

Tese de Mestrado

ESTUDO MÖSSBAUER DO SISTEMA $\text{TR}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$
NA FASE-T'
(TR=Gd, Eu, Pr e Nd)

Ada Petronila López Giménez

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, dezembro de 1996

A mis padres

Agradecimentos

Às Professoras *Izabel de Souza Azevedo* e *Elisa Baggio-Saitovitch*, pela grande colaboração na minha formação científica e pelo apoio, incentivo, dedicação na orientação deste trabalho.

Ao Professor *Mauricio de Melo* pelo ajuste dos espectros de relaxação e pelas discussões sobre a interpretação dos resultados. O Dr. *Mauricio de Melo* me ajudou imensamente a superar as dificuldades durante a realização deste trabalho.

Ao Professor *Sergio Garcia* pelas amostras cedidas para a elaboração desta tese.

Aos Professores *Xia Sike* e *Romeu A. Pereira*, pelos espectros de raios-X.

Aos Professores *Boris Giordanengo*, *Edson Passamani*, *Magda Bittencourt*, *Angel Bustamante* e *Sergei Bud'ko*, pelas ajudas brindadas durante a elaboração da tese.

Às Professoras *Rosa B. Scorzelli* e *Sonia Cunha*, pelo seu apoio e incentivo.

Ao Professor *Sebastião Alves* pela orientação acadêmica durante o primeiro ano do mestrado.

Ao Professor *Marcelo Chiaparini* pelas aulas de Mecânica Quântica e por toda a ajuda na minha preparação para a prova de Mestrado.

Ao MSc. *Dalber Sanchez*, pelos seus primeiros ensinamentos sobre a técnica espectroscopia Mössbauer e de preparação de amostras. Também pelas amostras que me facilitou para a realização deste trabalho.

A todos o meus amigos do grupo de trabalho que não especifiquei ainda, *Susana*, *Eduardo*, *César*, *Eric*, *Tadeu*, *Julio*, *Jorge*, *Jorge Luís*, *Hennig*, *Marcos* e *Javier*.

Às alunas de Iniciação Científica *Michelle* e *Patricia* pela ajuda na preparação das amostras.

Aos Senhores *Ivanildo* e *Henrique Duarte* por todo apoio e dedicação na criogenia que permitiram realizar as medidas à baixa temperatura.

Aos funcionários do CBPF, especialmente à secretária da CFC *Sra. Myriam* sempre tão eficiente e a todos os funcionários do DME: *Sras. Regina, Maria Betania e Agostina* e os *Srs. Geilson, Ronaldo e Marcelo* que sempre me ajudaram.

À memória do *Professor J.J. Giambiagi* que conseguiu minha bolsa de mestrado e pelo seu apoio e incentivo para o desenvolvimento da Física no Paraguai. O *Professor J.J. Giambiagi* me ajudou sempre com muita paciência a superar as dificuldades no início de meu estudo de mestrado.

Aos *Professores Carlos Alberto Aragão, Francisco Caruso e Anibal Omar Caride* que me apoiaram em todo momento

À *PUC-RIO* e o *IME* que permitiram utilizar o espectrômetro de difração de raios-X

Ao *CNPq* e ao *CBPF* pelo apoio financeiro e oportunidade concedida para o desenvolvimento de meus estudos de pós-graduação.

Aos funcionários do CLAF, *Sr. Carlos, Sra. Graça e Sra. Ana Maria* e especialmente a minha grande amiga *Fátima* que me recebeu a primeira vez que cheguei no CBPF e desde então me guiou e me ajudou em todo momento.

Aos funcionários do Consulado Geral do Paraguai no Rio de Janeiro, o *Cônsul Geral Dr. Agustín Franco*, a *Cônsul adjunta Sra. Ana Maria de Barreto*, a *Vice-Cônsul Sra. Natalhie Bordas de Bogarín*, a *Sra. Susana Colman* e a *Sra. Ana López* que me trataram com muito carinho e estima.

À *Sra. Liduvina Recalde de Salinas e família* por todo o apreço e apoio durante minha estadia no Brasil.

A meus amigos *Ademir, Hamilton, Guillermo, Silecia, Luisa e German* por compartilhar muitos momentos nesta cidade.

A todos meus *Professores e amigos da UNA-Paraguay* em especial aos *Professores Mariano Bordas, Genaro Coronel e Alexis Troche* que sempre me apoiaram.

A toda minha *família*, especialmente o *meus pais Cervellón e Rita* e meus irmãos *Rita, Marta, Nilda, Víctor e Derlis* que desde longe, me incentivaram em todo momento.

Resumo

Amostras cerâmicas do sistema $TR_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ (TR = Gd, Eu, Pr, Nd) todas na estrutura da fase-T', com átomos de *Cu* substituídos por *Fe* e *Sn*, e átomos de *Sr* substituídos em 10% por *Ca* e *Ba*, foram preparadas e estudadas pelas técnicas de espectroscopia Mössbauer e de difração de raios-X.

A análise dos dados Mössbauer, à temperatura ambiente, permitiu uma interpretação das diferentes espécies de *Fe* em função da vizinhança local de oxigênio, característica da fase-T'.

Através das medidas Mössbauer à temperatura de 4,2K, foi estudado o magnetismo nas amostras. As amostras de TR = Gd e Eu apresentaram espectros Mössbauer de relaxação, enquanto que as amostras de TR = Pr e Nd apresentaram desdobramento magnético. Não foi detectado campo transferido nos átomos sonda de *Sn* e *Eu*.

Medidas Mössbauer a diferentes temperaturas foram realizadas na amostra $Gd_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ (com 5% de Fe). Foram ajustados e analisados os espectros Mössbauer dessa amostra.

Medida Mössbauer com campo magnético externo aplicado foi realizada na amostra $Gd_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ (com 2,5% de Fe).

Sumário

	Página
Introdução	1
Capítulo 1	4
Composto 2-1-4	4
1.1 Composto LaSrCuO	5
1.1.1 Modelo de Transferência de Carga	6
1.1.2 Transições de Fase	7
1.1.3 Esquema de Camadas do LaSrCuO	8
1.1.4 Outras Propriedades Estruturais	10
1.2 Sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$	11
1.2.1 Composto $Gd_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$	14
1.3 Supercondutores do Tipo n.	16
1.4 A Espectroscopia Mössbauer no Estudo dos Supercondutores de Alta Temperatura	
Crítica	17
Capítulo 2	19
Experimental	19
2.1. Preparação e Caracterização das Amostras	19
2.1.1 Método de Preparação	21
2.1.2 Caracterização	22
2.2 Espectroscopia Mössbauer	23
2.2.1 Princípio de Funcionamento	23
2.2.2 Medidas à Temperatura de He Líquido	27
2.2.3 Medidas em Função da Temperatura	27
2.2.4 Medida com Campo Magnético	28
2.2.5 Determinação do Peso do Absorvedor	29
Capítulo 3	31
Resultados	31
3.1 Difração de Raios-X	31
3.2 Espectros Mössbauer	37
3.2.1 Espectros Mössbauer do ^{57}Fe	37

3.2.1.1 Amostras com TR = Gd e Eu	37
3.2.1.1.1. Amostras de GdCaFe _{0,01} e GdBaFe _{0,01} .	42
3.2.1.2 Espectros Mössbauer do ⁵⁷ Fe em Função da Temperatura na Amostra de GdFe _{0,05}	45
3.2.1.3 Espectro Mössbauer com Campo Magnético Aplicado	51
3.2.1.4 Amostras com TR = Pr e Nd	53
3.2.2. Espectros Mössbauer do ¹¹⁹ Sn	61
3.2.3. Medidas com Fonte de ¹⁵¹ SmF ₂ .	64
Capitulo 4	67
Discussões e Conclusões	67
4.1 Estrutura dos Compostos	67
4.2 Relaxação	76
Apêndice	79
O Efeito Mössbauer	79
A.1 Princípios	80
A.1.1 Forma Espectral da Linha e Largura Natural de Linha	80
A.1.2 Ressonância Nuclear	81
A.1.3 Perda de Energia por Recuo e Alargamento Térmico	82
A.1.4 O Espectro Mössbauer	88
A.2 Interações Hiperfinas	89
A.2.1 O Deslocamento Isomérico	90
A.2.2 O Desdobramento Quadrupolar	93
A.2.3 O Desdobramento Magnético	95
A.2.4 Interação Magnética e Elétrica Combinada	97
A.3 Efeitos de Relaxação	100
A.3.1 Processos Magnéticos de Relaxação	101
A.3.2 Teoria da Estocástica	102
A.4 Esquemas de Decaimento γ	105
Isótopo: ⁵⁷ Fe	105
Isótopo: ¹¹⁹ Sn	106
Isótopo: ¹⁵¹ Eu	107
A.5 Tabela Periódica	109

