premissa de que o aumento no conteúdo de oxigênio nesta amostra foi a causa da supercondutividade, empregou-se vários métodos para aumentar a estequiometria do oxigênio deliberadamente. Os resultados claramente estabeleceram que a supercondutividade no $La_2CuO_{4+\delta}$ poderia ser obtida empregando condições de síntese especiais, as quais foram utilizadas para elevar o conteúdo de oxigênio.

O consenso geral destes estudos é que o comportamento metálico, supercondutor do $La_2CuO_{4+\delta}$ resulta da introdução de portadores quando a estequiometria do oxigênio é elevada acima do nível requerido para um balanço de cargas formal, como quando se dopa com *Sr* o La_2CuO_4 . Tem-se tentado estabelecer se o requerido desbalanço de carga resulta da existência de vacâncias de *La* ou a incorporação de mais de quatro átomos de oxigênio por fórmula unitária. Outros estudos sugerem que a existência das vacâncias do *La* não é uma explicação correta para o desbalanço de carga. Jorgensen [28] conclue que concentração significativa de vacâncias de *La* não estão presentes no $La_2CuO_{4+\delta}$ e que a supercondutividade resulta da estequiometria do oxigênio acima de 4.

Capítulo 2

Preparação e Caracterização das Amostras

Com a finalidade de estudar as fases T , T^* , T' do sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ dopamos as amostras com ^{57}Fe , o qual substitui o átomo de Cu . Com esse objetivo preparamos a seguinte série de amostras que tem a formula geral $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}^{57}Fe_y)O_4$ com $x=0.00, 0.45, 1.00$ e $y=0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$, que constituem a base do nosso estudo. Na tabela 2.1 mostramos as amostras preparadas e a notação que utilizaremos posteriormente.

Tabela 2.1 Sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}^{57}Fe_y)O_4$

Fase	$x y$	0.05	0.01	0.02	0.03	0.05
T	0.00	$Gd_{0.0}Fe_{0.005}$	$Gd_{0.0}Fe_{0.01}$		$Gd_{0.0}Fe_{0.03}$	
T^*	0.45		$Gd_{0.45}Fe_{0.01}$	$Gd_{0.45}Fe_{0.02}$	$Gd_{0.45}Fe_{0.03}$	$Gd_{0.45}Fe_{0.05}$
T'	1.00		$Gd_{1.0}Fe_{0.01}$	$Gd_{1.0}Fe_{0.02}$	$Gd_{1.0}Fe_{0.03}$	$Gd_{1.0}Fe_{0.05}$

Uma segunda série de amostras foi preparada, tendo como base o sistema anteriormente mencionado, só que nesta série substitue-se o Gd por Eu e tem a formula geral: $(La_{1-x}Eu_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}^{57}Fe_y)O_4$ com $x=0.45, 1.0$ e $y=0.01, 0.03$. Na tabela 2.2 apresentam-se as amostras preparadas nesta série e a correspondente notação a ser usada.

Tabela 2.2 Sistema $(La_{1-x}Eu_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}^{57}Fe_y)O_4$

<i>Fase</i>	<i>x y</i>	<i>0.01</i>	<i>0.03</i>
<i>T*</i>	<i>0.45</i>	<i>Eu_{0.45}Fe_{0.01}</i>	<i>Eu_{0.45}Fe_{0.03}</i>
<i>T'</i>	<i>1.0</i>	<i>Eu_{1.0}Fe_{0.01}</i>	<i>Eu_{1.0}Fe_{0.03}</i>

A terceira série de amostras (dopadas com 1% de *Sn*) tem a formula geral $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}^{119}Sn_y)O_4$ com $x=0.00, 0.35, 0.45, 0.75, 1.00$ e $y=0.001$. Na tabela 2.3 mostra-se a série de amostras preparadas e a notação correspondente.

Tabela 2.3 sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}^{119}Sn_y)O_4$

<i>x y</i>	<i>0.01</i>
<i>0.00</i>	<i>Gd_{0.00}Sn_{0.01}</i>
<i>0.35</i>	<i>Gd_{0.35}Sn_{0.01}</i>
<i>0.45</i>	<i>Gd_{0.45}Sn_{0.01}</i>
<i>0.75</i>	<i>Gd_{0.75}Sn_{0.01}</i>
<i>1.00</i>	<i>Gd_{1.00}Sn_{0.01}</i>

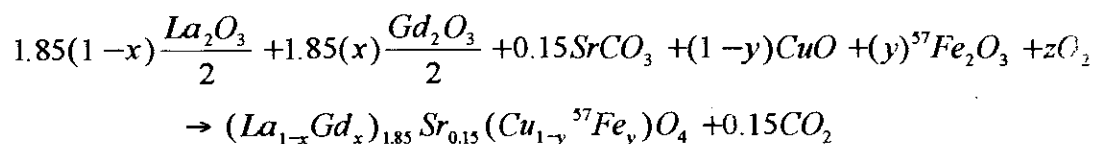
2.1 Método de Preparação

As amostras foram preparadas usando o método convencional de reação de estado sólido. Neste método mistura-se, inicialmente, quantidades apropriadas de compostos em pó de alta pureza tais como óxidos, carbonatos ou nitratos de *Ba*, *La*, *Sr*, *Gd* ou outros elementos, por exemplo La_2O_3 , Gd_2O_3 , $SrCO_3$. Depois de serem moídos e homogeneizados em pós finos estes compostos são empastilhados e calcinados por um período de aproximadamente 20 *hs* a uma temperatura elevada (~ 1000 °C). Este processo pode ser repetido várias vezes, moendo e homogeneizando o material parcialmente calcinado a cada passo. O processo usualmente acaba com um tratamento térmico numa atmosfera de oxigênio seguido de um resfriamento lento até atingir a temperatura ambiente.

Ao preparar o sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}^{57}Fe_y)O_4$ e $(La_{1-x}Eu_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}^{57}Fe_y)O_4$ utilizaram-se os seguintes compostos de alta pureza:

Gd_2O_3	99.99% de pureza
La_2O_3	99.99% de pureza
$SrCO_3$	99.99% de pureza
CuO	99.99% de pureza
Gd_2O_3	"
Eu_2O_3	"
Fe_2O_3	99.99% de pureza, enriquecido em 90% no isótopo de ^{57}Fe

As quantidades necessárias de óxidos e carbonatos utilizados na preparação das amostras depende da concentração de Gd , Eu e Fe em cada composto, e seguem a seguinte equação estequiométrica (para a primeira série):



Por exemplo, para preparar 1g do composto da primeira série com $x=0.45$ e $y=0.03$ as quantidades de substâncias em pó requeridas são:

La_2O_3	0.4016 gr
Gd_2O_3	0.3656 gr
$SrCO_3$	0.0537 gr
CuO	0.1869 gr
Fe_2O_3	0.00588 gr (enriquecido)

Na preparação de amostras adotou-se o seguinte processo [20]: quantidades apropriadas de compostos de alta pureza de La_2O_3 , Gd_2O_3 , $SrCO_3$, Eu_2O_3 , CuO e Fe_2O_3 enriquecido foram bem misturados em quantidades estequiométricas, empastilhadas e calcinadas numa atmosfera de ar a $950^\circ C$ por 12 horas. Em seguida as amostras foram remoidas, homogeneizadas, empastilhadas e calcinadas novamente numa atmosfera de ar a $980^\circ C$ por 15 horas. Para o tratamento final as amostras foram novamente remoidas, homogeneizadas e empastilhadas, logo após foram calcinadas num fluxo de oxigênio a $1100^\circ C$ por 15 horas. Em cada etapa as amostras foram resfriadas numa taxa de $45^\circ C/h$.

Na preparação das amostras dopadas com Sn , o método e o processo foram as mesmas que para a preparação das amostras dopadas com Fe .

Na Fig. 2.1a pode ser observado o tratamento térmico feito a nossas amostras e na Fig 2.1b a disposição dos equipamentos utilizados no tratamento térmico.

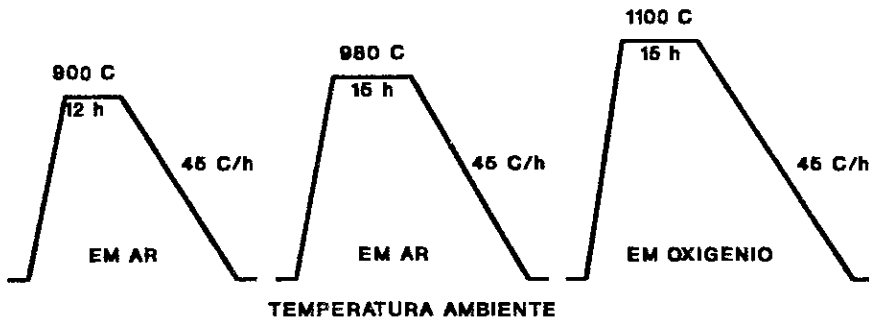


Figura 2.1a Ciclo dos tratamentos térmicos das amostras

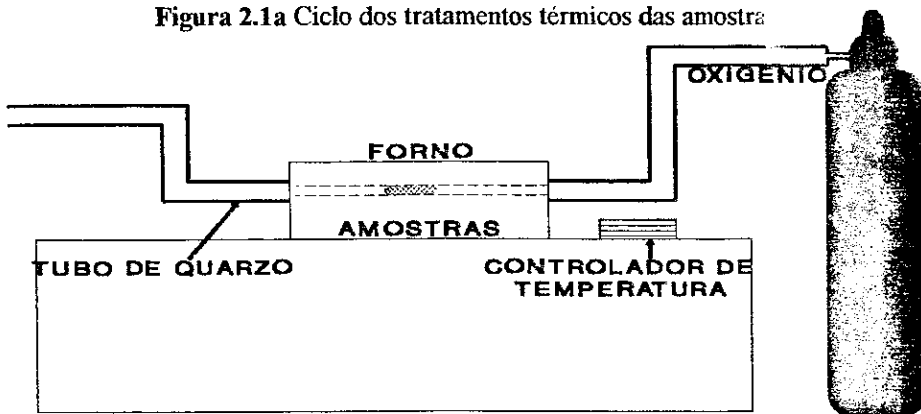


Figura 2.1b Disposição dos equipamentos utilizados no tratamento térmico das amostras

2.2 Teste da Qualidade

A estrutura dos óxidos supercondutores descritos no capítulo 2 é facilmente testada pela técnica de difração de raios X. Linhas estreitas e a ausência de sinais de impurezas indicam uma boa amostra de fase única; além do mais permite o cálculo dos parâmetros da rede a , b e c .

As amostras foram analisadas com o Difratorômetro Universal de pó, HGZ, do CBPF. Usou-se a radiação $K\alpha$ do Cu com comprimento de onda de 1.5418Å . A variação do ângulo de espalhamento 2θ foi de 20° para 70° . Os parâmetros de rede foram calculados da posição de pelo menos 10 picos de difração.

2.3 Espectroscopia Mössbauer

Os principais objetivos para usar a espectroscopia Mössbauer no estudo dos óxidos supercondutores são: a) Estabelecer o número de espécies envolvendo átomos Mössbauer. b) Determinar o estado iônico e de spin dos átomos Mössbauer o qual pode formar parte da estrutura cristalina, ou como substituto de outros átomos da estrutura. c) Observar as anisotropias nos estados vibracionais. d) Determinar se há alguma classe de mudança estrutural no material quando sua temperatura é mudada. e) Acompanhar mudanças induzida pelo processo de dessorção de oxigênio. f) Detectar ordem magnética em alguma faixa de temperatura. Esta técnica torna-se então de fundamental importância para nosso trabalho.

Daremos aqui os princípios básicos do funcionamento do equipamento Mössbauer utilizado neste trabalho. No equipamento se distinguem basicamente 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) Unidades de aquisição de dados :

- 1) Um detector proporcional (DP) e a fonte de alta voltagem (FAV).
- 2) As unidades de amplificação de sinais (PRE-AMP. e AMP.)
- 3) Dois analisadores monocanal (Single Chanel Analyser, SCA 101, MWE), (SCH 1 e 2).
- 4) Analisador monocanal (System MBMCA 1). Este sistema está composto de: uma unidade MC, que inclui um analisador PHA, um discriminador, um analisador multicanal MCA, um gerador de funções e uma interface IEEE 488.

A Fig 2.2 Mostra a disposição do espectrômetro Mössbauer utilizado neste trabalho.

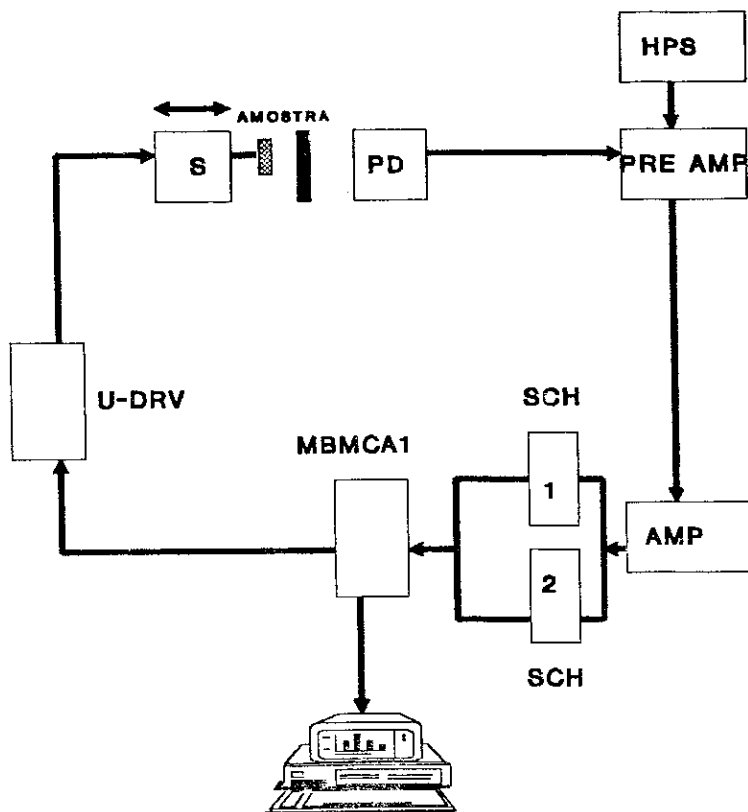


Figura 2.2 Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer usado neste trabalho.

O funcionamento básico do espectrômetro pode ser resumido da seguinte maneira: 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 induzido 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 MBMCA 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 à 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 da fonte.

O MBMCA 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 detêm o avanço dos canais, voltando a ficar como no início até que a sequência volte a ser repetida.

A interface IEEE 488 permite a conexão com o microcomputador. 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 os quais podem ser utilizados como valores iniciais ao ajustar o espectro com programas mais sofisticados.

O programa utilizado para o ajuste dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe , ^{197}Au e ^{119}Sn é o *NORMOS* descrito por R. A. Brand na referência 43.

Há duas versões deste programa: o *NORMOS/SITE* que é para ajustar espectros composto de um certo numero discreto de subespectros; e o *NORMOS/DIST* que é para o caso de uma distribuição de desdobramentos magnéticos hiperfinos ou quadrupolares eléctricos. os dois programas usam mínimos quadrados com o método de Levenberg-Marquardt, para o ajuste dos espectros.

Fontes Mössbauer:

As seguintes fontes radiativas foram utilizadas para espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , ^{119}Sn e ^{151}Eu : $^{57}\text{Co/Rh}$, BaSnO_3 e SmF_2 .

2.3.1 Medidas a Baixa Temperatura

Para as medidas a baixa temperatura usou-se um criostato de banho para hélio líquido, para isto adapta-se ao transdutor senoidal um longo canhão metálico, tendo em seu interior uma haste fina com as devidas molas de acoplamento que propaga o movimento oscilatório. A fonte e o absorvedor são montados convenientemente na extremidade deste canhão, o qual é mergulhado diretamente no reservatório de hélio, ficando a fonte e a amostra à temperatura de hélio líquido.

Quando o hélio é evaporado completamente o criostato fica só com nitrogênio líquido no reservatório externo e por contato resfria-se a amostra alcançando uma temperatura em torno de $110\text{-}120\text{ K}$.

2.3.2 Medidas a Altas Temperaturas

Para estas medidas as amostras foram colocadas num forno com um porta amostras de nitrato de boro e janelas de mylar o qual permite realizar estudos *in situ* a

temperaturas elevadas, e em diferentes condições de vácuo. O forno é colocado entre a fonte e o detetor, estando conectado a um controlador de temperatura e a uma bomba de vácuo. A fonte de ^{57}Co em *Rh* é mantida a temperatura ambiente.

2.3.3 Medidas de Susceptibilidade Magnética

O sistema de medida de susceptibilidade AC representado no diagrama de bloco da Fig. 2.3, permite obter a cada ponto o valor absoluto da susceptibilidade, utilizando-se como padrão um material paramagnético com temperatura de Curie-Weiss (Θ_{cw}) e constante de Curie (C) bem conhecidos.

O conjunto de bobinas primárias e secundárias está montado na superfície externa de um tubo de vidro de parede dupla com vácuo de isolamento, com a bobina primária envolvendo externamente as secundárias. Todo o conjunto é mantido no banho de hélio líquido. No interior do tubo de vidro um longo tubo de kapton coberto com fios de cobre colados longitudinalmente permite uma boa homogeneidade da temperatura, e na sua superfície externa estão instalados o sensor de temperatura (no ponto médio) e dois aquecedores (um em cada extremidade). Por dentro do tubo de kapton, passa a haste onde estão montados dois porta-amostras, em um dos quais é colocado o padrão.

Dois pneumáticos movimentam as amostras, um com deslocamento longo para a troca de amostras e outro com deslocamento igual a separação entre os centros das bobinas secundárias.

Um gerador de frequências envia um sinal para a bobina primária e o mesmo sinal é enviado para o amplificador lock-in como sinal de referência. A mudança da indutância das bobinas secundárias quando preenchidas pelas amostras é traduzida por uma variação de voltagem nos terminais das mesmas. Esta voltagem é medida pelo amplificador lock-in, que a decompõe em fase e em quadratura com o sinal de referência.

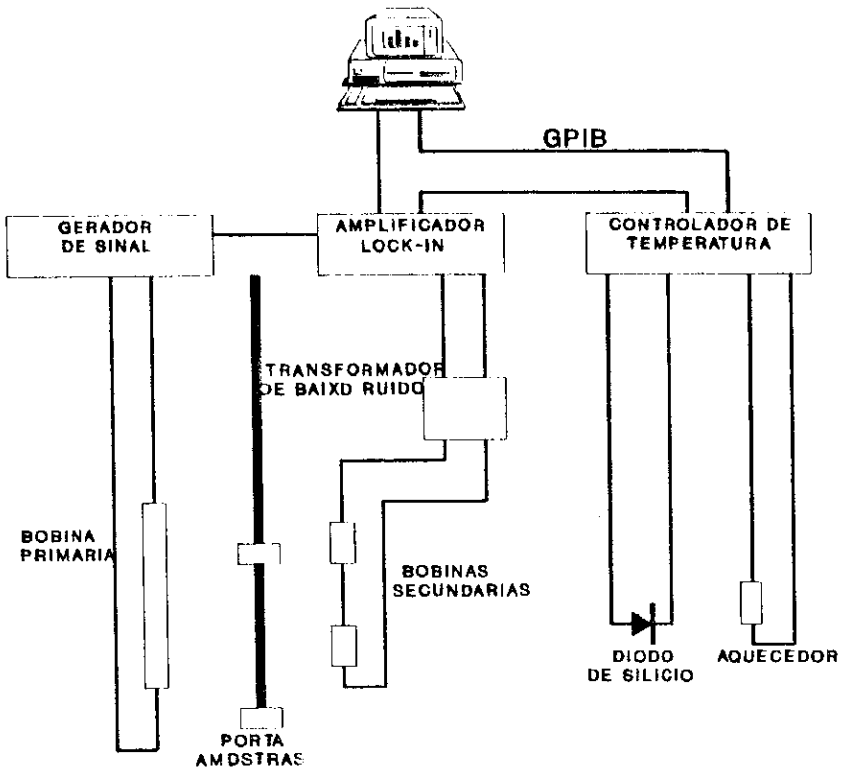


Figura 2.3 Diagrama de bloco do sistema de susceptibilidade AC.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Com o aumento da concentração de *Gd* na série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ passa-se através de três coordenações locais de oxigênio para o *Cu* (*Fe*,*Sn*) : octaédrica (fase-*T*), para piramidal (fase-*T**) e finalmente para planar (fase-*T'*). Neste capítulo apresentam-se os resultados e discussões do estudo feito por análise de difração de raios-x, espectroscopia Mössbauer e susceptibilidade magnética para as fases *T*, *T** e *T'* do sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. No final de cada seção expõem-se, também, os resultados do estudo feito por raios-x e espectroscopia Mössbauer nas amostras em que se substituiu o *Gd* pelo *Eu* na série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (nas fases *T** e *T'*). Na seção final deste capítulo estuda-se o processo de dessorção de oxigênio na fase *T'*.

3.1 Raios-x

3.1.1 Fase T

Série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

A Fig 3.1 mostra três padrões de difração de raios-x representativos da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.005, 0.01$ e 0.03 que correspondem a fase *T*. Todos os padrões apresentam picos bem definidos o que demonstra uma boa cristalização das amostras. Estes padrões de difração reproduzem os dados reportados para as amostras não dopadas com *Fe* [11] exceto por uma pequena fração de uma fase espúria que não

tem efeito real no trabalho. De fato, não se espera que a substituição de somente 0.5 a 3% de átomos de *Cu* por *Fe* induza alguma mudança na estrutura cristalina. Os padrões de difração foram indexados numa estrutura perovskita tetragonal. Na tabela 3.1 são apresentados os parâmetros de rede cristalina obtidos para estas amostras.

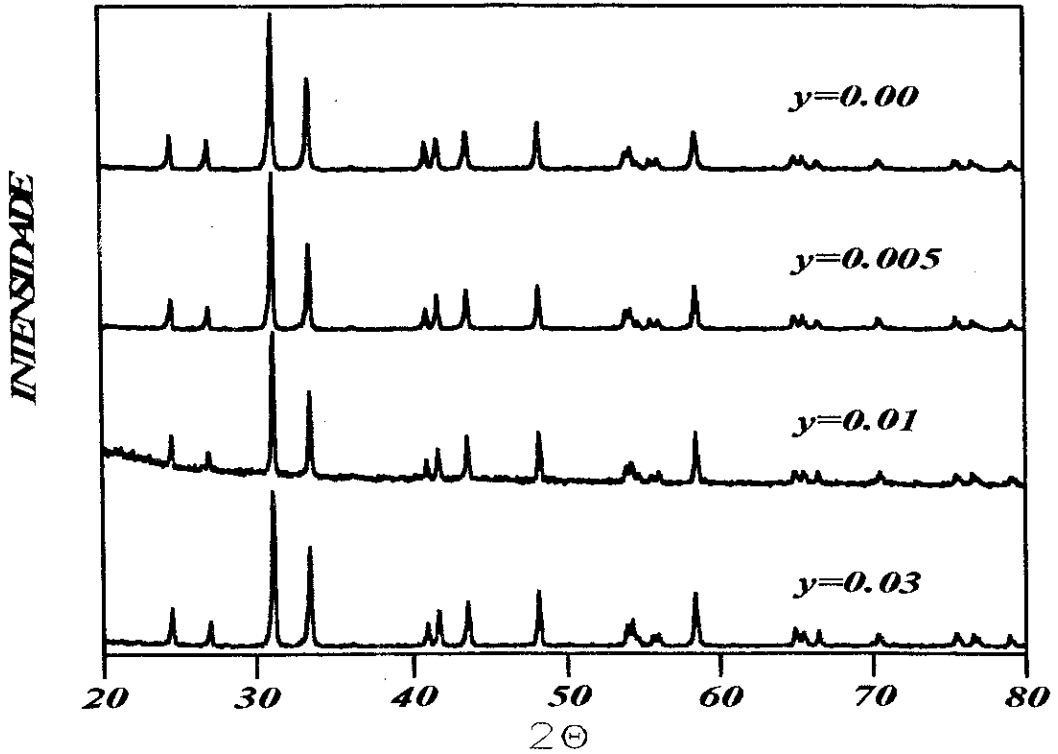


Figura 3.1 Padrões de difração de raios-x da série

$La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.0, 0.005, 0.01$ e 0.03 .

Tabela 3.1 Parâmetros de rede cristalina da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$. O erro experimental é estimado em $\pm 0.001 \text{ \AA}$ para o parâmetro a , e $\pm 0.003 \text{ \AA}$ para o parâmetro c .

Amostra	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$V(\text{Å}^3)$
$Gd_{0.0}Fe_{0.005}$	3.7757	13.2210	3.5016	188.477
$Gd_{0.0}Fe_{0.01}$	3.7786	13.2273	3.5006	188.854
$Gd_{0.0}Fe_{0.03}$	3.7838	13.2153	3.4926	189.208

Na Fig 3.2 apresenta-se os parâmetros da rede desta série em função da concentração de *Fe*.

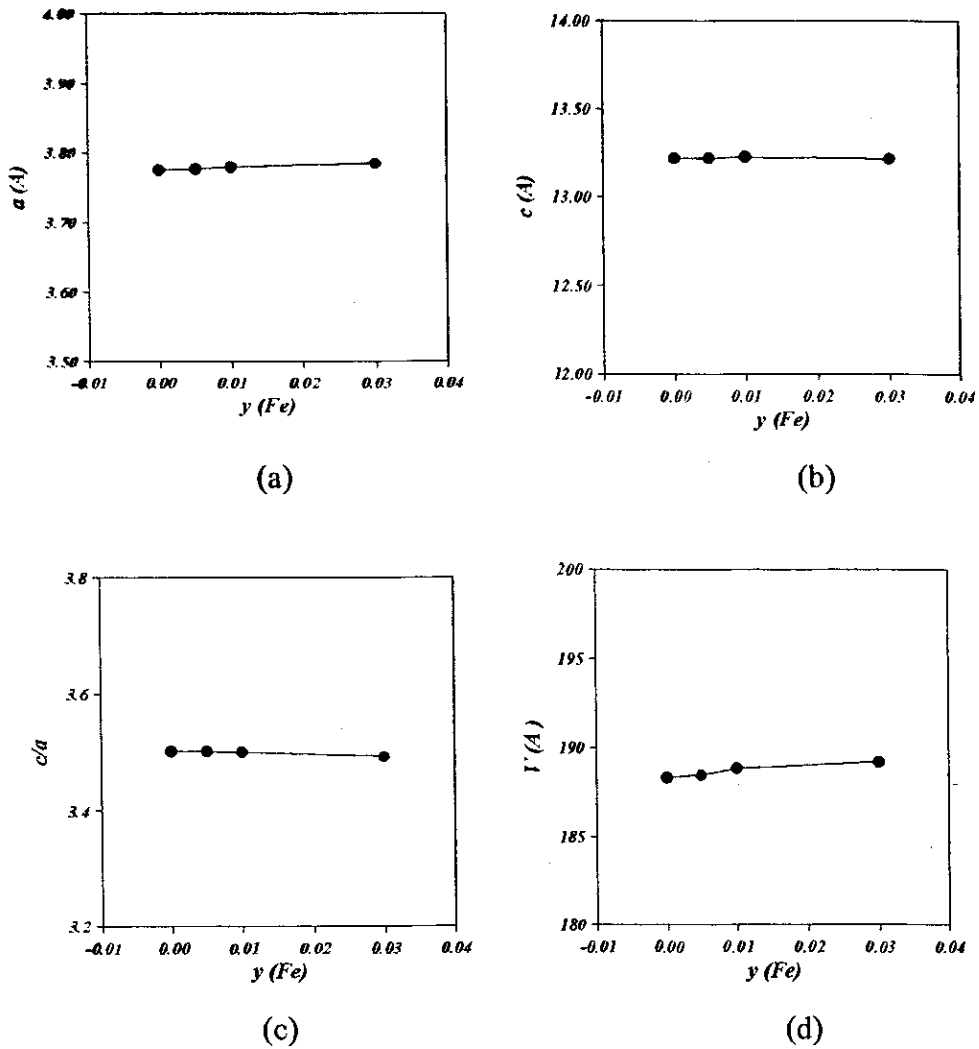


Figura 3.2 Parâmetros da rede cristalina para as amostras da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ em função da concentração de Fe. (a) variação do parâmetro a (b) variação do parâmetro c (c) variação da relação c/a e (d) variação do volume V .

Das figuras anteriores pode-se ver que os parâmetros da rede (a e c), a relação c/a , e o volume (V) permanecem praticamente constantes para estas concentrações de *Fe*, e a estrutura cristalina não é influenciada por estas impurezas.

3.1.2 Fase T*

Série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

A figura 3.3 mostra quatro padrões de difração de raios-x da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ que representam as amostras da fase T* com 1, 2, 3 e 5% de átomos de Cu substituídos por Fe. Analogamente ao caso da fase T, os padrões de difração desta fase reproduzem os dados reportados para as amostras não dopadas com Fe [11]. Estes padrões de difração foram indexados numa estrutura perovskita tetragonal e os parâmetros de rede obtidos são mostrados na tabela 3.2.

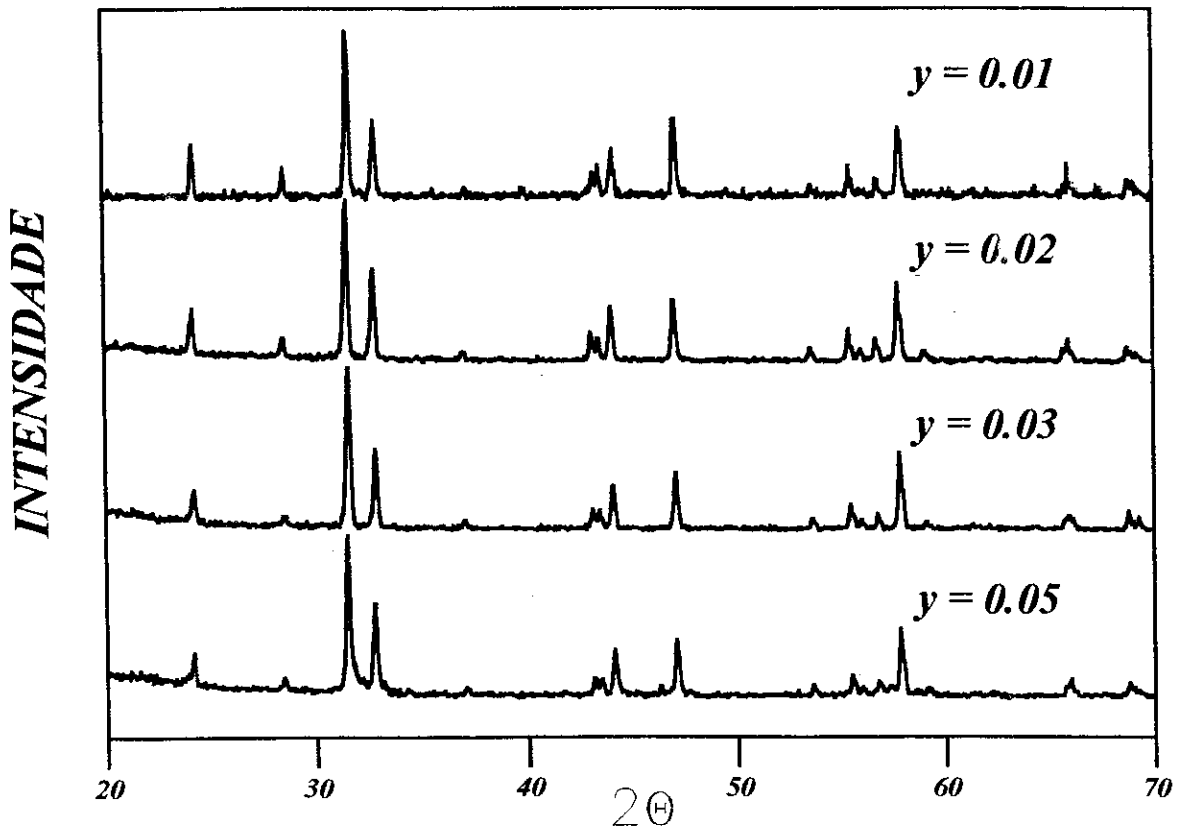


Figura 3.3 Padrões de difração de raios-x da série

$(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01, 0.02, 0.03$ e 0.05

Tabela 3.2 Parâmetros de rede cristalina da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$. O erro experimental é estimado em $\pm 0.012 \text{ \AA}$ para o parâmetro a , e $\pm 0.035 \text{ \AA}$ para o parâmetro c .

Amostra	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$V(\text{Å}^3)$
$Gd_{0.45}Fe_{0.01}$	3.8515	12.5237	3.2516	185.7772
$Gd_{0.45}Fe_{0.02}$	3.8542	12.5095	3.2457	185.8268
$Gd_{0.45}Fe_{0.03}$	3.8532	12.4959	3.2430	185.5285
$Gd_{0.45}Fe_{0.05}$	3.8543	12.4945	3.2417	185.6137

Na figura 3.4 mostra-se os gráficos da variação dos parâmetros de rede desta série em função da concentração de Fe , dos mesmos pode-se observar que os parâmetros da rede (a , c , c/a , V) permanecem constantes, dentro das margens de erros, ao longo da concentração de Fe , indicando que a estrutura cristalina não é influenciada pela presença do Fe nesta faixa de concentração.

