

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE
CERÂMICAS RELACIONADAS AO SISTEMA
⁵⁷Fe:Y-Ba-Cu-O CONTENDO OXIANIONS**

Angel Guillermo Bustamante Domínguez

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FISICAS

Rio de Janeiro, Maio de 1996

537.135 P
982

*A meu pai e a minha mãe,
a meus irmãos, sobrinhos e cunhados.
E a todas as pessoas de boa vontade
que me ajudaram a chegar até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Nestas páginas desejo expressar:

Meu agradecimento pessoal e sincero à Profa. Rosa Bernstein Scorzelli pela sugestão do tema, orientação, discussão e revisão deste trabalho, assim como por seu estímulo para continuar na vida acadêmica.

Meu agradecimento pessoal e sincero à Profa. Elisa Baggio-Saitovitch pela co-orientação deste trabalho assim como as múltiplas discussões do trabalho.

Meu agradecimento a Profa. Izabel de Souza Azevedo, Profa. Joice Terra e Prof. Henrique Saitovitch, pela ajuda prestada e os bons momentos que uma boa camaradagem assim o exige.

Meu agradecimento a Romeau Abrão Pereira pelo trabalho de obter os difratogramas de raios-X, como também a Ademarlaudo F. Barboza, companheiros de ingresso no CBPF.

Meu agradecimento ao engenheiro Alexandre Mello, Henrique Duarte Fonseca e Ivanildo Aquino de Oliveira, pelo apoio técnico que lhes foi solicitado.

Meu agradecimento a Telma Aisengart Santos pelo apoio na parte da informática e nos desenhos experimentais.

Meu agradecimento ao Prof. Francisco Caruso Neto pelo apoio no decorrer do meu doutorado.

Meu agradecimento aos colegas e amigos de diferentes nacionalidades que constituem o grupo de novos materiais: Dálber, Magda, Edson, Julio, Ada, Jorge, Marcos, Javier, Xia, Susana, Sergio, Mauricio, Henning, Vanoni, e Boris pelas reuniões acadêmicas e não acadêmicas que permitiram nossa confraternização.

Meu agradecimento aos funcionários do CBPF: Myriam, Betânia, Jacira, Geilson, Marcelo, Fátima, Denise, Vera , Sergio, José, pela sua assistência em muitas etapas do trabalho.

Meu agradecimento ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas facilidades brindadas durante a realização deste trabalho.

Meu agradecimento ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

Meu agradecimento à Universidad Nacional Mayor de San Marcos pela licença concedida através da Facultad de Ciencias Físicas em especial a su ex-Decano o Profesor M.Sc. José W. Vásquez Rojas e a Silvia Ocampo Guabloche.

Aos amigos: Manuel Milla, Ricardo Fuentes, Alfonso Pérez, Eugenio Cabanillas, Víctor Carrera, Luis Carrillo, Marcos Flores, Dalber Sánchez, Rodolfo Cassana, Gino Janampa, Guillermo Cuba, Hamilton, Ademir, Cintia e Susana, pelos gratos encontros dos “miércoles culturales”.

RESUMO

Neste trabalho serão apresentados resultados de estudos realizados num conjunto de compostos contendo os oxianions: sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}) e borato (BO_4^{3-}), relacionados ao sistema YBaCuO, que permitiram estabilizar o sistema livre de Ba ($\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) em condições normais de pressão e temperatura, assim como o composto relacionado ao YBaCuO contendo FeS.

Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, algumas também por resistividade elétrica. As amostras preparadas para estudo de espectroscopia Mössbauer foram dopadas com ^{57}Fe em diferentes concentrações (0.3 at.%, 1 at.% e 2 at.%). A identificação de diferentes espécies de Fe permitiu a obtenção de informações locais sobre as diferentes configurações de oxigênio para o átomo de Fe. Foram também identificadas as espécies associadas à presença do oxianion como primeiro vizinho do Fe.

Além da dopagem com os diferentes oxianions foram feitas substituições parciais no sítio da terra rara por Ca e/ou Sr.

Através das medidas Mössbauer à temperatura de 4.2K, foi estudada a influência da geometria local de oxigênio no tipo de ordem magnética existente.

Medidas Mössbauer "in situ" a altas temperaturas foram realizadas em algumas amostras contendo 2 at.% de ^{57}Fe numa pressão reduzida de oxigênio. Destes estudos determinou-se a temperatura de Debye para o Fe nestes compostos que é típica do Fe em óxidos.

ABSTRACT

In this work we present the results obtained in a set of compounds containing the following oxyanions: sulfate (SO_4^{2-}), phosphate (PO_4^{3-}) and borate (BO_4^{3-}) related with the YBaCuO system, that stabilized the system free of Ba ($\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) in normal conditions of pressure and temperature, as well as the compound related to YBaCuO containing FeS.

All the samples were characterized by X-ray diffraction and some by electrical resistivity. Samples for Mössbauer spectroscopy were doped with ^{57}Fe in different concentrations (0.3 at.%, 1 at.% and 2 at.%). The different Fe species identified in the Mössbauer spectroscopy allowed to obtain local information on the different oxygen configurations for the Fe atom and to detect the presence of the oxyanions as first near neighbor of Fe.

Mössbauer measurements at 4.2 K evidenced the influence of local oxygen geometry on the magnetic ordering

“In situ” Mössbauer measurements were made in the some samples containing 2at.% of ^{57}Fe in a reduced pressure of oxygen. From these experiments the Debye temperature, for Fe in these compounds, was determined and is typical for Fe in oxides.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
SUMÁRIO.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xix
INTRODUÇÃO.....	1
CAPITULO 1 ASPECTOS BÁSICOS DAS CERÂMICAS.....	5
1.1 Estrutura da Perovskita.....	5
1.2 Óxidos Supercondutores de Alta Temperatura Crítica (HTSC).....	6
1.2.1 Caraterísticas dos materiais.....	7
1.3 Perovskitas contendo oxianions.....	17
1.4 Espectroscopia Mössbauer do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	22
CAPÍTULO 2 - OS MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	29
2.1 Introdução.....	29
2.1.1 Compostos contendo sulfatos.....	30
2.1.1.a. Sem ferro.....	30
2.1.1.b. Dopados com ferro.....	30
2.1.2 Compostos contendo sulfeto de ferro.....	30
2.1.3 Compostos contendo fosfatos.....	31
2.1.3.a. Sem ferro.....	31
2.1.3.b. Dopados com ferro.....	31

2.1.4 Compostos contendo boratos.....	31
2.1.4.a. Dopados com ferro.....	31
2.2 Preparação das amostras.....	32
2.3 Técnicas experimentais utilizadas.....	35
2.3.1 Difração de raios-X.....	35
2.3.2 Espectroscopia Mössbauer.....	36
Fontes Mössbauer.....	39
Espessura da amostra.....	39
2.3.3 Fator f	39
2.3.4. Técnicas de ajuste de espectros Mössbauer.....	42
2.3.5 Medidas a Baixa Temperatura.....	44
2.3.6 Medidas a Altas Temperaturas.....	45
2.3.7 Medidas da Resistividade dc.....	45
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
3.1 Compostos contendo sulfato.....	52
3.1.1 Compostos sem ferro.....	52
3.1.1.1 Difração de raios-X.....	53
3.1.1.2 Resistividade elétrica.....	55
3.1.2 Compostos com O ₇ contendo ferro.....	56
3.1.2.1 Difração de raios-X.....	56
3.1.2.2 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente.....	58
3.1.3 Compostos estequiométricos com ferro.....	65
3.1.3.1 Compostos sem cálcio.....	66
3.1.3.1.1 Difração de raios -X.....	66

3.1.3.1.2. Resistividade elétrica.....	67
3.1.3.1.3 Espectros Mössbauer.....	68
3.1.3.2 Compostos com cálcio.....	77
3.1.3.2.1 Difração de raios-X.....	77
3.1.3.2.2 Resistividade elétrica.....	79
3.1.3.2.3 Espectros Mössbauer.....	80
3.1.4 Compostos contendo FeS.....	88
3.1.4.1 Difração de raios-X.....	88
3.1.4.2 Resistividade elétrica.....	89
3.1.4.3 Susceptibilidade magnética.....	90
3.1.4.4 Espectros Mössbauer.....	90
3.2 Compostos contendo fosfato.....	95
3.2.1 Compostos sem ferro.....	95
3.2.1.1 Difração de raios-X.....	95
3.2.1.2 Resistividade elétrica.....	97
3.2.2 Compostos com O ₇ contendo ferro.....	98
3.2.2.1 Difração de raios-X.....	98
3.2.2.2 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente.....	99
3.2.3 Compostos estequiométricos com ferro.....	103
3.2.3.1 Difração de raios-X.....	103
3.2.3.2 Resistividade elétrica.....	105
3.2.3.3 Espectros Mössbauer.....	106
3.3 Compostos contendo o oxianion borato.....	114
3.3.1 Compostos com ferro e sem cálcio.....	114

3.3.1.1 Difração de raios-X.....	115
3.3.1.2. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente.....	116
3.3.2 Compostos com ferro e com cálcio.....	120
3.3.2.1 Difração de raios-X.....	120
3.3.2.2 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente.....	122
CAPÍTULO 4-PROCESSO DE DESSORÇÃO DO OXIGÊNIO NOS	
COMPOSTOS CONTENDO OXIANIONS.....	129
4.1 Estudo Mössbauer da dessorção do oxigenio no composto S2FE2.....	130
4.1.1 Processo de dessorção com vácuo de 10^{-4} atm.....	130
4.1.1.1 Dependência do fator f com a temperatura.....	133
4.1.1.2 Dependência dos parâmetros hiperfinos com	
a temperatura.....	134
4.1.1.2a. Deslocamento Isomérico.....	134
4.1.1.2b. Desdobramento Quadrupolar.....	136
4.1.2 Processo de dessorção com vácuo de 8×10^{-5} atm.....	138
4.1.2.1 Dependência do fator f com a temperatura.....	140
4.1.2.2 Dependência dos parâmetros hiperfinos com	
a temperatura.....	141
4.1.2.2a. Deslocamento Isomérico.....	141
4.1.2.2b. Desdobramento Quadrupolar.....	142
4.2 Estudo Mössbauer da dessorção de oxigênio no composto B2FE2.....	145
4.2.1 Dependência dos parâmetros hiperfinos com a temperatura.....	149
4.2.1a. Deslocamento Isomérico.....	149
4.2.1b. Desdobramento Quadrupolar.....	151

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	152
APÊNDICE A O Efeito Mössbauer.....	155
A.1 Princípios.....	155
A.1.1 Forma Espectral da Linha e Largura Natural de Linha.....	155
A.1.2 Ressonância Nuclear.....	157
A.1.3 Perda de Energia por Recuo e Alargamento Térmico.....	158
A.1.4 O Espectro Mössbauer.....	163
A.2 Interações Hiperfinas.....	163
A.2.1 O Deslocamento Isomérico.....	164
A.2.2 O Desdobramento Quadrupolar.....	166
A.2.3 O Desdobramento Magnético.....	168
A.2.4 Interação Magnética e Elétrica Combinada.....	170
A.2.5 Efeitos de Relaxação.....	171
A.3 Esquemas de Decaimento γ	172
REFERÊNCIAS.....	174

Lista de Figuras

Fig.	Pág.
1.1 Unidade estrutural básica das perovskitas: o cubo (a) e o poliedro(b).	6
1.2 Estrutura cristalina dos compostos a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ tetragonal e b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ortorrômbica. (O símbolo \square representa as vacâncias).	10
1.3 Estrutura esquemática do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$.	12
1.4 A unidade modelo das camadas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$.	16
1.5 Estrutura cristalina do composto $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$. Cada octaedro distorcido consiste de um Cu(1) e seis átomos de oxigênio como vizinho.	18
1.6 Estrutura do composto $\text{S3} = [\text{Y}_{0.74}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.16}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.78}(\text{SO}_4)_{0.22}\text{O}_{6.12}$ mostrando os ligantes S-O e Cu-O nas camadas supercondutoras. Note-se também a presença de átomos de Cu com coordenação 4 e 5 nas camadas supercondutoras.	20
1.7 Possíveis vizinhança local do Fe no sitio do Cu(1).	23
1.8 Plano de macla (110) formado no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ visto ao longo do eixo c. (a) A cadeia CuO_x gira abruptamente 90° ao redor do plano de macla dando lugar ao sítio de Cu ter uma coordenação piramide trigonal como é mostrado em (b).	26
2.1 Diagrama do equipamento utilizado na preparação das amostras.	35
2.2 Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer usado neste trabalho.	37
2.3 Diagrama de bloco do sistema de medida de resistividade.	46
2.4 Representação esquemática do porta-amostras: as amostras são coladas sobre a superfície de uma peça de cobre. O sensor de temperatura, instalado próximo às amostras, e um aquecedor solidário ao cobre, na parte superior, são usados para	

fazer o controle de temperatura. As ligações são feitas de modo a não haver contato elétrico entre os condutores de corrente e de tensão das amostras.	48
2.5 (a) Configuração convencional dos contatos para cálculo da resistividade e (b) Configuração para utilização do método de Van der Pow [53,54].	50
3.1 Padrões de difração de raios-X da série contendo sulfato.	54
3.2 Medida da resistividade elétrica normalizada para as amostras S1, S2, S3 e S4.	55
3.3 Padrões de difração de raios-X da série sulfato contendo 0.3 at.% de Fe.	57
3.4 Espectros Mössbauer à TA da série contendo sulfato e dopada com 0.3 at.% de ^{57}Fe .	60
3.5 Espectros Mössbauer à TA da série contendo sulfato e dopada com 0.3 at.% de ^{57}Fe depois de um tratamento térmico à 450°C/12h com fluxo de oxigênio.	63
3.6 Padrões de difração de raios-X dos compostos S2FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe), S2FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S2FE2 (2 at.% ^{57}Fe). Note-se que para S2FEN foi usado λ do Cu enquanto que para S2FE1 e S2FE2 λ do Co.	66
3.7 Medida da resistividade elétrica normalizada para a amostra S2FEN.	67
3.8 Espectros Mössbauer à TA das amostras S2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), S2FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S2FE2 (2 at.% ^{57}Fe).	69
3.9 Espectros Mössbauer: a) amostra S2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe) à TA. b) tratada térmicamente a 450°C/12h em fluxo de oxigênio. c) A 700°C/2h em fluxo de argônio.	72
3.10 Espectro Mössbauer à TA da amostra S2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), depois de um “quenching” de 1065°C até a temperatura de nitrogênio líquido.	75
3.11 Espectros Mössbauer da amostra S2FE2 (2 at.% ^{57}Fe) nas temperaturas	

indicadas.	76
3.12 Padrões de difração de raios-X dos compostos S3FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe), S3FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S3FE2 (2 at.% ^{57}Fe). Note-se que para S3FEN foi usado λ do Cu enquanto que para S3FE1 e S3FE2 λ do Co.	78
3.13 Medida da resistividade elétrica normalizada para a amostra S3FEN.	79
3.14 Espectros Mössbauer à TA das amostras S3FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), S3FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S3FE2 (2 at.% ^{57}Fe).	80
3.15 Espectros Mössbauer: a) amostra S3FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe) à TA. b) Tratada termicamente a 450°C/12h em fluxo de oxigênio. c) A 700°C/2h em fluxo de argônio.	83
3.16 Espectros Mössbauer à TA da amostras S3FEN (0.3% de ^{57}Fe), depois de um “quenching” de 1065°C até a temperatura de nitrogênio líquido.	85
3.17 Espectros Mössbauer da amostra S3FE2 (2 at.% ^{57}Fe) às temperaturas indicadas.	87
3.18 Padrões de difração de raios-X da série contendo FeS.	89
3.19 Dados da resistividade elétrica normalizada para a série $\text{YBa}_2[(\text{CuO})_{1-x}(\text{FeS})_x]_3\text{O}_{4-\delta}$.	90
3.20. Dependência com a temperatura da susceptibilidade AC.	90
3.21 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente da série contendo FeS.	92
3.22 Espectro Mössbauer à temperatura de 4.2K da amostra YFES15.	94
3.23 Padrões de difração de raios-X da série contendo fosfato.	96
3.24 Medida da resistividade elétrica normalizada para a amostra P2	97
3.25 Espectros Mössbauer à TA da série contendo fosfato e dopada com 0.3 at.% de ^{57}Fe .	100

3.26 Espectros Mössbauer à TA da série contendo fosfato e dopada com 0.3 at.% de ^{57}Fe depois de um tratamento térmico à 450°C/12h com fluxo de oxigênio.	102
3.27 Padrões de difração de raios-X dos compostos P2FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe), P2FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e P2FE2(2 at.% ^{57}Fe). Note-se que para P2FEN foi usado λ do Cu enquanto que para P2FE1 e P2FE2 λ do Co.	104
3.28 Medida da resistividade elétrica normalizada para a amostra P2FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe).	106
3.29 Espectros Mössbauer à TA das amostras P2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), P2FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e P2FE2(2 at.% ^{57}Fe).	107
3.30 Espectros Mössbauer: a) Amostra P2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe) à TA. b) Tratada térmicamente a 450°C/12h em fluxo de oxigênio. c) À 700°C/2h em fluxo de argônio. d) Com um “quenching” desde 1065°C até a temperatura do nitrogênio líquido (77K).	110
3.31 Espectros Mössbauer da amostra P2FE2 (2 at.% ^{57}Fe) às temperaturas indicadas.	113
3.32 Padrões de difração de raios-X da série B1 contendo borato.	115
3.33 Espectros Mössbauer à TA das amostras B1FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), B1FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e B1FE2(2 at.% ^{57}Fe).	117
3.34 Espectros Mössbauer à TA da série B1, com um tratamento térmico a 500°C/12h em fluxo de argônio.	119
3.35 Padrões de difração de raios-X da série B2 contendo borato e Ca.	121
3.36 Espectros Mössbauer à TA das amostras B2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), B2FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e B2FE2 (2 at.% ^{57}Fe).	123
3.37 Espectros Mössbauer à TA da serie B2, com um tratamento térmico a	

500°C/12h em fluxo de argônio.	124
3.38 Espectros Mössbauer da amostra B2FE2 às temperaturas indicadas.	126
4.1 Espectros Mössbauer da amostra S2FE2 (2 at.% de ⁵⁷ Fe) a uma pressão de 10 ⁻⁴ atm em diferentes temperaturas de aquecimento e resfriamento.	131
4.2 População das espécies A, B', E e F em função da temperatura para a amostra S2FE2 (2 at.% ⁵⁷ Fe) aquecida até 653K (380°C) numa pressão de 10 ⁻⁴ atm.	132
4.3 Dependência com a temperatura da área total de absorção da amostra S2FE2 normalizada aos dados à TA.	133
4.4 Deslocamento isomérico dos dubletes A, B', E e F em função da temperatura a P=10 ⁻⁴ atm.	135
4.5 Desdobramento quadrupolar das espécies A, B', E e F da amostra S2FE2 em função de T ^{3/2} .	137
4.6 Espectros Mössbauer da amostra S2FE2 a uma pressão de 8x10 ⁻⁵ atm em diferentes temperaturas de aquecimento e resfriamento.	138
4.7 População das espécies A, B', E e F em função da temperatura para a amostra S2FE2 aquecida até 723K (450°C) e resfriada até T.A. numa pressão de 8x10 ⁻⁵ atm.	140
4.8 Dependência com a temperatura da área total de absorção da amostra S2FE2 normalizada aos dados à TA.	141
4.9 Deslocamento isomérico dos dubletos A, B', E e F em função da temperatura a P=8x10 ⁻⁵ atm.	142
4.10 Desdobramento quadrupolar das espécies A, B', E e F da amostra S2FE2 em função de T ^{3/2} num vácuo de 8x10 ⁻⁵ atm.	143

4.11. Intensidades relativas das espécies A em função da temperatura para a amostra S2FE2 a) aquecida e resfriada em 10^{-4} atm b) aquecida e resfriada em 8×10^{-5} atm.	144
4.12 Espectros Mössbauer da amostra B2FE2 numa pressão de 8×10^{-5} atm em diferentes temperaturas de aquecimento e resfriamento.	146
4.13 População das espécies A, D, F, I e B em função da temperatura para a amostra B2FE2 aquecida até 450°C (723K) e logo resfriada numa pressão de 8×10^{-5} atm.	148
Fig. 4.14 Dependência com a temperatura da área total de absorção da amostra B2FE2 normalizada aos dados à temperatura ambiente.	149
4.15 Deslocamento isomérico dos dubletos A, D, F e I em função da temperatura a $P=8 \times 10^{-5}$ atm.	150
4.16 Desdobramento quadrupolar das espécies A, D, F e I da amostra B2FE2 em função de $T^{3/2}$ num vácuo de 8×10^{-5} atm.	151
A.1 Sobreposição para o átomo livre.	159
A.2 Princípio de um sistema Mössbauer.	163
A.3 Origem do deslocamento isomérico e o espectro Mössbauer resultante.	165
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.	168
A.5 Desdobramento dipolar magnético no ^{57}Fe com e sem perturbação quadrupolar elétrica e o espectro Mössbauer resultante.	170
A.6 Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).	171
A.7 Esquema de decaimento γ para o ^{57}Co mostrando as transições	

LISTA DE TABELAS

Tabela	Pág.
1.1 Ano de descobrimento e a temperatura crítica T_c de alguns óxidos supercondutores.	7
1.2 Parâmetros estruturais refinados de dados de difração de neutrons, incluindo distâncias (Å) relevantes dos ligantes e ângulos (°) para $S3=[Y_{0.74}Sr_{0.10}Ca_{0.16}]Sr_2Cu_{2.78}(SO_4)_{0.22}O_{6.12}$.	20
1.3 Valores caraterísticos dos parâmetros hiperfinos para várias componentes do espectro Mössbauer do núcleo do ^{57}Fe no sistema $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)O_y$.	23
3.1 Parâmetros de rede cristalina da série contendo sulfato . O erro estimado está indicado no parêntesis.	54
3.2 Parâmetros de rede cristalina da série contendo sulfato e 0.3 at.% de ^{57}Fe . O erro estimado está indicado no parêntesis.	58
3.3 Parâmetros Mössbauer para as amostras S1FE, S2FE, S3FE, S4FE e S5FE à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Area Relativa(%).	61
3.4 Parâmetros Mössbauer para as amostras S1FE, S2FE, S3FE, S4FE e S5FE à TA depois de um tratamento térmico à 450°C/12h com fluxo de oxigênio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).	64
3.5 Parâmetros de rede cristalina dos compostos S2FEN(0.3 at.% de ^{57}Fe),	

S2FE1(1 at.% ^{57}Fe) e S2FE2(2 at.% ^{57}Fe). O erro estimado está entre parêntesis. 66

3.6 Parâmetros Mössbauer para as amostras S2FEN(0.3 at.% de ^{57}Fe),

S2FE1(1 at.% ^{57}Fe), S2FE2(2 at.% ^{57}Fe), à temperatura ambiente. IS = Desloca-

mento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento

Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área

Relativa (%).

70

3.7 Parâmetros Mössbauer para a amostra S2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe) à TA sub-

metida a dois tratamentos térmicos, um a 450°C/12h em fluxo de oxigênio e

outro a 700°C/2h em fluxo de argônio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s)

em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s),

Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

73

3.8 Parâmetros Mössbauer à TA para a amostra S2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe) sub-

metida a um tratamento térmico do tipo “quenching” (de 1065°C até a tempe-

ratura do nitrogênio líquido). IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação

ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de

linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%), FM = Fase Magnética (Tesla).. 75

3.9 Parâmetros Mössbauer para a amostra S2FE2(2 at.% de ^{57}Fe) à

diferentes temperaturas. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação

ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de

linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

76

3.10 Parâmetros de rede cristalina dos compostos S3FEN (0.3 at.% ^{57}Fe),

S3FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S3FE2 (2 at.% ^{57}Fe). O erro estimado está indicado

no parêntesis.

78

3.11 Parâmetros Mössbauer para as amostras S3FEN (0.3 at.% ^{57}Fe),

S3FE1(1%), S3FE2(2%), à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%). 81

3.12 Parâmetros Mössbauer à TA da amostra S3FEN(0.3 at.% ^{57}Fe), e submetida a dois tratamentos térmicos, um a 450°C/12h em fluxo de oxigênio e outro a 700°C/2h em fluxo de argônio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao ferro metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha (mm/s) à meia altura, A = Área Relativa (%). 84

3.13 Parâmetros Mössbauer para a amostra S3FEN(0.3 at.% ^{57}Fe) à TA e submetida a um tratamento térmico do tipo “quenching” (de 1065°C até a temperatura do nitrogênio líquido). IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%), FM = Fase Magnética (Tesla). 85

3.14 Parâmetros Mössbauer para a amostra S3FE2 (2% de ^{57}Fe) a diferentes temperaturas. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%), FM = Fase Magnética (Tesla). 87

3.15 Parâmetros de rede cristalina da série contendo FeS. O erro estimado está indicado no parêntesis. 88

3.16 Parâmetros Mössbauer para o composto $\text{YBa}_2[(\text{CuO})_{1-x}(\text{FeS})_x]_3\text{O}_{4-\delta}$ à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa(%). 92

3.17 Parâmetros de rede cristalina da série contendo fosfato. O erro estimado

está indicado no parêntesis.	96
3.18 Parâmetros Mössbauer à TA para as amostras P1FE, P2FE e P3FE.	
IS = Deslocamento Isomérico em mm/s em relação ao Fe metálico,	
QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia	
altura (mm/s), A = Area Relativa(%).	100
3.19 Parâmetros Mössbauer para as amostras P1FE, P2FE e P3FE à TA	
depois de um tratamento térmico à 450°C/12h com fluxo de oxigênio.	
IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdo-	
bramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s),	
A = Área Relativa (%).	102
3.20 Parâmetros de rede cristalina dos compostos P2FEN(0.3% de ferro),	
P2FE1(1%) e P2FE2(2%). O erro estimado está indicado no parêntesis.	104
3.21 Parâmetros Mössbauer para as amostras P2FEN (0.3 at.% ⁵⁷ Fe), P2FE1	
(1 at.% ⁵⁷ Fe), P2FE2 (2 at.% ⁵⁷ Fe). à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s)	
em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s),	
Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Area Relativa(%).	108
3.22 Parâmetros Mössbauer à TA para a amostra P2FEN (0.3 at.% ⁵⁷ Fe) e	
submetida a diversos tratamentos térmicos: a) 450°C/12h em fluxo de oxigênio	
(S2FEN3T), b) 700°C/2h em fluxo de argônio; c) “quenching” de 1065°C até	
a temperatura do nitrogênio líquido. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em	
relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura	
de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).	111
3.23 Parâmetros Mössbauer para a amostra P2FE2 (2 at.% de ⁵⁷ Fe) a	
diferentes temperaturas . IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação	

- ao ferro metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%). 113
- 3.24 Parâmetros de rede cristalina da série contendo borato.
O erro estimado está indicado no parêntesis. 116
- 3.25 Parâmetros Mössbauer para as amostras B1FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), B1FE1 (1 at.% ^{57}Fe), B1FE2 (2 at.% ^{57}Fe), à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa. 117
- 3.26 Parâmetros Mössbauer para a série B1 à TA e submetida a um tratamento térmico a 500°C/12h em fluxo de argônio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%). 119
- 3.27 Parâmetros de rede cristalina da série B2 contendo borato e Ca.
O erro estimado está indicado no parêntesis. 121
- 3.28 Parâmetros Mössbauer para as amostras B2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), B2FE1 (1 at.% ^{57}Fe), B2FE2 (2 at.% ^{57}Fe), à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%). 123
- 3.29 Parâmetros Mössbauer para a série B2 à TA e submetida a um tratamento térmico a 500°C/12h em fluxo de argônio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura da linha (mm/s), A = Área Relativa (%). 124
- 3.30 Parâmetros Mössbauer para a amostra B2FE2 (2 at.% ^{57}Fe) a diferentes temperaturas. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico,

QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%) e H campo magnético (Tesla). 127

4.1 Parâmetros Mössbauer da amostra S2FE2 (2 at.% ^{57}Fe) durante o processo de aquecimento e resfriamento a uma pressão de 10^{-4} atm.

IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s) e A = Áreas Relativas(%). 131

4.2 Parâmetros Mössbauer da amostra S2FE2, durante o aquecimento e resfriamento a uma pressão de 8×10^{-5} atm. IS = Deslocamento Isomérico relativo ao Fe metálico (mm/s), QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s) e A = Áreas Relativas(%). 139

4.3 Parâmetros Mössbauer das espécies A, D, F e I para B2FE2, durante o processo de aquecimento e resfriamento sob pressão de 8×10^{-5} atm. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) relativo ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s) e A = Áreas Relativas(%). 147

INTRODUÇÃO

Com a descoberta da supercondutividade de alta temperatura nos compostos $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ onde $\text{M}=\text{Sr}$, Ba ou Ca [1], e no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [2] a partir de 1986, não somente desencadeou-se uma intensa pesquisa direcionada para entender os mecanismos e os fatores de controle do fenômeno da supercondutividade a altas temperaturas, como também intensificou-se o estudo dos diversos compostos de tipo perovskita que contém planos CuO_2 .

Entre todos os supercondutores cuprosos, o sistema $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ é único. A estrutura deste sistema é a mais simples de todos os óxidos supercondutores, contendo só um plano CuO_2 por célula unitária, na qual o átomo de cobre está octaetricamente coordenado por átomos de oxigênio, enquanto que no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tem-se dois planos CuO_2 , e no sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O e Bi-Sr-Ca-Cu-O mais de dois planos com coordenação distinta para o Cu . Estes planos CuO_2 cumprem um papel fundamental no processo de supercondutividade.

A partir de 1992 supercondutores de óxidos de cobre contendo elementos metalóides tais como boro (B), carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxôfre (S) tem atraído considerável interesse devido à sua potencialmente alta temperatura de transição T_c e a relativa facilidade com que estes elementos, especialmente carbono, podem ser incorporados. Comparados com os convencionais cupratos metálicos estes compostos exibem uma subrede de oxigênio única, marcada por comprimentos de ligações oxigênio-metalóide curtas, comparáveis aquelas dos radicais BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^{1-} , PO_4^{3-} , e SO_4^{2-} correspondentes. A natureza bidimensional dos planos CuO_2

permanecem inalterados, indicando que estes cupratos-oxianions formam uma nova classe de perovskitas com diferentes tipos de camadas.

Um cuprato-oxianion protótipo é o oxicarbonato $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ [13] que é preparado a 1273 K em fluxo de O_2 e CO_2 (P_{CO_2} foi mantido a 0.01 MPa). A estrutura deste composto consiste de camadas SrCuO_2 que se alternam e de blocos do tipo perovskitas SrCO_3 , empilhadas periodicamente ao longo do eixo comum c e perpendicular aos planos CuO_2 . Estes compostos são caracterizados por uma valência média +2 para o Cu, sendo o composto $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ estequiométrico, não metálico e não superconductor. Isto provavelmente devido a uma insuficiente concentração de portadores. Dopagens apropriadas podem oxidar a camada CuO_2 e induzir supercondutividade na estrutura do oxicarbonato. Desta maneira a supercondutividade tem sido conseguida por dopagem de cargas usando-se dois métodos: i) pela substituição parcial (~10%) de C pelo Cu no bloco de SrCO_3 (facilitado pela substituição simultânea do Ba pelo Sr [14]) e ii) pela substituição do BO_3^{3-} trivalente pelo divalente CO_3^{2-} [29] em cerâmicas sintetizadas em “bulk”.

Em 1994 Uehara e colaboradores reportaram uma nova série homóloga de supercondutores oxicarbonatos $\text{Sr}_2(\text{Ca,Sr})_{n-1}\text{Cu}_n(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_y$ ($n=1, 2$ e 3) preparados com altas pressões (5 GPa). Medidas de resistividade elétrica e magnetização revelaram que as temperaturas de transição correspondiam a 50K, 105K e 115K para $n=1, 2$ e 3 respectivamente [27].

Também tem-se reportado a síntese de uma variante do superconductor $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ em filmes finos epitaxiais com $T_c \cong 30\text{K}$, derivado de um filme precursor epitaxial do composto de “camadas infinitas” SrCuO_2 , via reação do estado

solido em um ambiente oxidante contendo CO_2 [30] que pode ter aplicações tecnológicas.

Por outro lado, o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, que é uma estrutura perovskita deficiente em oxigênio, proporciona uma hospedagem ideal para as substituições dos CO_3^{2-} , que ocorrem nos sítios dos Cu(1) nas cadeias para formar fases tais como $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.5}(\text{CO}_3)_{0.50}\text{O}_{5.50}$ [37], permitindo a observação da supercondutividade com um T_c de até 66K, quando o Y é substituído parcialmente pelo Ca. Fases supercondutoras contendo ions de NO_3^{1-} e BO_3^{3-} também foram reportadas [38,39].

Levando em conta a instabilidade térmica dos carbonatos e nitratos, tem sido estudada a incorporação de ions mais estáveis como SO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Estes ions tetrahedrais tem sido satisfatoriamente incorporados para formar fases supercondutoras com composições típicas de $(\text{Y,Sr,Ca})\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.8}(\text{MO}_4)_{0.2}\text{O}_{6.2}$ onde M=S (enxôfre) e P (fósforo) [40]. Uma substituição parcial do Sr pelo Ba em fases deste tipo produz melhorias notáveis nas propriedades supercondutoras com uma transição supercondutora muito estreita proxima de 78K [41,42]. Isto também permitiu estabilizar em condições normais o composto análogo ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ livre de Ba que é o composto $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ o qual só pode ser estabilizado a altas temperaturas e altas pressões [33].

Neste contexto o presente trabalho tem por finalidade estudar a estabilização estrutural e propriedades locais do composto $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ contendo os oxianions sulfato, fosfato e borato preparados em condições normais de pressão e temperatura, usando as técnicas de difração de raios-X, resistividade elétrica e principalmente por espectroscopia Mössbauer (EM), para a qual os referidos compostos foram dopados com ^{57}Fe , que ocupa preferencialmente os sítios do Cu(1), numa faixa de concentração de 0.3 at.% ate 2.0 at.%. Esta dopagem induz importantes modificações locais nos óxidos

de Cu aumentando principalmente o número de coordenações de oxigénios neste sítio. Através da espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente (TA) obtém-se espectros constituídos de diversos dubletes, que vão representar as diversas configurações de oxigénios, correspondentes a diferentes espécies de Fe, permitindo identificar tanto as espécies comuns ao sistema YBaCuO (amplamente reportadas na literatura) quanto novas espécies devidas à incorporação dos oxianions.

A exposição deste trabalho está dividida em 05 capítulos. No capítulo 1 apresenta-se um resumo das características fundamentais do composto YBaCuO e seus compostos relacionados contendo oxianions. 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 expõe-se os resultados e discussão. No capítulo 4 apresenta-se o estudo do processo de desoxidação de oxigénio. No capítulo 5 apresenta-se conclusões deste trabalho, e finalmente adiciona-se um apêndice sobre os aspectos fundamentais do efeito Mössbauer.

CAPÍTULO 1

ASPECTOS BÁSICOS DAS CERÂMICAS

1.1 Estrutura da Perovskita

As perovskitas, são cerâmicas (sólidos que combinam elementos metálicos com não metálicos, em geral oxigênio) que tem uma disposição atômica especial. Trata-se de minerais abundantes na terra, que desde há muito tempo, constituem tema de interesse para os geólogos, graças a seu valor informativo para conhecer a história do planeta. São também importantes do ponto de vista tecnológico, porque as perovskitas naturais e sintéticas apresentam uma notável variedade de propriedades elétricas. Enquanto numa determinada estrutura cristalina associa-se geralmente uma propriedade elétrica específica, as perovskitas cobrem toda a gama, desde isolantes (não condutores) até semicondutores, condutores superionicos (em que são ions em vez de eletrons os que estabelecem uma corrente através do cristal), condutores semelhantes aos metais e agora, supercondutores de alta temperatura.

Na sua forma ideal, as perovskitas que se descrevem pela fórmula geral ABX_3 , constam de cubos compostos de três elementos químicos diferentes (A, B e X), presentes em uma proporção de 1:1:3. Os átomos A e B são cations metálicos (ions com carga positiva) e os átomos X são anions não metálicos (ions com carga negativa).

Um cation A - o maior das duas classes de metais - fica no centro de cada cubo, os cations B ocupam os oito vértices e os anions X estão nos pontos médios das doze arestas do cubo, ver figura 1.1. Como seria de esperar, a perovskita mineral (variedade

do titanato de cálcio, CaTiO_3 , que se forma a altas temperaturas) adota a estrutura ideal. Sua unidade estrutural básica consta de um cubo. O cálcio na posição A é maior que o titânio nas posições B, enquanto o oxigênio ocupa os doze sítios X. O cristal cresce em geral na forma de um cubo ou um octaedro, refletindo a simetria da estrutura atômica.

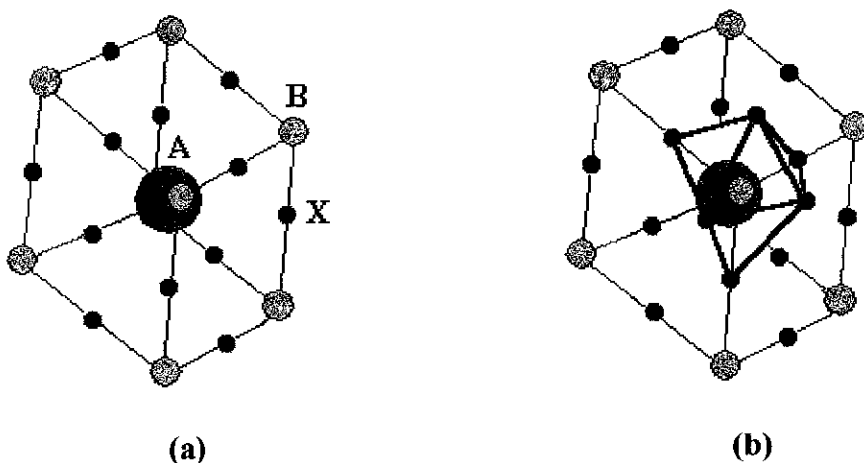


Figura 1.1. Unidade estrutural básica das perovskitas: o cubo (a) e o poliedro (b).

Seria de esperar que um cristal composto de um íon A, oito íons B e doze íons X apresentasse a fórmula ABX_3 no lugar de AB_8X_{12} . A razão é que cada cubo está rodeado por outros cubos, que compartilham vértices e arestas. Assim, qualquer cubo possui apenas uma fração dos átomos. Levando-se em conta que esses átomos estão sendo compartilhados, atribui-se a cada cubo um átomo A, um átomo B completo e três átomos X completos também [3].

1.2 Óxidos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC)

Muitos dos compostos supercondutores tem propriedades metálicas. Por este motivo foi razoável que se estudasse a supercondutividade nesta classe de materiais, tendo também sido realizado muita pesquisa em compostos intermetálicos. Alguns óxidos supercondutores já eram conhecidos há décadas (ver tabela 1.1[4]), mas com

temperaturas de transição baixas, devido principalmente ao pequeno número de portadores no estado metálico. Duas conhecidas exceções são LiTiO_4 e BaPbBiO_3 com temperaturas críticas de $\sim 13\text{K}$, fato estranho já que suas densidades de portadores são também pequenas.

Tabela 1.1 Ano de descobrimento e a temperatura crítica T_c de alguns óxidos supercondutores.

Ano	Material	$T_c(\text{K})$
1964	NbO	1
1964	TiO	2
1964	SrTiO_{3-x} dopado	0.7
1965	K_xWO_3	6
1966	K_xMoO_3	4
1969	K_xReO_3	4
1974	LiTi_2O_4	13
1975	$\text{Ba}(\text{PbBi})\text{O}_3$	13
1986	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	38
1987	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92
1987	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110
1988	$\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125
1988	K/Ba/Bi/O	30

Em 1986 Georg Bednorz e Alex Muller (IBM-Zurich), em sua sistemática pesquisa tentando obter novos supercondutores em óxidos metálicos de Ni e Cu, observaram uma evidencia de transição supercondutora resistiva (com um começo em $\sim 30\text{K}$) em uma fração de amostra do sistema LaBaCuO . Isto levou ao descobrimento do $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ com T_c de $\sim 38\text{K}$.

1.2.1 Característica dos materiais

Exceto para alguns materiais (como $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$), muitos dos óxidos supercondutores de alta T_c são compostos cupratos. A primeira característica destes compostos é a presença das camadas CuO_2 que determina muitas das propriedades

destes materiais. Se observarmos a estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ apresentada na figura 1.2a, notamos que é altamente anisotrópica. A cela unitária é desenvolvida de uma triplice perovskita tetragonal ao longo do eixo c consistindo de uma seqüência de camadas cobre-oxigênio. As dimensões da cela são aproximadamente $\sim 12\text{\AA}$ e $\sim 4\text{\AA}$ nas direções c e a ou b respectivamente. Um íon de Y no centro e íons de Ba acima e embaixo dos planos cobre-oxigênio proporcionam uma coluna vertical desta estrutura de camada de cupratos. O fato de que a cela unitária consiste de camadas de óxidos de cobre será de grande importância para nosso entendimento das propriedades físicas destas estruturas de camadas que será discutida em mais detalhe na próxima seção.

Uma segunda característica mais importante destes óxidos é sua propriedade metálica. Enquanto muitos óxidos são materiais isolantes, os óxidos de HTSC exibem comportamento metálico. A condutividade à temperatura ambiente na direção dos eixos a e b do cristal cuprato são da mesma ordem de grandeza da condutividade de algumas ligas metálicas desordenadas. A condutividade metálica principalmente nos planos CuO_2 , na direção c, é muito pequena.

Os materiais originais, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (referido como LaSrCuO) e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, (YBaCuO) foram obtidos por seus descobridores como pastilhas cerâmicas, misturando proporções corretas dos óxidos constituintes, moídos e sintetizados. Como cerâmicas típicas, os óxidos supercondutores de alta T_c contêm grãos, contornos de grãos, maclas (twins), vacâncias, e outras imperfeições. Mesmo assim em alguns dos melhores filmes finos ainda persistem de grãos com diâmetros de poucos microns; tudo isto é fortemente negativo para obter altas densidades de correntes críticas necessárias para aplicações tecnológicas.

É importante enfatizar que mesmo o melhor monocristal de óxidos HTSC frequentemente contém vários defeitos e imperfeições como vacâncias de oxigênio, maclas, impurezas..... Estas imperfeições não são apenas muito relevantes para as propriedades físicas, mas também para sua estabilidade termodinâmica básica. É possível que as várias imperfeições encontradas em cristais de HTSC sejam intrínsecas destes materiais.

Entre as principais propriedades físicas características podemos citar:

a) A **temperatura crítica** T_c que corresponde à energia de ligação $\sim k_B T_c$ necessária para manter os pares de Cooper juntos em um estado supercondutor. O fato de $T_c \sim 10^2 K$, isto é ~ 10 meV, quando comparado ao valor < 1 meV para os supercondutores convencionais, constitui um atrativo e um desafio para os teóricos interessados nos mecanismos microscópicos da supercondutividade de alta T_c .

b) A estrutura esquemática do $YBa_2Cu_3O_6$, dado na figura 1.2a, representa um **isolante**. É preciso dopar gradualmente o composto para convertê-lo em primeiro lugar em um condutor metálico. Aumentando a dopagem passa-se a um supercondutor abaixo de uma temperatura crítica. A dopagem é conseguida acrescentando-se oxigênios adicionais que formam “cadeias” de CuO . Estes íons de oxigênio atraem elétrons dos planos CuO_2 resultando num comportamento metálico. Deve notar-se que a fórmula correta para o material $YBaCuO$ é portanto: $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, onde x corresponde ao conteúdo parcial de oxigênio:

para $0.0 < x < 0.4$, $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ é um isolante,

para $\sim 0.4 < x < 1.0$, $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ é um supercondutor.

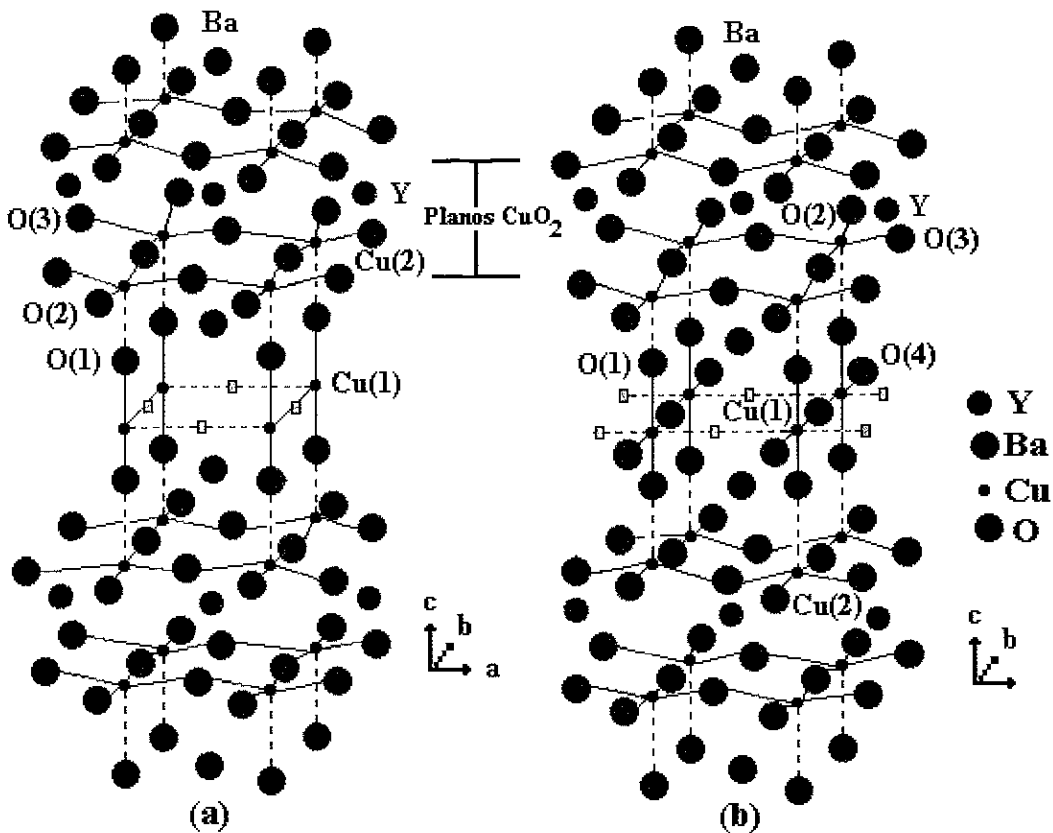


Figura 1.2 Estrutura cristalina dos compostos a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ tetragonal e b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ortorrômbica. (O símbolo \square representa as vacâncias).

O conteúdo de oxigênio pode ser mudado reversivelmente de 6.0 até 7.0 simplesmente bombeando oxigênio dentro e fora das cadeias paralelas de CuO ao longo do eixo b da figura 1.2. O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ é um isolante antiferromagnético. Aumentando o conteúdo de oxigênio até 6.4 o cristal torna-se metálico, não magnético e supercondutor.

c) Lembrando a fórmula derivada da teoria BCS, $\xi \sim v_F/k_B T_c$, podemos imediatamente esperar um comprimento de coerência curto nos óxidos HTSC devido ao T_c dez vezes mais alto. Devido à baixa densidade de portadores, a velocidade de Fermi nestes metais iônicos é também mais baixa que nos metais normais. Isto resulta num comprimento de

coerência muito curto, $\xi \sim 10\text{\AA}$, o qual é comparável ao tamanho da cela unitária, tendo profundas consequências para a física dos óxidos HTSC.

Atualmente, é sabido que o comprimento de coerência é diferente para as diferentes direções cristalográficas tendo sido experimentalmente encontrado em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ que ξ_{ab} e ξ_c são $\sim 15\text{\AA}$ e $\sim 4\text{\AA}$ respectivamente. Note-se que ξ_c é aproximadamente igual à distancia interplanar mais curta que o correspondente comprimento da cela unitária.

Como foi visto, estes comprimentos de coerência muito curtos dominam todas as propriedades destes materiais relacionados e causam talvez um complexo estado misto. Comprimento de coerência curto também implica que os óxidos HTSC são supercondutores de tipo II com campos críticos B_{c2} muito altos.

Os cristalógrafos classificam a estrutura destes óxidos como sendo do tipo perovskita. O nome perovskita não tem significado científico: é somente um título para uma família de estruturas cuja classe genérica está representada por SrTiO_3 e um derivado K_2NiF_4 (estrutura La_2CuO_4).

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ foi o primeiro material encontrado com temperatura crítica acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77K). Porém, sua fórmula correta é $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ e sua estrutura e propriedades dependem da exata concentração de oxigênio. Este composto é supercondutor para $x > 0.4$. Se observamos cuidadosamente a estrutura cristalográfica unitária na figura 1.2 notaremos que ela consiste de uma sequencia de camadas de óxidos perpendiculares ao eixo c.

Como se mostra na figura 1.3, a estrutura do YBaCuO pode ser representada esquematicamente como uma estrutura em camada que consiste de dois planos CuO_2

separados pelo sítio do Y. Entre essas bi-camadas estão regiões intercamadas, que no caso do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, correspondem às cadeias CuO_x .

- camada Cu-O que tem duas vacâncias de oxigênios quando comparada com a perovskita totalmente oxidada YBaCuO . O sítio do Cu(1) nesta camada de oxigênio tem coordenação 4 e está rodeado por quatro íons de oxigênio. No composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, este é o plano formado pelas “cadeias” CuO .

- camada Ba-O.

- Camada Cu-O na qual o Cu(2) tem um número de coordenação 5 rodeado por cinco íons de oxigênio que formam um poliedro. Este é o plano que chamaremos o plano CuO_2 .

- camada do Ytrio, com quatro vacâncias de oxigênio quando comparamos com a perovskita totalmente oxidada. O resto da estrutura é simétrica em relação ao íon de Ytrio que pode ser substituído por toda a série das terras raras (exceto Pr) sem perder as propriedades supercondutoras.

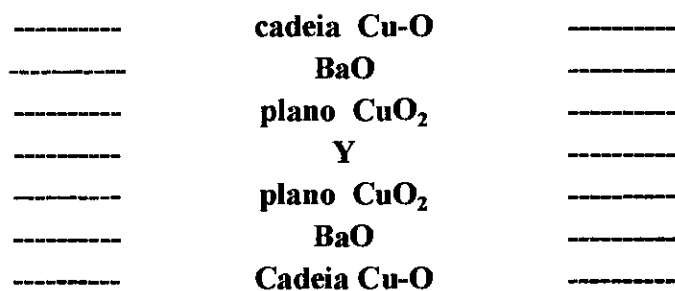


Figura 1.3 Estrutura esquemática do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$

O cobre pode ser encontrado em dois diferentes sítios: Cu(1) dentro de quadrados CuO_4 e Cu(2) dentro de uma pirâmide de base quadrada, CuO_5 . A separação dos íons de Y dá o caráter bi-dimensional a esta estrutura.

Numerosos estudos de difração de neutrons em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (com $\delta \cong 0$), indicam que a maioria das vacâncias de oxigênio são altamente ordenadas: no plano Cu(1)-O, isto é os sítios dos oxigênios O(5) (ao longo do eixo a) estão vazios enquanto que os sítios de oxigenio O(4) (ao longo do eixo b) são ocupados formando as cadeias Cu(1)-O(4)-Cu(1) na direção paralela ao eixo b. No plano do Y, os sítios do oxigênio estão vazios conduzindo ao contato Cu(2)-Cu(2). Estas vacâncias de oxigênio levam ao valor estequiometrico de O_7 na cela unitária ortorrômbica. A cela unitária consiste de dois planos CuO_2 para cada cadeia CuO_x . Deve-se notar que a coordenação do Cu nas cadeias e nas vizinhanças é quadrada-planar (com número de coordenação 4); dois sítios O(4) e dois sítios O(1) como primeiros vizinhos (nn) enquanto que nos planos (Cu(2)) é quadrada-piramidal (com número de coordenação 5), dois sítios O(2), dois sítios O(3) e um sitio no vértice como nn). Em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, as cadeias ao longo do eixo b são deficientes em oxigênios (realmente os sítios dos oxigênios O(4) e O(5) estão vazios) e a coordenação do Cu(1) é 2 (somente dois ions de oxigênio como vizinhos, os O(1)). Este composto é um isolante. Com o aumento da concentração de oxigenios gradualmente dopa-se o plano ab com portadores de carga (buracos) alcançando eventualmente a composição $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ na qual não existem vacâncias de oxigênio. Note que estudos muito detalhados indicam que o máximo em T_c é alcançado para $x \sim 0.93$ ($T_c = 94\text{K}$) e que para $x = 1.0$ a temperatura crítica é levemente mais baixa, $T_c = 92\text{k}$. Existe também evidência que o melhor canal de condução no estado normal é ao longo das cadeias na direção do eixo b.