Figuras

	Página
Fig. 1. 1- (a) Composto 2-1-4, $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$), estrutura tetragonal.	6
Fig. 1. 2- Transições de fase do sistema $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$ com $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ e Ca [8].	8
Fig. 1. 3- Esquema de camadas da estrutura do supercondutor LaSrCuO . As camadas são perpendiculares ao eixo c [56].	9
Fig. 1. 4- Sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$: (a) fase-T, (b) fase-T* e (c) fase-T'.	12
Fig. 1. 5- Dependência da temperatura de transição supercondutora, T_c , com a concentração de Gd [10].	13
Fig. 1. 6- Susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras de $\text{Gd}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{1-y}\text{}^{57}\text{Fe}_y)\text{O}_4$ com $y = 0,01; 0,02$ e $0,03$ [13].	14
Fig. 1. 7- Possíveis coordenações de oxigênio nos sítios C, D e E	15
Fig. 2. 1 - Disposição dos equipamentos utilizados no tratamento térmico das amostras.	22
Fig. 2. 2 - Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer usado neste trabalho.	24
Fig. 3. 1- Espectros de difração de raios-X das amostras a) EuO_0 ; b) EuSrO_0 ; c) $\text{EuSn}_{0,02}$; d) $\text{GdBaFe}_{0,01}$; e) $\text{GdCaFe}_{0,01}$; f) $\text{GdFe}_{0,025}$; g) $\text{PrFe}_{0,01}$ e h) $\text{NdFe}_{0,01}$. Em a), d) e e) foi utilizado um substrato de Al .	33
Fig. 3. 2- Volume da cela unitária em função do raio iônico das TR = $\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ e Pr na fase-T' juntamente com os resultados nas fases T e T* [13].	35
Fig. 3. 3- Espectros Mössbauer do ^{57}Fe das amostras medidas à temperatura ambiente	38
Fig. 3. 4- Espectros Mössbauer das amostras medidas à temperatura de 4,2K.	41
Fig. 3. 5- Espectros Mössbauer das amostras de $\text{GdBaFe}_{0,01}$ e $\text{GdCaFe}_{0,01}$ medidas à temperatura ambiente.	43
Fig. 3. 6- Espectros Mössbauer das amostras de $\text{GdBaFe}_{0,01}$ e $\text{GdCaFe}_{0,01}$ obtidos à temperatura de 4,2K.	44
Fig. 3. 7- Espectros Mössbauer da amostra de $\text{GdFe}_{0,05}$ em função da temperatura.	46
Fig. 3. 8- Espectros Mössbauer da amostra de $\text{GdFe}_{0,05}$ em função da temperatura.	48
Fig. 3. 9- Desdobramento quadrupolar (ΔE_q) da amostra de $\text{GdFe}_{0,05}$ a diferentes temperaturas.	49

- Fig.3. 10.- Deslocamento isomérico [$\delta(\alpha\text{Fe}) = \delta + 0,114$] da amostra de $\text{GdFe}_{0,05}$ a diferentes temperaturas. 49
- Fig.3. 11.- Campo magnético hiperfino da amostra de $\text{GdFe}_{0,05}$ a diferentes temperaturas. 50
- Fig.3. 12- Frequência de relaxação do sítio E na amostra de $\text{GdFe}_{0,05}$ em função da temperatura. 61
- Fig.3. 13- Espectros Mössbauer da amostra $\text{GdFe}_{0,025}$ medidas à temperatura de 15K sem campo magnético aplicado ($H=0$) e com campo magnético externo $H=4\text{T}$. 52
- Fig.3. 14- Espectro Mössbauer da amostra de $\text{PrFe}_{0,01}$ medida à temperatura ambiente. 54
- Fig.3. 15- Espectro Mössbauer da amostra de $\text{PrFe}_{0,01}$ medida à temperatura de 4,2K. 55
- Fig.3. 16- Espectros Mössbauer da amostra de $\text{NdFe}_{0,01}$ medida à temperatura ambiente e a 4,2K. 57
- Fig.3. 17- Espectros Mössbauer das amostras de $\text{PrFe}_{0,01}$ e $\text{NdFe}_{0,01}$ medidas à temperatura ambiente. 58
- Fig.3. 18- Espectros Mössbauer das amostras de $\text{PrFe}_{0,01}$ e $\text{NdFe}_{0,01}$ obtido à temperatura de 4,2K. 59
- Fig.3. 19- Espectros Mössbauer da amostra de $\text{EuSn}_{0,02}$ medida com fonte de $^{119\text{m}}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$ a 300K e a 4,2K. 61
- Fig.3. 20- Espectros Mössbauer da amostra de $\text{GdSn}_{0,01}$ medidas com fonte de $^{119\text{m}}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$ a 300K e a 4,2K. 62
- Fig.3. 21- Espectros Mössbauer das amostras de Eu_{00} , EuSr_{00} , $\text{EuFe}_{0,01}$ e $\text{EuSn}_{0,02}$ medidas com fonte de $^{151}\text{SmF}_2$ a 300K e a 4,2K. 65
- Fig. 4. 1- Espectros de difração de raios-X das amostras de $\text{PrFe}_{0,01}$ e $\text{NdFe}_{0,01}$ relativos aos dois tipos de preparação: a) presença da fase- T'' e em b) ausência da fase T'' após o tratamento com *quenching*. 68
- Fig. 4. 2- Espectros Mössbauer do ^{57}Fe das amostras de: (a) $\text{GdFe}_{0,01}$; (b); $\text{EuFe}_{0,01}$; (c) $\text{PrFe}_{0,01}$ e (d) $\text{NdFe}_{0,01}$ medidas a 300K. 72
- Fig. 4. 3- Deslocamento isomérico δ do ^{57}Fe em função do volume das celas unitárias correspondente às amostras de $\text{TRFe}_{0,01}$; onde $\text{TR} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ e Pr 73

- Fig. 4. 4- Deslocamento isomérico δ do ^{119}Sn em função dos volumes das celas unitárias correspondentes às amostras do sistema $(\text{La}_{1-x}\text{TR}_x)_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ dopado com ^{119}Sn ; onde TR = Gd ou Eu. 75
- Fig. 4. 5- a) somente interação antiferromagnética (-J) entre os átomos de cobre b) interação antiferromagnética frustrada devido a uma interação ferromagnética (+J) no plano do cobre 78
- Fig. A. 1- Sobreposição para o átomo livre 85
- Fig. A. 2- Princípio de um espectrômetro Mössbauer 89
- Fig. A. 3- Origem do deslocamento isomérico e o resultante espectro Mössbauer [52]. 91
- 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 [52]. 94
- Fig. A. 5- Desdobramento dipolar magnético no ^{57}Fe com e sem perturbação quadrupolar elétrica e o espectro Mössbauer resultante [52]. 96
- Fig. A. 6- Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG). 97
- Fig. A. 7- Esquema de decaimento γ para o ^{57}Co mostrando as transições Mössbauer de 14,41 keV e 136,32 keV. 105
- Fig. A. 8- Esquema de decaimento γ para o ^{119}Sn . 106
- Fig. A. 9 Esquema de decaimento γ para o ^{151}Eu .- 107

Tabelas

	Página
Tab. 2. 1- Amostras estudadas (Sistema TRAMy).	20
Tab. 2. 2- Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra de $Gd_{1,85}Sr_{0,15}(Cu_{0,95}57Fe_{0,05})O_4$	30
Tab.3. 1- Parâmetros de rede cristalina da série TRAMy	34
Tab.3. 2- Parâmetros hiperfinos Mössbauer à temperatura ambiente, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha.	39
Tab.3. 3.- Parâmetros hiperfinos Mössbauer das amostras medidas à temperatura de 4,2 K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar, B_{hf} campo hiperfino e γ frequência de relaxação.	42
Tab.3. 4- Parâmetros hiperfinos Mössbauer das amostras $GdBaFe_{0,01}$ e $GdCaFe_{0,01}$ medidas à temperatura ambiente, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha.	43
Tab.3. 5- Parâmetros hiperfinos Mössbauer das amostras de $GdBaFe_{0,01}$ e $GdCaFe_{0,01}$ medidas à temperatura de 4,2 K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar, B_{hf} campo hiperfino e γ frequência de relaxação.	45
Tab.3. 6- Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para a amostra de $GdFe_{0,05}$ a diferentes temperaturas, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha.	47
Tab.3.7.- Parâmetros hiperfinos Mössbauer da amostra de $GdFe_{0,025}$ medida à temperatura de 15 K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar, B_{hf} campo hiperfino e γ frequência de relaxação.	53
Tab.3. 8.- Parâmetros Mössbauer da amostra de $PrFe_{0,01}$ medida à temperatura ambiente e a 4,2 K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar, Γ é a largura de linha e B_{hf} é o campo hiperfino.	55
Tab.3. 9- Parâmetros Mössbauer $57Fe$ das amostras de $PrFe_{0,01}$ e $NdFe_{0,01}$ medidas à temperatura de 300K onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha.	59