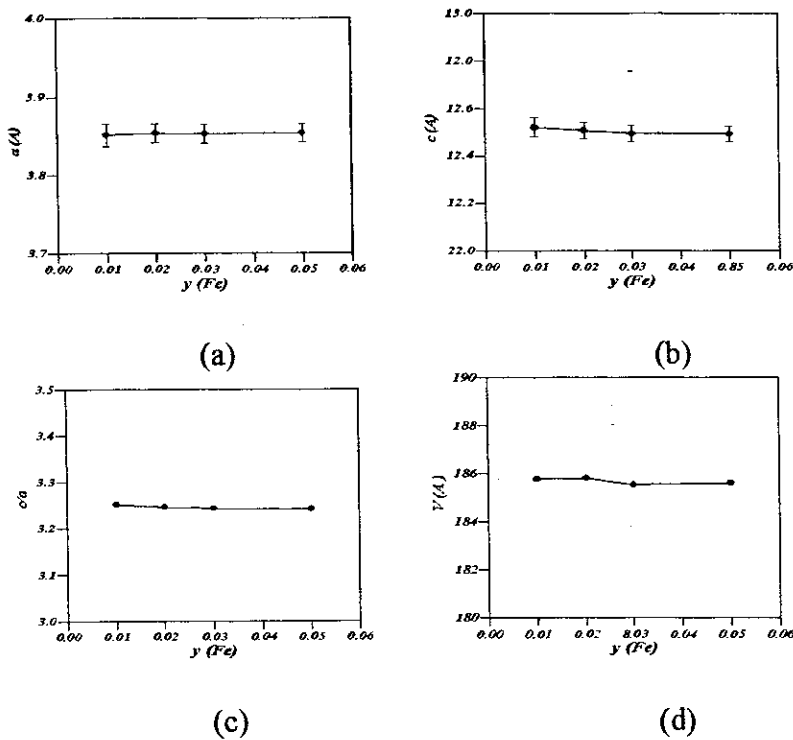


Figura 3.4 Parâmetros da rede cristalina das amostras da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ em função da concentração de Fe : (a) Variação do parâmetro a , (b) variação do parâmetro c , (c) relação c/a , (d) variação do volume V .



Série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

A figura 3.5 mostra os padrões de difração de raios-x da série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01$ e 0.03 . As amostras desta série também cristalizam na fase T^* porém neste caso os átomos de Gd da série anterior foram substituídos por átomos de Eu . Estes padrões de difração foram indexados numa estrutura perovskita tetragonal e os parâmetros de rede cristalina obtidos ao ajustar tais padrões são mostrados na tabela 3.3.

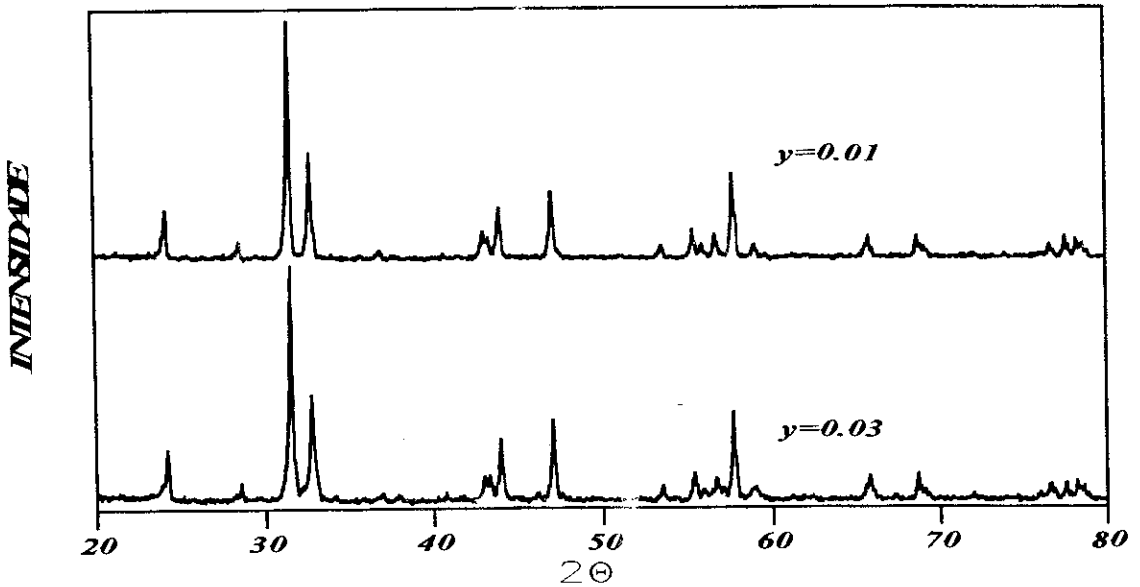


Figura 3.5 Padrões de difração de raios-x da série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01$ e 0.03 .

Tabela 3.3 Parâmetros de rede da série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$. O erro experimental é estimado em ± 0.012 Å para o parâmetro a , e ± 0.034 Å para o parâmetro c .

Amostra	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
$Eu_{0.45}Fe_{0.01}$	3.8541	12.5175	3.2478	185.9360
$Eu_{0.45}Fe_{0.03}$	3.8586	12.5232	3.2455	185.4553

Nota-se da tabela 3.3 que a estrutura cristalina não é afetada pela presença do *Fe* neste intervalo de concentração. Além disso a estrutura cristalina das amostras da série $(La_{0.55}R_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ (fase *T**) é a mesma para *R: Gd* e *Eu*, ocorrendo um leve aumento da razão *c/a*, para *Eu* com 1% de *Fe* e também para o *Eu* com 3% de *Fe*.

3.1.3 Fase T'

Série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Na figura 3.6 apresentam-se os padrões de difração de raios-x da série com $y=0.01, 0.02, 0.03$ e 0.05 correspondentes à fase *T'*. Os dados apresentados coincidem com aqueles reportados para as mesmas amostras não dopadas com *Fe* [11], exceto por uma pequena fração de uma fase espúria que não tem efeito real no trabalho. Estes padrões foram indexados numa estrutura perovskita tetragonal e na tabela 3.4 apresentam-se os parâmetros da rede cristalina obtidos ao ajustar estes padrões.

Tabela 3.4 Parâmetros de rede cristalina da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ O erro experimental é estimado em $\pm 0.017 \text{ \AA}$ para o parâmetro *a*, e $\pm 0.016 \text{ \AA}$ para o parâmetro *c*.

<i>Amostra</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>V</i> (Å ³)
$Gd_{1.0}Fe_{0.01}$	3.8911	11.9600	3.0736	181.082
$Gd_{1.0}Fe_{0.02}$	3.8896	11.9431	3.0705	180.687
$Gd_{1.0}Fe_{0.03}$	3.8891	11.9505	3.0728	180.752
$Gd_{1.0}Fe_{0.05}$	3.8869	11.9461	3.0734	180.482

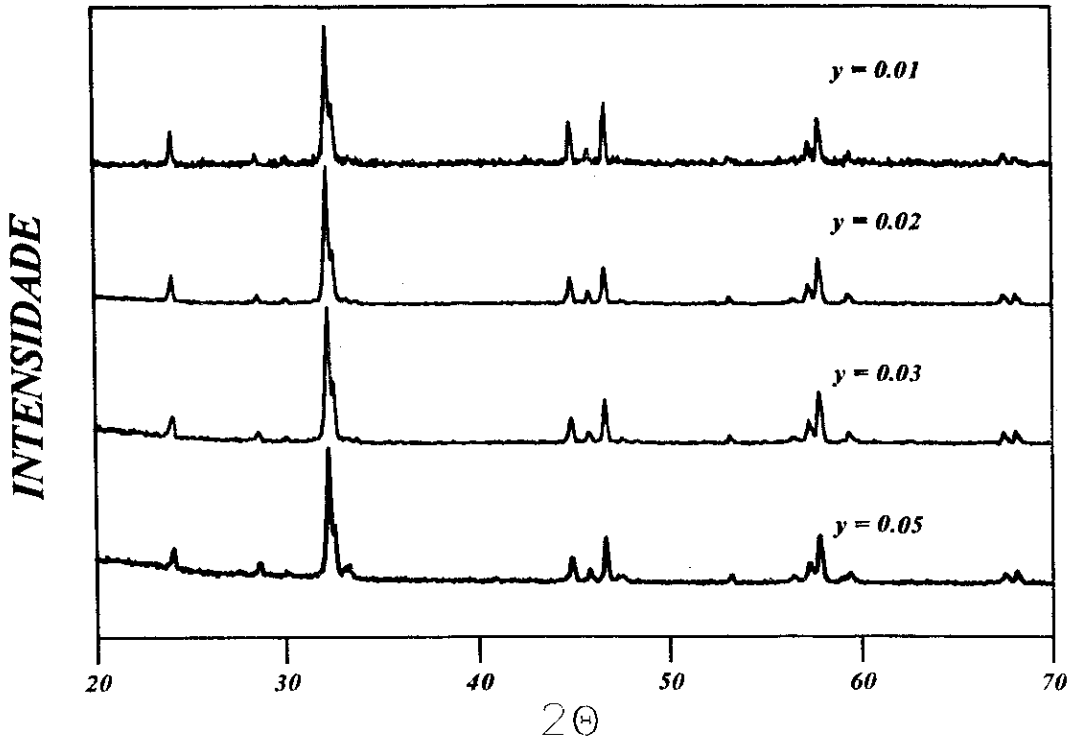


Figura 3.6 Padrões de difração de raios-x da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01, 0.02, 0.03$ e 0.05 .

Na figura 3.7 apresenta-se os gráficos dos parâmetros de rede da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ em função da concentração de Fe .

Da figura 3.7 pode-se observar que os parâmetros de rede mantêm-se constantes nesta faixa de concentração de Fe , indicando que a estrutura cristalina não é influenciada pela presença destas impurezas. De fato, a substituição de 1 a 5% de Cu por Fe não deve induzir qualquer mudança na estrutura cristalina deste sistema. Os dados de difração de raios-x foram tomados principalmente para controlar a qualidade das amostras.

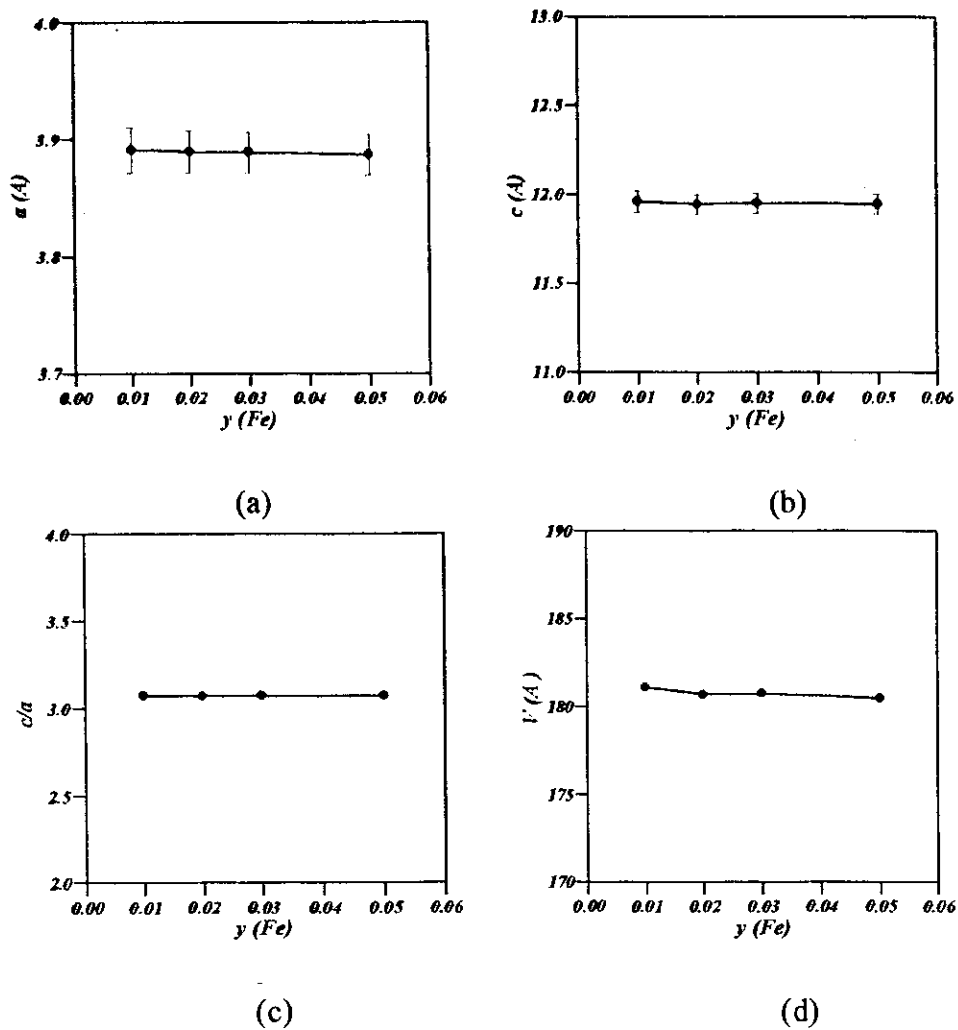


Figura 3.7. Parâmetros da rede cristalina para as amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ em função da concentração de Fe : (a) parâmetro a , (b) parâmetro c , (c) relação c/a e (d) volume V .

Série $Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Os padrões de difração de raios-x da série $Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01$, e 0.03 são mostrados na figura 3.8. Esta série também cristaliza na fase T' só que difere da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ pela substituição dos ions de Gd por Eu . Neste caso também os padrões de difração foram indexados numa estrutura perovskita tetragonal cujos valores dos parâmetros da rede cristalina mostrados na tabela 3.5. Estes dados reproduzem os resultados reportados para as amostras da fase T' com Gd .

Tabela 3.5 Parâmetros de rede cristalina da série $Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$. O erro experimental é estimado em $\pm 0.001 \text{ \AA}$ para o parâmetro a , e $\pm 0.006 \text{ \AA}$ para o parâmetro c .

Amostra	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
$Eu_{1.85}Fe_{0.01}$	3.9001	11.897	3.0503	180.958
$Eu_{1.85}Fe_{0.03}$	3.8993	11.901	3.0520	180.946

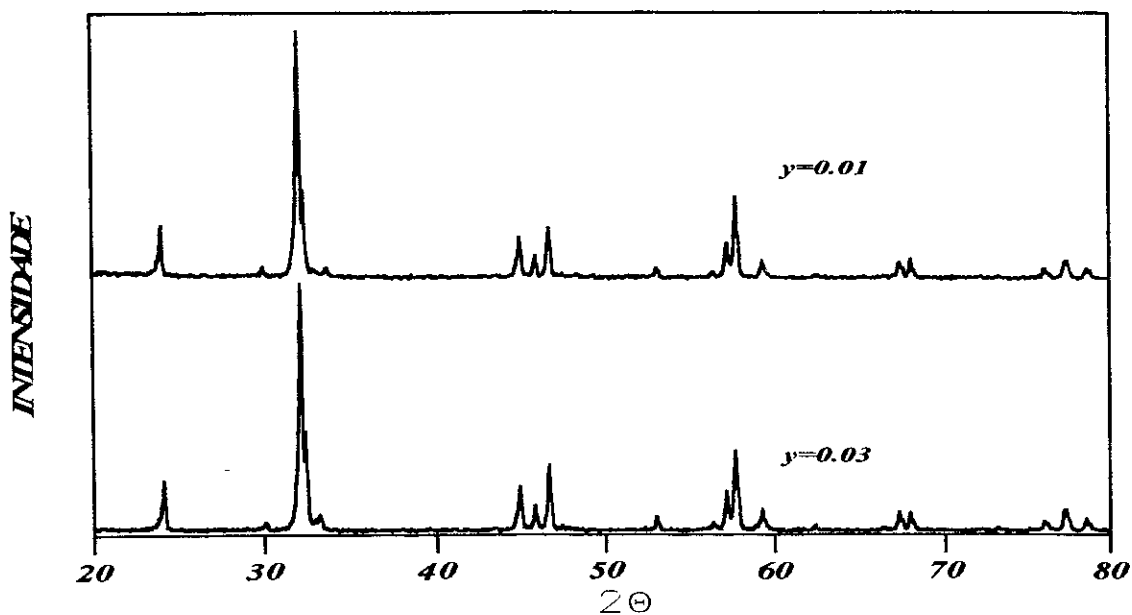


Figura 3.8 Padrões de difração de raios-x da série $Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01$ e 0.03

Ao comparar os parâmetros desta série com a série em que se tem Gd no sítio do Eu vemos que há um ligeiro aumento no parâmetro a enquanto o parâmetro c diminui ligeiramente na ordem $Gd \rightarrow Eu$ de maneira que a relação c/a diminui na mesma ordem. Este comportamento está relacionado com uma diminuição da distorção Jahn-Teller, indicando que a substituição de Eu por Gd na fase T' parece relaxar ligeiramente a rede.

Da tabela 3.5 pode-se observar que a presença do Fe nesta faixa de concentração não afeta a estrutura cristalina.

3.1.4 Amostras da serie $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ dopadas com 1% de Sn

A figura 3.9 mostra os padrões de difração de raios-x da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Sn_{0.01}O_4$ com $x=0.0, 0.35, 0.45, 0.75$ e 1.0 . Todos os padrões apresentam picos bem definidos o que demonstra uma boa cristalização das amostras. Estes padrões de difração reproduzem os dados reportados pela literatura [11].

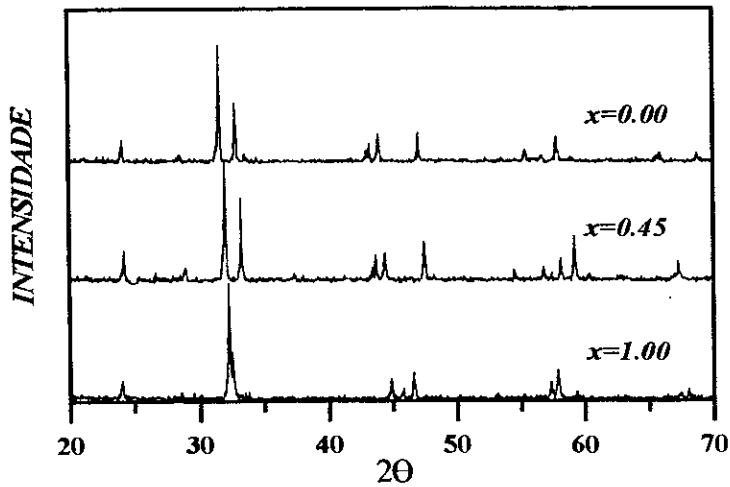


Figura 3.9 Padrões de difração de raios-x da serie $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Sn_{0.01}O_4$

É de se esperar que a substituição de somente 1% de átomos de Cu por Sn não induza mudanças na estrutura cristalina. Os padrões de difração foram indexados numa estrutura perovskita tetragonal. Na tabela 3.6 apresentam-se os parâmetros de rede para todas as amostras.

Tabela 3.6 Parâmetros de rede das amostras da serie $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Sn_{0.01}O_4$. O erro experimental é estimado em $\pm 0.01 \text{ \AA}$ para o parâmetro a , e $\pm 0.04 \text{ \AA}$ para o parâmetro c .

x	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$V(\text{Å}^3)$
0.00	3.7671	13.1763	3.4977	186.98
0.35	3.8538	12.4995	3.2434	185.64
0.45	3.8472	12.5114	3.2521	185.18
0.75	3.8982	11.9163	3.0569	181.08
1.00	3.8872	11.8645	3.0522	179.27

Na figura 3.10 mostram-se os gráficos dos parâmetros da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Sn_{0.01}O_4$ em função da concentração de Gd .

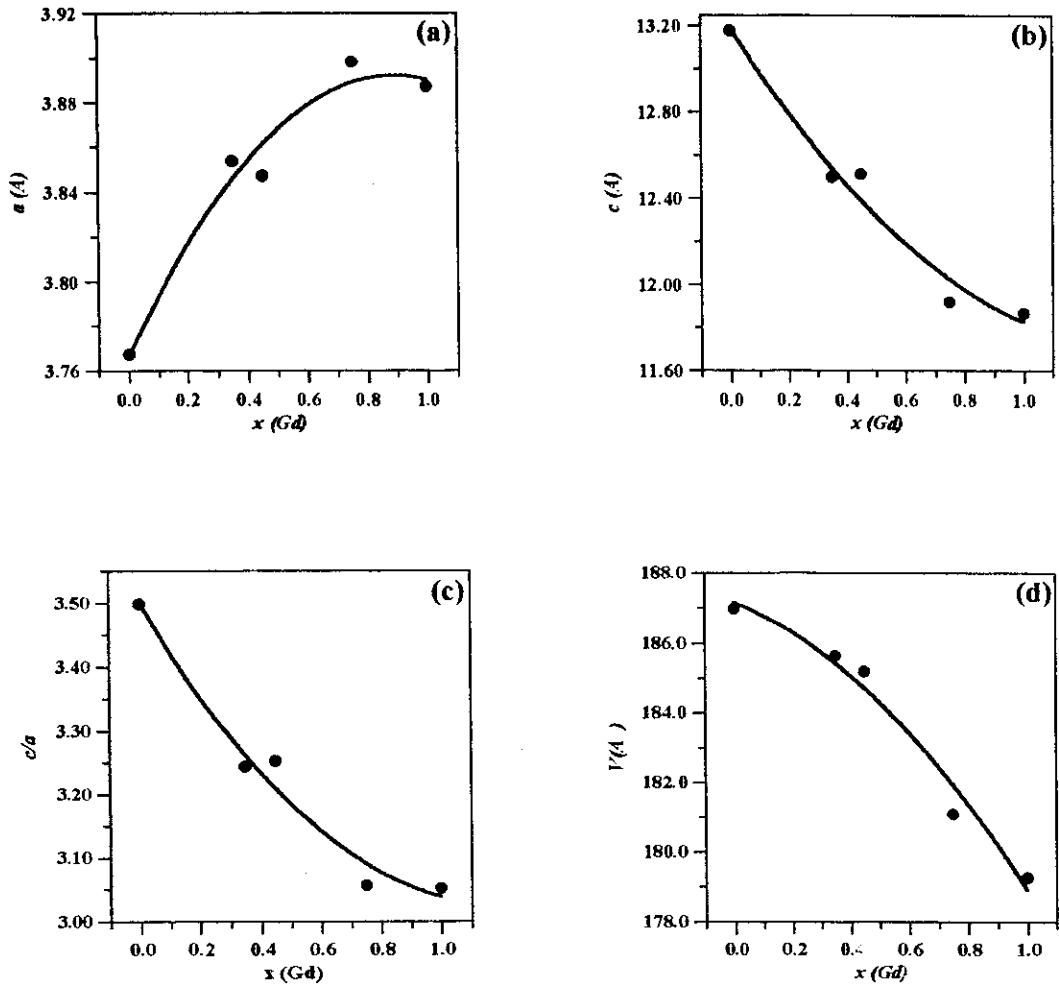


Figura 3.10 Parâmetros de rede da serie $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Sn_{0.01}O_4$ em função da concentração de Gd . (a) Parâmetro a , (b) parâmetro c , (c) relação c/a e (d) Volume V .

Observa-se que o parâmetro a cresce monotonicamente seguindo a ordem $T \rightarrow T^* \rightarrow T'$. O parâmetro c diminui na mesma ordem. Também a relação c/a e o volume V decrescem linearmente. A diminuição da relação c/a indica uma diminuição gradual da distorção Jahn-Teller (que é muito forte para os íons de Cu^{2+} na coordenação octaedral) e diminui na ordem: $T \rightarrow T^* \rightarrow T'$, em concordância com a literatura para as amostras não dopadas com Sn [11].

3.2 Espectros Mössbauer à Temperatura Ambiente

3.2.1 Fase T : Série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Nesta fase os compostos não contém Gd em sua estrutura ($x=0.0$) e as amostras possuem a forma geral : $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$; a coordenação local de oxigênio para o Cu (Fe) é octaédrica. As amostras foram preparadas usando o método convencional de reação de estado sólido (seção 2.1) substituindo 0.5, 1 e 3% de átomos de Cu por ^{57}Fe .

Na Fig 3.11 mostramos os espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras correspondentes a esta fase com diferentes concentrações de Fe . Todos os espectros apresentam interação quadrupolar elétrica.

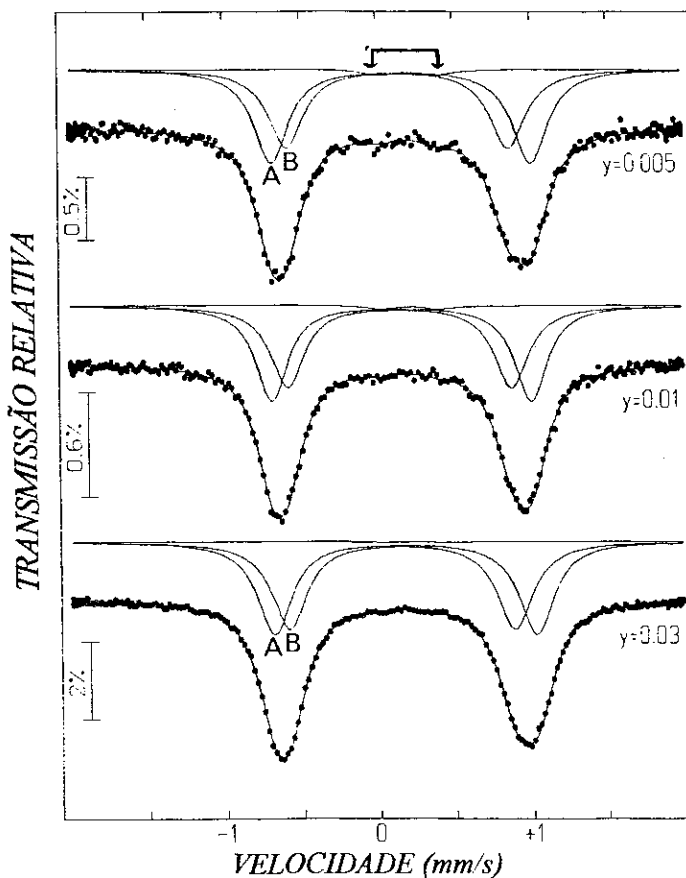


Figura 3.11 Espectros Mössbauer das amostras da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.005, 0.01$ e 0.03 à temperatura ambiente.

Estes espectros foram ajustados usando dois dubletos quadrupolares simétricos e um dubleto correspondente a uma fase espúria (ver flechas no centro do espectro), que não é observada nos espectros de raios-x. Cada um dos dubletos corresponde às coordenações diferentes de oxigênio para o átomo de *Fe* localizado no sítio do *Cu* que serão chamadas de espécies *A* e *B*. A espécie *A* pode corresponder às coordenações octaédricas na rede que não são afetadas por defeitos estruturais próximos, e a espécie *B* pode estar relacionada à existência de um oxigênio intersticial ou uma vacância localizada perto do sítio do *Cu(Fe)* [9,10].

Na tabela 3.7 apresentam-se os parâmetros Mössbauer obtidos ao ajustar tais espectros. A fase minoritária não foi indicada na tabela anterior uma vez que esta desaparece com tratamentos térmicos posteriores. Os valores do deslocamento isomérico para o *Fe* presente nestes compostos são típicos do estado de alto spin ($S=5/2$) do Fe^{3+} .

Tabela 3.7 Parâmetros Mössbauer da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ à temperatura ambiente.

Amostra	Espécie A			Espécie B		
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)
$Gd_{0.0}Fe_{0.005}$	0.27	1.68	52.13	0.25	1.44	44.73
$Gd_{0.0}Fe_{0.01}$	0.27	1.69	51.42	0.25	1.46	46.74
$Gd_{0.0}Fe_{0.03}$	0.28	1.70	50.70	0.26	1.47	48.78

IS: Deslocamento Isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.002 \text{ mm/s}^*$.

QS: Desdobramento Quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}^{**}$.

A Figura 3.12 mostra a variação dos parâmetros Mössbauer em função da concentração de *Fe*. Observa-se da figura 3.10(a) que existe uma leve tendência a um aumento da população da espécie *B* às custas da espécie *A*, indicando assim, que uma maior concentração de *Fe* induz a uma maior quantidade de oxigênios intersticiais ou vacâncias, isto é compatível com o fato do *Fe* atrair oxigênios extras. O IS e o QS quase não são afetados pela concentração de *Fe* e se mantêm constantes ao longo de todo o

* ΔIS : Erro experimental estimado para o IS.

** ΔQS : Erro experimental estimado para o QS.

ntervalo de concentração como é mostrado na Figura 3.12 (b) e (c).

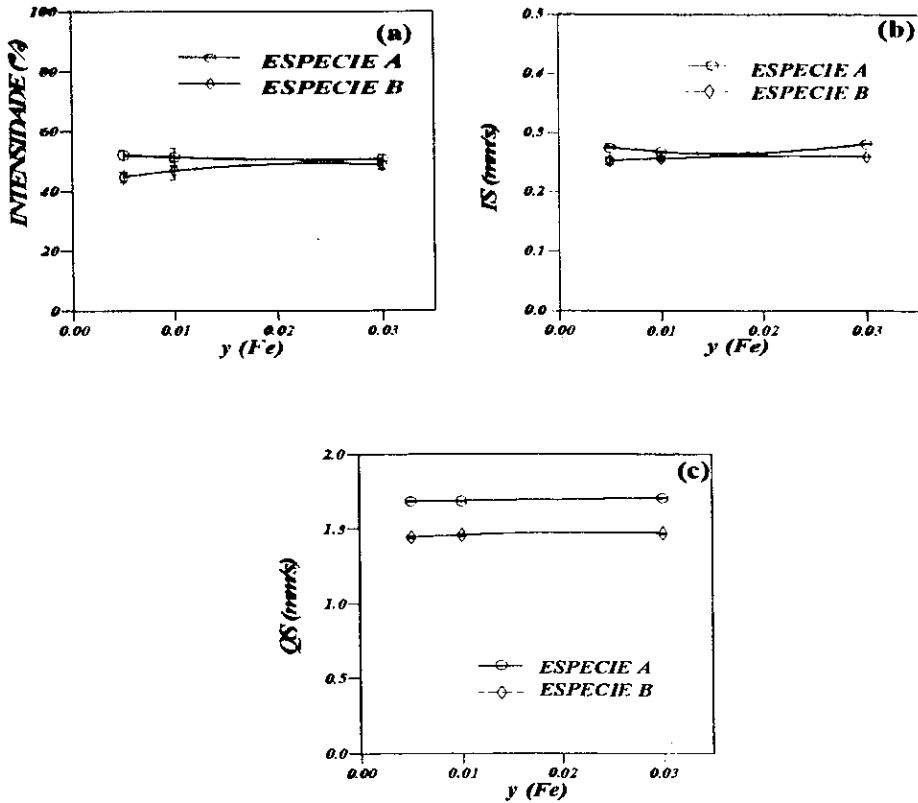


Figura 3.12 Parâmetros Mössbauer das amostras da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ em função da concentração de Fe à temperatura ambiente: (a) População (Intensidade), (b) Deslocamento Isomérico (IS), (c) Desdobramento Quadrupolar (QS)

3.2.2 Fase T*: Série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Nesta fase o *Gd* substitui 45% dos átomos de *La* ($x=0.45$) e os compostos têm a forma geral $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$, e a coordenação local de oxigênio para o *Cu* (*Fe*) é piramidal (Fig 1.5). As amostras foram preparadas pelo método de reação de estado sólido (seção 2.1) e foram substituídos 1, 2, 3 e 5% de átomos de *Cu* por *Fe*.

A Figura 3.13 mostra o espectro Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com 1, 2, 3 e 5% de átomos de *Cu* sendo substituídos por *Fe*. Todos os espectros consistem de dubletos quadrupolares exceto

aquele correspondente à amostra com 5% de Fe , no qual, além da componente com interação quadrupolar elétrica, aparece uma componente magnética que pode ser devida à precipitação do Fe_2O_3 . Para ajustar tais espectros utilizaram-se dois dubletos quadrupolares os quais correspondem a duas espécies de Fe existentes nesta fase, uma das quais aparece também nas amostras da fase T (espécie B), e a outra corresponde ao Fe numa coordenação piramidal com os átomos de oxigênio (espécie C) [9,10].

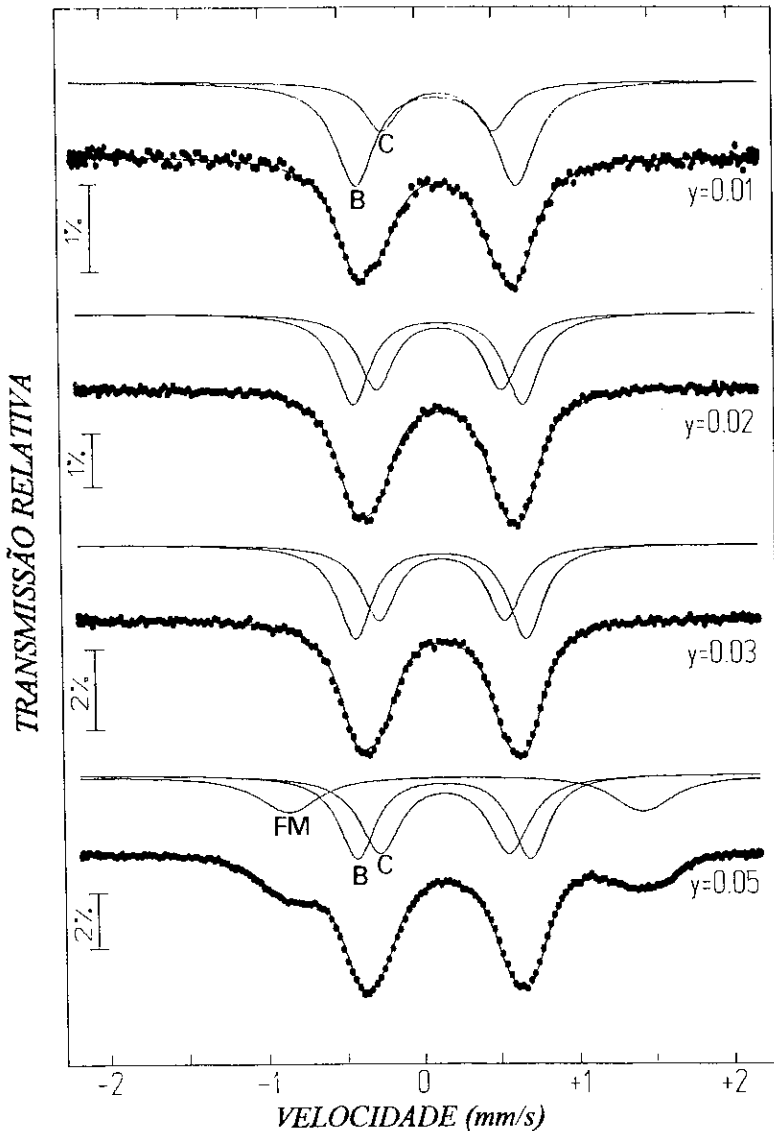


Figura 3.13 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série

$(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01, 0.02, 0.03$ e 0.05 .