O composto otimamente dopado, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, é usualmente referido como YBaCuO ou simplesmente “123”. Sua estrutura é ortorrômbica (lembrando que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ é tetragonal) mas o material real é usualmente cheio de “defeitos”, isto é, as

vacâncias de oxigênio são defeitos nativos nestes tipos de perovskitas. Para mais altas estequiometrias de oxigênio, $1.0 > \delta > 0.5$, a fase tetragonal é obtida por uma igual e aleatória distribuição da ocupação dos sítios O(4) e O(5).

A fórmula da carga-neutra para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pode ser escrita como $\text{YBa}_2(\text{Cu}^{2+})_2(\text{Cu}^{3+})(\text{O}^{2-})_7$ ou como $\text{YBa}_2(\text{Cu}^{2+})_3(\text{O}^{2-})_6(\text{O}^-)$.

As dimensões da cela ortorrômbica (quasi-tetragonal) do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ são: $a=3.88\text{Å}$, $b=3.84\text{Å}$, $c=11.63\text{Å}$, com um volume da cela de $\sim 173\text{Å}^3$ [5].

Existe uma série de compostos descritos pela fórmula $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, onde **R** representa um dos elementos lantanídeos que podem substituir o Y na estrutura original '123' da figura 1.2. Isto significa que a estrutura '123' exibe supercondutividade com quase todos os lantanídeos. Porém, uma exceção é o composto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PrBaCuO) que não exibe propriedades supercondutoras. Efetivamente este composto comporta-se como uma barreira de túnel na faixa de temperatura onde os outros compostos similares ao YBaCuO exibem supercondutividade. PrBaCuO tem uma estrutura cristalina comparável ao YBaCuO e pode ser crescido entre duas camadas supercondutoras do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ resultando em uma barreira de crescimento interno ("ingrow") artificial, a qual é obviamente de grande interesse potencial para dispositivos de tunelamento [5].

A dopagem com metais (Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Al) no sítio do cobre na fase 1-2-3, sistematicamente altera as propriedades supercondutoras e a sua estrutura cristalina [6, 7]. O papel de tais dopantes tem sido o foco de muita pesquisa básica nestes materiais devido ao fato destas substituições proporcionarem uma maneira controlada de alterar as propriedades estruturais destes óxidos. Isto é essencial para compreender a natureza da supercondutividade nestas perovskitas com celas unitárias grandes. Tais estudos foram os primeiros a mostrar [8] que é nos planos CuO_2 e não nas

cadeias CuO_x na fase ortorrômbica, que estão os elementos estruturais significativos que dão suporte à supercondutividade. Dopantes divalentes de Ni e Zn aparentemente substituem Cu^{2+} nos planos CuO_2 e portanto são em grande parte mais efetivos em decrescer T_c que os dopantes trivalentes Fe, Co e Al que em grande parte substituem Cu nas cadeias. Além disso, a dopagem de Fe e Co na fase 1-2-3 tem atraído muito interesse pois estes dopantes são metais de transição, e não diminuem o valor de T_c tão drasticamente como previamente notado nos supercondutores de baixas temperaturas. Amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ exibem supercondutividade numa faixa de concentração $0 < x < 0.15$ modificando a fase cristalográfica de ortorrômbica ($x=0$) a tetragonal ($x \geq 0.025$) em função da concentração x . Deve-se notar, que a temperatura de transição T_c permanece constante através desta transição estrutural. O conteúdo de oxigênio ($7-\delta$) dos compostos dopados com Fe aumenta em função de x , indicando que o estado da carga deste metal dopante é certamente mais alto que o estado da carga do cation hospedeiro Cu [54].

Como já foi mencionado a (super)condutividade tem lugar essencialmente dentro dos planos CuO_2 bi-dimensionais. Em compostos não dopados, os ions de Cu^{2+} neste plano estão em uma configuração eletrônica d^9 e são antiferromagneticamente acoplados aos outros ions de cobre vizinhos e o plano é isolante. As cadeias CuO_x podem ser consideradas como 'reservatórios de cargas' que são necessárias para transferir as cargas dentro dos planos CuO_2 . Isto nos possibilita considerar os supercondutores HTSC como sendo formado de planos CuO_2 separados por reservatórios de cargas (ver figura 1.4).

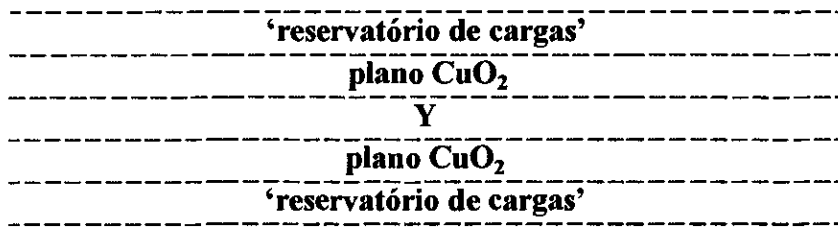


Figura 1.4 A unidade modelo das camadas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$

Os portadores de cargas são adicionados por dopagem: basicamente pela substituição de átomos divalentes por outros trivalentes (isto é Sr^{2+} por La^{3+} no composto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) ou pelo adição do oxigênio ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, que entra no composto como O^{2-} e forma as cadeias CuO_x . Para manter o balanço das cargas, eletrons são removidos dos planos de óxido de cobre e os buracos restantes estão em movimento (portanto condução) formando os “pares de Cooper” abaixo de T_c (portanto supercondutividade).

Portanto podemos intuitivamente entender que adicionando portadores de carga do ‘reservatório’ dentro dos planos CuO_2 gradualmente aumenta a condutividade dentro do plano-ab. Enquanto o LaBaCuO tem somente uma “unidade de camada dopada” (portanto T_c de $\sim 38\text{K}$), no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tem-se duas unidades separadas pelo sitio do Y, enquanto os óxidos de Bi ou Tl tem 1, 2 e 3. Nestes óxidos o papel do reservatório de cargas é evidentemente executado por alguma outra camada do tipo Bi-O e não CuO como no YBaCuO . É interessante notar que, enquanto a condutividade dos planos CuO_2 aumenta com o aumento de portadores, a supercondutividade parece primeiro aumentar, alcançando um máximo para uma dopagem “ótima”, logo decrescendo e finalmente desaparecendo em torno 0.3 buracos por Cu. Existe sempre uma dopagem ótima do plano CuO_2 que dá o valor mais alto de T_c . Em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ para $x=0.93$, o mais alto T_c é $\sim 94\text{K}$.

1.3 Perovskitas contendo oxianions

Nesta seção apresentamos uma revisão das estruturas contendo carbonatos. Esta nova estrutura de camadas de óxido de cobre contendo CO_3 , em $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$, foi reportada primeiramente por Schnering et al. [9] durante a formação de Sr_2CuO_3 . Logo depois, Babu et al [10] determinaram sua estrutura cristalina usando a técnica de difração de neutrons em pó, como sendo de uma cela unitária tetragonal com grupo espacial $P4/mmm$ e cujos parâmetros de rede são $a=3.9032\text{\AA}$ e $c=7.4925(4)\text{\AA}$. Depois outros grupos independentemente sintetizaram os novos compostos denominados oxicarbonatos, $(\text{Ba,Sr})_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ e determinaram sua estrutura cristalina [11-13]. Especialmente Miyasaki et al. [13] tiveram sucesso pela primeira vez na obtenção da fase única de $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ preparada a 1273K e numa pressão parcial de CO_2 de 0.01MPa. Para a determinação de sua estrutura usaram o grupo espacial $I4$ e os correspondentes parâmetros de rede obtidos foram $a=7.8045(1)\text{\AA}$ e $c=14.993(1)\text{\AA}$. A estrutura cristalina revelou que o composto é construído com blocos de Sr_2CO_3 e planos de CuO_2 .

Em 1992, Kinoshita e Yamada [14] descobriram um novo supercondutor $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ que foi preparada a 1273K e com uma pressão parcial de oxigênio de 50 atm. Depois desta descoberta, muitos oxicarbonatos supercondutores tem sido sucessivamente encontrados [15-25] e a mais alta temperatura de transição supercondutora T_c medida foi de 120K [25-28].

A figura 1.5 mostra a estrutura cristalina do composto $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ usando os dados da estrutura cristalina reportados por Miyasaki et al. [13]. Este composto tem dois planos CuO_2 com uma cela tetragonal e os planos são ligados por um arranjo ordenado

do grupo CO_3 com uma estrutura planar triangular. Cada plano triangular do grupo CO_3 está dirigido perpendicularmente ao grupo CO_3 vizinho ao longo do eixo a.

Como a valência do Cu no sistema $(\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3))$ é 2+, ele não apresenta supercondutividade. Uehara et al. estudando este sistema [29] introduziram um novo método tipo dopagem de portadores no plano CuO_2 ao substituir uma parte dos $(\text{CO}_3)^{2-}$ por $(\text{BO}_3)^{3-}$. Os parâmetros de rede a e c praticamente não variaram com a substituição do BO_3 devido à pequena diferença dos raios iônicos entre $(\text{BO}_3)^{3-}$ e $(\text{CO}_3)^{2-}$.

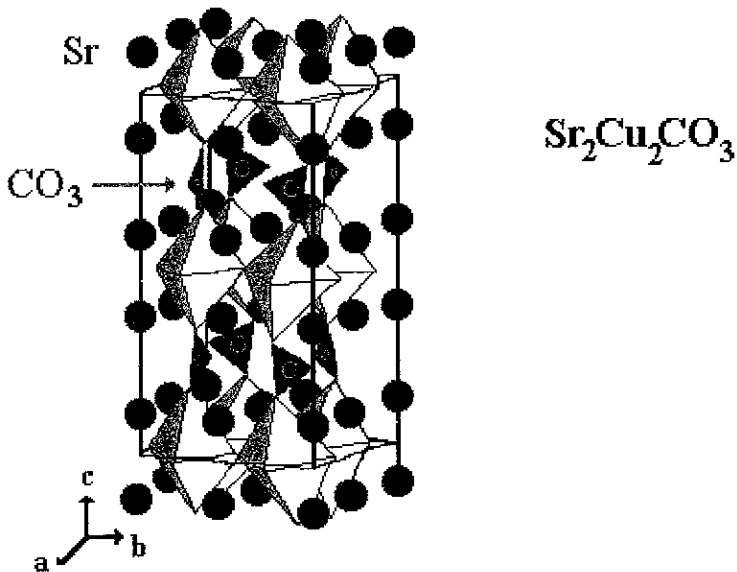


Figura 1.5 Estrutura cristalina do composto $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$. Cada octaedro distorcido consiste de um Cu(1) e seis átomos de oxigênio como vizinho.

Em 1994 Uehara et al. reportaram uma nova série homóloga de supercondutores oxicarbonatos $\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Sr})_{n-1}\text{Cu}_n(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_y$ ($n=1, 2$ e 3) preparados com altas pressões (5 GPa). Medidas de resistividade elétrica e magnetização revelaram que as temperaturas de transição correspondiam a 50, 105 e 115K para $n=1, 2$ e 3 respectivamente [27].

Tem sido também reportada a síntese de uma variante do supercondutor $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ em filmes finos epitaxiais com $T_c \cong 30\text{K}$, derivados de um filme precursor epitaxial do composto de “camadas infinitas” SrCuO_2 via reação do estado sólido em um ambiente oxidante contendo CO_2 [30].

Com o conhecimento de que os ânions de carbonato podem ser substituídos nas estruturas das perovskitas contendo Cu [31,32,10,13] a supercondutividade ($T_c \sim 40\text{K}$) foi observada também no composto relacionado $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ [15].

É também conhecido que o composto $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pode ser preparado em condições de muito alta pressão (7 GPa) e alta temperatura (1320°C) [33]. Para sintetizar o sistema livre de Ba ($\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) análogo ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à pressão ambiente, é necessário efetuar substituições (Fe, Al, Co e Pb) nos sítios de Cu(1) na “cadeia” estabilizando a estrutura [34-36].

A substituição dos grupos CO_3^{2-} , NO_3^{1-} e BO_3^{3-} na estrutura de $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ também tem sido reportada [37,38,39], assim como a incorporação dos oxianions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e BO_3^{3-} , para formar compostos com a composição nominal $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{SO}_4)_x\text{O}_y$ e $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_y$, com $0.20 < x < 0.32$ e $\text{YSr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_{3-z}(\text{BO}_3)_z\text{O}_y$ com $0 < x < 2$ e $0 < z < 1.0$ os quais podem tornar-se supercondutores [40,41,42,43,44,45].

Usando a difração de neutrons em pó para um composto típico contendo sulfato denominado $\text{S3} = [\text{Y}_{0.74}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.16}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.78}(\text{SO}_4)_{0.22}\text{O}_{6.12}$, Greaves et al [40] determinaram a estrutura cristalina (figura 1.7) deste composto. Usando o método de refinamento de estrutura de Rietveld e o grupo espacial ortorrômbico Pmmm foram encontrados os seguintes parâmetros de rede: $a=3.8254(2)\text{Å}$, $b=3.8436(2)\text{Å}$ e $c=11.2572(8)\text{Å}$. O desdobramento ortorrômbico definido por a-b, entretanto é menor que no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e decresce quando o Ca é introduzido no sítio do Y.

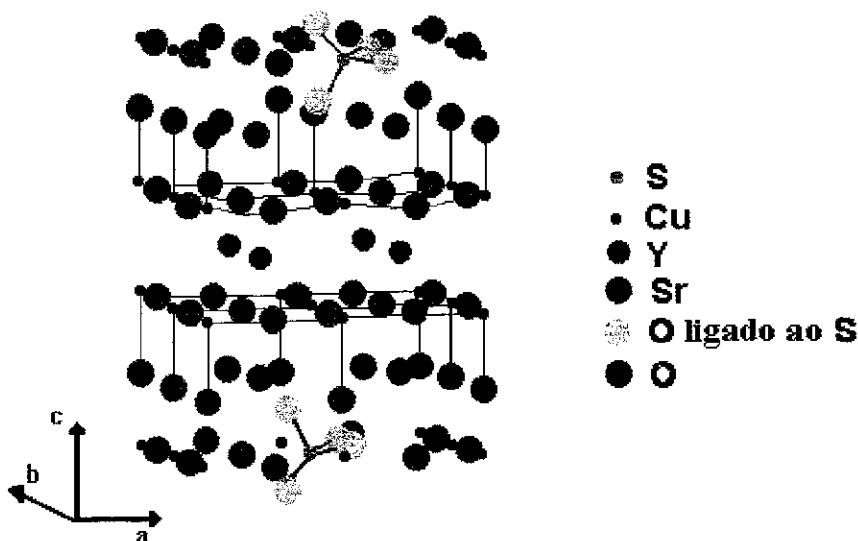


Figura 1.6 Estrutura do composto S3 = $[Y_{0.74}Sr_{0.10}Ca_{0.16}]Sr_2Cu_{2.78}(SO_4)_{0.22}O_{6.12}$ mostrando os ligantes S-O e Cu-O nas camadas supercondutoras. Note-se também a presença de átomos de Cu com coordenação 4 e 5 nas camadas supercondutoras.

Tabela 1.2 Parâmetros estruturais refinados a partir de dados de difração de neutrons, incluindo distâncias (Å) relevantes dos ligantes e ângulos (°) para S3= $[Y_{0.74}Sr_{0.10}Ca_{0.16}]Sr_2Cu_{2.78}(SO_4)_{0.22}O_{6.12}$.

Átomo	Símbolo de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	Ocupação da cela unitária
Y/Sr/Ca	1h	1/2	1/2	1/2	0.63(4)	0.74/0.10/0.16
Sr	4x	0.457(2)	1/2	0.1886(3)	1.10(8)	2.0
Cu(1)	1a	0	0	0	0.79(8)	0.78(1)
S	1a	0	0	0	0.79(8)	0.22
Cu(2)	2q	0	0	0.3543(2)	0.18(3)	2.0
O(1)	2q	0	0	0.1645(4)	1.8(1)	1.56(2)
O(2)	2s	1/2	0	0.3758(3)	0.51(3)	2.0
O(3)	2r	0	1/2	0.3569(3)	0.51(3)	2.0
O(4)	1e	0	1/2	0	1.6(3)	0.33(3)
O(5)	1b	1/2	0	0	1.6(3)	0.35(3)
O(6)	4w	0.195(6)	0	0.091(2)	0.9(4)	0.44
O(7)	4y	0.25(1)	0.32(1)	0	3.1(6)	0.44

Ortorrômbico Pmmm; a=3.8254(2), b=3.8436(2), c=11.2572(8)Å.

R_P=5.8%; R_{WP}=4.9%; R_E=1.0%; R_N=7.4%

Vínculos: Os fatores de temperatura para os ions do mesmo sitio [exemplo Cu(1) e S], e sitios similares [exemplo O(4) e O(5)] foram mantidos iguais. A ocupação da cela unitária para Y, Ca, Sr e SO₄ estiverom de acordo conforme foi considerado. A ocupação para O(1) foi fixada como duas vezes a do Cu(1).

Distancias dos ligantes		Angulo dos ligantes	
S-O(6)	1.27(3)x2	O(6) - S - O(6)	108(2)
S-O(7)	1.54(5)x2	O(7) - S - O(7)	105(3)
Cu(2)-O(2)	1.928(1)x2		
Cu(2)-O(3)	1.922(1)x2		
Cu(2)-O(1)	2.137(6)x1		

Além disso foram observadas diferenças significativas em relação ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, todas consistentes com a ocupação parcial dos sítios do Cu(1) na “cadeia” pelos grupos SO_4^{-2} .

A incorporação de cada grupo sulfato na estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ elimina dois átomos O(1), os quais normalmente ligam a camada supercondutora CuO_2 com os sítios do Cu(1), e desloca o Sr de sua posição normal 2t para o sítio 4x que é ocupado pela metade.

Um fato importante destes novos materiais é portanto a presença de dois tipos de Cu(2) nas camadas supercondutoras: quando adjacente ao Cu(1) no sítio da “cadeia” ele está ligado a cinco átomos de oxigênio (configuração piramidal quadrática), mas quando o vizinho é o S somente quatro átomos de oxigênio estão presentes (configuração planar quadrada). De fato, os átomos O(6) podem ser vistos como átomos O(1) que são deslocados formando ligações curtas S-O, deixando as ligações Cu(2)-O muito longas (da ordem de 3.1Å).

Espectros de emissão de raios-X (XES) $K\alpha_{1,2}$ e $K\beta_1$ de enxôfre (S) e fósforo (P) no composto $[\text{Y}_{0.89}\text{Sr}_{0.11}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.78}(\text{SO}_4)_{0.22}\text{O}_{6.12}$ ($T_c=30\text{K}$) e no composto $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.79}(\text{PO}_4)_{0.21}\text{O}_{6.16}$ (que é antiferromagnético) foi estudado por Yu.M. Yarmoshenko [46], e de acordo com a análise da sua estrutura fina e posição da energia foi confirmado que os átomos de S e P realmente entram nos cupratos supercondutores na forma de oxianions, encontrando-se também que 0.2 Vol.% de CuS está presente como uma fase adicional.

Os resultados das medidas do XES do $\text{BK}\alpha$ na amostra $\text{YSrBaCu}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_x$ (não supercondutora) e na amostra $\text{YSrBaCu}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_x$ (com $T_c=25\text{K}$, recozida em alta pressão de oxigênio) indicaram que os átomos de Boro formam ligações B-O, as quais

são similares aquelas observadas nos compostos B_2O_3 e $FeBO_3$, e concluíram que os átomos de Boro substituem o cobre na cadeia da estrutura tipo $YBaCuO$ formando ligações B-O típicas do grupo isolado BO_3^{3-} [47].

1.4 Espectroscopia Mössbauer do sistema $YBa_2Cu_3O_7$.

O esforço intenso para entender os altos valores de T_c observados nos óxidos supercondutores do ponto de vista experimental e teórico tem produzido resultados consideráveis, havendo ainda muitas perguntas em aberto. A substituição dos ions de impurezas em vários sitios da rede com diferentes efeitos sobre o T_c tem sido extensivamente pesquisado visando ampliar o conjunto de informações. Desde que se assumiu que as unidades fundamentais responsáveis pelos altos valores da T_c são os planos CuO_2 e as cadeias CuO_x , é de particular interesse estudar os ions de impurezas que são estabilizados nos sitios do Cu para propor mecanismos para o decréscimo de T_c , por exemplo observado em óxidos onde os ions de Cu são substituídos por metais de transição como Fe, Cu e Ni. Muitos experimentos com a espectroscopia Mössbauer (ME) do Fe substituído no $YBaCuO$ na fase ortorrômbica tem sido reportado[48,49,50,51,52,53,54,55,56]. As diferentes interpretações, às vezes contraditórias, essencialmente convergem nos seguintes fatos: (i) Fe preferencialmente ocupa os sitios de Cu(1), e (ii) os diferentes subespectros do ME (dubletes quadrupolares) são devidos às diferentes configurações de oxigênio nos sitios de Cu(1).

Baseado na comparação dos espectros ME para as fases O_7 e O_6 do sistema $YBaCuO$ e tomando em conta resultados de difração de neutrons e eletrons, assim como dados de absorção de raios-X estendida de estrutura fina, tem sido propostas as seguintes configurações de oxigênios para o Fe nos sitios de Cu(1)[51]: (a) (tetrahedral); (b) (piramidal); e (c) (octaedral) coordenação de oxigênios, na fase

ortorrômbica [figura 1.7] e também as configurações d) tetrahedral para contornos de maclas, e) coordenação 3 e f) planar quadrada (com dois O(1) e dois O(4)).

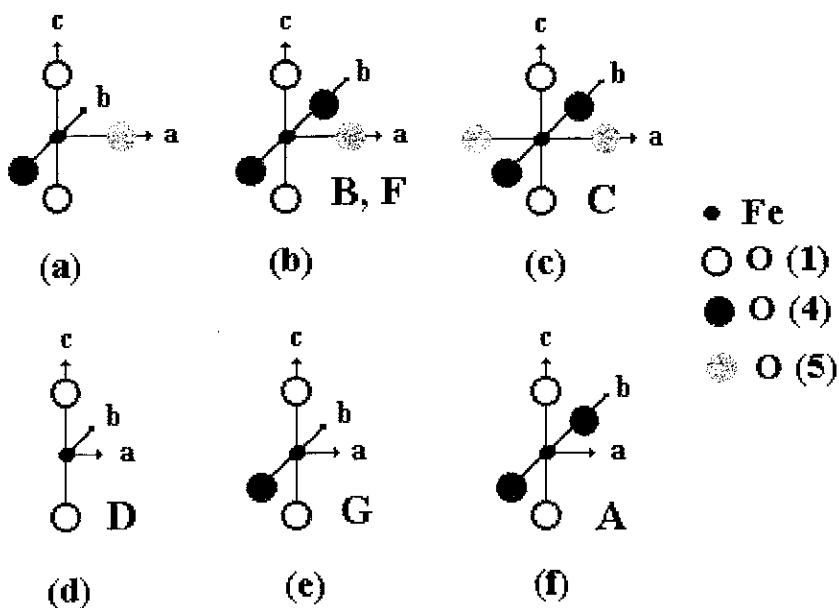


Fig. 1.7 Possíveis vizinhança local do Fe no sitio do Cu(1).

Tabela 1.3 Valores característicos dos parâmetros hiperfinos para várias componentes do espectro Mössbauer do núcleo do ^{57}Fe no sistema $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_y$.

Mi	$B_{\text{hf}}(\text{KO}_E)$	Di	QS(mm/s)	IS(mm/s)
M1	200 - 230	D1(A)	2.05 - 1.95	+(0.06 - 0.03)
M2	250 - 270	D2(B)	1.21 - 0.93	(-0.06) - (+0.04)
M3	350 - 370	D3(F)	0.67 - 0.54	+(0.28 - 0.41)
M4	455 - 470	D4(D)	1.62 - 1.55	-(0.10 - 0.08)
M5	500 - 529	D5(E)	0.73 - 0.58	-(0.02 - 0.04)
M6	500	D6(C)	0.30 - 0.41	+(0.19 - 0.20)

Nota: B_{hf} - campo magnético hiperfino no núcleo do ^{57}Fe ; IS - Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico à temperatura ambiente; QS - desdobramento quadrupolar para os ions de Fe em várias posições estruturais. Os dados das componentes Mi são à temperatura $T=4.2\text{K}$; os dados para as componentes paramagnéticas Di são para $T=295\text{K}$.

Os parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos à temperatura ambiente e a 4.2K para várias espécies presentes em amostras com diferentes concentrações de Fe e conteúdo de oxigênio estão resumidos na tabela 1.3 [52,53,53',54,55,56].

As espécies **A**, **B** e **D** representam o Fe presente nas cadeias CuO_x enquanto que a espécie **C** representa o Fe presente nos planos curvados CuO_2 . Isto permite sugerir que a maioria (90%) do Fe entra na estrutura 1-2-3 nas cadeias e somente uma fração de ~10% nos planos. Se os átomos do dopante Fe fossem aleatoriamente substituindo os cations de Cu nas cadeias (Cu(1)) e nos planos (Cu(2)), poder-ser-ia esperar que a razão dos sítios na cadeia e nos planos refletisse a concentração dos cations hospedeiros $\text{Cu}(1)/\text{Cu}(2)=1/2$. Isto obviamente não é o caso, indicando que o dopante Fe possui uma forte preferência pelas cadeias.

A seguir resumiremos as características das principais espécies presentes no sistema YBaCuO:

Espécie A. desdobramento quadruplar: 1.90(5) mm/s, e^2qQ : +3.8mm/s ou 17.2 Mhz, $\eta=0.20(5)$, V_{zz} positivo e dirigido no plano ab. Deslocamento isomérico: + 0.05(2)mm/s relativo ao ferro metálico a 300K. Campo magnético de saturação B_{hf} :21.5 Tesla. Esta espécie está presente em amostras 1-2-3, deficientes em oxigênio.

A identificação sugerida para esta espécie é Fe no sitio de Cu(1) em uma configuração planar quadrada.

Espécie B. Desdobramento quadrupolar: 1.14(1)mm/s, e^2qQ : +2.28 mm/s ou 10.3 Mhz, $\eta=0$, V_{zz} dirigido no plano a-b, deslocamento isomérico: -0.01(1) mm/s relativo ao metal Fe metálico a 300K, campo magnético de saturação B_{hf} : 24.3 Tesla.

A identificação sugerida para a espécie B é de um sitio quasi-octahedral na cadeia, provavelmente com spin intermediário de Fe^{3+} ou ainda num estado Fe^{+4} [54].

A ocupação dos dois sítios O(5) na espécie A (planar) pode ser visualizada como a espécie B. Isto poderia aparecer que os ligantes Fe-O(4) e Fe-O(1) nestes sítios são equivalentes e menos intensos que os ligantes Fe-O(5). Tal coordenação daria lugar a um gradiente de simetria cilíndrica ($\eta=0$) tendo seu eixo de simetria dirigido ao longo do eixo a; isto é, eixo Fe-O(5).

Espécie C. Desdobramento quadrupolar: 0.41(1)mm/s, e^2qQ : 0.82(2)mm/s, η desconhecido, V_{zz} paralelo ao eixo c, deslocamento isomérico: 0.20(2) mm/s relativo ao Fe, campo magnético de saturação B_{hf} : 50(2) Tesla.

Em amostras antiferromagnéticas deficientes de oxigênio, esta espécie exibe uma estrutura hiperfina magnética de 6 linhas. Ambos, o deslocamento isomérico e o campo hiperfino de saturação são característicos de uma configuração de alto spin de Fe^{3+} .

A identificação sugerida é de uma espécie de Fe^{+3} de alto spin substituindo o Cu^{2+} nos planos CuO_2 ou uma coordenação octaédrica completa no sítio de Cu(1).

Espécie D. Desdobramento quadrupolar: 1.60(1) mm/s, e^2qQ : +3.20 mm/s, $\eta \sim 0.6$, V_{zz} dirigido no plano ab, deslocamento isomérico -0.11(2) mm/s relativo ao Fe metálico a 300K, campo magnético de saturação B_{hf} : desconhecido.

A correlação entre espectroscopia Mössbauer e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) está em harmonia com a sugestão de que a *espécie D representa um Fe dopante, presente nos planos de macla*. Normalmente podemos imaginar plano de macla (110) como um plano paralelo que cruza o eixo c, onde o eixo a faz um giro num ângulo de 90° como ilustrado na figura 1.8. O número de coordenação para o sítio do Cu(1) no plano de macla continua a ser quatro como no sítio do plano quadrado. A diferença básica entre o sítio de Cu(1) associado ao plano de macla e o sítio regular do

Cu(1) é somente geométrica: um salto de um oxigênio O(4) ao sítio vacante O(5) converteria o plano quadrado (regular Cu(1)) a uma geometria disphenoidal (plano de macla Cu(1)). Pode-se deste modo visualizar o sítio do plano de macla como um defeito no sítio da cadeia. A substituição do Fe pelo Cu(1) no sítio do plano de macla poderia conduzir a uma coordenação quasi-tetrahedral se o cation de Fe estivesse posicionado fora do centro.

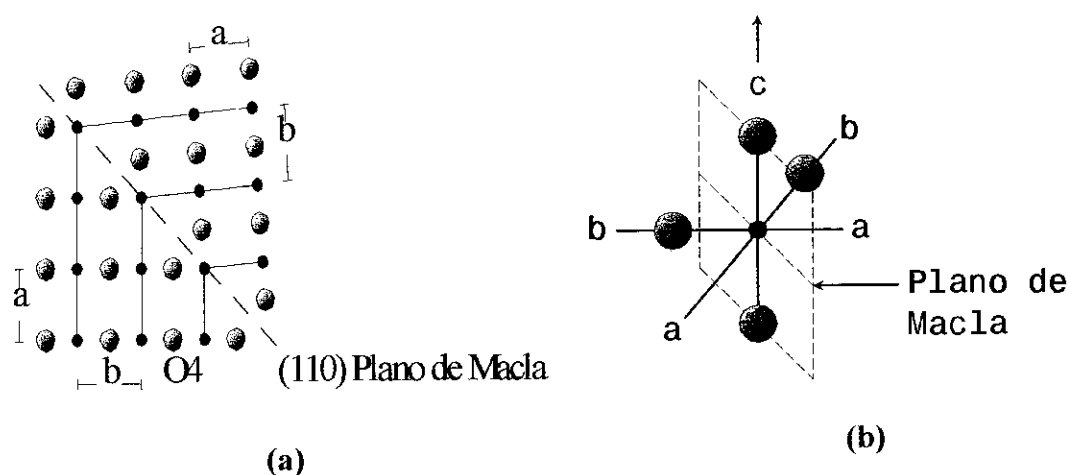


Figura 1.8 Plano de macla (110) formado no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ visto ao longo de eixo c (a) A cadeia CuO_x gira abruptamente 90° ao redor do plano de macla resultando num sítio de Cu ter uma coordenação piramidal trigonal como e mostrado em (b).

A espécie E ($IS \approx 0.13 \text{ mm/s}$ e $QS \approx 0.70 \text{ mm/s}$) está relacionada com os aglomerados de Fe (cluster) enquanto que a espécie F ($IS \approx 0.30 \text{ mm/s}$ e $QS \approx 0.55 \text{ mm/s}$ [53] ou $IS \approx 0.28 \text{ mm/s}$ e $QS \approx 0.78 \text{ mm/s}$ [79]) representa ao Fe no sítio de Cu(2) com uma configuração piramidal quadrada. Seu deslocamento isomérico é típico de uma configuração eletrônica do Fe^{3+} com alto spin ($S_z = 5/2$).

Os sítios de Cu(2) nos planos supercondutores CuO_2 tem uma coordenação piramidal quadrada; estes sítios permanecem relativamente não perturbados com as mudanças na concentração de oxigênios nos planos Cu(1)O_x dentro

das camadas não supercondutoras. A substituição parcial de Ca^{2+} pelo Y^{3+} em compostos do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ e $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.50}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{6+y}$ para dar lugar aos planos $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z$ dentro das camadas supercondutoras não muda esta situação; entretanto a pequena carga positiva num ion de Ca^{2+} tende a estabilizar a retenção de “buracos” móveis nos átomos de Cu(2) penta-coordenados impedindo o aprisionamento pelos Cu penta-coordenados no sitio do Cu(1) [85] deslocando o sistema de um estado antiferromagnético para um estado supercondutor [77].

Estudos recentes de difração de neutrons e espectroscopia Mössbauer em compostos onde o Ca^{2+} substitui parcialmente o Y^{3+} em sistemas relacionados ao YBaCuO tem sido de grande interesse. No composto de tipo $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ estudado por E. Suard et al. [82] e A. Rykov [83] com diferentes tratamentos térmicos em várias atmosferas gasosas, tem mostrado uma distribuição do Fe entre os sitios do Cu(1) e Cu(2), conduzindo a uma migração do Fe do sitio de Cu(1) para o sitio de Cu(2) que tem uma configuração piramidal, levando a concluir que a diminuição do Fe nas cadeias de Cu(1) poderia melhorar a supercondutividade se for admitido que as cadeias do Cu(1) tem um papel importante na supercondutividade. Por outro lado, a introdução do Fe nas camadas piramidais do Cu(2) poderia conduzir a um decréscimo das temperaturas críticas e do volume supercondutor, se supusermos que essas camadas tem um papel predominante na supercondutividade. Deste modo os resultados de E. Suard et al. provam definitivamente o papel predominante das camadas piramidais de Cu(2) na propriedades supercondutoras dos óxidos “123”.

M.G. Smith et al. [77] confirmaram que a substituição parcial do Y^{3+} pelo Ca^{2+} permite uma maior solubilidade do Fe no composto $[\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z]\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_7$ até $x=0.20$ e para $z=0.05$ e 0.10 , ainda que essas amostras não sejam supercondutoras. O T_c

das amostras substituídas pelo Ca para um dado x é ligeiramente menor que o observado para o composto $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{6+y}$, tendo sido demonstrado que a espécie F ($IS=0.27\text{mm/s}$ e $QS=0.71\text{mm/s}$) corresponde ao Fe no sítio do Cu(2). Também foi comprovado que a ocupação do Fe no sítio do Cu(2) aumenta com a substituição parcial do Ca pelo Y. A presença de um dublete F* ($IS=0.305\text{mm/s}$, $QA=1.00$) atribuído ao Fe no sítio do Cu(2) tendo o Ca^{2+} como primeiro vizinho, foi observado em compostos do tipo $[Y_{1-z}Ca_z]Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_7$ ($z=0.10, 0.15$ e $x=0.003$) deficientes em oxigênio, preparadas com um recozimento final de 700°C em fluxo de N_2 por 24 horas e resfriamento lento até a temperatura ambiente.

No composto $[Y_{1-z}Ca_z]Sr_2Cu_{2.50}Fe_{0.5}O_{6+y}$, M.G. Smith et al. [86] reportaram supercondutividade no “bulk” abaixo de 20K para $0.10 \leq z \leq 0.15$ mostrando que ambos o T_c e a concentração de ions de Fe^{3+} no sítios do Cu(2) aumentaram com z , para $0 < z < 0.10$, enquanto o conteúdo de oxigênio decresceu. Este resultado é uma manifestação da transferencia de buracos dos planos $Cu(1)O_x$ para as camadas $Cu(2)O_2$ como um resultado da carga positiva menor sobre os planos do cation $Y_{1-z}Ca_z$ localizados entre as duas camadas $Cu(2)O_2$ (ver figuras 1.2 e 1.3), concluindo que a transferencia dos buracos está sendo modulada pela carga nos planos $Y_{1-z}Ca_z$, repelindo buracos das camadas adjacentes $Cu(2)O_2$. Para este composto submetido a diferentes tratamentos térmicos foi observada a presença de uma nova espécie denominada G com parâmetros hiperfinos $-0.09 \leq IS \leq 0.13 \text{ mm/s}$ e $1.5 \leq QS \leq 1.6 \text{ mm/s}$ que representa Fe no sítio do Cu(1) em uma coordenação de oxigênio 3, e que resulta de uma ligeira modificação (especialmente o comprimento da ligação dependente de QS) da espécie (B') que representa o Fe no sítio do Cu(1) com coordenação 3 ($IS=0.19 \text{ mm/s}$ e $QS=1.35 \text{ mm/s}$) observada no composto $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{6+y}$ reduzido [80].

CAPÍTULO 2

OS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 Introdução

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

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

Nosso objetivo foi preparar amostras de óxidos supercondutores contendo oxianions do tipo sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}) e borato (BO_3^{3-}).

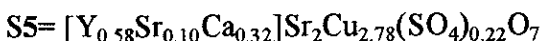
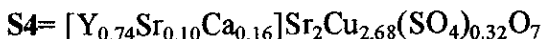
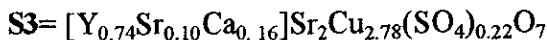
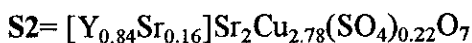
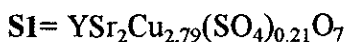
Afim de estabilizar a estrutura contendo o oxianion, diferentes substituições foram feitas no sitio da terra rara, substituindo-se por exemplo Y por Sr e em alguns casos Y por Ca.

Como visávamos principalmente estudar esses sistemas por espectroscopia Mössbauer, as amostras foram dopadas com ^{57}Fe em diferentes concentrações.

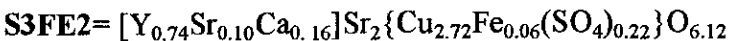
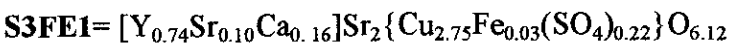
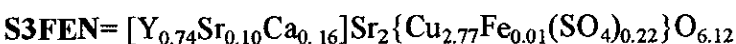
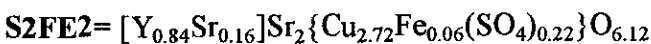
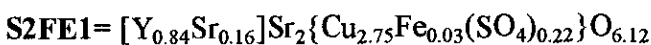
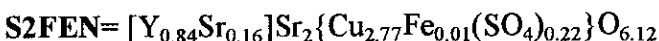
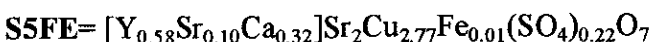
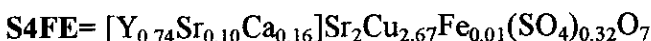
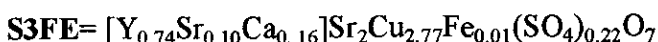
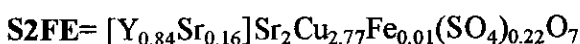
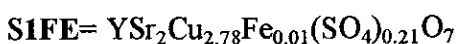
A seguir descreveremos os compostos preparados e sua denominação.

2.1.1 Compostos contendo sulfatos

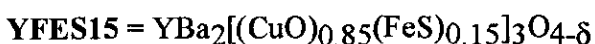
2.1.1a. Sem ferro



2.1.1.b. Dopados com ferro

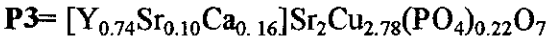
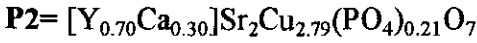
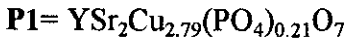


2.1.2 Compostos contendo sulfeto de ferro

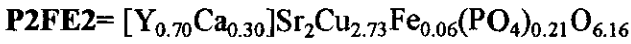
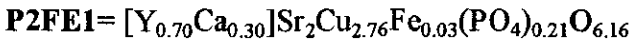
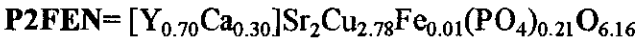
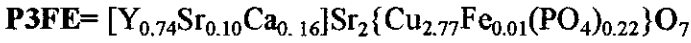
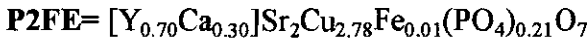
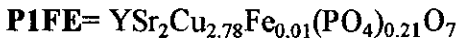


2.1.3 Compostos contendo fosfatos

2.1.3.a. Sem ferro

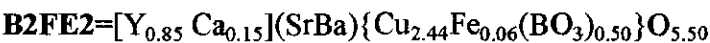
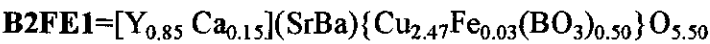
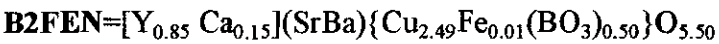
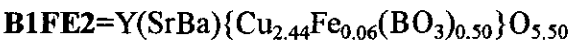
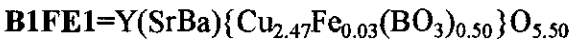
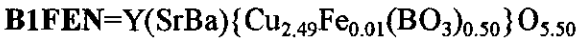


2.1.3.b. Dopados com ferro



2.1.4 Compostos contendo boratos

2.1.4.a. Dopados com ferro



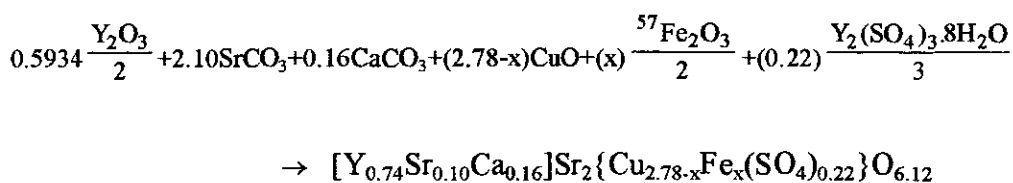
2.2 Preparação das amostras

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, Ca, Sr, ou outros elementos, por exemplo Y_2O_3 , $CaCO_3$, $SrCO_3$. Depois de serem moídos e homogeneizados em pós finos estes compostos são empastilhados e calcinados por um período de aproximadamente 14 hs a uma temperatura elevada (~ 1065 °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 ($\sim 50^\circ C/h$) até atingir a temperatura ambiente.

Ao preparar o sistema contendo sulfatos foram usados os seguintes compostos de alta pureza:

Y_2O_3	99.99% de pureza
$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	“
$SrCO_3$	“
$CaCO_3$	“
CuO	“
Fe_2O_3	“ enriquecido em 90% no isótopo de ^{57}Fe .

As quantidades necessárias de óxidos e carbonatos utilizados na preparação das amostras depende da concentração de Fe em cada composto. Exemplificando para um composto do tipo **S3FE** temos a seguinte equação estequiométrica



Para preparar por exemplo 1g do composto **S3FEN**, que representa 0.3 at.% de Fe e corresponde a $x=0.01$, as quantidades de substâncias em pó requeridas são:

Y_2O_3	121.44 mgrs
$SrCO_3$	561.91 mgrs
$CaCO_3$	29.03 mgrs
CuO	396.64 mgrs
Fe_2O_3	4.34 mgrs (enriquecido)
$Y_2(SO_4).8H_2O$	81.09 mgrs

A pesagem das substâncias foram feitas em uma balança digital METTLER modelo AT261 DELTA RANGE (max. 205g/62g e $d=0.1mg/0.01mg$).

Ao preparar o sistema contendo fosfatos utilizou-se os seguintes compostos de alta pureza:

Y_2O_3	99.99% de pureza
$NH_4H_2(PO_4)$	“
$SrCO_3$	“
$CaCO_3$	“
CuO	“
Fe_2O_3	“ enriquecido em 90% no isótopo de ^{57}Fe .



Na preparação do sistema contendo boratos foram utilizados os seguintes compostos de alta pureza:

Y_2O_3	99.99% de pureza
H_3BO_3	“
$BaCO_3$	“
$SrCO_3$	“
$CaCO_3$	“
CuO	“
Fe_2O_3	“ enriquecido em 90% no isótopo de ^{57}Fe .

O sistema contendo sulfeto de ferro (FeS) foi preparado utilizando-se os seguintes compostos de alta pureza:

Y_2O_3	99.99% de pureza
$BaCO_3$	“
$SrCO_3$	“
CuO	“
FeS	“

Na preparação de amostras contendo sulfatos e fosfatos adotou-se o seguinte processo [40]: quantidades apropriadas de compostos de alta pureza de Y_2O_3 , $CaCO_3$, $SrCO_3$, $NH_4H_2(PO_4)$, $Y_2(SO_4).8H_2O$, H_3BO_3 , CuO , e Fe_2O_3 enriquecido foram bem misturadas em quantidades estequiométricas, empastilhadas e calcinadas num fluxo de oxigênio a $1065^\circ C$ por 14 horas. Em seguida as amostras foram remóidas, homogeneizadas, empastilhadas e calcinadas novamente num fluxo de oxigênio a $1065^\circ C$ por 14 horas e finalmente resfriadas lentamente (20 horas) com fluxo de oxigênio.

Na preparação das amostras contendo boratos o método de preparação utilizado foi o mesmo que para a preparação das amostras contendo sulfato e fosfato, só que a temperatura do processo é menor ($1000^\circ C$) [42].

Na Fig 2.1 apresenta-se um diagrama do equipamento utilizado na preparação das amostras.

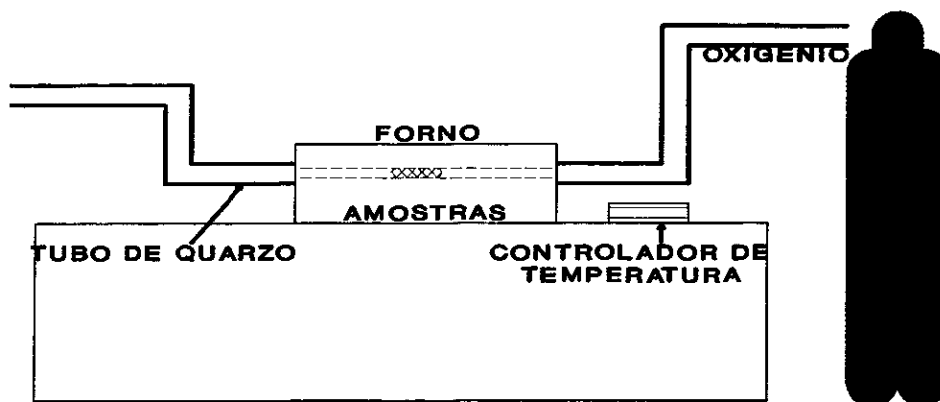


Figura 2.1 Diagrama do equipamento utilizado na preparação das amostras

As amostras contendo sulfeto de ferro (FeS) foram preparadas pelo grupo do Prof. J. Albino Aguiar do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, utilizando o seguinte processo: calcinação em ar por 48 horas na temperatura de 880°C com uma moagem intermediária. O material obtido foi prensado em pilulas e sinterizado em fluxo de oxigênio a 900°C por 24 horas. Depois as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente a 60°C/h com um recozimento a 600°C por 12 horas.

Tentamos determinar o conteúdo exato de oxigênio nas nossas amostras usando o método iodométrico. Os resultados obtidos não foram satisfatórios tendo em vista que na titulação utiliza-se uma solução de tiosulfato de sódio que contem o oxianion (SO_4^{2-}) e interfere na reação final. Portanto ao dar a formula estequiométrica dos compostos em estudo deveríamos acrescentar um $\pm\delta$, entretanto por efeito de simplificação omitiremos o δ no decorrer de toda a tese. Em trabalhos futuros tentaremos determinar o δ utilizando a técnica de análise termogravimétrico (TGA).

2.3 Técnicas experimentais utilizadas

2.3.1 Difração de raios-X

A estrutura das amostras contendo os oxianions descrita no capítulo 1 é testada pela técnica de difração de raios-X. Linhas estreitas e a ausência de sinais de impurezas indicam uma boa amostra de fase única. Através da análise da posição dos picos de difração é possível calcular os parâmetros de rede.

As amostras foram analisadas com o Difratorômetro Universal de pó, HGZ, da Freiburger Präzisionsmechanik do CBPF. Usou-se a radiação $K\alpha$ do Cu com comprimento de onda de 1.5418Å e a radiação $K\alpha$ do Co com $\lambda=1.7902\text{Å}$. A variação do ângulo de espalhamento 2θ foi de 10° a 70° para algumas amostras e de 20° a 70° para outras. Os parâmetros de rede foram calculados da posição de pelo menos 20 picos de difração.

2.3.2 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 de carga e de spin dos átomos Mössbauer os quais podem formar parte da estrutura cristalina, ou substituir outros átomos da estrutura. c) Observar as anisotropias nos estados vibracionais. d) Determinar se há alguma classe de mudança estrutural no material com a temperatura. e) Acompanhar mudanças induzidas 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 distinguem-se 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 (S) (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 detetor proporcional (PD) e a fonte de alta voltagem (HPS).
- 2) As unidades de amplificação de sinais: pré-amplificador (PRE-AMP) e amplificador (AMP)

3) Dois analisadores monocanal (Single Chanel Analyser, SCA 101, MWE), (SCH 1 e 2).

4) Sistema 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. Nas medidas a alta temperatura foi usado o analisador multicanal CMCA-2000 da WISSEL.

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

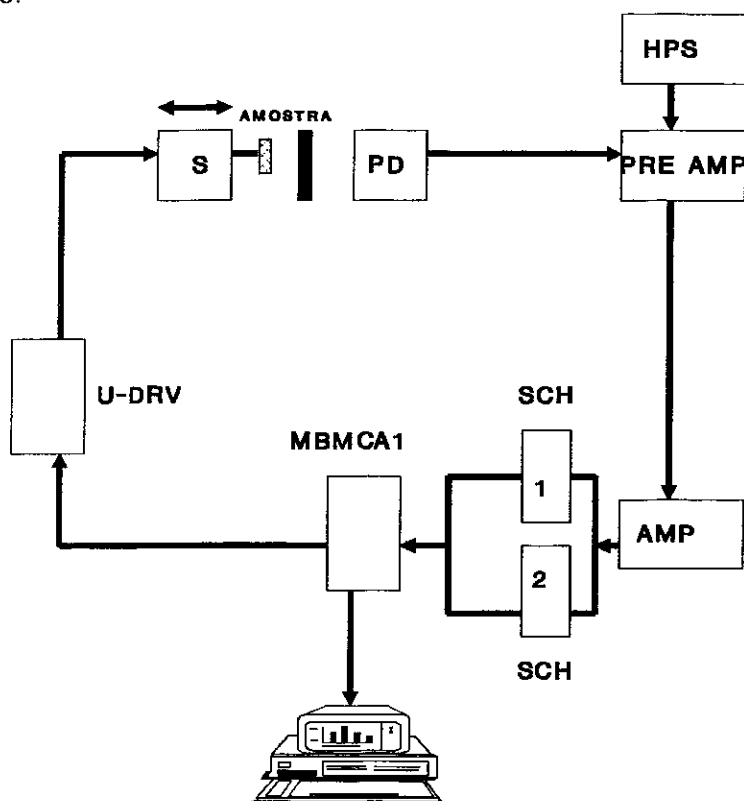


Figura 2.2 Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer usado neste trabalho.

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 e pela bobina sensora. 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 a 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 acionado, o analisador multicanal emite outro pulso que detem 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 utiliza-se um "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.

Fontes Mössbauer:

A fonte radioativa utilizada para espectroscopia Mössbauer foi a de $^{57}\text{Co/Rh}$, com atividade de 50 mCi.

Espessura da amostra:

Para o cálculo da quantidade de amostra colocada no porta amostra foi usado o método sugerido por Gary J. Long [57], que considera como critério para a espessura do absorvedor, a relação $t = 2 / \sum_i f_i \mu_{e,i}$ (expressa em g/cm^2) para as amostras contendo átomos leves que tem pequeno coeficiente de absorção de massa μ_e (expresso em cm^2/g) e portanto pequena absorção eletrônica; f_i representa a fração de massa do elemento i no absorvedor. Para o caso de amostras contendo átomos com alta absorção eletrônica, a espessura pode ser dada por $t = 1 / \sum_i f_i \mu_{e,i}$, e a espessura usada ficará na faixa de valores compreendida entre $t < t_{\text{usado}} < 2t$.