- Tab.3. 10.- Parâmetros Mössbauer das amostras de $\text{PrFe}_{0,01}$ e de $\text{NdFe}_{0,01}$ a 4,2 K onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar, Γ é a largura de linha e B_{hf} é o campo hiperfino. 60
- Tab.3. 11- Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes às amostras de $\text{EuSn}_{0,02}$ e $\text{GdSn}_{0,01}$ medidas com fonte de $^{119}\text{mSn}/\text{BaSnO}_3$ a temperaturas de 300K e 4,2K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha. 63
- Tab.3. 12- Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes às amostras de Eu_{00} , EuSr_{00} , $\text{EuFe}_{0,01}$ e $\text{EuSn}_{0,02}$ medidos com fonte de $^{151}\text{SmF}_2$ à temperaturas de 300K e 4,2K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe e Γ é a largura de linha. 66
- Tab. 4. 1- Parâmetros hiperfinos do ^{57}Fe das amostras com diferentes TR medidas a 300K. 72

Introdução

A descoberta em 1986 dos supercondutores de alta temperatura crítica despertou um enorme interesse na área da matéria condensada abrindo novos desafios, tanto na parte experimental quanto na parte teórica da pesquisa científica.

As cerâmicas supercondutoras de $La_{1,85}M_{0,15}CuO_4$, onde $M = Sr, Ba$ ou Ca com temperatura de transição (T_C) máxima em torno de 36-38K [1], $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com T_C em torno de 90K [2], e outras mais recentes como $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ e $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ com valores de T_C na faixa de 110-120K respectivamente, desencadearam um estudo intenso voltado principalmente para os mecanismos e os fatores de controle do fenômeno da supercondutividade a altas temperaturas, numa tentativa de explicar tais fatos.

Entre todos os supercondutores cuprosos, o sistema $La_{2-x}M_xCuO_4$ (2-1-4) é único, porque a sua estrutura é a mais simples de todas as conhecidas para os óxidos supercondutores, contendo só um plano de $Cu-O_2$ por cela unitária, no qual o átomo de cobre está octaedricamente coordenado por átomos de oxigênio. Além disso, dentro deste sistema, a série de compostos $(La_{1-x}Gd_x)_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ oferece uma oportunidade excepcional para estudar e entender a geometria local, uma vez que aumentando o conteúdo de Gd pode-se passar da fase-T (coordenação octaedral para os íons de Cu) para a fase-T* (coordenação piramidal), e finalmente para a fase-T' (quadrada planar) [3]. O plano de $Cu-O_2$ permanece ao longo de todas as séries, enquanto o caráter condutor muda de um estado supercondutor para isolante. Neste sistema, a série química de compostos

que apresenta a propriedade de supercondutividade é classificada como tipo-p, onde os portadores de carga são buracos.

Este trabalho tem como objetivo o estudo por espectroscopia Mössbauer dos cupratos $TR_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ de fase-T', onde TR são as terras raras Gd, Eu, Nd e Pr. Um fato particularmente interessante é que os compostos $TR_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ são isomorfos com a estrutura dos compostos do sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (supercondutores do tipo *n*, cujos portadores de carga são elétrons), os quais não têm sido possível dopar com Fe devido à insolubilidade do mesmo neste sistema. Porém, consideramos importante o estudo desses cupratos relacionados aos supercondutores com estruturas mais simples, para tentar obter um entendimento do papel da estrutura geométrica, do estado químico, das impurezas e dos defeitos nas propriedades eletrônicas e de transporte.

Detalhes estruturais, relacionados à coordenação local de oxigênios no sítio do cobre, ou à formação de buracos e vacâncias, são importantes para o estabelecimento do estado supercondutor, visto que influem fortemente na densidade dos portadores de carga, nas propriedades magnéticas e no mecanismo de condução. Em particular, a desordem nos planos $Cu-O_2$ dos cupratos lamelares é relevante, uma vez que ela pode atuar como um mecanismo de quebra de pares de Cooper. Portanto é de interesse básico obter informação direta relativa à configuração local no sítio do cobre para correlacioná-la com as medidas macroscópicas de transporte de carga.

Entre as diferentes técnicas analíticas disponíveis para esse estudo, optamos pela espectroscopia Mössbauer que parece ser a mais adequada ao nosso propósito [3,4], já que os átomos de ^{57}Fe e ^{119}Sn substituem o átomo de Cu nos planos supercondutores, e em alguns casos o Eu é parte da estrutura no sítio da terra rara. Com esta técnica, podemos observar se há alguma modificação estrutural no material quando mudamos certos parâmetros como temperatura, ou campo magnético externo, ou quando algum átomo do composto é substituído por outro, e também podemos detectar a presença de ordem magnética à baixa de temperatura. Por outro lado, a técnica de espectroscopia

Mössbauer apresenta muita sensibilidade a processos de relaxação, permitindo analisar tais efeitos em amostras de $Gd_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ e $Eu_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ dopadas com ^{57}Fe .

A exposição deste trabalho de tese foi dividida em 4 capítulos. No capítulo 1 apresentamos um resumo das características fundamentais do composto 2-1-4, as principais características do composto supercondutor de tipo-n: $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$, e no final do mesmo, apresentamos também uma lista de publicações relevantes no estudo dos supercondutores por espectroscopia Mössbauer. No capítulo 2 descrevemos os aspectos fundamentais básicos envolvidos no processo de preparação de amostras, e mencionamos as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dessas amostras. No capítulo 3 mostramos os resultados obtidos através das medidas de raios-X e espectroscopia Mössbauer realizadas neste trabalho. No capítulo 4 apresentamos as discussões e conclusões sobre esses resultados. Ao final, adicionamos um apêndice sobre os aspectos fundamentais do efeito Mössbauer, fazemos uma breve descrição sobre efeitos de relaxação e apresentamos uma tabela periódica com as características dos elementos químicos.

Capítulo 1

Composto 2-1-4

A cerâmica supercondutora La-Ba-Cu-O com temperatura crítica de transição $T_C \cong 35\text{K}$ foi descoberta por J.B. Bednorz e K.A. Müller em dezembro de 1986 [1]. Desde então, se iniciou a era dos supercondutores de alta temperatura crítica, na qual intensas pesquisas levaram ao descobrimento de novos sistemas de óxidos supercondutores com uma grande variedade de propriedades físicas. Numa rápida sucessão, várias famílias de supercondutores do tipo $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, Bi-Sr-Ca-CuO , Tl-Ba-Ca-CuO , $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ e $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ foram descobertas, elevando o T_C desses novos materiais até 125K.

A pesquisa sobre o mecanismo básico responsável pela supercondutividade de alta T_C , ainda permanece em aberto. Várias teorias têm sido propostas para explicar tais mecanismos, as quais vão desde a teoria Bardeen, Cooper, Schriffer (BCS) [5] que tem sido aplicada com muito sucesso a supercondutores convencionais, até teorias sugerindo a existência de um tipo de metal totalmente novo. Entretanto, ainda não existe clareza ao respeito da validade ou aplicabilidade de muitas destas propostas.

O supercondutor La-Ba-Cu-O pertence ao sistema de óxidos supercondutores de alta T_C , que tem a forma geral $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_{4\delta}$ ou uma fórmula mais simples

$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, onde $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ou Ca . Este sistema é chamado também de composto 2-1-4.

Neste capítulo apresentamos um resumo das características fundamentais do composto 2-1-4 onde $M = \text{Sr}$, e no final do mesmo mencionamos as principais características do sistema $\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ou Sm) com estrutura na fase- T' , visto que constitui a base deste trabalho.