Os valores do deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e a população (intensidade relativa) para as espécies B e C das amostras correspondentes a esta série são listados na tabela 3.8. Estes parâmetros Mössbauer são plotados em função da concentração de Fe na figura 3.14.

Tabela 3.8 Parâmetros Mössbauer da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ à temperatura ambiente

Amostra	Espécie B			Espécie C			FM
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)	A(%)
$Gd_{0.45}Fe_{0.01}$	0.27	1.04	68.80	0.29	0.73	31.20	
$Gd_{0.45}Fe_{0.02}$	0.25	1.09	54.02	0.26	0.81	45.98	
$Gd_{0.45}Fe_{0.03}$	0.25	1.11	54.94	0.26	0.82	45.06	
$Gd_{0.45}Fe_{0.05}$	0.25	1.12	15.63	0.25	0.84	16.40	67.98

IS : deslocamento Isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.001 mm/s$.

QS : desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.005 mm/s$.

FM : fase magnética;

Da figura 3.14(a) observa-se que na faixa de concentração de Fe ($0.01 \leq y \leq 0.05$) a espécie C cresce às custas da espécie B , isto quer dizer que com uma maior concentração de Fe aumenta as espécies com coordenação piramidal (C) e as espécies com coordenação octaédrica com defeito (B) tendem a diminuir. Cabe mencionar aqui que a população das espécies C alcança um máximo quando $x=0.75$ e não exatamente a $x=0.45$ (fase T^* pura) como era de se esperar. Este fato está associado com a tendência do Fe de atrair átomos extras de oxigênios. Nesta fase deveríamos esperar, em princípio, que o aumento da concentração de Fe induzesse um aumento da população das espécies B , as quais têm mais átomos de oxigênio na vizinhança do $Cu(Fe)$, e diminuísse a população da espécie C . Adicionalmente, devemos mencionar que a amostra com 1% de Fe foi preparada num batch diferente das outras, e pela análise feita para o conjunto todo, viu-se que não é possível comparar resultados de amostras preparadas em diferentes batches, já que isto pode conduzir a interpretações errôneas. Assim, não se pode definir se

existe uma dependência tão acentuada de intensidade relativa das espécies com a concentração de Fe .

Na amostra com 5% de Fe ; a fase magnética é predominante e tem uma população da ordem de 70%, esta pode ser devido à precipitação de Fe_2O_3 que não reagiu quimicamente. Assim considerou-se que esta série não apresenta solubilidade para o Fe para uma concentração maior que 3%. Os valores do deslocamento isomérico para as espécies de Fe presentes nestes compostos são típicos do estado de alto spin ($S=5/2$) do Fe^{3+} . Pequenas dependências com a concentração de Fe são observadas para o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar. Estas variações podem refletir pequenas modificações dos parâmetros de rede

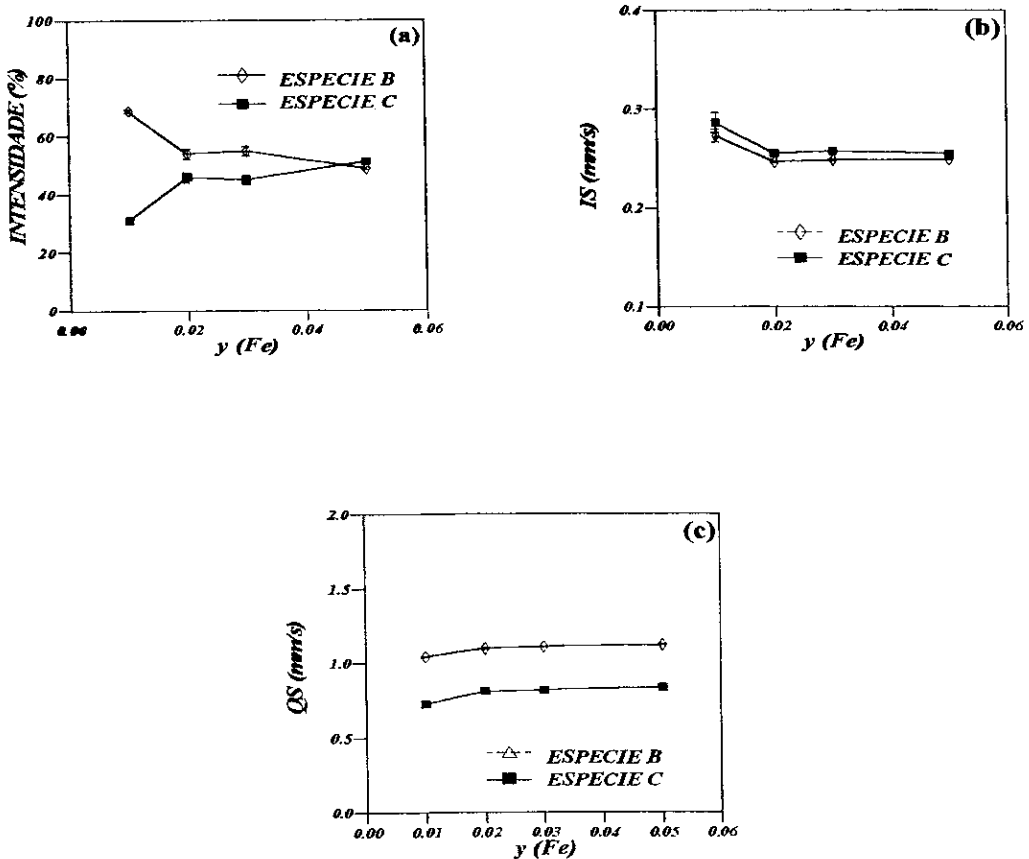


Figura 3.14 Parâmetros Mössbauer das amostras da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ em função da concentração de Fe à temperatura ambiente : (a) Intensidade, (b) IS e (c) QS.

3.2.3 Fase T' : Série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Nesta fase o *Gd* substitui completamente os átomos de *La* na série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ e os compostos estudados passam a ter a forma geral $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ onde a coordenação local de oxigênio para o *Cu* (*Fe*) é quadrada (Fig 2.5). Esta série é particularmente interessante uma vez que os supercondutores do tipo "n", $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, cristalizam com a mesma estrutura. Na última seção deste capítulo serão discutidos, também, os resultados do estudo Mössbauer feito sobre a dessorção de oxigênio neste sistema.

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras correspondentes a fase T' dopadas com *Fe* são mostrados na figura 3.15. Para ajustar estes espectros foram necessários três dubletos quadrupolares simétricos. A largura de linha destes dubletos é da ordem de 0.4 mm/s. Cada dubleto corresponde a coordenações diferentes de oxigênio para o átomo de *Fe* localizado no sítio do *Cu*. Seguindo a ordem das fases anteriores serão denominadas espécies C, D e E. A espécie C corresponde à coordenação piramidal (que está presente na fase T*). A presença desta espécie nestes compostos, que em princípio, deveriam ter somente coordenações quadradas para os sítios de *Cu*(*Fe*), deve estar associada à tendência do *Fe* de atrair átomos de oxigênio extras; a espécie D deve corresponder a uma coordenação quadrada e a espécie E é relacionada a alguma vizinhança quadrada distorcida para o átomo do *Fe*, provavelmente associado a uma vacância de oxigênio[9,10]. No final deste capítulo estudaremos a relação destas espécies com o processo de dessorção de oxigênio para esta fase.

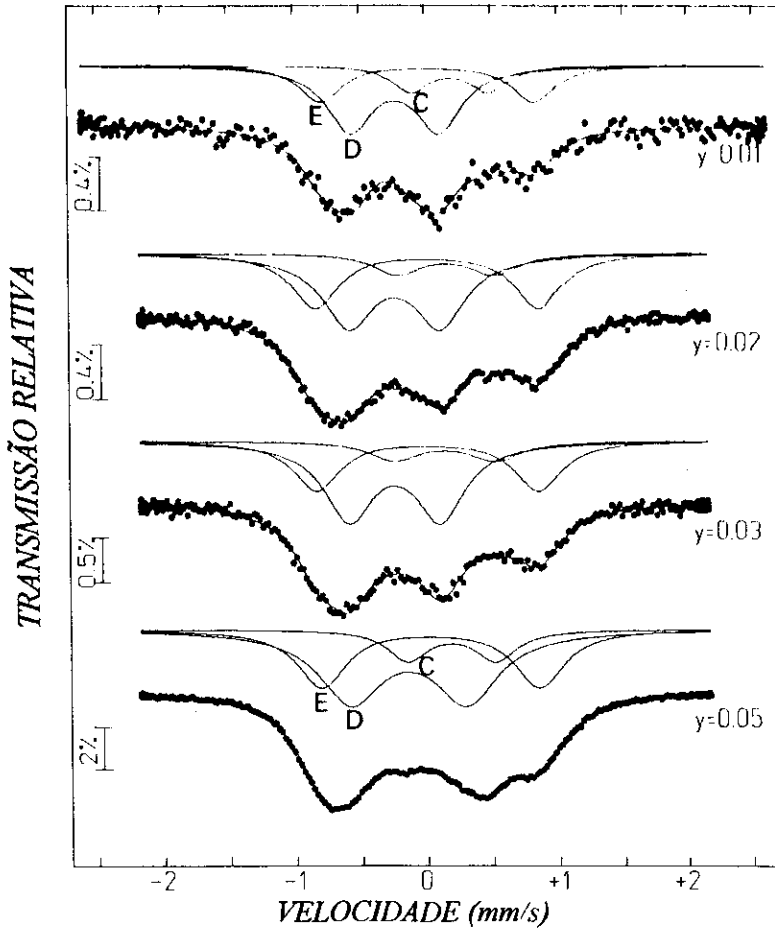


Figura 3.15 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série

$Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ dopadas com 1, 2, 3 e 5% de Fe.

Na tabela 3.9 apresenta-se os parâmetros Mössbauer obtidos ao ajustar os espectros à temperatura ambiente das amostras desta série.

Tabela 3.9 Parâmetros Mössbauer da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ à temperatura ambiente

Amostra	Espécie C			Espécie D			Espécie E		
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)
$Gd_{1.0}Fe_{0.01}$	0.31	0.60	17.96	-0.11	0.68	53.89	0.14	1.62	28.14
$Gd_{1.0}Fe_{0.02}$	0.27	0.74	13.89	-0.11	0.70	50.71	0.13	1.69	35.40
$Gd_{1.0}Fe_{0.03}$	0.25	0.77	13.82	-0.12	0.70	53.71	0.12	1.68	32.47
$Gd_{1.0}Fe_{0.05}$	0.29	0.67	14.75	-0.03	0.89	52.45	0.14	1.67	32.79

IS: Deslocamento isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

QS: Desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.02 \text{ mm/s}$.

Da tabela 3.9 pode-se notar que os dubletos *D* e *E* têm valores reduzidos de *IS* e contribuem com aproximadamente 80% da área total de absorção. O valor -0.11 mm/s do *IS* para a espécie *D* é muito semelhante àquele obtido para uma das espécies de *Fe* localizadas nas cadeias das amostras de *YBaCuO* [7]; para as espécies *E*, o *QS* aparece com um valor grande; a nenhuma destas contribuições pode-se atribuir o estado de alto spin do Fe^{3+} e provavelmente corresponde a uma valência maior e (ou) a um estado de spin intermediário ou baixo. Estes resultados representam uma mudança inesperada das variações regulares exibidas previamente nas fases *T* e *T**.

Na figura 3.16 mostra-se o gráfico da variação dos parâmetros Mössbauer em função da concentração de *Fe* e nota-se uma ligeira dependência destes parâmetros com a concentração de *Fe*. É difícil relacionar esta dependência com o fato do *Fe* atrair oxigênios extras.

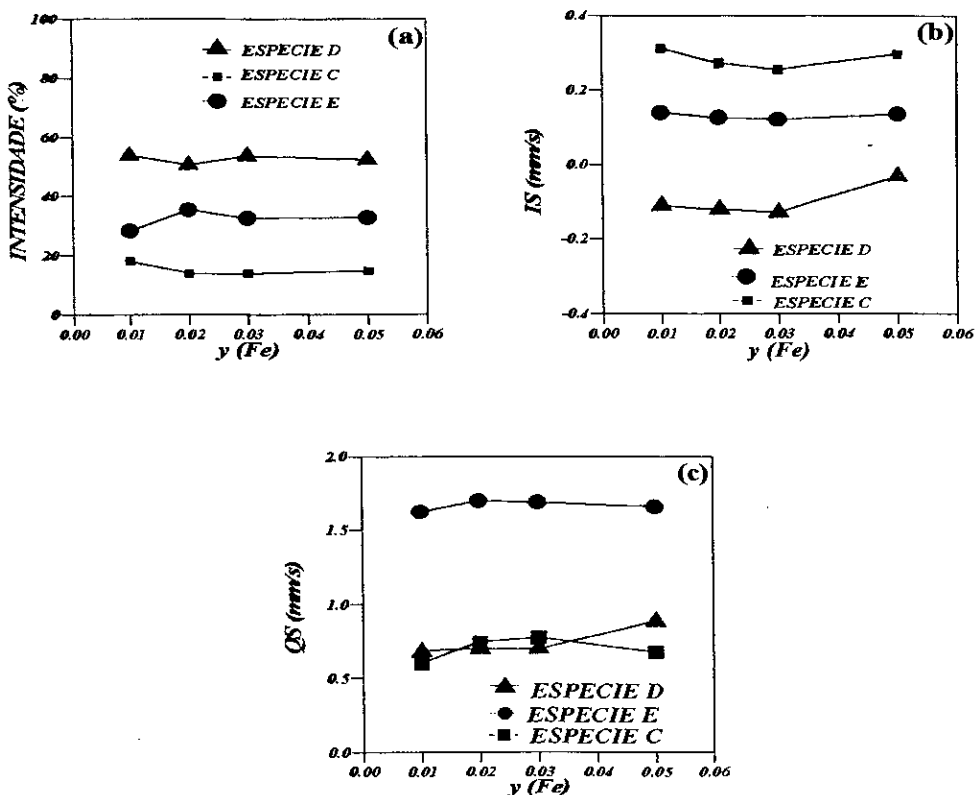


Figura 3.16. Variação dos parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série $\text{Gd}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_4$ em função da concentração de *Fe*: (a) População, (b) deslocamento isomérico e (c) desdobramento quadrupolar.

3.3 Espectros Mössbauer a 110K

3.31 Fase T : Série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

A figura 3.17 mostra os espectros Mössbauer das amostras correspondentes à fase *T* com diferentes concentrações de *Fe* (1 e 3%) à temperatura de 110K. Os espectros correspondem à interação quadrupolar elétrica e são ajustados com dois dubletos que correspondem às espécies *A* e *B* que foram observados à temperatura ambiente.

Os parâmetros Mössbauer obtidos ao ajustar os espectros da fase *T* a 110 K são mostrados na tabela 3.10, e na figura 3.18 mostram-se os gráficos destes parâmetros em função da concentração de *Fe*.

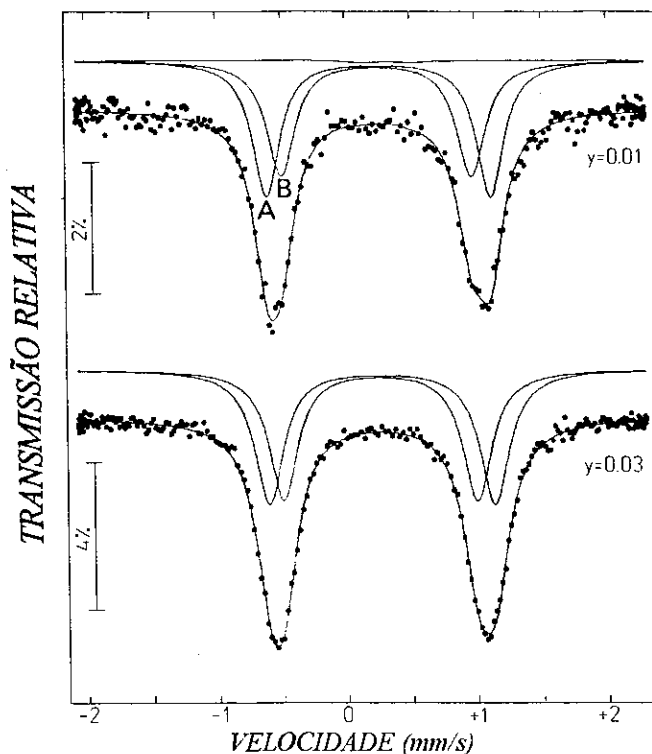


Figura 3.17 Espectros Mössbauer das amostras da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01$ e 0.03 a 110K.

Da tabela 3.10 e da figura 3.18 pode-se ver que estes valores reproduzem (dentro da margem de erros) os dados reportados à temperatura ambiente, isto quer dizer que até 110 K não é observada uma transição de fase nestas amostras.

Tabela 3.10 Parâmetros Mössbauer da série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ a 110K

Amostra	Espécie A			Espécie B		
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)
$Gd_{0.0}Fe_{0.01}$	0.25	1.73	52.37	0.24	1.47	46.76
$Gd_{0.0}Fe_{0.03}$	0.26	1.74	50.87	0.25	1.49	49.12

IS: Deslocamento Isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.003 \text{ mm/s}$.

QS: Desdobramento Quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

Dos dados obtido, ao ajustar os espectros à temperatura ambiente e 110 K se tem que a variação (incremento) das áreas das espécies A e B é quase a mesma para ambas espécies, indicando assim que a temperatura de Debye é semelhante para ambas espécies ($\Theta_D^A \sim \Theta_D^B$). Este fato é compatível com as coordenações (octaédricas) atribuídas a estas espécies.

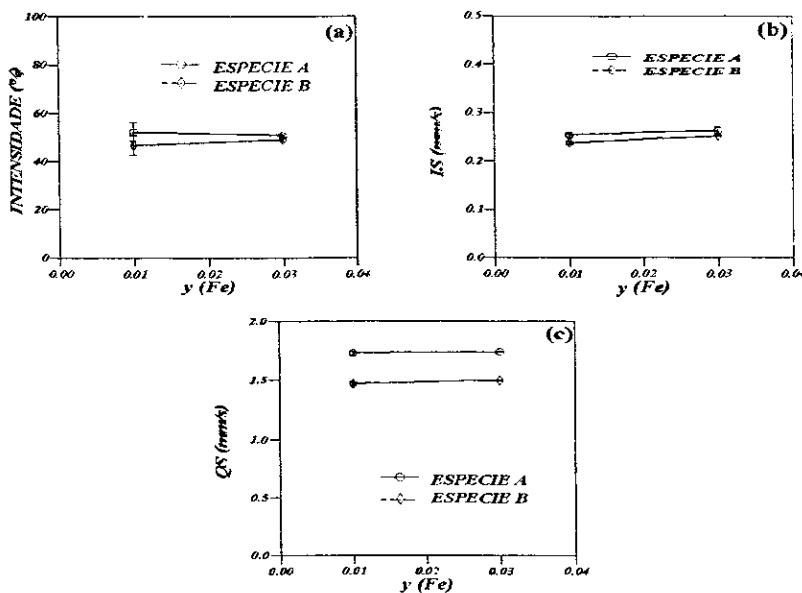


Figura 3.18 Parâmetros Mössbauer das amostras da série a 110K em função da concentração de Fe: (a) população, (b) deslocamento isomérico, (c) desdobramento quadrupolar

3.3.2 Fase T*: Série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Os espectros Mössbauer mostrados na figura 3.19 para as amostras da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com 1, 2, 3 e 5% de átomos de Cu sendo substituídos por átomos de Fe à temperatura de 110 K têm a mesma forma que aos obtidos à temperatura ambiente. Neste caso, também os espectros são ajustados com dois dubletos quadrupolares (espécies B e C) e os valores dos parâmetros Mössbauer obtidos são mostrados na tabela 3.11. A variação destes parâmetros em função da concentração de Fe são mostrados na Fig 3.20.

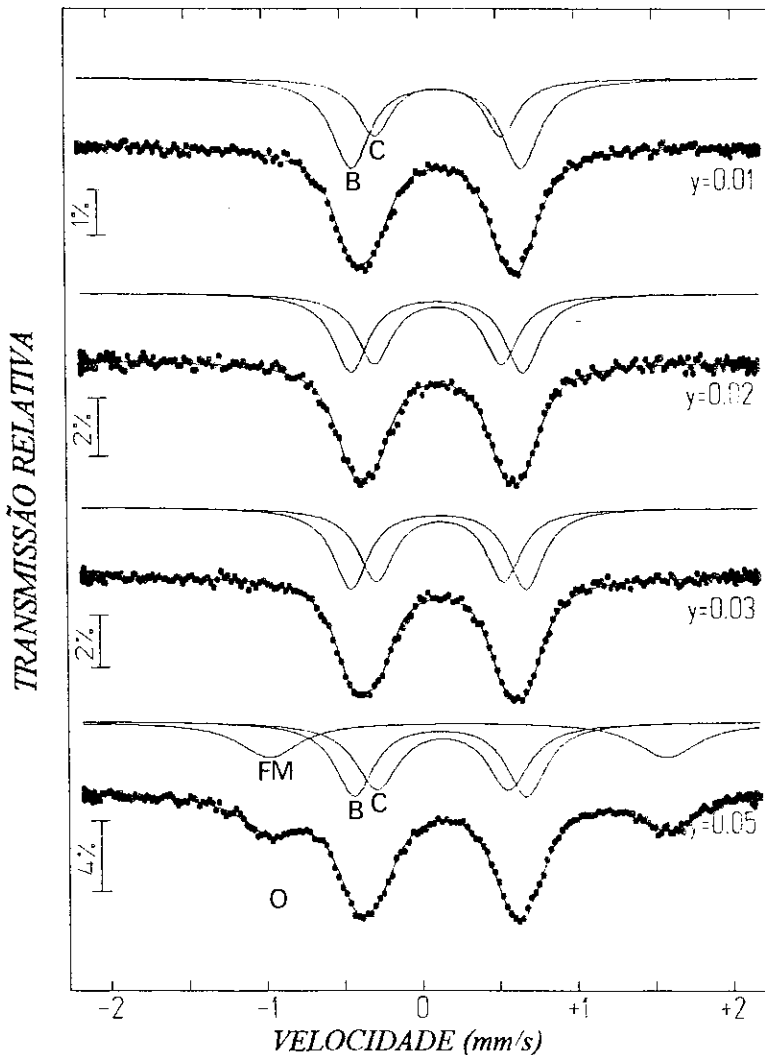


Figura 3.19 Espectros Mössbauer das amostras da série

$(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01, 0.02, 0.03$ e 0.05 a 110 K.

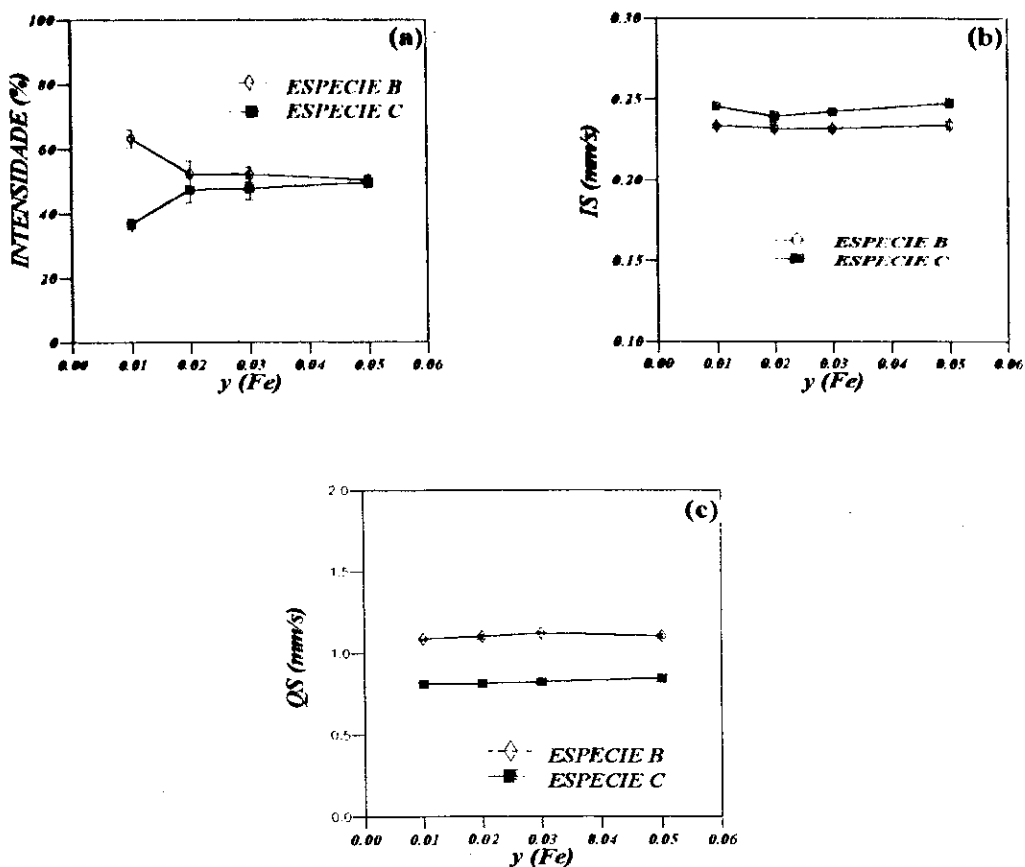


Figura 3.20 Parâmetros Mössbauer a 110 K da série

$(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ em função da concentração de Fe.

Tabela 3.11 Parâmetros Mössbauer da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ a 110K

Amostra	Espécie B			Espécie C			FM
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)	A(%)
$Gd_{0.45}Fe_{0.01}$	0.23	1.08	63.38	0.24	0.81	36.62	
$Gd_{0.45}Fe_{0.02}$	0.23	1.10	52.49	0.24	0.82	47.51	
$Gd_{0.45}Fe_{0.03}$	0.23	1.12	52.21	0.24	0.82	47.80	
$Gd_{0.45}Fe_{0.05}$	0.23	1.11	15.69	0.25	0.84	15.48	68.83

IS: deslocamento isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.003 \text{ mm/s}$

QS: desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

FM: fase magnética.

A variação dos parâmetros Mössbauer a 110 K em função da concentração de Fe é semelhante a variação à temperatura ambiente exceto por pequenas diferenças na população das espécies B e C.

Ao passar da temperatura ambiente a 110K ocorre pequenas variações das áreas relativas das espécies *B* e *C* nas amostras desta fase, indicando assim que a temperatura de Debye para estas duas espécies são próximas.

3.3.3 Fase T' : Série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Na figura 3.21 mostram-se os espectros Mössbauer a 110 K das amostras da série dopadas com 1, 2, 3 e 5% de *Fe*. Aqui, como no caso dos espectros à temperatura ambiente, foram necessários três dubletos quadrupolares simétricos que correspondem às espécies *C*, *D* e *E*, exceto para a amostra dopada com 5% de *Fe* na qual aparece adicionalmente uma fase magnética com um campo hiperfino da ordem de 43 T, a presença desta fase pode ser explicada dos seguintes argumentos: do ponto de vista microscópico, pode acontecer que o *Fe* não tenha se distribuído homogeneamente na amostra ficando assim domínios (regiões) ricos em *Fe* e o tipo de ordem magnética observado é devido ao ordenamento antiferromagnético dos átomos de *Cu(Fe)* influenciados pela presença do *Fe* no plano *Cu-O*. Devemos salientar, contudo, que nas outras amostras dopadas com 1, 2 e 3% de *Fe* o espectro não revela um ordenamento magnético como era de ser esperado, já que nestes compostos há um estado de Neel no plano *Cu-O* abaixo de $T_N=260$ K (seção 3.7.2) o qual está relacionado com o ordenamento antiferromagnético da subrede *CuO*.

Na tabela 3.12 apresentam-se os parâmetros Mössbauer obtidos ao ajustar os espectros a 110 K das amostras desta série. Os dados correspondentes à amostra com 5 % de *Fe* não são tabelados; pois o ajuste mostrado na figura 3.19 corresponde a dubletos assimétricos e com grande largura de linha, provavelmente devido a efeitos de relaxação.

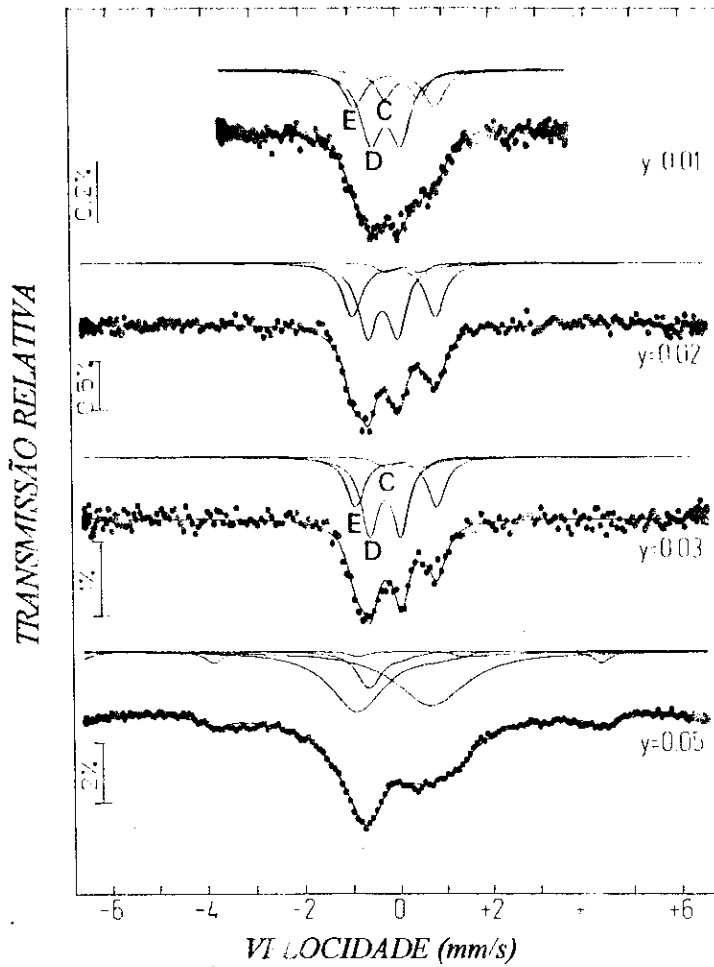


Figura 3.21. Espectros Mössbauer a 110 K das amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01, 0.02, 0.03$ e 0.05

Tabela 3.12 Parâmetros Mössbauer da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ a 110K

Amostra	Espécie C			Espécie D			Espécie E		
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)
$Gd_{1.0}Fe_{0.01}$	0.27	0.75	17.81	-0.08	0.63	53.22	0.12	1.71	28.96
$Gd_{1.0}Fe_{0.02}$	0.27	0.75	6.28	-0.18	0.64	52.21	0.07	1.76	41.51
$Gd_{1.0}Fe_{0.03}$	0.27	0.80	7.95	-0.16	0.66	53.59	0.08	1.72	38.45

IS: deslocamento isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

QS: desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.02 \text{ mm/s}$

Na figura 3.22 mostram-se os gráficos dos parâmetro Mössbauer a 110 K em função da concentração de Fe notando-se que, como no caso dos parâmetros à temperatura ambiente, também se observa uma ligeira dependência com a concentração de Fe .

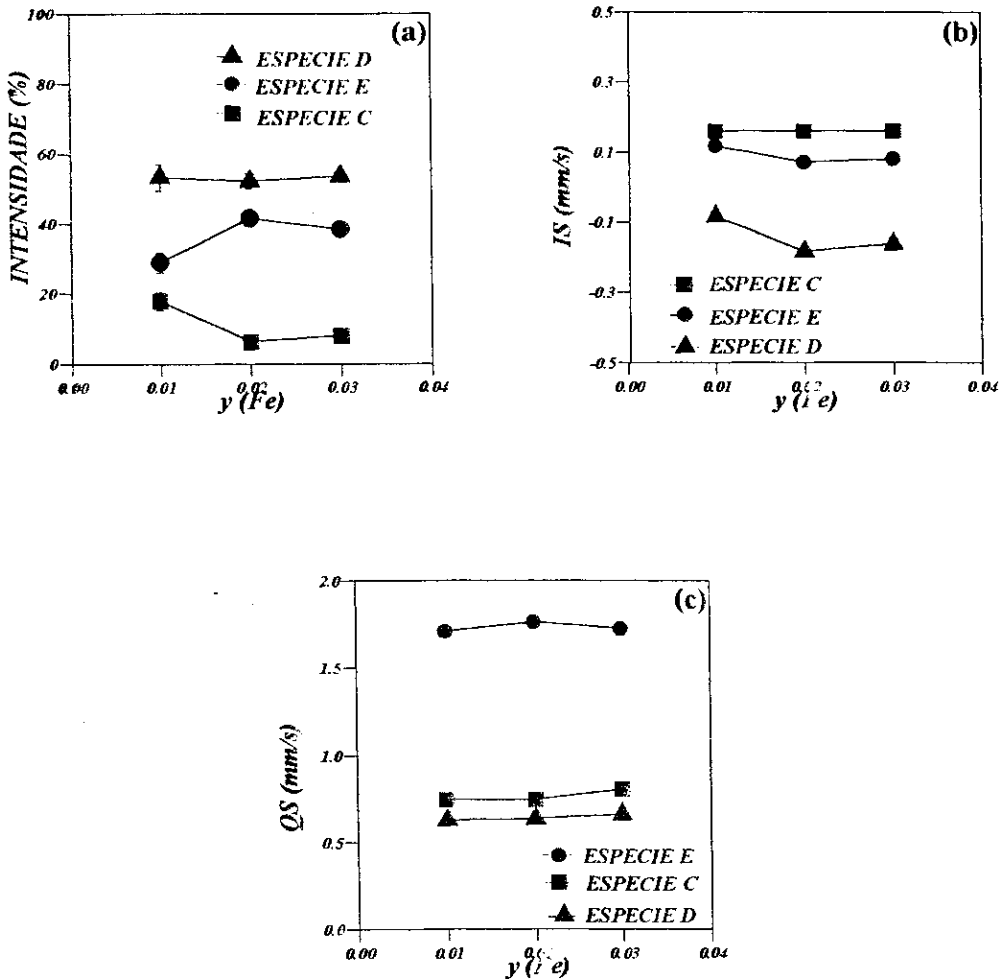


Figura 3.22 Variação dos parâmetros Mössbauer a 110 K das amostras da série

$Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$: (a) população, (b) deslocamento isomérico e

(c) desdobramento quadrupolar.