2.3.3 Fator f

É conhecido que o efeito Mössbauer está fundamentalmente relacionado aos processos de absorção e de emissão ressonante nuclear sem perda da energia de recuo. Assim sendo, o fator f mede a probabilidade de ocorrer uma transição nuclear sem alteração dos modos vibracionais do sólido. Considerando os estados vibracionais da rede inicial $|L_i\rangle$ e final $|L_f\rangle$, então, para processos de absorção (ou de emissão) de fónon zero, onde os modos de vibração da rede devem permanecer inalteráveis, tem-se que $L_i = L_f$. Adicionalmente, se levarmos em consideração que as forças nucleares de curto alcance não perturbam os estados vibracionais da rede, então a probabilidade f pode ser expressa somente em termos dos números quânticos que descrevem os estados da rede, isto é:

$$f = \text{const} \times \left| \langle L_i | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} | L_i \rangle \right|^2, \quad (2.1)$$

onde o termo exponencial corresponde à parte do hamiltoniano de interação entre a radiação γ e o núcleo, que depende da posição do núcleo, sendo \mathbf{k} o vetor de onda do fóton γ correspondente, absorvido ou emitido. Esta relação, apesar de não levar em conta transições entre estados degenerados da rede e processos multi-fonônicos, constitui uma boa aproximação e é geralmente usada.

Assumindo numa primeira aproximação que as forças inter-atômicas são harmônicas, e fazendo uma adequada expansão da relação (2.1), esta transforma-se na conhecida expressão:

$$f = e^{-i\mathbf{k}^2 \langle x^2 \rangle} = e^{-i(E_\gamma / \hbar v)^2 \langle x^2 \rangle} = e^{-i(2\pi/\lambda)^2 \langle x^2 \rangle} \quad (2.2)$$

onde: E_γ e λ correspondem à energia e ao comprimento de onda do fóton γ , emitido ou absorvido, respectivamente. Pode-se notar que esta relação permite estudar efeitos sobre os espectros Mössbauer resultantes do movimento dos átomos, cujas vibrações térmicas são representadas através do termo $\langle x^2 \rangle$, aliás este termo depende da firmeza das ligações químicas, o que permite determinar a temperatura de Debye característica do sólido. Nota-se também que o fator f depende da fração $\langle x^2 \rangle / \lambda^2$, porém os percursos dos átomos devem ser menores que os comprimentos de onda dos raios γ para que o efeito Mössbauer seja detectável.

Considerando o modelo de Debye para descrever os modos vibracionais num cristal, então a expressão (2.2) para f transforma-se em:

$$f = e^{-\frac{6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\}}, \quad (2.3)$$

onde: $E_R = (E_\gamma)^2 / Mc^2$, sendo M a massa do átomo e θ_D é a temperatura de Debye.

Para baixas temperaturas ($T \ll \theta_D$) a equação anterior pode ser aproximada para:

$$f = e^{-\frac{E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\}}, \quad (2.4)$$

já para altas temperaturas ($T \gg \theta_D/2$) aproxima-se por:

$$f = e^{\left[\frac{-6E_R T}{k\theta_D^2} \right]}. \quad (2.5)$$

Estas equações permitem relacionar a dependência com a temperatura do fator f obtida através da medida das áreas de absorção dos espectros Mössbauer com a correspondente temperatura de Debye, θ_D . São conhecidas as limitações do modelo de Debye, particularmente para sistemas sólidos complicados ou para sistemas com impurezas, apesar disto, no presente trabalho este método será usado para estudar propriedades dinâmicas do Fe na rede.

Outro efeito dinâmico dos átomos Mössbauer na rede pode ser estudado através do valor quadrático médio da velocidade, $\langle v^2 \rangle$. Este efeito é conhecido como efeito Doppler de Segunda Ordem (DSO) e produz um deslocamento nas linhas de absorção Mössbauer com a temperatura. A origem deste efeito está na contribuição relativista ao deslocamento isomérico dependente da temperatura, o que produz uma tendência a valores do deslocamento isomérico mais negativos quando a temperatura aumenta[58].

O deslocamento isomérico devido ao efeito Doppler de Segunda Ordem pode ser escrito como:

$$\delta_{DSO} = -\langle v^2 \rangle / 2c, \quad (2.6)$$

O valor quadrático médio da velocidade, segundo o modelo de sólidos de Debye, pode ser aproximado no limite de temperaturas baixas, $T \ll \theta_D$, por:

$$\langle v^2 \rangle \approx \frac{9}{8} \frac{k\theta_D}{M} + \frac{3\pi^4}{5} \frac{kT}{M} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (2.7)$$

e para temperaturas altas, $T \gg \theta_D/2$, tem-se:

$$\langle v^2 \rangle \approx \frac{3kT}{M} \left\{ 1 + \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{1680} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^4 + \dots \right\}, \quad (2.8)$$

de modo que nota-se um comportamento linear do δ_{DSO} com a temperatura, ao desprezar os termos $(\theta_D/T)^n$, resultando:

$$\delta_{DSO} = -\frac{3k_B T}{2Mc}. \quad (2.9)$$

No caso particular do ^{57}Fe , esta inclinação característica, válida para o intervalo de temperaturas altas, é de $7.7 \times 10^{-4} \text{ mm/s K}^{-1}$.

Finalmente outros efeitos dinâmicos relacionados à difusão atômica também poderiam ser observados através do aumento das larguras das linhas dos espectros Mössbauer.

2.3.4. Técnicas de ajuste de espectros Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram ajustados com os Programas Normos de R.A. Brand da Universidade de Mainz (Alemanha)[59]. Este programa permite o ajuste de espectros com sítios definidos (SITE) e com distribuição de sítios (DIST). No presente trabalho foram usados os dois programas, a escolha de um ou de outro dependeu da natureza dos espectros analisados. O programa SITE é geralmente usado quando se conhece a existência de sítios definidos de Fe sem nenhuma correlação entre os parâmetros hiperfinos de um e outro sítio. O programa DIST é usado quando resulta evidente a existência de uma ou mais distribuição de sítios com alguma correlação entre seus parâmetros hiperfinos.

No presente trabalho estes programas foram usados para ajustar espectros Mössbauer de ^{57}Fe de amostras em forma de pó.

Os Programas Normos tem múltiplas possibilidades de aplicação a diversos isótopos Mössbauer, além do ^{57}Fe (SITE-DIST), tais como: ^{119}Sn , ^{197}Au , ^{151}Eu e ^{121}Sb . Os dois programas foram construídos com estruturas semelhantes, de modo que ambos requerem duas entradas de informações para iniciar o processo de ajuste:

a) - uma entrada (DATA - Namelist Parameters), onde se especifica os parâmetros de controle dos dados que provém do espectro experimental, tais como: o formato de dados, o ponto tentativo de "folding", velocidade máxima, forma de sinal do "driver", número de canais que foram usados, etc., e os parâmetros de controle do tipo de avaliação teórica que será executado, como por exemplo: ajuste do espectro, simulação de espectro ou comparação de um espectro teórico com o experimental, além dos parâmetros de controle de saída;

b) - outra entrada (PARAM - Namelist Parameters), onde se indicam os parâmetros de controle das diferentes variáveis hiperfinas. De acordo com o tipo e método de ajuste escolhido, esta parte é diferente para cada programa, SITE ou DIST.

O programa SITE pode ajustar singletos, dupletos quadrupolares, sextetos ou octetos magnéticos (cálculos de perturbações de primeira ordem). Adicionalmente este programa possui outra possibilidade de ajustar os espectros por solução exata do hamiltoniano estático para qualquer transição Mössbauer (HAMILT=.TRUE.,). Esta possibilidade necessita dos valores dos spins no estado fundamental e no estado excitado, além do valor da razão do fator g nuclear entre estes estados. A versão SITE pode ser aplicada tanto para amostras mono-cristalinas (IFSC=.TRUE.,) como amostras em forma de pó (IFSC=.FALSE.,) ou com evidência de efeitos de texturas (IFGK=.TRUE.,).

O programa DIST permite ajustar espectros Mössbauer com distribuição de parâmetros hiperfinos, tanto quadrupolares quanto magnéticos, podendo ser considerados até 5 sítios cristalinos. O número máximo de sub-espectros é de 40, incluídos os espectros cristalinos, e o número máximo de blocos de distribuição é 2.

No presente trabalho foram usados a distribuição de campo hiperfino magnético simples (Método 1). O Método 1 oferece uma possibilidade de ajuste rápido basicamente de sextetos ou octetos (EXACT=.TRUE.,) considerando assimetrias muito simples.

Finalmente, efeitos da espessura da amostra podem ser levados em conta usando a opção da integral de transmissão (IFTRAN =.TRUE.,). Neste caso é preciso entrar com os valores da espessura do absorvedor, o fator de Debye-Waller e a largura de linha da fonte [59].

O procedimento considerado no ajuste dos espectros usando o programa NORMOS-SITE limita o número de variáveis a serem ajustadas permitindo manter livre apenas 10 parâmetros (.TRUE.,), dos quais um é o “background”, portanto só é possível ajustar de cada vez 9 parâmetros. O que é feito em geral é realizar uma série de ajustes nos quais alternam-se os parâmetros fixos (.FALSE.,) e as variáveis até chegar ao um χ^2 (critério de ajuste) ≈ 1 .

2.3.5 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 *110-120 K*.

2.3.6 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. Esta bomba tem duas partes, a bomba primaria que permite obter uma pressão de $\sim 10^{-1}$ mbar (10^{-4} atm), e a bomba difusora na qual se pode obter uma pressão de até $\sim 10^{-3}$ mbar (8×10^{-5} atm). O controlador de temperatura é o modelo MTC-3 da ELSCINT e o termopar usado foi de cromel- alumel, sendo a voltagem lida em um voltímetro ECB, modelo MDA-550. O analisador multicanal foi o modelo CMCA-2000 da WISSEL. A fonte usada foi de ^{57}Co em Rh mantida à temperatura ambiente.

2.3.7 Medidas da Resistividade dc

O diagrama de bloco do sistema de medida de resistividade está mostrado na fig.2.3. Esta montagem permite medir quatro amostras ao mesmo tempo, utilizando um multímetro de 10 canais de leitura. A seleção destes canais é feita por um sistema interno de relés, que são acionados através do computador. As amostras são alimentadas por uma fonte de corrente dc estabilizada. A saída do multímetro é ligada a um nano-voltímetro através de um relé, que só fecha o circuito quando uma tensão é aplicada nos seus terminais. O nano- voltímetro possui duas faixas de operação: uma faixa de volts dividida em quatro escalas de 0,2, 2, 20, 200 e 1000 V, e outra faixa de nanovolts

dividida em tres escalas de 200, 20 e 2 mV. As medidas são feitas, em geral, utilizando a escala de nano volts, sendo o relé necessário para proteção do equipamento.

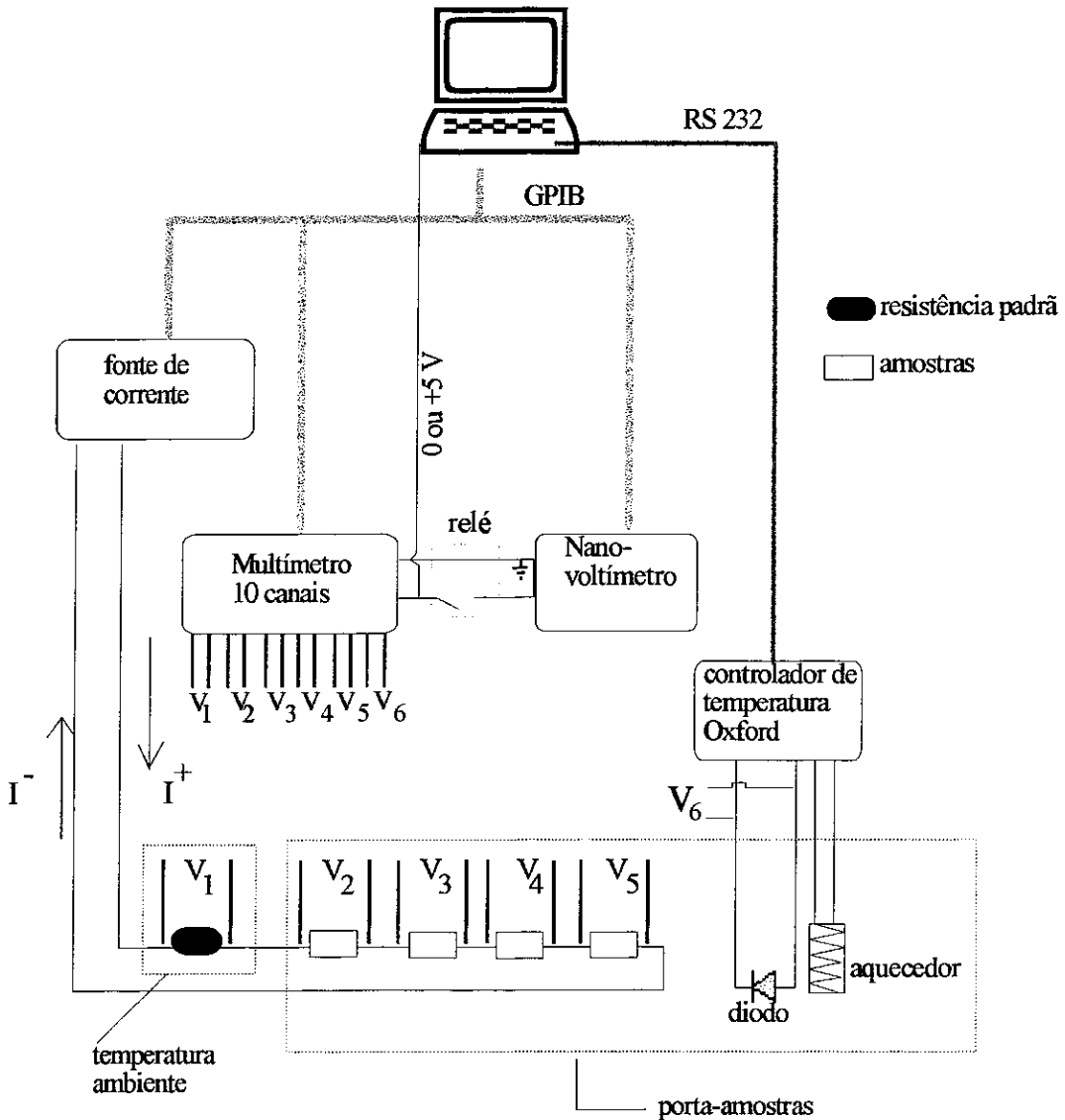


Fig. 2.3: Diagrama de bloco do sistema de medida de resistividade.

Os valores de voltagem na saída do multímetro são lidos pelo computador e comparados com o valor máximo que pode ser lido pelo nano-voltímetro. Se o valor lido ultrapassar este limite, a voltagem considerada é a que fornece o multímetro (que tem a mesma precisão do nano-voltímetro na faixa de volts). Caso seja menor, uma tensão enviada pelo computador acionará o relé que conecta o multímetro ao nano-voltímetro, e a voltagem considerada é aquela lida no nano-voltímetro. A resistência

padrão é medida do mesmo modo que as amostras, utilizando-se um dos canais do multímetro.

O produto RI do valor total R das resistências das amostras, que formam um circuito em série (vide fig.2.4), e do valor da corrente I que circula nas amostras, não pode ultrapassar o valor limite de tensão de saída da fonte de corrente que é de $100 V_{dc}$. É importante considerar este limite em medidas de semicondutores. Entretanto, o programa verifica a cada ponto se este limite está sendo respeitado. Caso RI ultrapasse o valor de $100 V_{dc}$, o programa diminui automaticamente o valor da corrente. A medida da tensão na resistência padrão R_p é feita a cada ponto para verificar a estabilidade do valor da corrente gerada pela fonte.

As amostras são instaladas sobre uma peça retangular de cobre de dimensões $4.5 \times 3 \times 0.8$ cm (fig.2.4). O isolamento elétrico entre o cobre e as amostras é feito colocando-se com verniz VGE-7031 da Lake Shore (comumente utilizado no isolamento de fios elétricos) uma folha de papel de seda muito fina na superfície do cobre. As amostras são fixadas, também com verniz VGE-7031, sobre o papel. Este verniz possui boas propriedades de condução térmica, o que melhora o contato térmico entre a amostra e o cobre. Os condutores das amostras - fios de cobre de cerca de $70 \mu\text{m}$ de diâmetro - são presos sobre o papel, com o mesmo verniz, para evitar que em baixas temperaturas as tensões nos fios rompam os contatos de tinta prata. A conexão entre a fiação da haste e do porta-amostra é feita através de solda comum na outra face da peça de cobre.

Um diodo de silício, instalado próximo às amostras (ver fig.2.4), é utilizado tanto para leitura, quanto para o controle de temperatura. A tensão gerada no diodo é enviada para um dos canais do multímetro e paralelamente para o controlador de

temperatura. A temperatura é calculada a partir da função utilizada no ajuste da curva de calibração do sensor. Em geral este ajuste é feito com os polinômios de Chebichev para diferentes faixas de temperatura. A cada ponto é feita uma comparação e a temperatura é calculada usando os coeficientes do polinômio relativos aquela faixa de temperatura. O cálculo da temperatura nos permite uma precisão de milésimo de Kelvin. O controle de temperatura nos permite uma estabilidade de cerca de 10 mK, abaixo de $\sim 10K$, enquanto que para temperaturas mais altas é de cerca de 100 mK.

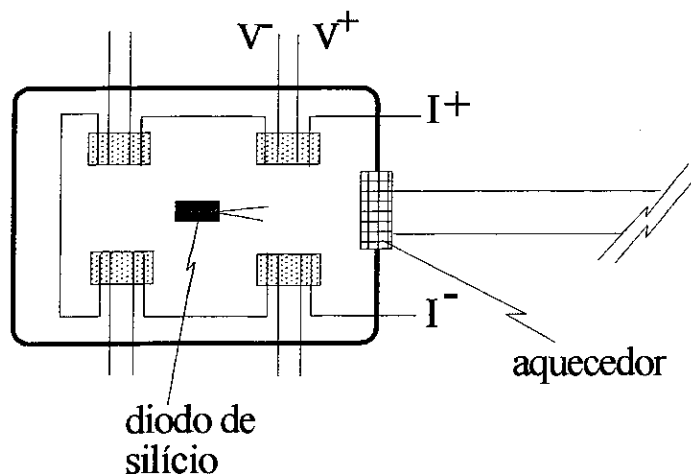


Fig.2.4: Representação esquemática do porta-amostras: as amostras são coladas sobre a superfície de uma peça de cobre. O sensor de temperatura, instalado próximo às amostras, e um aquecedor solidário ao cobre, na parte superior, são usados para fazer o controle de temperatura. As ligações são feitas de modo a não haver contato elétrico entre os condutores de corrente e de tensão das amostras.

O controlador de temperatura alimenta o diodo, com uma corrente de $10 \mu A$, e o aquecedor instalado na parte superior do porta amostras (ver fig.2.4). O computador envia para o controlador o valor desejado de temperatura, os parâmetros PID (Proporcional, Integral e Derivada) que devem ser utilizados e o passo da temperatura. A comparação da voltagem lida com a selecionada, e a regulagem da voltagem para o aquecedor é feita automaticamente pelo controlador.

A cada temperatura são feitas várias medidas das voltagens nas amostras (quantas vezes estiver estipulado no programa de medida) para a corrente no sentido positivo I^+ e negativo I^- : primeiro são medidos todos os canais para I^+ , depois para I^- .

Para cada sentido da corrente (I^+ e I^-) é medida a temperatura (antes e depois das medidas dos canais) e o valor da tensão na resistência padrão. A cada ciclo (considere-se um ciclo, a medida de todos os canais para os dois sentidos da corrente I^+ e I^-), a leitura de cada canal para I^+ é subtraída da leitura correspondente para I^- . Deste modo, as contribuições do ruído e do efeito termopar (força eletromotriz (fem) produzidos nas juntas - contatos das amostras e as soldas nos conectores no topo do criostato - dos condutores elétricos, devido à diferença de temperatura dentro e fora do criostato) são reduzidos ou mesmo eliminados. Isto pode ser verificado pela equação:

$$V^+ - V^- = (RI^+ + v) - (RI^- + v) = 2RI \quad (2.10)$$

onde $V^+ = RI^+$ é a voltagem lida em uma das amostras, $v = v_{\text{ruído}} + v_{\text{fem}}$ que não dependem do sentido da corrente, e $I^+ = -I^-$.

Utilizamos o método das quatro pontas para as medidas da resistividade: dois contatos para a aplicação de corrente e outros dois para a medida da voltagem. Os contatos elétricos entre amostras e condutores são feitos com tinta-prata ou epoxi-prata. Duas são as configurações possíveis dos contatos para o cálculo da resistividade, mostradas na figura 2.5a e 2.5b.

$$\rho = R \frac{Lc}{d} \quad (2.11)$$

onde R é obtido da lei de Ohm $R = V/I$. Em geral, este método exige que as amostras sejam longas o suficiente para que a corrente seja homogênea na região central, onde se mede a voltagem.

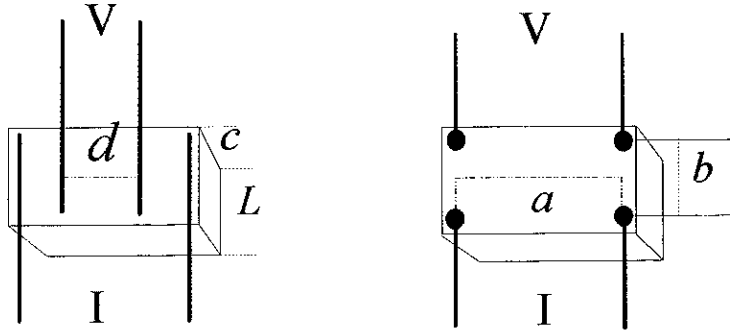


Fig.2.5: (a) Configuração convencional dos contatos para cálculo da resisitividade e (b) Configuração para utilização do método de Van der Pow [53,54].

O método de Van der Pow [60,61] tem a vantagem de poder ser utilizado em amostras de qualquer dimensão ou formato, desde que o cálculo de ρ dependa somente das distancias entre os contatos (a,b) e da espessura da amostra (c)(vide fig.3.4.3.b). O cálculo de ρ , que pode ser estudado em detalhes nas refs. 53 e 54, é feito através da equação:

$$\rho = \frac{\pi}{4} R \left[\frac{2}{ac} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{s} \frac{\varepsilon_n}{\sinh(\pi bs)} \right]^{-1},$$

(2.12)

$$\text{com } s = \left\{ \left[\frac{2\ell + 1}{a} \right]^2 + \left[\frac{n}{c} \right]^2 \right\}^{1/2}, \quad \varepsilon_0 = 1, \quad \varepsilon_n = 2 \text{ para } n > 0, \text{ e } R = V/I.$$

Os compostos que estudamos no presente trabalho são quebradiços e em geral apresentam micro-rachaduras que impedem uma medida precisa da resisitividade. Portanto, os resultados de $\rho(T)$ vs T que serão apresentados no capítulo 3 serão normalizados pelo valor à temperatura ambiente TA (ρ_{TA}), de modo a eliminar estas contribuições à resistividade. Deste modo, elimina-se também o fator devido à

dimensão das amostras, não sendo portanto necessário utilizar o método de Van der Pow.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

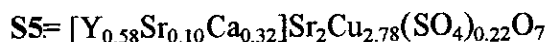
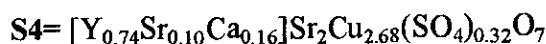
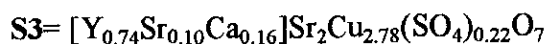
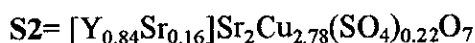
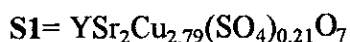
Neste capítulo apresenta-se os resultados e discussão do estudo feito por análise de difração de raios-X, resistividade elétrica e espectroscopia Mössbauer de alguns compostos do tipo $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, análogo ao Y-Ba-Cu-O contendo oxianions sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}) e borato (BO_4^{3-}), assim como o composto relacionado ao YBaCuO contendo FeS.

Foram preparadas várias séries de compostos variando os oxianions, o conteúdo de oxigênio, dopando com ferro e substituindo parcialmente Y por Sr e Ca.

3.1 Compostos contendo sulfato

3.1.1 Compostos sem ferro

Nesta primeira série foram preparados os seguintes compostos sem ferro e com conteúdo de oxigênio O_7 o que resulta numa fórmula não estequiométrica:



Deve-se observar que os compostos denominados S3, S4 e S5 contém cálcio substituindo parcialmente o Y, e variando-se também a concentração do sulfato substituindo Cu(1).

3.1.1.1 Difração de raios-X

A Fig. 3.1 mostra os padrões de difração de raios-X representativos desta série contendo sulfato (SO_4^{2-}). Todos os padrões apresentam picos bem definidos, o que demonstra uma boa cristalização das amostras. Os padrões de difração foram indexados numa estrutura perovskita ortorrômbica levando em conta pelo menos vinte picos dos quais os principais são: (013), (103), (110), (014), (104), (005), (113), (020), (200), (006), (123), (213), (116), (026) e (206), com o grupo espacial Pmmm, similar ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Foram utilizados os programas INDEX.EXE (que permite achar os índices h,k,l) e CELREF.EXE (que permite achar os valores de a, b e c da rede). Na tabela 3.1 são apresentados os parâmetros da rede cristalina e os valores da ortorrômbicidade, definida como $2(b-a)/(b+a)$ obtidos para estas amostras e que são comparados com os valores reportados na literatura para o composto denominado S3= $[\text{Y}_{0.74}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.16}]\text{Sr}_2\{\text{Cu}_{2.78}(\text{SO}_4)_{0.22}\}\text{O}_{6.12}$ [40]. O decréscimo dos parâmetros de rede em relação ao $\text{YBaCuO}:1:2:3$ ($a=3.820\text{Å}$, $b=3.88\text{Å}$, $c=11.68\text{Å}$ e $V=173.116\text{Å}^3$ [62]) pode ser atribuído ao fato de que o raio iônico do Sr^{2+} em coordenação decahedral é de 1.36Å enquanto que para o Ba^{2+} e de 1.52Å [63,64].

O valor do parâmetro c é ligeiramente maior nas amostras que contêm cálcio, como S3 e S5, comparado com aquela que não tem cálcio como a amostra S1, pelo fato do raio do ion de Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}}=1.00\text{Å}$) ser maior que o de Y^{3+} ($r_{\text{Y}^{3+}}=0.90\text{Å}$) em coordenação 6 [64].

O volume da cela unitária cresce com a incorporação de Ca na estrutura se comparado com as amostras sem Ca, e diminui quando Sr substitui o Y (ver S1 e S2).

Para os compostos contendo cálcio tem-se a presença de alguns outros picos devidos à formação de fases espúreas (assinaladas na figura 3.1 por asteriscos (*)).

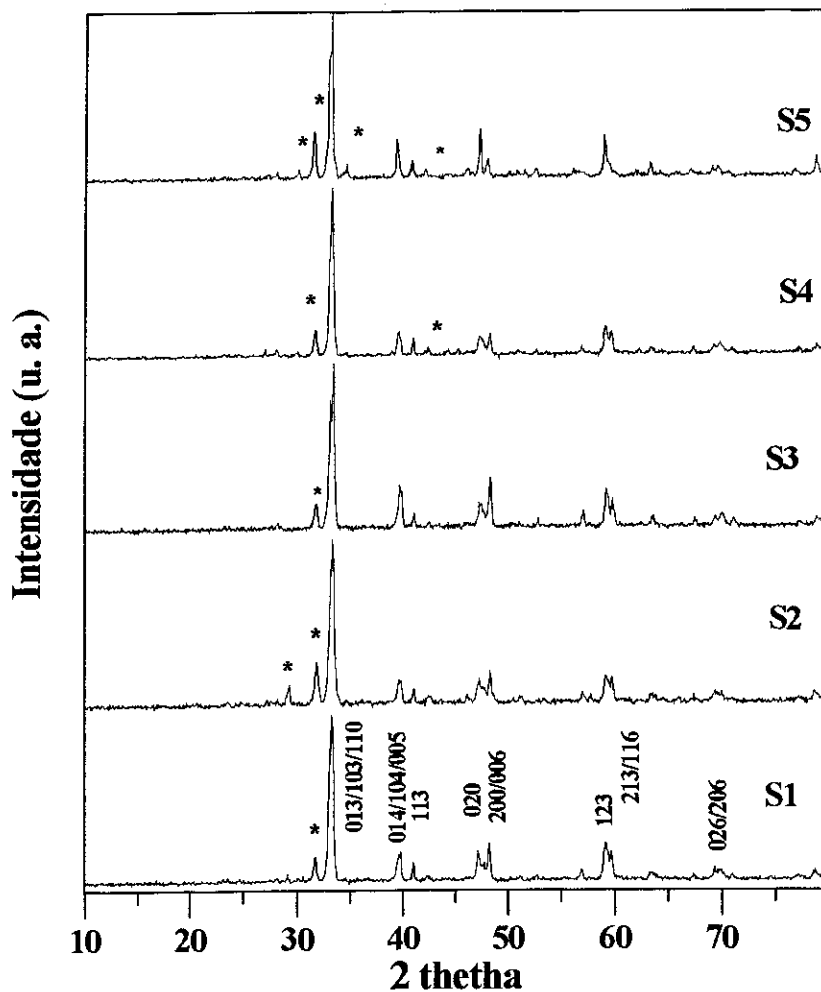


Figura 3.1 Padrões de difração de raios-X da série contendo sulfato.

Tabela 3.1 Parâmetros de rede cristalina da série contendo sulfato . O erro estimado está indicado no parêntesis.

Amostra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	2(b-a)/(b+a)
S1	3.821(2)	3.843(2)	11.264(6)	165.381	0.0058
S2	3.820(2)	3.844(2)	11.248(5)	165.153	0.0062
S3	3.823(1)	3.841(1)	11.273(4)	165.554	0.0047
S4	3.824(5)	3.844(3)	11.263(9)	165.526	0.0052
S5	3.823(2)	3.842(2)	11.266(9)	165.486	0.0051
S3[40]	3.8254(2)	3.8436(2)	11.2572(8)	165.518	0.0047

3.1.1.2 Resistividade elétrica

A figura 3.2 mostra a medida da resistividade elétrica normalizada com relação a 242K em função da temperatura para as amostras S1, S2, S3 e S4.

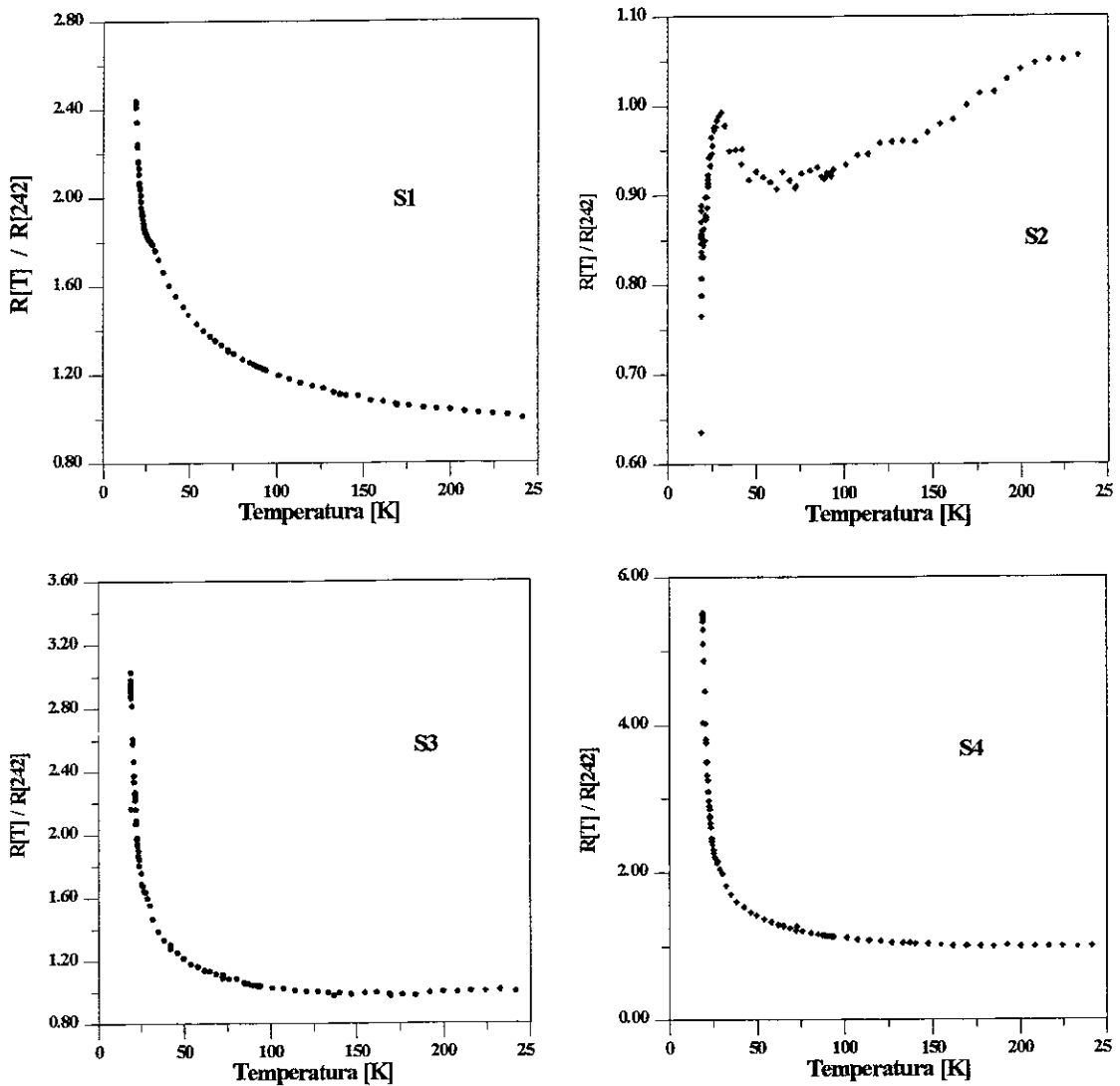


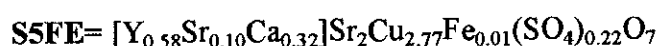
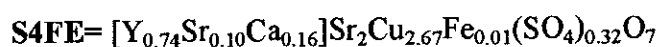
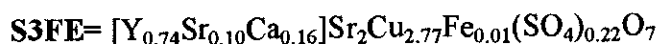
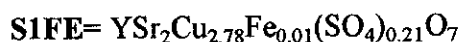
Figura 3.2 Medida da resistividade elétrica normalizada para as amostras S1, S2, S3 e S4.

A amostra S1 = $YSr_2Cu_{2.79}(SO_4)_{0.21}O_7$ reportada na literatura [40] como antiferromagnética apresentou um comportamento semicondutor, confirmando seu caráter isolante. A amostra S2 = $[Y_{0.84}Sr_{0.16}]Sr_2Cu_{2.78}(SO_4)_{0.22}O_7$ apresenta um comportamento metálico até 60K seguido de um comportamento semicondutor, passando para uma fase supercondutora com um T_c em torno de 25K em concordância

com o reportado [40]. Para as amostras **S3** e **S4** que contém Ca nota-se um comportamento semicondutor em contraste com o comportamento superconductor reportado por Greaves et. al. [40]. Isto provavelmente está relacionado à incorporação de um menor conteúdo de Ca que o nominal (o que acrescenta uma diminuição de buracos introduzidos nos planos $\text{Cu}(1)\text{O}_x$ pelo Ca); presença de fases espúreas que efetivamente foram observadas nos espectros de difração de raios-X; ou a um desbalançamento de O_2 .

3.1.2 Compostos com O_7 contendo ferro

Com a finalidade de realizar estudos usando a técnica da espectroscopia Mössbauer, foram preparados os mesmos compostos já mencionados anteriormente (**S1**, **S2**, **S3**, **S4** e **S5**) agregando-se uma quantidade pequena de ^{57}Fe , que representa 0.3 at.% de Fe no lugar do Cu. As amostras tem a seguinte composição química nominal:



3.1.2.1 Difração de raios-X

A figura 3.3 mostra os padrões de difração de raios-X para esta série contendo sulfato e dopada com ferro. Estes padrões de difração foram indexados da mesma forma descrita anteriormente, verificando-se que a inclusão de Fe não altera a estrutura da cela unitária, que continua ortorrômbica. Na tabela 3.2 são apresentados os parâmetros da rede cristalina e os valores da ortorrômbicidade.

Observou-se que o volume da cela unitária destes compostos contendo Fe indica um aumento em relação aos mesmos compostos sem Fe. Este aumento não pode ser explicado apenas através de considerações do tamanho de raio iônico pois $r_{\text{Fe}^{3+}} \approx r_{\text{Cu}^{2+}}$, $r_{\text{Cu}^{3+}}$ devendo-se levar em conta também o aumento do conteúdo de oxigênio[62]. Para os compostos que contém cálcio pode-se observar a presença de outros picos devidos à formação de fases espúreas.

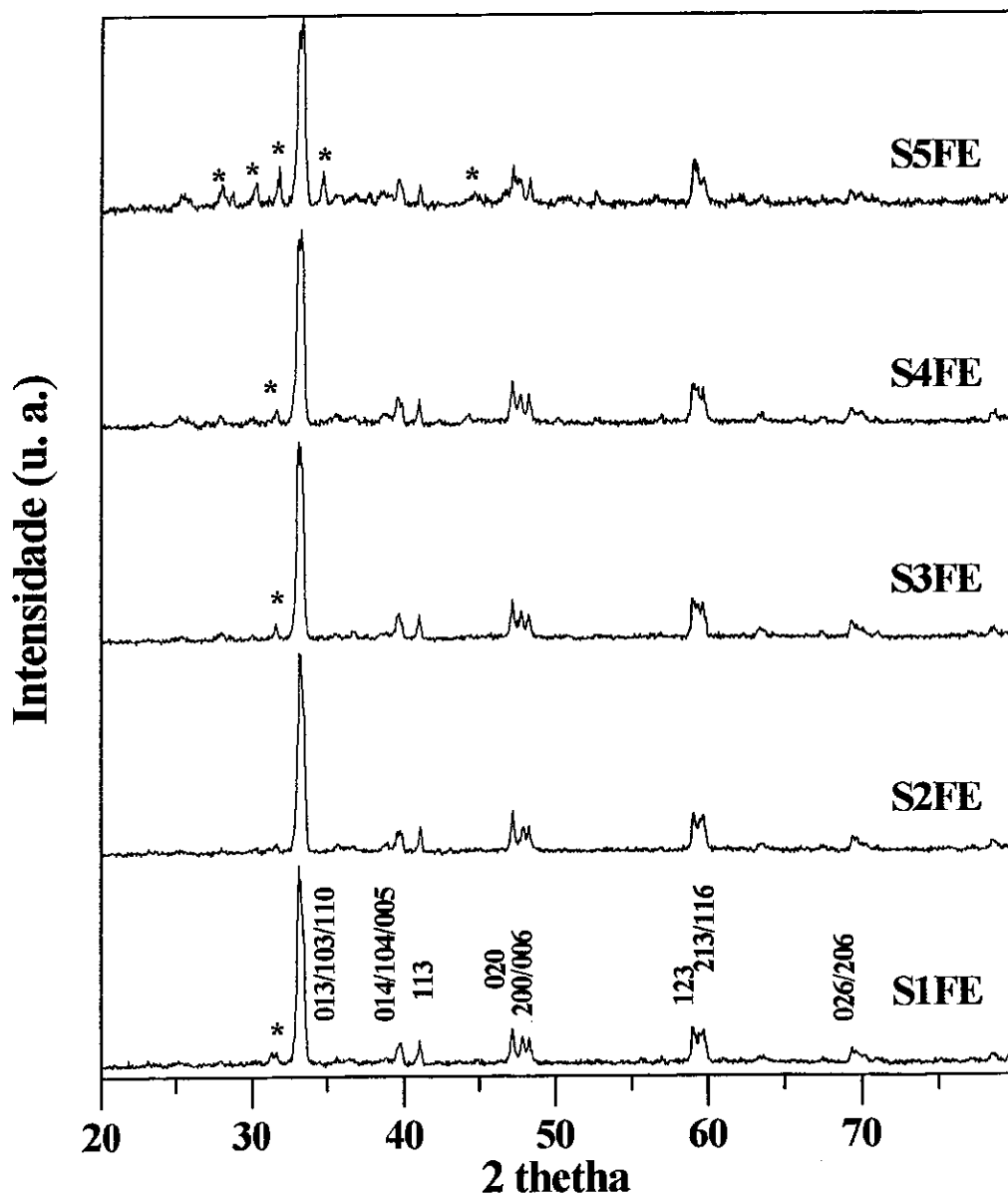


Figura 3.3 Padrões de difração de raios-X da série sulfato contendo 0.3 at.% de Fe.

Tabela 3.2 Parâmetros de rede cristalina da série contendo sulfato e 0.3 at.% de ^{57}Fe . O erro estimado está indicado no parêntesis.

Amostra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	2(b-a)/(b+a)
S1FE	3.827(2)	3.841(2)	11.274(6)	165.717	0.0037
S2FE	3.815(3)	3.844(2)	11.272(9)	165.295	0.0076
S3FE	3.823(3)	3.844(3)	11.264(9)	165.508	0.0055
S4FE	3.818(3)	3.847(3)	11.272(7)	165.552	0.0076
S5FE	3.825(2)	3.844(2)	11.258(6)	165.518	0.0050
S3[40]	3.8254(2)	3.8436(2)	11.2572(8)	165.518	0.0047

Visando tentar eliminar as fases espúreas e melhorar a oxigenação, esta série de amostras, foi submetida a um tratamento térmico a 450°C por 12 horas em fluxo de oxigênio.

Nos padrões de difração para as amostras contendo cálcio, isto é, em S3FE, S4FE e S5FE observa-se o desaparecimento dos picos devido às impurezas, que apenas permanecem na amostra S1FE.

3.1.2.2 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente

Para este conjunto de amostras foram realizados estudos por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente (TA), como é mostrado na figura 3.4 e 3.5.

Os espectros primeiramente foram obtidos em intervalo de alta velocidade com a finalidade de observar a presença de alguma componente magnética. Todos os espectros apresentam somente interação quadrupolar elétrica.

Estes espectros foram ajustados usando dubletes quadrupolares simétricos (chamados de espécies A, B, C, D e D') que correspondem às diferentes configurações de oxigênio para o átomo de Fe localizado no sítio do Cu.

Na tabela 3.3 apresenta-se os parâmetros Mössbauer obtidos ao ajustar tais espectros. Levando em conta os valores do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar, podemos dizer que as espécies designadas **A**, **B**, **C** e **D** estão presentes também no sistema YBaCuO e compostos relacionados [52,53,54,55,56].

A espécie **A** (QS=1.97 mm/s e IS~-0.10 mm/s) corresponde a uma configuração planar quadrada, deficiente em oxigênio, no sítio do Cu(1), tendo uma configuração eletrônica do ferro com spin intermediário ($S_z=3/2$) do Fe^{3+} (ver a figura 1.7.f.) onde se destaca a presença de dois oxigênos O(1) no eixo c e dois oxigênos O(4) no eixo b.

A espécie **B** (QS=1.04 mm/s e IS~-0.09mm/s) corresponde a uma configuração piramidal quadrada com a ocupação do O(5) para o Fe no sitio de Cu(1) tendo uma configuração eletrônica do Fe com spin intermediário ($S_z=3/2$) do Fe^{3+} (Fig. 1.7.b.).

A espécie **C** (QS~0.50 mm/s e IS~ +0.20 mm/s) é típica do Fe na posição do Cu(2) com uma configuração de oxigênio quasi-octahedral (Fig. 1.7.e.). Seu deslocamento isomérico é típico de uma configuração eletrônica do Fe^{3+} com alto spin ($S_z=5/2$) [65,66,67,68,69,70,82].

Esta espécie também tem sido observada em compostos do tipo $YSr_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ por Pissas et al. [71], em $Y_{1-x}Ca_xSr_2Cu_{3-y}Fe_yO_{6+z}$ por Terziev et al. [72] e em $Y_{1-x}Ca_xSr_2Cu_{2.5}Fe_{0.50}O_{6+z}$ e $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)O_{6+z}$ por M. G. Smith et al [75,76,77]. Para outros autores, seria mais provável que esta espécie correspondesse ao Fe no sítio do Cu(1) com uma configuração de oxigênio octahedral [53', 78].

Num estudo feito por E. Suard et al [82] por difração de neutrons nos compostos $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_7$ e $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_6$, é mostrado que o Fe está distribuído nos sítios do Cu(1) e Cu(2).

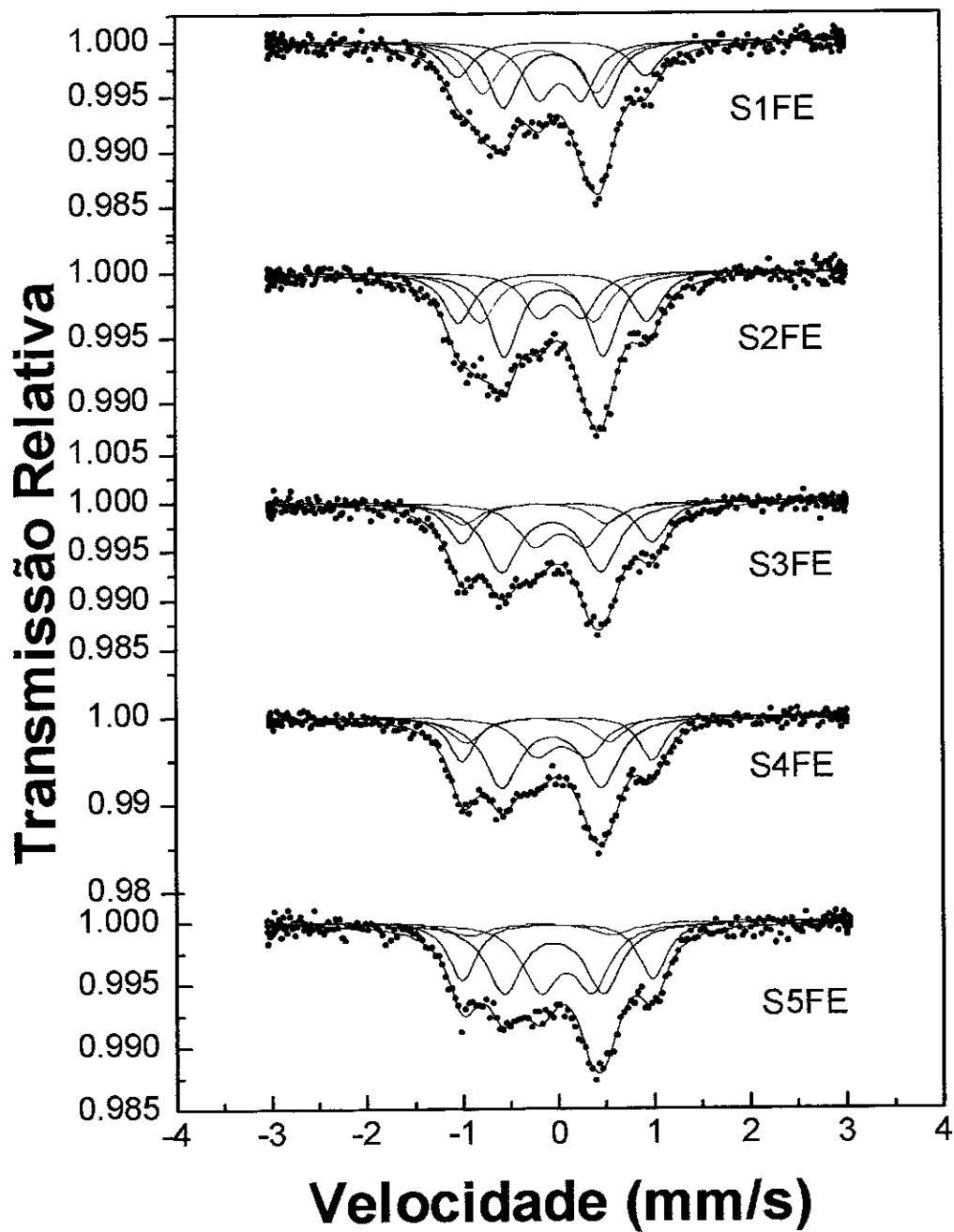


Figura 3.4 Espectros Mössbauer à TA da série contendo sulfato e dopada com 0.3 at.% de ^{57}Fe .

Tabela 3.3 Parâmetros Mössbauer para as amostras S1FE, S2FE, S3FE, S4FE e S5FE à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura(mm/s), A = Area Relativa(%).

Amostra	A			B			C			D			D'		
	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A
S1FE	0.069	1.97	0.37 17	0.141	1.04	0.37 31	0.160	0.45	0.37 25				-0.052	1.20	0.40 27
S2FE	0.075	1.97	0.37 22	0.088	1.04	0.37 36	0.157	0.45	0.37 18				-0.086	1.20	0.40 24
S3FE	0.109	1.99	0.37 20	0.052	1.04	0.45 42	0.151	0.54	0.45 25	-0.115	1.50	0.42 13			
S4FE	0.102	1.99	0.32 20	0.048	1.04	0.45 42	0.157	0.53	0.45 23	-0.098	1.50	0.42 15			
S5FE	0.098	1.99	0.35 23	0.060	1.04	0.45 36	0.192	0.54	0.45 33	-0.072	1.50	0.51 08			

$\Delta IS = \pm 0.002 \text{ mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS)

$\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o QS)

$\Delta A = \pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta \Gamma = \pm 0.01 \text{ mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ)

A espécie **D** (QS=1.50 mm/s e IS ~ -0.115 mm/s) é atribuída ao Fe³⁺ no sítio do Cu(1) com uma coordenação de oxigênio quasi-tetrahedral com uma vacância do O(4) ao longo do eixo b (Fig. 1.7.d.), típico para contornos de maclas (twin boundaries) [79,80].

A espécie **D'**, presente nos compostos **S1** e **S2** que não tem cálcio e cujos parâmetros não tem sido reportados na literatura para YBaCuO nem compostos relacionados, deve ser a espécie devida à presença do anion (SO₄) refletindo a presença do enxôfre (S) como primeiro vizinho do átomo de Fe na cadeia ao longo do eixo b. Com base no que foi discutido na seção 1.3 podemos sugerir que a configuração desta espécie é planar quadrada com átomos O(6), que podem ser considerados como átomos O(1) deslocados formando ligações curtas S-O, deixando as ligações Cu(2)-O muito longas (~3.1Å).

A figura 3.5 mostra os espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras **S1FE**, **S2FE**, **S3FE**, **S4FE** e **S5FE** depois de um terceiro tratamento feito a 450°C por 12 horas com fluxo de oxigênio. Na tabela 3.4 apresenta-se os parâmetros Mössbauer obtidos ao ajustar tais espectros.

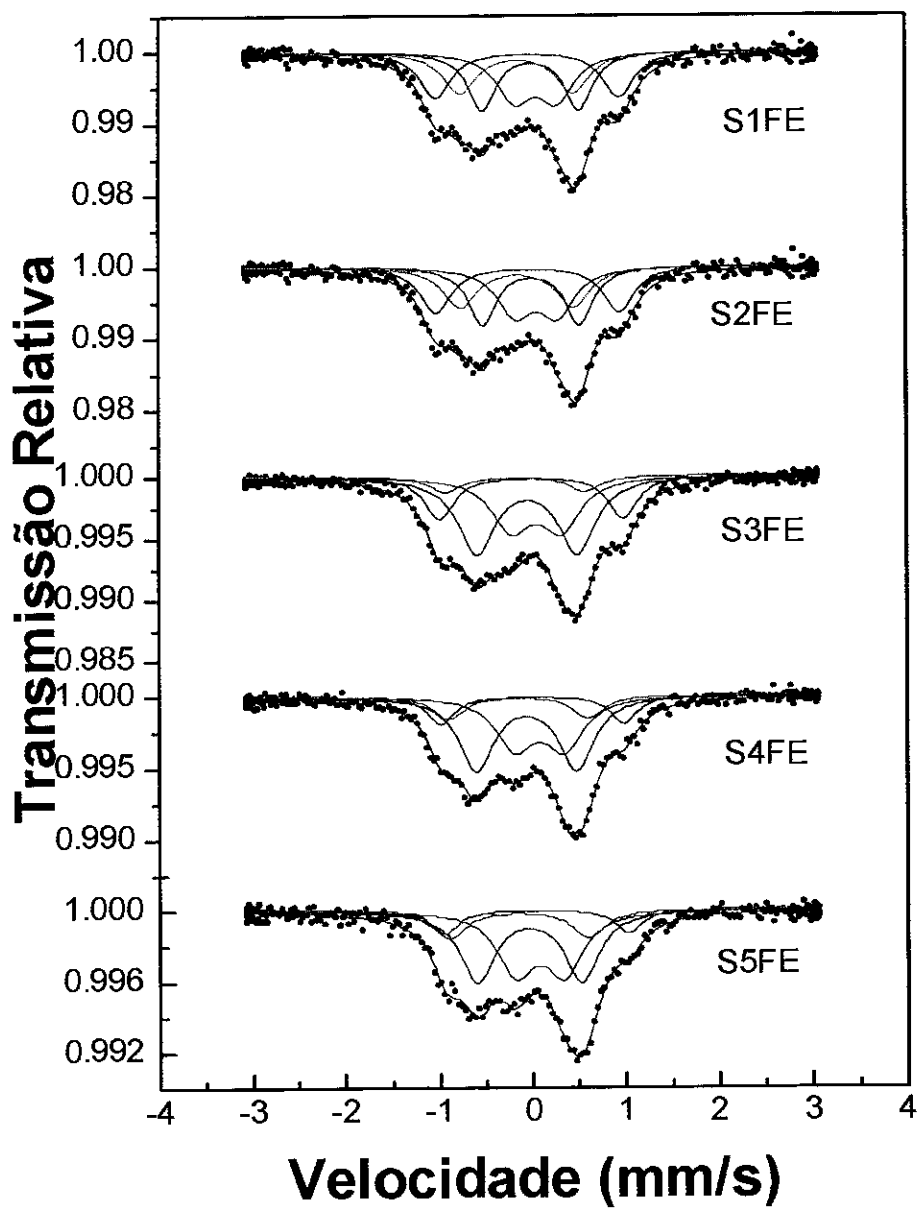


Figura 3.5 Espectros Mössbauer à TA da série contendo sulfato e dopada com 0.3 at.% de ^{57}Fe depois de um tratamento térmico à 450°C/12h com fluxo de oxigênio.