1.1 Composto LaSrCuO

Entre todos os supercondutores cuprosos, o sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LaSrCuO) é único. A concentração de portadores de carga pode facilmente ser mudada, dopando no sítio do La^{3+} com íons de Sr^{2+} o composto precursor de La_2CuO_4 , produzindo assim portadores de carga positiva ou buracos na camada de condução. Como consequência, a T_c inicialmente aumenta, alcançando um máximo para $x=0,15$ ($T_c \sim 35\text{K}$), e saturando neste valor, para finalmente decrescer ao aumentar a concentração de portadores de carga [6]. A estrutura deste sistema é a mais simples de todos os óxidos supercondutores, contendo só um plano de Cu-O_2 por cela unitária, no qual o átomo de cobre está octaedricamente coordenado por átomos de oxigênio (Fase-T).

O sistema $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_{4,\delta}$, conhecido na literatura como 2-1-4, onde M é usualmente Sr ou Ba , tem estrutura tetragonal em alguns casos e ortorrômbica em outros, conforme a dopagem e a temperatura as estruturas serão descritas em termos do composto precursor não supercondutor La_2CuO_4 , onde o La tem uma carga $+3$ e o oxigênio -2 , e o cobre é divalente ($+2$). Tendo em vista, que nos compostos supercondutores alguns dos átomos de La são substituídos por um cation divalente

como o Sr ou Ba, o Cu pode tornar-se trivalente para compensar a diferença de carga do La.

1.1.1 Modelo de Transferência de Carga

Uma característica estrutural comum a todos os óxidos supercondutores é a presença de uma ou mais camadas com planos de Cu-O₂. Cada átomo de Cu, em tal plano, está fortemente ligado num arranjo quadrado planar a quatro átomos de oxigênio a uma distância de aproximadamente 1,9Å [7].

Os planos de Cu-O₂ podem existir individualmente como no caso dos supercondutores La_{2-x}M_xCuO₄, onde M = Sr, Ba, Ca (Fig. 1.1a), ou em grupos como é o caso do supercondutor YBa₂Cu₃O₇ (composto 1-2-3). Num dos grupos do 1-2-3, os planos individuais estão separados por átomos metálicos (itrio ou cálcio, por exemplo) como se mostra na Fig. 1.1b.

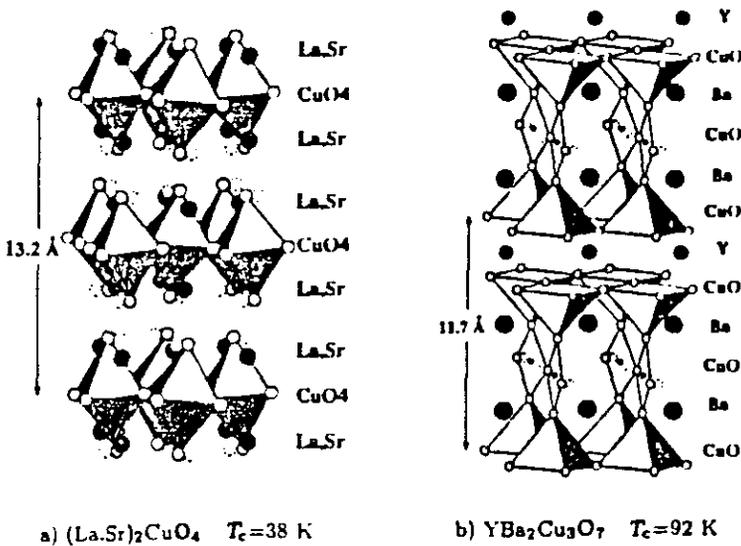


Fig. 1. 1- (a) Composto 2-1-4, La_{2-x}M_xCuO₄ (M = Sr ,Ba, Ca), estrutura tetragonal.
 (b) Composto 1-2-3, YBa₂Cu₃O₇, estrutura ortorrômbica. [7].

Um modelo natural, que se origina das características estruturais comuns aos supercondutores de óxido de cobre, é o da supercondutividade ocorrer predominantemente nos planos de Cu-O_2 , enquanto as outras camadas (intercalares) abastecem, de alguma forma, os portadores de carga ou os mecanismos de acoplamento necessários ao estabelecimento da supercondutividade. Baseando-se nesta hipótese, é instrutivo visualizar o supercondutor de óxido de cobre formado de camadas de condução (as camadas de CuO_2) e camadas de reserva de carga (as camadas intercalares). Tais modelos são conhecidos como os modelos de transferência de carga [1]. O número de portadores de carga na camada de condução é controlado pela química do sistema e pela quantidade de carga transferida entre a camada de condução e a camada de reserva de carga. A quantidade de carga transferida depende da estrutura, dos estados de oxidação disponíveis dos átomos, da competição entre a carga transferida e a redução ou oxidação dos átomos metálicos na camada de reserva de carga.

1.1.2 Transições de Fase

Os compostos do sistema $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$ são ortorrômbicos a baixas temperaturas e a baixas concentrações de M, e tetragonal em outros casos. A supercondutividade nesses compostos tem sido observada nos dois lados dessa transição estrutural. E o seu composto precursor o La_2CuO_4 também mostra transição tetragonal-ortorrômbica. A Fig. 1.2 reproduz o diagrama de fase para o sistema $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$ (M = Sr, Ba e Ca), sugerido por M. Kato et al. [8].

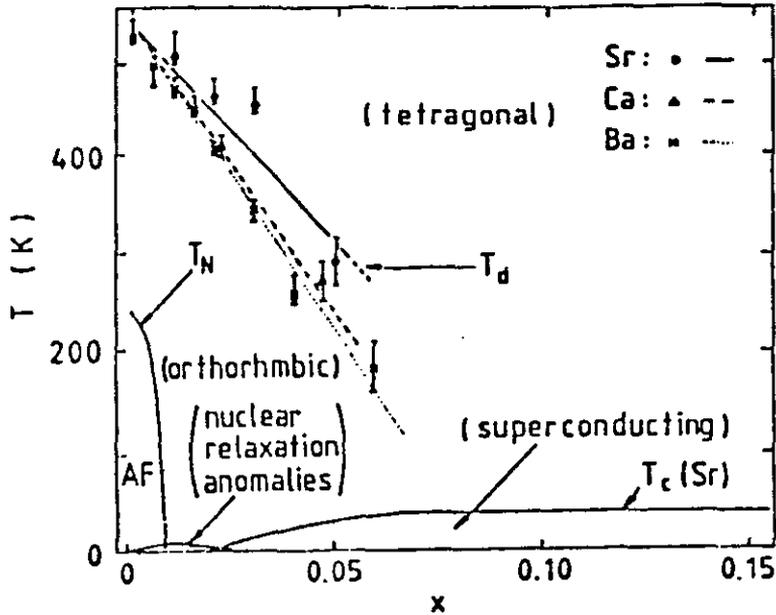


Fig. 1. 2- Transições de fase do sistema $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ com $M = Sr, Ba$ e Ca [8].

1.1.3 Esquema de Camadas do LaSrCuO

Os óxidos de lantânio-cobre tipo 2-1-4 consistem de camadas de $Cu-O_2$, formadas por íons de cobre coordenados a quatro íons de $O(1)$ numa forma quadrado-planar, e de íons lantânio e oxigênio do tipo $O(2)$ populando os espaços entre essas camadas. As camadas de $Cu-O_2$ estão empilhadas, de tal forma que a distância entre elas é constante, e são perpendiculares ao eixo c , como é visto na Fig. 1.3. Além disso, seus átomos de oxigênio estão alinhados ao longo do eixo c . Os átomos de cobre, por outro lado, não estão alinhados verticalmente, porém estão alternados entre os sítios $(0,0,0)$ e $(1/2,1/2,1/2)$ em camadas adjacentes [56].

O átomo de cobre está no centro de um octaedro formado por átomos de oxigênio. A distância Cu-O de 1,2 Å nos planos Cu-O₂ é muito menor que a distância vertical de 2,4 Å entre o cobre e os oxigênios de cima e de baixo. Quando a estrutura é distorcida ortorrômbicamente, os espaços Cu-O nos planos e na direção c permanecem muito parecidos com seus correspondentes na estrutura tetragonal. Os íons de cobre e os oxigênios do tipo O(1) nos planos estão nos sítios especiais, tanto na forma tetragonal como na ortorrômbica, e os planos são completamente rasos em ambos casos. Quando a estrutura é tetragonal, os arranjos quadrado planar das camadas são perfeitos, e são mutuamente paralelos; esta característica dos planos pode influenciar as propriedades supercondutoras.