3.4 Espectros Mössbauer a 4.2 K

3.4.1 Fase T : Série $La_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

A figura 3.23(a) mostra o espectro Mössbauer desdobrado magneticamente do La_2CuO_4 . A assimetria das intensidades das linhas externas é compatível com dois sextetos, tendo diferentes interações quadrupolares consistentes com os dados obtidos à temperatura ambiente. Os valores de QS obtidos ao ajustar o espectro são: 1.72 mm/s e 1.5 mm/s para as espécies *A* e *B* respectivamente. Os valores dos campos hiperfinos obtidos deste ajuste são: 47T e 49T para as espécies *A* e *B* respectivamente. Ambos campos são perpendiculares à componente principal do gradiente de campo elétrico (*EFG*), que de acordo à conhecida estrutura cristalina, deveria estar na direção *c* [7].

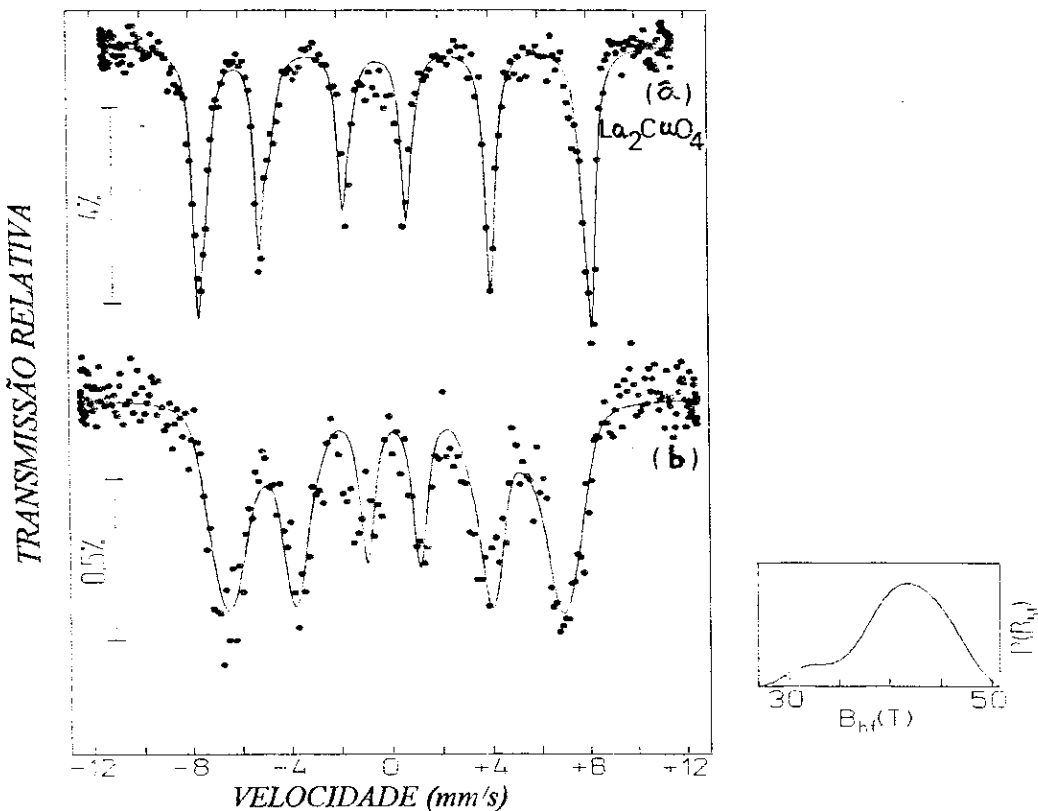


Figura 3.23 Espectros Mössbauer a 4.2K: (a) La_2CuO_4 e (b) $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$.

A figura 3.23(b) mostra o espectro Mössbauer da amostra $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ à temperatura de 4.2K. O espectro corresponde a uma fase magnética, apresentando linhas muito alargadas, e para o ajuste assumiu-se uma considerável distribuição de campos hiperfinos (20 subespectros). A localização das seis linhas desdobradas magneticamente não é simétrica em virtude de uma interação quadrupolar. Os valores dos parâmetros Mössbauer ao ajustar o espectro com uma distribuição de campo são: IS=0.17 mm/s, QS=0.11 mm/s e o valor médio do campo hiperfino (BHF) é da ordem de 40.97 T. Estes parâmetros coincidem com os dados da literatura para o $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ [5].

No sítio octaédrico, que é alongado ao longo do eixo *c* (seção 1.1.2), a direção principal do EFG é obviamente paralela ao eixo *c* [29]. O parâmetro de assimetria do EFG nos compostos ortorrômbicos, o qual pode ser diferente de zero, porém pequeno, podendo ser desprezado numa primeira aproximação.

A avaliação do ângulo θ da aproximação de perturbação para $\eta = 0$ é possível via [7]:

$$\Delta E_Q (\text{ordenado}) = \frac{\Delta E_Q (\text{paramagnético})}{2} [3 \cos^2 \theta - 1] \quad (3.1)$$

O cálculo do ângulo θ entre o eixo principal do gradiente de campo elétrico (EFG) e o campo magnético para a amostra $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ através da expressão (3.1) dá um valor de aproximadamente 52° .

Mostra-se [7], ao ajustar o espectro a 4.2 K da amostra La_2CuO_4 dopada com 0.5% de Fe, que o momento do Fe no sítio octaédrico é perpendicular à componente principal do EFG, que de acordo com a conhecida estrutura cristalina, deve estar na direção *c*.

No La_2CuO_4 os momentos do Cu (Fe) são perpendiculares à componente principal do EFG, enquanto que na amostra de $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ o ângulo θ é de 52° . Esta mudança direcional pode ser consequência de uma perturbação induzida pelos átomos de Sr no ordenamento antiferromagnético dos momentos dos átomos de Cu

(*Fe*), como acontece quando se dopa o La_2CuO_4 com *Ba* [7].

A análise do espectro desdobrado magnéticamente pode ser entendida com base nos seguintes argumentos: Os íons de *Fe* são sensíveis ao ordenamento magnético dos momentos do *Cu*; no La_2CuO_4 os momentos do *Fe* estão bem alinhados, contudo neste caso são perturbados pela presença do *Sr* no $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, um comportamento similar é observado quando o La_2CuO_4 é dopado com *Ba* [7]. Porém, não pode ser excluída a possibilidade de que a presença dos íons de *Fe* possa induzir a um ordenamento de longo alcance, envolvendo também o momento do *Cu*. Outra hipótese, é que o campo magnético hiperfino é influenciado pela perturbação local induzida pelo momento do *Fe*.

3.4.2 Fase T*: Série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Os espectros Mössbauer a 4.2 K para as amostras da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01, 0.02, 0.03$ e 0.05 exibem desdobramento magnético hiperfino como é mostrado na figura 3.24. A assimetria das intensidades das linhas externas é compatível com dois sextetos, que têm diferentes interações quadrupolares, consistentes com as duas espécies de *Fe* observadas à temperatura ambiente. A análise dos dados experimentais foi realizada usando o hamiltoniano com interações elétrica e magnética combinadas. O ajuste dos dados proporciona valores do desdobramento quadrupolar em torno de -0.31 mm/s a -0.34 mm/s para as espécies *B* e *C* respectivamente. Os parâmetros dos ajustes para todas as amostras desta série são mostradas na tabela 3.13, e na figura 3.25 pode-se observar o gráfico da variação destes parâmetros em função da concentração de *Fe*. O cálculo das áreas relativas a *B* e *C* foi realizado considerando apenas a absorção correspondente ao *Fe* que se encontra na fase T* e não ao óxido.

O tipo de ordem magnética observado no ^{57}Fe é claramente governado pelas impurezas de *Fe* interagindo através da subrede de *Cu*.

Ao comparar a variação das populações em função da concentração de *Fe* a 4.2 K com a variação à temperatura ambiente verifica-se que o comportamento é similar,

podendo portanto distinguir as espécies *B* e *C* a 4.2 K. Os valores do deslocamento isomérico a 4.2 K estão entre os valores típicos do estado de alto spin ($S=5/2$) do Fe^{3+} . Pequenas variações com a concentração de *Fe* são observadas para os valores de deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar.

Da tabela 3.13 nota-se uma troca de sinal no desdobramento quadrupolar a baixas temperaturas. Isto é devido ao fato de que uma mudança na direção do campo magnético em relação ao gradiente de campo elétrico (*EFG*) leva a uma mudança no valor de θ e portanto no sinal de E_Q (equação A.32). Na verdade estamos medindo a parte angular conforme equação 3.1

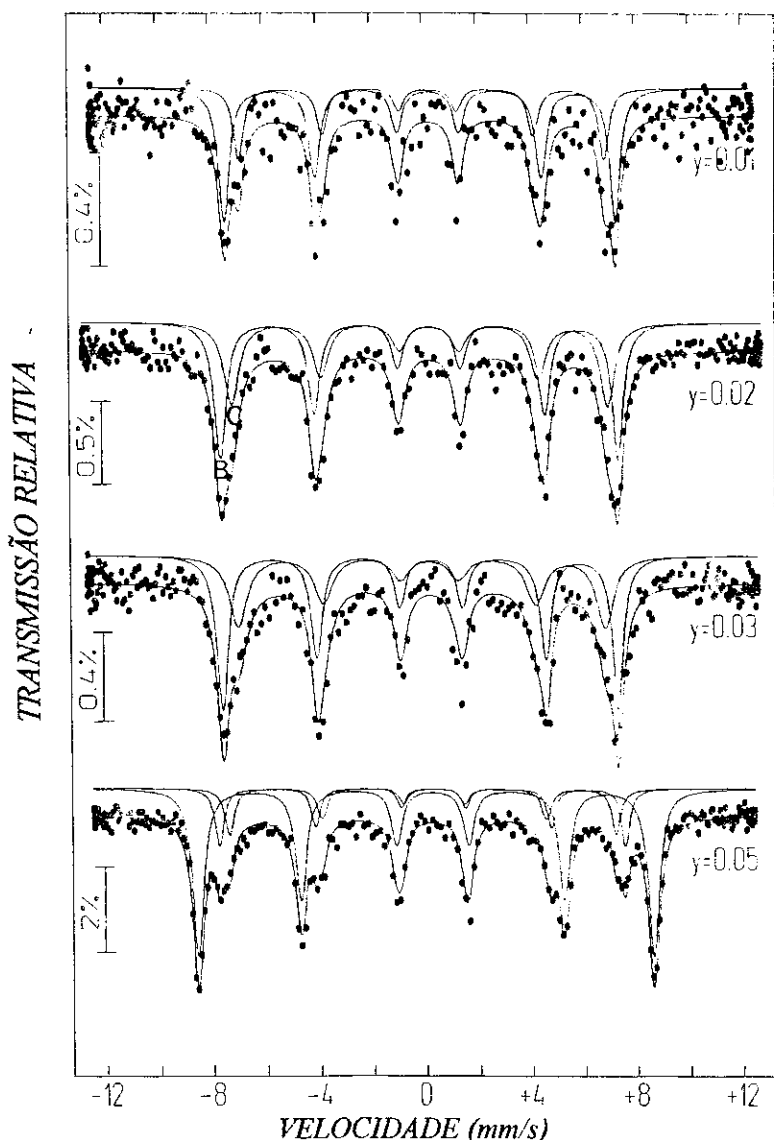


Figura 3.24. Espectros Mössbauer a 4.2K das amostras da série

$(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01, 0.02, 0.03$ e 0.05 .

Tabela 3.13 Parâmetros Mössbauer da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ a 4.2K

Amostra	Espécie C				Espécie B				FM
	IS	QS	A(%)	BHF	IS	QS	A(%)	BHF	
$Gd_{0.45}Fe_{0.01}$	0.23	-0.22	33.14	42.61	0.20	-0.29	66.86	45.67	
$Gd_{0.45}Fe_{0.02}$	0.18	-0.35	43.67	43.92	0.17	-0.34	56.33	46.48	
$Gd_{0.45}Fe_{0.03}$	0.16	-0.28	42.11	42.91	0.16	-0.38	57.89	46.31	
$Gd_{0.45}Fe_{0.05}$	0.21	-0.40	15.47	45.33	0.20	-0.37	17.63	47.61	66.90

IS: deslocamento isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

QS: desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.03 \text{ mm/s}$. FM: fase magnética.

BHF: campo hiperfino em Tesla; $\Delta B/HF = \pm 0.12 \text{ T}^\circ$.

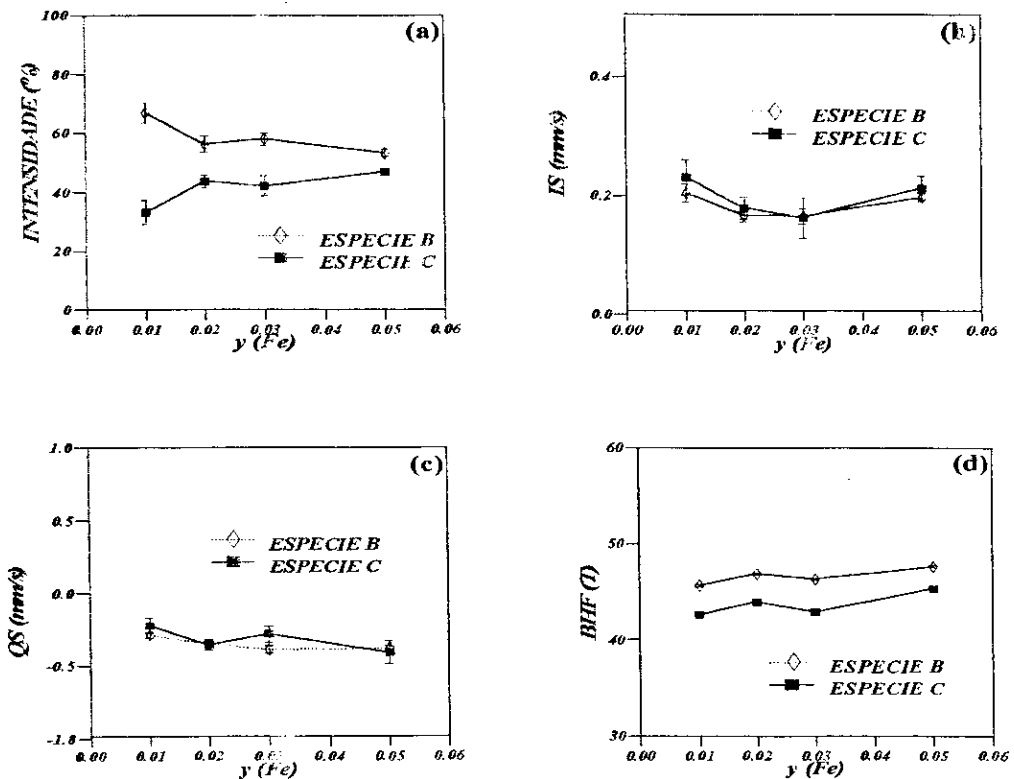


Figura 3.25 Parâmetros Mössbauer a 4.2 K da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ em função da concentração de Fe (a) população, (b) deslocamento isomérico, (c) desdobramento quadrupolar e, (d) campo magnético.

Na tabela 3.14 apresentam-se os ângulos calculados entre o EFG e o campo magnético através da expressão (3.1), a 4.2 K para as amostras desta fase.

@ ΔBHF : Erro experimental estimado para o campo hiperfino.

Tabela 3.14 Ângulo entre o EFG e o campo magnético para a série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ a 4.2K

Amostra	θ	
	Espécie B	Espécie C
$Gd_{0.45}Fe_{0.01}$	66.91	68.66
$Gd_{0.45}Fe_{0.02}$	69.26	77.71
$Gd_{0.45}Fe_{0.03}$	71.08	71.63
$Gd_{0.45}Fe_{0.05}$	70.35	82.75

θ : ângulo entre o eixo principal do gradiente \vec{c} campo elétrico e o campo magnético.

Se a natureza do EFG é a mesma para os três casos (espécies A, B e C) o presente resultado significa uma mudança na direção do spin magnético. Se o eixo principal do EFG está ao longo do eixo cristalográfico c , a direção do spin da espécie A faz um ângulo de aproximadamente 52° com o eixo principal do EFG (seção 3.4.1), e nas espécies B (octaedro com defeito) e C (tetraédrico) o spin magnético faz um ângulo de aproximadamente 70° e 75° respectivamente. A mudança direcional no spin na espécie B, ao ser comparada com a direção do spin do Cu (Fe) no La_2CuO_4 , pode ser causada pela perturbação induzida pelos átomos de Sr e Gd presentes nesta fase, e pelo defeito intersticial ou pela vacância de oxigênio no octaedro. A direção entre o eixo principal do EFG e o spin magnético da espécie C pode ser uma propriedade intrínseca dos óxidos de cobre nesta fase ou pode ser um fenômeno causado pela dopagem com Fe.

É provável que haja uma mudança na direção do EFG em relação ao eixo c e não dos momentos.

3.4.3 Fase T' : Série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Na figura 3.26 mostram-se os espectros Mössbauer a 4.2 K das amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ dopadas com 1, 2, 3 e 5% Fe. Nota-se que nos espectros das amostras dopadas com 1, 2 e 3% de Fe não há um desdobramento magnético porém observa-se um efeito de relaxação. Já na amostra com 5% de Fe há um desdobramento

magnético.

Os espectros das amostras dopadas com 1, 2 e 3% de *Fe* indicam que todos os átomos de *Fe* estão participando em flutuações coletivas de spin com uma alta taxa de relaxação, e o espectro da amostra com 5% de *Fe* indica que provavelmente há domínios, ricos em *Fe*, nos quais seus momentos estão ordenados estáticamente e interagindo através da subrede de *Cu*, e domínios pobres em *Fe*, com os átomos de *Fe* participando de flutuações coletivas de spin com $\tau_S \approx \tau_L$ (seção 1.2.5).

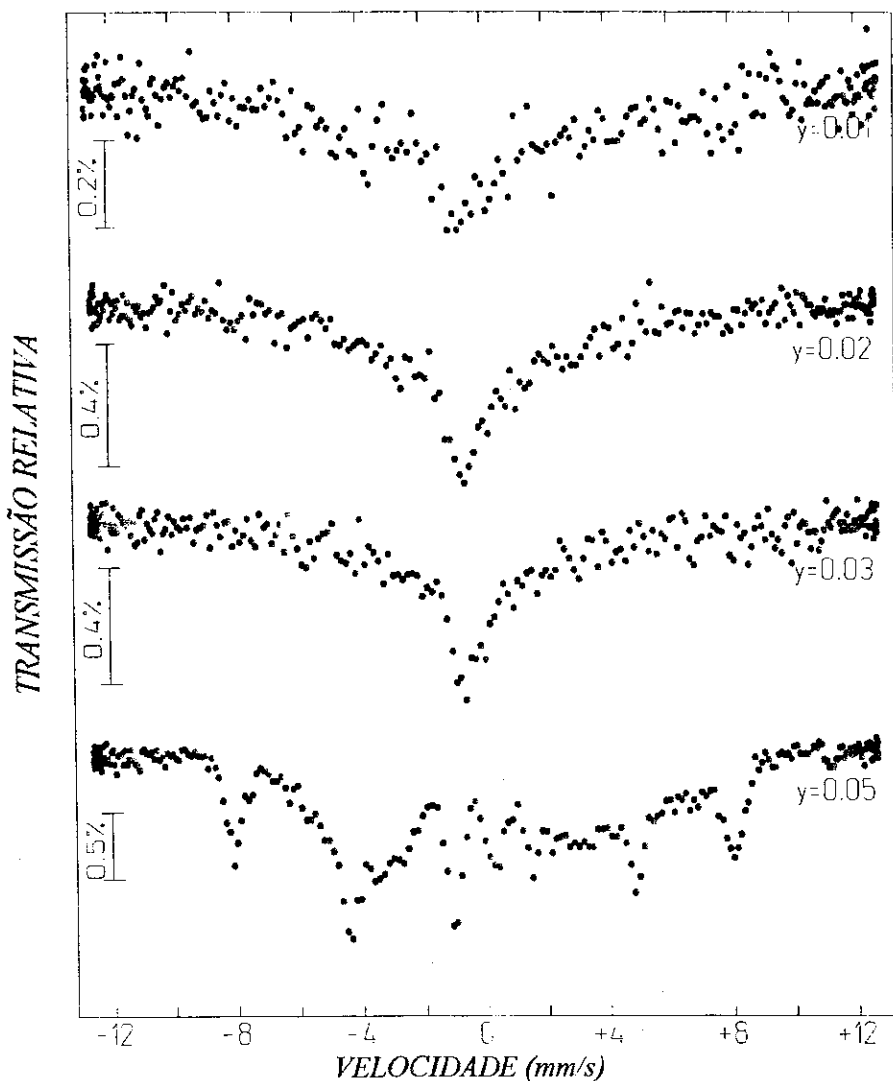


Figura 3.26. Espectros Mössbauer a 4.2 K das amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

com $y=0.01, 0.02, 0.03$ e 0.05

3.5 Espectro Mössbauer da Série $(La_{1-x}Eu_x)_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

3.5.1 Fase T*: Série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Com a finalidade de observar os efeitos induzidos ao substituir o *Gd* por *Eu* na fase T* preparou-se a série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ dopada com 1 e 3% de Fe. Os respectivos espectros Mössbauer à temperatura ambiente são mostrados na figura 3.27. Estes espectros consistem de duas fases, uma apresenta interação quadrupolar elétrica e a outra interação dipolar magnética. Ambos espectros foram ajustados com um dubleto quadrupolar simétrico e um sexteto magnético, os valores dos parâmetros Mössbauer do ajuste são mostrados na tabela 3.15.

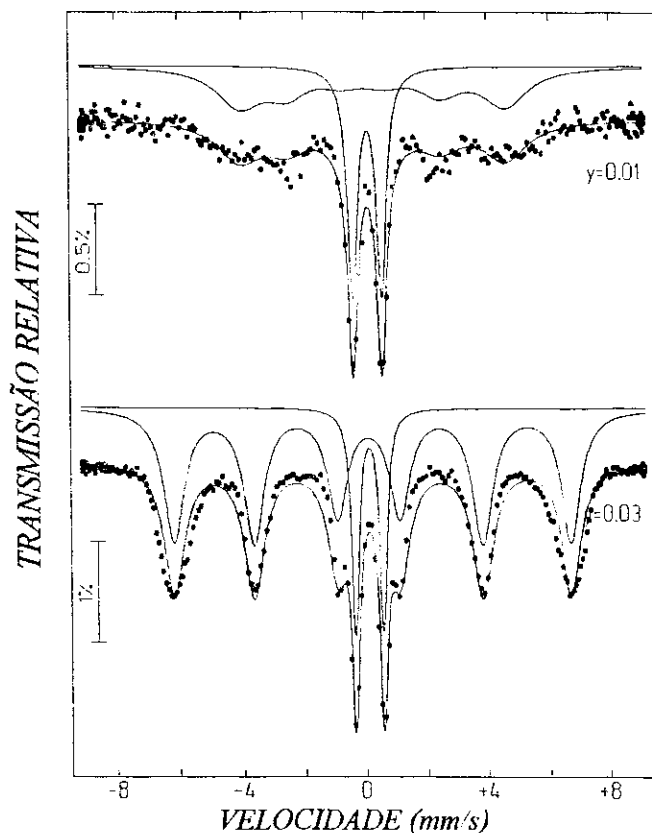


Figura 3.27 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da

série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01$ e 0.03 .

Tabela 3.15 Parâmetros Mössbauer da série $(La_{0.55}Eu_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

à temperatura ambiente.

Amostra	Espécie B (C)			Fase Magnética			
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)	BHF
$Eu_{0.45}Fe_{0.01}$	0.20	0.94	40.81	0.25	0.30	59.19	26.94
$Eu_{0.45}Fe_{0.03}$	0.21	0.92	18.69	0.28	0.19	81.31	40.11

IS: deslocamento isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.004 \text{ mm/s}$.

QS: desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.04 \text{ mm/s}$.

FM: fase magnética; $\Delta BHF = \pm 0.20 T$.

Da tabela 3.15 pode-se ver que o dubleto quadrupolar presente nesta amostra corresponde a uma espécie da fase T^* , só que com um valor intermediário entre aqueles encontrados nas amostras da fase T^* contendo Gd (Tabela 3.7). Esta mudança no valor do quadrupolo, com respeito àqueles da fase T^* com Gd , pode ser devida à presença do Eu no lugar do Gd . O campo magnético ajustado para as fases magnéticas é $26.94 T$ e $40.11 T$ das amostras com 1 e 3% Fe respectivamente, indicando que esta fase magnética não é uma precipitação do Fe_2O_3 , mas trata-se de uma fase que se ordena magneticamente a uma temperatura maior que $300K$.

Com a finalidade de obter informação sobre a temperatura de transição magnética destas amostras foram realizadas medidas Mössbauer na amostra dopada com 3% de Fe a temperaturas elevadas (até $220^\circ C$) aquecendo a amostra em ar à pressão atmosférica e medindo *in situ* (significando tomar as medidas durante o tratamento térmico). Na figura 3.28 apresentam-se os espectros Mössbauer desta amostra a diferentes temperaturas. Pode-se observar que aproximadamente a $200^\circ C$ a fase magnética desaparece e em seu lugar aparece uma fase com interação quadrupolar elétrica, ficando assim o espectro com dois dubletos quadrupolares simétricos cujos valores são mostrados na tabela 4.16. Desta tabela pode-se observar que a fase magnética não corresponde a nenhuma das espécies da fase T^* já que o valor do desdobramento quadrupolar (0.43 mm/s) a $220^\circ C$ está muito afastado daqueles encontrados nas amostras da fase T^* com Gd , enquanto que a outra espécie com $QS=0.9 \text{ mm/s}$ corresponde a uma espécie da fase T^* . Os valores do

deslocamento isomérico são típicos do estado de alto spin do ^{57}Fe . A ordem magnética se estabelece a $T \sim 200^\circ\text{C}$.

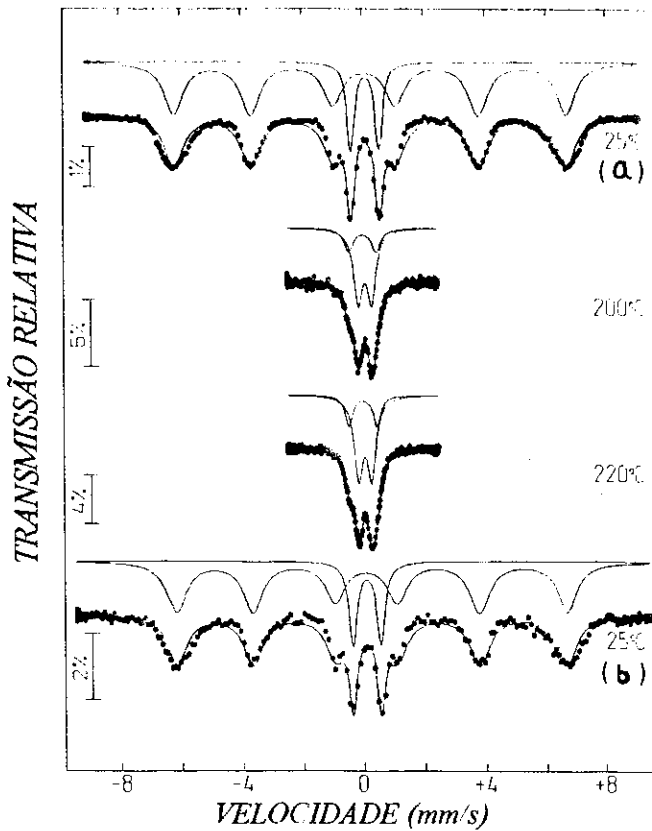


Figura 3.28 Espectros Mössbauer da amostra $(\text{La}_{0.55}\text{Eu}_{0.45})_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_4$ aquecida numa atmosfera de ar às temperaturas que se mostram: (a) antes do aquecimento, (b) após o aquecimento.

Tabela 3.16 Parâmetros Mössbauer da amostra $(\text{La}_{0.55}\text{Eu}_{0.45})_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_4$ a diferentes temperaturas

Temp. ($^\circ\text{C}$)	E(1)			E(2)		
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)
200	0.12	0.89	26.73	0.19	0.43	73.27
220	0.11	0.92	26.09	0.17	0.43	73.93

IS: Deslocamento isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta\text{IS} = \pm 0.003\text{mm/s}$.

QS: Desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta\text{QS} = \pm 0.01\text{mm/s}$.

E(1): Espécie com interação quadrupolar elétrica à temperatura ambiente.

E(2): Espécie com interação magnética à temperatura ambiente.

Nestas amostras também existe outra sonda Mössbauer local: o *Eu*. Os espectros Mössbauer, com fonte de ^{151}Eu , das amostras desta série com 1 e 3% de *Fe* à temperatura ambiente são mostrados na figura 3.29. Os espectros foram ajustados com um singleto único com deslocamento isomérico, $IS = -0.75 \text{ mm/s}$ em relação ao SmF_2 , e largura de linha, $WID = 2.55 \text{ mm/s}$. O IS do *Eu* nestas amostras não é afetado pela dopagem com *Fe*.

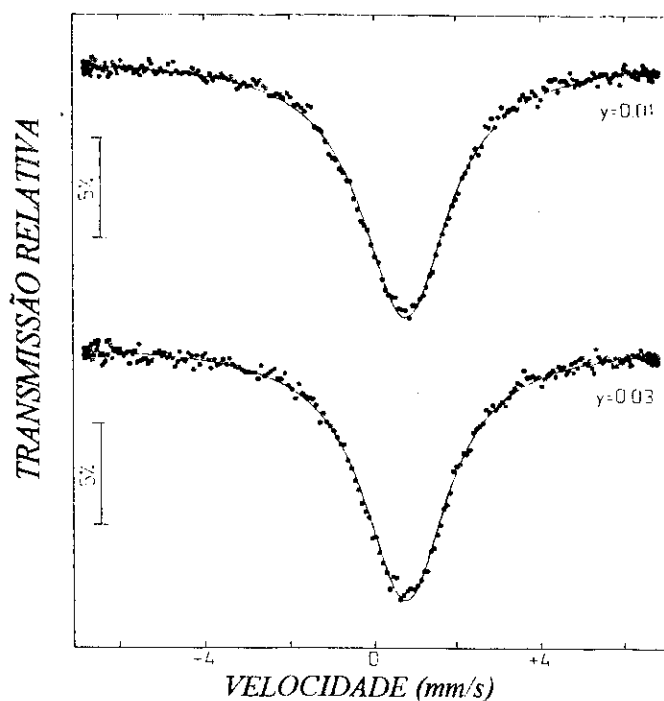


Figura 3.29 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série

$(\text{La}_{0.55}\text{Eu}_{0.45})_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ com fonte de $^{151}\text{SmF}_2$.

3.5.2 Fase T' : Série $Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

Visto que os espectros a 4.2 K das amostras da série dopadas com 1, 2 e 3% de Fe apresentam um efeito de relaxação para o átomo de Fe no sítio do Cu, e tendo em mente que o Gd tem momento magnético definido, e que portanto o efeito de relaxação apresentado pode ser devido a uma interação Gd-Cu(Fe), foi preparada a série $Eu_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ na qual tem-se substituído o Gd pelo Eu nas amostras da fase T' com Gd. Como sabemos, esta série também cristaliza na fase T' (seção 3.1.3). O aspecto interessante nestas amostras é que o Eu ao contrário do Gd não tem momento magnético, e fazendo-se medidas Mössbauer a 4.2K pode-se concluir se a interação Gd-Cu(Fe) é importante no efeito de relaxação presente neste tipo de amostra (fase T').

A figura 3.30 mostra o espectro Mössbauer para a amostra $Eu_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ a diferentes temperaturas como é indicado. O espectro à temperatura ambiente consiste de três dubletos quadrupolares, como no caso das amostras da fase T' com Gd, correspondentes às espécies C, D e E e os parâmetros Mössbauer são quase os mesmos que aqueles encontrados nas amostras da fase T' com Gd. Os parâmetros Mössbauer desta série à temperatura ambiente e a 110 K são mostrados na tabela 3.17.