Tabela 3.4 Parâmetros Mössbauer para as amostras S1FE, S2FE, S3FE, S4FE e S5FE à TA depois de um tratamento térmico à 450°C/12h com fluxo de oxigênio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

Amostras	A			B			C			D			D'				
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	
S1FE	0.088	1.99	0.35	24	0.126	1.03	0.39	28	0.163	0.48	0.43	29		-0.023	1.24	0.44	19
S2FE	0.075	1.97	0.40	23	0.113	1.04	0.36	27	0.169	0.45	0.46	27		-0.037	1.22	0.44	23
S3FE	0.120	1.97	0.38	19	0.062	1.08	0.48	43	0.162	0.53	0.51	30	-0.066	1.50	0.40	08	
S4FE	0.11	1.97	0.36	13	0.050	1.08	0.45	43	0.196	0.53	0.50	32	-0.035	1.50	0.40	12	
S5FE	0.152	1.97	0.35	10	0.076	1.12	0.45	39	0.190	0.52	0.49	36	-0.035	1.50	0.43	15	

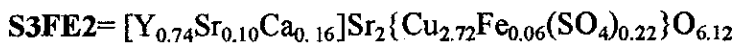
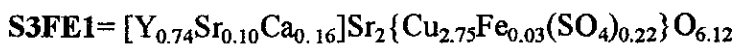
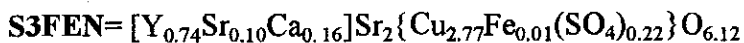
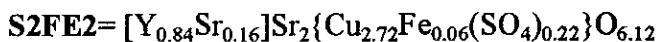
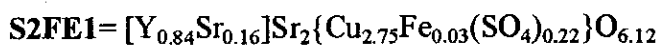
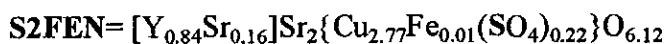
$\Delta IS = \pm 0.002$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o IS)
 $\Delta QS = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o QS)
 $\Delta A = \pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).
 $\Delta \Gamma = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para Γ)

Os espectros Mössbauer foram ajustados com os mesmos dubletes A, B, C, D e D' registrando-se somente uma variação nas áreas relativas, isto é, para as amostras S1 e S2 as espécies B e C contribuem com 55% e praticamente permanecem constantes depois do tratamento térmico. Os outros 45% restantes correspondem às espécies A e D'.

Enquanto nas amostras S3, S4 e S5 as espécies B e C que contribuem em média com 65% (antes da reoxigenação), aumentam para 75% depois do tratamento, as espécies A e D, que inicialmente ficaram em torno de 35%, decrescem para 25%.

3.1.3 Compostos estequiométricos com ferro.

Depois de uma discussão com o professor H. Raveau no encontro de química das cerâmicas supercondutoras realizado no Centro Internacional da Materia Condensada na Universidade de Brasília (abril de 1994), foi sugerida a preparação de outras amostras levando em conta a estequiometria do oxigênio. Foi então preparada uma nova série de compostos contendo sulfato, fosfato e borato com diferentes concentrações de ^{57}Fe (0.3 at.%, 1 at.% e 2 at.%). Os compostos preparados contendo sulfato apresentam a seguinte composição nominal:



correspondendo a 0.3at.%, 1at.% e 2at.% de ferro no lugar do Cu na cela unitária.

3.1.3.1 Compostos sem cálcio.

3.1.3.1.1 Difração de raios -X

A Fig. 3.6 mostra os padrões de difração de raios-X representativos da série contendo sulfato (SO_4^{2-}) sem cálcio (S2FEN, S2FE1 e S2FE2). Todos os padrões, indexados da mesma forma descrita anteriormente, apresentam picos bem definidos, o que demonstra uma boa cristalização das amostras.

Na tabela 3.5 são apresentados os parâmetros de rede cristalina assim como os valores da ortorrombicidade.

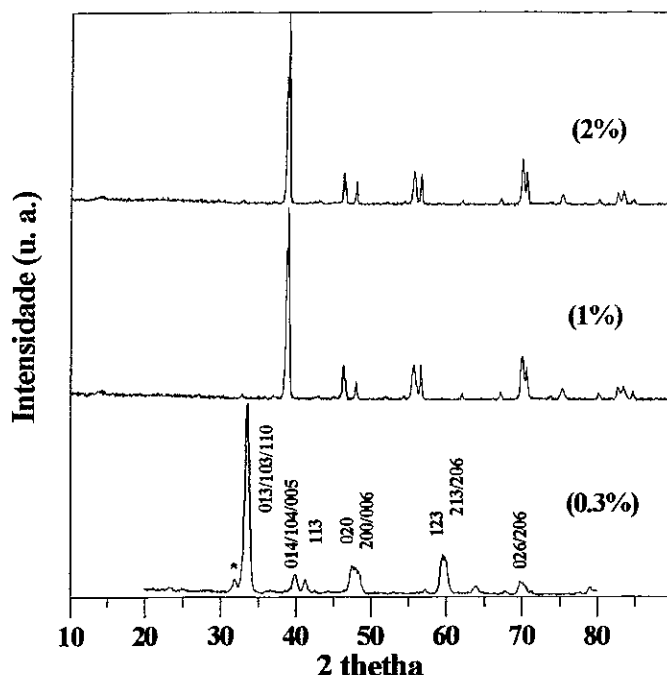


Figura 3.6 Padrões de difração de raios-X dos compostos S2FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe), S2FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S2FE2 (2 at.% ^{57}Fe). Note-se que para S2FEN foi usado λ do Cu enquanto que para S2FE1 e S2FE2 λ do Co.

Tabela 3.5 Parâmetros de rede cristalina dos compostos S2FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe), S2FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S2FE2 (2 at.% ^{57}Fe). O erro estimado está no parêntesis.

Amostras	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	2(b-a)/(b+a)
S2FEN	3.827(3)	3.843(2)	11.264(6)	165.638	0.0043
S2FE1	3.828(3)	3.838(4)	11.309(9)	166.151	0.0024
S2FE2	3.825(3)	3.837(3)	11.288(9)	165.661	0.0033
S3 [40]	3.8254(2)	3.8436(2)	11.2572(8)	165.518	0.0047

Pode-se ver que os parâmetros da rede sofrem uma ligeira modificação com a concentração de Fe, assim como o volume da rede e a ortorrombicidade. Um estudo sistemático levando em conta a concentração de Fe não foi feito.

3.1.3.1.2. Resistividade elétrica

A medida da resistividade elétrica normalizada com relação a 300K em função da temperatura foi feita para a amostra S2FEN, e é mostrada na figura 3.7. Nota-se um comportamento metálico na região compreendida entre 300K e 115K para logo passar a um comportamento semiconductor para temperaturas abaixo de 115K. Não foi observado um comportamento supercondutor nesta amostra como reportado por Greaves et al. [40], talvez pela inclusão do dopante Fe que tende a alterar a supercondutividade ou deficiência de O₂.

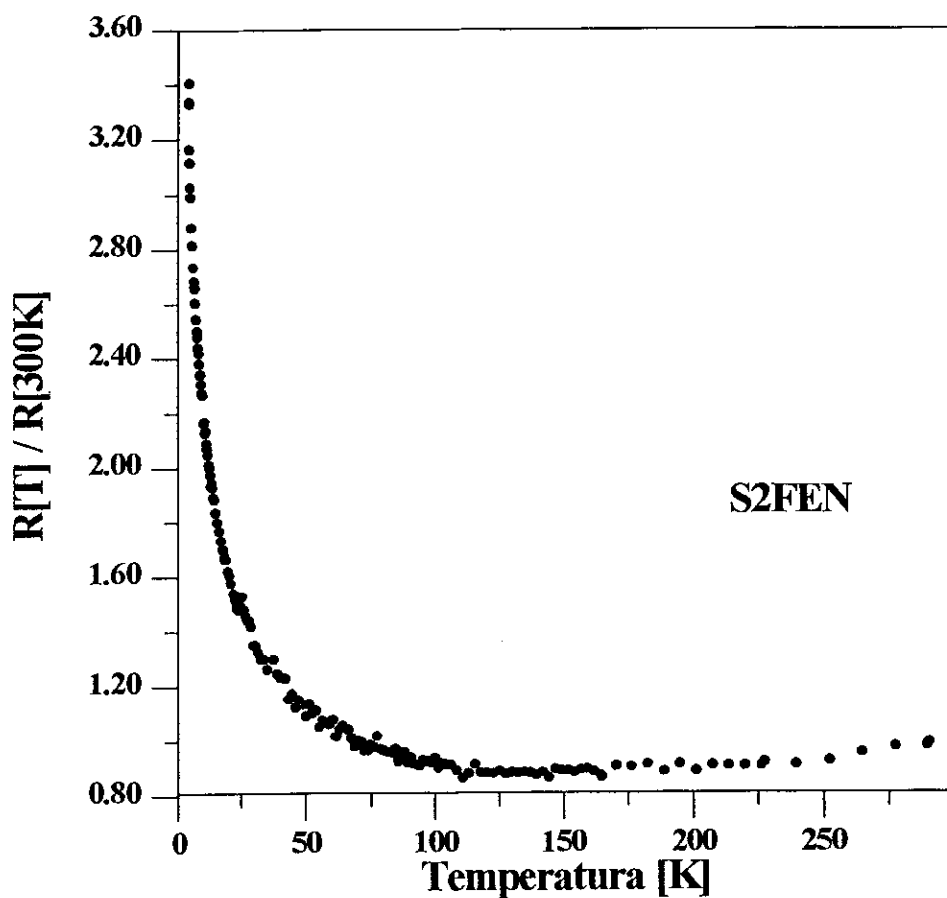


Figura 3.7 Medida da resistividade elétrica normalizada para a amostra S2FEN.

3.1.3.1.3. Espectros Mössbauer

Para este conjunto de amostras foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente, ilustradas na figura 3.8. Estes espectros foram ajustados usando dubletes quadrupolares simétricos denominados **A**, **B**, **B'**, **C**, **D'**, **E** e **F** cujos parâmetros hiperfinos estão na tabela 3.6.

A análise destes espectros indica para a amostra **S2FEN** a presença de quatro espécies **A**, **B**, **C** e **D'** similar ao observado nas amostras **S1FE** e **S2FE** (com excesso de oxigênio (O_7)). Para as amostras **S2FE1** e **S2FE2**, além dessas espécies foram encontradas outras designadas como **B'**, **E** e **F**. A espécie **B'** ($QS=1.25$ mm/s e $IS\sim+0.030$ mm/s) é similar à espécie **B** se tomarmos o intervalo de valores sugerido por I. S. Lyubutin [55] que considera para esta espécie uma faixa de valores de $QS=(1.21-0.93)$ mm/s e $IS=(-0.06)-(0.04)$ mm/s.

A espécie **E** ($QS=0.76$ mm/s e $IS=-0.005$ mm/s) está provavelmente associada a aglomerados de Fe como reportado por E. B. Saitovitch et al. [53,83] ou corresponde ao Fe no sítio do Cu(1) com uma coordenação octahedral como foi observada por M.G. Smith et al. [73,74] no composto $YSr_2Cu_2FeO_{7.26}$. Seu deslocamento isomérico é típico de uma configuração eletrônica do Fe^{3+} com spin intermediário ($S_z=3/2$).

A espécie **F** ($QS=0.66$ mm/s e $IS=0.25$ mm/s) corresponde ao Fe no sítio do Cu(2) com uma configuração piramidal quadrada. Seu deslocamento isomérico é típico de uma configuração eletrônica do Fe^{3+} com alto spin ($S_z=5/2$) [75,76,77,81].

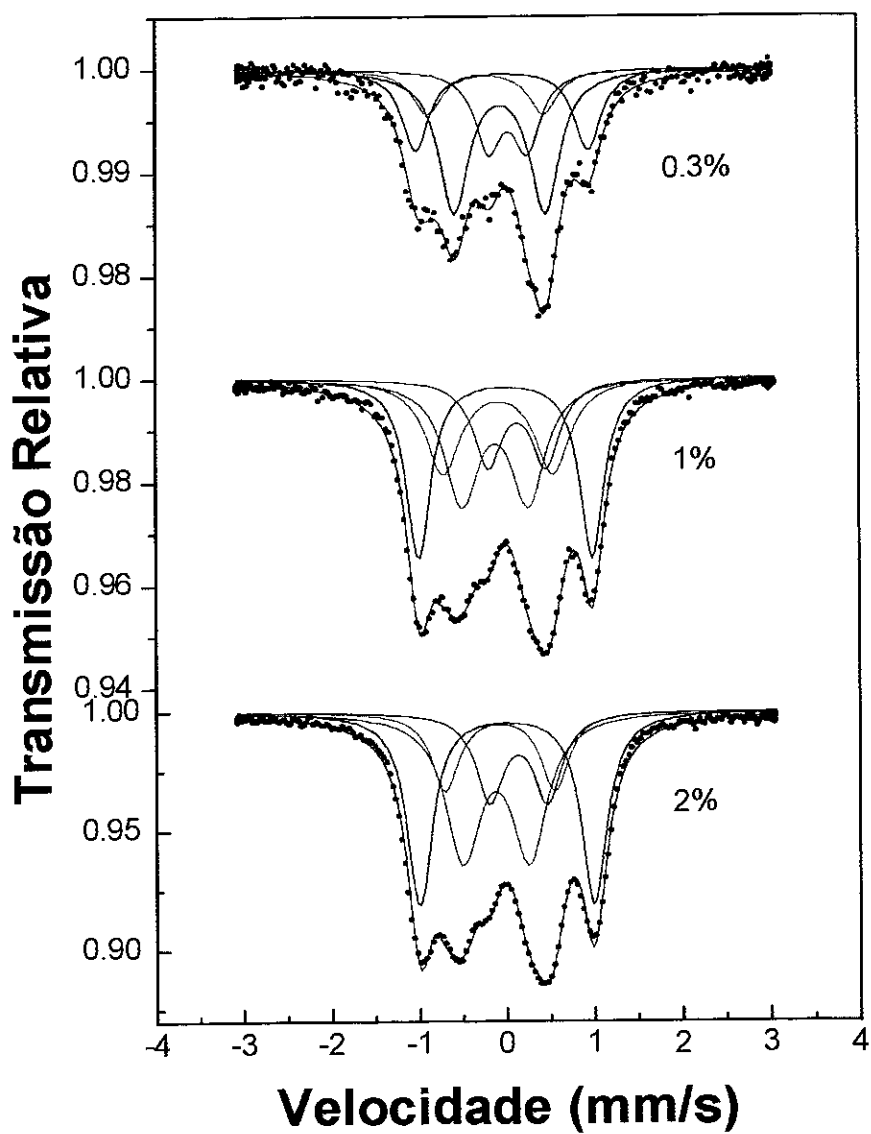


Figura 3.8 Espectros Mössbauer à TA das amostras S2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), S2FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S2FE2 (2 at.% ^{57}Fe).

Tabela 3.6 Parâmetros Mössbauer para as amostras S2FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe), S2FE1 (1 at.% ^{57}Fe), S2FE2 (2 at.% ^{57}Fe), à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

	A			B			B'			C			D'			E			F						
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	
S2FEN	0.085	1.97	0.37	23	0.058	1.04	0.41	43					0.156	0.44	0.37	21	-0.097	1.33	0.40	13					
S2FE1	0.109	1.98	0.33	31					0.028	1.25	0.48	23					-0.004	0.76	0.47	29					
S2FE2	0.114	1.99	0.35	34					0.036	1.25	0.38	15					-0.005	0.76	0.48	34					

$\Delta\text{IS}=\pm 0.002\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS)

$\Delta\text{QS}=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o QS)

$\Delta\text{A}=\pm 0.3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta\Gamma=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ)

Para estudar os processos de reoxigenação e da perda de oxigênio neste sistema submetemos a amostra **S2FEN** = $[Y_{0.84}Sr_{0.16}]Sr_2\{Cu_{2.77}Fe_{0.01}(SO_4)_{0.22}\}O_{6.12}$ a dois tratamentos térmicos diferentes: um a 450°C por 12 horas em fluxo de oxigênio (processo de reoxigenação) e outro a 700°C por 2 horas em fluxo de argônio (perda de oxigênio). Os respectivos espectros Mössbauer tomados à temperatura ambiente são mostradas na figura 3.9 e os parâmetros hiperfinos correspondentes estão listados na tabela 3.7.

Para a amostra reoxigenada pode-se ver que houve um acréscimo de 11% da espécie **B** às expensas das espécies **A** e **D'** enquanto que a área relativa da espécie **C** permaneceu constante.

Na amostra submetida ao tratamento térmico em argônio, observa-se o aparecimento da espécie **F** (QS= 0.80 mm/s; IS=0.290 mm/s) que representa ao Fe no sítio de Cu(2), e uma nova espécie **G** (QS=1.68 mm/s; IS=0.138 mm/s) com áreas relativas de 20% e 55% respectivamente. Estas espécies surgem às expensas dos dubletes **B**, **C** e **D'** que se transformam, enquanto a espécie **A** permanece praticamente constante com área relativa em torno de 25%. A espécie **G** é observada também no tratamento do tipo “quenching”, ver tabela 3.8.

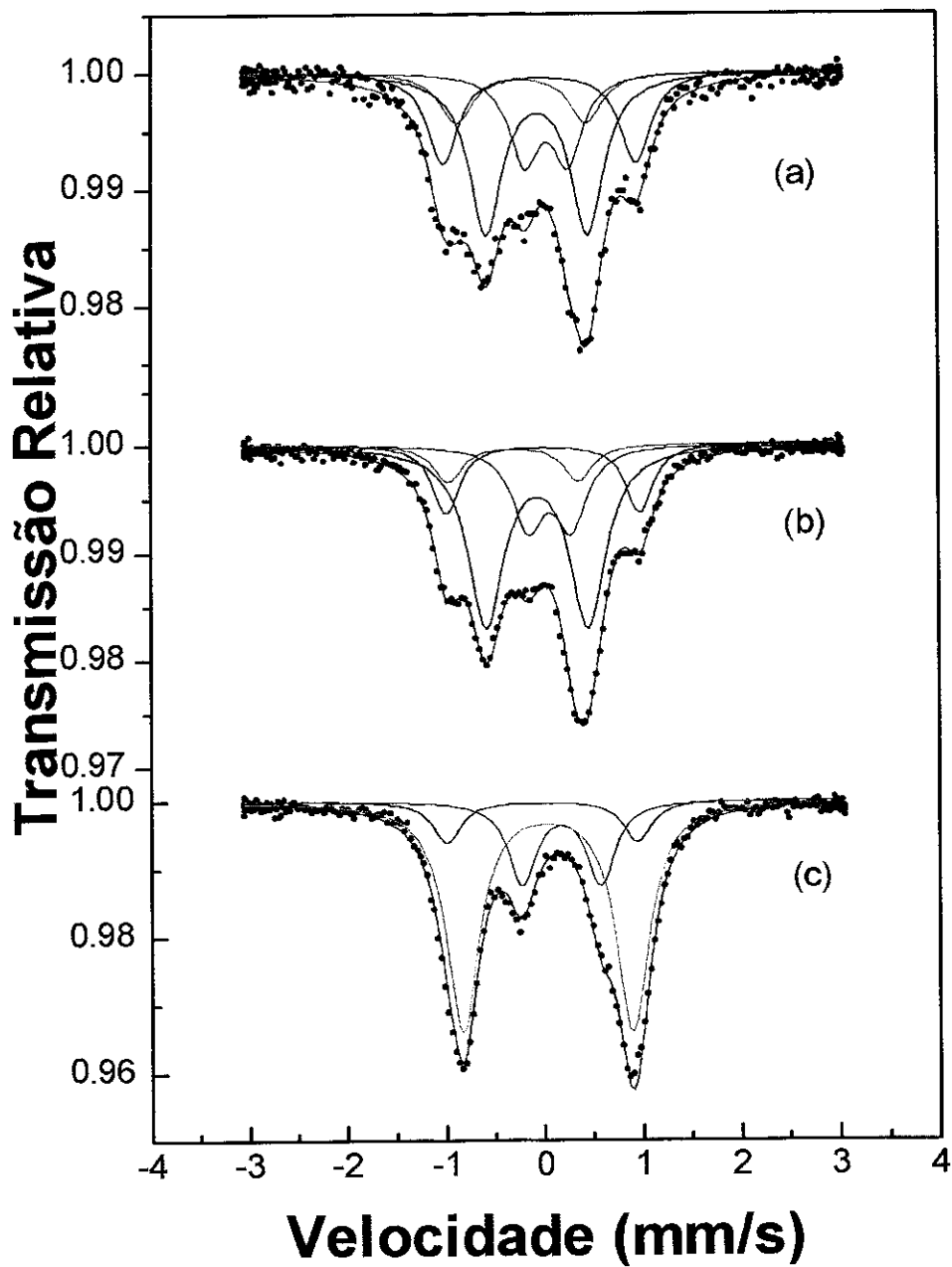


Figura 3.9 Espectros Mössbauer: a) amostra S2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe) à TA. b) tratada termicamente a $450^\circ\text{C}/12\text{h}$ em fluxo de oxigênio. c) A $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ em fluxo de argônio.

Tabela 3.7 Parâmetros Mössbauer para a amostra S2FFEN (0.3 at% ⁵⁷Fe) à TA submetida a dois tratamentos térmicos, um a 450°C/12h em fluxo de oxigênio e outro a 700°C/2h em fluxo de argônio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

	A			B			C			D'			F			G								
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A				
TA	0.085	1.97	0.37	23	0.058	1.04	0.41	43	0.156	0.44	0.37	21	-0.097	1.33	0.40	13								
(450°C/12h) em O ₂	0.110	1.97	0.33	16	0.050	1.04	0.44	54	0.181	0.44	0.39	21	-0.189	1.33	0.36	09								
(700°C/2h) em Arg.	0.142	1.95	0.40	25													0.290	0.80	0.34	20	0.138	1.68	0.40	55

Δ IS=±0.002mm/s (representa o erro experimental estimado para o IS)

Δ QS=±0.01mm/s (representa o erro experimental estimado para o DQ)

Δ A=±3% (representa o erro experimental estimado para a área).

Δ Γ =±0.01mm/s (representa o erro experimental estimado para Γ)

A espécie **G** ($QS=1.60$ mm/s e $IS=+0.105$ mm/s) presente nessa amostra (**S2FEN**) não foi observada nas amostras descritas anteriormente. Esta espécie com parâmetros hiperfinos $-0.09 < IS < 0.13$ mm/s e $1.5 < \Delta E_Q < 1.6$ mm/s representa o Fe no sitio de Cu(1) com coordenação tres tendo sido reportado por M.G. Smith et al [75] em compostos do tipo $Y_{1-z}Ca_zSr_2Cu_{2.50}Fe_{0.50}O_{6+x}$ com $z=0.08, 0.10$ e 0.12 , depois de um recozimento em nitrogenio a 800°C por 24 horas e com um resfriamento lento ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) até a TA em fluxo de nitrogenio.

Um subespectro com parâmetros hiperfinos idênticos à espécie **G**, tem sido atribuido a uma configuração tetrahédrica no sitio do Cu(1) no composto ortorrômbico $YBa_2Cu_{3-y}Fe_yO_{6+x}$, totalmente oxigenado [75,76].

Esta mesma amostra (**S2FEN**) foi também submetida a um “quenching”; a amostra foi levada de 1065°C à temperatura do nitrogênio líquido (77K). A figura 3.10 mostra o espectro Mössbauer à TA. Este espectro apresenta um desdobramento magnético tendo então sido ajustado em primeira instancia com dois dubletes dando um χ^2 de 1.6 e quando no ajuste considera-se 3 dubletes mais um campo hiperfino magnético o valor de χ^2 é de 1.16. Os correspondentes parâmetros hiperfinos estão listados na tabela 3.8.

O campo magnético observado é de ~ 31 Tesla ($IS=0.283$ mm/s e $\Delta EQ=-0.386$ mm/s, $A=25\%$) característico de um aglomerado de Fe. O dublete **A** ($QS=1.97$ mm/s e $IS= 0.182$ mm/s) é caraterístico de uma configuração planar no sitio do Cu(1) como já observado anteriormente, e o dublete **B*** ($QS=1.31$ mm/s $IS=+0.331$ mm/s) com 10% de população atribui-se à presença de uma fase anômala.

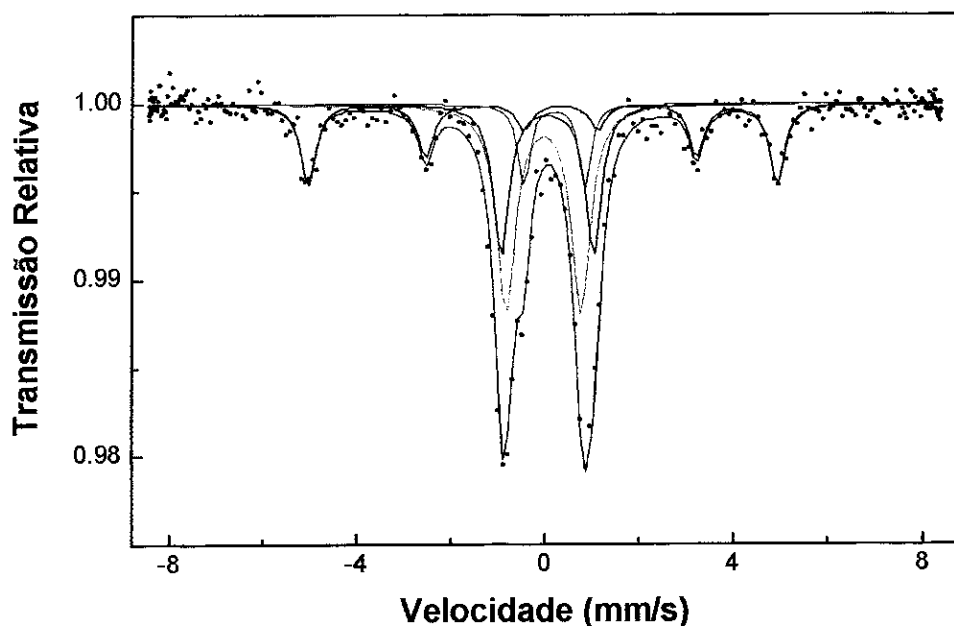


Figura 3.10 Espectro Mössbauer à TA da amostra S2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), depois de um quenching de 1065°C até a temperatura de nitrogênio líquido.

Tabela 3.8 Parâmetros Mössbauer à TA para a amostra S2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe) submetida a um tratamento térmico do tipo “quenching” (de 1065°C até a temperatura do nitrogênio líquido).

IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%), FM = Fase Magnética (Tesla).

A				B*				G				FM				
IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	H	A
0.182	1.97	0.40	25	0.331	1.31	0.30	10	0.105	1.60	0.48	40	0.283	-0.386	0.38	31	25

$\Delta\text{IS}=\pm 0.002\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS).

$\Delta\text{QS}=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o DQ).

$\Delta\text{A}=\pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta\Gamma=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ).

$\Delta\text{H}=\pm 0.20\text{T}$ (representa o erro experimental estimado para H).

A figura 3.11 mostra o espectro Mössbauer para a amostra S2FE2 (2 at.% de ^{57}Fe)

a diferentes temperaturas. Os parâmetros Mössbauer são mostrados na tabela 3.9.

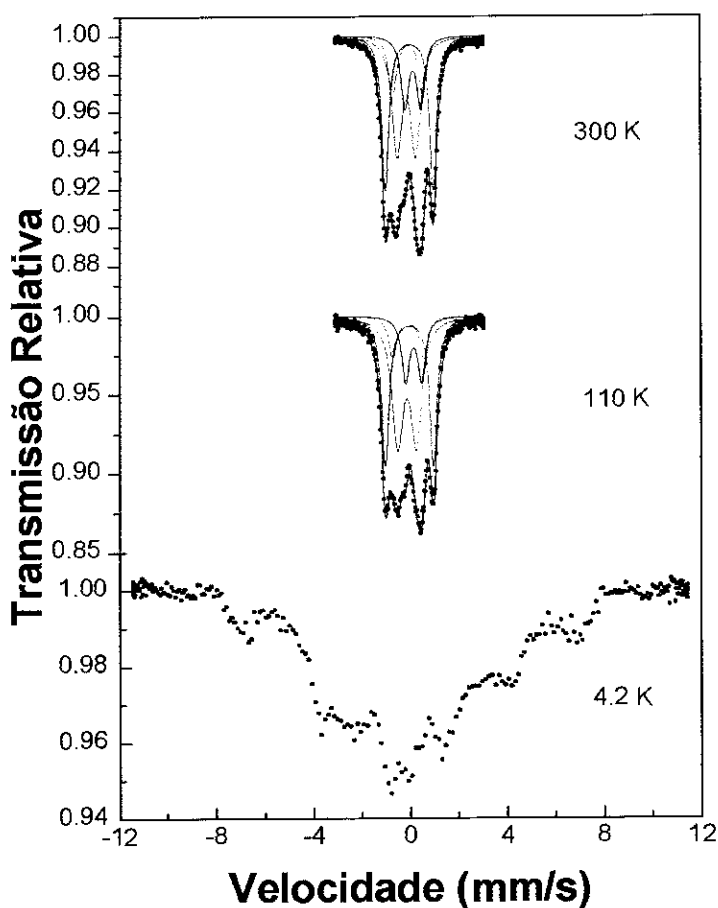


Figura 3.11 Espectros Mössbauer da amostra S2FE2 (2 at% ^{57}Fe) nas temperaturas indicadas.

Tabela 3.9 Parâmetros Mössbauer para a amostra S2FE2 (2 at.% de ^{57}Fe) à diferentes temperaturas. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

	A				B'				F				E			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
300K	0.114	1.99	0.35	34	0.036	1.25	0.38	15	0.250	0.66	0.39	17	-0.005	0.76	0.48	34
110 K	0.106	2.00	0.38	34	0.048	1.27	0.40	10	0.270	0.67	0.39	15	0.001	0.77	0.56	41

$\Delta\text{IS}=\pm 0.002\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS).

$\Delta\text{QS}=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o DQ).

$\Delta\text{A}=\pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta\Gamma=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ).

Nota-se que até 110K o espectro Mössbauer desta amostra não apresenta um ordenamento magnético enquanto que a 4.2K um desdobramento magnético é observado.

O ajuste deste espectro a 4.2K é bastante complexo, envolvendo o Hamiltoniano completo levando-se em conta o ângulo θ que faz o campo magnético com o gradiente de campo elétrico e uma eventual parâmetro de assimetria η , etc. A análise detalhada destes espectros magnéticos está em andamento e será objeto de futura publicação.

3.1.3.2 Compostos com cálcio

Foram também preparadas as seguintes amostras contendo 16% de Ca e 10% de Sr, ambos substituindo o Y e com concentrações de ^{57}Fe de 0.3 at.%, 1 at.% e 2 at.%.
S3FEN= $[\text{Y}_{0.74}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.16}]\text{Sr}_2\{\text{Cu}_{2.77}\text{Fe}_{0.01}(\text{SO}_4)_{0.22}\}\text{O}_{6.12}$
S3FE1= $[\text{Y}_{0.74}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.16}]\text{Sr}_2\{\text{Cu}_{2.75}\text{Fe}_{0.03}(\text{SO}_4)_{0.22}\}\text{O}_{6.12}$
S3FE2= $[\text{Y}_{0.74}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.16}]\text{Sr}_2\{\text{Cu}_{2.72}\text{Fe}_{0.06}(\text{SO}_4)_{0.22}\}\text{O}_{6.12}$

3.1.3.2.1 Difração de raios-X.

A Fig. 3.12 mostra os padrões de difração de raios-X representativos da série descrita acima. Todos os padrões apresentam picos bem definidos o que demonstra uma boa cristalização das amostras. Os padrões de difração foram indexados de forma similar aos anteriores.

Na tabela 3.10 são apresentados os parâmetros de rede cristalina obtidos para estas amostras e comparados com os valores reportados na literatura para o composto denominado S3 [40] assim como os valores da ortorrombicidade definida como $2(b-a)/(b+a)$.

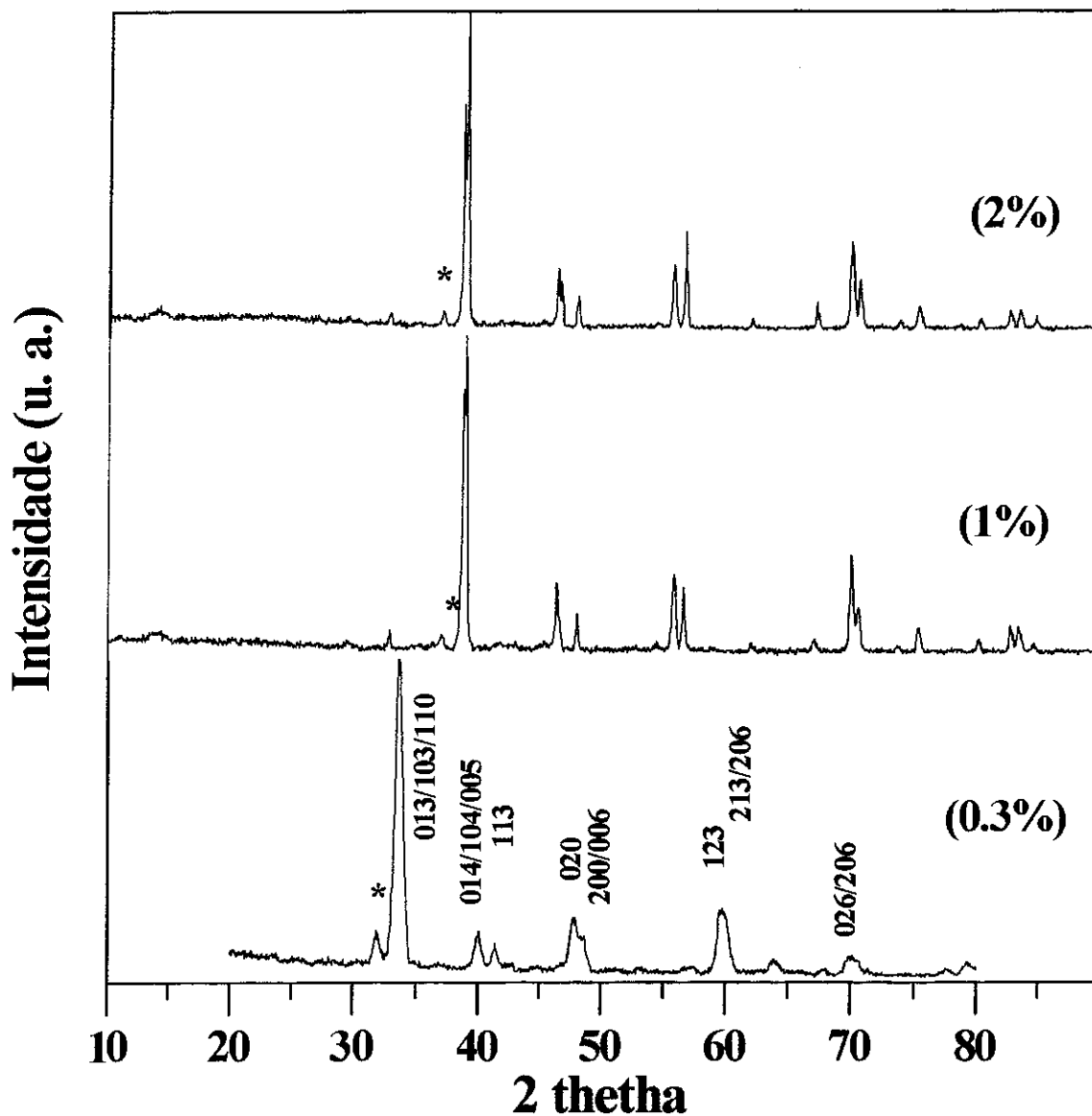


Figura 3.12 Padrões de difração de raios-X dos compostos S3FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe), S3FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S3FE2 (2 at.% ^{57}Fe). Note-se que para S3FEN foi usado λ do Cu enquanto que para S3FE1 e S3FE2 λ do Co.

Tabela 3.10 Parâmetros de rede cristalina dos compostos S3FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), S3FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S3FE2 (2 at.% ^{57}Fe). O erro estimado está indicado no parêntesis.

Amostras	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	2(b-a)/(b+a)
S3FEN	3.823(2)	3.846(2)	11.250(5)	165.398	0.0059
S3FE1	3.829(3)	3.836(3)	11.310(9)	166.130	0.0017
S3FE2	3.825(3)	3.847(4)	11.282(9)	165.999	0.0057
S3 [40]	3.8254(2)	3.8436(2)	11.2572(8)	165.518	0.0047

Para estes compostos também verifica-se que a inclusão de Fe não altera a estrutura da cela unitária, que continua ortorrômbica

3.1.3.2.2 Resistividade elétrica

Foi medida a resistividade elétrica da amostra S3FEN em função da temperatura (figura 3.13). Pode-se observar claramente um comportamento semicondutor desta amostra.

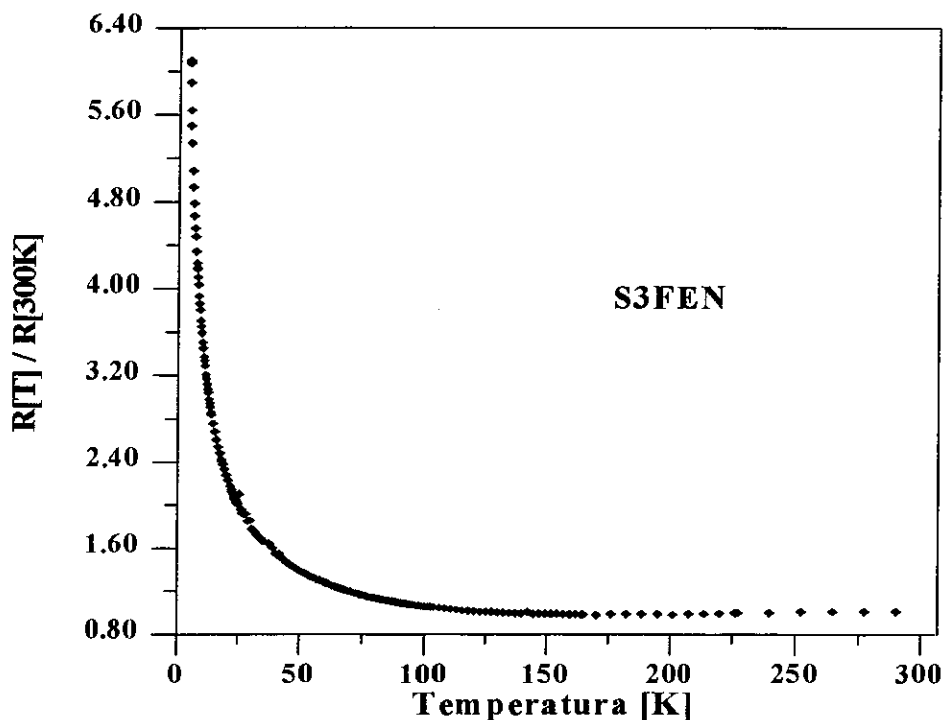


Figura 3.13 Medida da resistência elétrica normalizada para a amostra S3FEN

Para este composto sem ferro tem-se reportado um comportamento supercondutor que no nosso caso não foi observado.

3.1.3.2.3 Espectros Mössbauer

As medidas por espectroscopia Mössbauer à TA para este conjunto de amostras são mostradas na figura 3.14 e seus correspondentes parâmetros hiperfinos estão listados na tabela 3.11.

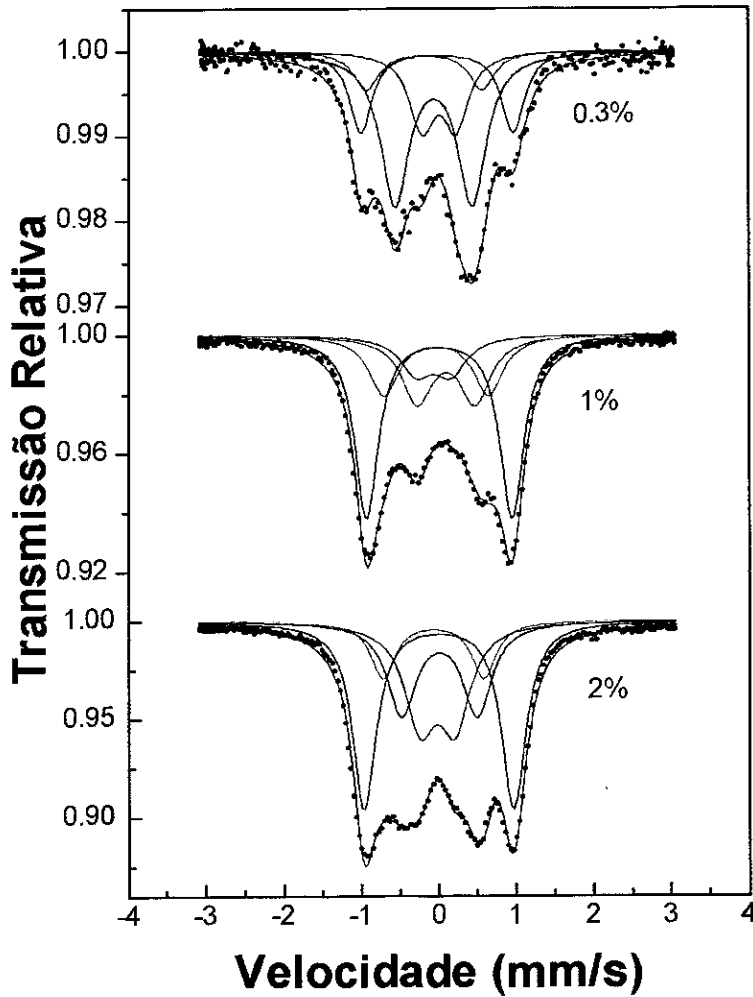


Figura 3.14 Espectros Mössbauer à TA das amostras S3FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), S3FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e S3FE2 (2 at.% ^{57}Fe).

Tabela 3.11 Parâmetros Mössbauer para as amostras S3FEN (0.3 at.% 57Fe), S3FE1 (1%), S3FE2 (2%), à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

Amostras	A			B			B'			C			D			F			
	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	
S3FEN	0.004	1.97	0.35 21	0.063	1.00	0.44 47				0.132	0.44	0.39 21	-0.075	1.50	0.40 11				
S3FE1	0.130	1.88	0.36 46				0.092	1.35	0.46 19	0.168	0.45	0.50 13				0.225	0.75	0.48 22	
S3FE2	0.121	1.93	0.37 39	0.128	0.98	0.45 23	0.051	1.30	0.38 12	0.103	0.45	0.48 26							

$\Delta IS = \pm 0.002$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o IS).

$\Delta QS = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o DQ).

$\Delta A = \pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta \Gamma = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para Γ).

Os espectros Mössbauer das amostras **S3** dopados com diferentes concentrações de Fe (0.3 at.%, 1 at.% e 2 at%.) e contendo Ca apresentaram em comum as espécies **A** e **C**. A espécie **B** aparece apenas na amostra com 0.3 at.% de ^{57}Fe , sendo que para maiores conteúdos de Fe observa-se a espécie **B'**. A espécie **D** só é observada nas amostras que contem Ca e baixo conteúdo de Fe. Note-se a presença da espécie **F** na amostra **S3FE1** que atribuímos ao Fe no sítio do Cu(2) com uma população de 22%.

A espécie **D'** que corresponde à espécie atribuída à presença do S não está presente nessas amostras, talvez devido à presença do Ca. Como vimos anteriormente essa espécie também está ausente nas outras amostras contendo Ca (**S3FE**, **S4FE**, **S5FE**, **S2FE1** e **S2FE2**).

Para a amostra **S3FEN** foi feito também dois tratamentos térmicos: um a 450°C por 12 horas em fluxo de oxigênio, conduzindo a um processo de reoxigenação e outro a 700°C por 2 horas em fluxo de argônio promovendo uma perda de oxigênio. Os espectros Mössbauer medidos à temperatura ambiente são mostradas na figura 3.15 e os correspondentes parâmetros hiperfinos estão nas tabelas 3.12.

Para a amostra reoxigenada pode-se ver que as espécies **B** e **C** que inicialmente contribuíam com 68% aumentaram para 74% às expensas das espécies **A** e **D**.

Para a amostra submetida ao tratamento térmico em argônio, observa-se novamente a presença da espécie **F** ($QS= 0.87$ mm/s e $IS=0.293$ mm/s) com 25%, que é atribuída ao Fe no sítio do Cu(2) e a espécie **G** ($QS=1.68$ mm/s e $IS=0.142$ mm/s) com 60%. Estas duas espécies surgem às expensas dos dubletes **B**, **C** e **D** que desaparecem enquanto que a espécie **A** decresce de 22% para 15%.

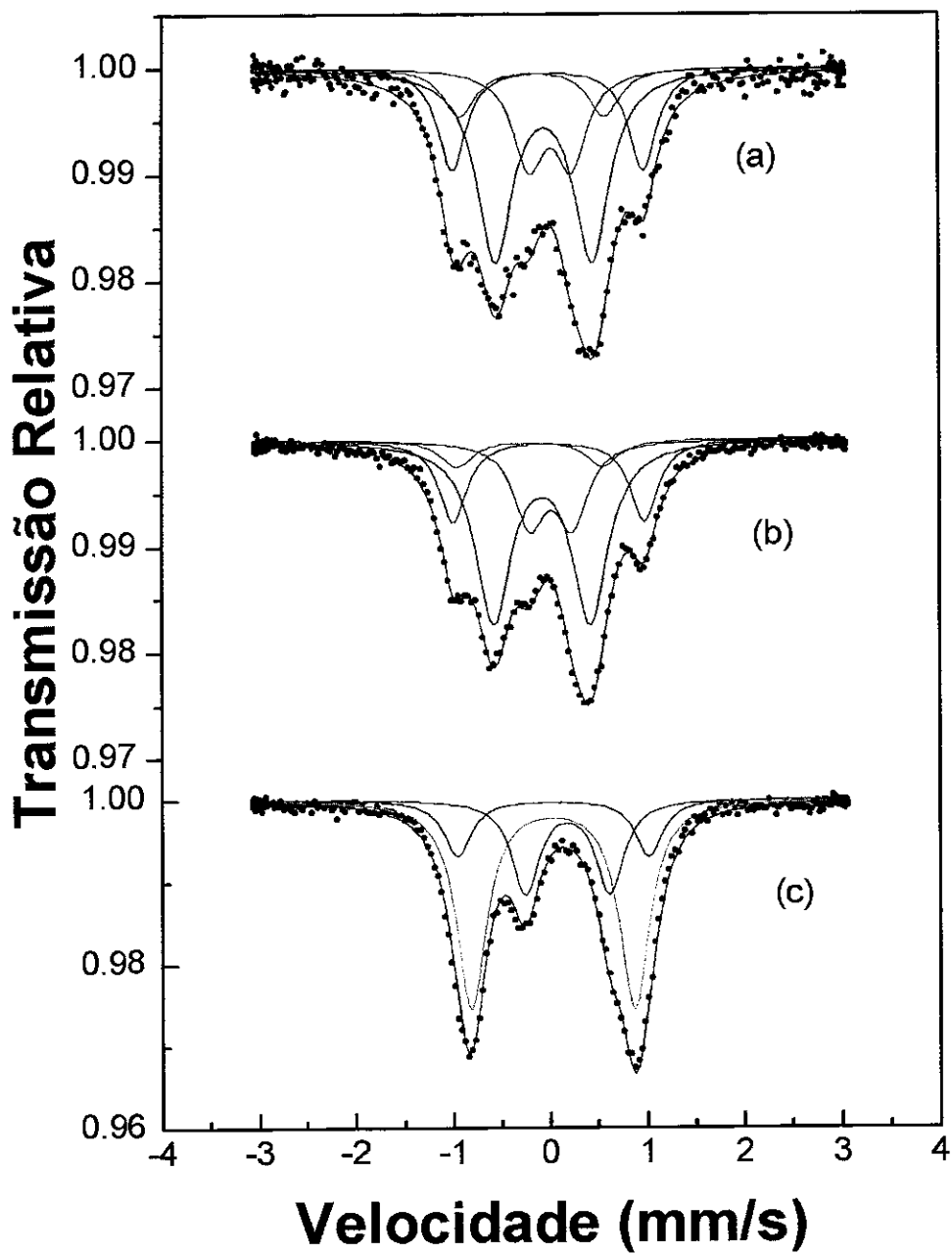


Figura 3.15 Espectros Mössbauer: a) amostra S3FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe) à TA. b) Tratada térmicamente a $450^\circ\text{C}/12\text{h}$ em fluxo de oxigênio. c) A $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ em fluxo de argônio.

Tabela 3.12 Parâmetros Mössbauer à TA da amostra S3FEN (0,3 at.% ⁵⁷Fe), e submetida a dois tratamentos térmicos, um a 450°C/12h em fluxo de oxigênio e outro a 700°C/2h em fluxo de argônio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha (mm/s) à meia altura, A = Área Relativa (%).

Amostra	A			B			C			D			F			G								
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A				
S3FEN																								
Temp. Amb.	0.004	1.97	0.35	21	0.063	1.00	0.44	47	0.132	0.44	0.39	21	-0.075	1.50	0.40	11								
(450°C/12h) em O ₂	0.114	1.97	0.35	19	0.038	1.00	0.44	53	0.132	0.44	0.39	21	-0.086	1.50	0.40	07								
(700°C/2h) em Arg.	0.144	1.97	0.35	15													0.293	0.87	0.34	25	0.142	1.68	0.37	60

$\Delta IS = \pm 0.002$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o IS)

$\Delta QS = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o DQ)

$\Delta A = \pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta \Gamma = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para Γ).

Para a amostra S3FEN também foi feito um tratamento térmico do tipo “quenching”, isto é a amostra foi levado de 1065°C até a temperatura do nitrogênio líquido. A figura 3.16 mostra o espectro Mössbauer à TA ajustado com tres dubletes e um campo magnético de ~29T, cujos parâmetros hiperfinos estão listados na tabela 3.13.