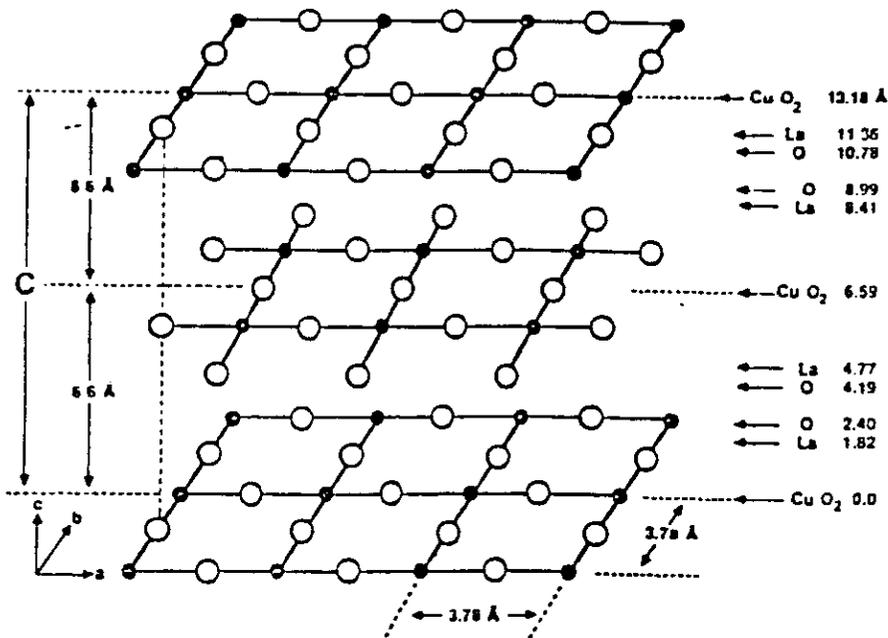


Fig. 1. 3- Esquema de camadas da estrutura do supercondutor LaSrCuO. As camadas são perpendiculares ao eixo c [56].

1.1.4 Outras Propriedades Estruturais

Conteúdo de Oxigênio

O efeito dominante da variação no conteúdo de oxigênio é mudar o estado de oxidação dos átomos de cobre das cadeias. Em geral, seu estado de oxidação depende tanto do número de átomos de oxigênio vizinhos como também da geometria de coordenação. Um efeito menor devido à variação do conteúdo de oxigênio é a transferência de carga entre a camada de reservatório de carga e a camada de condução.

Os buracos são criados nas camadas de condução quando os elétrons são transferidos para a camada de reserva de carga. Esta redistribuição de carga pode ser medida como uma mudança no estado de oxidação dos átomos de cobre nos planos de condução. Uma medida mais precisa da mudança no estado de oxidação dos planos de átomos de cobre pode ser obtida de dados estruturais. Tais cálculos levam à correlação entre a temperatura de transição T_C e a carga efetiva nos planos de átomos de cobre [9]. Esta correlação é relevante e dá a validade e utilidade ao modelo de transferência de carga para entender os óxidos supercondutores que têm estrutura de camadas.

Estado da Carga do Cobre

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

O composto protótipo La_2CuO_4 precursor dos compostos supercondutores 2-1-4, tem todos seus átomos de cobre no estado de valência comum Cu^{2+} . Quando íons de metais alcalinos, tais como o Sr, substituem alguns átomos de La para formar os compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, a neutralidade convencional de carga requer que alguns átomos de cobre mudem ao estado trivalente. Quando há uma deficiência de oxigênio no composto denotado por δ , correspondente à fórmula estrutural $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, o átomo de cobre é levado a um estado de valência média mais baixa. É por isso que, em cerâmicas supercondutoras o cobre parece atuar como se tivesse uma valência fracionária. Os compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ apresentam a propriedade de supercondutividade quando a valência média do cobre é $\sim 2,2$.

1.2 Sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$

De acordo com os valores de x , o sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, existe em três fases diferentes designadas T, T*, T' (Fig 1.4). O intervalo de concentração destas fases puras são: T ($0 \leq x \leq 0,1$), T* ($0,42 \leq x \leq 0,49$), e T' ($0,95 \leq x \leq 1$) [10]. O La_2CuO_4 está na fase-T e o Gd_2CuO_4 na fase-T'. Na fase-T cada íon de Cu está localizado no centro de um octaedro de oxigênios. Na fase-T' cada íon de Cu está no centro de um quadrado formado por quatro átomos de oxigênios. A fase-T* exibe as estruturas combinadas das fases T e T', e cada íon de Cu está rodeado por um quadrado formado por átomos de oxigênios e mais um oxigênio adicional (apical). Todas as fases têm uma estrutura do tipo perovskita tetragonal, e a distorção Jahn Teller dessa estrutura é reduzida na ordem: T, T*, T', consistente com a variação dos respectivos parâmetros de rede, c e a para cada fase.

Nas fases T não existe ordem magnética dos momentos de Cu, os quais exibem paramagnetismo com um momento magnético do Gd constante, consistente com o do Gd^{+3} .

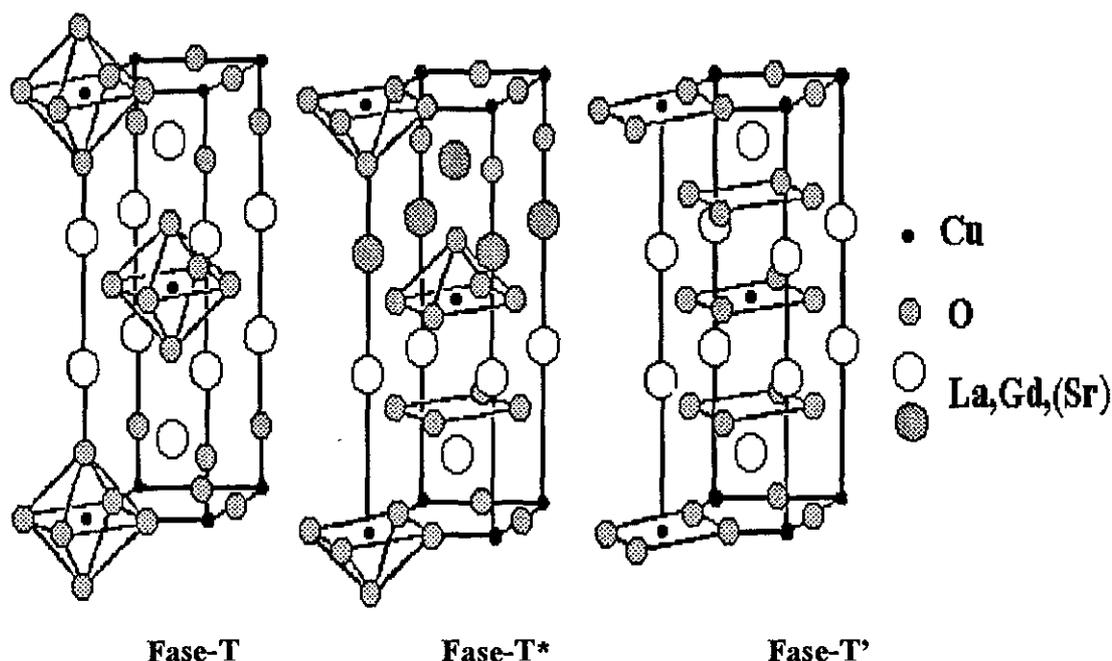


Fig. 1. 4- Sistema $(La_{1-x}Gd_x)_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$: (a) fase-T, (b) fase-T* e (c) fase-T'.

No caso dos compostos de Gd_2CuO_4 e de $Gd_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, os dados de susceptibilidade magnética indicam um estado de Néel no plano Cu-O₂ com $T_N=285K$, que é associado com um ordenamento antiferromagnético da sub-rede CuO, similar ao observado no La_2CuO_4 com uma temperatura de Néel $T_N\sim 220-290K$ [11,12]. Outra transição magnética observada a $\sim 20K$, estando relacionada com o ordenamento antiferromagnético da sub-rede de Gd (Gd-Gd), Cu-Cu [10]. No La_2CuO_4 o estado de Néel da sub-rede de Cu é muito sensível à variação de concentração na dopagem de Ba ou Sr no sítio do La, o qual é suprimido de 240K a 0K com 1% de Sr, e a uma fase vidro-spin para mais de 6% de Sr. Porém, o estado de Néel na sub-rede de Cu no

Gd_2CuO_4 não é sensível à dopagem de Sr e a T_N permanece constante com o conteúdo de Sr até 0,15 (ou 7,5 %), indicando que buracos extras não podem ser dopados no plano Cu-O₂. Embora os compostos nas fases T* e T' sejam isolantes, os compostos na fase-T ($x \leq 1$) são supercondutores com valores de T_c diminuindo quando se aumenta a concentração de Gd (Fig. 1.5).