Tabela 3.17 Parâmetros Mössbauer da amostra $Eu_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ a diferentes temperaturas

Temperatura	Espécie C			Espécie D			Espécie E		
	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)	IS	QS	A(%)
300 K	0.28	0.71	11.05	-0.11	0.76	62.96	0.13	1.62	25.98
110 K	0.25	0.76	9.53	-0.15	0.75	61.81	0.13	1.65	28.66

IS: Deslocamento isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.004 \text{ mm/s}$.

QS: Desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

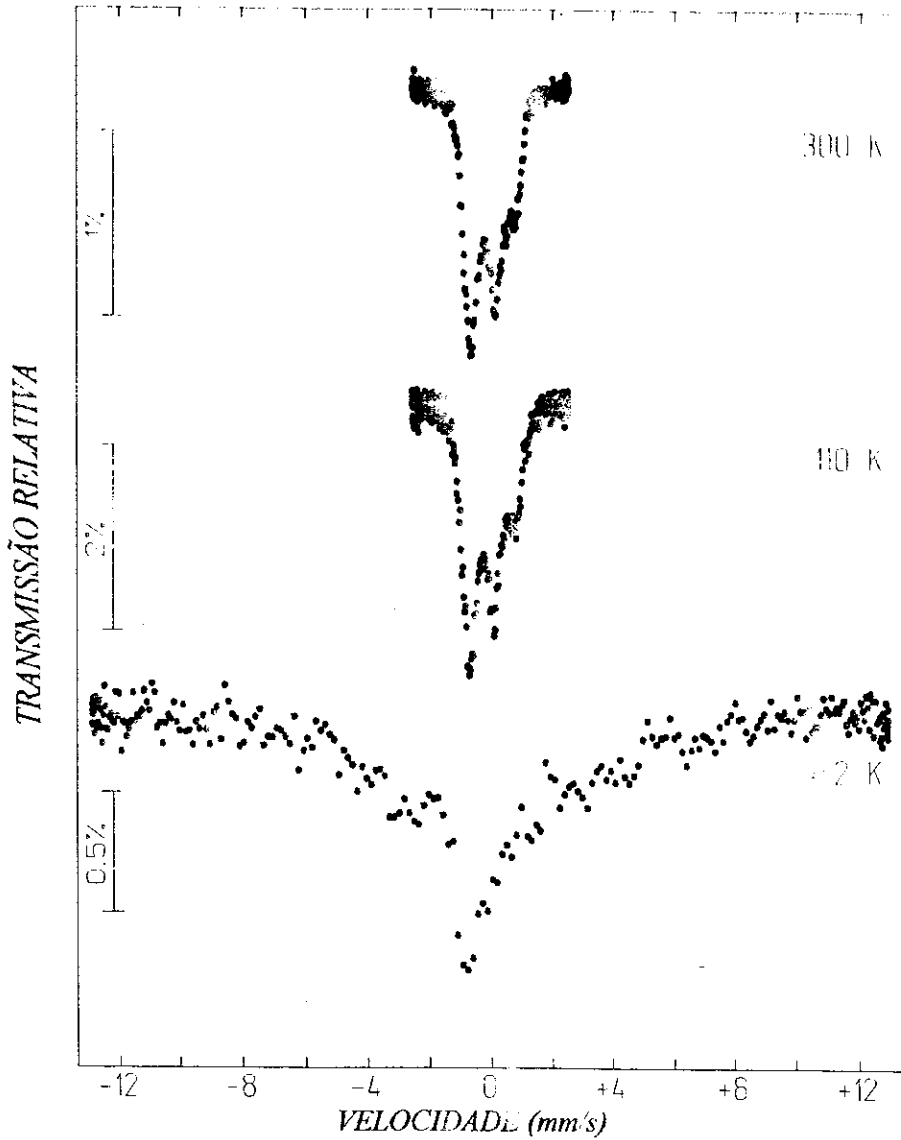


Fig 3.30. Espectros Mössbauer da amostra $\text{Eu}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_4$ às temperaturas que se indicam.

Nota-se que até 110 K o espectro Mössbauer desta amostra não apresenta um ordenamento magnético. A 4.2 K o espectro não se desdobra magnéticamente mas apresenta um efeito de relaxação igual ao das amostras da fase T' com Gd , pode-se, então, assegurar que o efeito de relaxação encontrada na fase T' não é devido à interação Gd-Cu(Fe) , senão trata-se de uma característica intrínseca do Fe no plano Cu-O nesta fase.

Aqui também como no caso das amostras da fase T* com Eu, existe outra sonda Mössbauer local: o *Eu*. Os espectros Mössbauer, com fonte de ^{151}Eu , das amostras desta série (fase-T) com 1 e 3% de *Fe*, à temperatura ambiente são mostrados na figura 3.31. Os espectros foram ajustados com um singlete único com deslocamento isomérico, $IS=0.75\text{ mm s}$ em relação à fonte de SmF_2 , e largura de linha, $WID= 2.55\text{ mm/s}$. O IS do *Eu* nestas amostras não é afetado pela dopagem com *Fe*.

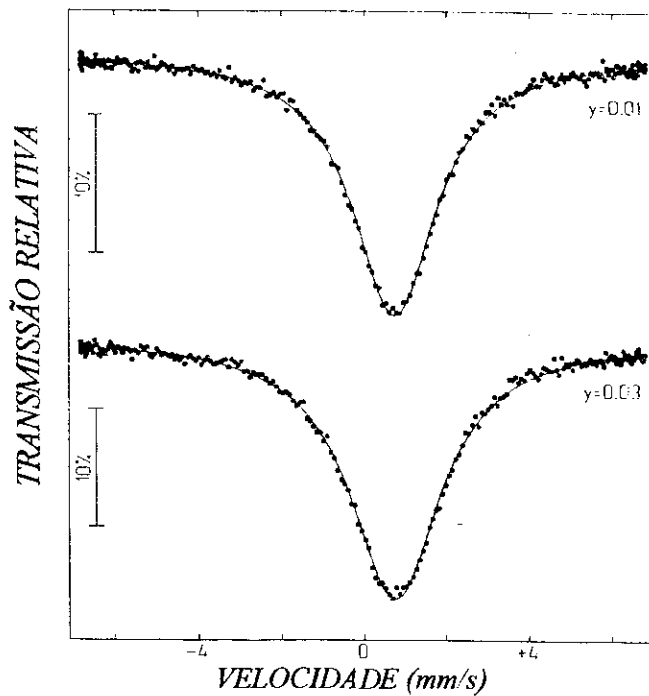
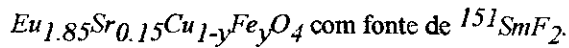


Figura 3.31 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série



3.6 Amostras da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ dopadas com ^{119}Sn .

Amostras da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$ com $x=0.0, 0.35, 0.45, 0.75$ e 1.0 foram preparadas pelo método utilizado para obter as amostras dopadas com Fe , somente que neste caso, a sonda Mössbauer que vai substituir o Cu é o Sn . Devemos salientar que os átomos de Sn não carregam momento magnético, e se o sistema se ordena magneticamente, é de se esperar que se observe um campo magnético hiperfino transferido, no núcleo de Sn , pelos momentos magnéticos do Cu^{+2} ; e conseqüentemente um desdobramento das linhas do espectro Mössbauer.

Na Figura 3.32 mostra-se os espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$ com $x=0.0, 0.35, 0.45, 0.75$ e 1.0 , dopados com 1% de Sn . Cada espectro consiste de um dubleto quadrupolar, e os valores do IS e QS são listados na tabela 3.17.

A espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn revela um único sítio para o Sn no sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$, e os valores do IS são típicos do estado Sn^{+4} .

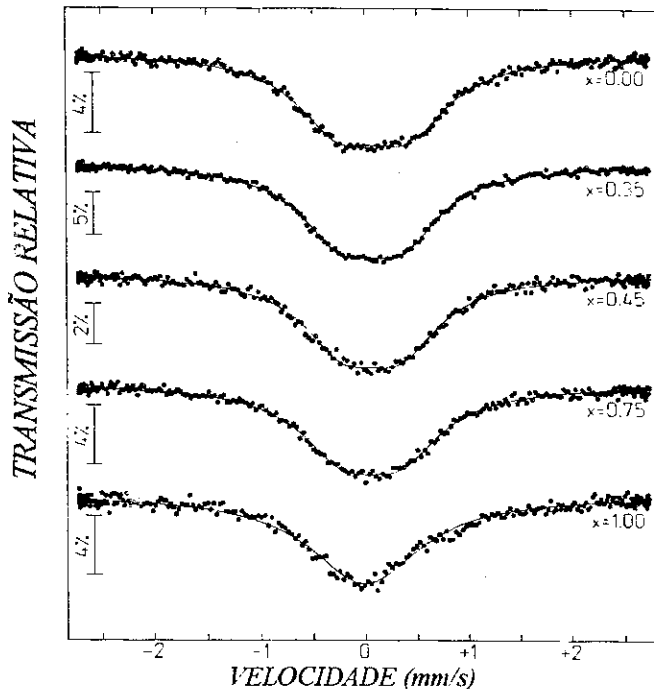
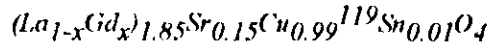


Figura 3.32 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série

$(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$ com $x=0.0, 0.35, 0.45, 0.75$ e 1.0 , dopados com 1% de Sn

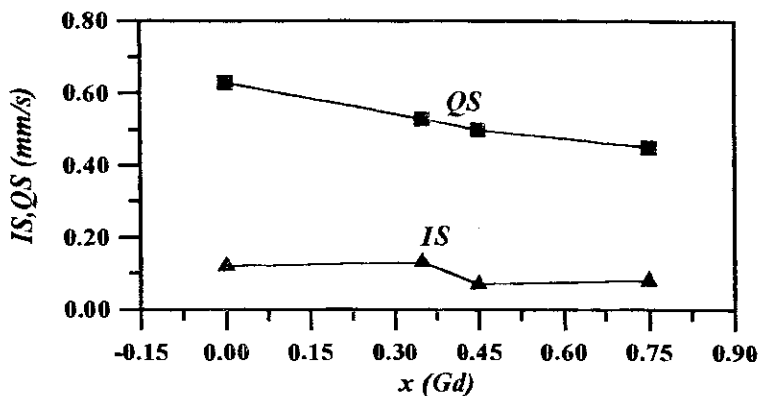
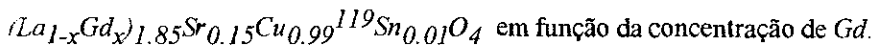
Tabela 3.18 Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série

$x(Gd)$	IS	QS
$x=0.00$	0.12	0.63
$x=0.35$	0.13	0.53
$x=0.45$	0.07	0.50
$x=0.75$	0.08	0.45
$x=1.00$	0.03	-

IS: Deslocamento isomérico em mm/s em relação ao $BaSnO_3$; $\Delta IS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

QS: Desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

Na Figura 3.33 mostra-se o gráfico dos parâmetros Mössbauer em função da concentração de Gd . Nota-se que o IS varia ligeiramente, enquanto que o QS decresce suavemente desde $x=0.00$ até $x=0.75$, este decréscimo do QS é associado à variação regular dos parâmetros de rede, enquanto que a drástica redução na fase T' pode ser devida à precipitação do SnO_2 ; sugerindo que o Sn não é solúvel nesta fase.

**Figura 3.33** Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras da série

A figura 3.34 mostra os espectros Mössbauer a 4.2K. Aqui também cada espectro consiste de um dubleto quadrupolar e não há evidência de uma fração magnética, similar ao observado no $(La,Nd)SrCuO$.

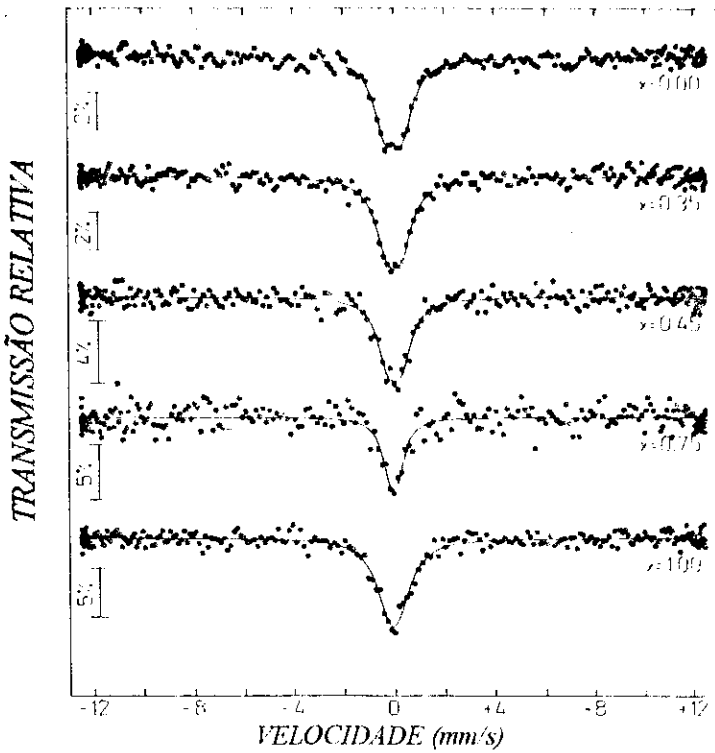


Figura 3.34 Espectros Mössbauer a 4.2K das amostras da série

$(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$ com $x=0.0, 0.35, 0.45, 0.75$ e 1.0 , dopados com 1% de Sn

Na tabela 3.19 são mostradas os parâmetros Mössbauer a 4.2K e na figura 3.35 mostra-se o correspondente gráfico destes parâmetros em função da concentração de Gd .

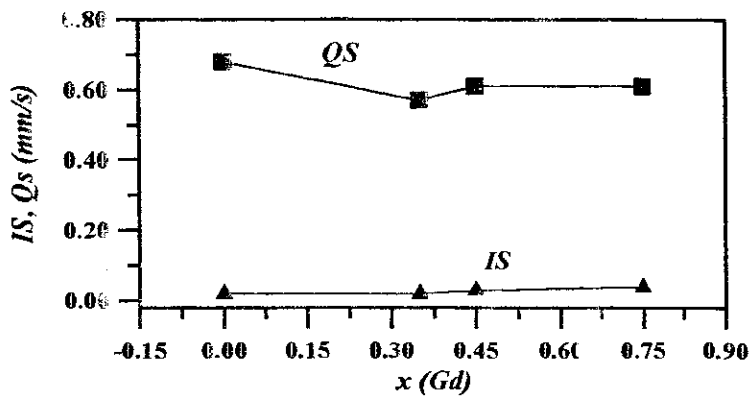
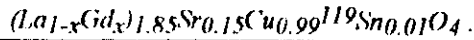


Figura 3.35 Parâmetros Mössbauer a 4.2K das amostras da série

$(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}^{119}Sn_{0.01}O_4$ em função da concentração de Gd .

Tabela 3.19 Parâmetros Mössbauer à temperatura de 4.2 K das amostras da série

x (Gd)	IS	QS
$x=0.00$	0.02	0.68
$x=0.35$	0.02	0.57
$x=0.45$	0.03	0.61
$x=0.75$	0.04	0.61
$x=1.00$	-0.01	0.28

IS: Deslocamento isomérico em mm/s em relação ao BaSnO_3 ; $\Delta IS = \pm 0.02 \text{ mm/s}$.

QS: Desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.10 \text{ mm/s}$.

A variação do QS de $x=0.00$ até $x=0.75$ reproduz os resultados à temperatura ambiente. Comparando os espectros Mössbauer para $x=1.0$ (fase- T') à temperatura ambiente e a 4.2K pode-se concluir que o Sn^{4+} está na estrutura T' e o alargamento da linha a 4.2K pode ser devido a um pequeno campo magnético hiperfino no sítio do Sn. Caso isto seja confirmado não podemos atribuir a diminuição do QS na fase T' à precipitação de SnO_2 , pois este é um composto diamagnético.

3.7 Susceptibilidade Magnética

Foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética para todas as amostras da fase T^* e T' com a finalidade de determinar seus estados magnéticos e comparar com os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer.

A susceptibilidade magnética pode ser bem descrita pela lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \chi_0 + \frac{N p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3k_B (T - \Theta)} \quad (3.2)$$

onde χ_0 é a parte da susceptibilidade independente da temperatura, N é o número de íons magnéticos, p_{eff} é o momento efetivo em unidades de magnetons de Bohr μ_B , e Θ é a temperatura de Curie-Weiss.

3.7.1 Fase T*: Série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

A Figura 3.36 mostra o gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras da série com $y=0.01$, 0.02 , e 0.03 e pode-se notar que todas as amostras seguem um comportamento paramagnético.

Os resultados das medidas de susceptibilidade magnética mostram que nos compostos da série $(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ (fase T*) não existe ordem magnética, os quais exibem paramagnetismo. O p_{eff} (~ 6.7) para estas amostras são típicos do momento do estado fundamental do Gd^{+3} . O valor de Θ (-7.6) é negativo, uma sinal da existência de interação antiferromagnética entre os ions de Gd.

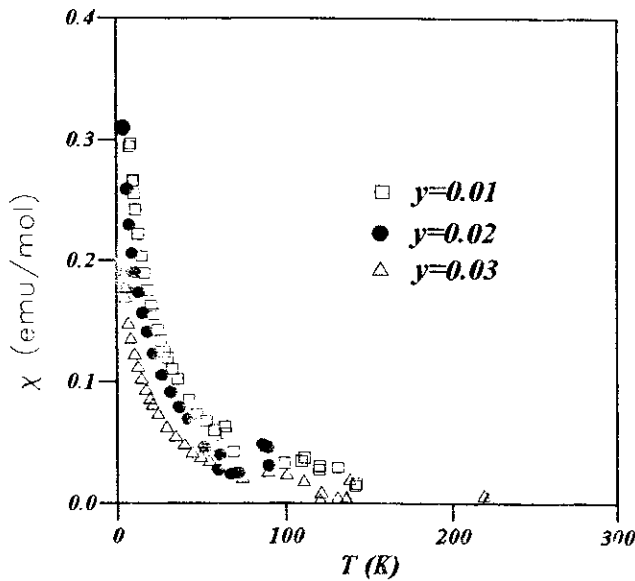


Figura 3.36 Susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras da fase T*,

$(La_{0.55}Gd_{0.45})_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$, dopadas com 1, 2, e 3% de Fe.

3.7.2 Fase T' : Série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$

O gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01, 0.02$ e 0.03 são mostrados na figura 3.37.

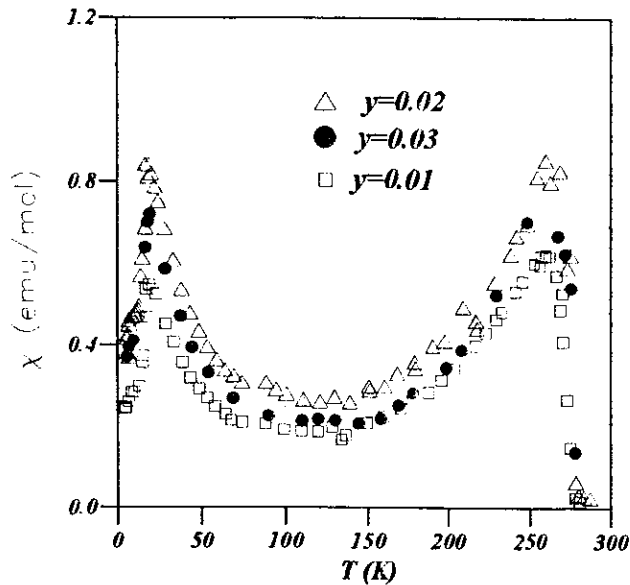


Figura 3.37 Susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras da série

$Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ com $y=0.01, 0.02$ e 0.03 .

As amostras desta fase apresentam ordem magnética muito interessante, como é mostrado na figura 3.37. Duas transições magnéticas existem a aproximadamente $260 K$ e $20 K$. A transição a $T_N=260 K$ com certeza está associada ao ordenamento antiferromagnético da subrede $Cu-O$, similar ao observado no La_2CuO_4 com uma temperatura de Néel $T_N \sim 220-290 K$ [11]. A natureza da transição magnética a baixa temperatura não é muito clara; é sugerido que a transição a $20 K$ não está associada com o ordenamento antiferromagnético do Gd , ao contrário está relacionada às interações $Gd-Cu$, $Cu-Cu$ ou outras [11].

3.8 Estudo Mössbauer da Dessorção de Oxigênio no Sistema $Gd_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (Fase T')

Estuda-se nesta seção, a modificação das vizinhanças locais de oxigênio durante o processo de dessorção induzido pelo tratamento térmico, em vácuo, das amostras da série $Gd_{1.85}Sr_{0.15}(Cu_{1-y}Fe_y)O_4$ dopadas com 1 e 3% de Fe (fase T'). As medidas *in situ* foram limitadas a $280^\circ C$, já que a decomposição da amostra acontece a temperaturas mais altas.

A dependência do fator f com a temperatura pode ser obtida destes experimentos. Estes dados são relevantes posto que eles dão informação sobre a dinâmica dos íons de Fe na rede (temperatura de Debye efetiva) nestes óxidos. A análise das populações dos vários subespectros permite monitorar a dessorção de oxigênio perto do Fe em função da temperatura e da pressão.

As amostras deste sistema foram preparadas usando o método convencional de reação de estado sólido (seção 2.1).

Para as medidas Mössbauer as amostras foram mantidas em temperatura controlada num forno com um porta amostras de nitrato de boro e janelas de mylar e que permite realizar estudos *in situ* a altas temperaturas em diferentes condições de vácuo. A fonte de ^{57}Co em Rh foi mantida a temperatura ambiente e os tempos críticos de coleção de dados foram em torno de 12 hs. numa temperatura fixa na faixa de $25^\circ C$ a $280^\circ C$.

3.8.1 Amostra Dopada com 3% de Fe

Na figura 3.38 mostram-se os espectros Mössbauer obtido para a amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$, aquecida num vácuo de 10^{-5} atm até $400^\circ C$. Observa-se, inicialmente, uma diminuição gradativa dos valores dos desdobramentos quadrupolares correspondentes aos diversos dubletos, porém, a informação principal obtida está associada com a população dos dubletos associados ao Fe: espécie D e E as quais são plotadas na figura 3.39. A decomposição da amostra pode ser observada na

figura 3.38 e 3.39, os espectros à temperatura ambiente indicam uma clara modificação da amostra visto que os parâmetros hiperfinos mudaram drasticamente após o aquecimento. Observa-se que a 350°C a amostra começa a se decompor, é por isso que o estudo se limita a aquecer as amostras deste sistema até uma temperatura de 280°C .

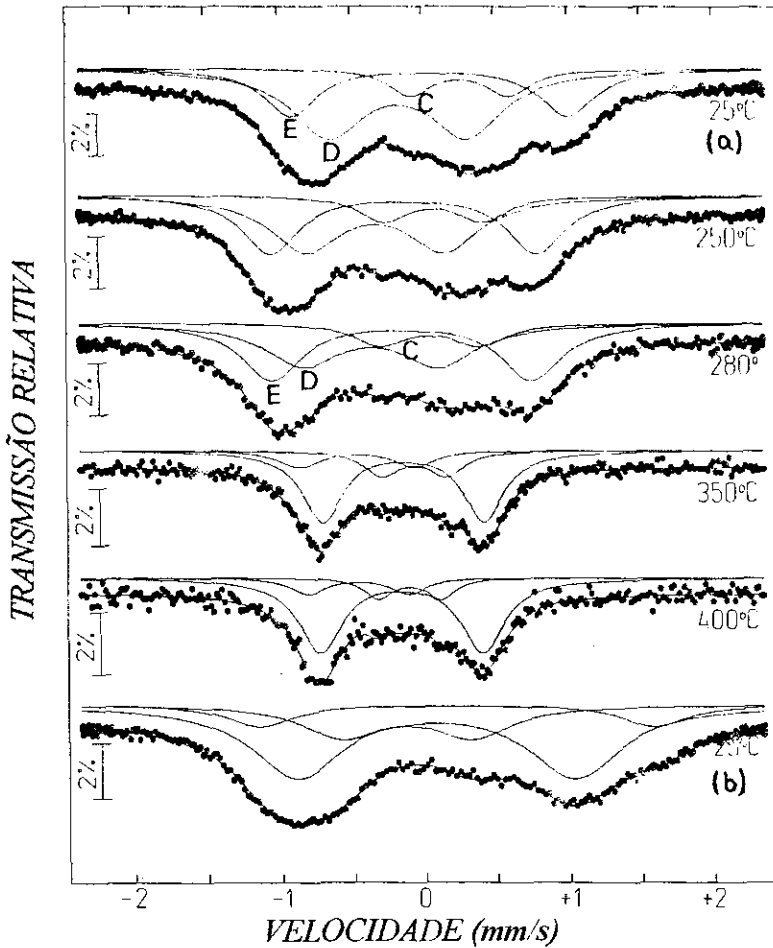


Figura 3.38 Espectros Mössbauer da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ numa pressão de 10^{-5} atm em diferentes temperaturas como é indicado. (a) antes do aquecimento, (b) após aquecimento.

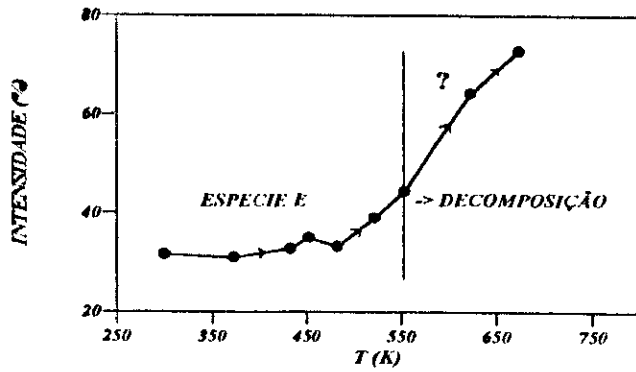


Figura 3.39 População da espécie *E* em função da temperatura para a amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ aquecida até $400^\circ C$ numa pressão de $10^{-5} atm$.

Na Figura 3.40 mostram-se os espectros Mössbauer obtidos para a amostra com 3% de *Fe* aquecida num vácuo de $10^{-2} atm$ até $250^\circ C$. Aqui também a informação principal obtida está ligada com a população das espécies *D* e *E*, as quais são plotadas na figura 3.41. A população da espécie *C* não é mostrada uma vez que permanece constante com a temperatura. É importante notar que as populações para os dubletos *D* e *E* não são recuperadas quando a amostra é resfriada à temperatura ambiente.

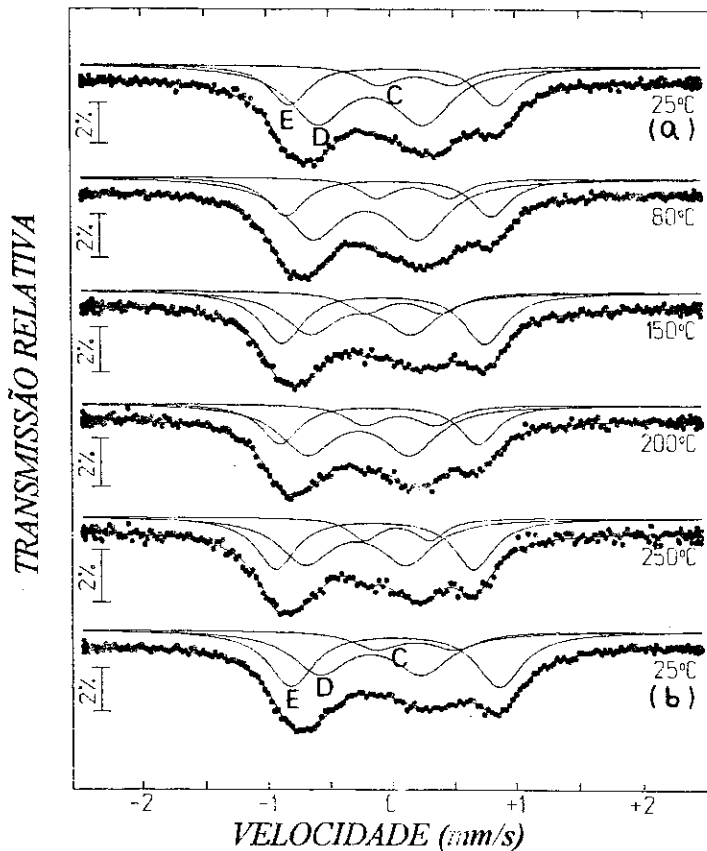


Figura 3.40 Espectros Mössbauer da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ numa pressão de $10^{-2} atm$ em diferentes temperaturas como é indicado. (a) antes do aquecimento, (b) após aquecimento.

Na figura 3.41 a variação das populações associadas com as espécies *D* e *E* é seguida no processo de aquecimento e resfriamento (conforme as flechas). Nota-se que a principal perda de oxigênio ao redor do *Fe* acontece acima dos 200°C , temperatura esta associada com a difusão de oxigênio nesses sistemas. Além disto, observa-se que a espécie *E* é formada às custas da espécie *D* sugerindo que esta última tem mais oxigênios na sua vizinhança. Estas duas vizinhanças locais podem ser intrínsecas à fase *T'*.

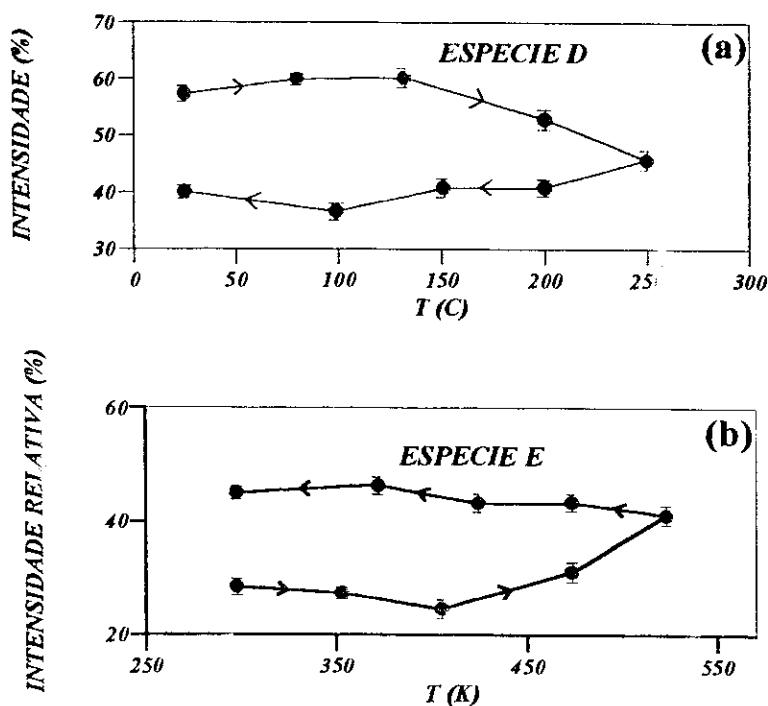


Figura 3.41 Variação das populações das espécies *D* e *E* da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ no processo de aquecimento e resfriamento (a) espécie *D*, (b) espécie *E*.

A espécie *D* pode corresponder a uma coordenação quadrada, típico do Cu nesta fase, enquanto a espécie *E* pode estar relacionada a alguma vizinhança quadrada distorcida, associada a uma vacância de oxigênio (seção 3.2.3). A configuração atribuída à espécie *D* pode transformar-se na espécie *E* se um oxigênio for retirado de uma espécie com coordenação quadrada. Este processo necessita de uma certa energia de ativação e pode ser irreversível.

Nas tabelas 3.20(a) e 3.20(b), mostram-se os parâmetros Mössbauer das espécies

C, *D* e *E* da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ numa pressão de 10^{-2} atm para diferentes temperaturas.

O ajuste destes espectros mostra que ao passar de 550K a 300K a variação da área da espécie *E* é ligeiramente maior que da espécie *D*, indicando que a temperatura de Debye para a espécie *D* é maior que da espécie *E* ($\theta_D^E < \theta_D^D$), o que pode ser explicada através das configurações atribuídas a estas espécies.

Tabela 3.20 (a) Parâmetros Mössbauer das espécies *C*, *D* e *E* da amostra com 3 % de Fe durante o aquecimento numa pressão de 10^{-2} atm

<i>T</i> (oC)	Espécie <i>C</i>			Espécie <i>D</i>			Espécie <i>E</i>		
	<i>IS</i>	<i>QS</i>	<i>A</i> (%)	<i>IS</i>	<i>QS</i>	<i>A</i> (%)	<i>IS</i>	<i>QS</i>	<i>A</i> (%)
25	0.32	0.58	14.17	-0.04	0.85	57.33	0.13	1.66	28.50
80	0.29	0.58	12.70	-0.09	0.84	59.93	0.10	1.65	27.36
180	0.24	0.63	15.22	-0.12	0.86	60.25	0.06	1.65	24.52
200	0.18	0.57	16.00	-0.15	0.83	52.89	0.01	1.59	31.09
250	0.15	0.53	13.18	-0.18	0.82	45.75	-0.02	1.59	41.06

IS: deslocamento isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico. $\Delta IS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

QS: desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

Tabela 3.20 (b) Parâmetros Mössbauer das espécies *C*, *D* e *E* da amostra com 3 % de Fe durante o resfriamento numa pressão de 10^{-2} atm

<i>T</i> (oC)	Espécie <i>C</i>			Espécie <i>D</i>			Espécie <i>E</i>		
	<i>IS</i>	<i>QS</i>	<i>A</i> (%)	<i>IS</i>	<i>QS</i>	<i>A</i> (%)	<i>IS</i>	<i>QS</i>	<i>A</i> (%)
250	0.15	0.53	13.18	-0.18	0.82	45.75	-0.02	1.59	41.06
200	0.18	0.58	15.68	-0.16	0.78	40.91	0.01	1.62	43.39
150	0.21	0.61	15.94	-0.13	0.82	40.79	0.05	1.63	43.25
100	0.23	0.61	17.06	-0.11	0.81	36.58	0.08	1.64	46.35
25	0.30	0.63	14.79	-0.06	0.83	40.12	0.14	1.68	45.09

IS: deslocamento isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

QS: desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

Dependência do Fator f com a Temperatura

A fator f medido num experimento Mössbauer em diferentes temperaturas do absorvedor da informação sobre o deslocamento médio quadrático $\langle x^2(T) \rangle$ do isótopo Mössbauer no absorvedor. No modelo de Debye a altas temperaturas ($T \sim \Theta_D / 2$) (Θ_D = temperatura de Debye do núcleo Mössbauer) f é dado por (eq. A.20)

$$\text{Ln}f = \langle x^2(T) \rangle \cong -\frac{6E_R}{k\Theta_D} \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]$$

Onde E_R é a energia de recuo ($E_R = 19.476 \times 10^{-4} \text{ eV}$ para a transição γ de 14.4 KeV do ^{57}Fe). Na figura 3.42 mostra-se o gráfico da área total de absorção Mössbauer em função da temperatura T para a amostra com 3% de Fe num vácuo de 10^{-2} atm . Todos os dados podem ser consistentemente analisados com $\langle \Theta_D \rangle = 328 \text{ K}$. O valor absoluto de $\langle \Theta_D \rangle$ é relativamente alto para um metal porém é típico de os óxidos de Fe [30].