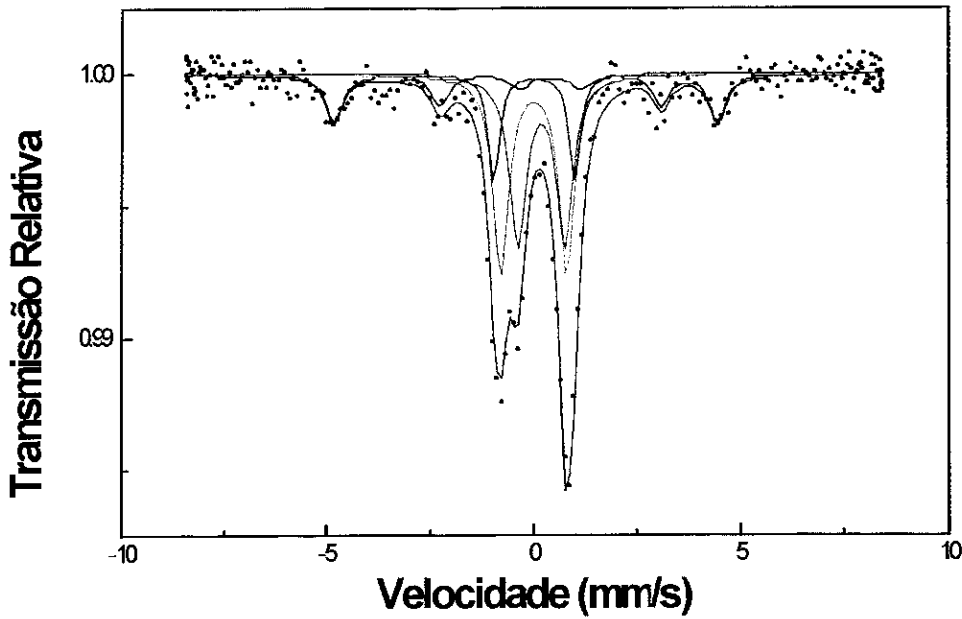


Figura 3.16 Espectros Mössbauer à TA da amostras S3FEN (0.3% de ^{57}Fe), depois de um quenching de 1065°C até a temperatura de nitrogênio líquido.

Tabela 3.13 Parâmetros Mössbauer para a amostra S3FEN (0.3 at.% ^{57}Fe) à TA e submetida a um tratamento térmico do tipo “quenching” (de 1065°C até a temperatura do nitrogênio líquido). IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%), FM = Fase Magnética (Tesla).

A				B*				G				FM				
IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	H	A
0.135	1.97	0.33	14	0.300	1.14	0.48	32	0.125	1.60	0.45	35	0.229	-0.59	0.50	29	19
(fase espúrea)																

$\Delta\text{IS}=\pm 0.002\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS).
 $\Delta\text{QS}=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o DQ).
 $\Delta\text{A}=\pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).
 $\Delta\Gamma=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ).
 $\Delta\text{H}=\pm 0.20\text{T}$. (representa o erro experimental estimado para H)

Para este tratamento térmico podemos observar a presença de um campo magnético de ~31 Tesla ($IS=0.229$ mm/s e $\Delta EQ=-0.591$ mm/s, $A=19\%$) característico de um aglomerado de Fe, superposto aos dubletes correspondentes às espécies A e G e à presença da fase anomala **B*** ($IS=0.30$ mm/s e $QS=1.14$ mm/s) observada também no composto **S2FEN** após um tratamento térmico tipo “quenching” (ver tabela 3.8).

A espécie **G** foi observada também nos tratamentos térmicos para as amostras **S2FEN** (tabela 3.7 e 3.8) e **S3FEN** (tabela 3.12).

A figura 3.17 mostra o espectro Mössbauer para a amostra **S3FE2** (2 at.% de ^{57}Fe) a diferentes temperaturas como indicado. Os parâmetros Mössbauer são mostrados na tabela 3.14. Nota-se que até 110K o espectro Mössbauer desta amostra não apresenta um ordenamento magnético enquanto que a 4.2K o espectro se desdobra magnéticamente.

As mesmas considerações feitas para o ajuste deste espectro magnético do composto **S2FE2**, são válidas para **S3FE2** (ver pagina 77).

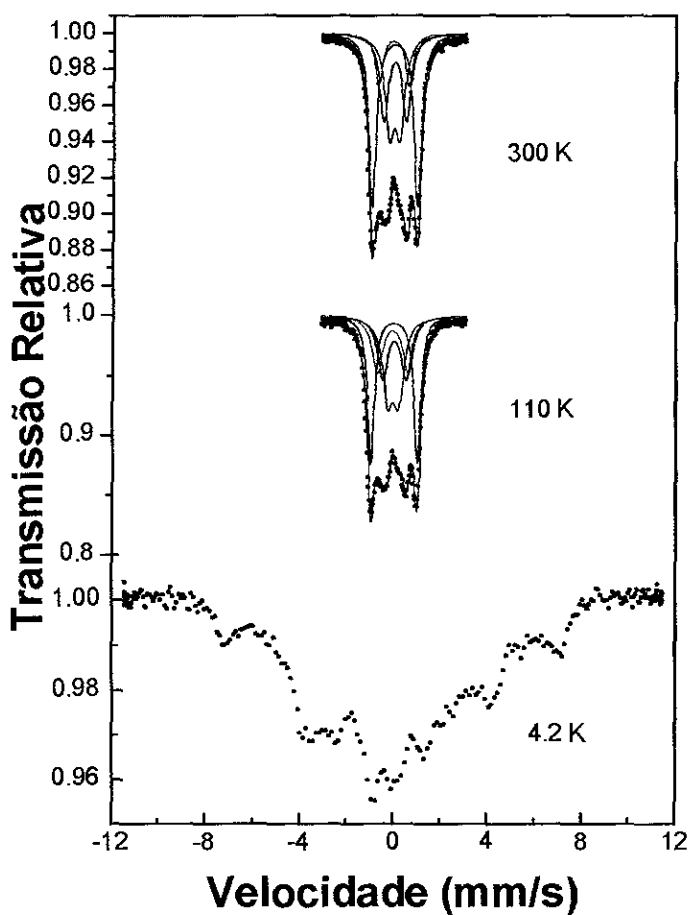


Figura 3.17 Espectros Mössbauer da amostra S3FE2 (2 at.% ^{57}Fe) às temperaturas indicadas.

Tabela 3.14 Parâmetros Mössbauer para a amostra S3FE2 (2% de ^{57}Fe) a diferentes temperaturas. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

	A				B				C				B'			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
300 K	0.121	1.93	0.37	39	0.128	0.98	0.45	23	0.103	0.45	0.48	26	0.051	1.30	0.38	12
110 K	0.115	1.97	0.34	33	0.133	1.00	0.53	21	0.080	0.46	0.54	26	0.058	1.32	0.54	20

$\Delta\text{IS}=\pm 0.002\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS)

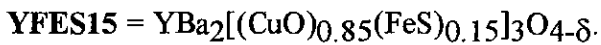
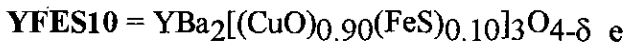
$\Delta\text{QS}=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o DQ)

$\Delta\text{A}=\pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta\Gamma=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ)

3.1.4 Compostos contendo FeS

Com a finalidade de fazer uma comparação entre as espécies encontradas nos sulfatos (oxyanion (SO_4^{2-})), que contem o elemento enxôfre (S) e outros compostos contendo este elemento, estudamos também compostos dopados com sulfeto de ferro (FeS) em amostras relacionadas ao sistema YBaCuO, denominadas YFES10 e YFES15 cuja fórmula química estequiométrica é:



Estas amostras foram preparadas e caracterizadas por resistividade elétrica e susceptibilidade magnética no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco pelo grupo do Professor J. Albino Aguiar.

3.1.4.1 Difração de raios-X

O padrão de raios-X para as amostras YFES10 e YFES15 (figura 3.18) mostra uma estrutura ortorrômbica (Pmmm) caracterizada pelas linhas (110), (103), (020), (200), (123) e (213) que são similares ao composto YBaCuO com parâmetros de rede dados na tabela 3.15, não indicando variação na ortorrômbicidade do sistema (definido pela relação $2(a-b)/(a+b)$) com a incorporação do FeS. Entretanto se comparados com o sistema contendo $(\text{SO}_4)^{2-}$ estes valores são maiores.

Tabela 3.15 Parâmetros de rede cristalina da série contendo FeS. O erro estimado está indicado no parêntesis.

Amostras	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	2(b-a)/(b+a)
YFES10	3.836(2)	3.879(2)	11.680(7)	173.797	0.0111
YFES15	3.832(2)	3.880(1)	11.684(5)	173.720	0.0124
YBaCuO[62]	3.82	3.88	11.68	173.116	0.0078

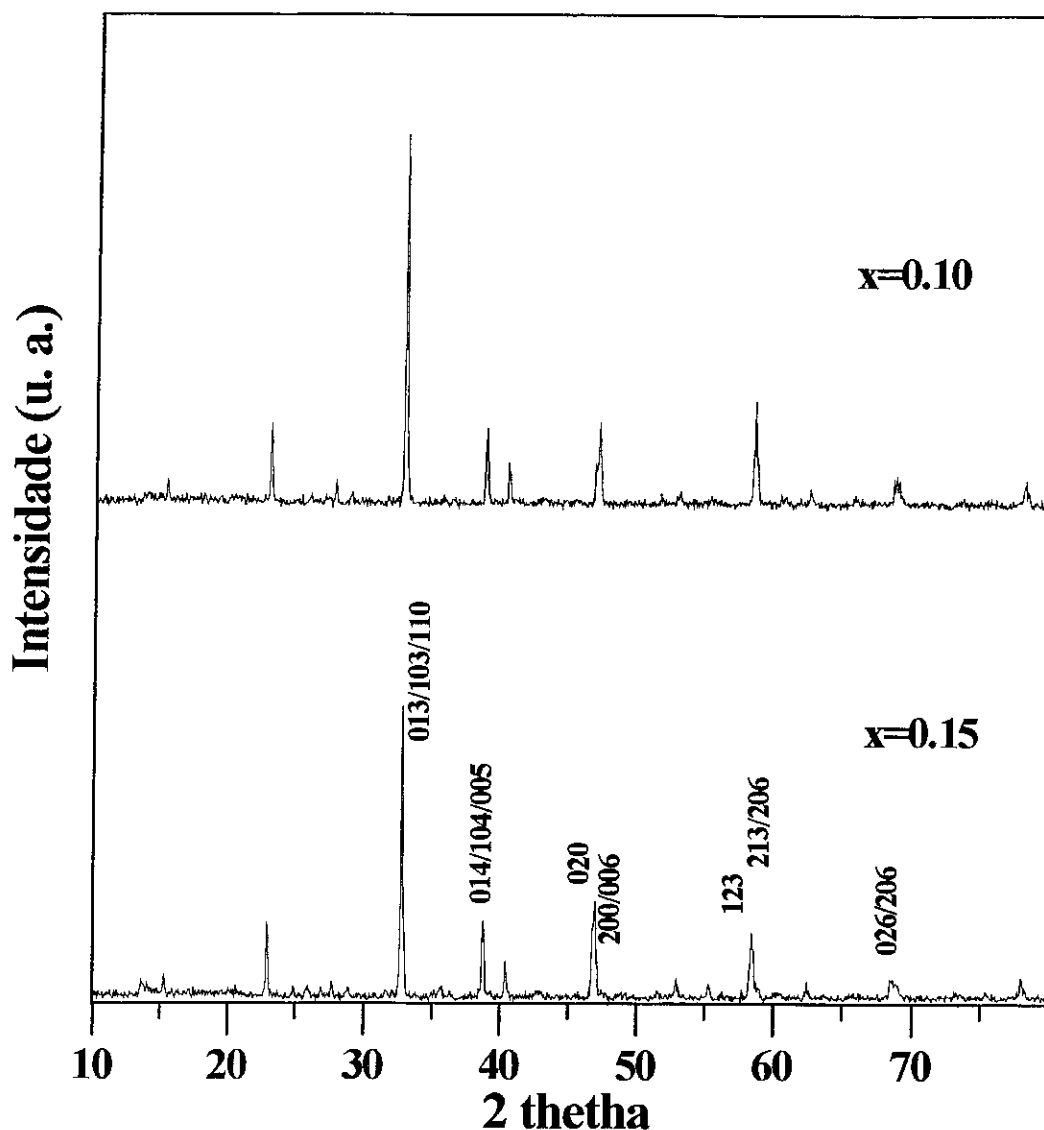


Figura 3.18 Padrões de difração de raios-X da série contendo FeS.

3.1.4.2 Resistividade elétrica

A figura 3.19 mostra as medidas da resistividade elétrica normalizada ao valor da temperatura ambiente. Para concentrações baixas do dopante FeS ($0 \leq x \leq 0.05$), as medidas da resistividade elétrica exibem um comportamento metálico e uma transição supercondutora estreita com T_c em torno de 50-90K. Para altas concentrações do dopante

FeS ($0.10 \leq x \leq 0.15$), observa-se um alargamento na transição supercondutora e um decréscimo na temperatura crítica até $x \leq 0.05$. Para $x \geq 0.10$ um comportamento semiconductor é observado.

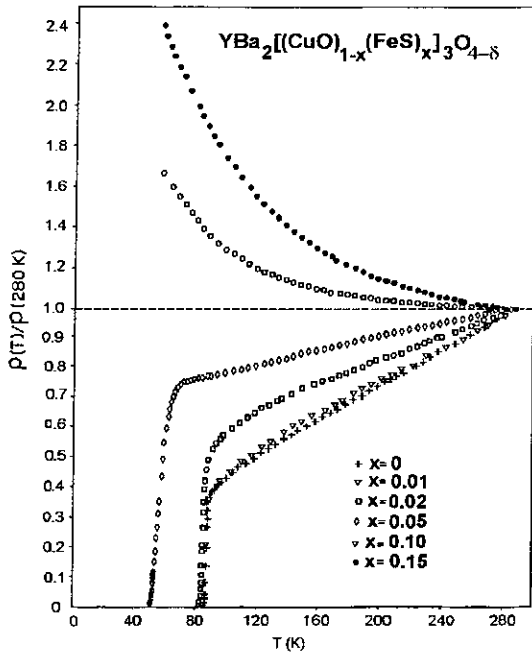


Fig.3.19 Dados da resistividade elétrica normalizada para a série $YBa_2[(CuO)_{1-x}(FeS)_x]_3O_{4-\delta}$.

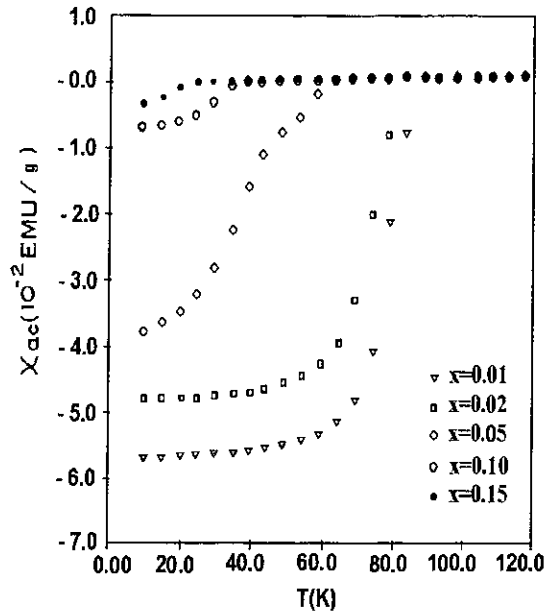


Fig.3.20. Dependência com a temperatura da susceptibilidade AC.

3.1.4.3 Susceptibilidade magnética

A dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética AC para diferentes concentrações de FeS ($0.01 \leq x \leq 0.15$) é mostrada na figura 3.20 e confirma-se o comportamento supercondutor para as amostras **YFES10** e **YFES15** com uma pequena fração do volume Meissner a 10K.

3.1.4.4 Espectros Mössbauer.

Para este conjunto de amostras foram realizados estudos por espectroscopia Mössbauer à TA, como é mostrado na figura 3.21.

Os espectros primeiramente foram medidos num intervalo de alta velocidade com a finalidade de observar a presença de alguma componente magnética, que só foi observada na amostra **YFES15**.

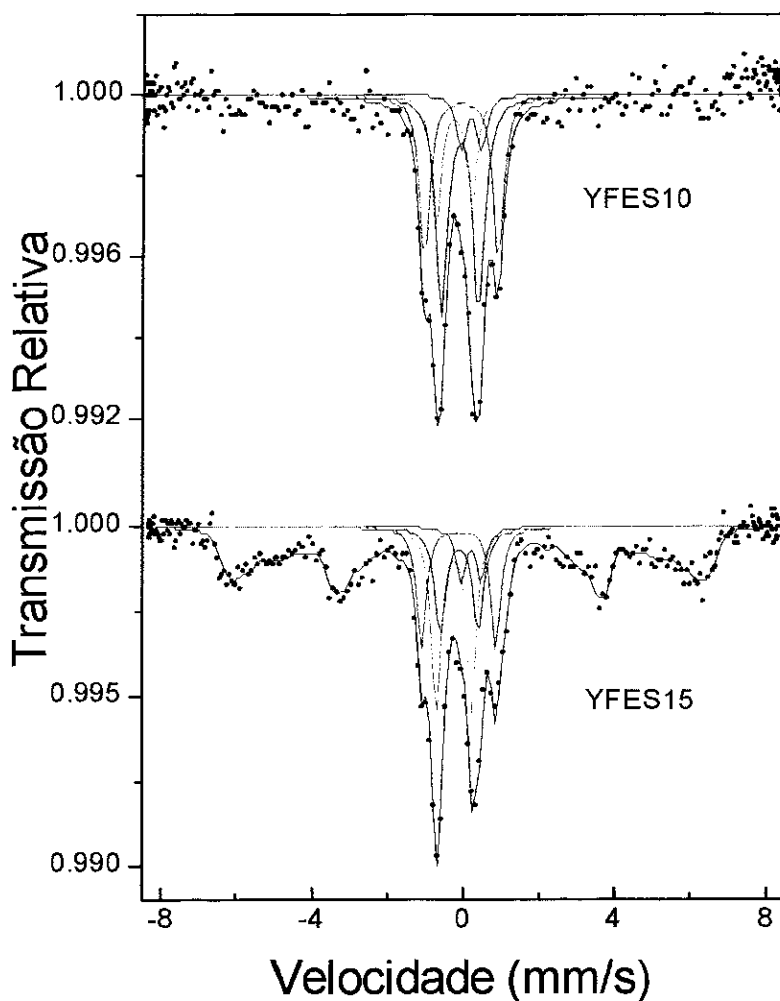


Figura 3.21 Espectros Mössbauer à TA da série contendo FeS.

Para a amostra **YFES10** o espectro Mössbauer foi ajustado usando quatro dubletes quadrupolares simétricos correspondentes as espécies **A**, **B**, **D'** e **F** que correspondem às

diferentes coordenações de oxigênio para o átomo de Fe localizado principalmente no sítio do Cu(1), já vistas nas seções anteriores. No ajuste do espectro da amostra YFES15 além dos quatro dubletes quadrupolares foi necessário acrescentar uma distribuição de campos com um campo magnético interno de ~33Tesla (T), provavelmente devido à precipitação de aglomerados de Fe que contribuem com 50% da área total do espectro.

Tabela 3.16 Parâmetros Mössbauer para o composto $YBa_2[(CuO)_{1-x}(FeS)_x]_3O_{4-\delta}$ à TA.
IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Area Relativa(%).

Amostra	A				B				F				D'			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
YFES																
x=0.10	0.055	1.96	0.33	29	0.030	1.00	0.36	41	0.322	0.55	0.30	09	-0.144	0.94	0.30	21
x=0.15	0.010	1.96	0.30	26	0.027	1.01	0.35	24	0.336	0.55	0.30	12	-0.111	0.94	0.30	38

$\Delta IS = \pm 0.002$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o IS)

$\Delta QS = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o QS)

$\Delta A = \pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta \Gamma = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para Γ)

Fazendo um balanço de áreas das espécies de Fe sem levar em conta a parte magnética, podemos observar que a principal variação ocorre entre as espécies B e D'. Com o aumento da concentração de FeS de 10 a 15%, a população da espécie B decresce em 17% enquanto que a população da espécie D' (devida à presença do S) tem um acréscimo de 19%, mostrando um aumento na incorporação do S. Para as espécies A e F tem-se uma população quase constante.

O deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar das espécies A, B e F são similares aos já reportados na literatura para o sistema YBaCuO e já mencionados nas seções anteriores, sugerindo uma parcial incorporação do ferro dissociado.

A espécie **D'** não aparece no sistema YBaCuO dopado com Fe, e pode ser associada à incorporação do enxofre (**S**) na estrutura. Este resultado é similar ao caso do (SO_4^{2-}) substituído no YSrCuO, onde a presença do oxyanion está relacionada a esse mesmo dublete **D'**(ver tabela 3.2) confirmando pois a atribuição feita para essa espécie nos compostos contendo (SO_4^{2-}) Podemos então considerar essa espécie como a impressão digital do **S** nestes compostos. Devemos ressaltar que diferentemente do que ocorre nos sulfatos a incorporação do **S** neste sistema relacionado ao YBaCuO dopado com **FeS** se verifica mesmo nas amostras com alto conteúdo de Fe.

A amostra **YFES10** (10% de FeS), medida a 4.2K mostrou um espectro pouco resolvido, devido ao fato de que foi utilizado Fe natural na preparação da amostra. Mas apesar da pouca resolução do espectro foi possível detectar a presença de componentes magnéticas.

O espectro Mössbauer da amostra **YFES15** a 4.2K (figura 3.22) mostra uma componente principal magnética de $\sim 51\text{T}$ e está associada à fração magnética (**M**) observada à temperatura ambiente. A área restante é devida ao desdobramento magnético das espécies **A**, **B**, **D'** e **F**, cujo ajuste é bastante complexo, devido à presença de vários sextetos.

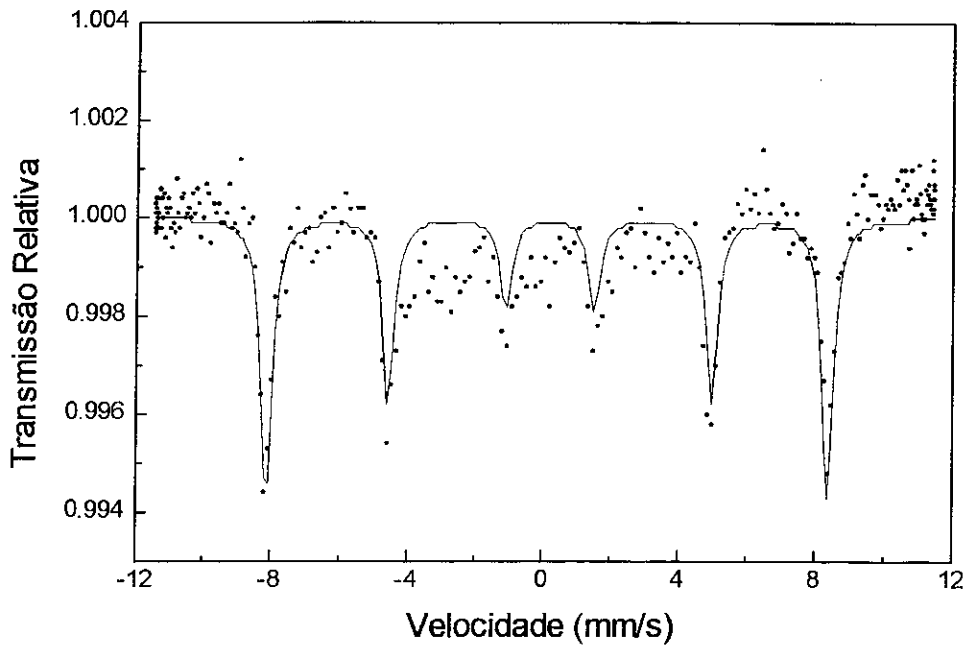
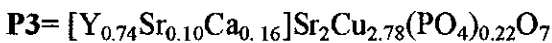
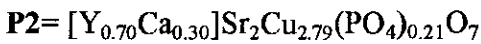
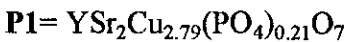


Figura 3.22 Espectro Mössbauer à temperatura de 4.2K da amostra YFES15.

3.2 Compostos contendo fosfato

3.2.1 Compostos sem ferro

Nesta primeira série de fosfatos foram preparados os seguintes compostos sem Fe com excesso de oxigênio (O_7) o que resulta numa fórmula não estequiométrica:



No composto **P1** o Cu é parcialmente substituído pelo oxianion (PO_4^{3-}) na estrutura $YSrCuO$, enquanto que para **P2** além dessa substituição, a terra rara é parcialmente substituída por Ca. Em **P3** a terra rara é parcialmente substituída por Sr e Ca.

3.2.1.1 Difração de raios-X

A Fig. 3.23 mostra os espectros de difração de raios-X representativos da série contendo fosfato (PO_4^{2-}). Todos os padrões apresentam picos bem definidos o que demonstra uma boa cristalização das amostras. Os espectros de difração foram indexados numa estrutura perovskita ortorrômbica indicada pelos picos (110), (103), (020), (200) e (123), (213), com o grupo espacial $Pmmm$ similar ao que fizemos para os compostos contendo sulfato.

Para as amostras **P2** e **P3** observou-se a presença de alguns picos de outras fases (assinaladas na figura 3.23 por asteriscos (*)) presentes no composto tal vez devida à introdução do Ca em acordo com o reportado na literatura [40].

Na tabela 3.17 são apresentados os parâmetros de rede cristalina obtidos para estas amostras e comparados com os valores reportados na literatura para um composto representativo contendo sulfato, assim como os valores da ortorrombicidade definida como $2(b-a)/(b+a)$. Como no caso dos sulfatos estes valores são menores que os reportados para o YBaCuO:1:2:3 ($a=3.82\text{\AA}$, $b=3.88\text{\AA}$, $c=11.68\text{\AA}$ e $V=173.116\text{\AA}^3$ [62]).

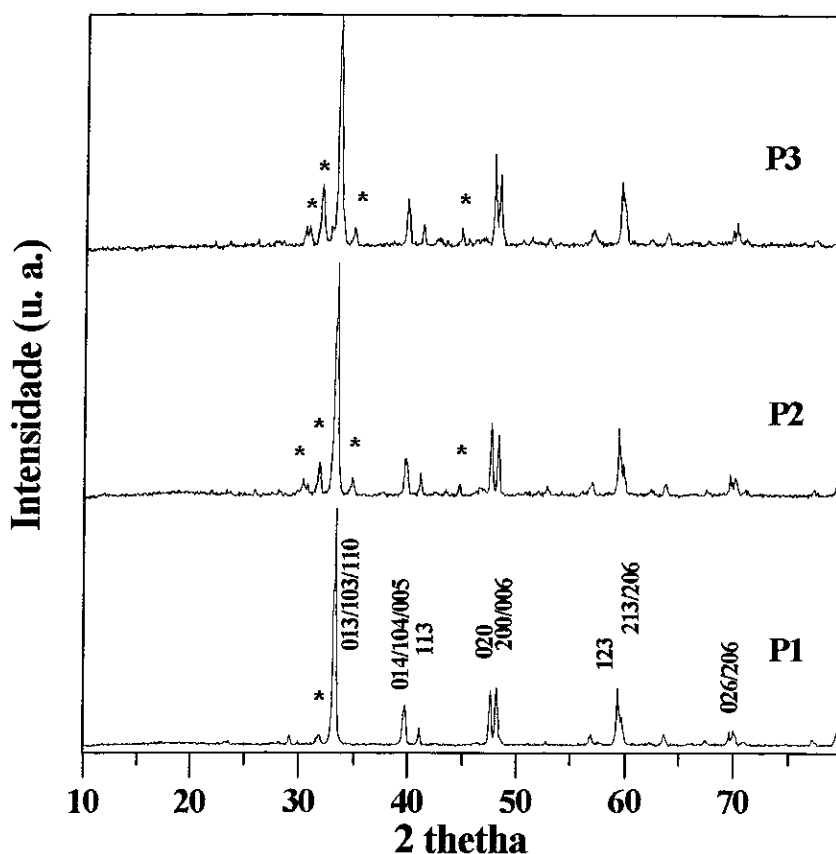


Figura 3.23 Padrões de difração de raios-X da série contendo fosfato.

Tabela 3.17 Parâmetros de rede cristalina da série contendo fosfato. O erro estimado está indicado no parêntesis.

Amostra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	2(b-a)/(b+a)
P1	3.822(3)	3.848(3)	11.289(9)	166.011	0.0068
P2	3.824(2)	3.842(3)	11.276(8)	165.681	0.0048
P3	3.818(2)	3.837(3)	11.274(8)	165.144	0.0048
S3 [40]	3.8254(2)	3.8436(2)	11.2572(8)	165.518	0.0047

C.N.R. Rao et al. [43] reportaram uma estrutura ortorrômbica ($a=3.824\text{\AA}$, $b=3.843\text{\AA}$ e $c=11.35\text{\AA}$) para o composto $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.80}(\text{PO}_4)_{0.20}\text{O}_y$ não supercondutor e para o composto $[\text{Y}_{0.30}\text{Ca}_{0.30}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.80}(\text{PO}_4)_{0.20}\text{O}_y$ uma estrutura tetragonal com parâmetros de rede $a=3.824\text{\AA}$ e $c=11.36\text{\AA}$, sendo supercondutor com T_c de 37K.

3.2.1.2 Resistividade elétrica

A figura 3.24 mostra a medida da resistividade elétrica normalizada em relação a 300K em função da temperatura para a amostra P2, mostrando um comportamento metálico até os 150K para logo ter um comportamento semicondutor a baixas temperaturas.

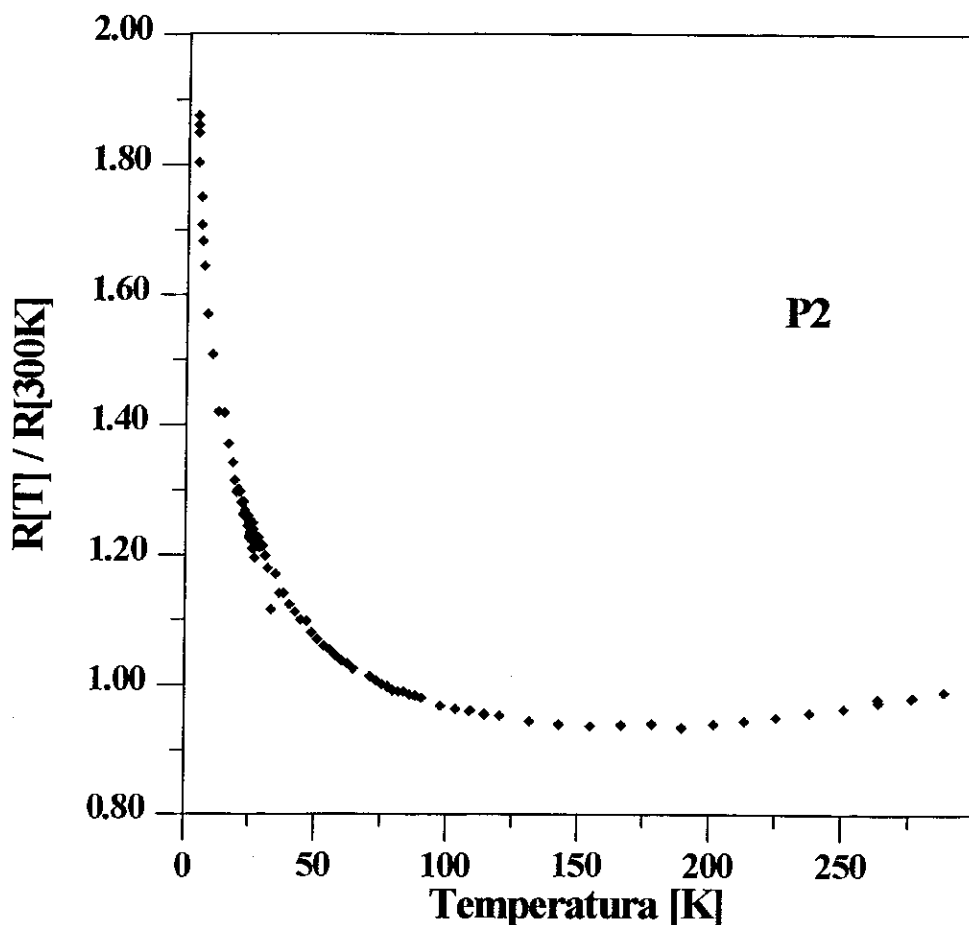
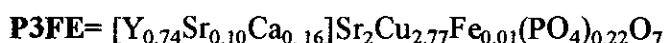
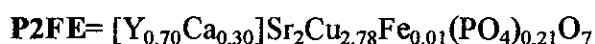
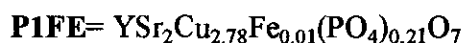


Figura 3.24 Medida da resistividade elétrica normalizada para a amostra P2

Na literatura tem-se reportado para este composto um comportamento supercondutor com um T_c em torno de 35 K. Entretanto nossas amostras talvez pela presença de fases contendo Ca ou com deficiência de O_2 não se apresentou supercondutora.

3.2.2 Compostos com O_7 contendo ferro

Com a finalidade de realizar estudos usando a técnica da espectroscopia Mössbauer, foram preparados os mesmos compostos já mencionados anteriormente (**P1**, **P2** e **P3**) agregando-se uma quantidade pequena de ^{57}Fe , que representa 0.3at.% de Fe no lugar do Cu. Nesta série mantivemos a concentração de Fe e (PO_4) constante fazendo substituições no sitio da terra rara, substituindo parcialmente Y por Ca (**P2FE**) e Y por Sr e Ca (**P3FE**). As amostras tem a seguinte composição química nominal:



3.2.2.1 Difração de raios-X

Os parâmetros de rede obtidos mostraram que a inclusão de Fe não alterou a estrutura da cela unitária causando apenas uma pequena variação nos parâmetros a, b e c.

Tentando eliminar fases espúreas este conjunto de amostras foi submetido a um tratamento térmico a 450°C por 12 horas em fluxo de oxigênio. Este tratamento térmico não permitiu a eliminação dessas fases.

3.2.2.2 Espectros Mössbauer à Temperatura Ambiente

Este conjunto de amostras foi analisado por espectroscopia Mössbauer à TA, como mostrado na figura 3.25. Os espectros em intervalo de alta velocidade não mostraram nenhuma componente magnética, apresentando apenas interações quadrupolares elétricas.

Estes espectros foram ajustados usando quatro dubletes quadrupolares simétricos que correspondem às diferentes coordenações de oxigênio para o átomo de ferro localizado no sítio do Cu que serão chamadas de espécies **A**, **B**, **F**, e **H**.

Na tabela 3.18 apresentam-se os parâmetros Mössbauer obtidos ao ajustar tais espectros.

Levando em conta os valores do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar, podemos afirmar que as espécies **A**, **B**, **F** estão presentes também no sistema YBaCuO [52,53,55,56], em YSr₂Cu₂FeO_{7.26} [73], YSr₂Cu_{3-x}Fe_xO_y [63], [Y_{1-z}Ca_z]Sr₂Cu_{2.5}Fe_{0.5}O_{6+x} [75] e nos sistemas contendo S ((SO₄)²⁻ e (FeS)). Pode-se sugerir que a espécie **H** (QS=0.90 mm/s e IS~-0.200 mm/s) até agora não observada em outros sistemas corresponda a uma configuração devida à presença do fósforo (**P**) como primeiro vizinho do átomo de Fe na cadeia ao longo do eixo b, representando em média 15% da área total.

Pode-se observar que a espécie **B** tende a diminuir enquanto **F** tende a aumentar com a substituição no sítio da terra rara, havendo também uma variação no valor do desdobramento quadrupolar da espécie **B**.

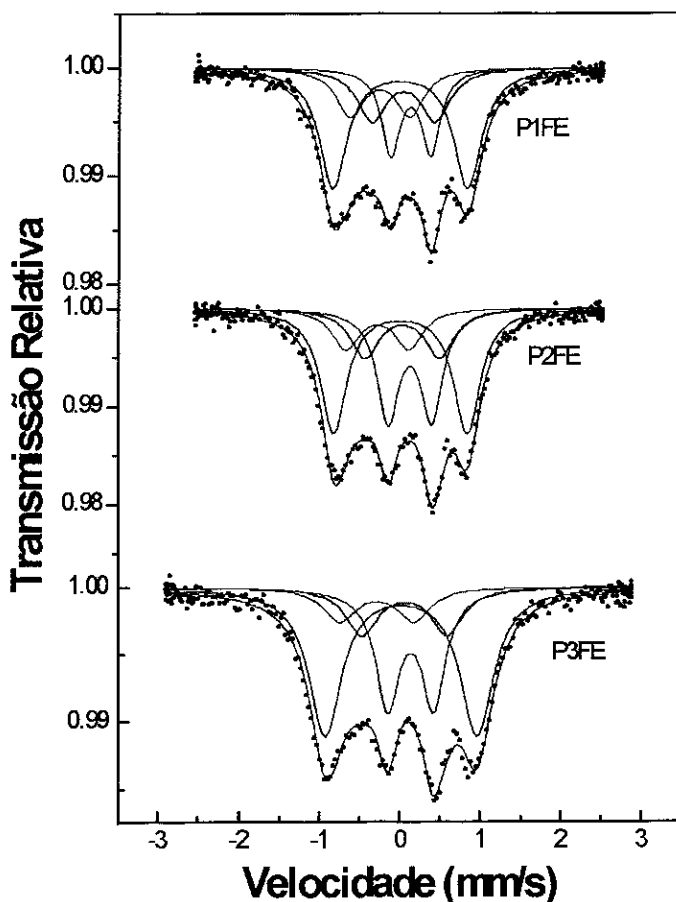


Figura 3.25 Espectros Mössbauer à TA da série contendo fosfato e dopada com 0.3 at.% de ^{57}Fe .

Tabela 3.18 Parâmetros Mössbauer à TA para as amostras P1FE, P2FE e P3FE.

IS = Deslocamento Isomérico em mm/s em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa(%).

Amostras	A				B				F				H			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
P1FE	0.120	1.92	0.48	43	0.167	0.90	0.50	20	0.268	0.57	0.32	20	-0.168	0.85	0.48	17
P2FE	0.123	1.90	0.45	40	0.154	1.06	0.50	17	0.259	0.62	0.38	29	-0.200	0.90	0.48	14
P3FE	0.133	1.89	0.50	48	0.178	1.06	0.48	14	0.251	0.57	0.36	27	-0.164	0.92	0.50	11

$\Delta\text{IS}=\pm 0.002\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS)

$\Delta\text{QS}=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o QS)

$\Delta\text{A}=\pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta\Gamma=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ).

Na substituição de Ca^{2+} por Y^{3+} a compensação de carga é feita pela redução no conteúdo de oxigênio que aumenta a fração de Fe no sítio do Cu(2) com configuração piramidal quadrada [75], que corresponde à espécie denominada **F**.

A espécie **H** relacionada à presença de **P** também é afetada pela substituição estando em proporção relativa menor no composto mais substituído.

A figura 3.26 mostra os espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras **P1FE**, **P2FE** e **P3FE** depois de um terceiro tratamento feito a 450°C por 12 horas com fluxo de oxigênio.

Os espectros Mössbauer foram ajustados com os mesmos dubletes **A**, **B**, **F** e **H** presentes antes do tratamento térmico. Na tabela 3.19 apresentam-se os parâmetros Mössbauer obtidos ao ajustar tais espectros. Na amostra **P1FE** a principal mudança se dá entre as espécies **A** e **B**, favorecendo a formação da espécie mais oxidada. Aproximadamente 17% de **A** se transforma em **B**. Nas outras espécies a variação é muito pequena.

Para a amostra **P2FE2** as variações foram muito pequenas. Em **P3FE** a espécie que sofre a maior variação é **A** que diminui em $\sim 18\%$ contribuindo para um aumento de 12% para espécie **H**. O tratamento térmico favoreceu portanto a formação da espécie atribuída ao **P**.

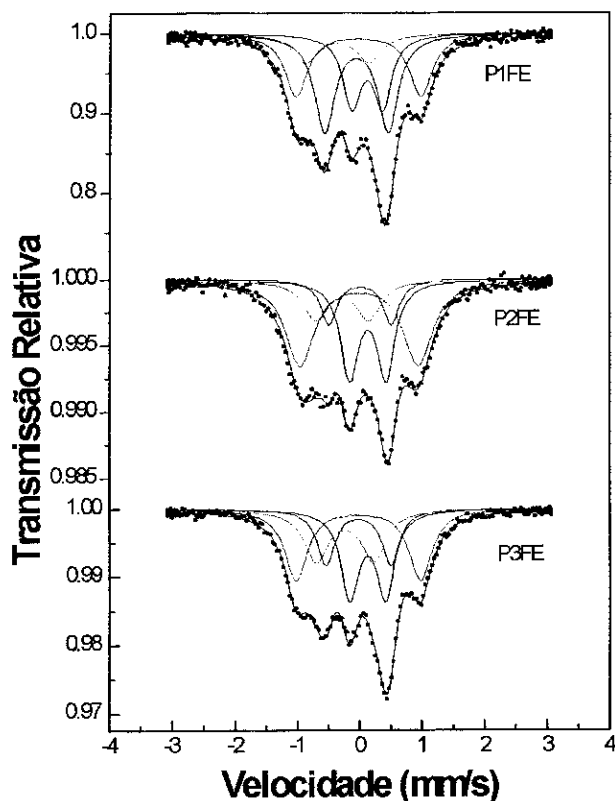


Figura 3.26 Espectros Mössbauer à TA da série contendo fosfato e dopada com 0.3 at.% de ^{57}Fe depois de um tratamento térmico à $450^\circ\text{C}/12\text{h}$ com fluxo de oxigênio.

Tabela 3.19 Parâmetros Mössbauer para as amostras P1FE, P2FE e P3FE à TA depois de um tratamento térmico à $450^\circ\text{C}/12\text{h}$ com fluxo de oxigênio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

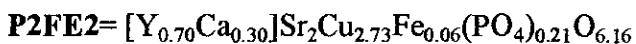
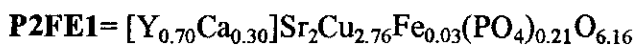
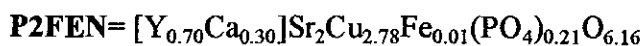
Amostra	A				B				F				H			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
P1FE	0.089	2.01	0.44	26	0.173	1.02	0.40	37	0.228	0.49	0.35	24	-0.249	1.02	0.48	13
P2FE	0.099	1.90	0.57	42	0.116	1.00	0.32	12	0.239	0.58	0.35	29	-0.169	0.85	0.50	17
P3FE	0.088	2.00	0.44	30	0.138	1.04	0.34	18	0.239	0.57	0.35	29	-0.123	0.92	0.48	23

$\Delta\text{IS}=\pm 0.002\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS)
 $\Delta\text{QS}=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o QS)
 $\Delta\text{A}=\pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).
 $\Delta\Gamma=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ)

Note-se que nestes sistemas, contendo fosfato, as espécies **C**, **D** e **E** observadas nos compostos contendo sulfato e comuns ao YBaCuO não apareceram.

3.2.3 Compostos estequiométricos com ferro

Para esta série foi considerado o composto contendo Ca do tipo **P2** = $[Y_{0.70}Ca_{0.30}]Sr_2Cu_{2.79}(PO_4)_{0.21}O_7$ variando-se a concentração de Fe (0.3 at.%, 1 at.% e 2 at.%) em forma estequiométrica. Os compostos preparados tem a seguinte composição química nominal:



3.2.3.1 Difração de raios-X

A Fig. 3.27 mostra os espectros de difração de raios-X representativos da série contendo fosfato (PO_4^{2-}) e dopados com diferentes conteúdos de ^{57}Fe 0.3at.%, 1at.% e 2at.%. Para o composto **P2FEN** foi usado a radiação $K\alpha$ do Cu enquanto que para os compostos **P2FE1** e **P2FE2** usou-se a radiação $K\alpha$ do Co. Todos os padrões apresentam picos bem definidos demonstrando uma boa cristalização das amostras. Os espectros de difração foram indexados como anteriormente.

Na tabela 3.20 são apresentados os parâmetros de rede cristalina obtidos para estas amostras comparados com os valores reportados na literatura para os sulfatos.

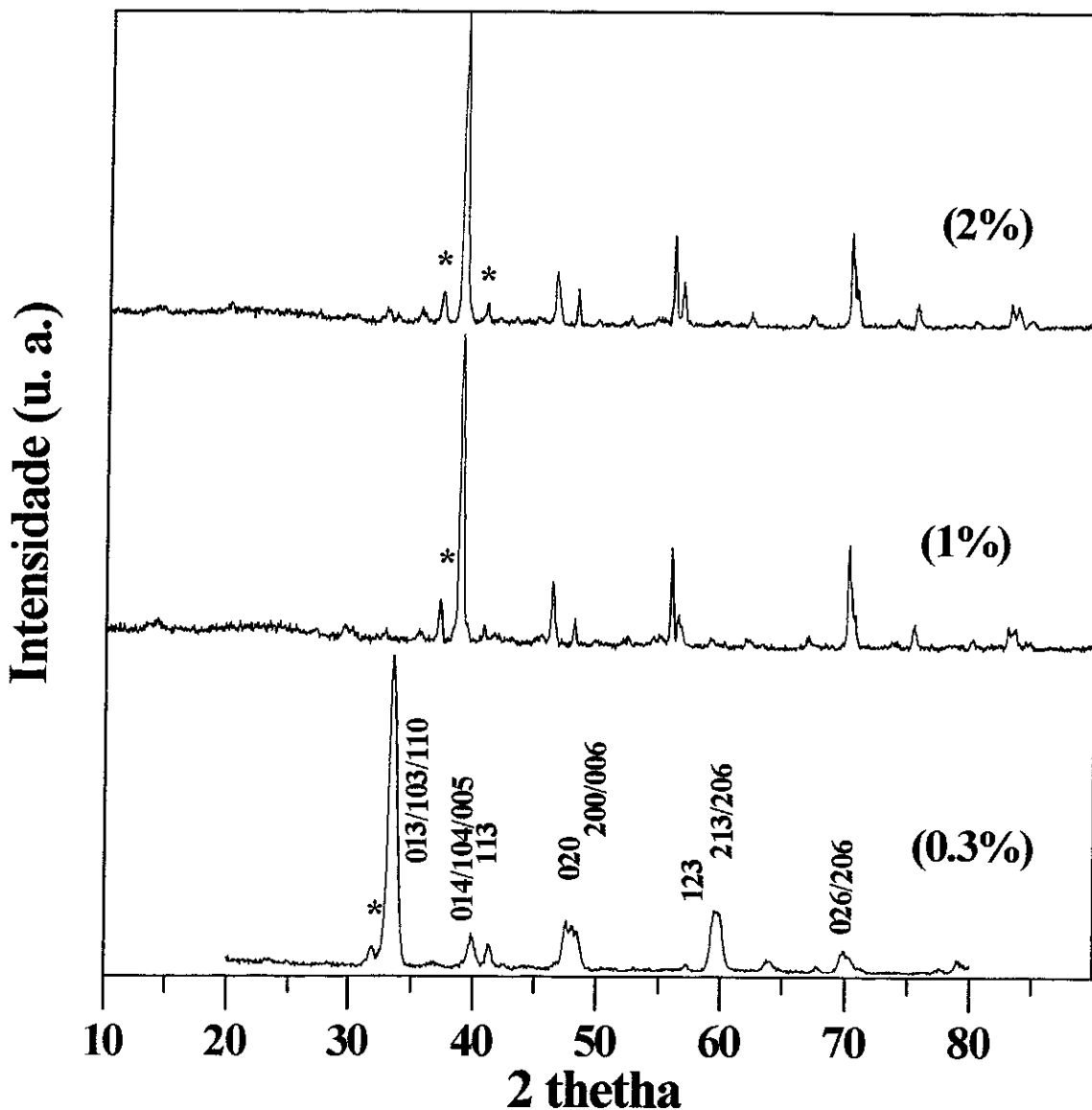


Figura 3.27 Padrões de difração de raios-X dos compostos P2FEN (0.3 at. % de ^{57}Fe), P2FE1 (1 at. % ^{57}Fe) e P2FE2 (2 at. % ^{57}Fe). Note-se que para P2FEN foi usado λ do Cu enquanto que para P2FE1 e P2FE2 λ do Co.

Tabela 3.20 Parâmetros de rede cristalina dos compostos P2FEN(0.3% de ferro), P2FE1(1%) e P2FE2(2%). O erro estimado está indicado no parêntesis.

Amostra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	2(b-a)/(b+a)
P2FEN	3.822(2)	3.846(2)	11.267(6)	165.606	0.0062
P2FE1	3.827(4)	3.838(4)	11.295(9)	165.863	0.0028
P2FE2	3.813(3)	3.833(3)	11.303(7)	165.647	0.0026
S3[40]	3.8254(2)	3.8436(2)	11.2572(8)	165.518	0.0047

O parâmetro *a* não apresenta uma variação regular e a tendência do parâmetro *b* é diminuir com a concentração de Fe, enquanto que o parâmetro *c* aumenta. Se comparamos o volume da cela unitária e o parâmetro *c* destes compostos com aqueles contendo $(\text{SO}_4)^{2-}$ e Ca (amostras **S3FEN**, **S3FE1** e **S3FE2**) observa-se um aumento devido ao maior conteúdo de Ca.

3.2.3.2 Resistividade elétrica

A medida da resistividade elétrica normalizada com relação a 300K em função da temperatura feita para a amostra **P2FEN**, é mostrada na figura 3.28. Nota-se um comportamento metálico na região compreendida entre 300K e 85K para logo passar a um comportamento semicondutor com a diminuição da temperatura.

Na literatura tem-se reportado para este composto um comportamento supercondutor com um T_c em torno de 35K. Entretanto nossas amostras talvez pela presença de fases contendo Ca ou com conteúdo de O_2 não ideal não se apresentou supercondutora.

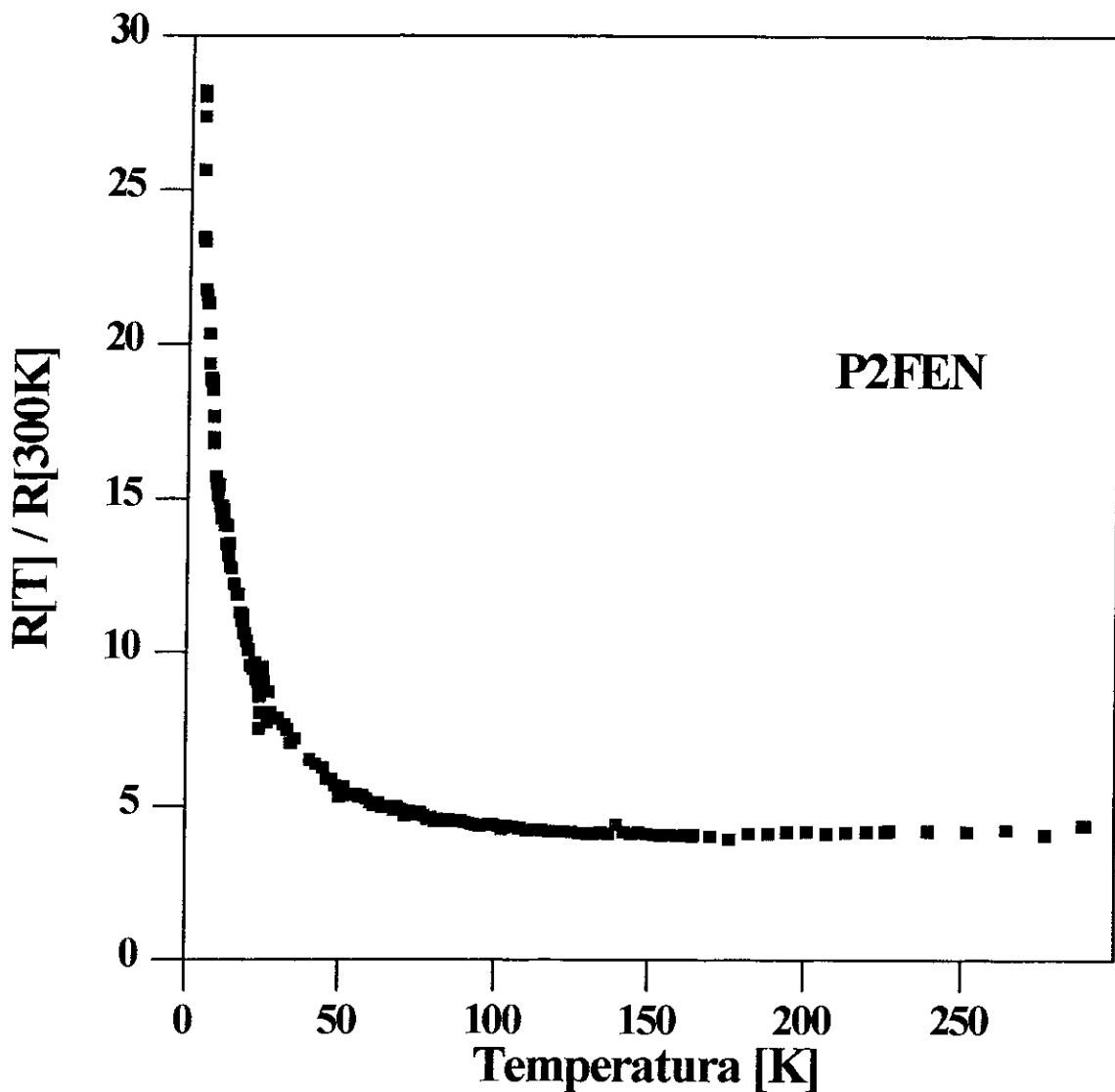


Figura 3.28 Medida da resistividade elétrica normalizada para a amostra P2FEN (0.3 at.% de ^{57}Fe)

3.2.3.3 Espectros Mössbauer

Os espectros Mössbauer à TA das amostras P2FEN, P2FE1 e P2FE2, é mostrado na figura 3.29. Como nos casos anteriores os espectros foram também obtidos em intervalo de alta velocidade. Todos os espectros apresentam somente interação quadrupolar elétrica.