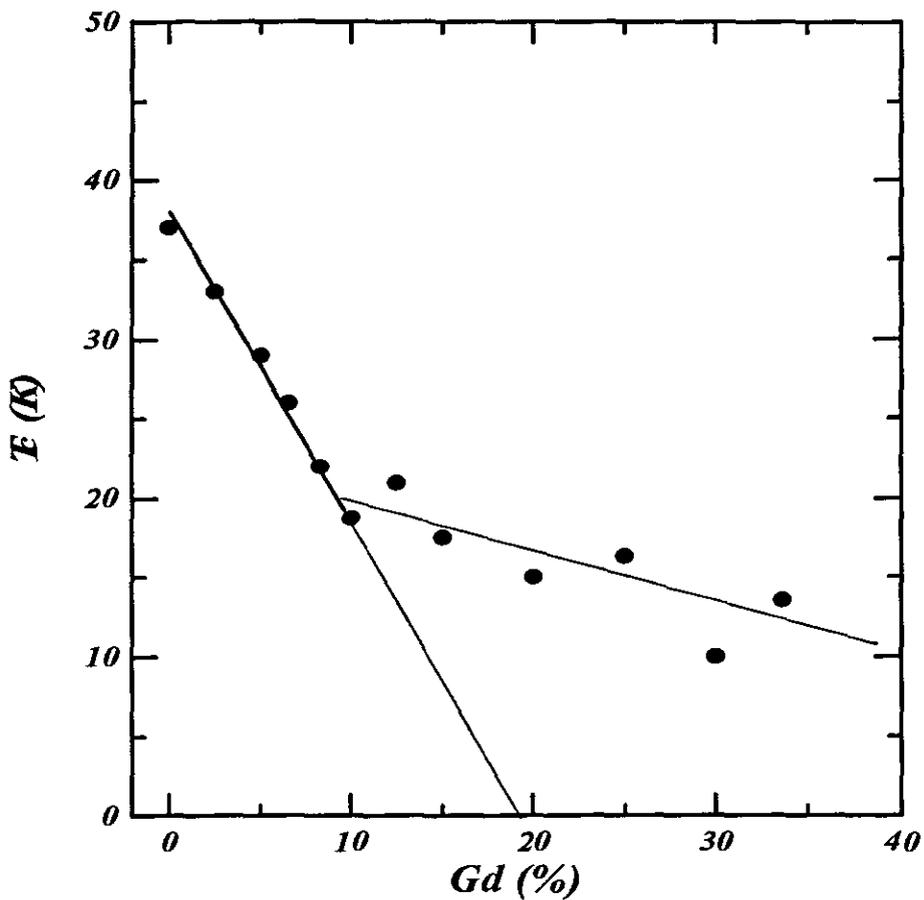


Fig. 1. 5- Dependência da temperatura de transição supercondutora, T_c , com a concentração de Gd [10].

1.2.1 Composto $Gd_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$

O composto $Gd_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$, não é supercondutor, mas é isomorfo aos compostos supercondutores cerâmicos do tipo n, que também cristalizam na fase-T'. A caracterização da estrutura de defeitos neste sistema tem novidades muito interessantes.

Um estudo de susceptibilidade AC e de espectroscopia Mössbauer em amostras deste composto dopadas com diferentes concentração de ^{57}Fe , foram feitos por D. Sanchez [13]. As medidas de susceptibilidade AC para as amostras de $Gd_{1,85}Sr_{0,15}(Cu_{1-y}^{57}Fe_y)O_4$ ($y= 0,01, 0,02$ e $0,03$) são mostradas na Fig. 1.6, e apresentam duas transições magnéticas muito interessantes a 20K e 260K, sendo que esta última transição está associada com o ordenamento antiferromagnético da sub-rede Cu-O. A natureza da transição magnética a 20K está relacionada com a ordem de sub-rede dos íons de Gd, uma vez que esta transição não foi observada para os compostos isomorfos de Eu que não têm momento magnético.

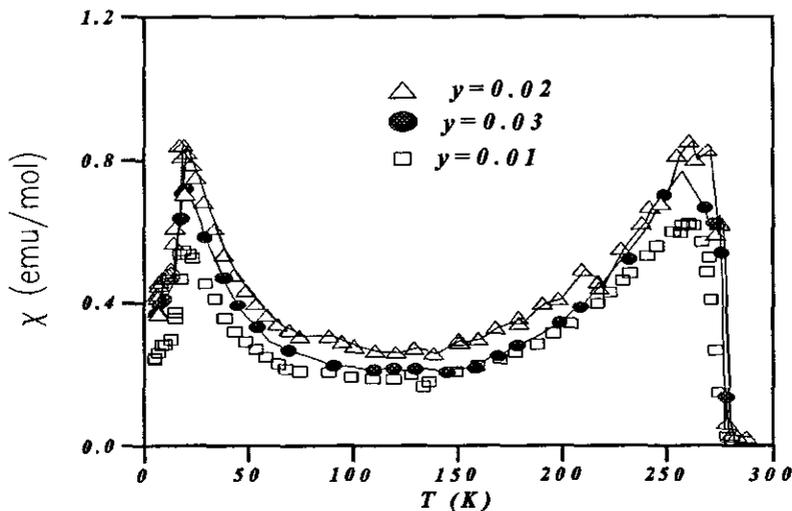


Fig. 1. 6- Susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras de $Gd_{1,85}Sr_{0,15}(Cu_{1-y}^{57}Fe_y)O_4$ com $y = 0,01; 0,02$ e $0,03$ [13].

Os estudos de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe realizados à temperatura ambiente nas amostras da série $\text{Gd}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_4$, correspondentes à fase- T' , permitiram ajustar os espectros com três dupletos quadrupolares simétricos nomeados C, D e E onde cada um deles corresponde a configurações de oxigênios diferentes. O duplete C representa um sítio associado à fase- T^* , que corresponde a uma configuração piramidal de oxigênios; o sítio E está relacionado à fase- T' na qual os átomos de oxigênios estão coordenados ao átomo de Cu na forma quadrada planar, e o sítio D corresponde ao oxigênio em posição intersticial (Fig. 1.7). Os espectros obtidos à temperatura de 4,2 K não foram ajustados nesse trabalho, mas indicaram um efeito de alargamento que foi também observado na medida de uma amostra de $\text{Eu}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_4$ fato que permite concluir que esse alargamento não é devido às terras raras, pois o Gd tem momento magnético definido e o Eu não tem momento magnético.

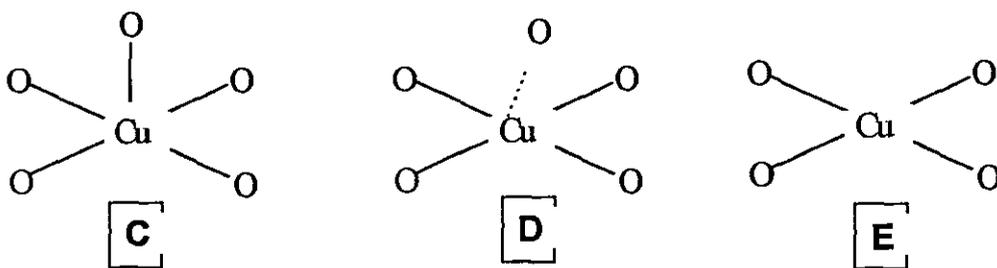


Fig. 1. 7- Possíveis coordenações de oxigênio nos sítios C, D e E

1.3 Supercondutores do Tipo n.

Conforme já foi dito, um interessante avanço na área de novos materiais surgiu com a descoberta do estado supercondutor nos compostos de La_2CuO_4 , em que o La^{3+} é substituído pelo Sr^{2+} ou pelo Ba^{2+} . Além destes compostos do tipo $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, há uma série de compostos de Ln_2CuO_4 (Ln: elementos da série de terras raras desde o Pr até Gd), tendo uma estrutura similar a do La_2CuO_4 , em que a coordenação de cada átomo de Cu com os oxigênios é quadrática planar (fase-T') [14,15].

Anos mais tarde, Tokura et al. [16] descobriram que alguns dos compostos Ln_2CuO_4 tornam-se supercondutores com $T_c \sim 10\text{-}25\text{K}$ se o sítio Ln^{3+} é dopado com Ce^{4+} . As medidas do coeficiente de Hall confirmaram que os portadores de carga nestes compostos são elétrons. Por exemplo, para o $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{3,93}$, com $T_c = 24\text{K}$, o coeficiente de Hall é negativo, $R_H = -6,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{C}^{-1}$ à temperatura de 300K e $2,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{C}^{-1}$ à temperatura de 80K. Tal observação contrasta com o sistema $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ onde o coeficiente de Hall é positivo, o que indica que os portadores de carga são buracos.