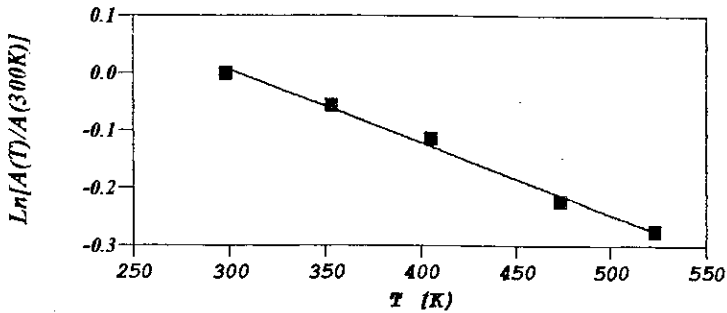


Figura 3.42 Dependência da temperatura da área total de absorção da amostra

$Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ normalizada aos dados à temperatura ambiente

Um gráfico similar para as áreas de absorção dos dubletos quadrupolares individuais não é possível uma vez que acontece uma mudança, induzida pela temperatura, na configuração de oxigênio dos íons de Fe , resultando num intercâmbio de uma em outra espécie durante a medida.

Dependência dos Parâmetros Hiperfinos com a Temperatura

1.-Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico (nesta seção será chamada de S) (relativo ao ^{57}Co em Rh à temperatura ambiente) dos dubletos quadrupolares individuais C , D e E obtido dos ajustes dos espectros Mössbauer são plotados em função da temperatura T na figura 3.43. Uma mudança linear de S com T é observada para todos os dubletos quadrupolares os quais são dados por $(\partial S / \partial T)_p = 5.86 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1}\text{K}^{-1}$, $7.87 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $7.11 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1}\text{K}^{-1}$ para os dubletos C , D e E respectivamente. Para extrapolar destes dados à dependência com a temperatura do deslocamento isomérico $S_{IS}(T)_V$ a volume constante tem-se que corrigir S para o deslocamento Doppler de segunda ordem $S_{SOD}(T)$ e para uma expansão térmica tem-se [31]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S_{SOD}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S_{IS}}{\partial \ln V}\right)_V \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S_{IS}}{\partial T}\right)_V$$

O segundo termo, que corrige S para uma expansão térmica, usualmente é mais de uma ordem de magnitude menor que o valor observado de $(\partial S / \partial T)_p$ e será depreciado [valores típicos são : $(\partial S / \partial \ln V)_T \cong 1 \text{ mms}^{-1}$ e $(\partial \ln V / \partial T)_p \leq 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [32]]. O deslocamento Doppler de segunda ordem é dado por [33]

$$S_{SOD}(T) = -\frac{1}{2c^2} \langle v^2(T) \rangle$$

onde $\langle v^2(T) \rangle$ é a velocidade média quadrática do núcleo Mössbauer. Usando o modelo de Debye com $\langle \Theta_D \rangle = 328 \text{ K}$ obtido da dependência do fator f com a temperatura (seção anterior), a dependência do $S_{SOD}(T)$ com a temperatura na região de temperaturas $300 < T < 550 \text{ K}$ pode ser aproximada por $(\partial S_{SOD} / \partial T)_p = 7.022 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1}\text{K}^{-1}$. Portanto a dependência com a temperatura observada para o deslocamento isomérico S é completamente devida ao deslocamento Doppler de segunda ordem, isto é,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \equiv \left(\frac{\partial S_{SOL}}{\partial T}\right)_p$$

ou

$$\left(\frac{\partial S_{IS}}{\partial T}\right)_p < 10^{-5} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Isto significa que a mudança do deslocamento isomérico do ^{57}Fe no composto $\text{Gd}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_4$ na região $300 < T < 550 \text{ K}$ é menor que 0.003 mm/s . Pode-se concluir então que a configuração eletrônica dos íons de Fe neste composto é muito estável até 550 K (250°C).

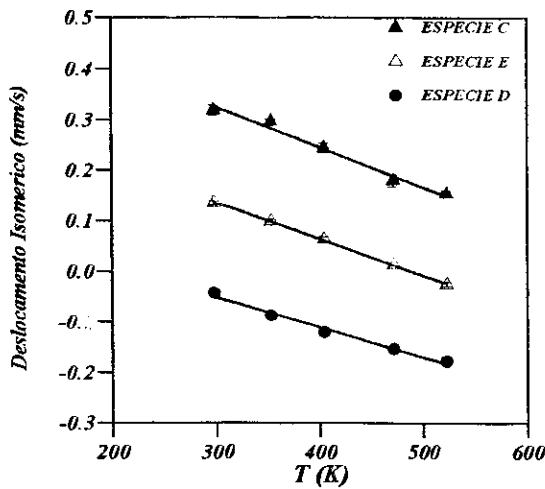


Figura 3.43 Deslocamento isomérico dos dubletos C, D e E em função da temperatura a $P=10^{-2}$ atm.

2.- Desdobramento Quadrupolar

A variação dos desdobramentos quadrupolares com a temperatura pode ser observada na Fig. 3.44 onde fica evidente um efeito de redução destes parâmetros com a temperatura.

A dependência com a temperatura do gradiente do campo elétrico (EFG) $q(T)$ em metais não cúbicos, a qual leva a uma dependência na temperatura do desdobramento quadrupolar $\Delta E_Q(T) = \frac{1}{2} e^2 Q q(T)$ do estado nuclear excitado do ^{57}Fe ($I=3/2$) com

momento quadrupolar nuclear Q , usualmente é escrito como [34]

$$q(T) = q_0 [1 - \beta T^{3/2}]$$

Esta relação encontrada empiricamente é interpretada da seguinte maneira: A média do EFG devido ao movimento térmico dos íons da rede leva a uma redução de q ao aumentar T . A constante de proporcionalidade β , portanto, é uma medida da "constante de força" a qual determina Θ_D , isto é, no modelo de Debye $\beta \propto (M\Theta_D^2)^{-1}$ onde M é a massa do íon vibrante.

Na figura 3.44 apresenta-se um gráfico do desdobramento quadrupolar das espécies C , D e E em função de $T^{3/2}$. Os dados são consistentes com uma diminuição linear de q com $T^{3/2}$, com uma pendente $\beta \cong 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$. Este pequeno valor de β está de acordo com o valor grande de $\langle \Theta_D \rangle$ ou pequeno valor de $(M\langle \Theta_D \rangle^2)^{-1} = 1.6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ comparado com os valores encontrados em outros metais não cúbicos.

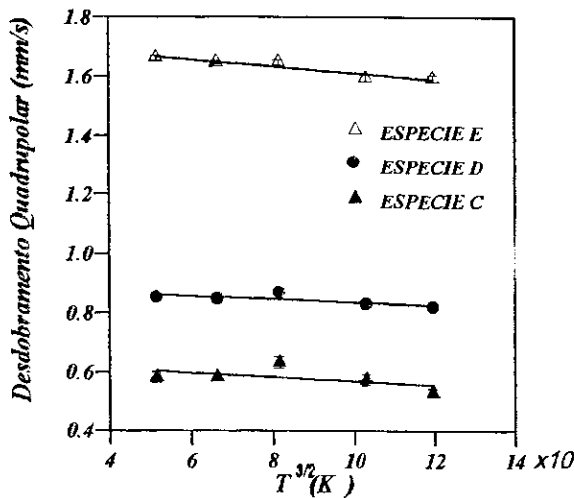


Figura 3.44 Desdobramento quadrupolar das espécies C, D e E da amostra

$Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ em função de $T^{3/2}$.

3.8.2 Amostra Dopada com 1% de Fe

Na figura 3.45 mostram-se os espectros Mössbauer obtidos para a amostra dopada com 1% de Fe aquecida num vácuo de 10^{-5} atm. Aqui novamente a informação principal está relacionada com a população das espécies *D* e *E* as quais são mostradas na figura 3.46. A população da espécie *C* permanece constante e portanto não é mostrada. Aqui, como no caso da amostra com 3% de Fe, as populações das espécies *D* e *E* não são recuperadas quando a amostra é resfriada à temperatura ambiente.

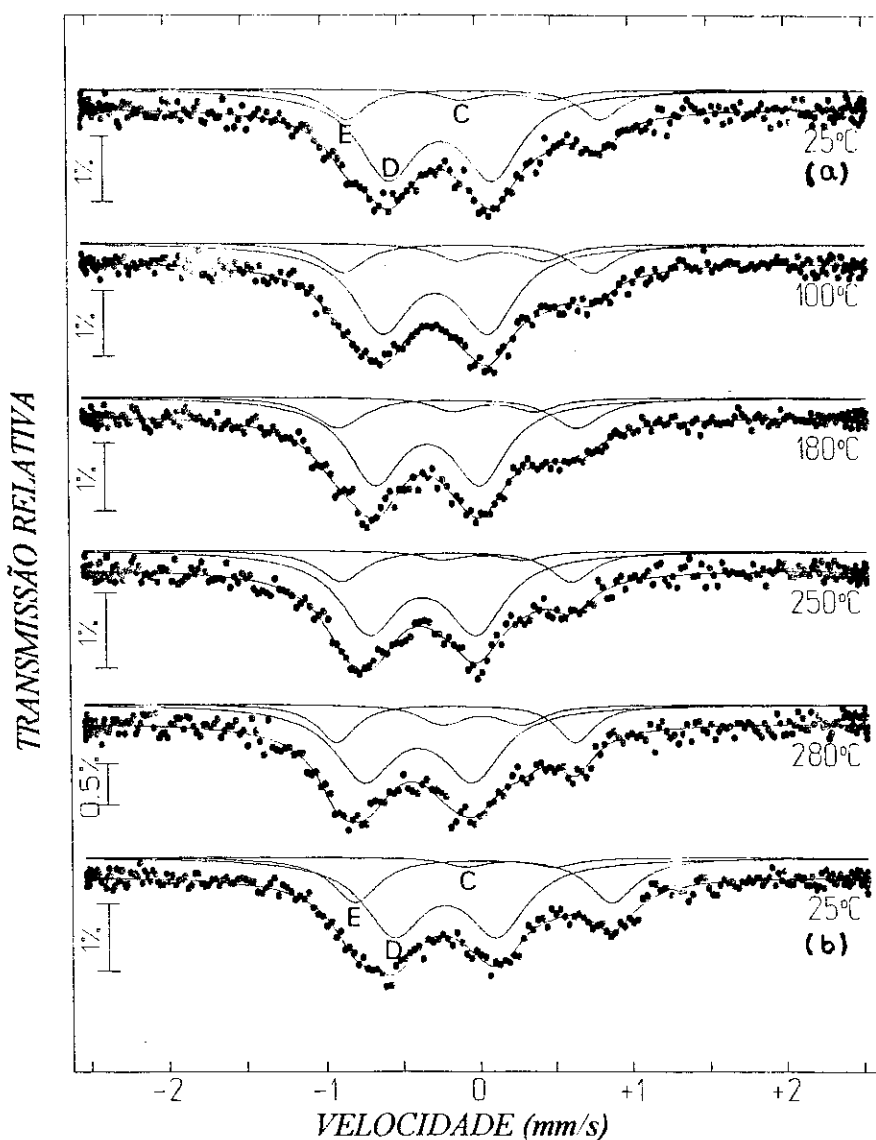


Figura 3.45 Espectros Mössbauer da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ medidas sob pressão de 10^{-5} atm a diferentes temperaturas como se indica. (a) antes do aquecimento, (b) após aquecimento

Na figura 3.46 a variação das populações associadas com as espécies *D* e *E* é seguida no processo de aquecimento e resfriamento e nota-se que a espécie *E* é formada às custas da espécie *D* e os argumentos para explicar o fenômeno são os mesmos que para a amostra com 3% de *Fe*.

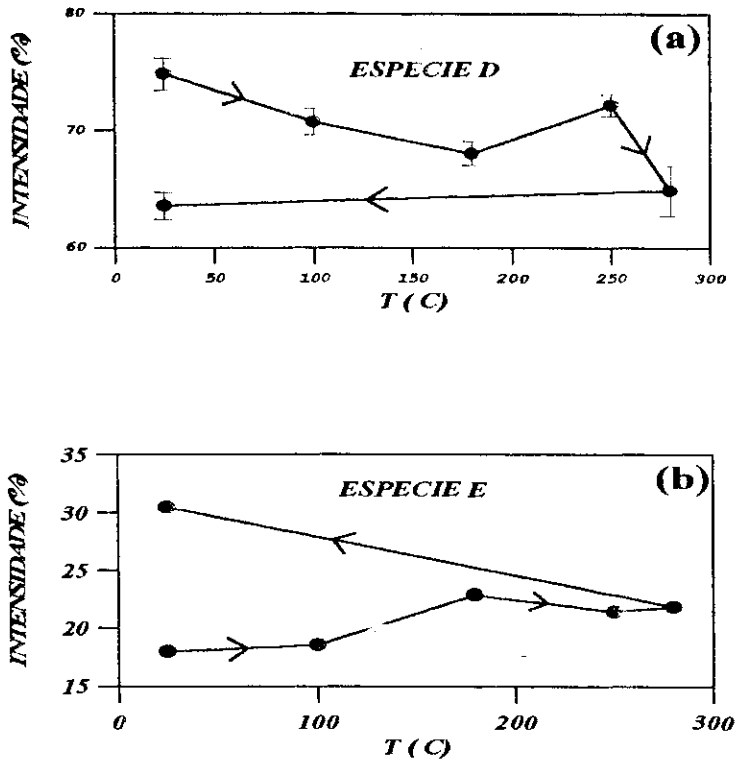


Fig 3.46 Variação das populações das espécies da amostra $Gd_{1.8}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ no proceso de aquecimento e resfriamento. (a) espécie *D*, (b) espécie *E*

Na tabela 3.21 mostram-se os parâmetros Mössbauer das espécies *D* e *E* da amostra $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ numa pressão de 10^{-5} atm a diferentes temperaturas.

Tabela 3.21 Parâmetros Mössbauer das espécies *D* e *E* da amostra com 1% de Fe durante o aquecimento numa pressão de 10^{-2} atm

<i>T</i> (oC)	<i>Espécie D</i>			<i>Espécie E</i>		
	<i>IS</i>	<i>QS</i>	<i>A (%)</i>	<i>IS</i>	<i>QS</i>	<i>A (%)</i>
25 (a)	-0.10	0.68	74.84	0.11	1.65	17.98
100	-0.14	0.69	70.75	0.07	1.62	18.53
180	-0.20	0.68	68.04	-0.003	1.55	22.88
250	-0.24	0.69	72.17	-0.02	1.50	21.42
280	-0.28	0.70	64.90	-0.03	1.56	21.84
25 (b)	-0.11	0.67	63.56	0.14	1.68	30.45

IS: Deslocamento isomérico em mm/s em relação ao ferro metálico; $\Delta IS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

QS: Desdobramento quadrupolar em mm/s; $\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

T: temperatura. (a) antes do aquecimento, (b) após aquecimento

Dependência do Fator *f* com a Temperatura

Na figura 3.47 mostra-se o gráfico da área total de absorção Mössbauer em função da temperatura *T* para a amostra dopada com 1% de Fe sob pressão de 10^{-5} atm. Todos os dados são compatíveis com $\langle \Theta_D \rangle = 386 \text{ K}$. O valor absoluto de $\langle \Theta_D \rangle$ é típico para os óxidos de Fe.

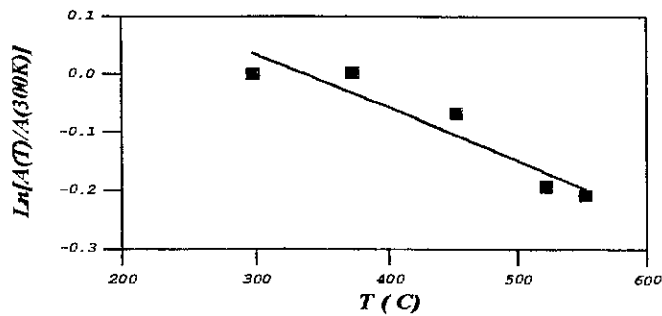


Figura 3.47 Dependência com a temperatura da área total de absorção da amostra

$Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ normalizada aos dados à temperatura ambiente.

Dependência dos Parâmetros Hiperfinos Com a Temperatura

1.-Deslocamento Isomérico

Na figura 3.48 mostra-se o deslocamento isomérico das espécies *D* e *E* em função da temperatura. Para esta amostra tem-se que $(\partial S / \partial T)_P = 6.6 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{K}^{-1}$ e $5.7 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{K}^{-1}$ para as espécies *D* e *E* respectivamente e encontra-se também que na região $300 < T < 580 \text{ K}$ com $\langle \Theta_D \rangle = 386 \text{ K}$ $(\partial S_{SOD} / \partial T)_P = 6.94 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{K}^{-1}$, a dependência com a temperatura observada para o deslocamento isomérico *S* é devida, completamente, ao deslocamento Doppler de segunda ordem e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \cong \left(\frac{\partial S_{SOD}}{\partial T} \right)_P$$

ou

$$\left(\frac{\partial S_{IS}}{\partial T} \right)_P < 8 \times 10^{-5} \text{ mms}^{-1} \text{K}^{-1}$$

A mudança do deslocamento isomérico do ^{57}Fe neste composto na região $300 < T < 580 \text{ K}$ é menor que 0.02 mm/s . Conclui-se, então, que a configuração eletrônica dos íons de *Fe* neste composto é muito estável até 580 K (280°C).

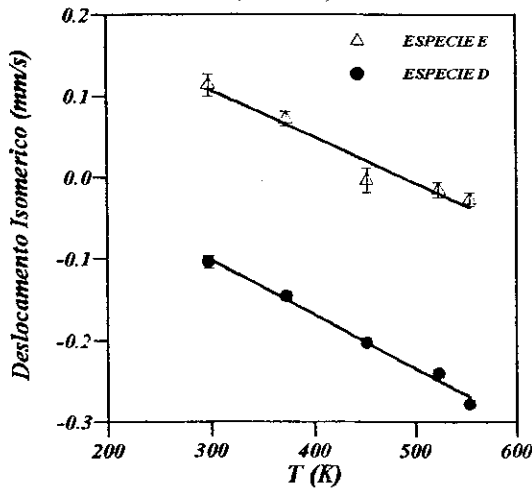


Figura 3.48 Deslocamento isomérico das espécies *D* e *E* da amostra

$\text{Gd}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_4$ em função da temperatura a $P=10^{-5} \text{ atm}$

Desdobramento Quadrupolar

Na figura 3.49 mostra-se o gráfico do desdobramento quadrupolar da espécie E em função de $T^{3/2}$ e encontra-se que para esta espécie $\beta = 1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$. O valor pequeno de β está de acordo com o valor grande de $\langle \Theta_D \rangle$, ou pequeno valor de $(M\langle \Theta_D \rangle^2)^{-1} = 1.17 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ comparado com os valores achados em metais não cúbicos.

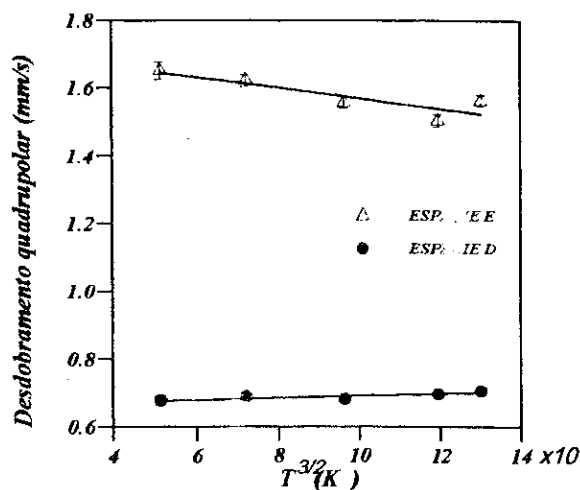


Figura 3.49 Desdobramento quadrupolar da espécie E da amostra

$Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O_4$ em função de $T^{3/2}$

Assim, a este nível de concentração de Fe , 1 e 3%, o comportamento dos parâmetros Mössbauer não depende da concentração de Fe .

3.9 Discussão

3.9.1 Simetria Local no sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$

Amostras da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) com 1% dos seus átomos de *Cu* sendo substituídos por átomos de *Fe* ou *Sn*, foram estudadas à temperatura ambiente por espectroscopia Mössbauer e medidas de difração de raios-x. A análise dos dados como um todo permite uma interpretação das diferentes espécies de *Fe* em termos da vizinhança local, características das fases *T*, *T** e *T'*.

A substituição de 1, 2,3 e 5% de átomos de *Cu* por *Fe* não altera a estrutura das fases *T*, *T**, e *T'*, e os parâmetros da rede obtidos estão de acordo com a literatura [11]. O parâmetro *a* cresce monotonicamente e *c* decresce linearmente na ordem das fases *T*, *T**, *T'*, indicando uma diminuição gradual da distorção Jahn-Teller, resultado que está de acordo com os dados de literatura.

Analogamente às amostras dopadas com *Fe*, a substituição de 1% de átomos de *Cu* por *Sn* não altera a estrutura das fases *T*, *T** e *T'*, e a análise feita para estas amostras é a mesma que para aquelas dopadas com *Fe*.

A fase *T**, preparada com os átomos de *Gd* ou *Eu*, apresenta parâmetros de rede muito semelhantes, indicando, assim, que a estrutura cristalina nesta fase não é afetada por esta substituição. Porém, na fase *T'* observa-se um ligeiro aumento no parâmetro *a*, enquanto que o parâmetro *c* diminui ligeiramente na ordem *Gd* → *Eu*, de maneira que a relação *c/a* diminui na mesma ordem. Este comportamento está relacionado com uma diminuição da distorção Jahn-Teller, indicando que a substituição de *Eu* por *Gd* na fase *T'* parece relaxar ligeiramente a rede.

Para analisar todos os espectros Mössbauer das fases *T*, *T** e *T'*, cinco espécies de *Fe* com diferentes desdobramentos quadrupolares (*QS*) foram consideradas e nomeadas como espécies *A*, *B*, *C*, *D* e *E*. Os espectros Mössbauer típicos para as amostras da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ com $x=0.00, 0.35, 0.45, 0.75$ e 1.00 , dopadas com 1% de *Fe*, são mostrados na figura 3.50. Nota-se que as áreas relativas e os desdobramentos

quadrupolares (QS), de seus respectivos subspectros, claramente mudam com o conteúdo de Gd .

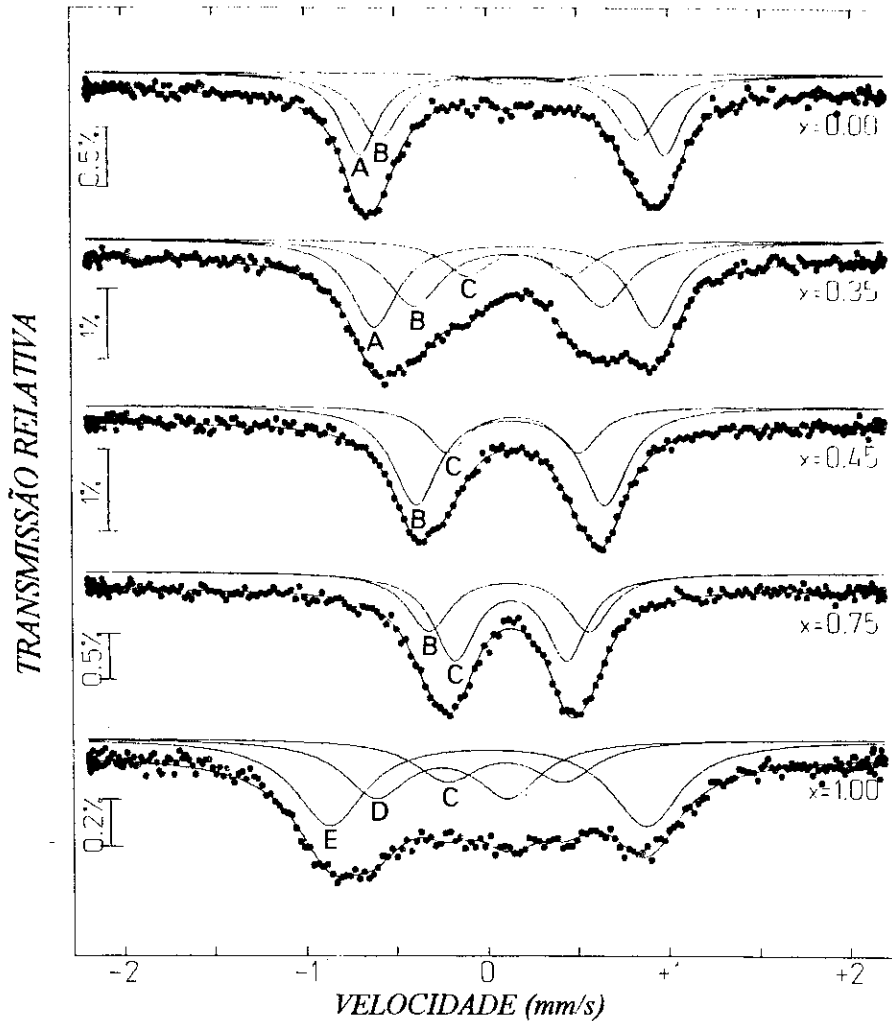


Figura 3.50 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para as amostras da série $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ com $x=0.00, 0.35, 0.45, 0.75$ e 1.00 .

A dependência do QS com a concentração de Gd é mostrada na figura 3.51. Há um ligeiro decréscimo dos valores dos QS para as espécies A, B e C , enquanto que os valores dos deslocamentos isoméricos (IS) são quase constantes, e correspondem ao estado de alto spin ($S=5/2$) do Fe^{3+} . Este decréscimo do QS é relacionado à variação regular dos parâmetros de rede induzida pela dopagem com Gd , fato que é conectado com o aparecimento de novas vizinhanças de oxigênios que relaxa a rede.

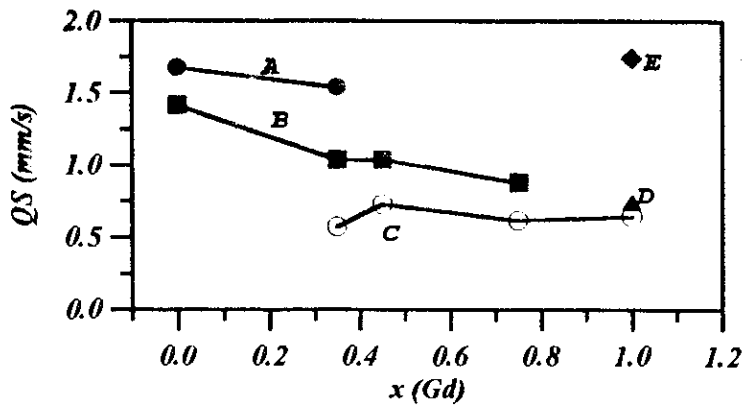


Figura 3.51 Desdobramento quadrupolar para as diferentes espécies em função da concentração de *Gd*.

Na amostras da fase *T'* aparecem duas contribuições (*D* e *E*) mostrando valores reduzidos do *IS*; para uma delas, ele é negativo em relação ao ferro metálico (-0.11 mm/s para o duplete *D*), o qual é muito similar àquele obtido para uma das espécies de *Fe* localizadas nas cadeias do *YBaCuO* [6-8]. A nenhuma destas contribuições pode ser atribuído o estado de alto spin do Fe^{3+} . Isto provavelmente corresponde a uma valência maior e (ou) a um estado de spin intermediário ou baixo.

Cálculos da estrutura eletrônica e das interações hiperfinas associados às vizinhanças do *Cu-O* das fases *T*, *T** e *T'* do sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ estão sendo feitos, e os resultados preliminares mostram as mesmas tendências dos resultados experimentais obtidos neste trabalho [44].

Na figura 3.52 mostra-se a dependência das áreas relativas com o conteúdo de *Gd* para as diferentes contribuições.

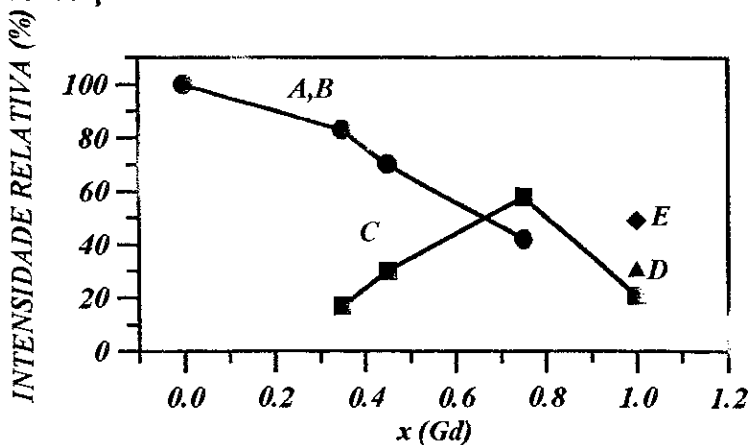


Figura 3.52 Áreas relativas para as diferentes espécies em função da concentração de *Gd*

Nesta análise nós adicionamos as áreas das espécies *A* e *B*, assumindo que elas estão relacionadas com a coordenação octaedral. Uma destas espécies (*B*) é atribuída à existência de defeitos perto do sítio do *Cu* (*Fe*) os quais são intrínsecos ao composto La_2CuO_4 . Estes defeitos são relacionados às características específicas da estrutura do K_2NiF_4 , tais como vacâncias e interstícios de oxigênios [35]. Dopando estes compostos com ions alcalino-terrosos aumenta a densidade de defeitos. O dubleto *A*, com um *QS* maior que do *B*, corresponde a posições da rede que não são afetadas por defeitos estruturais proximos. A espécie *B* está presente também na fase *T**, ainda que os padrões de difração correspondam à fase *T** pura, o qual tem somente sítios piramidais numa rede ideal perfeita. O fato da espécie *B* permanecer na fase *T** é devido à capacidade dos ions de *Fe* atrair átomos de oxigênio adicionais. A área correspondente à espécie *C* tem um máximo em torno de $x=0.75$, por essa razão foi atribuída à fase *T** com uma coordenação piramidal de oxigênios. O fato de que seu máximo não corresponda a $x=0.45$ pode ser devido à mencionada capacidade do *Fe* atrair oxigênios extras.

A contribuição dos sítios (*A,B*) do composto não dopado com *Gd*, correspondentes a um octaedro ou um octaedro afetado por defeitos, decresce sistematicamente com a concentração de *Gd*, também como seus correspondentes *QS*. A espécie *B* permanece ao menos até $x=0.75$.

Considerando que os resultados na fase *T'* representa uma mudança inesperada da variação regular exibida previamente, um conjunto adicional de amostras foi preparado mudando o conteúdo de *Gd* dentro da estreita faixa para a qual a fase *T'* é estabilizada como uma fase única ($0.95 < x < 1.0$), e mudando também a pressão parcial de oxigênio no tratamento térmico [10].

Em todos os casos os espectros podem ser completamente analisados em termos das contribuições *C*, *D* e *E*, com proporções diferentes de suas áreas relativas. Na figura 3.53 é mostrada a variação das correspondentes áreas dos dubletos *C*, *D* e *E* (para as amostras sinterizadas em ar a $1050^\circ C$) com a concentração de *Gd*, isto para dar uma maior evidência experimental das nossas interpretações.

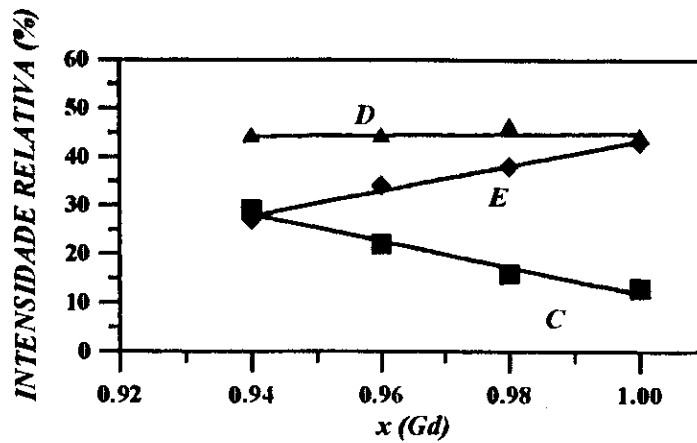


Figura 3.53 Variações das áreas das espécies *C*, *D* e *E* com a concentração de *Gd* na fase *T'*.