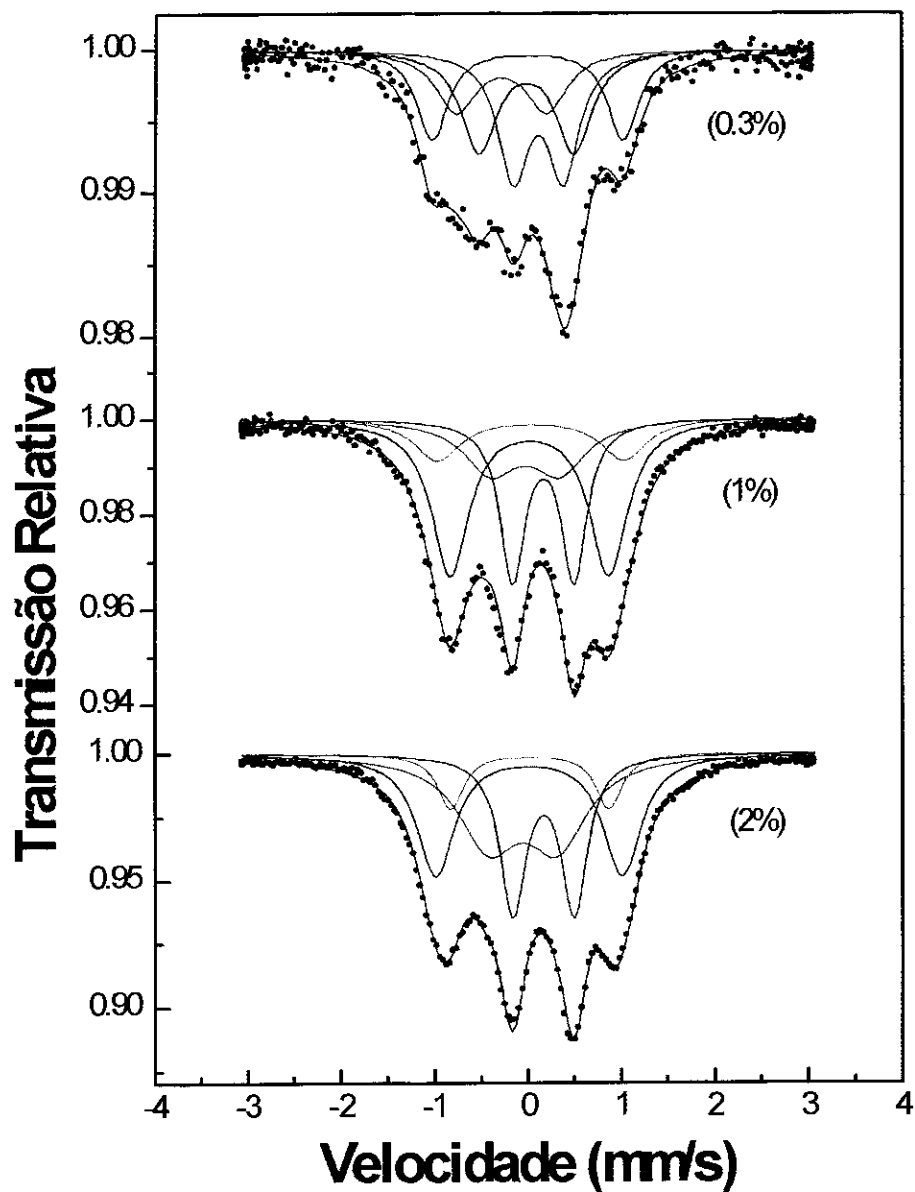


Figura 3.29 Espectros Mössbauer à TA das amostras P2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), P2FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e P2FE2 (2 at.% ^{57}Fe).

Tabela 3.21 Parâmetros Mössbauer para as amostras P2FEN (0,3 at.% ⁵⁷Fe), P2FE1 (1 at.% ⁵⁷Fe), P2FE2 (2 at.% ⁵⁷Fe). à TA.
 IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa(%).

Amostras	A			B			E			F			G			H								
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A				
P2FEN	0.111	2.05	0.40	22	0.104	1.02	0.46	28					0.231	0.54	0.40	30					-0.166	0.97	0.54	20
P2FE1	0.146	2.00	0.60	14					0.087	0.74	0.70	19	0.284	0.66	0.32	27	0.133	1.70	0.48	40				
P2FE2	0.124	2.00	0.49	30					0.061	0.74	0.78	34	0.283	0.66	0.33	26	0.135	1.70	0.34	10				

$\Delta IS = \pm 0.002 \text{ mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS)

$\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o QS)

$\Delta A = \pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta \Gamma = \pm 0.01 \text{ mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ).

Estes espectros foram ajustados usando dubletes quadrupolares simétricos que correspondem à diferentes coordenações de oxigênio para o átomo de Fe localizado no sitio do Cu que serão denominadas de espécies **A**, **B**, **E**, **F**, **G** e **H** e cujos parametros hiperfinos estão listados na tabela 3.21. Observou-se que nessas amostras estequiométricas apareceram espécies que não foram observados nas amostras com O_7 . A análise destes espectros indica na amostra **P2FEN** a presença das espécies **A**, **B**, **F** e **H** similarmente ao observado nos compostos **P1FE**, **P2FE** e **P3FE** enquanto para as amostras **P2FE1** e **P2FE2** observou-se espécies **A**, **E**, **F** e **G**.

A análise da tabela 3.21 levando em conta as considerações feitas para os compostos contendo $(SO_4)^{2-}$, mostra que a espécie **B** só se forma na amostra com baixo conteúdo de Fe (0.3 at.% ^{57}Fe), o mesmo ocorrendo em relação à espécie **H** (relacionada ao **P** como primeiro vizinho).

A amostra **P2FEN** foi submetida a diversos tratamentos térmicos: a) aquecimento a $450^\circ C$ por 12 horas em fluxo de oxigênio, b) aquecimento a $700^\circ C$ por 2 horas em fluxo de argônio para promover uma perda de oxigênio e c) um “quenching” desde $1065^\circ C$ até a temperatura de nitrogênio líquido ($77 K$). Os espectros Mössbauer tomados à temperatura ambiente são mostradas na figura 3.30 e os correspondentes parâmetros hiperfinos estão listados na tabela 3.22.

A reoxigenação praticamente não alterou a proporção das espécies presentes antes do tratamento. Nas amostras tratadas termicamente em presença de argônio onde há perda de O_2 , observou-se que as espécies **B**, e **H** desaparecem transformando-se principalmente em a espécie **G** que apresentam configurações de baixo conteúdo de O_2 .

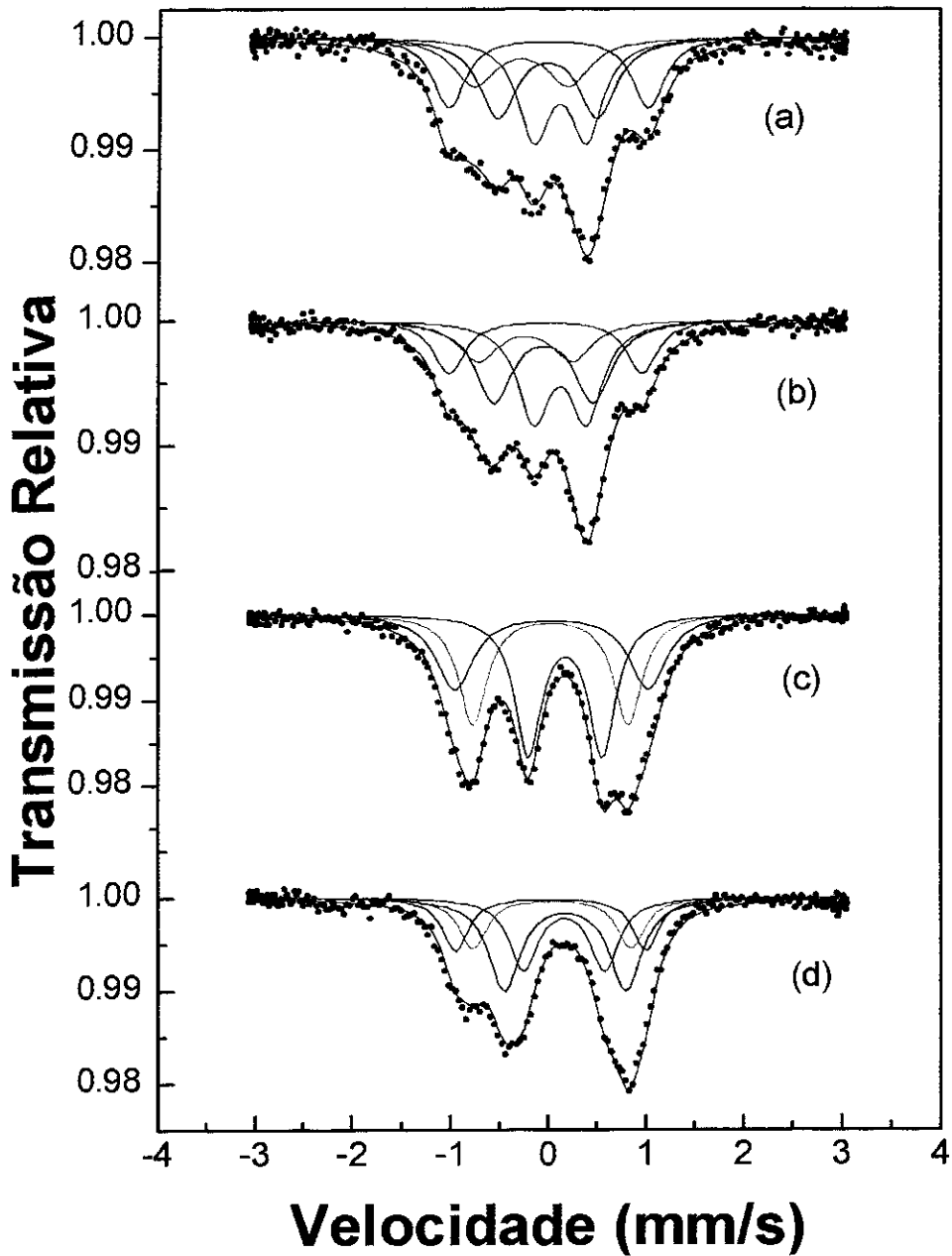


Figura 3.30 Espectros Mössbauer: a) Amostra P2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe) à TA. b) Tratada termicamente a $450^\circ\text{C}/12\text{h}$ em fluxo de oxigênio. c) À $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ em fluxo de argônio. d) Com um quenching desde 1065°C até a temperatura do nitrogênio líquido (77K).

Tabela 3.22 Parâmetros Mössbauer à TA para a amostra P2FEN (0.3 at.% ⁵⁷Fe), e submetida a diversos tratamentos térmicos: a) 450°C/12h em fluxo de oxigênio (S2FEN3T), b) 700°C/2h em fluxo de argônio; c) “quenching” de 1065°C até a temperatura do nitrogênio líquido. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

Amostra	A			B			F			G			H		
	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A
P2FEN	0.111	2.05	0.40 22	0.104	1.02	0.46 28	0.231	0.54	0.40 30				-0.166	0.97	0.54 20
Temp. Amb.	0.085	1.98	0.39 18	0.067	1.02	0.46 32	0.236	0.54	0.40 33				-0.119	0.97	0.50 17
(450°C/12h) em O ₂	0.148	1.98	0.46 29	B*			0.291	0.76	0.33 38	0.140	1.59	0.35 33			
(750°C/2h) em Arg.	0.139	1.95	0.32 18				0.290	1.24	0.39 38	0.280	0.83	0.35 26	0.157	1.62	0.34 18
Quenched															

$\Delta IS = \pm 0.002$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o IS)

$\Delta QS = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o QS)

$\Delta A = \pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta \Gamma = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para Γ)

A espécie **F** atribuída ao Fe no sítio do Cu(2) teve um ligeiro acréscimo de 10% mudando consideravelmente seu desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico.

A espécie **G** é também observada na amostra submetidas a um “quenching”, nas quais há uma redução da proporção relativa da espécie **A** e aparecimento de uma espécie **B*** anômala que se forma às expensas das espécies, **B** e **H**. Para este tratamento térmico a espécie **F** permaneceu quase constante (26%). Não foi observado nenhuma precipitação de Fe como ocorreu nos compostos contendo sulfato (**S2FE2** e **S3FE2**).

A figura 3.31 mostra o espectro Mössbauer para a amostra **P2FE2** (2 at.% ^{57}Fe) a diferentes temperaturas como é indicado. Os parâmetros Mössbauer são mostrados na tabela 3.23. Nota-se que até 110K o espectro Mössbauer desta amostra não apresenta um ordenamento magnético enquanto que a 4.2K o espectro se desdobra magneticamente.

As mesmas considerações feitas para o ajuste deste espectro magnético do composto contendo sulfato, são válidas para o fosfato (ver página 77).

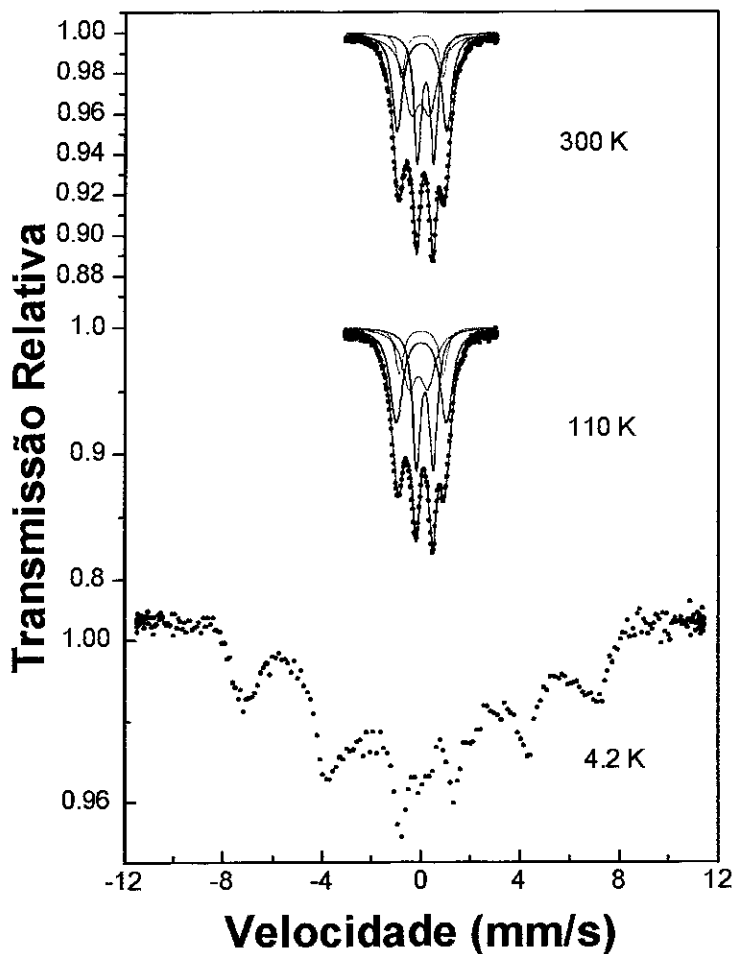


Figura 3.31 Espectros Mössbauer da amostra P2FE2 (2 at.% ^{57}Fe) às temperaturas indicadas.

Tabela 3.23 Parâmetros Mössbauer para a amostra P2FE2 (2 at.% ^{57}Fe) à diferentes temperaturas. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

	A				G				F				E			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
300K	0.124	2.00	0.49	30	0.135	1.70	0.34	10	0.283	0.66	0.33	26	0.061	0.74	0.78	34
110 K	0.119	2.02	0.60	35	0.121	1.76	0.38	11	0.267	0.67	0.38	31	0.003	0.76	0.70	31

$\Delta\text{IS}=\pm 0.002\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS)

$\Delta\text{QS}=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o QS)

$\Delta\text{A}=\pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta\Gamma=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ).

3.3 COMPOSTOS CONTENDO O OXIANON BORATO

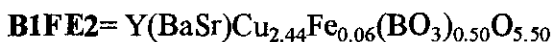
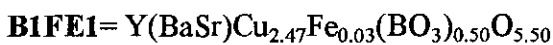
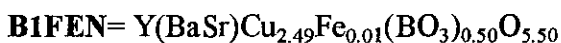
A literatura [42] reporta a incorporação do anion borato (BO_3^{3-}) nos compostos do tipo $\text{Y}(\text{SrBa})\text{Cu}_3\text{O}_7$ similar aos sistemas contendo sulfato e fosfato. Estes boratos diferentemente destes últimos que eram ortorrômnicos apresentam uma estrutura tetragonal

Preparamos uma série de compostos contendo este oxianion que denominaremos **B1** e **B2**. Nas série **B1** cuja composição química é $\text{YSr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_{3-z}(\text{BO}_3)_z\text{O}_y$ foram preparados os compostos denominados **B1FEN**, **B1FE1** e **B1FE2**, enquanto que para a série **B2** que contem cálcio, sendo sua composição química $[\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}]\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_{3-z}(\text{BO}_3)_z\text{O}_y$, foram preparados os compostos **B2FEN**, **B2FE1** e **B2FE2**. A substituição parcial do Cu pelo (BO_3^{3-}) permite estabilizar a fase livre de Ba, $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ em condições normais de pressão e o conteúdo ótimo de Boro (B) para obter amostras de uma só fase é 0.5 at.% como reportado por Li et al [39].

B1 e **B2** foram dopados com 0.3 at.%, 1 at.% e 2 at.% de ^{57}Fe em forma estequiométrica

3.3.1 Compostos com ferro e sem cálcio.

Nesta primeira série denominada **B1**, foram preparados os seguintes compostos dopados com 0.3at.%, 1at.% e 2at.% de ^{57}Fe em forma estequiométrica:



3.3.1.1 Difração de raios-X

A Fig. 3.32 mostra os padrões de difração de raios-X representativos desta série contendo borato (BO_3^{3-}). Todos os padrões apresentam picos bem definidos, o que demonstra uma boa cristalização das amostras. Os padrões de difração foram indexados numa estrutura perovskita tetragonal indicada principalmente pelos picos (100), (003), (110), (103), (104), (005), (113), (200) e (006) com o grupo espacial $P4/mmm$.

Na tabela 3.24 são apresentados os parâmetros de rede cristalina obtidos para estas amostras e que são comparados com os valores reportados na literatura por E. Z. Kurmaev [47].

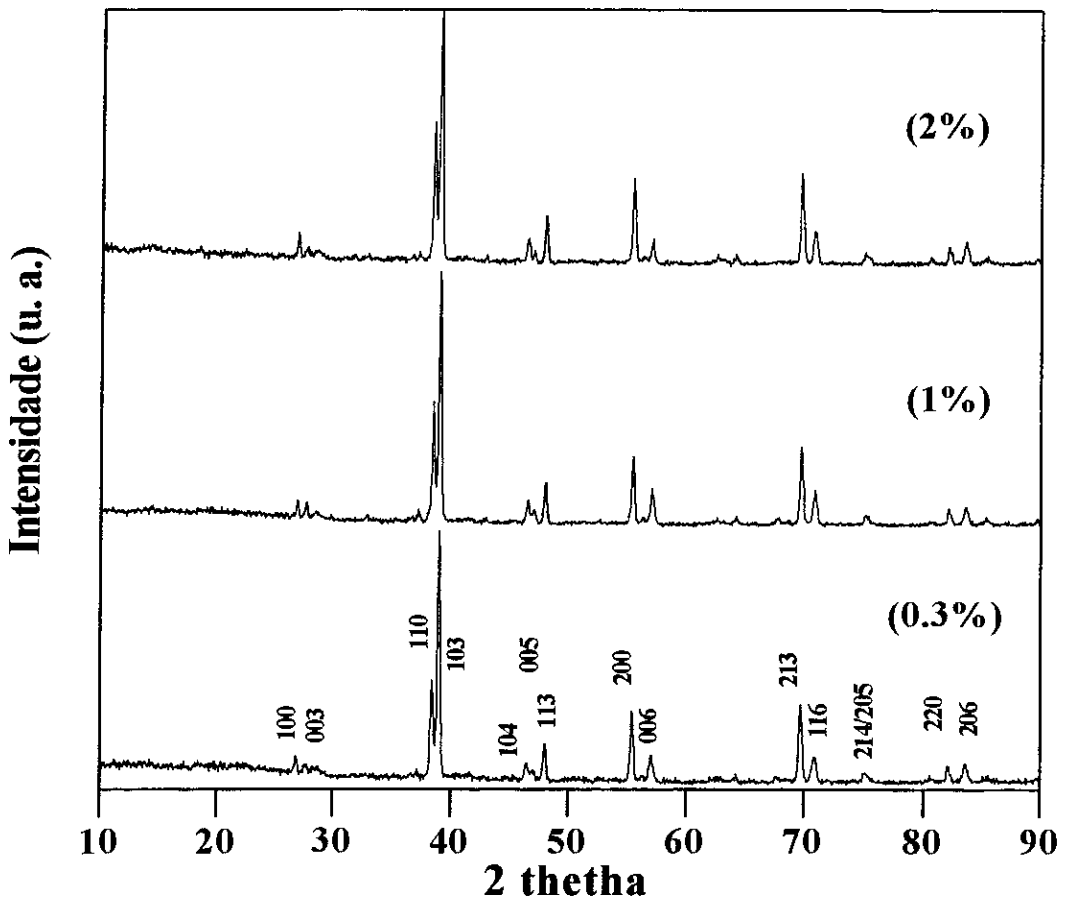


Figura 3.32 Padrões de difração de raios-X da série B1 contendo borato.

Tabela 3.24 Parâmetros de rede cristalina da série contendo borato. O erro estimado está indicado no parêntesis.

Amostra	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
B1FEN	3.852(2)	11.264(4)	167.170
B1FE1	3.850(2)	11.265(5)	166.970
B1FE2	3.852(2)	11.264(4)	167.141
B1 [47]	3.850(2)	11.266(7)	166.990

O valor do parâmetro a é quase constante (dentro do erro experimental) com a variação da concentração de Fe, enquanto que o parametro c diminui. O volume da cela unitária diminui com o aumento da concentração de Fe devido ao fato do raio iônico do Fe³⁺ ser menor que o Cu²⁺ ou Cu³⁺.

Para esta série foi feito um terceiro tratamento térmico a 500°C por 12 horas em fluxo de argônio. O padrão de difração indica que a amostra conserva sua estrutura tetragonal depois deste tratamento térmico.

3.3.1.2. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente

Este conjunto de amostras foi estudado por espectroscopia Mössbauer à TA, como é mostrado na figura 3.33. Os espectros primeiramente foram tirados em intervalo de alta velocidade com a finalidade de observar a presença de alguma componente magnética. Todos os espectros apresentam somente interação quadrupolar elétrica.

Foram identificadas nesta série as espécies A, D, F e I. Na tabela 3.25 apresentam-se os parâmetros Mössbauer obtidos ao ajustar tais espectros.

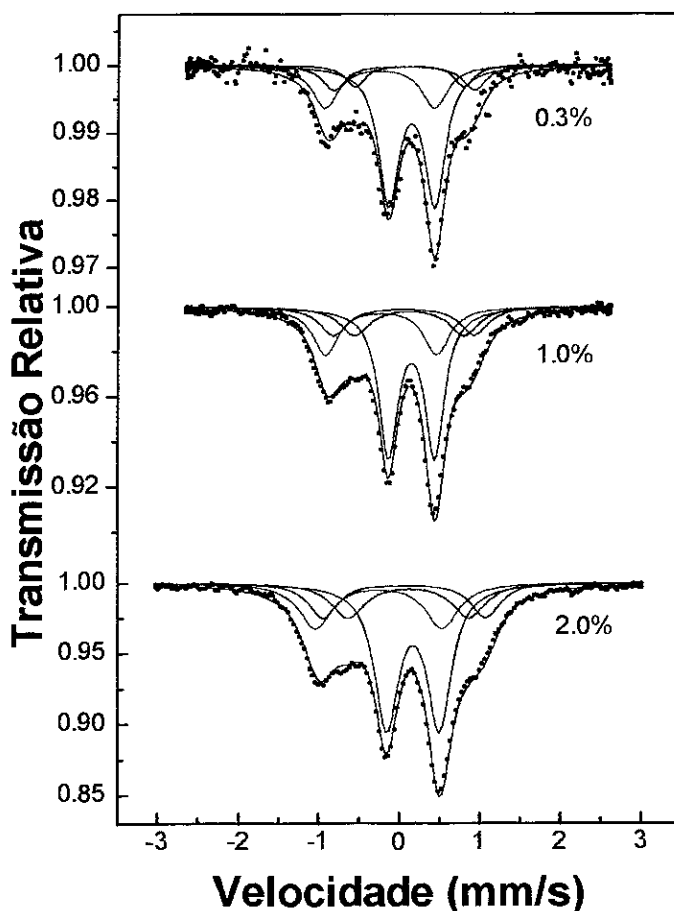


Figura 3.33 Espectros Mössbauer à TA das amostras B1FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), B1FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e B1FE2 (2 at.% ^{57}Fe).

Tabela 3.25 Parâmetros Mössbauer para as amostras B1FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), B1FE1 (1 at.% ^{57}Fe), B1FE2 (2 at.% ^{57}Fe), à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

Amostras	A				D				F				I			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
B1FEN	0.180	2.00	0.40	12	-0.162	1.56	0.45	23	0.289	0.66	0.35	56	0.260	1.55	0.34	09
B1FE1	0.180	2.00	0.48	14	-0.140	1.58	0.45	22	0.289	0.66	0.33	49	0.260	1.55	0.50	15
B1FE2	0.178	2.02	0.44	15	-0.138	1.58	0.49	21	0.287	0.66	0.35	48	0.232	1.50	0.50	16

$\Delta\text{IS}=\pm 0.002\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o IS)

$\Delta\text{QS}=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para o QS)

$\Delta\text{A}=\pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta\Gamma=\pm 0.01\text{mm/s}$ (representa o erro experimental estimado para Γ)

As espécies **A**, **D** e **F** foram também detectadas em algumas amostras contendo sulfatos, enquanto nos fosfatos as espécies comuns são apenas **A** e **F**; todas essas espécies são também encontradas no YBaCuO e compostos relacionados [52-56].

A espécie denominada **I** não reportada no YBaCuO, nem identificada em compostos contendo (SO_4^{2-}) e (PO_4^{3-}), pode ser atribuída à presença do **B** como primeiro vizinho do Fe, estando presente em todo o conjunto (**B1FEN**, **B1FE1**, **B2FE2**).

Pode-se observar que as áreas relativas às espécies **A** e **D** praticamente não se alteram com aumento da concentração de Fe enquanto **F** tende a diminuir e **I** a aumentar.

Os espectros Mössbauer desta série submetida a um tratamento térmico a 500°C por 12 horas em fluxo de argônio, pode ser visto na figura 3.34 e os correspondentes parâmetros Mössbauer estão dados na tabela 3.26.

Uma análise dos dados mostra que a espécie **A** que representa uma configuração deficiente em oxigênio, teve um acréscimo nas três amostras, às expensas das espécies **D** e **F** que diminuíram. A espécie **I**, atribuída à presença do boro, permanece praticamente constante nas tres amostras.

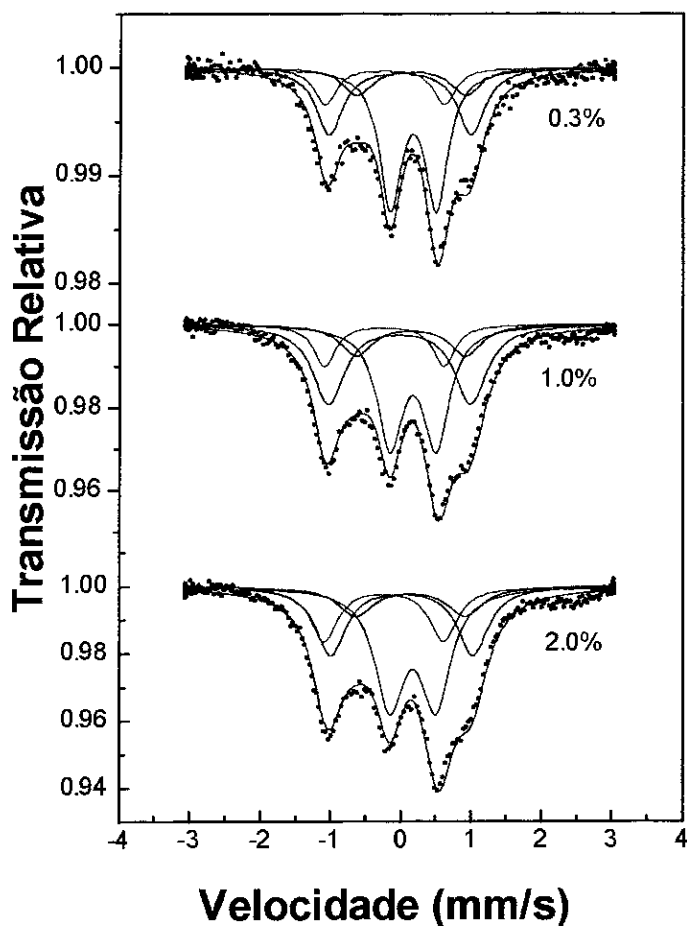


Figura 3.34 Espectros Mössbauer à TA da série B1, com um tratamento térmico a 500°C/12h em fluxo de argônio.

Tabela 3.26 Parâmetros Mössbauer para a série B1 à TA e submetida a um tratamento térmico a 500°C/12h em fluxo de argônio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

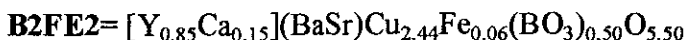
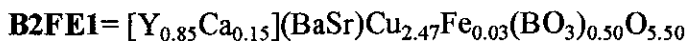
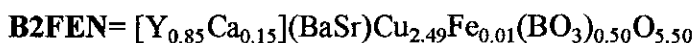
Amostras	A				D				F				I			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
B1FEN	0.096	2.02	0.47	28	-0.120	1.70	0.39	13	0.289	0.66	0.38	46	0.260	1.55	0.50	13
B1FE1	0.096	2.02	0.55	34	-0.120	1.70	0.38	12	0.289	0.66	0.44	40	0.260	1.55	0.55	14
B1FE2	0.135	2.02	0.52	26	-0.120	1.70	0.48	19	0.289	0.66	0.50	42	0.260	1.55	0.60	13

$\Delta IS = \pm 0.002 \text{ mm/s}$, $\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

$\Delta A = \pm 3\%$, $\Delta \Gamma = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

3.3.2 Compostos com ferro e com cálcio

Para esta série denominada **B2**, contendo 15 at% Ca, foram preparados os seguintes compostos dopados com 0.3 at.%, 1 at.% e 2 at.% de ^{57}Fe em forma estequiométrica:



3.3.2.1 Difração de raios-X

A Fig. 3.35 mostra os padrões de difração de raios-X representativos desta série contendo borato (BO_3^{3-}) e Ca. Todos os padrões apresentam picos bem definidos, o que demonstra uma boa cristalização das amostras. Os padrões de difração foram indexados da mesma forma que na seção 3.4.1. Não foi registrado a presença de impurezas, apesar destes compostos conterem Ca.

Na tabela 3.27 são apresentados os parâmetros de rede cristalina obtidos para esta série de amostras. Estes valores são comparados com os valores reportados na literatura [42] mostrando que o parâmetro *a* é similar ao reportado enquanto que o parâmetro *c* é ligeiramente menor (o valor do parâmetro *c* foi interpolado no desenho apresentado na referência [42]). O volume da cela unitária também aumentou com a concentração de Fe em forma contrária ao observado na série B1, provavelmente devido ao fato da presença do Ca.

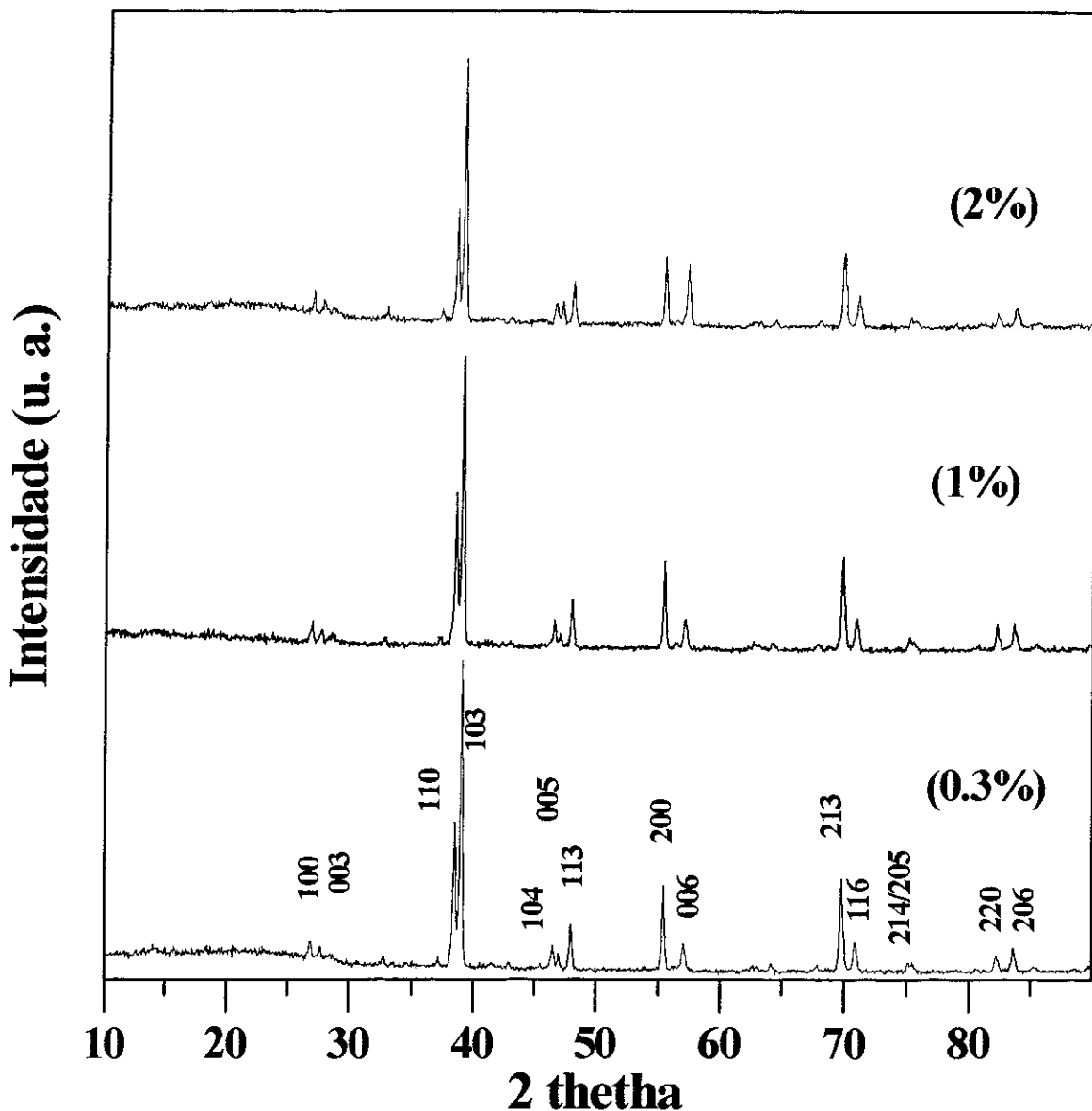


Figura 3.35 Padrões de difração de raios-X da série B2 contendo borato e Ca.

Tabela 3.27 Parâmetros de rede cristalina da série B2 contendo borato e Ca. O erro estimado está indicado no parêntesis.

Amostra	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
B2FEN	3.847(2)	11.245(6)	166.399
B2FE1	3.850(1)	11.242(5)	166.665
B2FE2	3.853(1)	11.230(5)	166.707
B2 [42]	3.850(2)	11.284(5)	167.257

Para esta série também foi feito um terceiro tratamento térmico a 500°C por 12 horas em fluxo de argônio. O padrão de difração indica que a amostra conserva sua estrutura tetragonal depois deste tratamento térmico.

3.3.2.2 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente

Este conjunto de amostras foi analisado por espectroscopia Mössbauer à TA, como é mostrado na figura 3.36. Os espectros em intervalo de alta velocidade não mostraram nenhuma componente magnética, apresentando apenas interações quadrupolares elétricas.

Se comparamos as figuras 3.33 e 3.36 veremos que a introdução do Ca praticamente não modifica os espectros Mössbauer.

Estes espectros foram ajustados usando os mesmos dubletes quadrupolares sendo identificadas as mesmas espécies encontradas nos boratos sem Ca (série **B1**) **A**, **D**, **F** e **I** como no caso da série sem Ca (**B1**) que correspondem às diferentes coordenações de oxigênio para o átomo de Fe localizado principalmente no sítio do Cu(1), já visto nas seções anteriores. Na tabela 3.28 apresentam-se os parâmetros Mössbauer obtidos ao ajustar tais espectros.

Para esta série foi feito um tratamento térmico a 500°C por 12 horas em fluxo de argônio, os respectivos espectros Mössbauer são mostrados na figura 3.37 e os correspondentes parâmetros Mössbauer estão dados na tabela 3.29.

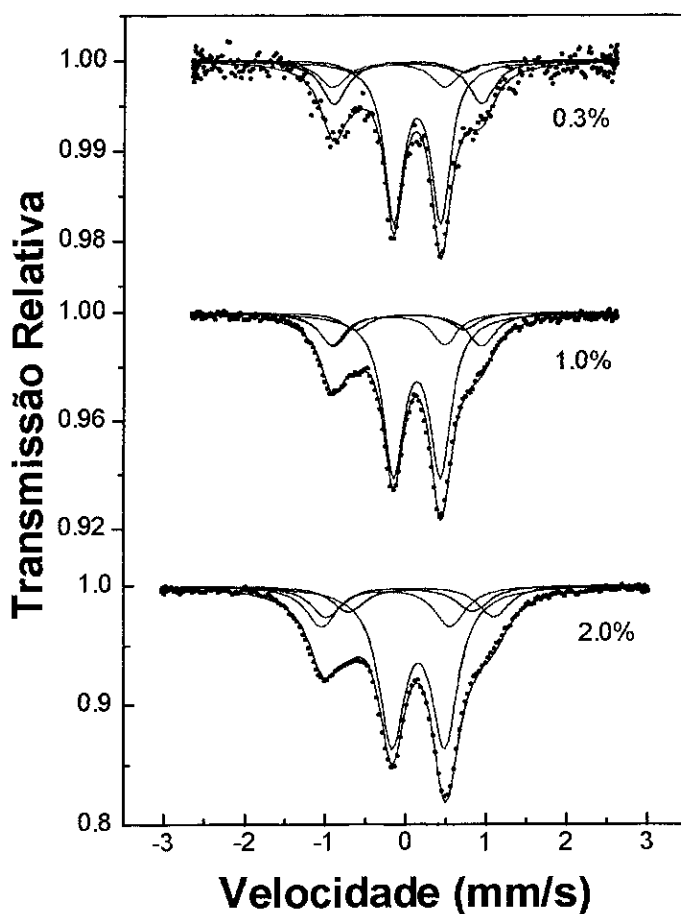


Figura 3.36 Espectros Mössbauer à TA das amostras B2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), B2FE1 (1 at.% ^{57}Fe) e B2FE2 (2 at.% ^{57}Fe).

Tabela 3.28 Parâmetros Mössbauer para as amostras B2FEN (0.3 at.% ^{57}Fe), B2FE1 (1 at.% ^{57}Fe), B2FE2 (2 at.% ^{57}Fe), à TA. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%).

Samples	A				D				F				I			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
B2FEN	0.142	2.10	0.44	22	-0.126	1.60	0.48	14	0.277	0.67	0.32	58	0.181	1.54	0.45	06
B2FE1	0.142	2.10	0.47	17	-0.126	1.60	0.44	15	0.277	0.67	0.36	60	0.181	1.54	0.45	08
B2FE2	0.170	2.08	0.47	14	-0.127	1.60	0.47	18	0.277	0.66	0.39	56	0.181	1.54	0.50	12

$\Delta\text{IS}=\pm 0.002\text{mm/s}$, $\Delta\text{QS}=\pm 0.01\text{mm/s}$.

$\Delta\text{A}=\pm 3\%$, $\Delta\Gamma=\pm 0.01\text{mm/s}$.

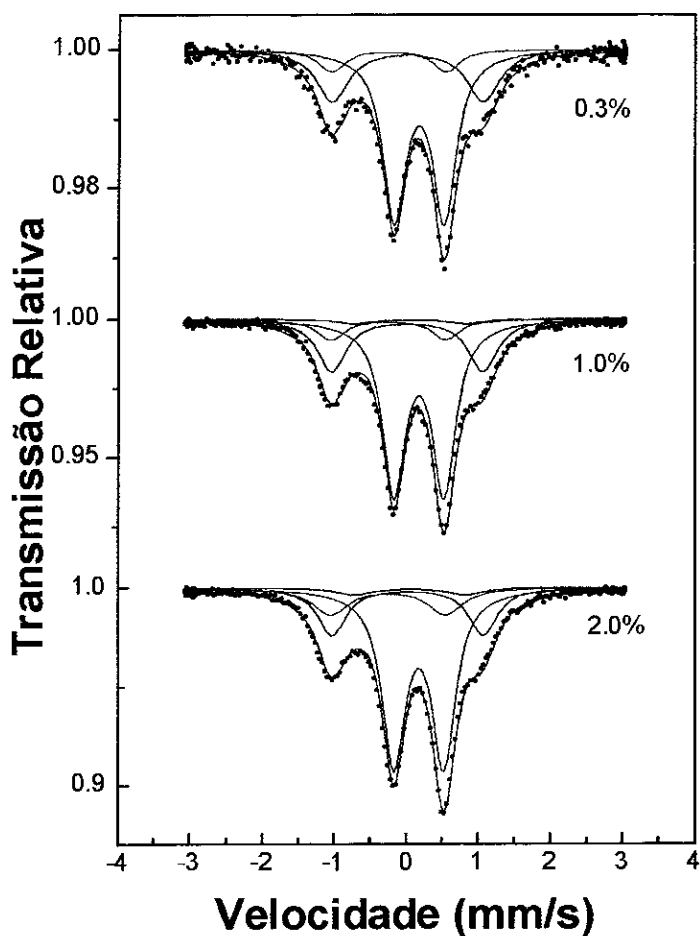


Figura 3.37 Espectros Mössbauer à TA da série B2, com um tratamento térmico a 500°C/12h em fluxo de argônio.

Tabela 3.29 Parâmetros Mössbauer para a série B2 à TA e submetido a um tratamento térmico a 500°C/12h em fluxo de argônio. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura da linha (mm/s), A = Área Relativa (%).

Amostras	A				D				F				I			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
B2FEN	0.131	2.10	0.54	28	-0.126	1.60	0.45	10	0.296	0.70	0.38	62				
B2FE1	0.131	2.10	0.48	25	-0.126	1.60	0.47	09	0.296	0.70	0.38	63	0.181	1.54	0.55	03
B2FE2	0.140	2.10	0.47	20	-0.126	1.60	0.60	15	0.296	0.70	0.39	61	0.181	1.54	0.60	04

$\Delta IS = \pm 0.002 \text{ mm/s}$, $\Delta QS = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

$\Delta A = \pm 3\%$, $\Delta \Gamma = \pm 0.01 \text{ mm/s}$.

Uma análise dos dados mostra que a espécie **A** que representa uma configuração deficiente em oxigênio, teve um pequeno acréscimo nas três amostras às expensas das espécies **D** e da espécie **I**. Observou-se que nessas amostras com (BO_3^{3-}) , contendo Ca, a espécie **I** tende a diminuir significativamente, estando ausente em **B2FEN** (0.3 at.% ^{57}Fe).

A figura 3.38 mostra o espectro Mössbauer para a amostra **B2FE2** (2 at.% de ^{57}Fe) a diferentes temperaturas como é indicado. Os parâmetros Mössbauer são mostrados na tabela 3.30. Nota-se que até 110K o espectro Mössbauer desta amostra não apresenta um ordenamento magnético enquanto que a 4.2K o espectro se desdobra magneticamente.

Num ajuste preliminar podemos ver que praticamente todos os dubletes se desdobram magneticamente, inclusive a espécie **I** (relacionada ao (BO_3^{3-})).

Uma pequena proporção da espécie **F** permanece sob a forma de um dublete paramagnético, de acordo com o reportado por Litterst et al. [87, 88]. O ajuste foi feito utilizando a mesma sub-rotina da referencia [88], isto é, um ajuste consistente tem-se obtido usando a hamiltoniana completa (ver equação A.31) permitindo angulos (θ) arbitrários entre o gradiente de campo elétrico e o campo magnético (ver figura A.6) e uma pequena distribuição de campos, mantendo o deslocamento isomérico fixo para cada espécie. Para a espécie **A** ($IS=0.170\text{mm/s}$ e $QS=2.08\text{mm/s}$) foi usado o angulo $\theta=90^\circ$ como reportado na literatura [88].

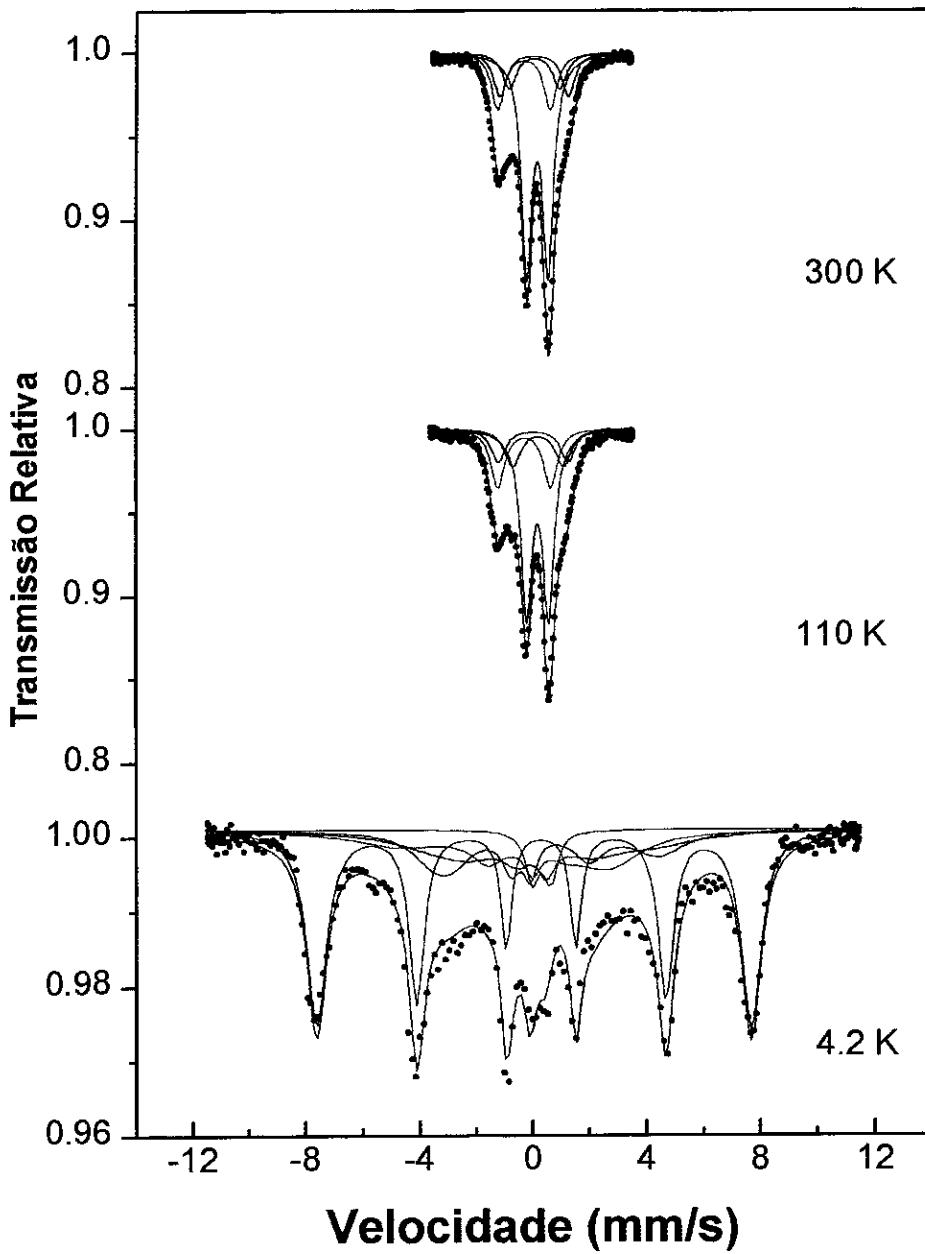


Figura 3.38 Espectros Mössbauer da amostra B2FE2 às temperaturas indicadas.

Tabela 3.30 Parâmetros Mössbauer para a amostra B2FE2 (2 at.% ⁵⁷Fe) à diferentes temperaturas. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s), A = Área Relativa (%), H = Campo magnético (Tesla).

	A			D			F			I												
	IS	QS	Γ	H	A	IS	QS	Γ	H	A	IS	QS	Γ	H	A							
300 K	0.170	2.08	0.47	--	14	-0.127	1.60	0.47	--	18	0.277	0.66	0.39	--	56	0.181	1.54	0.50	--	12		
110 K	0.138	2.11	0.54	--	13	-0.126	1.60	0.50	--	20	0.273	0.68	0.41	--	52	0.288	1.54	0.58	--	15		
4.2 K	0.142	2.06	0.47	23	16	-0.126	-1.61	0.47	23	17	0.277	0.65	0.45	--	04	0.181	-1.20	0.40	23	17	$\theta=90^\circ$	
											0.277	-0.64	0.39	48	46							$\theta=80^\circ$

$\Delta IS = \pm 0.002$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o IS)

$\Delta QS = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para o QS)

$\Delta A = \pm 3\%$ (representa o erro experimental estimado para a área).

$\Delta \Gamma = \pm 0.01$ mm/s (representa o erro experimental estimado para Γ)

$\Delta H = \pm 0.20$ T (representa o erro experimental estimado para H).

CAPÍTULO 4

PROCESSO DE DESSORÇÃO DO OXIGÊNIO NOS COMPOSTOS CONTENDO OXIANIONS

Neste capítulo fizemos um estudo através da espectroscopia Mössbauer do processo de dessorção de oxigênio. Durante este processo promove-se uma modificação das vizinhanças locais de oxigênio induzida pelo tratamento térmico em vácuo. Foram estudadas as amostras **S2FE2** = $[Y_{0.84}Sr_{0.16}]Sr_2\{Cu_{2.72}Fe_{0.06}(SO_4)_{0.22}\}O_{6.12}$ e **P2FE** = $[Y_{0.70}Ca_{0.30}]Sr_2Cu_{2.78}Fe_{0.01}(PO_4)_{0.21}O_7$ que são ortorrômbicas e amostra **B2FE2** = $[Y_{0.85}Sr_{0.15}](SrBa)\{Cu_{2.44}Fe_{0.06}(BO_3)_{0.50}\}O_{6.50}$ que é tetragonal, ambas contendo 2 at.% de ^{57}Fe . A escolha destas amostras está relacionada ao seu alto conteúdo de Fe que permite obter uma estatística razoável no intervalo de tempo medido (12 horas) com a geometria desfavorável do conjunto utilizado neste tipo de medida. Como os resultados obtidos com a amostra contendo sulfato foram muito semelhantes aquelas contendo fosfato, descreveremos apenas as que contem sulfato.