A supercondutividade presente em compostos tipo-n, tendo elétrons como portadores de cargas não está restrita aos Ln, que são as terras raras, mas é um fato evidente que somente é observada nesses compostos na fase-T'.

1.4 A Espectroscopia Mössbauer no Estudo dos Supercondutores de Alta Temperatura Crítica

Vários trabalhos de análise por espectroscopia Mössbauer têm sido realizados em supercondutores tradicionais ao longo dos últimos anos. Mas o estudo desse tipo de supercondutores, através da técnica de espectroscopia Mössbauer, só mostrou maior interesse quando se observou a existência de supercondutividade, mesmo em compostos com grande concentração de íons magnéticos.

Da mesma forma, logo após o descobrimento das cerâmicas, do tipo supercondutores de alta temperatura crítica de transição, a espectroscopia Mössbauer foi amplamente utilizada no estudo desses novos materiais, principalmente no que se refere a variações estruturais e presença de ordem magnética localizada.

Sendo o Cu um elemento chave no estado supercondutor desses compostos, utiliza-se diferentes núcleos Mössbauer como sonda substituinte no sítio do Cu, principalmente o ^{57}Fe e o ^{119}Sn , e em outros casos para o estudo das interações de troca entre o Cu e as terras raras também é utilizada a espectroscopia Mössbauer do ^{151}Eu e do ^{155}Gd .

Atualmente, as aplicações da espectroscopia Mössbauer no estudo desses supercondutores estão sendo mais dirigidas às propriedades magnéticas. Contribuições importantes desta técnica inclui estudos de taxas de relaxação tipo spin-rede para impurezas magnéticas como uma medida de efeitos magnéticos de quebra de pares, estudos de ordenamento magnético e sua relação com a supercondutividade em compostos de óxidos supercondutores, estudos de sítios substitucionais e o papel das impurezas em supercondutores de alta T_c .

Durante estes últimos anos, foram publicados inúmeros trabalhos de pesquisa sobre compostos supercondutores de alta T_c , baseados na técnica de espectroscopia Mössbauer. Apesar da substituição do Cu por ^{57}Fe e ^{119}Sn induzir a redução da T_c , estes trabalhos visam o estudo de diversos temas específicos dentro de uma variedade de aspectos característicos desses materiais, como segue:

- O estado de valência e o spin do Fe [17,18]
- A distribuição preferencial do Fe nos sítios cristalográficos disponíveis [19,20,21,22].
- A coexistência do ordenamento antiferromagnético nos planos Cu-O com o estado supercondutor [23,24]
- A presença de aglomerados superparamagnéticos [25].
- A caracterização da estrutura de defeitos [26,27,28].
- Estudo de monocristais [29].
- As transformações estruturais a baixas temperaturas[30,6].
- A dependência dos parâmetros hiperfinos com a concentração dos dopantes [4,31,32].
- Estudo de processos de dessorção de oxigênio [13].

Este trabalho constitui uma importante contribuição nesta área, devido à existência de poucas publicações de espectroscopia Mössbauer no estudo dos cupratos com estruturas-T', e entre elas podemos mencionar os estudos por espectroscopia Mössbauer do ^{155}Gd de Müther [33] e de G. Czjzek [34]; do ^{57}Fe de S. García [35] e de D. Sanchez [36], e do ^{151}Eu de Friedrich [37].

Capítulo 2

Experimental

2.1. Preparação e Caracterização das Amostras

O enorme interesse pela observação das propriedades dos óxidos supercondutores de altas temperaturas críticas produziu consideráveis resultados científicos, tanto na área experimental como na teórica. A substituição de íons de impurezas em vários sítios da rede cristalina gera diferentes efeitos na T_c do supercondutor, e foi bastante utilizada na área experimental com a finalidade de obter mais informações localizadas.

Para estudar as interações hiperfinas na fase-T' dos compostos 2-1-4 pela técnica de espectroscopia Mössbauer, dopamos as amostras em varias concentrações com ^{57}Fe ou ^{119}Sn , que substituem, de acordo com a estequiometria, o átomo de Cu. Com este objetivo, preparamos a seguinte série de amostras de $\text{TR}_{1,85}(\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x)_{0,15}(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_4$, onde TR são as terras raras de Gd, Eu, Nd ou Pr ; A é o metal alcalino-terroso Ca ou Ba; $x = 0$ ou $0,10$; $M = \text{Fe}$ ou Sn e y pode ir desde $0,01$ até $0,05$. Estas amostras foram denominadas, conforme sua composição de TRAMy, e constituem a base do nosso estudo. Na Tab. 2.1 apresentamos as amostras preparadas e a notação que utilizaremos posteriormente para facilitar a exposição do trabalho.

Amostras	Notação TRAMy
Com ^{57}Fe	M = Fe
$\text{Gd}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,95}^{57}\text{Fe}_{0,05})\text{O}_4$	GdFe0,05
$\text{Gd}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,97}^{57}\text{Fe}_{0,03})\text{O}_4$	GdFe0,03
$\text{Gd}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,975}^{57}\text{Fe}_{0,025})\text{O}_4$	GdFe0,025
$\text{Gd}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,98}^{57}\text{Fe}_{0,02})\text{O}_4$	GdFe0,02
$\text{Gd}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_4$	GdFe0,01
$\text{Eu}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_4$	EuFe0,01
$\text{Nd}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_4$	NdFe0,01
$\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_4$	PrFe0,01
$\text{Gd}_{1,85}(\text{Sr}_{0,90}\text{Ca}_{0,10})_{0,15}(\text{Cu}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_4$	GdCaFe0,01
$\text{Gd}_{1,85}(\text{Sr}_{0,90}\text{Ba}_{0,10})_{0,15}(\text{Cu}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_4$	GdBaFe0,01
Com ^{119}Sn	M = Sn
$\text{Gd}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,99}^{119}\text{Sn}_{0,01})\text{O}_4$	GdSn0,01
$\text{Eu}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}(\text{Cu}_{0,98}^{119}\text{Sn}_{0,02})\text{O}_4$	EuSn0,02
Sem dopar	M=0, y=0
Eu_2CuO_4	Eu00
$\text{Eu}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	EuSr00

Tab. 2. 1- Amostras estudadas (Sistema TRAMy).

2.1.1 Método de Preparação

As amostras foram preparadas, utilizando o método de reação do estado sólido. Com o objetivo de alcançar a homogeneidade, óxidos de alta pureza foram pesadas e misturados em quantidades estequiométricas, e a seguir empastilhados em prensa. Dois tratamentos térmicos prévios foram realizados ao ar: a 900°C por 12 horas e 980°C por 15 horas; o tratamento térmico final para as amostras com TR= Gd e Eu foi realizado a 1100°C numa atmosfera de oxigênio por 15 horas. Em cada etapa do tratamento as amostras foram resfriadas à razão de 45°C /h [8].

As amostras de NdFe_{0,01} e PrFe_{0,01} receberam outro tratamento térmico. Dois tratamentos prévios foram realizados ao ar a 1050°C durante 25 horas, sendo o resfriamento rápido em nitrogênio líquido (*quenching*). O terceiro e último tratamento foi realizado numa atmosfera de oxigênio, aumentando a temperatura rapidamente até 800°C por 30 horas, resfriado à razão de 40°C por hora até 500°C e mantido nesta temperatura por 30 horas, e finalmente resfriado até a temperatura ambiente à razão de 40°C por hora. Estas preparações foram feitas num forno tubular de precisão da marca Lenton com um dispositivo programável incorporado ao forno para o controle da temperatura.[38].

Entre cada tratamento foram feitas operações de mistura dos pós num gral de ágata até obter um pó fino e homogêneo, para o empastilhamento

Ao preparar a série de amostras do sistema TRAMy foram utilizados os seguintes compostos com 99,99 % de pureza: SrCO₃, CaCO₃, BaCO₃, CuO, Nd₂O₃, Gd₂O₃, Pr₆O₁₁, Eu₂O₃, ¹¹⁹Sn₂O₃ e o ⁵⁷Fe₂O₃ enriquecido em 90% no isótopo de ⁵⁷Fe.