Uma consideração estrutural pode ser dada para explicar os resultados. Já que os íons de Gd^{3+} e Sr^{2+} têm tamanhos diferentes, uma ordem de acomodação de faixa curta poderia possivelmente ser promovida, induzindo diferentes vizinhanças locais. Adicionalmente, Mütter [36] tem recentemente reportado, sobre estudos Mössbauer com ^{155}Gd , que os íons de *Gd* no $Gd_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ estão localizados principalmente em dois sítios inequivalentes, um deles sem Sr^{2+} nos sítios catiônicos mais pertos, e a outra com fortes distorções locais, causados por dois vizinhos de Sr^{2+} , provavelmente associado com um defeito de oxigênio.

Os resultados resumidos na figura 3.45 estão de acordo com esta ideia. Assim como o conteúdo de *Gd* é aumentado, a intensidade do dubleto *C* (o qual está associado à configuração mais oxigenada para o *Fe* presente na fase *T'*) diminui, enquanto que a contribuição do dubleto *E* aumenta. A área relativa da espécie *D* mantém-se quase constante. Parece ser que o sistema está envolvido de maneira que uma perda regular de oxigênio acontece com a dopagem de *Gd*, assim como aparecem vacâncias associadas ao mencionado efeito de acomodação. Deste modo, o processo pode ser descrito por uma transição $C \rightarrow D \rightarrow E$, sugerindo que a espécie *D* corresponde a uma coordenação quadrada, e a espécie *E* é relacionada a alguma vizinhança quadrada distorcida, provavelmente associada a uma vacância de oxigênio. Devemos salientar também que as amostras preparadas em oxigênio foram sempre mais ricas em espécies *D* que as correspondentes preparadas em ar.

Em conexão com o supercondutor de tipo n (estrutura T''), para o qual foi mostrado que o papel dos defeitos é relevante para o estabelecimento do estado supercondutor, estes resultados apontam ao fato de que os defeitos são intrínsecos à fase T'' .

A espectroscopia Mössbauer com ^{119}Sn mostra um sítio único para o Sn no sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Sr}_{1.85}\text{CuO}_4$. O IS para as espécies de Sn é característico do Sn^{+4} . O ligeiro decréscimo do QS de $x=0.0$ até 0.75 é associado à variação regular dos parâmetros de rede.

A série de amostras na fase T^* e T' , obtida pelo mesmo procedimento, mas usando Eu em vez de Gd , dá resultados muito similares referentes à substituição do Fe nos sítios do Cu . Estas amostras oferecem outra sonda Mössbauer local: o metal Eu . As medidas Mössbauer com a fonte de ^{151}Eu , porém, não mostram nenhuma diferença para a estrutura eletrônica do Eu ao longo das suas séries.

Observa-se que na fase T , ao aumentar a concentração de Fe nestas amostras, existe uma tendência levando ao aumento da população da espécie B às custas da espécie A . Já que a espécie B é associada a uma coordenação octaédrica com um defeito intersticial de oxigênio, este resultado indica que uma maior concentração de Fe nestas amostras induz a uma maior quantidade de oxigênios intersticiais, o que é compatível com o fato do Fe atrair oxigênios extras. O IS e o QS não são afetados pela dopagem com Fe e se mantêm quase constante nesta faixa de concentração.

Na fase T^* , o fato de que a amostra com 1% de Fe ter sido preparada numa série diferente das outras amostras desta fase, com diferentes concentrações de Fe , não permite uma interpretação clara da relação da presença do Fe nas amostras com a capacidade destas de atrair oxigênios extras na sua vizinhança. Para uma interpretação correta, todas as amostras deveriam ser preparadas numa mesma série. Cabe mencionar que esta fase não mostra solubilidade para o Fe numa concentração maior que 3%. Pequenas dependências com a concentração de Fe são observadas para o IS e o QS.

Na fase T' nota-se uma ligeira dependência dos parâmetros Mössbauer com a concentração de Fe . É difícil relacionar esta dependência com o fato do Fe atrair

oxigênios extras.

A dependência com o conteúdo de *Fe* não é muito clara. Para um melhor análise desta dependência será necessário preparar amostras com uma maior concentração de *Fe*, tendo em conta a solubilidade do *Fe* nestes sistemas.

A análise dos espectros da fase *T* a 110K reproduz os resultados obtidos à temperatura ambiente. Ao passar de 300K para 110K observa-se que a variação (incremento) das áreas das espécies *A* e *B* é quase a mesma para as duas espécies, indicando assim que a temperatura de Debye é quase a mesma para as duas espécies. Este fato é compatível com as coordenações atribuídas a estas espécies.

Até 110K não é observada modificação nos espectros Mössbauer da fase *T*, o qual é compatível com as medidas de susceptibilidade para as amostras não dopadas com *Fe* na qual não se tem observado ordem magnética na subrede de *Cu-O* [11].

Analogamente à fase *T*, na fase *T** os dados reportados a 110K reproduzem aqueles obtidos à temperatura ambiente e a análise feita para as medidas à temperatura ambiente tem validade aqui também. Ao passar de 300K para 110K observam-se pequenas variações das áreas relativas das espécies *B* e *C*, indicando que a temperatura de Debye para estas duas espécies são próximas.

Na fase *T'* os espectros a 110K reproduzem aqueles reportados à temperatura ambiente, exceto o espectro da amostra com 5 % de *Fe* que apresenta uma componente magnética adicional. A presença desta componente pode ser devida ao fato de que o *Fe* não se distribuiu homogeneamente na amostra ficando assim domínios ricos em *Fe* e o tipo da ordem magnética observada é devido ao ordenamento antiferromagnético (o que acontece a 260K) dos átomos de *Cu* influenciados pela presença do *Fe* no plano *Cu-O*.

3.9.2 Ordem Magnética Local no Sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ Observada por Espectroscopia Mössbauer e Susceptibilidade Magnética

Como podemos observar na Fig 3.21 uma considerável distribuição de campos hiperfinos está presente no espectro a 4.2K da amostra da fase T ; esta é uma característica comum na maioria dos sistemas vidro-spin. A assimetria observada resulta de uma reorientação do campo hiperfino H relativo ao gradiente de campo elétrico (EFG), eixo OZ ; o ângulo $\theta=(OZ,H)$ ajustado é de 52° , em vez do valor perto de 90° que é observado no La_2CuO_4 . Como a direção de OZ não muda relativo ao eixo c , este resultado mostra que o momento magnético do Fe^{3+} não fica no plano $Cu-O$ senão está mais inclinado em direção ao eixo c . Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Imbert [37] para a região supercondutora do sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ e é interpretado como segue: O desdobramento magnético hiperfino não reflete o ordenamento magnético espontâneo da subrede do Cu . Este novo tipo de estrutura magnética hiperfina é atribuída a um congelamento do spin local o qual é induzido pelas impurezas de Fe .

Nas medidas de susceptibilidade AC para as amostras da fase T^* não é observada ordem magnética (Fig. 3.28), em vez disto exibem paramagnetismo com um momento magnético constante para o Gd . O p_{eff} para estas amostras são típicos do estado fundamental do Gd^{3+} . O valor de Θ é negativo, que é um sinal da existência de interação antiferromagnética entre os íons de Gd .

Um sexteto magnético hiperfino e quadrupolar combinado é observado nos espectros Mössbauer das amostras da fase T^* , indicando assim uma ordem magnética de longo alcance. O espectro é ajustado com dois sextetos relacionados com as duas espécies de Fe observados à temperatura ambiente. O ângulo θ entre o EFG e o campo hiperfino encontrado para esta fase está em torno de 70° mostrando que o momento magnético do Fe^{3+} não fica no plano $Cu-O$ senão inclinado em direção ao eixo c .

Já que não é observada uma clara ordem magnética da subrede $Cu-O$ na

magnetização AC, pode-se assumir que o *Fe* está induzindo uma ordem magnética local a qual é vista como um campo hiperfino estático no espectro Mössbauer.

Por outro lado, as amostras da fase *T'* dopadas com 1, 2 e 3% de *Fe* exibem ordens magnéticas muito interessantes, como é mostrado pelos dados de susceptibilidade na Fig. 3.29. Duas transições magnéticas existem a aproximadamente $T=260K$ e $20K$. A transição a $T_N=260K$ é indubidavelmente associada com o ordenamento antiferromagnético da subrede *Cu-O*. A natureza da transição magnética a baixa temperatura não é associada com o ordenamento antiferromagnético do *Gd*, mas é relacionado às *Gd-Cu*, *Cu-Cu* ou outras interações.

Devemos salientar, contudo, que nas amostras dopadas com 1, 2 e 3% de *Fe* os espectros correspondentes não revelam um ordenamento magnético como era de se esperar, já que as medidas de susceptibilidade AC feitas para estas amostras indicam um estado de Néel no plano *Cu-O* a $T_N=260K$ que está relacionado com o ordenamento antiferromagnético da subrede *Cu-O*. Este fato será explicado num modelo de relaxação quando serão discutidas as medidas a 4.2K.

Baseados no estudo Mössbauer do *Fe:La₂CuO₄* deveria-se esperar um espectro desdobrado magneticamente a 110K nas amostras da fase *T'*, posto que abaixo de $T_N=260K$ os momentos do *Fe*, deveriam seguir o ordenamento magnético do *Cu*, porém os dados reproduzem os resultados à temperatura ambiente.

Além disso, também a 4.2K não há linhas magnéticas no espectro, senão uma linha alargada única, típico de um efeito de relaxação. Interpreta-se estes resultados como segue: O *Fe* abaixo de $T_N=260K$ não segue a ordem magnética do *Cu* posto que ele tem somente quatro (oxigênios) ligações com os *Cu* e portanto, a intensidade do acoplamento magnético entre o *Fe-Cu* torna-se menor quando comparada com a coordenação octaedral do *La₂CuO₄*. Neste caso a agitação termica permite a precessão rápida dos momentos do *Fe* e deste modo do campo hiperfino do *Fe*, levando a um colapso do espectro magnético Mössbauer. Assim, a ausência do alargamento de relaxação magnética no espectro a 110K mostra que as flutuações do spin são muito rápidas, nesta temperatura, para serem detectadas por espectroscopia Mössbauer. Mais informação sobre este ponto pode ser

obtida do ajuste apropriado dos espectros medidos em função da temperatura e campo magnético aplicado.

A motivação para dopar as amostras da série com *Sn* foi o fato de que os átomos de *Sn* não carregam momento magnético, e se alguma das fases se ordena magneticamente numa determinada temperatura, deveria-se observar um campo magnético hiperfino transferido, no núcleo do *Sn*, pelos momentos magnéticos do Cu^{2+} e portanto um espectro Mössbauer desdobrado magneticamente. Porém, não é observado ordem magnética em nenhuma das fases, similar ao observado no $(LaNd)SrCuO$. Este fato está de acordo com a consideração feita acima, para as amostras dopadas com *Fe*, de que a ordem magnética observada é devido a que o *Fe* induz uma ordem magnética a baixas temperaturas nestes compostos.

3.9.3 Dessorção de Oxigênio na Fase *T'*

Seguindo a variação das populações associadas com as espécies *D* e *E* no processo de aquecimento e resfriamento para as amostras da fase *T'* com 3% de *Fe* (Fig.3.41), pode-se notar que a principal perda de oxigênio ao redor do *Fe* acontece acima dos 200°C, temperatura associada com a difusão de oxigênio em estes sistemas. A espécie *E* é formada às custas da espécie *D*, sugerindo que esta última tem mais oxigênios na sua vizinhança, estes dois arredores locais podem ser intrínsecos à fase *T'*. Este resultado pode ser explicado com o seguinte modelo: Se a espécie *D* corresponde a uma coordenação quadrada e a espécie *E* está relacionada a alguma vizinhança quadrada distorcida, associada a uma vacância de oxigênio; a configuração atribuída à espécie *D* pode-se transformar em *E* se um oxigênio é retirado de uma espécie com coordenação quadrada. Este processo necessita uma certa energia de ativação e pode ser irreversível. Este resultado fortalece às atribuições feitas para a espécie *D* e *E* num estudo feito neste tipo de amostras, na qual se tem que uma perda de oxigênio acontece com a dopagem de *Gd*, nesse estudo se sugere que a espécie *D* corresponde a uma coordenação quadrada e a espécie *E* está relacionada a alguma vizinhança quadrada distorcida, provavelmente

associada a uma vacância de oxigênio (seção 3.9.1).

Usando o modelo de Debye para temperaturas altas; o fator f medido neste experimento é calculado. Todos os dados são consistentemente analisados com $\langle \Theta_D \rangle = 328K$. O valor absoluto de $\langle \Theta_D \rangle$ é relativamente alto para um metal porém típico de óxidos de Fe .

Uma mudança linear do deslocamento isomérico (S) com a temperatura (T) é observada para todos os dubletos quadrupolares. Para extrapolar destes dados a dependência com a temperatura do deslocamento isomérico $S_{IS}(T)_V$ a volume constante tem-se que corrigir S para o deslocamento Doppler de segunda ordem, $S_{SOD}(T)$. A dependência de $S_{SOD}(T)$ com a temperatura, observada na região $330 < T < 550K$, é aproximada por $(\partial S_{SOD} / \partial T)_P = 7.02 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} K^{-1}$. Portanto, a dependência com a temperatura observada para o deslocamento isomérico S é completamente devida ao deslocamento Doppler de segunda ordem e à variação com a temperatura do deslocamento isomérico $S_{IS}(T)_V$ a volume constante é menor que $10^{-5} \text{ mms}^{-1} K^{-1}$. Isto significa que a mudança do deslocamento isomérico do ^{57}Fe no composto $Gd_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{0.97}Fe_{0.03}O_4$ na região $300 < T < 550K$ é menor que 0.003 mm/s . Pode-se concluir então que a configuração eletrônica dos ions de Fe nestes composto é muito estavel até $550K$ ($250^\circ C$).

A variação do desdobramento quadrupolar das espécies C , D e E com a temperatura é consistente com uma diminuição linear de q com $T^{3/2}$, com uma tangente $\beta \cong 10^{-5} K^{-3/2}$. Este pequeno valor de β está de acordo com o valor grande de $\langle \Theta_D \rangle$ ou pequeno valor de $(M\langle \Theta_D \rangle^2)^{-1} = 1.6 \times 10^{-7} K^{-2}$ comparado com os valores encontrados em outros metais não cúbicos.

Na amostra com 1% de Fe a variação das populações associadas com as espécies D e E , seguida no proceso de aquecimento e resfriamento, mostra também que a espécie E é formada às custas da espécie D . Este fato também é explicado com os mesmos argumentos que para a amostra com 3 % de Fe .

Os dados são consistentemente analisados com $\langle \Theta_D \rangle = 386K$ o qual é típico de

óxidos de *Fe*. Este resultado indica que a temperatura de Debye para esta fase é muito sensível à dopagem com *Fe*.

Encontra-se também para estas amostras que na região $300 < T < 580\text{K}$ com $\langle \Theta_D \rangle = 386\text{K}$, $(\partial S_{\text{SOB}} / \partial T)_p = 6.9 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{K}^{-1}$ e a dependência com a temperatura observada para o deslocamento isomérico S é devida completamente ao deslocamento Doppler de segunda ordem, e portanto, $(\partial S_{\text{IS}} / \partial T)_v \leq 8 \times 10^{-5} \text{ mms}^{-1} \text{K}^{-1}$. A mudança do deslocamento isomérico do ^{57}Fe no composto $\text{Gd}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_4$ na região $300 < T < 580\text{K}$ é menor que 0.02 mm/s . Pode-se concluir, também, que a configuração eletrônica dos ions de *Fe* neste composto é muito estável até 580K (280°C).

Ao graficar o desdobramento quadrupolar da espécie E desta amostra em função de $T^{3/2}$, encontra-se que $\beta = 1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$. O valor pequeno de β esta de acordo com o valor grande de $\langle \Theta_D \rangle$ ou pequeno valor de $(M\langle \Theta_D \rangle^2)^{-1}$ comparados com os valores encontrados em outros metais não cúbicos.

Conclusões:

As conclusões a que se chegam depois deste estudo são as seguintes:

1. A dopagem de 1-3 % de átomos de *Fe* por *Cu* no sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ não é visível nos padrões de difração de raios-x. Os parâmetros da rede e os parâmetros Mössbauer (*IS*, *QS*) obtidos em cada fase se mantêm quase constantes nesta faixa de concentração de *Fe*.
2. Cinco espécies de *Fe* são necessárias para descrever os espectros Mössbauer quando as transições da fase $T \rightarrow T^* \rightarrow T'$ são seguidas. O fato dos íons de *Fe* atraírem átomos de oxigênios extras nos sítios vizinhos, impede uma mudança drástica dos espectros quando se vai de uma estrutura a outra, porque ele promove a coexistência de diferentes configurações de oxigênios.
3. A contribuição dos sítios das amostras da fase *T* (*A* e *B*), correspondentes a um octaedro, ou a um octaedro afetado por defeitos, decresce sistematicamente com a dopagem com *Gd*, bem como os correspondentes valores do *QS*. O dupletto *C* foi atribuído a sítios piramidais.
4. O *IS* das espécies *A*, *B* e *C* tem valores típicos de Fe^{3+} , enquanto que para as contribuições *D* e *E*, as quais caracterizam a fase *T'*, têm valores reduzidos. O *IS* para o dupletto *D* (-0.11 mm/s, respeito ao ferro metálico) é similar ao encontrado para uma das espécies localizada nas cadeias do *YBaCuO*.
5. A intensidade relativa dos dubletos *D* e *E* presentes na fase *T'* depende significativamente dos detalhes da preparação da amostra como também das diferentes pressões parciais de oxigênio. Ambas contribuições devem refletir vizinhanças locais intrínsecas, numa primeira aproximação, a coordenação quadrada

planar é atribuída a espécie *D*, enquanto a espécie *E* deve corresponder a uma vizinhança quadrada distorcida, associada a uma vacância de oxigênio.

6. A espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn mostra um único sítio para o *Sn* nestes compostos e o *IS* é típico do Sn^{4+} . A ligeira variação do *QS* é associado à variação regular dos parâmetros de rede.
7. Os estudos baseados na substituição do *Eu* nos sítios do *La*, levam às mesmas conclusões como as descritas anteriormente relativa à dopagem com *Fe*.
8. Foi utilizada a espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe para provar a ordem magnética local no sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. O desdobramento magnético hiperfino no ^{57}Fe , que é observado nestes compostos pode não somente refletir o ordenamento magnético espontâneo das subredes do *Cu*, como também a ordem local induzida pelos momentos do *Fe*. O caráter do campo hiperfino observado depende do número de oxigênios coordenados para o *Fe*:
 - No caso das coordenações octaédricas e piramidais, onde uma ligação magnética forte existe entre o *Fe* e os ions de *Cu*, não se espera flutuações do momento magnético do *Fe*. Isto está de acordo com o espectro magnético hiperfino Mössbauer observado para as fases *T* e *T**.
 - Porém, no caso da coordenação quadrada planar de oxigênios, a intensidade da ligação *Cu-Fe* torna-se mais fraca devido ao reduzido número de ligações de oxigênios (característico desta fase), e deste modo os momentos do *Fe* tem a capacidade de flutuar mesmo quando a subrede *Cu-O* está ordenada magneticamente (abaixo de 260K). A precessão é muito rápida, somente a 4.2K onde a frequência torna-se comparável com o tempo de janela Mössbauer, se tem um espectro de relaxação.
9. A espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn a 4.2K não mostra uma ordem magnética similar ao observado no $(\text{La},\text{Nd})\text{SrCuO}$. O Sn^{4+} esta na estrutura *T'* e o ligeiro alargamento da linha do espectro Mössbauer à 4.2K pode ser devido a um pequeno campo magnético transferido no sítio do *Sn*.

10. As medidas a altas temperaturas da fase T' , $Gd_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, indicam que a espécie D tem mais oxigênios na sua vizinhança que a correspondente espécie E . Este fato fortalece a coordenação atribuída à espécie D (quadrática planar) e E (quadrática distorcida, associada a uma vacância de oxigênio).
11. A amostra da fase T' , $Gd_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, mostra uma mudança irreversível nas intensidades relativas dos principais dubletos D e E (após o tratamento térmico em atmosfera reduzida) que diferem no número de átomos de oxigênios coordenados ao Fe .
12. O estudo Mössbauer da fase T' a altas temperaturas indica um comportamento quase normal da fração sem recuo dos íons de Fe : a) A temperatura de Debye é típica do Fe em óxidos e é sensível ao conteúdo do mesmo, pelo menos na faixa de concentração estudada, b) O comportamento do desdobramento quadrupolar da fase T' é similar com aqueles encontrados nos metais não cúbicos, c) A dependência com a temperatura do deslocamento isomérico é, devido somente ao deslocamento Doppler de segunda ordem.
13. Do ponto de vista da espectroscopia Mössbauer as amostras da fase T' mostram a esperada "dupla face"; elas se comportam, por um lado, como um óxido de Fe normal (temperatura de Debye alta) e por outro lado, parece um metal não cúbico (dependência de $T^{3/2}$ da interação quadrupolar). O comportamento destas amostras é similar ao observado no $YBaCuO$.

Apêndice

O Efeito Mössbauer

O fenômeno de emissão ou absorção de um fóton de raio γ sem perda de energia devido ao recuo do núcleo e sem alargamento térmico é conhecido como efeito Mössbauer. Este fenômeno foi descoberto por R.L. Mössbauer ao observar que o núcleo de ^{191}Ir ligado à uma rede cristalina de um sólido tem absorção ressonante sem perda de energia por recuo. Desde então a técnica da espectroscopia Mössbauer desenvolveu-se rapidamente e devido a sua versatilidade, é aplicada a uma ampla variedade de problemas químicos e de estado sólido.

Neste capítulo será apresentado um breve resumo dos conceitos básicos do efeito Mössbauer. Discussões mais detalhadas dos aspectos fundamentais podem ser encontrados nas referências [38-42].

A.1 Princípios

A.1.1 Forma Espectral da Linha e Largura Natural de Linha

Uma das mais importantes influências sobre uma distribuição de energia de raios γ é o tempo de vida média τ do estado excitado. As incertezas em energia e tempo estão relacionadas à constante de Plank h ($=2\pi\hbar$) pelo princípio de incerteza de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (\text{A.1})$$

Δt , também considerado como o intervalo de tempo disponível para medir a energia E , é

da ordem do tempo de vida média: $\Delta t \approx \tau$. De (A.1), conclui-se que para o estado fundamental, cujo tempo de vida é infinito, a incerteza na energia é zero.

Transições nucleares de um estado excitado (e) ao estado fundamental (g), ou vice-versa envolvem todas as possíveis energias dentro da faixa de ΔE . A probabilidade de transição ou intensidade como uma função da energia de transição, $I(E)$, resulta portanto numa linha espectral centrada ao redor da energia de transição mais provável E_0 . Weisskopf e Wigner [41] tem mostrado que em geral

$$\Gamma \tau = \hbar \quad (\text{A.2})$$

se mantém, se $\Gamma = \Delta E$ é a largura a meia altura da linha espectral de transição. Eles também acharam que a linha espectral tem a forma lorentziana e nesse caso a fórmula utilizada é:

$$I(E) \sim \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (\text{A.3})$$

O tempo de vida média τ do estado excitado determina a largura da linha de transição. Tempos de vida dos estados nucleares excitados apropriados para a espectroscopia Mössbauer estendem-se desde $\sim 10^{-6}s$ a $10^{-11}s$. Tempos de vida maiores produzem linhas de absorção estreitas. O que acontece então? A superposição entre as linhas de emissão e absorção diminui e como consequência aumentam as dificuldades experimentais. Tempos de vida mais curtos que $10^{-11}s$ são conectados com linhas de transição muito alargadas, e a sobreposição entre eles não se poderia distinguir da linha de base de um espectro. Por exemplo, o primeiro estado excitado do ^{57}Fe tem uma vida média $\tau = t_{1/2} / \ln 2 = 1.43 \times 10^{-7}s$ ($t_{1/2}$ = vida média); e portanto $\Gamma = 4.55 \times 10^{-9} eV$. Em adição às condições do tempo de vida tem-se outras condições de importância prática em espectroscopia Mössbauer; isto tem a ver com a energia de transição E .

A.1.2 Ressonância Nuclear

Supondo que um núcleo num estado de energia E_e experimenta uma transição ao estado fundamental de energia E_g emitindo um raio γ de energia $E_0 = E_e - E_g$ sujeito a certas condições as quais discutiremos depois, o quantum de energia E_0 pode ser totalmente absorvido por um núcleo do mesmo tipo em seu estado fundamental, com o que a transição ao estado excitado de energia E_e acontece. Este fenômeno é chamado de absorção nuclear ressonante de raios γ .

Absorção ressonante máxima só acontece se a linha espectral para o processo de emissão, e para o processo de absorção, estão na mesma posição de energia E_0 . A seção de choque da absorção ressonante é descrita pela fórmula de Breit-Wigner [41]

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2}, \quad (\text{A.4})$$

onde

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{\alpha + 1}$$

é a seção de choque da absorção máxima, I_e e I_g são os números quânticos nucleares de spin do estado excitado e fundamental respectivamente, λ é o comprimento de onda do raio γ , e α é o coeficiente de conversão interna (para o ^{57}Fe $\alpha=8.21$).

Depois da absorção ressonante do raio γ , o núcleo fica no estado excitado de energia $E_e = E_g + E_0$ por um tempo de vida média τ e logo experimenta uma transição voltando ao estado fundamental por emissão isotrópica de um raio γ ou elétrons de conversão devido à conversão interna, os quais na maioria dos núcleos Mössbauer ativos concorre com a emissão de raios γ .

Ressonância nuclear de absorção de raios γ não acontece entre núcleos de átomos isolados ou moléculas (em estado gasoso ou líquido) pelo motivo da grande perda de energia de transição E_0 devido aos efeitos do recuo.

A.1.3 Perda de Energia por Recuo e Alargamento Térmico

Se um (fóton) raio γ é emitido de um núcleo excitado de massa M e de energia média $E_0 = E_e - E_g$, o qual supõe-se no repouso antes do decaimento, um recuo é concedido ao núcleo o qual se move com velocidade v num sentido oposto ao da emissão do raio γ com energia.

$$E_R = \frac{1}{2} Mv^2 . \quad (\text{A.5})$$

A lei de conservação do momento requer que

$$p_n = -p_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \quad (\text{A.6})$$

onde p_n e p_γ são os momentos lineares do núcleo e do raio γ respectivamente, c é a velocidade da luz, e

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (\text{A.7})$$

é a energia do raio γ emitido. Numa aproximação não relativística podemos escrever

$$E_R = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} . \quad (\text{A.8})$$

Como E_R é pequeno comparado com E_0 , podemos usar a seguinte fórmula para calcular a energia de recuo do núcleo em um átomo isolado :

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} = 5.37 \times 10^{-4} \frac{E_0}{A} \text{ eV} , \quad (\text{A.9})$$

onde A é o número atómico do núcleo e E_0 é dado em keV . Por exemplo, para a

transição Mössbauer entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental do ^{57}Fe ($E_0 = 14.4\text{KeV}$), E_R é estimado em $1.95 \times 10^{-3}\text{eV}$. Isto é seis ordens de magnitude maior que a largura natural da linha espectral de transição em consideração ($\Gamma = 4.55 \times 10^{-9}\text{eV}$).

O recuo causa um deslocamento de $E_0 - E_\gamma$ na linha de emissão e um incremento de $E_0 + E_\gamma$ na linha de absorção. Como consequência a superposição entre as linhas decresce (Fig A.1). As linhas de transição para a emissão e absorção estão separadas por uma distância $2E_R$ na escala de energias, o qual está no redor de 10^6 vezes maior que a largura natural da linha Γ . Sobreposição entre as duas linhas de transição e portanto a absorção nuclear ressonante não é possível em átomos isolados ou moléculas em estado gasoso ou líquido.

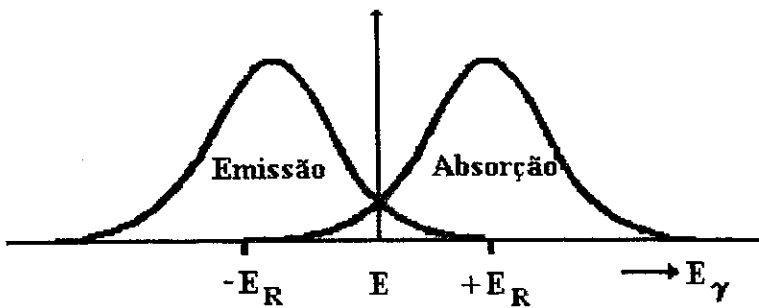


Fig A.1 Sobreposição para o átomo livre

Os átomos num gás nunca estão em repouso. Se a emissão de raios γ acontece enquanto o núcleo (ou átomo) está-se movimentando a uma velocidade v_n na direção de propagação do raio γ , o fóton- γ de energia E_γ recebe uma energia Doppler E_D ,

$$E_D = \frac{v_n}{c} E_\gamma, \quad (\text{A.10})$$

a qual é adicionado a E_γ

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D. \quad (\text{A.11})$$

Se um grande número de átomos se move isotropicamente numa distribuição Maxwelliana de velocidades, o alargamento Doppler médio da linha de transição é [40],

$$\overline{E_D} = \sqrt{2\overline{E_k} M v_n^2} = 2\sqrt{\overline{E_k} E_R} = E_\gamma \sqrt{\frac{2\overline{E_k}}{Mc^2}}, \quad (\text{A.12})$$

onde

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} M \overline{v_n^2} \cong \frac{1}{2} K_B T \quad (\text{A.13})$$

é a energia cinética média dos núcleos (átomos) em movimento. Para o ^{57}Fe $E_0 = 14.4 \text{ KeV}$, $E_R = 1.95 \times 10^{-3} \text{ eV}$, $\overline{E_D} \cong 10^{-2} \text{ eV}$ a 300 K . Portanto há uma pequena probabilidade para a absorção ressonante ainda no caso de perda de energia por recuo relativamente grande: as linhas de absorção e emissão se superpõem numa pequena região de energia (Fig. A.1).

No estado sólido a situação é diferente. Aqui a absorção nuclear ressonante de raios γ é possível, explicaremos brevemente porque.

No estado sólido um átomo ativo Mössbauer em consideração está mais ou menos fortemente ligado à rede. Se um raio γ é emitido de um núcleo Mössbauer excitado, a correspondente energia de recuo pode ser assumida como consistindo de duas partes:

$$E_R = E_{tr} + \overline{E_{vib}}, \quad (\text{A.14})$$

onde E_{tr} é a energia translacional transferida através de um momento linear ao cristal como um todo, o qual contém o núcleo Mössbauer em consideração. E_{tr} pode ser avaliada usando a fórmula (A.8), no qual M é agora a massa de todo o cristal, o qual ainda em pós muito finos contém pelo menos 10^{15} átomos. A diminuição da E_{tr} em um fator de 10^{15} a faz completamente desprezível.

A energia de recuo E_R é grandemente transferida ao sistema vibracional da rede. A energia de recuo (átomo livre) E_R é maior que a energia de vibração característica da rede (fônon) porém menor que a energia de ligação ($\sim 25eV$); portanto o átomo Mössbauer permanecerá em sua posição na rede e dissipará a energia de vibração $\overline{E_{vib}}$, aquecendo as periferias da rede próximas ao átomo citado. Caso E_R seja menor que a energia do fônon característico (o qual é da ordem de $10^{-2}eV$ para sólidos) $\overline{E_{vib}}$ origina uma mudança na energia vibracional dos osciladores em múltiplos inteiros da energia $\hbar\omega$ do fônon, isto é, $0\hbar\omega, \pm 1\hbar\omega, \pm 2\hbar\omega, \dots$, etc. O modelo nos diz que há uma certa probabilidade f que a excitação da rede não aconteça durante o processo de emissão- γ ou absorção- γ . Esta probabilidade f é chamado de fator f e denota a fração de fótons γ que são emitidos sem transferência de energia de recuo aos estados vibracionais da rede (transições com fônon zero) e é dado pela equação [40]:

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) = \exp\left(\frac{-E_\gamma^2\langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right), \quad (A.15)$$

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

O modelo de Einstein assume um sólido composto de um grande número de osciladores harmônicos lineares, independentes entre si e vibrando com uma frequência ω_E . Neste modelo f tem a forma [40]:

$$f = \exp\left(\frac{-E_R}{\hbar\omega_E}\right) = \exp\left(\frac{-E_R}{k\theta_E}\right), \quad (A.16)$$

Onde θ_E é a temperatura característica da rede e é dado por $k\theta_E = \hbar\omega_E$.

O modelo de Debye supõe que os osciladores tem uma distribuição continua de frequências de θ até o máximo ω_D . A temperatura de Debye é definida como $\hbar\omega_D = k\theta_D$.

O modelo conduz à equação [40]:

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \right]. \quad (\text{A.17})$$

A baixas temperaturas, onde $T \ll \theta_D$, a equação (A.17) se reduz a:

$$f = \exp \left[\frac{-E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\} \right], \quad T \ll \theta_D \quad (\text{A.18})$$

No zero Absoluto tem-se

$$f = \exp \left[\frac{-3E_R}{2k\theta_D^2} \right] \quad (\text{A.19})$$

e no limite de altas temperaturas

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R T}{k\theta_D^2} \right]. \quad T \gg 1/\theta_D \quad (\text{A.20})$$

Destas equações pode-se chegar as seguintes conclusões:

1. f aumenta quando a energia de recuo diminui, isto é, diminuindo a energia de transição E_R .
2. f aumenta quando T diminui.
3. quanto maior é a temperatura de Debye (θ_D) do sólido, maior é f .

f é geralmente chamado de fator Lamb-Mössbauer. Valores característicos de f são, por exemplo, 0.91 para as transições gama de 14.4keV do ^{57}Fe , e 0.06 para a transição gama de 129keV do ^{191}Ir .