As medidas "in situ" foram feitas primeiramente usando a bomba primária chegando a uma pressão de 10^{-4} atm ($\sim 10^{-1}$ mbar) e depois usando a bomba difusora chegando-se a uma pressão de 8×10^{-5} atm ($\sim 10^{-3}$ mbar).

A dependência do fator f com a temperatura pode ser obtida destes experimentos, fornecendo dados que são relevantes pois permitem obter informações

sobre a dinâmica da rede (temperatura de Debye efetiva) nestes óxidos. A análise das populações dos vários subspectros permite monitorar a dessorção de oxigênio perto do Fe em função da temperatura (T) e da pressão (P).

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, que permite realizar estudos “in situ”, a altas temperaturas em diferentes condições de vácuo. A fonte de ^{57}Co em Rh foi mantida à temperatura ambiente e os tempos críticos de coleta de dados foram em torno de 12 horas, numa temperatura fixa na faixa de 27°C (300K) até 450°C (723K).

4.1 Estudo Mössbauer da dessorção de oxigênio para S2FE2.

4.1.1 Processo da dessorção com vácuo de 10^{-4} atm.

A figura 4.1 mostra os espectros Mössbauer obtidos para a amostra S2FE2 aquecida num vácuo de 10^{-4} atm até 380°C (573K) e resfriada até a T.A. com o mesmo vácuo. Observa-se, uma diminuição gradativa dos valores dos desdobramentos quadrupolares correspondentes aos diversos dubletes, à medida que a temperatura vai aumentando, porém, a informação principal obtida está associada à população das espécies de Fe presentes nesta amostra: espécies A, B', E e F.

Os parâmetros Mössbauer estão dados na tabela 4.1 e os valores do deslocamento isomérico são relativos ao Fe metálico. Os espectros à TA indicam uma clara modificação das espécies observadas antes do tratamento térmico, visto que os parâmetros hiperfinos mudaram drasticamente após o aquecimento.

Observa-se que acima 613 K a espécie E desaparece, dando lugar a um aumento das espécies B' e F, voltando a aparecer em torno de 473 K durante o resfriamento, com uma área quase constante de ~14%.

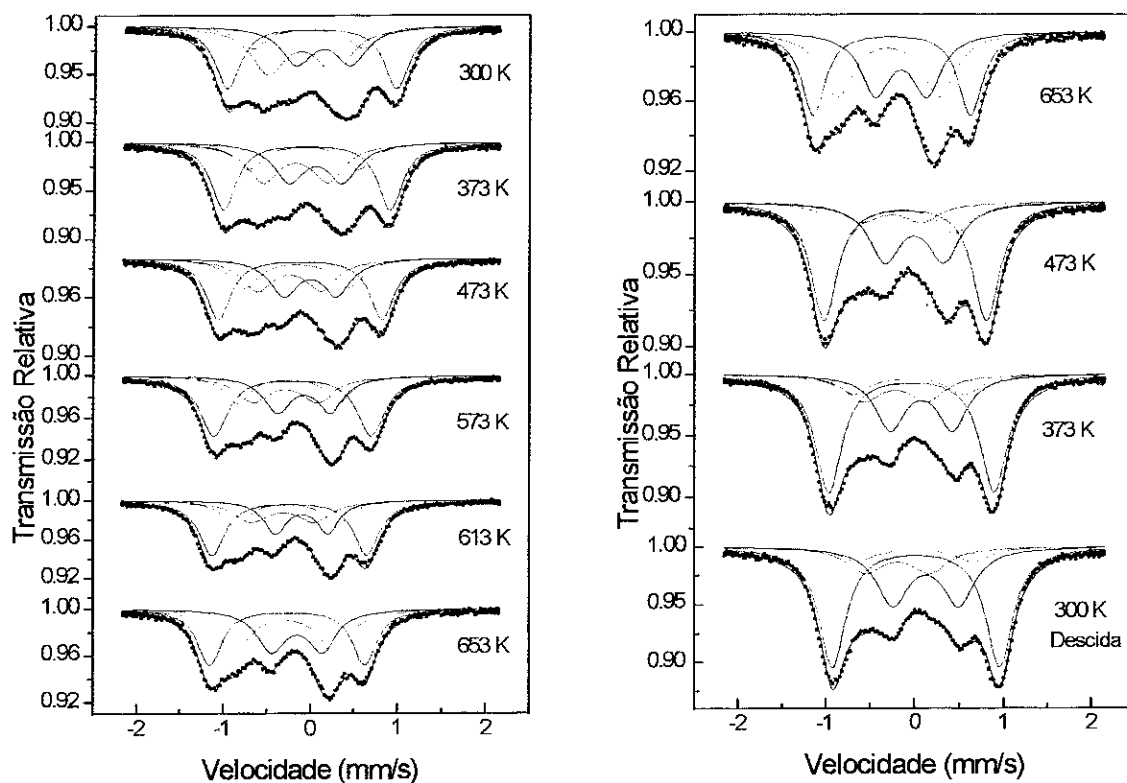


Fig. 4.1 Espectros Mössbauer da amostra S2FE2 (2 at.% de ^{57}Fe) a uma pressão de 10^{-4} atm. em diferentes temperaturas de aquecimento e resfriamento.

Tabela 4.1 Parâmetros Mössbauer da amostra S2FE2 (2 at.% ^{57}Fe) durante o processo de aquecimento e resfriamento a uma pressão de 10^{-4} atm. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s) e A = Áreas Relativas(%).

	A				B'				E				F			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
300K	0.119	1.95	0.36	32	0.064	1.28	0.41	13	-0.008	0.76	0.48	31	0.249	0.63	0.46	24
373K	0.066	1.92	0.35	34	0.029	1.27	0.41	16	-0.064	0.75	0.47	26	0.170	0.62	0.43	24
473K	-0.003	1.88	0.34	34	-0.049	1.20	0.42	20	-0.128	0.74	0.45	22	0.109	0.61	0.40	24
573K	-0.088	1.81	0.35	38	-0.137	1.15	0.35	19	-0.190	0.73	0.46	17	0.033	0.61	0.38	26
613K	-0.120	1.78	0.36	39	-0.162	1.14	0.38	23	-0.217	0.72	0.48	12	0.003	0.60	0.38	26
653K	-0.145	1.76	0.37	40	-0.184	1.13	0.40	28					-0.040	0.58	0.41	32
473K	0.008	1.83	0.36	47	-0.038	1.20	0.47	16	-0.139	0.68	0.50	10	0.113	0.66	0.44	27
373K	0.078	1.86	0.37	50	0.040	1.25	0.48	10	-0.110	0.71	0.46	12	0.185	0.71	0.43	28
300K descida	0.130	1.88	0.37	50	0.129	1.30	0.49	09	-0.070	0.73	0.48	13	0.240	0.73	0.43	28

A figura 4.2 mostra a variação das populações associadas com as espécies A, B', E e F no processo de aquecimento e resfriamento (conforme se visualiza com as flechas).

Nota-se que a espécie A cresce no decorrer do processo já que o O₂ está sendo retirado. A espécie B' aumenta consideravelmente em alta temperatura, diminuindo no processo de resfriamento, enquanto a espécie E tende a diminuir ao longo do processo de aquecimento e resfriamento, desaparecendo acima de 613K. Esta espécie volta a aparecer durante o resfriamento (~473K), em proporção menor, apresentando no final do processo praticamente a metade da proporção relativa presente à TA antes do aquecimento. Esta deve ser a espécie que mais contribui para o aumento da espécie A.

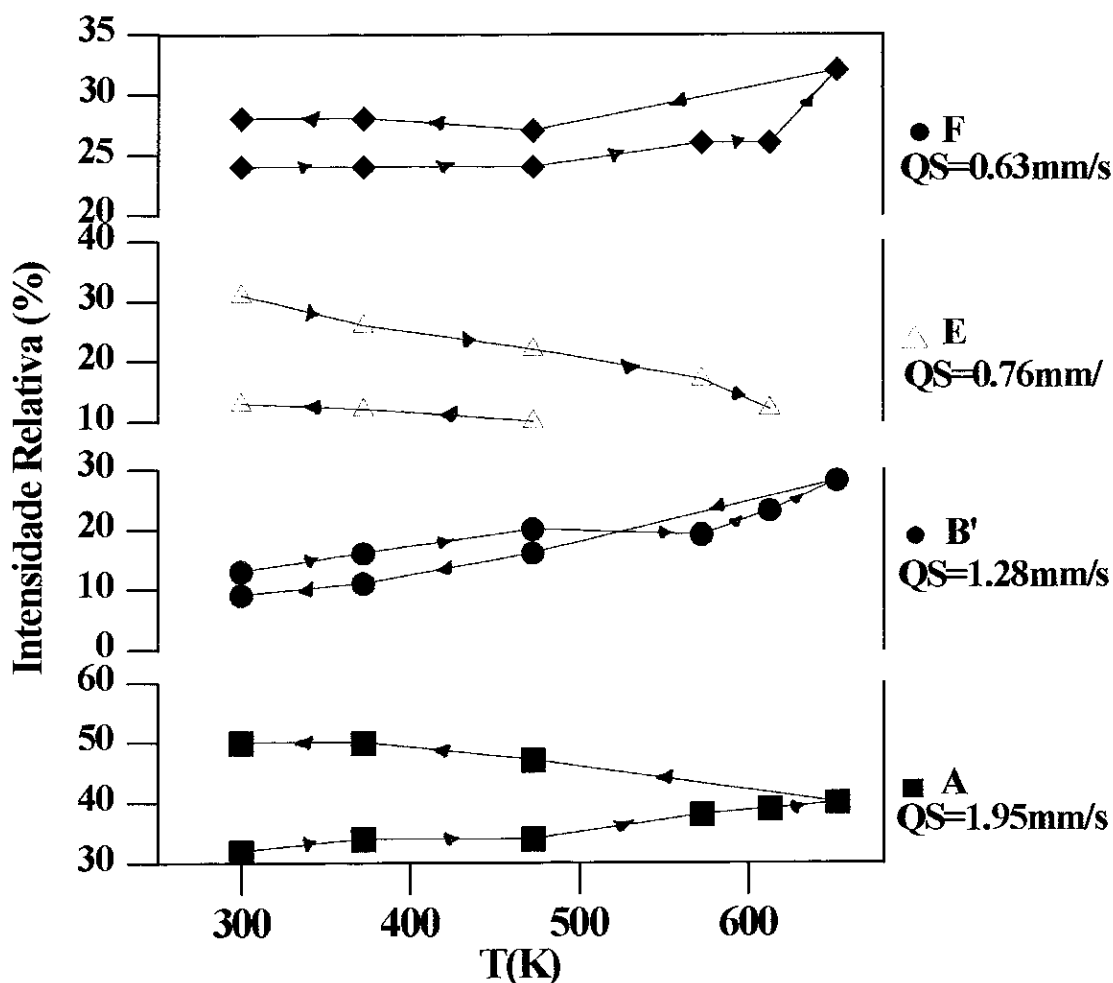


Fig. 4.2 População das espécies A, B', E e F em função da temperatura para a amostra S2FE2 (2 at.% ⁵⁷Fe) aquecida até 653K (380°C) numa pressão de 10⁻⁴ atm.

4.1.1.1 Dependência do fator f com a Temperatura

O fator f medido num experimento Mössbauer em diferentes temperaturas do absorvedor dá informações 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. 2.5)

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

onde E_R é a energia de recuo ($E_R=19.476 \times 10^{-4}$ eV para a transição γ de 14.4 Kev do ^{57}Fe , $1\text{eV}=1.6 \times 10^{-12}$ ergs) e $k_B=1.38 \times 10^{-16}$ ergs/grau $^{-1}$ é a constante de Boltzmann. Na figura 3.23 mostra-se o gráfico da área total de absorção Mössbauer em função da temperatura T para a amostra S2FE2 num vácuo de 10^{-4} atm.

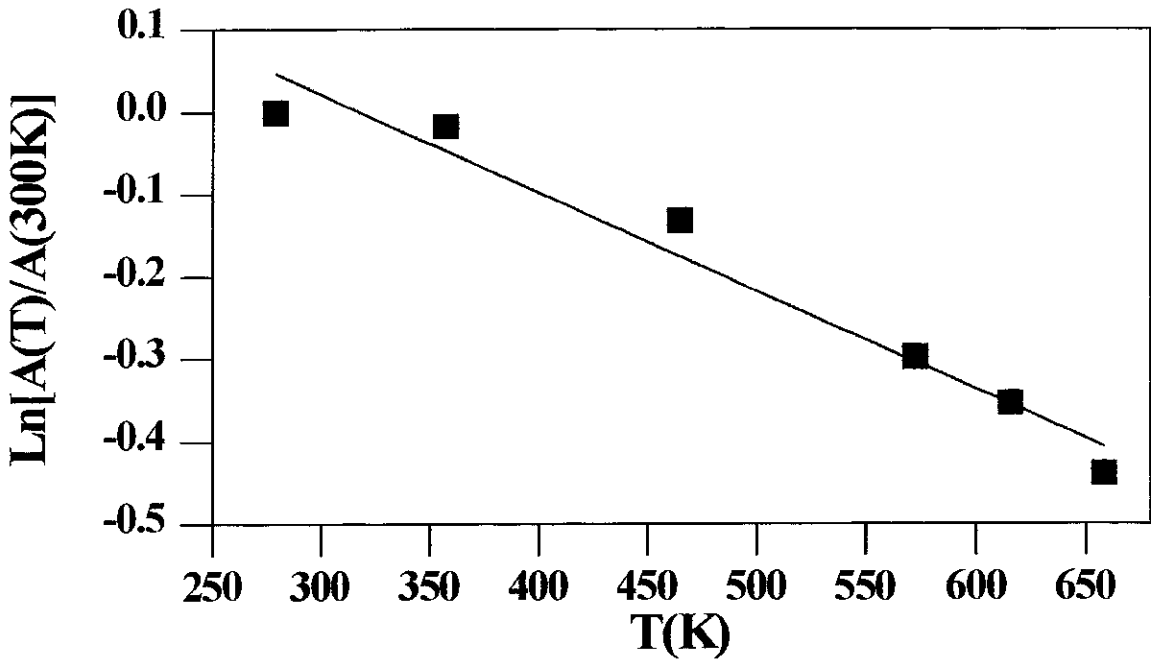


Fig. 4.3 Dependência com a temperatura da área total de absorção da amostra S2FE2 normalizada aos dados à TA.

A pendente da reta ajustada tem o valor de $-12.836 \times 10^{-4} (\text{K}^{-1})$ permitindo obter o valor de θ_D , para este caso, dando um valor de $\langle \theta_D \rangle = 326 \pm 5$ K para o composto

S2FE2 que está relativamente menor que o valor encontrado no Y-Ba-Cu-O contendo 1% e 0.5% de ^{57}Fe ($\langle \theta_D \rangle = 350\text{K}$) [53]. Esta redução é provavelmente devida a redução das distâncias reticulares.

Um gráfico similar para as áreas de absorção dos dubletes 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.

4.1.1.2 Dependência dos Parâmetros Hiperfinos com a Temperatura

4.1.1.2a. Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico, que para abreviar nesta seção será denominado com a letra **S**, será uma variável em função das coordenadas termodinâmicas, temperatura (**T**), volume (**V**) e pressão (**P**) (relativo ao ferro metálico à TA). O **S** para os dubletes quadrupolares individuais **A**, **B'**, **E** e **F** obtido dos ajustes dos espectros Mössbauer é plotado em função da temperatura **T** na figura 4.4.

Um comportamento linear de **S** com **T** definido por $(\partial S / \partial T)_P$ (onde o subíndice **p** significa que a pressão é constante) é observado para todos os dubletes, obtendo-se: $(\partial S / \partial T)_P = -7.6 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $-7.4 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $-5.4 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $-7.5 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para os dubletes **A**, **B'**, **E** e **F** respectivamente. Para extrapolar estes 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 [89]:

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

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 desprezado [valores típicos são: $(\partial S/\partial \ln V)_T \cong 1 \text{ mms}^{-1}$ e $(\partial \ln V/\partial T)_p = \beta_p \leq 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [90]. O deslocamento Doppler de segunda ordem é dado por [91]

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

onde $\langle v^2(T) \rangle$ é a velocidade média quadrática do núcleo Mössbauer.

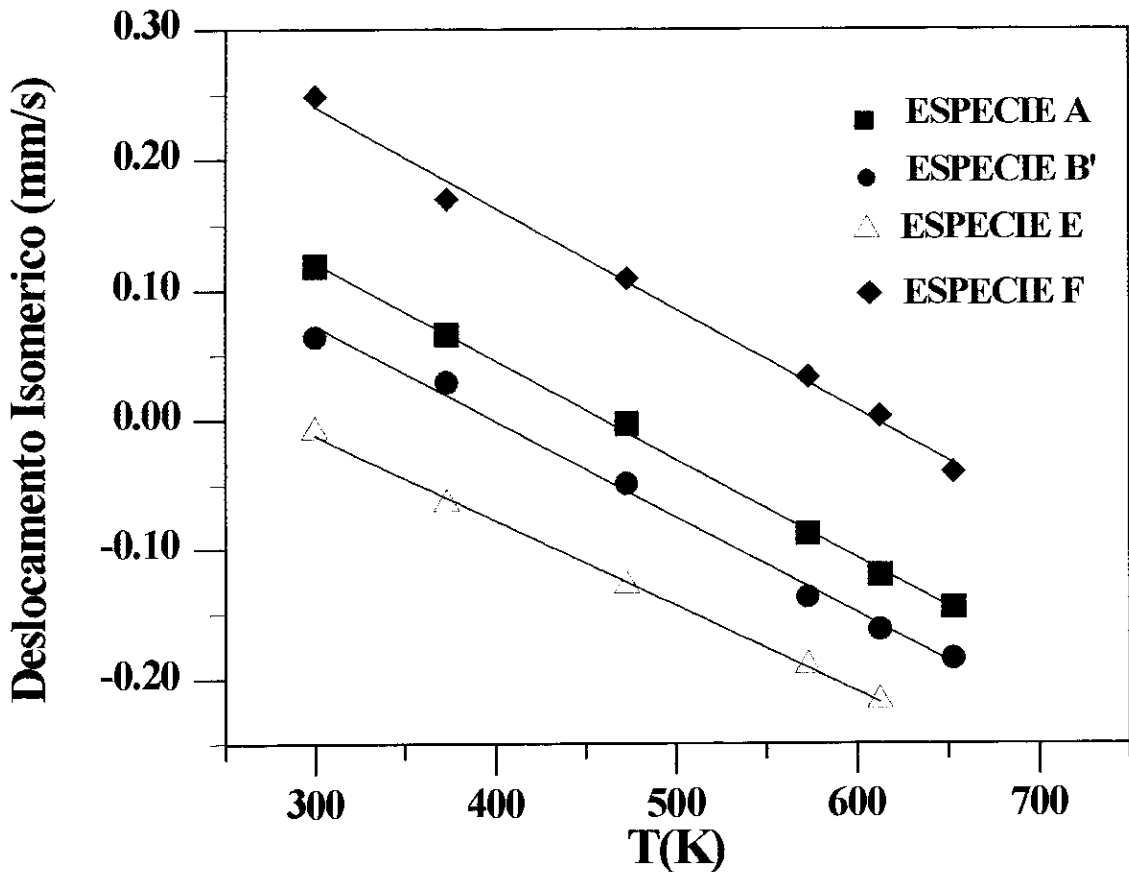


Fig. 4.4 Deslocamento isomérico dos dubletes A, B', E e F em função da temperatura a $P=10^{-4}$ atm.

Usando o modelo de Debye com $\langle \theta_D \rangle = 326 \text{ K}$ obtido da dependência do fator f com a temperatura (seção anterior), a dependência do $S_{\text{SOD}}(T)$ com a temperatura na região de temperaturas $300\text{K} < T < 653\text{K}$ pode ser aproximada por

$(\partial S_{\text{SOD}}/\partial T)_T = -7.05 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1}\text{K}^{-1}$. Portanto a dependência com a temperatura observada para o deslocamento isomérico **S** é completamente devida ao deslocamento Doppler de segunda ordem, isto é,

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

ou

$$\left(\frac{\partial S_{\text{IS}}}{\partial T}\right)_V < 5.5 \times 10^{-5} \text{ mms}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Isto significa que a mudança do deslocamento isomérico do Fe no composto **S2FE2** na região $300 < T < 653 \text{ K}$ é menor que 0.02 mm/s .

Pode-se concluir então que a configuração eletrônica do Fe nas diferentes espécies deste composto não mudam até 653 K (380°C), exceto para a espécie **E**.

4.1.1.2b. Desdobramento Quadrupolar

A variação dos desdobramentos quadrupolares com a temperatura pode ser vista na Fig. 4.5, onde observa-se uma redução maior para as espécies **A** e **B'**, do que para as espécies **E** e **F**.

A dependência com a temperatura do gradiente do campo elétrico (EFG) $q(T)$ em metais não cúbicos, que leva a uma dependência na temperatura do deslocamento quadrupolar $\Delta EQ(T) = \frac{1}{2} e^2 Q q(T)$ do estado nuclear excitado do ^{57}Fe ($I=3/2$) com momento quadrupolar nuclear Q , usualmente é escrito como [92]:

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

Esta relação encontrada empiricamente para Fe^{3+} é interpretada da seguinte maneira: A média do EFG devido ao movimento térmico dos ions da rede leva a uma redução de q

ao aumentar T . A constante de proporcionalidade β , portanto, é uma medida da “constante de força” que 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 4.5 apresenta-se um gráfico do desdobramento quadrupolar das espécies **A**, **B'**, **E** e **F** em função de $T^{3/2}$. Os dados são consistentes com uma diminuição linear de q com $T^{3/2}$, com uma pente média $\beta \cong 0.85 \times 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ ($\beta_A = 1.6 \times 10^{-5}$, $\beta_{B'} = 1.2 \times 10^{-5}$, $\beta_E = 0.26 \times 10^{-5}$, $\beta_F = 0.35 \times 10^{-5}$). Este pequeno valor de β está de acordo com o valor grande de $\langle \theta_D \rangle$ ou pequeno valor de $(M\langle \theta_D \rangle^2)^{-1} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ comparado com os valores encontrados em outros metais não cúbicos ($M = 55.84$ massa atômica do Fe) [93].

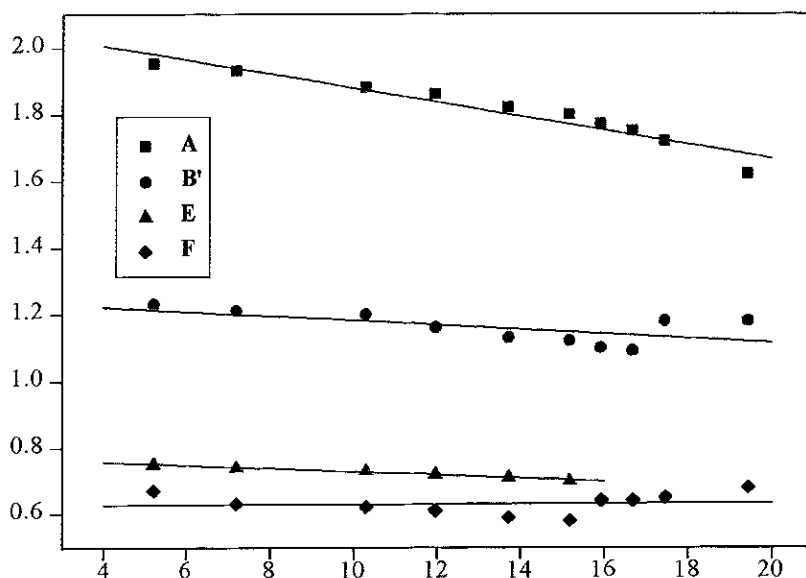


Fig. 4.5 Desdobramento quadrupolar das espécies **A**, **B'**, **E** e **F** da amostra S2FE2 em função de $T^{3/2}$.

4.1.2 Processo de dessorção com vácuo de 8×10^{-5} atm.

Na figura 4.6 mostra-se os espectros Mössbauer obtidos para a amostra S2FE2 = $[Y_{0.84}Sr_{0.16}]Sr_2\{Cu_{2.72}Fe_{0.06}(SO_4)_{0.22}\}O_{6.12}$ aquecida e resfriada num vácuo de 8×10^{-5} atm. Neste caso novamente a informação principal está relacionada com a população das espécies A, B', E e F e sua variação com a temperatura é mostrada na figura 4.7.

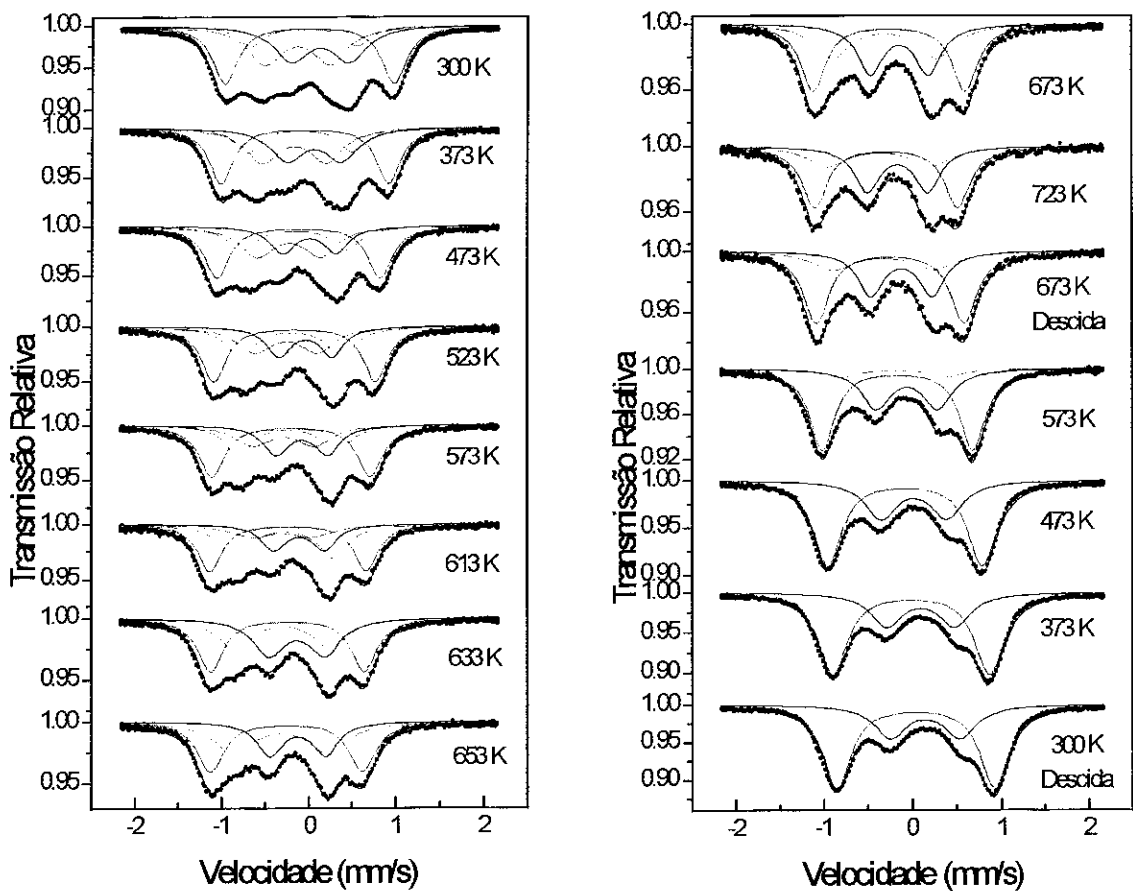


Fig. 4.6 Espectros Mössbauer da amostra S2FE2 a uma pressão de 8×10^{-5} atm. em diferentes temperaturas de aquecimento e resfriamento.

Os parâmetros Mössbauer estão listados na tabela 4.2 e os valores do deslocamento isomérico são relativos ao Fe metálico. Os espectros à temperatura ambiente indicam uma clara modificação das espécies observadas antes do tratamento

térmico, visto que os parâmetros hiperfinos mudaram drasticamente após o aquecimento.

Tabela 4.2 Parâmetros Mössbauer da amostra S2FE2, durante o aquecimento e resfriamento a uma pressão de 8×10^{-5} atm. IS = Deslocamento Isomérico relativo ao Fe metálico (mm/s), QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s) e A = Áreas Relativas(%).

	A				B'				E				F			
	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A
300K	0.118	1.95	0.35	32	0.049	1.23	0.38	12	-0.020	0.75	0.48	29	0.245	0.67	0.48	27
373K	0.065	1.93	0.33	32	0.014	1.22	0.36	15	-0.052	0.74	0.48	30	0.192	0.63	0.48	23
473K	-0.005	1.88	0.35	35	-0.054	1.20	0.42	19	-0.111	0.73	0.48	28	0.125	0.62	0.35	18
523K	-0.047	1.86	0.34	36	-0.091	1.17	0.40	23	-0.152	0.72	0.44	20	0.098	0.61	0.35	21
573K	-0.086	1.83	0.35	35	-0.131	1.14	0.40	27	-0.179	0.71	0.46	17	0.040	0.59	0.35	21
613K	-0.121	1.80	0.33	34	-0.166	1.12	0.44	32	-0.194	0.70	0.58	14	0.006	0.58	0.35	20
633K	-0.129	1.77	0.35	39	-0.184	1.10	0.44	29					-0.018	0.64	0.44	32
653K	-0.138	1.75	0.37	39	-0.203	1.09	0.55	36					-0.009	0.64	0.36	25
673K	-0.148	1.72	0.35	41	-0.200	1.18	0.50	29					-0.026	0.65	0.35	30
723K	-0.184	1.62	0.35	45	-0.253	1.18	0.54	22					-0.047	0.68	0.35	33
673K	-0.140	1.67	0.36	50	-0.206	1.15	0.60	20					-0.005	0.69	0.35	30
573K	-0.056	1.70	0.35	60	-0.085	1.18	0.45	08					0.056	0.69	0.39	32
473K	0.026	1.74	0.39	67									0.132	0.74	0.43	33
373K	0.096	1.76	0.40	69									0.208	0.76	0.44	31
300K descida	0.146	1.77	0.39	69									0.259	0.78	0.44	31

Analisando a variação da intensidade relativa em função da temperatura observou-se que a espécie E desaparece a uma temperatura entre 340°C (613 K) e 360°C (633 K) transformando-se principalmente na espécie F que aumenta de 20% para 32% a 360°C (633 K) permanecendo praticamente constante a partir desse ponto.

A espécie B' tende a aumentar sua população (de 12% para 36%) a 380°C (653K) diminuindo até desaparecer em torno dos 300°C (573 K) quando a amostra é resfriada.

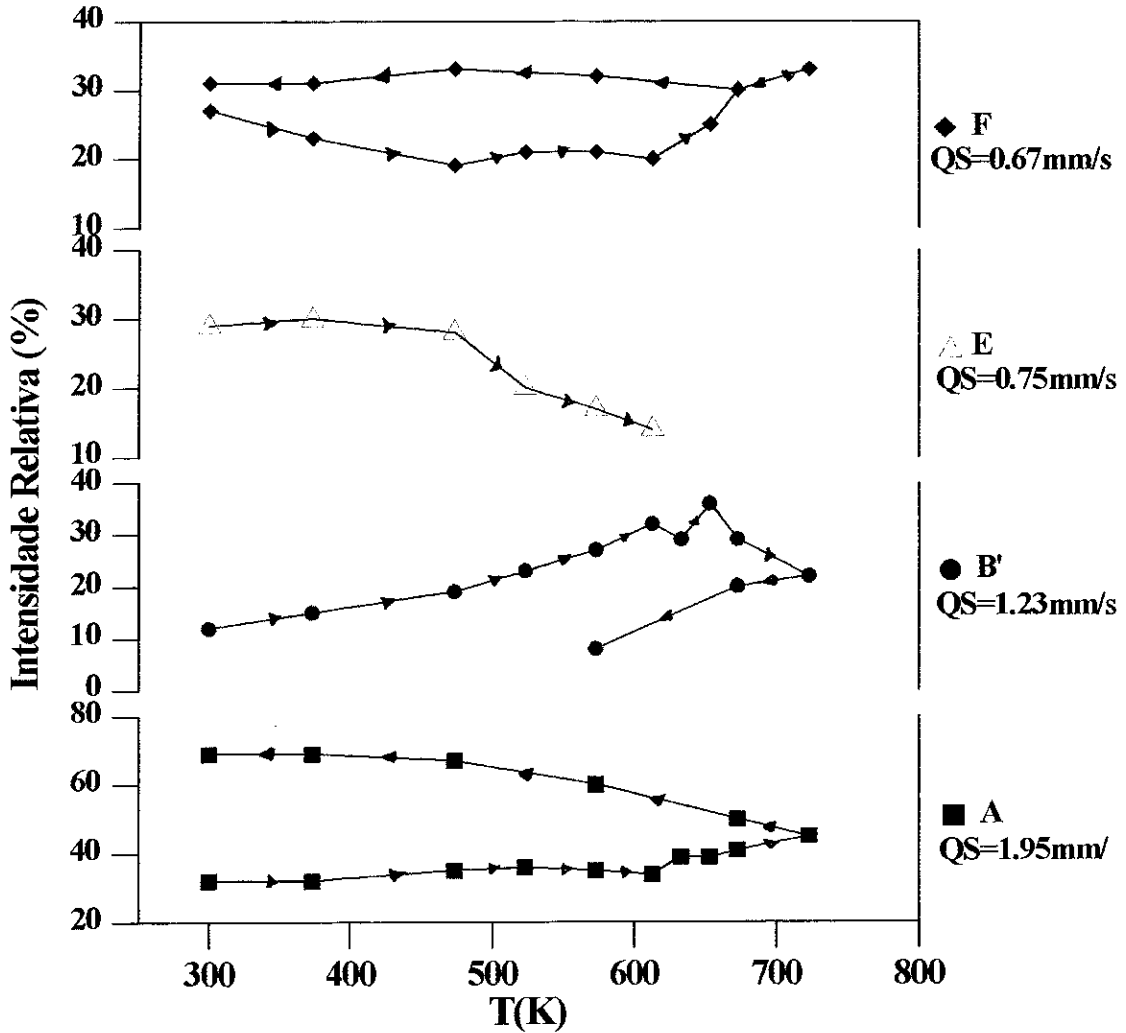


Fig. 4.7 População das espécies A, B', E e F em função da temperatura para a amostra S2FE2 aquecida até 723K (450°C) e resfriada até T.A. numa pressão de 8×10^{-5} atm.

4.1.2.1 Dependência do Fator f com a Temperatura

Na figura 4.8 mostra-se o gráfico da área total de absorção Mössbauer em função da temperatura T para a amostra S2FE2, dopada com 2% de Fe sob pressão de 8×10^{-5} atm na faixa de $300\text{K} < T < 653\text{K}$. Todos os dados são compatíveis com $\langle \theta_D \rangle = 280\text{K}$ levando em conta que a pendente que ajusta a reta tem o valor de $-17.25 \times 10^{-4} (\text{K}^{-1})$. O valor de $\langle \theta_D \rangle$ para este processo resulta menor que o observado na

seção anterior de 326 K, e portanto menor que o valor geralmente encontrado no YBaCuO. Esta redução no valor do $\langle \theta_D \rangle$ está provavelmente relacionada à perda de oxigênio durante o processo.

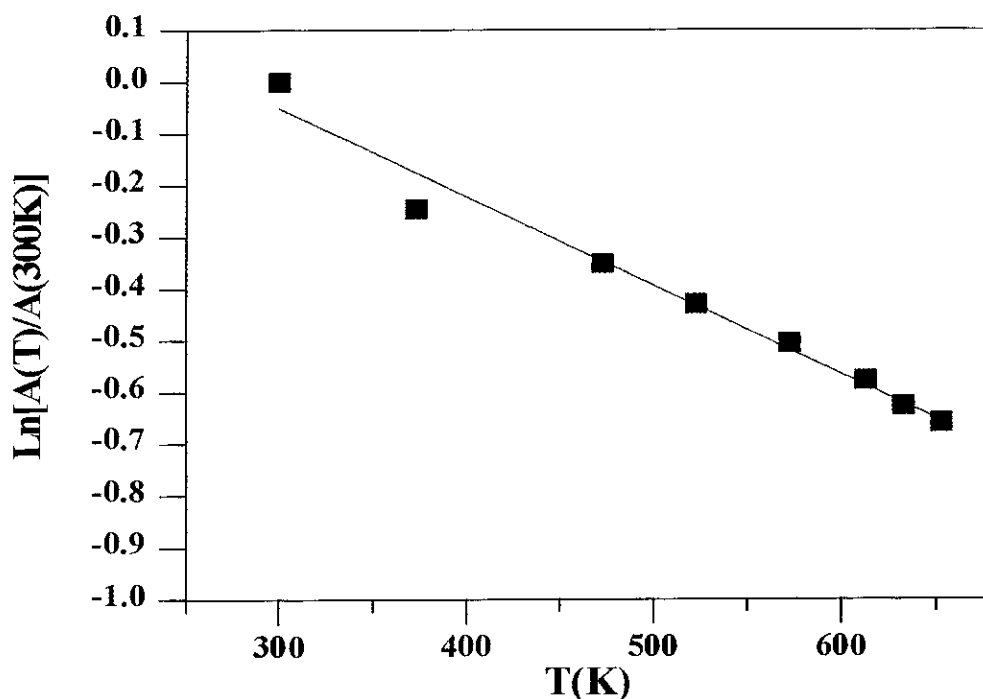


Fig. 4.8 Dependência com a temperatura da área total de absorção da amostra S2FE2 normalizada aos dados à TA.

4.1.2.2 Dependência dos Parâmetros Hiperfinos Com a Temperatura

4.1.2.2a. Deslocamento Isomérico

Na figura 4.9 mostra-se o deslocamento isomérico das espécies A, B', E e F em função da temperatura. Para este caso tem-se que $(\partial S/\partial T)_p = -7.25 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $-7.27 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $-5.97 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $-7.30 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para as espécies A, B', E e F respectivamente, e encontra-se também que na região $300 < T < 653 \text{ K}$ $\langle \theta_D \rangle = 280 \text{ K}$ e $(\partial S_{\text{SOD}}/\partial T)_p = -7.12 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$; a dependência com a temperatura observada para o deslocamento isomérico S é devida, completamente, ao deslocamento Doppler de segunda ordem e

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

ou

$$\left(\frac{\partial S_{\text{IS}}}{\partial T}\right)_V < 1.3 \times 10^{-5} \text{ mms}^{-1} \text{K}^{-1}$$

A mudança do deslocamento isomérico de ^{57}Fe nesta amostra na região $300 < T < 623 \text{ K}$ é menor que 0.005 mm/s . Conclui-se, então, que a configuração eletrônica dos íons de Fe neste composto é muito estável até 653 K (380°C) exceto para a espécie E.

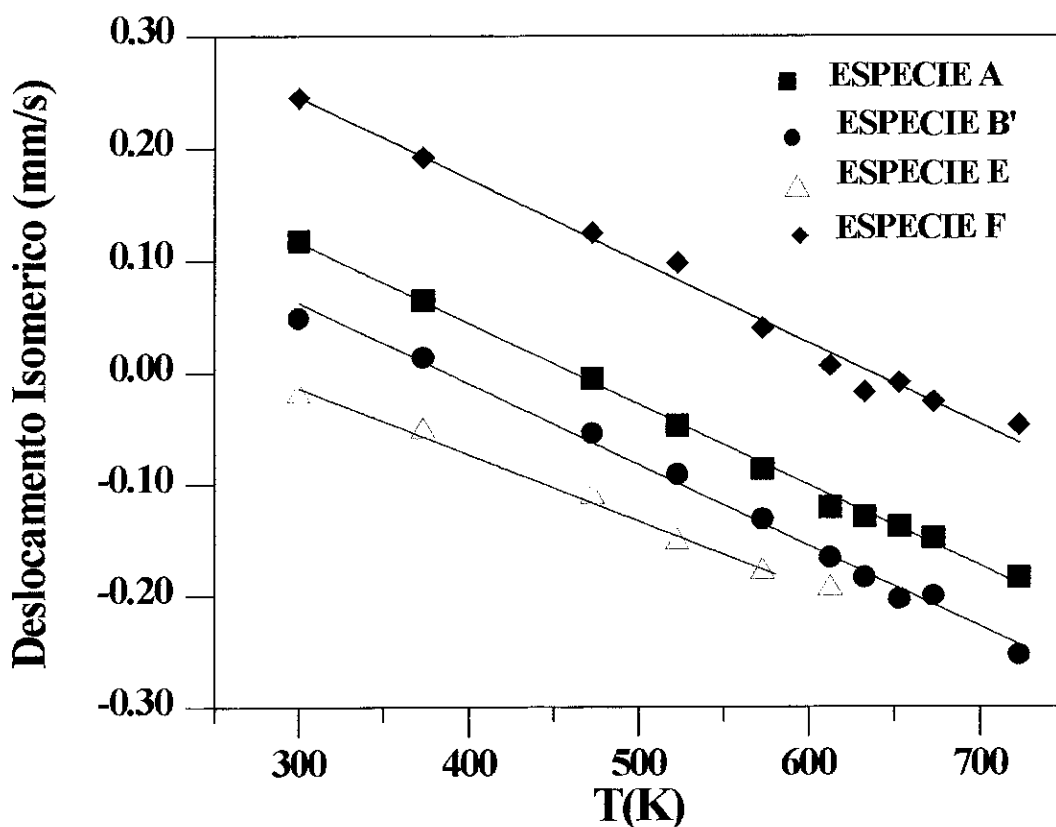


Fig. 4.9 Deslocamento isomérico dos dubletos A, B', E e F em função da temperatura a $P=8 \times 10^{-5} \text{ atm}$.

4.1.2.2b.- Desdobramento Quadrupolar

Na figura 4.10 mostra-se o gráfico de desdobramento quadrupolar para as espécies A, B', E e F em função de $T^{3/2}$ e encontra-se para estas espécies $\beta_A = 1.6 \times 10^{-5} (\text{K}^{3/2})$, $\beta_B = 1.2 \times 10^{-5} (\text{K}^{3/2})$, $\beta_E = 0.26 \times 10^{-5} (\text{K}^{3/2})$ e $\beta_F = 0.36 \times 10^{-5} (\text{K}^{3/2})$. O

valor pequeno de β está de acordo com o valor grande de $\langle \theta_D \rangle$, ou pequeno valor de $(M\langle \theta_D \rangle^2)^{-1} = 2.28 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ comparado com os valores observados em metais não cúbicos.

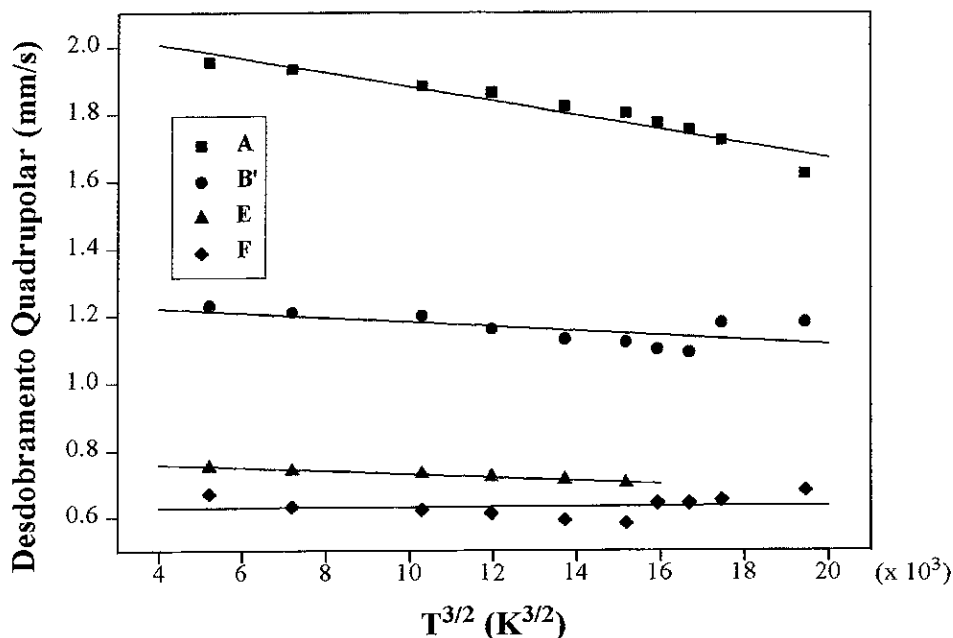


Fig. 4.10 Desdobramento quadrupolar das espécies A, B', E e F da amostra S2FE2 em função de $T^{3/2}$ num vácuo de 8×10^{-5} atm.

A influência do vácuo no processo de dessorção de oxigênio pode ser visto na figura 4.11 onde se compara a variação da intensidade relativa para a espécie A quando foi aquecida e resfriada a diferentes valores de pressão, 10^{-4} atm (a) e 8×10^{-5} atm (b). O aumento da área relativa da espécie A é mais efetivo no segundo caso.

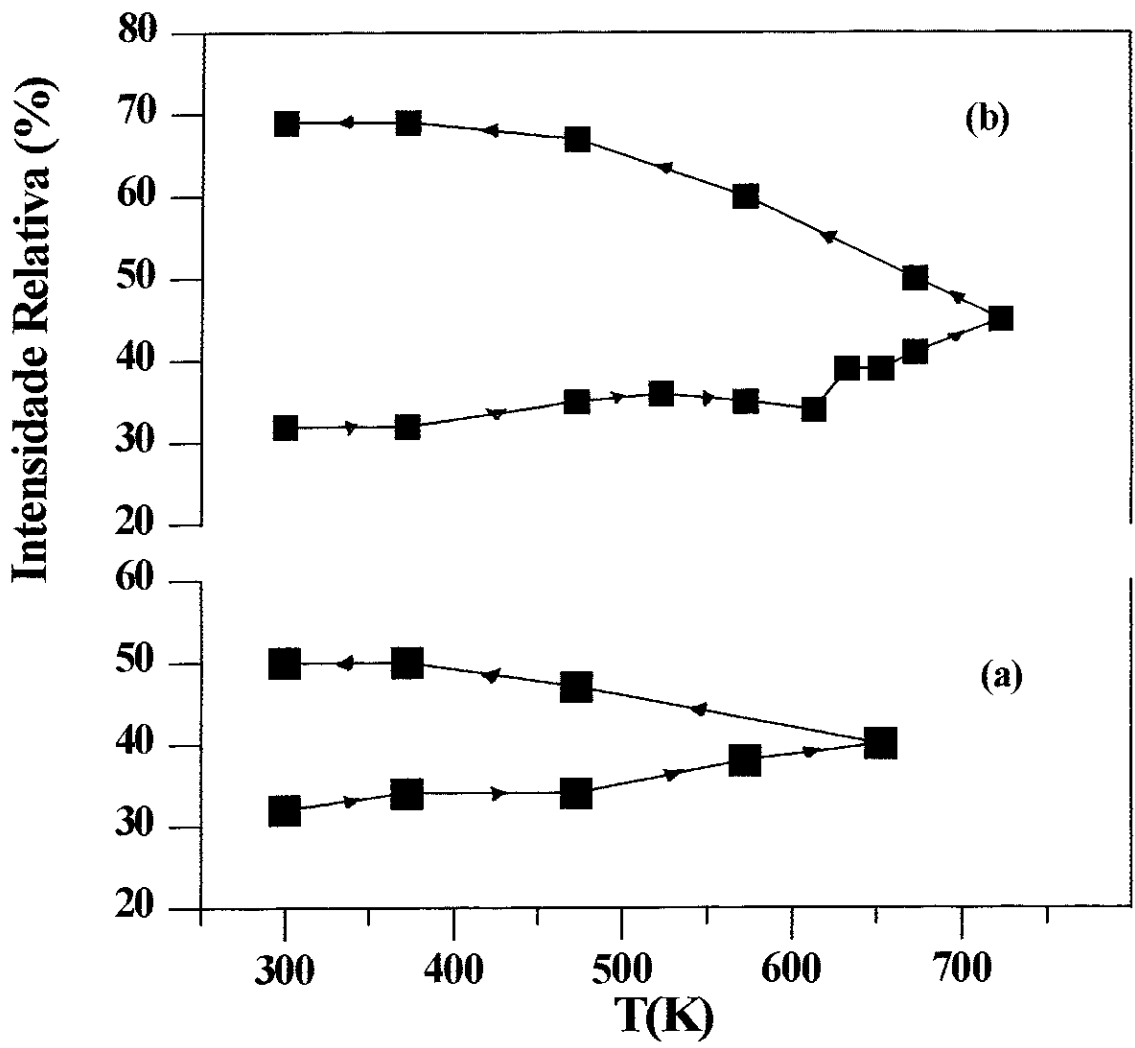


Figura 4.11. Intensidades relativas das espécies A em função da temperatura para a amostra S2FE2 a) aquecida e resfriada em 10^{-4} atm b) aquecida e resfriada em 8×10^{-5} atm.

4.2 Estudo Mössbauer da dessorção de oxigênio no composto B2FE2

Como fizemos para os compostos contendo sulfato e fosfato estuda-se nesta seção, a modificação das vizinhanças locais de oxigênio durante o processo de dessorção induzido pelo tratamento térmico, em vácuo, da amostra **B2FE2** cuja fórmula química e dada por $[Y_{0.85}Ca_{0.15}](BaSr)\{Cu_{2.44}Fe_{0.06}(BO_3)_{0.50}\}O_{5.50}$ e que contem 2 at.% de ^{57}Fe . As medidas “in situ” foram feitas usando a bomba difusora chegando-se a uma pressão de 8×10^{-5} atm.

Obtivemos através destas medidas a dependência do fator f com a temperatura. A análise das populações dos vários subspectros permitiu monitorar a dessorção de oxigênio em torno do Fe em função da temperatura e da pressão.

Para as medidas Mössbauer “in situ” as amostras foram mantidas nas mesmas condições já descritas anteriormente (na seção anterior).

Na figura 4.12 mostra-se os espectros Mössbauer obtidos para a amostra **B2FE2** aquecida e resfriada num vácuo de 8×10^{-5} atm. Observa-se inicialmente uma diminuição gradativa dos valores dos desdobramentos quadrupolares correspondentes aos diversos dubletes. Aqui novamente a informação principal está relacionada com a população das espécies **A**, **D**, **F** e **I** mostrada na figura 4.13.

Na figura 4.13 observa-se que a espécie **A** diminui durante o aquecimento aumentando significativamente no processo de resfriamento.

A espécie **D** tende a diminuir no decorrer do processo e o ajuste considerando esta espécie durante o resfriamento a partir de 673 K se torna muito difícil tendo em vista sua pequena contribuição.

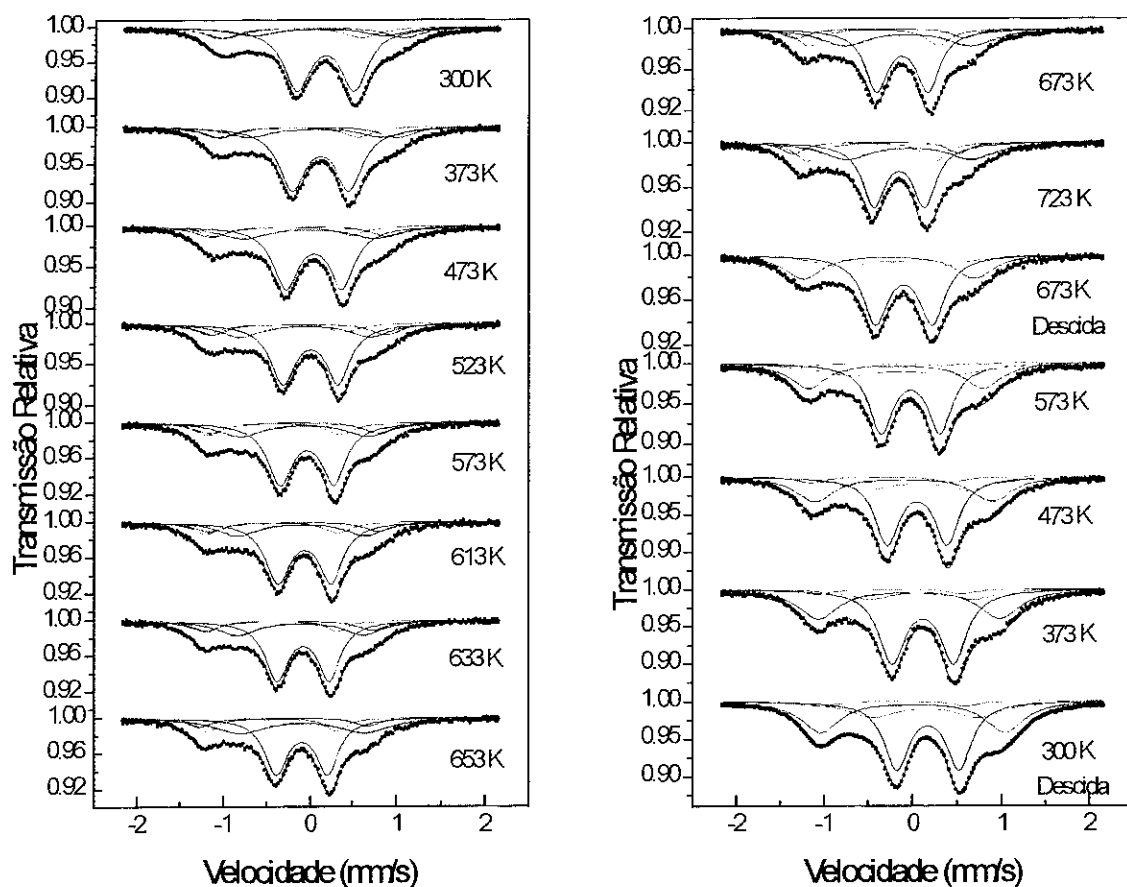


Fig. 4.12 Espectros Mössbauer da amostra B2FE2 numa pressão de 8×10^{-5} atm. em diferentes temperaturas de aquecimento e resfriamento.