A.1.4 O Espectro Mössbauer

Em experimentos Mössbauer move-se a fonte e o absorvedor um em relação ao outro (Fig. A.2.), numa forma controlada e registram-se os quânticos transmitidos como uma função da velocidade relativa (velocidade Doppler). O espectro Mössbauer, transmissão relativa versus a velocidade Doppler, mostra a máxima ressonância e portanto mínima transmissão relativa a velocidades onde as linhas de emissão e absorção se sobrepõem. A velocidades altas ou baixas, a ressonância diminuirá até atingir o valor zero, ou seja a velocidades muito afastadas daquela que define a ressonância máxima.

O núcleo absorvedor excitado reemite raios- γ ao redor de $\sim 10^{-7}$ s. Não obstante, se o coeficiente de conversão interna é grande, poucos raios- γ serão emitidos. Mais importante porém é que a reemissão não é direcional, ela acontece sobre um ângulo sólido de 4π . Consequentemente, o número de eventos secundários registrados no detector num experimento de transmissão colimada são poucos e usualmente omitidos.

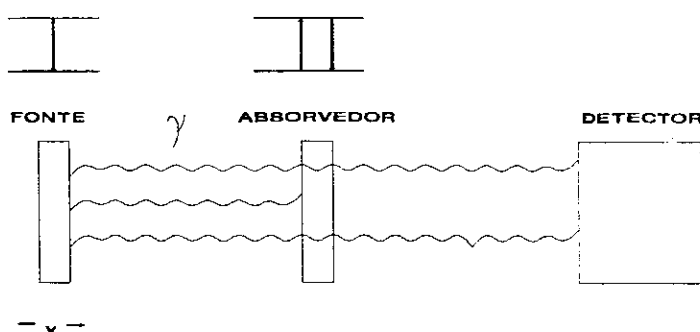


Fig A.2 Princípio de um aparato Mössbauer

A.2 Interações Hiperfinas

Um núcleo pode interagir com campos elétricos e magnéticos na região do núcleo. O hamiltoniano apropriado contém um número de termos, os quais representam diferentes classes de interações dependendo da multipolaridade dos momentos nucleares como também dos campos interagentes [39] :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(e0) + \mathcal{H}(m1) + \mathcal{H}(e1) + \dots \quad (A.21)$$

O primeiro termo representa a interação coulombiana entre o núcleo e os elétrons na posição nuclear. Esta interação é chamada de interação monopolar e afeta os níveis de energia nuclear sem levantar a degenerescência. O segundo termo $\mathcal{H}(m1)$ refere-se ao acoplamento entre o momento dipolar magnético do núcleo e o campo magnético efetivo no núcleo. O terceiro termo manifesta as interações quadrupolares elétricas. $\mathcal{H}(m1)$ e $\mathcal{H}(e2)$ desdobram os níveis de energia nuclear em subníveis, sem deslocar o centro de gravidade do multiplete. Em espectroscopia Mössbauer só estas três classes de interações são consideradas. Interações de ordens maiores ($m3$, $e4$, etc.) podem ser omitidas porque suas energias são de várias ordens de magnitude menores que as interações $e0, m1$ e $e2$. A interação dipolar elétrica representada por $\mathcal{H}(e1)$ em (A.21), tem paridade proibida.

A interação coulombiana altera a separação de energia entre o estado fundamental e o estado excitado do núcleo, causando um leve deslocamento na posição da linha de ressonância observada, por esta razão é geralmente conhecido como deslocamento isomérico (IS).

As interações quadrupolares elétricas e magnéticas geram espectros com linhas múltiplas, e conseqüentemente podem fornecer uma grande quantidade de informação.

A.2.1 O Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico origina-se do fato que um núcleo atômico tem um volume finito, e os elétrons s tem probabilidade diferente de zero de penetrar no núcleo, passando uma fração do seu tempo dentro da região nuclear. Elétrons com momentos nucleares angulares diferentes de zero (elétrons p, d e f) não têm esta capacidade, a menos que se considere efeitos relativísticos, nesse caso os elétrons $p_{1/2}$ têm também uma probabilidade $\neq 0$ de estar na região nuclear. A carga nuclear interage eletrostaticamente com a nuvem de carga eletrônica s dentro das dimensões nucleares. Como resultado o nível de energia nuclear será deslocado por uma pequena quantidade δE (Fig. A.3).

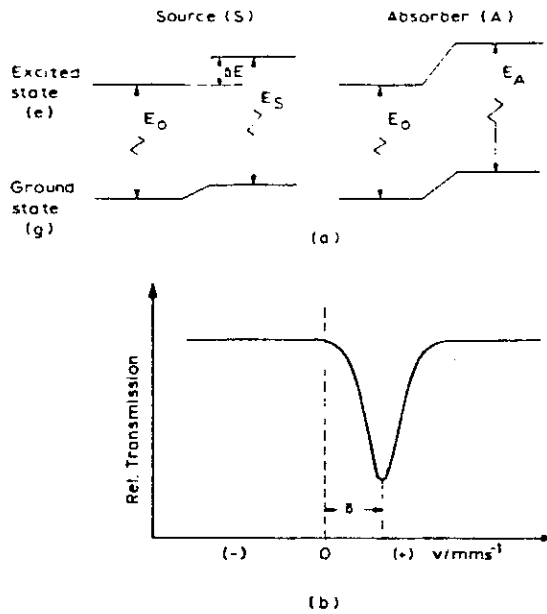


Fig. A.3 Origem do deslocamento isomérico e o resultante espectro Mössbauer

A variação na energia eletrostática no modelo de carga pontual e raio finito, é dado por [36]:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R^2 |\Psi(0)|^2, \quad (\text{A.22})$$

onde a densidade eletrônica no núcleo é expressa em termos da função de onda eletrônica Ψ por $-e|\Psi(0)|^2$. Como o volume nuclear, em geral, é diferente para estados nucleares

distintos o deslocamento eletrostático δE será diferente em cada estado nuclear. Assim, numa transição de um núcleo entre seu estado fundamental e um estado excitado, a mudança em energia de um raio- γ devido a este efeito de volume será:

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2). \quad (\text{A.23})$$

O deslocamento isomérico δ , como é medido num experimento Mössbauer é uma diferença em energia entre dois meios químicos: A (absorvedor) e S (fonte). De (A.23) pode-se ver que :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) [|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi(0)|^2], \quad (\text{A.24})$$

onde $\delta R = R_e - R_g$ é a variação de raio nuclear. A equação (A.24) representa o produto de um termo químico e outro nuclear. Se a densidade eletrônica é conhecida, o termo nuclear pode ser calculado ou vice-versa. Na prática o termo nuclear é uma constante para uma transição determinada e a equação (A.24) torna-se

$$\delta = \text{const} \left\{ |\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2 \right\}. \quad (\text{A.25})$$

$|\Psi(0)|^2$ não deve ser confundido com o número de elétrons s no meio atômico. Ele é a densidade eletrônica s no núcleo, e como tal é afetada não somente pela população de elétrons s , mas também pelos efeitos de blindagem dos elétrons p, d e f , pela covalência, e pela formação das ligações. Se $\delta R/R$ é positivo, um deslocamento isomérico positivo implica um aumento na densidade eletrônica no núcleo absorvedor em relação à fonte. Se $\delta R/R$ é negativa, o mesmo deslocamento significa um decréscimo na densidade eletrônica s . Da discussão acima vemos que o deslocamento isomérico proporciona informações sobre as propriedades de ligação, valência e o estado de oxidação do átomo Mössbauer, assim como também da eletronegatividade e o número de ligantes coordenados.

A.2.2 O Desdobramento Quadrupolar

A interação do momento quadrupolar do núcleo com a principal componente do tensor gradiente de campo elétrico (EFG) diagonalizado $V_{zz} = e^2V/cz^2$, criado no sítio nuclear pelas distribuições assimétricas de cargas eletrônicas e pontuais da rede, desdobra o estado nuclear em subníveis com autovalores [36]:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_l^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (\text{A.26})$$

onde I é o spin nuclear e $m_l = I, I-1, I-2, \dots, -I$ é a componente z . O parâmetro de assimetria η é dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

com $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$; $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ por tanto, $0 \leq \eta \leq 1$.

A interação quadrupolar elétrica desdobra o primeiro estado nuclear excitado do ^{57}Fe e ^{119}Sn ($I=3/2$) em subníveis, como se indica na Fig A.4, com os autovalores [36]

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} eQV_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (\text{A.27})$$

A diferença de energia entre estes dois subestados é (no caso de EFG com simetria axial, $\eta=0$):

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \quad (\text{A.28})$$

Num experimento Mössbauer transições gama são possíveis entre o estado fundamental e ambos subestados $|I, \pm m_l\rangle$ do nível $I=3/2$. Portanto num espectro Mössbauer, observamos duas linhas de ressonância de igual intensidade. A distância Δ entre as duas

linhas corresponde exatamente à energia de desdobramento ΔE_Q . A quantidade observada Δ , é chamada de desdobramento quadrupolar. As duas fontes principais do EFG são as cargas dos íons distantes e os elétrons nas camadas incompletas do próprio átomo. Podemos portanto, através do desdobramento quadrupolar e o deslocamento isomérico estudar entre outras coisas, as mudanças da estrutura geométrica que circunda os sítios dos átomos Mössbauer, o qual é de muita importância para nosso trabalho.

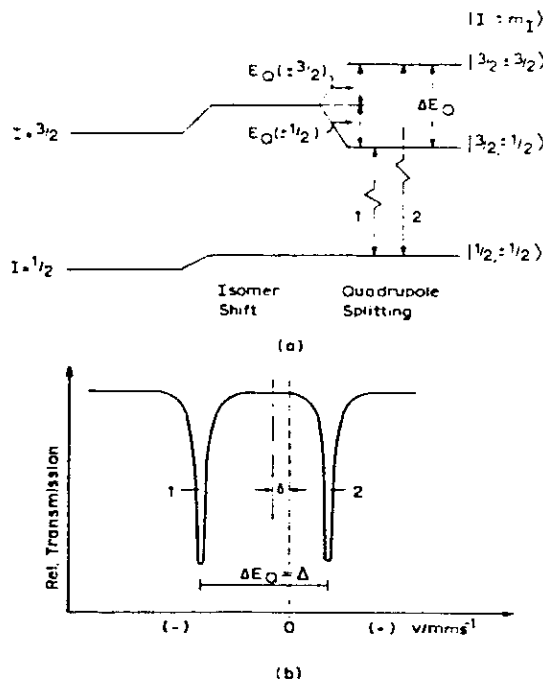


Fig A.4 a) Desdobramento quadrupolar do ^{57}Fe com $I=3/2$ no estado excitado e $I=1/2$ no estado fundamental; b) espectro Mössbauer resultante.

A.2.3 O Desdobramento Magnético

Um núcleo atômico no estado de energia E com um número quântico de spin $I > 0$ possui um momento dipolar magnético não-zero μ e pode interagir com um campo magnético H no núcleo. A interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear e pode ser descrito pelo hamiltoniano [39]:

$$\mathcal{H}(mI) = -\mu \cdot \mathbf{H} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (\text{A.29})$$

onde μ_N é o magnetón nuclear de Bohr ($eh/2Mc$), e I é o spin nuclear, g é o fator nuclear [$g = \mu/(I\mu_N)$]. Diagonalizando a matriz de perturbações de primeira ordem, produz-se os autovalores de H como:

$$E_m = \frac{-\mu H m_I}{I} = -g\mu_N H m_I. \quad (\text{A.30})$$

De (A.30) vemos que a interação dipolar magnética desdobra um estado nuclear $|I\rangle$ em $2I+1$ subestados igualmente espaçados, cada um deles sendo caracterizado pelo número quântico de spin nuclear magnético $m_I = I, I-1, \dots, -I$. Na Fig. A.5 é mostrado o desdobramento dipolar magnético para o ^{57}Fe com $I_e = 3/2$ e $I_g = 1/2$. Transições gama entre os subníveis do estado fundamental e os do estado excitado estão sujeitos as regras de seleção. Para radiação dipolar magnética (como no ^{57}Fe) somente as transições com $\Delta I, \Delta m = 0, \pm 1$ são permitidas, dando seis transições no ^{57}Fe . Num experimento Mössbauer se observa seis linhas de ressonância, o centróide do qual pode ser deslocado da velocidade zero por interação monopolar elétrica (IS).

Há varias fontes contribuindo ao campo magnético efetivo atuando no núcleo, os mais importantes são:

1. O campo de contato de Fermi H_S , o qual surge como um resultado da interação do núcleo com um desbalanço na densidade de spin dos elétrons s .
2. Uma contribuição H_L do movimento orbital dos elétrons de valência.
3. Uma contribuição H_D , o qual surge da interação dipolar do núcleo com o momento de spin do átomo.

Em casos onde duas ou mais redes magnéticas distintas estão presentes, o espectro Mössbauer dará o campo interno em cada sítio individual. Esta diferenciação é particularmente significativa para compostos antiferromagnéticos onde o espectro

Mössbauer pode conclusivamente conferir que há um ordenamento magnético.

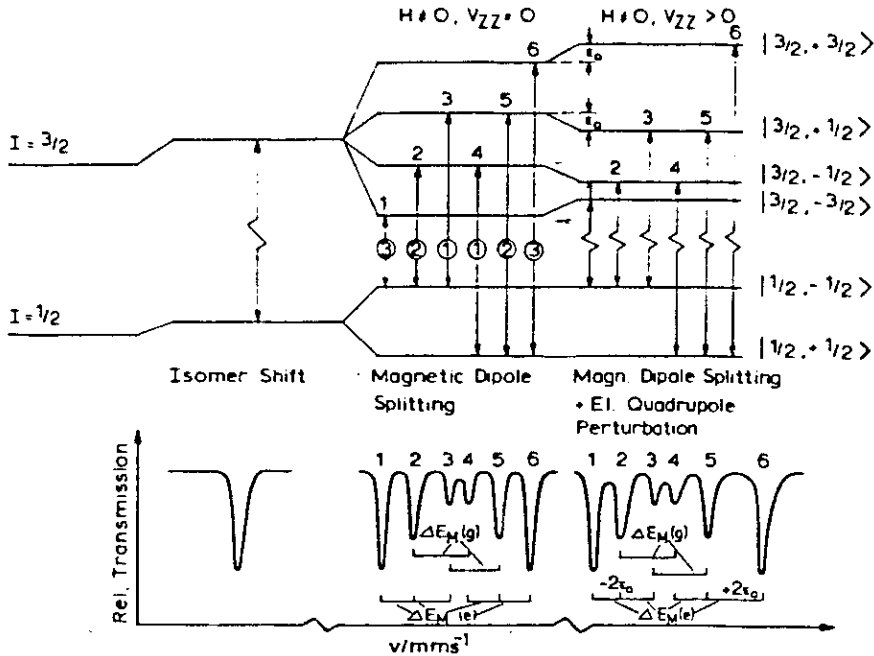


Fig. A.5 Desdobramento dipolar magnético no ^{57}Fe com e sem perturbação quadrupolar elétrica e o espectro Mössbauer resultante.

A.2.4 Interação Magnética e Elétrica Combinada

Interações nucleares dipolares magnéticas puras são raramente encontradas nas aplicações do efeito Mössbauer, o ferro metálico é uma exceção. Frequentemente encontra-se que o estado nuclear é simultaneamente perturbado por interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica. Neste caso, os subníveis do estado $I=3/2$ do ^{57}Fe não estão igualmente espaçados como se mostra na Fig. A.5. Assumindo $H(e2) \ll H(m1)$, o acoplamento quadrupolar pode ser tratado como uma perturbação de primeira ordem na interação dipolar magnética, e se encontra que os subníveis $|3/2, \pm 3/2\rangle$ são deslocados por uma quantidade $E_Q(\pm m_I) = \Delta/2$ a energias maiores e os subníveis $|3/2, \pm 1/2\rangle$ são deslocados por E_Q a energias menores, sempre que V_{ZZ} é positiva. A direção do deslocamento de energia por E_Q é revertida se V_{ZZ} fosse negativa. Isto abre a

possibilidade de determinar o sinal do acoplamento quadrupolar constante e portanto o sinal de V_{ZZ} .

Num sistema de eixos coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente do campo elétrico, com um campo hiperfino na direção (θ, ϕ) , Fig. A.6, podemos escrever o hamiltoniano para a interação combinada como [41]:

$$\mathcal{H} = -g\mu_N H \left[I_Z \cos\theta + (I_X \cos\phi + I_Y \sin\phi) \sin\theta \right] + \frac{eV_{ZZ}Q}{4I(2I-1)} \left[3I_Z^2 - I^2 + \eta(I_X^2 - I_Y^2) \right]. \quad (\text{A.31})$$

Se $\mathcal{H}(e2) \ll \mathcal{H}(m1)$ e se o tensor EFG é axialmente simétrico e seu eixo principal faz um ângulo θ com o eixo do campo magnético, a teoria de perturbações de primeira ordem dá a seguinte expressão geral para os autovalores [41]:

$$\mathcal{H} = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{eQV_{ZZ}}{4} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right). \quad (\text{A.32})$$

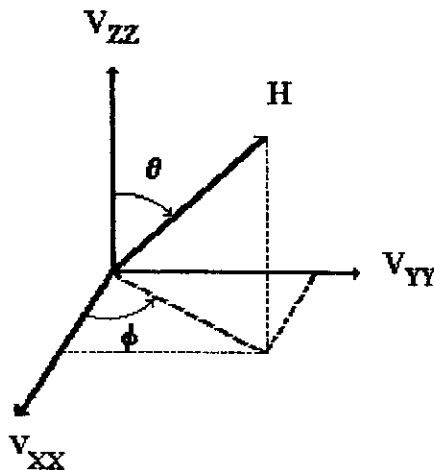


Fig A.6 Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).

A.2.5 Efeitos de Relaxação

Foi visto na seção anterior que o campo hiperfino é usualmente gerado por efeitos de polarização dos spins por elétrons desemparelhados. A direção do campo é relacionada com a resultante de spin eletrônico do átomo. Esta direção de spin não é invariante, porém pode ser alterada ou inclinada depois de um período de tempo por diversos mecanismos, isto é o fenômeno de relaxação.

A influência do spin nuclear I sobre a dependência do tempo da direção do spin atômico pode ser desprezível.

A frequência de precessão do spin atômico S é tal que o spin nuclear reage só ao valor do número quântico S_Z . Se o valor S_Z é mantido para um período médio de tempo τ_S , e se é grande comparado com o tempo de precessão nuclear de Larmor $\tau_L = I/\omega_L$ (isto é $\omega_L \tau_S \geq I$), e se além do mais este último é grande quando comparado com o tempo de vida média do evento Mössbauer (isto é $\omega_L I_{1/2} \geq I$), espera-se observar um desdobramento hiperfino. Se $\tau_S \ll \tau_L$ a interação hiperfina produz um valor médio como um resultado da flutuação rápida dos spins dos elétrons e o desdobramento colapsa. Se $\tau_S \approx \tau_L$ espectros complicados com linhas alargadas são encontrados [42].

A.3 Esquemas de Decaimento γ

Os isótopos usados em espectroscopia Mössbauer, neste trabalho, foram: ^{57}Fe , ^{119}Sn e ^{151}Eu . Na figura A.7 mostra-se o esquema de decaimento γ para o ^{57}Co , onde os níveis de energia dos estados excitados também são mostrados. Analogamente, nas figuras A.8 e A.9 mostram-se os esquemas de decaimento γ do ^{119}Sn e ^{151}Eu respectivamente.

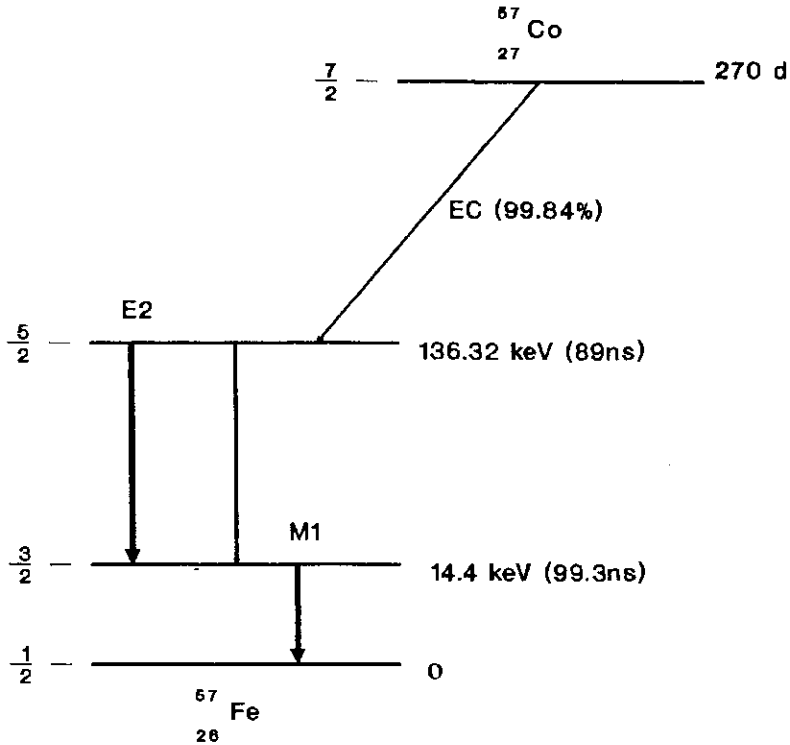
Os parâmetros mostrados são:

E_γ Energia de transição do raio γ

Γ_r Largura natural de linha

$I_g, I_e(\pm)$ Números quânticos de spin nuclear do estado fundamental e do estado excitado (paridade)

- a Porcentagem da abundância relativa do isótopo ressonante
- $t_{1/2}$ Tempo de vida medio do estado excitado
- α_T Coeficiente de conversão interna total
- E_R Energia de recuo do núcleo
- σ_0 Seção eficaz de absorção ressonante



Isótopo: ^{57}Fe

$$E_\gamma = 14.412 \text{ KeV}$$

$$\Gamma_\gamma = 0.192 \text{ mm/s}$$

$$I_e = \frac{3}{2} \quad ; \quad I_g = \frac{1}{2}$$

$$a = 2.17\%$$

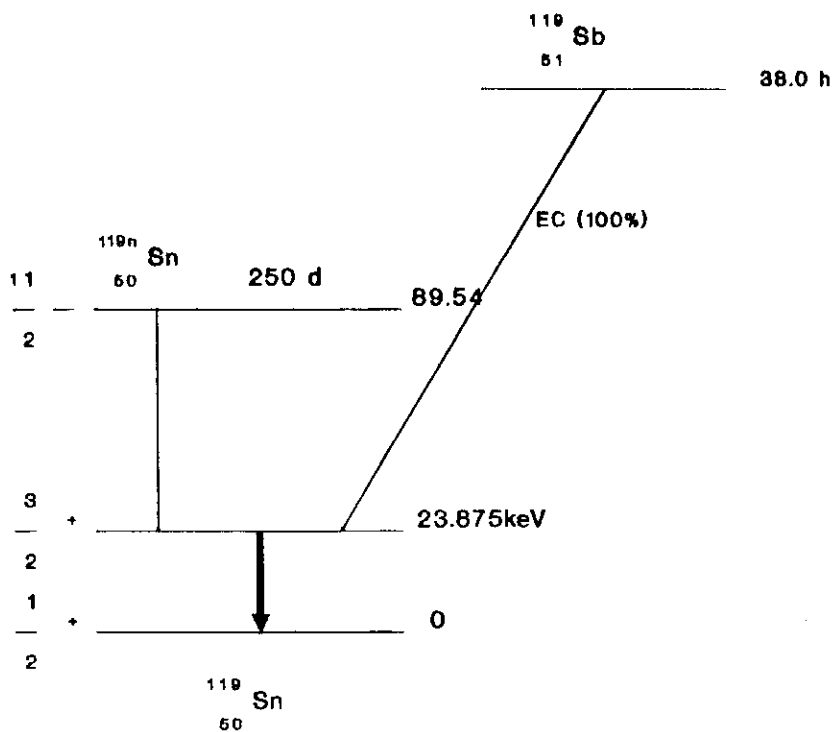
$$t_{1/2} = 99.3 \text{ ns}$$

$$\alpha_T = 8.17$$

$$E_R = 0.195 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 2.57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Figura A.7 Esquema de decaimento γ para o ^{57}Co mostrando as transições Mössbauer de 14.41 keV e 136.32 keV



Isótopo: ^{119}Sn

$$E_\gamma = 23.875 \text{ KeV}$$

$$\Gamma_r = 0.626 \text{ mm/s}$$

$$I_e = \frac{3}{2} + ; I_g = \frac{1}{2} +$$

$$a = 8.58\%$$

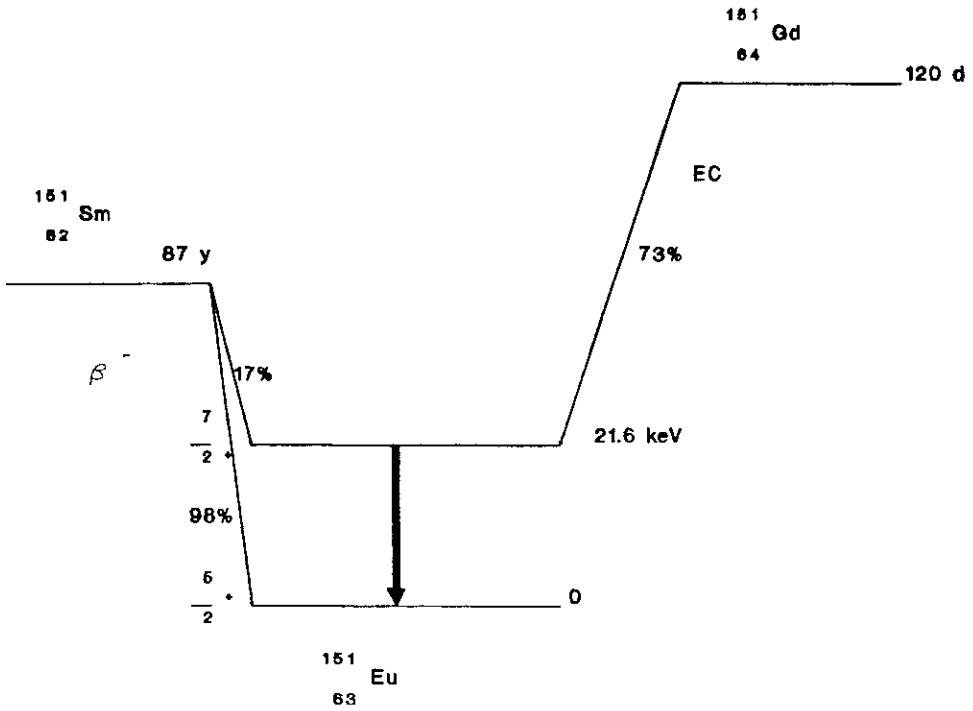
$$t_{1/2} = 18.3 \text{ ns}$$

$$\alpha_T = 5.12$$

$$E_R = 0.258 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 1.40 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Figura A.8 Esquema de decaimento γ para o ^{119}Sn .



Isótopo: ^{151}Eu

$$E_\gamma = 21.6 \text{ KeV}$$

$$\Gamma_\gamma = 1.44 \text{ mm/s}$$

$$I_e = \frac{7}{2}^+ ; I_g = \frac{5}{2}^+$$

$$\alpha = 47.8\%$$

$$t_{1/2} = 8.8 \text{ ns}$$

$$\alpha_T = 29$$

$$E_R = 0.166 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 0.23 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Figura A.9 Esquema de decaimento γ para o ^{151}Eu .

Referências

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys.* B64 (1989) 189.
- [2] K. M. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58,908 (1987).
- [3] 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.
- [4] P. Imbert, G. Jehanno and J.A. Hodges, *Hyperfine Interactions* 55 (1990) 1307.
- [5] T. Shinjo, S. Nasu, T. Mizutani, K. Shintaku, N. Hosoito, K. Matsukuma and T. Takabatake, *Hiperfine Interactions* 55 (1990) 1379-1386.
- [6] E. Baggio-Saitovitch, R.B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, and H. Micklitz, *Phys. Rev.* B41 (1990) 2103.
- [7] E. Baggio-Saitovitch, R.B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, C.A. Dos Santos and F. J. Litterst. *Physica C* 166 (1990) 518-522.
- [8] D.E. Ellis, E. Baggio-Saitovitch and D.J. Lam, *Physica C*198 (1992) 57.
- [9] M.A. Márquez Jácome, *Simetria Local do ^{57}Fe no sistema (La,Gd)-Sr-Cu-O*, Tese de Mestrado, CBPF (1993)
- [10] M.A. Márquez Jacome, E. Baggio-Saitovitch and S.G. Garcia (a ser publicado).
- [11] G. Xiao, M.Z. Cieplak and C.L. Chien, *Phys. Rev.* B40 (1989) 4538.
- [12] J. Bardeen, L.N. Cooper, R.J. Chrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
- [13] J. B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzal, A. Bezinge, T.C. Huang, and S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1127 (1988).
- [14] J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 8, 423 (1973).
- [15] H. Muller-Buschbaum and W. Wollschlager, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414,76 (1975).

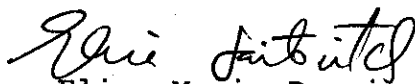
- [16] Y. Tokura, H. Tagagi and S. Uchida, *Nature (London)* 337, 345 (1989).
- [17] I.K. Schueller, J.D. Jorgensen, *Mater. Res. Soc. Bull.*, January 1989, p.27.
- [18] I.D. Brown, *J. Solid State Chem.* 82,122 (1989).
- [19] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol 3, Wiley, New York, 1965.
- [20] M. Kato, Y. Maeno and T. Fujita, *Fisica C* 152 (1988) 116-120.
- [21] James D. Jorgensen, *Physics Today*, June 1991.
- [22] J.M. Taracson, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, M. Eibschutz, S.A. Sunshine, *Phys. Rev. B* 37, 7458 (1988)
- [23] D.G. Hinks, B. Dabrowski, K. Zhang, C.U. Segre, J.D. Jorgensen, *Mater. Res. Soc. Proc.* 99,9 (1988).
- [24] Torrance, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1127.
- [25] J. Axe, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2751.
- [26] T. Fujita, Y. Aoki, Y. Maeno, J. Sakurai, H. Fukuba and H. Fuji, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 L202 (1987).
- [27] D. Vaknin, S.K. Sinha, D.E. Moncton, D.C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2802 (1987).
- [28] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, Shiyu Pei, D.G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Shirber, E.L. Venturini, and D.S. Ginley, *Phys. Rev. B* 38, 16 (1988) 11337.
- [29] P. Imbert, G. Jehanno and J.A. Hodges, *Hiperfine Interactions* 50 (1989) 599-606.
- [30] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude and A.H. Morrish, *Phys. Rev.* 183, 383 (1969).
- [31] G.M. Rothberg, S. Guimard and N. Benczer-Koller, *Phys. Rev. B* 1, 136 (1970)
- [32] D.L. Williamson, *Mössbauer Isomer Shift*, North-Holland, Amsterdam 1978, p.337.
- [33] R.V. Pound and G.A. Rebka Jr., *Phys. Rev. Lett.* 4, 274 (1960).
- [34] J. Christiansen, P. Heubes, R. Reitel, W. Klinger, W. Loeffler, W. Sandner and W. Witthuhn, *Z. Phys.* B24, 177 (1976).
- [35] Z. Tan, M.E. Filipkowsky, J.I. Budnick, *Phys. Rev. Lett.* 64 (22) (1990) 2715.
- [36] M. Müther, G. Wortmann, I. Felner and I. Novik, *Physica C* 209 (1993) 428
- [37] P. Imbert, G. Jehanno, P. Debray, C. Garcin and J.A. Hodges, *J. Phys. I France* 2 (1992) 1405-1430.

- [38] G. K. Werthein. *Mössbauer Effect: Principles and Applications* (Academic Press, N.Y., 1964).
- [39] Topics in Applied Physics, *Mössbauer Spectroscopy*, Editor: U. Gonser (Springer-Verlag, 1975).
- [40] N.N. Greenwood and T.C. Gib, *Mössbauer Spectroscopy*, (Chapman and Hall Ltd. London, 1971).
- [41] Philipp Gütlich, Rainer Link, Alfred Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag 1978 .
- [42] Steen Mörup *Paramagnetic and superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy*, Polyteknisk Forlag, 1981.
- [43] R.A. Brand, Nucl. Instr. and Meth. B28 (1987) 398.
- [44] Liqun Guo, D.E. Ellis and E. Baggio-Saitovitch (a ser publicado).

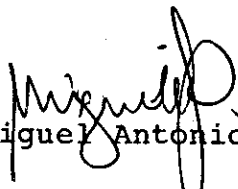
"INTERAÇÕES HIPERFINAS DE $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ DOPADOS COM Fe, Sn, e Eu: ORDEM MAGNÉTICA E PROCESSO DE DESSORÇÃO DE OXIGÊNIO"

DALBER RUBEN SÁNCHEZ CANDELA

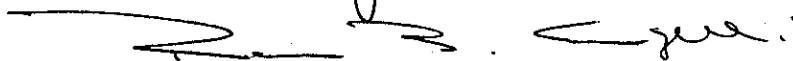
Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:



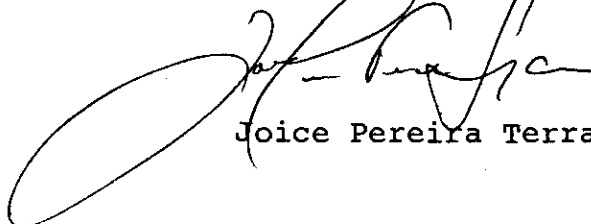
Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente



Miguel Antonio Borges de Araújo



Rosa Bernstein Scorzelli



Joice Pereira Terra e Souza - Suplente

Rio de Janeiro, 12 de agosto de 1994