A espécie **F** sofre um ligeiro decréscimo durante o todo processo. A principal mudança se verifica na espécie **I** que desaparece no resfriamento transformando-se principalmente em **B** a partir de 673 K.

Tabela 4.3 Parâmetros Mössbauer das espécies A, D, F e I para B2FE2, durante o processo de aquecimento e resfriamento sob pressão de 8×10^5 atm. IS = Deslocamento Isomérico (mm/s) relativo ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura (mm/s) e A = Áreas Relativas (%).

	A			B			D			F			I		
	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A	IS	QS	Γ A
300K	0.151	2.08	0.50 14				-0.110	1.63	0.45 13	0.283	0.67	0.38 60	0.208	1.54	0.60 13
373K	0.088	2.06	0.47 13				-0.140	1.62	0.40 11	0.230	0.66	0.38 60	0.171	1.54	0.60 16
473K	-0.005	2.04	0.47 13				-0.203	1.58	0.40 10	0.156	0.65	0.36 55	0.097	1.52	0.69 22
523K	-0.020	2.02	0.44 13				-0.269	1.56	0.40 10	0.120	0.64	0.35 56	0.057	1.51	0.57 21
573K	-0.067	1.96	0.45 12				-0.288	1.54	0.39 12	0.080	0.62	0.35 55	0.052	1.48	0.58 21
613K	-0.072	1.96	0.46 12				-0.318	1.53	0.38 12	0.052	0.61	0.35 55	0.020	1.47	0.55 21
633K	-0.133	1.94	0.43 12				-0.319	1.51	0.32 10	0.036	0.60	0.33 54	0.010	1.46	0.56 23
653K	-0.183	1.93	0.37 09				-0.322	1.50	0.32 12	0.022	0.59	0.32 49	0.030	1.44	0.72 30
673K	-0.252	1.91	0.33 08				-0.319	1.48	0.32 14	0.005	0.58	0.32 49	0.067	1.42	0.67 29
723K	-0.295	1.87	0.33 08				-0.347	1.46	0.32 15	-0.030	0.57	0.32 47	0.081	1.40	0.67 27
673K	-0.237	1.92	0.40 13							0.013	0.60	0.35 53			
573K	-0.079	1.97	0.49 27				-0.320	1.56	0.35 02	0.095	0.66	0.33 50			
473K	0.219	2.00	0.55 28				-0.244	1.58	0.35 05	0.167	0.67	0.33 47			
373K	0.075	2.05	0.56 33				-0.144	1.61	0.40 04	0.230	0.69	0.36 51			
300K descida	0.114	2.08	0.53 32				-0.100	1.62	0.40 04	0.287	0.70	0.34 43			

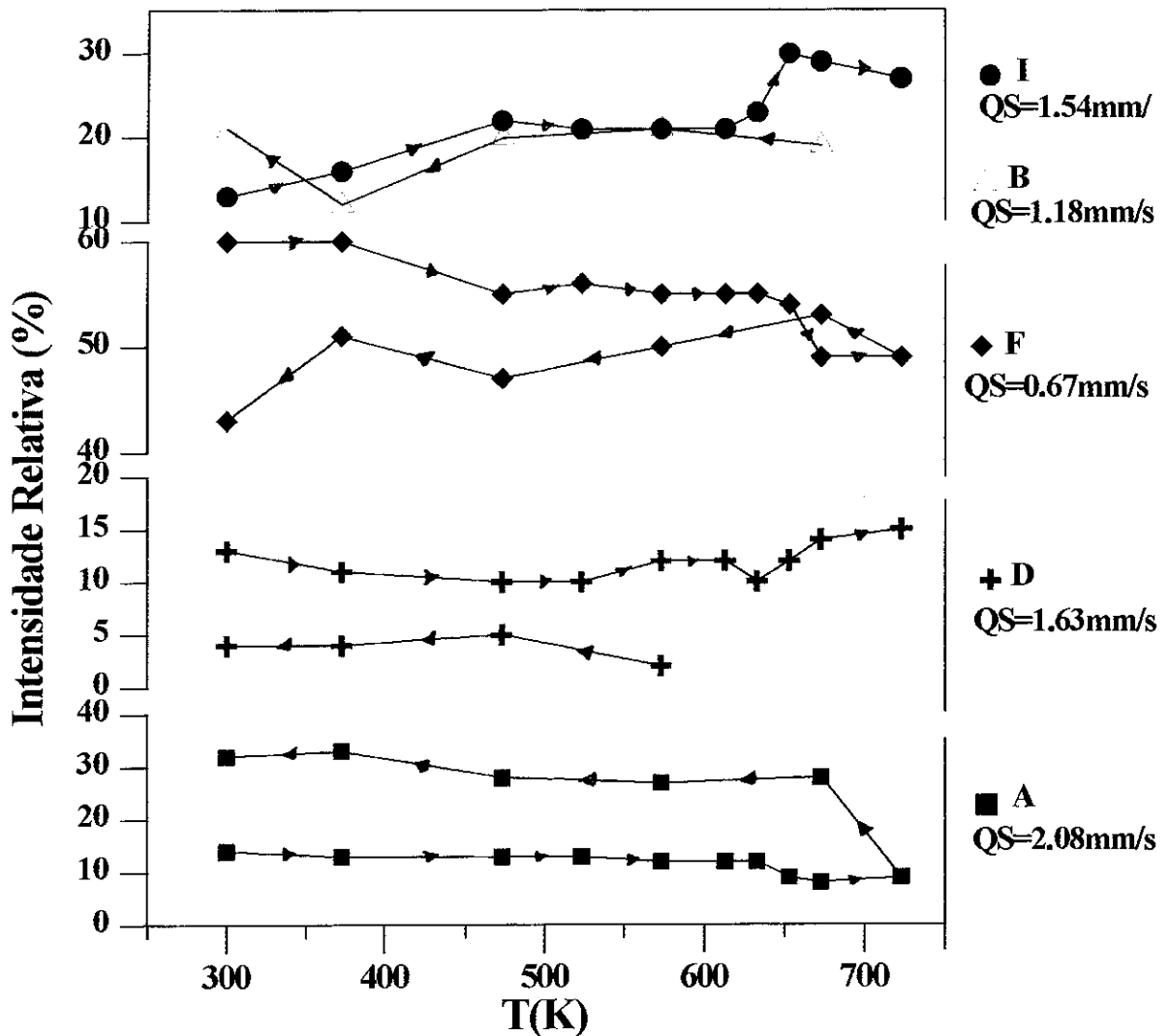


Fig. 4.13 População das espécies A, D, F, I e B em função da temperatura para a amostra **B2FE2** aquecida até 450°C (723 K) e logo resfriada numa pressão de 8×10^{-5} atm.

Na figura 4.14 mostra-se o gráfico da área total de absorção Mössbauer em função da temperatura T para a amostra **B2FE2**, dopada com 2% de Fe sob pressão de 8×10^{-5} atm na faixa de $300 \text{ K} < T < 673 \text{ K}$. Todos os dados são compatíveis com $\langle \theta_D \rangle = 375 \text{ K}$ levando em conta que a pendente que ajusta a reta tem o valor de $-9.62 \times 10^{-4} (\text{K}^{-1})$. O valor de $\langle \theta_D \rangle$ para esta amostra resulta maior que o valor de θ_D encontrado no caso do YBaCuO ($\langle \theta_D \rangle = 350 \text{ K}$ para uma concentração de 0.5 e 1 at.% de ^{57}Fe [53]) devido a outro tipo de estrutura e ainda maior que o observado no caso

dos compostos contendo fosfato e sulfato ($\langle \theta_D \rangle \cong 320$ K) Então

$$\theta_{D(\text{BO}_3)} > \theta_{D(\text{YBaCuO})} > \theta_{D(\text{SO}_4)}$$

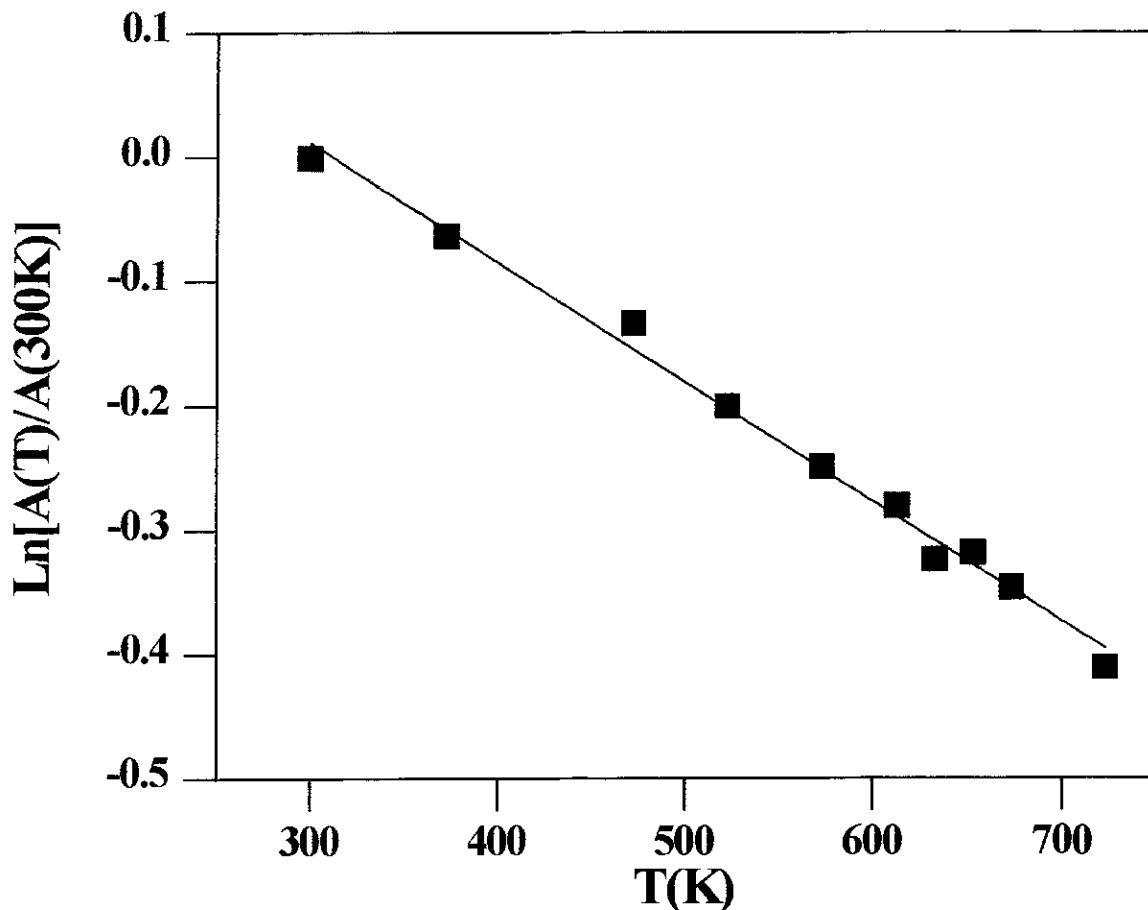


Fig. 4.14 Dependência com a temperatura da área total de absorção da amostra B2FE2 normalizada aos dados à temperatura ambiente.

4.2.1 Dependência dos Parâmetros Hiperfinos Com a Temperatura

4.2.1a. Deslocamento Isomérico

Na figura 4.15 mostra-se o deslocamento isomérico das espécies A, D, F e I em função da temperatura. Para este caso tem-se que $(\partial S / \partial T)_p = -7.78 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $-6.56 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $-7.43 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $-6.84 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para as espécies A, D, F e I respectivamente, e encontra-se também que na região $300 \text{ K} < T < 673 \text{ K}$ com $\langle \theta_D \rangle = 375 \text{ K}$ que $(\partial S_{\text{SOD}} / \partial T)_p = -7.034 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a dependência com a

temperatura observada para o deslocamento isomérico S é devida, completamente, ao deslocamento Doppler de segunda ordem e

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

ou

$$\left(\frac{\partial S_{\text{IS}}}{\partial T}\right)_V < 7.46 \times 10^{-5} \text{ mms}^{-1} \text{K}^{-1}$$

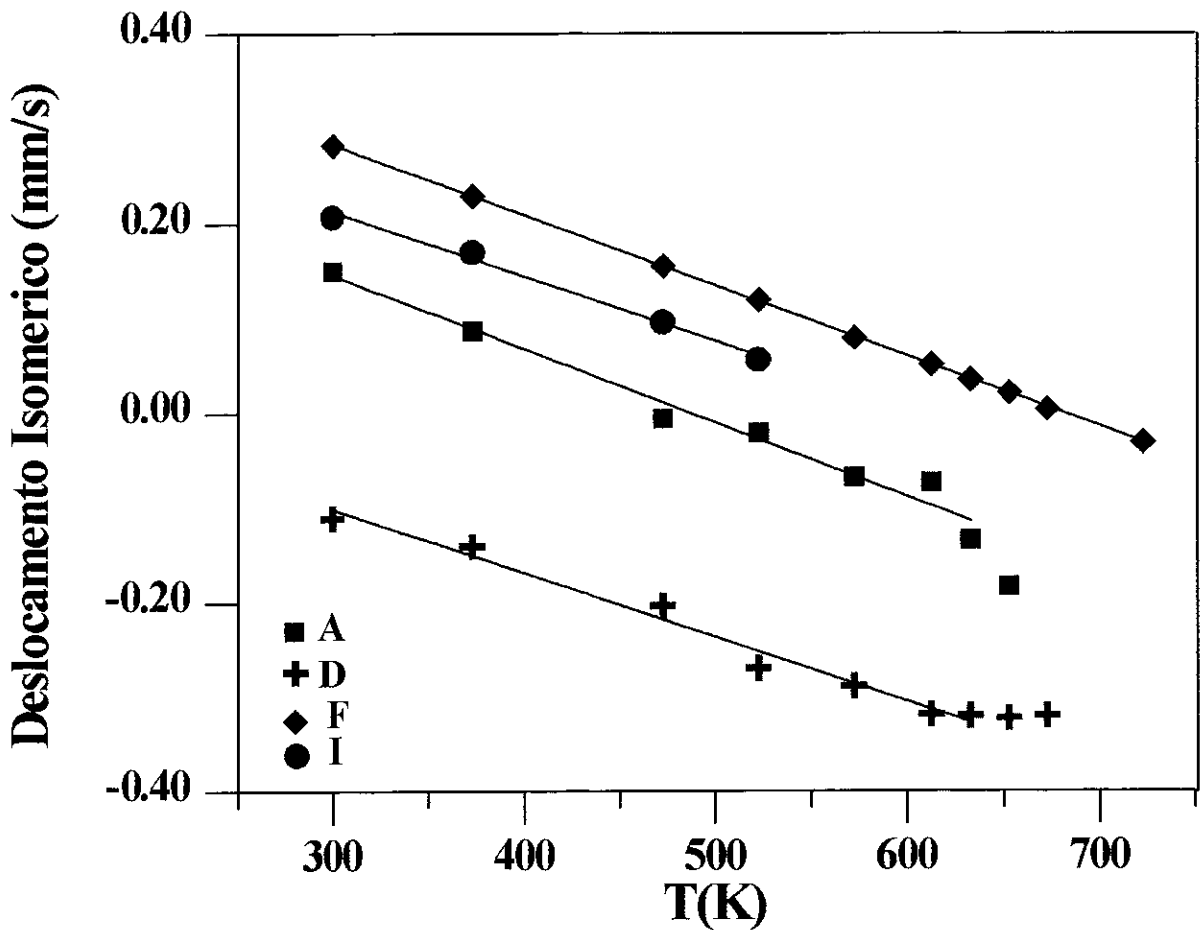


Fig. 4.15 Deslocamento isomérico dos dubletes A, D, F e I em função da temperatura a $P=8 \times 10^{-5}$ atm.

A mudança do deslocamento isomérico de ^{57}Fe nesta amostra na região $300 \text{ K} < T < 673 \text{ K}$ é menor que 0.027 mm/s . Conclui-se, então, que a configuração eletrônica dos ions de

Fe neste composto é muito estável até os 673 K (400°C) exceto a espécie I que fica estável até os 523 K (250°C).

4.2.1b. Desdobramento Quadrupolar

Na figura 4.16 mostra-se o gráfico de desdobramento quadrupolar para as espécies A, D, F e I em função de $T^{3/2}$ e encontra-se para estas espécies as seguintes pendentes: $\beta_A = 1.40 \times 10^{-5} (\text{K}^{-3/2})$, $\beta_D = 1.20 \times 10^{-5} (\text{K}^{-3/2})$, $\beta_F = 0.72 \times 10^{-5} (\text{K}^{-3/2})$ e $\beta_I = 0.96 \times 10^{-5} (\text{K}^{-3/2})$. O valor pequeno de β está de acordo com o valor grande de $\langle \theta_D \rangle$, ou pequeno valor de $(M \langle \theta_D \rangle^2)^{-1} = 1.27 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ comparado com os valores achados em metais não cúbicos.

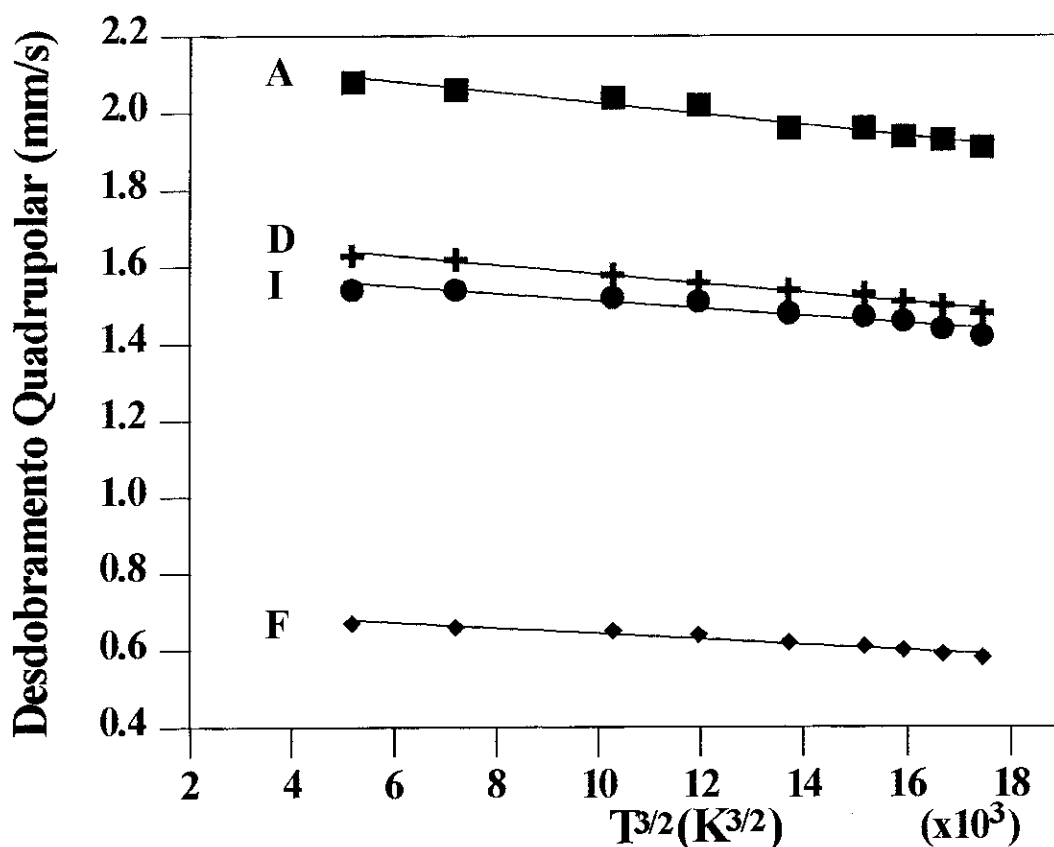


Fig. 4.16 Desdobramento quadrupolar das espécies A, D, F e I da amostra B2FE2 em função de $T^{3/2}$ num vácuo de 8×10^{-5} atm.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

No decorrer do nosso trabalho tentamos sintetizar e caracterizar perovskitas análogas ao sistema YBaCuO, contendo oxianions, visando estudar propriedades locais destes sistemas através da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe .

Foi possível **estabilizar** o composto $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, em condições normais de temperatura e pressão, com a incorporação de oxianions do tipo sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}) e borato (BO_3^{3-}).

Apesar da literatura reportar um comportamento superconductor para as amostras nas quais o Sr e/ou Ca substituem parcialmente o Y, nós observamos o comportamento superconductor apenas em uma das nossas amostras contendo sulfato fora de estioquiometria, $\text{S2} = [\text{Y}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.78}(\text{SO}_4)_{0.22}\text{O}_7$.

Observou-se que nas amostras dopadas com Fe (até 2 at.%) **não houve mudanças na estrutura cristalina.**

O estudo de espectroscopia Mössbauer mostrou que várias das espécies reportadas amplamente na literatura para o sistema YBaCuO e análogos, também são observadas nestes sistemas.

A **presença de novas espécies** relacionadas aos oxianions foi detectada, apresentando parâmetros hiperfinos diferentes para cada oxianion, em proporção relativa na faixa de 15 - 20%. Estas espécies que denominamos **D'** (SO_4^{2-}), **H** (PO_4^{3-}) e **I** (BO_3^{3-}) podem ser consideradas como uma **assinatura dos oxianions** incorporados na estrutura [100, 101, 102, 103, 104].

Os tratamentos térmicos mostraram que a reoxigenação aumenta a população das espécies com maior coordenação de oxigênio enquanto o tratamento em argônio leva a uma redução na população das espécies mais oxigenadas.

Apesar de nossas amostras possuírem um conteúdo máximo de 2 at.% de ^{57}Fe , detectamos em proporções consideráveis (~20%) as espécies com coordenação octahedral (C) e piramidal (F) que refletem a presença do Fe no sítio do Cu(2). Estas espécies aparecem no sistema YBaCuO apenas em altas concentrações de Fe ($\geq 10\%$). A proporção elevada dessas espécies em nossos compostos confirma que a presença de Ca^{2+} substituindo parcialmente o Y^{3+} favorece a substituição do Fe no sítio do Cu(2). Isto tem sido observado nos compostos $[\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z]\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_7$ [77] e $[\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z]\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.50}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{6+y}$ [73, 75].

As medidas Mössbauer a baixa temperatura mostram um ordenamento magnético que resulta em espectros complexos que serão detalhadamente analisados em trabalhos futuros.

O estudo do processo de dessorção de oxigênio em amostras representativas dos compostos contendo sulfato, fosfato e borato foi feito através de medidas Mössbauer “in situ” em altas temperaturas permitindo observar um comportamento normal tanto do fator f quanto dos parâmetros hiperfinos dos íons de Fe. A temperatura de Debye é típica de Fe em óxidos, tendo sido encontrado valores para θ_D que mostram que: $\theta_{\text{DSO}_4, \text{DPO}_4} < \theta_{\text{YBaCuO}} < \theta_{\text{BO}_3}$. O comportamento do desdobramento quadrupolar é semelhante ao encontrado em metais não cúbicos e a dependência com a temperatura do deslocamento isomérico é devida inteiramente ao efeito Doppler de segunda ordem.

Deveremos prosseguir o estudo destes sistemas, tentando preparar também compostos contendo o oxianion carbonato (CO_3^{2-}) e fazendo um estudo mais sistemático em função da concentração de ^{57}Fe e das substituições da terra rara por Ca e/ou Sr nos sistemas estudados nesta tese.

Apêndice A

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 [94-99].

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 $\hbar (=2\pi\hbar)$ pelo princípio de incerteza de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \tag{A.1}$$

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 [94] 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 $\Gamma = 4.55 \times 10^{-9} \text{eV}$. 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 [95]

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

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 atômico 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 ($E_0 = 14.4KeV$), E_R é estimado em $1.95 \times 10^{-3}eV$. Isto é seis ordens de magnitude maior que a largura natural da linha espectral de transição em consideração ($\Gamma = 4.55 \times 10^{-9}eV$).

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.

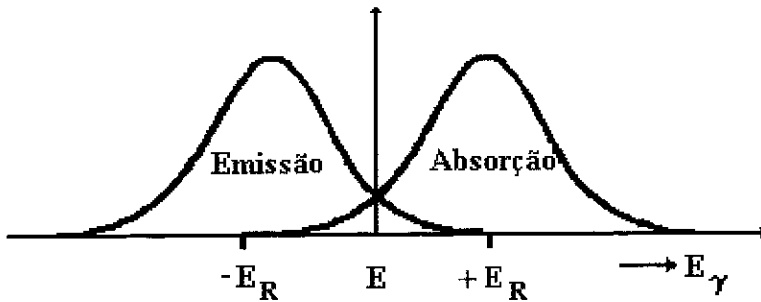


Fig A.1 Sobreposição para o átomo livre

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 ,

$$E_D = \frac{v_n}{c} E_\gamma , \tag{A.10}$$

a qual é adicionado a E_γ

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

Se um grande número de átomos se move isotropicamente numa distribuição Maxwelliana de velocidades, o alargamento Doppler médio da linha de transição é [93] ,

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

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 300K. 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:

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

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^{20} 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 [96] :

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

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 [96] :

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

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 0 até o máximo ω_D . A temperatura de Debye é definida como $\hbar\omega_D = k\theta_D$.

O modelo conduz à equação [96]:

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

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

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

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 quantums 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.

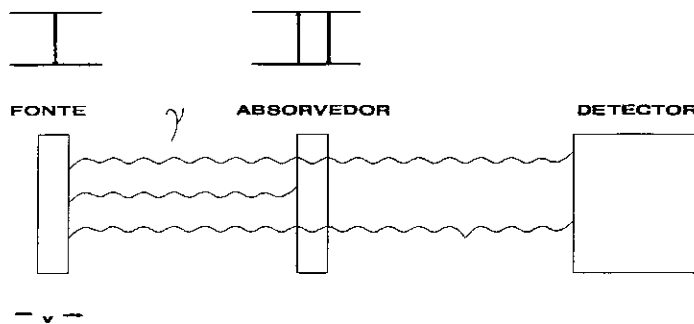


Fig A.2 Princípio de um sistema Mössbauer

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 [96] :

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

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).

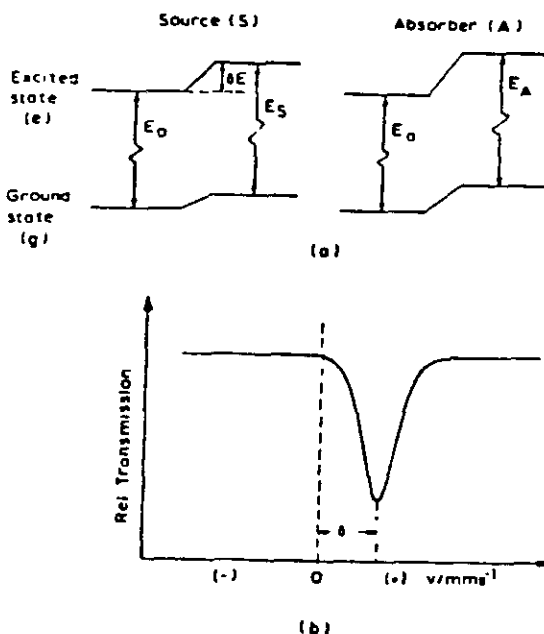


Fig. A.3 Origem do deslocamento isomérico e o espectro Mössbauer resultante.

A variação na energia eletrostática no modelo de carga pontual e raio finito, é dado por [96]:

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

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:

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

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 :

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

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

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

$|\Psi(0)|^2$ 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 $V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2$, criado no sítio

nuclear pelas distribuições assimétricas de cargas eletrônicas e pontuais da rede, desdobra o estado nuclear em subníveis com autovalores [94]:

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

onde I é o spin nuclear e $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$ 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 [96]

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

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 $|I, \pm m_I\rangle$ 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.

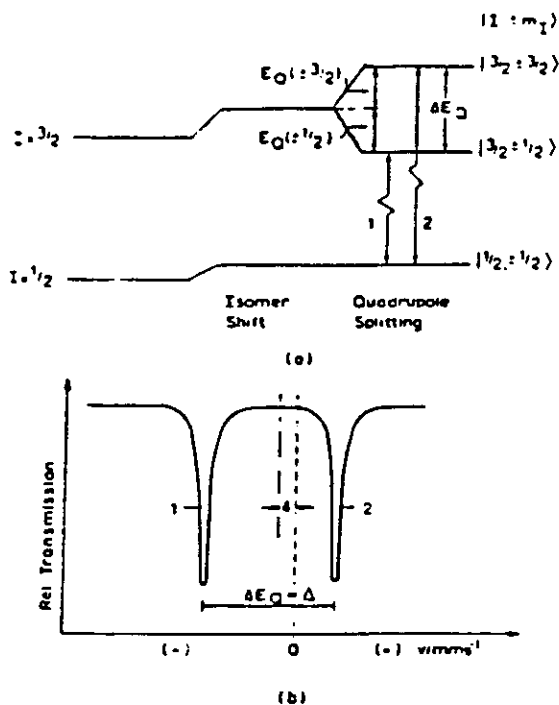


Fig A.4 a) Desdobramento quadrupolar do ^{57}Fe com $I=3/2$ no estado excitado e $I=1/2$ no estado fundamental; b) espectro Mössbauer resultante.

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 [96]:

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

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.

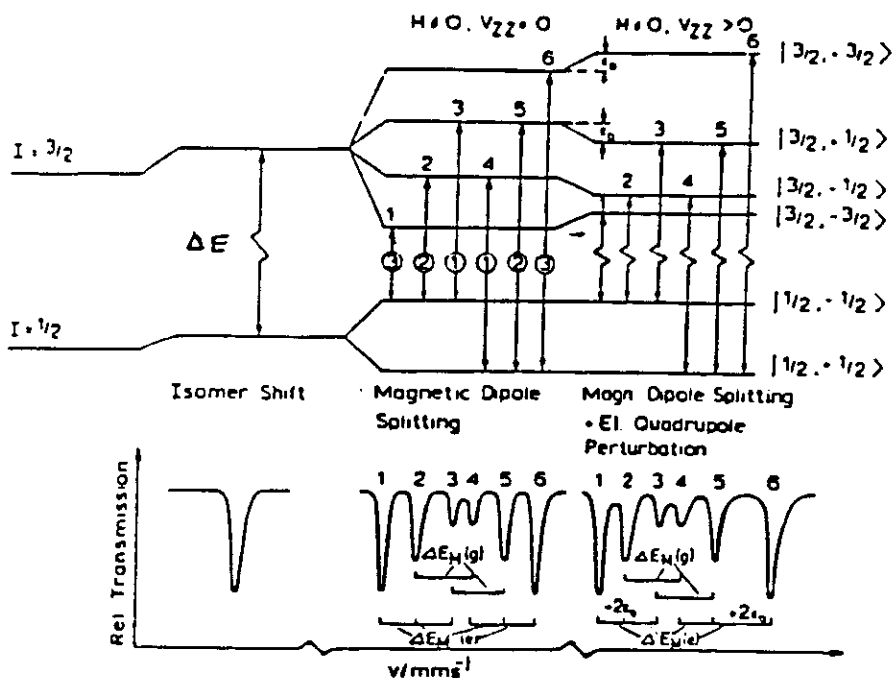


Fig. A.5 Desdobramento dipolar magnético no ^{57}Fe com e sem perturbação quadrupolar elétrica e o espectro Mössbauer resultante.

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 [97]:

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

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 [97] :

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

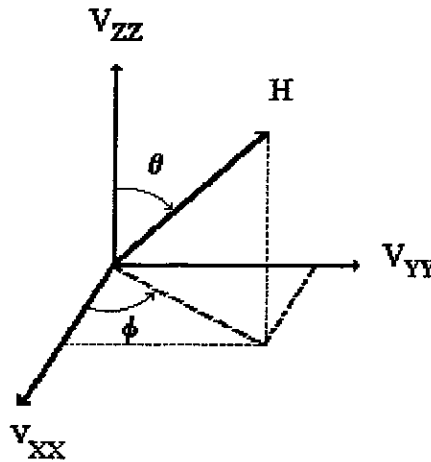


Fig A.6 Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).

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.

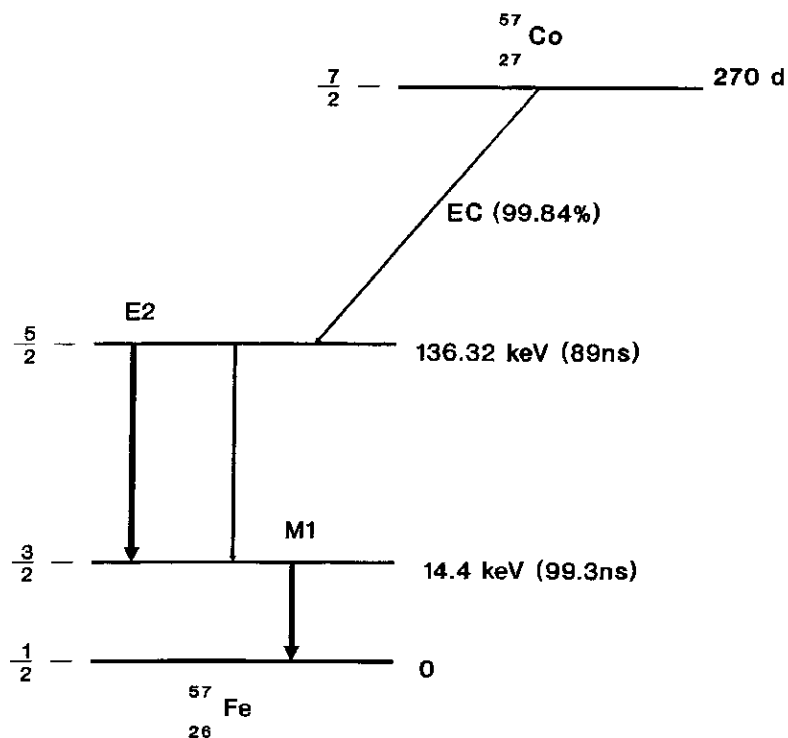
A frequência de precessão do spin atômico S é tal que o spin nuclear reage só ao valor do número quântico S_Z . Se o valor S_Z é mantido para um período médio de tempo τ_S , e se é grande comparado com o tempo de precessão nuclear de Larmor $\tau_L = I/\omega_L$ (isto é $\omega_L \tau_S \geq I$), e se além do mais este último é grande quando comparado com o tempo de vida média do evento Mössbauer (isto é $\omega_L t_{1/2} \geq I$), 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 [98].

A.3 Esquemas de Decaimento γ

Os isótopos mais usados em espectroscopia Mössbauer são ^{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.

Os parâmetros mostrados são:

E_γ	Energia de transição do raio γ
Γ_γ	Largura natural de linha
$I_g, I_e(\pm)$	Números quânticos de spin nuclear do estado fundamental e do estado excitado (paridade)
α	Porcentagem da abundância relativa do isótopo ressonante
$t_{1/2}$	Tempo de vida medio do estado excitado
α_T	Coefficiente de conversão interna total
E_R	Energia de recuo do núcleo
σ_0	Seção eficaz de absorção ressonante



Isótopo: ⁵⁷Fe

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

$$\Gamma_r = 0.192 \text{ mm/s}$$

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

$$a = 2.17\%$$

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

$$\alpha_T = 8.17$$

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

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

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

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 (1987) 908.
- [3] Robert M. Hazen, *Scientific American*, N°143 agosto (1988) 46.
- [4] A. W. Sleight, *Science*, Vol. 242 (1988) 1519.
- [5] Michel Cyrot e Davor Pavuna, *Introduction to Superconductivity and High Materials*, ed. World Scientific, 1992.
- [6] J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, M. Eibschutz e S.A. Sunshine, *Physical Review* B37 (1988) 7458.
- [7] Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami e T. Fujita, *Nature* 328 (1987) 512.
- [8] Gang Xiao, M.Z. Cieplak, A. Gavrin, F.H. Streitz, A. Baksai e C.L. Chien, *Phys. Rev. Letters*, 60 (1988) 1446 e *Phys. Rev.* B35 (1987) 8782.
- [9] G. von Schnering, M. Hartweg, L. Walz, T. Popp, T. Becker e M. Schwarz, *Jahresbericht des MPI für Festkörperforschung Stuttgart* (1988) 94.
- [10] G.N. Babu, D. J. Fish e C. Greaves, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 677.
- [11] R. Armstrong e P.P. Edward, *J. Solid State Chem.* 98 (1992) 432.
- [12] Chaillout, Q. Huang, R.J. Cava, J. Chenavas, A. Santoro, P. Bordet, J.L. Hodeau, J.J. Krajewski, J.P. Levy, M. Marezio e W.F. Peck Jr., *Physica C* 195 (1992) 335.
- [13] Y Miyasaki, H. Yamane, T. Kajitani, T. Oku, K. Hiraga, Y. Morii, K. Fuchizaki, S. Funahashi e T. Hirai, *Physica C* 191 (1992) 434.
- [14] Kinoshita e T. Yamada, *Nature (London)* 357 (1992) 313.

- [15] Y. Miyasaki, H. Yamane, N. Kobayashi, T. Hirai, H. Nakata, K. Tomimoto e J. Akimitsu, *Physica C* 202 (1992) 162.
- [16] J. Akimitsu, M. Uehara, M. Ogawa, H. Nakata, K. Tomimoto, Y. Miyazaki, H. Yamane, T. Hirai, K. Kinoshita e Y. Matsui, *Physica C* 202 (1992) 320.
- [17] M. Huvé, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, C. Martin e B. Raveau, *Physica C* 205 (1993) 219.
- [18] D. Pelloquin, M. Caldes, A. Maignan, C. Michel, M. Hervieu e B. Raveau, *Physica C* 208 (1993) 121.
- [19] A. Maignan, M. Huvé, C. Michel, M. Hervieu, C. Martin e B. Raveau, *Physica C* 208 (1993) 149.
- [20] F. Goutenoire, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, C. Marchin e B. Raveau, *Physica C* 210 (1993) 359.
- [21] D. Pelloquin, A. Maignan, M. Caldés, M. Hervieu, C. Michel e B. Raveau, *Physica* 212 (1993) 199.
- [22] M. Uehara, H. Nakata, J. Akimitsu, T. Den, T. Kobayashi e Y. Matsui, *Physica C* 213 (1993) 51.
- [23] Y. Matsui, M. Ogawa, M. Uehara, H. Nakata e J. Akimitsu, *Physica C* 217 (1993) 287.
- [24] M. Uehara, S. Sahoda, H. Nakata, J. Akimitsu e Y. Matsui, *Physica C* 222 (1994) 27.
- [25] T. Kawashima, Y. Matsui e E. Takayama-Muromachi, *Physica C* 224 (1994) 69.
- [26] T. Kawashima, Y. Matsui e E. Takayama-Muromachi, *Physica C* 227 (1994) 95.

- [27] M. Uehara, M. Uoshima, S. Ishiyama, H. Nakata, J. Akimitsu, Y. Matsui, T. Arima, Y. Tokura e M. Mori, *Physica C* 229 (1994) 310.
- [28] J. Akimitsu, M. Uoshima, S. Ishiyama, M. Sato, H. Nakata, M. Uehara, Y. Matsui, T. Arima, Y. Tokura e N. Mori, em: "Superconductivity and Superconducting Materials Technologies", ed. P. Vicenzini (1995) 35.
- [29] M. Uehara, H. Nakata e J. Akimitsu, *Physica C* 216 (1993) 453.
- [30] R. Feenstra, J.D. Budai e D.K. Christen, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1310.
- [31] C. Greaves e P.R. Slater, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 17.
- [32] C. Greaves e P.R Slater, *Physica C* 175 (1991) 172.
- [33] B. Okai, *Japanese Journal of Applied Physics*, 29 (1990) L2180.
- [34] S.A. Sunshine, L.F. Schneemeyer, T. Siegrist, D.C. Douglass, J.V. Waszczak, R.J. Cava, E.M. Gyorgy e D. W. Murphy, *Chem. Mater.* 1 (1989) 331.
- [35] P.R. Slater e C. greaves, *Physica C* 180 (1991) 299.
- [36] T. Den e T. Kobayashi, *Physica C* 196 (1992) 141.
- [37] Y. Miyazaki, H. Yamane, N. Ohnishi, T. Kajitami, K. Hiraga, Y. Morii, S. Funahashi e t. Hirai, *Physica C* 198 (1992)7.
- [38] A. Maignan, M. Hervieu, C. Michel e B. Raveau, *Physica C* 208 (1993) 116.
- [39] J.Q. Li, W.J. Zhu, Z.X. Zhao e D.L. Yin, *Solid State Communications* 85 (1993) 739.
- [40] P.R. Slater, C. Greaves, M. Slaski e C. Muirhead, *Physica C* 208 (1993) 193.
- [41] P.R. Slater, C. Greaves, M. Slaski e C. Muirhead, *Physica C* 213 (1993) 14.
- [42] P.R. Slater e C. Greaves, *Physica C* 215 (1993) 191
- [43] R. Nagarajan, S. Ayyappan e C.N.R. Rao, *Physica C* 220 (1994) 373.

- [44] C. Greaves, M. Al-Mamouri, P.R. Slater e P. Edwards, *Physica C* 235 (1994) 158.
- [45] C.N.Rao e A.K. Ganguli, *Physica C* 235-240 (1994) 9.
- [46] Yu. M. Yarmoshenko, V. A. Trofimova, E. Z. Kurmaev, P. R. Slater e C. Greaves, *Physica C* 224 (1994) 317.
- [47] Z. Kurmaev, S.N. Shamin, P.R. Slater e C. Greaves, *Physica C* 227 (1994)309.
- [48] E.R. Bauminger, M. Kowitt, I. Felner, e I. Nowik, *Solid State Commun.* 65 (1988) 123.
- [49] Z.Q. Qiu, Y.W. Du, H. Tang, J.C. Walker, W.A. Bryden, e K. Moorjani, *J. Magn. Mater.* 69 (1987) L221.
- [50] Q.A. Pankhurst, A.H. Moorish, e X.Z. Zhou, *Phys. Lett. A* 127 (1988) 231.
- [51] T. Tamaki, T. Komai, A. Ito, Y. Maeno, e T. Fujita, *Solid State Commun.* 65 (1988) 43.
- [52] 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, *Physical Review* B37 (1988) 7967.
- [53] E. Baggio Saitovitch, R.B. Scorzelli, I. Souza Azevedo e H. Micklitz, *Physical Review* B41 (1990) 2103.
- [53'] E. Baggio Saitovitch, *Hyperfine Interactions* 66 (1991) 231.
- [54] I.S. Lyubutin, V.G. Terziev, T.V. Dmitrieva, S. V. Luchko, e A. Ya. Shapiro, *Supercond. Phys. Chem. Technol.* 5 (1992) 1396.

- [55] I. S. Lyubutin, V. G. Terziev, S. V. Luchko, and A. Ya. Shapiro, A. M. Baalagurov and G. A. Bon-Osmolovskiĭ; *Superconductivity: Physics, Chemistry and Technology*, Vol 5 (1992) 1757.
- [56] P. Boolchand e D. McDaniel, em: *Studies of High Temperature Superconductors*, Vol. 4, ed. A.V. Narliker (Nova Science, New York, 1990) p. 143.
- [57] Gary J. Long; *Mössbauer Reference and Data Journal*, Vol. 6 N°2 (1983)42.
- [58] G.K. Shenoy e F.E. Wagner. *Mössbauer Isomer Shifts*. North-Holland (1978).
- [59] R.A. Brand “Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package”, User’s Guide. WissenschaftlicheElektronik GmbH.
- [60] H.C. Montgomery, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 2971.
- [61] B.F. Logan, S.O. Rice e R.F. Rick, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 2975.
- [62] V.P.S. Awama e A.V. Narlikar; *Physiscal Review B*, Vol. 49 (1994)6353.
- [63] M. Pissas, G. Kallis, E. Moraitakis, D. Niarchos, A. Simopoulos; *Physica C* 234 (1994)127.
- [64] R.D. Shannon e C.T. Prewitt, *Acta Crystalogr.*, B25 (1969) 925.
- [65] P. Bordet, J.L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio e A. Santoro; *Solid State Communications*, 66 (1988) 435.
- [66] M.E. Lines e M. Eibschutz, *Physica C* 166 (1990) 235.
- [67] E. Kuzmann, M. Gal, Z. Homonnay, S. Nagy, Gy. Vankó e A. Vértes; *Hyperfine Interactions* 93 (1994)1621.
- [68] S. Katsuyama, Y. Ueda e K. Kosuge; *Physica C* 165 (1990)404.
- [69] D.J. Ford, D.C. Cook, J.A. Gardner e J.A. Sommers; *Hyperfine Interactions* 93(1994)1627.

- [70] F.Ylli, Y. Gros, C. Meyer, F. Hartmann-Boutron, P Strobel, M. Novak e J.L. Tholence; *Hyperfine Interactions* 93(1994)1727.
- [71] M. Pissas, G. Kallias, E. Moraitakis, D. Niarchos e A. Simopoulos; *Physica C* 234 (1994)127.
- [72] V. Terziev, R. Suryanarayanan, Mamidanna S. R. Rao, L. Ouhammou, O. Gorochov J.L. Dormann; *Physical Review B* 48(1993)13037.
- [73] M.G. Smith, R.D. Taylor e J.D. Thompson; *Physica C* 208 (1993) 91.
- [74] M.G. Smith, R.D. Taylor, J.J. Neumeier e J.D. Thompson; *Physica C* 221 (1994) 187.
- [75] M.G. Smith, J.B. Goodenough, R.D. Taylor, J.J. Neumeier, J. O. Willis; *Physica C* 222 (1994) 157.
- [76] M.G. Smith, R.D. Taylor, J.D. Thompson, J.O. Willis, J.B. Goodenough e J. Chan; *Hyperfine Interactions* 93(1994)1665.
- [77] M. G. Smith e R. D. Taylor; *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 4894.
- [78] T. Tamaki, A. Ito, I. S. Lyubutin e A. Ya. Shapiro; *Hyperfine Interactions* 93 (1994) 1677.
- [79] P. Boolchand e D. McDaniel, *Hyp. Int.* 72 (1992) 125.
- [80] M. G. Smith, R. D. Taylor e H. Oesterreicher; *Phys. Rev. B* 42 (1990) 4202.
- [81] R. G. Kulkarni, D. G. Kuberkar, G. J. Baldha e G. K. Bichile; *Physica C* 217 (1993) 175.
- [82] E. Suard, V. Caignaer, A. Maignan e B. Raveau; *Physica C* 182 (1991) 219.
- [83] A. Rykov, V. Caignaert, N. Nguyen, A. Maignan, E. Suard e B. Raveau; *Physica C* 205 (1993) 63.

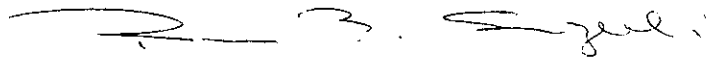
- [84] P. Boolchand, C. Blue, K. Elgaid, W. Huff, A. Kilinc, D. McDaniel, P. Biswas, D. Zhou and J. Oostens; *Hyperfine Interactions* 62 (1990) 73.
- [85] M. G. Smith, J. B. Goodenough e A. Manthiram, *Physical Review B*, vol 46 (1992) 3041.
- [86] M. G. Smith, J. Chan e J. B. Goodenough, *Physica C* (1993) 412.
- [87] E. Baggio-Saitovitch, F. J. Litterst, I. Souza Azevedo e R. B. Scorzelli, *Hyperfine Interactions* 50 (11989) 529.
- [88] E. Baggio-Saitovitch e F. Litterst, *J. Phys.: Condens. Matter.* 3 (1991) 4057.
- [89] M. Rothberg, S. Guimard, e N. Benczer-Koller, *Physical Review B*, Vol 1 (1970) 136.
- [90] L. Williamson, em *Mössbauer Isomer Shifts*, editado por G. K. Shenoy e F. E. Wagner (North-Holland, Amsterdam, 1978), folhia 337.
- [91] V. Pound e G. A. Rebka, Jr.; *Physical Review Letters*, Vol 4 (1960) 274.
- [92] J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Loeffler, W. Sandner, e W. Witthuhn, *Z. Phys. B* 24 (1976) 177.
- [93] H. E. Mahnke, E. Dafni, M. H. Rafailovich, G. D. Sprouse, e E. Vapirev, *Phys. Lett.* 71A (1979) 112.
- [94] H. Frauenfelder "The Mössbauer Effect" (Benjamin, Inc., N. Y. 1962).
- [95] J. Danon "Lectures on the Mössbauer Effect" (Gordon and Breach, Science Pub. Inc., N. Y. 1968).
- [96] G. K. Wertheim "Mössbauer Effect: Principles and Applications" (Academic Press, N. Y., 1964).
- [97] *Topics in Applied Physics*, Vol. 5: "Mössbauer Spectroscopy", Editor: U. Gonser (Springer Verlag, 1975).

- [98] Goldanskii, V. I. Herber, R. H., "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy" (Academic Press, N. Y., 1968).
- [99] N. N. Greenwood and T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", (Chapman and Hall Ltd. London, 1971).
- [100] Angel Bustamante Dominguez, R.B. Scorzelli, E. Baggio-Saitovitch, B. Giordanengo and M. Elmassalami; "Superconducting oxides containing sulphate and phosphate groups", *Physica C* 235-240 (1994) 803-804.
- [101] Angel Bustamante Dominguez, R.B. Scorzelli, E. Baggio-Saitovitch, J.A. Aguiar e J.M. Ferreira; "Investigation of iron doped derivatives of cuprate superconductors", a ser publicado no proceedings do LACAME-94.
- [102] Angel Bustamante Dominguez, R.B. Scorzelli, E. Baggio-Saitovitch, J.A. Aguiar e J. M. Ferreira; "Mössbauer studies of superconducting oxides containing FeS", *Il Nuovo Cimento* (in press).
- [103] Angel Bustamante Dominguez, R.B. Scorzelli e E. Baggio-Saitovitch; "Mössbauer Studies on Borate substituted Related Y-Ba-Cu-O System", *Hyperfine Interactions C Vol. 1* (1996) 178.
- [104] Angel Bustamante Dominguez, R. B. Scorzelli e E. Baggio-Saitovitch; "Mössbauer studies on oxyanions susbtituted related Y-Ba-Cu-O system"; *Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials and Applications* (World Scientific) in press.

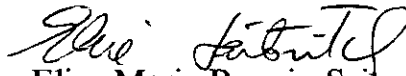
**“ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE
CERÂMICAS RELACIONADAS AO SISTEMA
⁵⁷Fe: Y-Ba-Cu-O CONTENDO OXIANIONS”**

Angel Guillermo Bustamante Domínguez

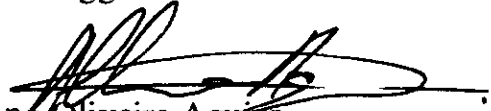
Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Rosa Bernstein Scorzelli - Presidente



Elisa Maria Baggio Saitovitch - Co-orientador



José Albino Oliveira Aguiar



Sergio Garcia Garcia



Anibal Omar Caride



Mauricio Antonio Custódio de Melo - Suplente

Rio de Janeiro, 10 de maio de 1996