As quantidades necessárias de óxidos e carbonatos utilizados na preparação das amostras dependem da concentração de A e M em cada composto, e em geral seguem a seguinte equação estequiométrica (excluindo para o Pr onde temos TR_6O_{11}):

$$1,85 \frac{TR_2O_3}{2} + 0,15\{(1-X)SrCO_3 + (X)ACo_3\} + (1-y)CuO + (y)M_2O_3 + zO_2$$

Na Fig. 2.1 pode-se observar o arranjo dos equipamentos utilizados no tratamento térmico.

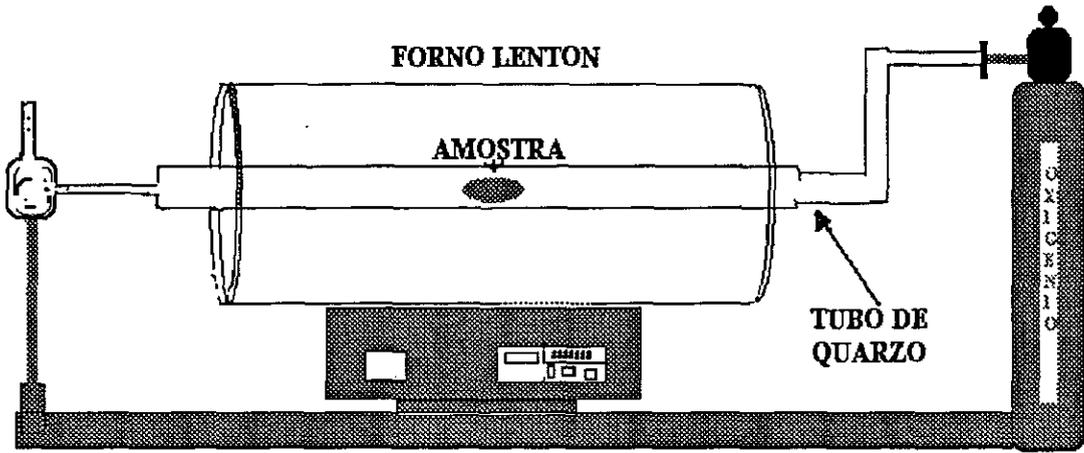


Fig. 2. 1 - Disposição dos equipamentos utilizados no tratamento térmico das amostras.

2.1.2 Caracterização

A caracterização estrutural destas amostras foi feita por medidas de difração de raios-X. Na análise dos difratogramas, as linhas estreitas e a ausência de sinais de impurezas indicam uma boa amostra de fase única, e permite o cálculo dos parâmetros de rede a , b e c . As amostras com $TR = Gd$ e Eu foram analisadas com o difratômetro Universal de pó, HGZ, do CBPF. Usou-se a radiação $K\alpha$ do Cu com comprimento de onda de $1,5418 \text{ \AA}$. A variação do ângulo de espalhamento 2θ foi de 20° a 70° . As

amostras de NdFe_{0,01} e PrFe_{0,01} foram analisadas na PUC com um difratômetro Siemens, e as outras amostras foram analisadas no IME com um difratômetro Philips.

Os parâmetros de rede a , b e c foram calculados a partir da posição de pelo menos 10 picos de difração e ajustados por meio de uma gaussiana. O Programa de Indexação Sistemática do Laboratório de Cristalografia CNRS/Grenoble foi utilizado na realização desses cálculos.

2.2 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas à temperatura de 300K e à temperatura de He líquido. Só uma das amostras foi medida em função da temperatura e em outro caso, com um campo magnético externo aplicado.

2.2.1 Princípio de Funcionamento

Daremos aqui os princípios básicos do funcionamento do equipamento Mössbauer utilizado neste trabalho. A Fig. 2.2 mostra o esquema de montagem do espectrômetro Mössbauer. No equipamento se distinguem basicamente dois tipos de unidades de operação: A) As unidades de controle de energia e B) As unidades de aquisição de dados.

A) As unidades de controle de energia são:

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

B) Unidades de aquisição de dados :

- 1) Um detetor proporcional (DP) e a fonte de alta voltagem (FAV).

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

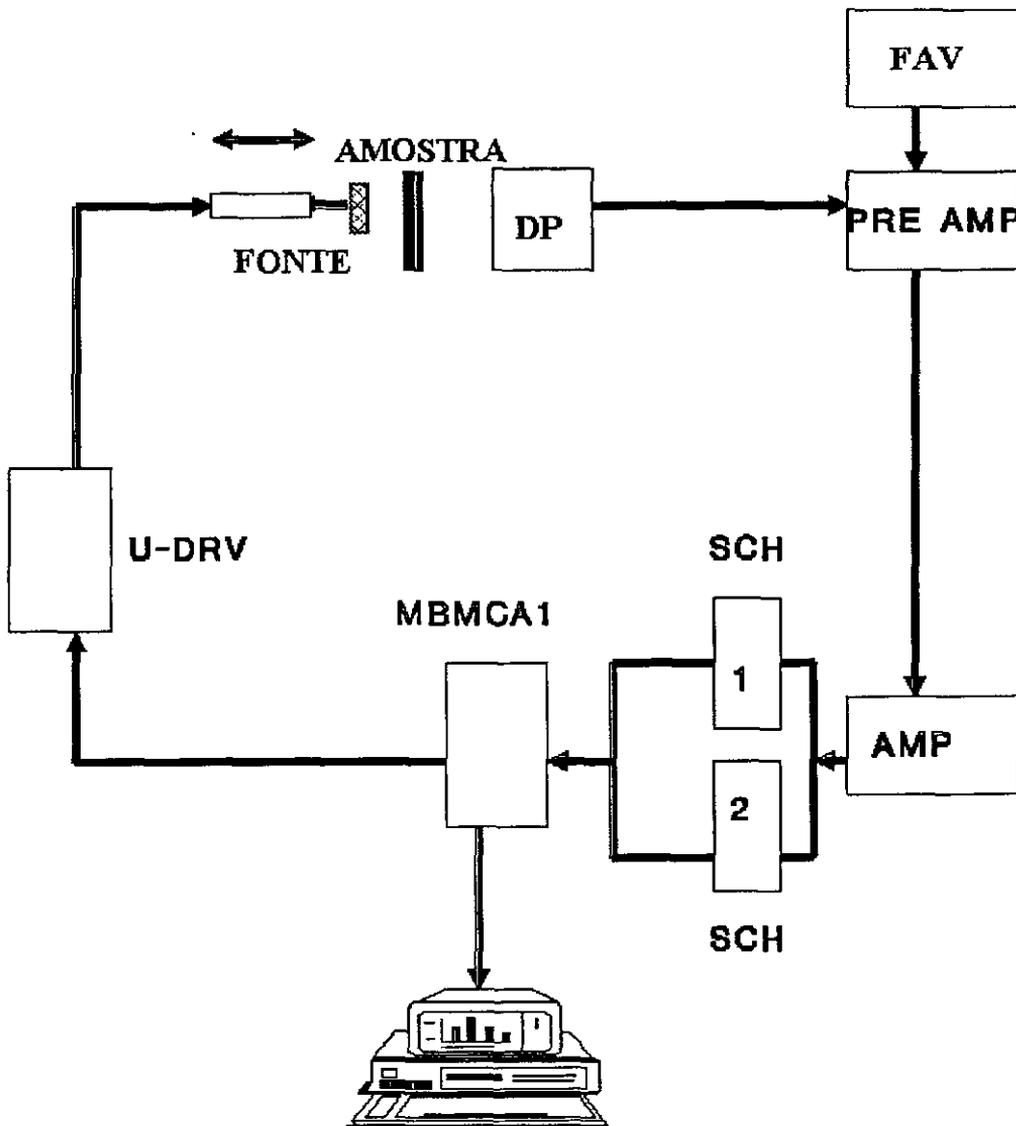


Fig. 2. 2 - Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer usado neste trabalho.

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 (ver apêndice A.1.4) que modula a radiação da fonte, permite compensar os deslocamentos dos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor, induzidos pelas interações hiperfinas (ver apêndice A.4). O transdutor é composto pela bobina motora (BM) e pela bobina sensora (BS). A primeira está alimentada por uma tensão senoidal ou triangular através da unidade de “driving”; esta última unidade, por sua vez, está conectada ao gerador de funções do MBMCA 1.

A bobina motora é responsável pelo movimento do eixo do transdutor sobre o qual estão montadas a fonte e a bobina sensora. As duas bobinas encontram-se dentro de um campo magnético permanente. Nesta condição, a bobina sensora detecta a corrente induzida na bobina motora em movimento. A corrente induzida é proporcional à velocidade real da fonte. Os dois sinais (o sinal senoidal e o sinal da corrente) são comparados, gerando um “sinal erro” que é minimizado (erro < 0,01%) 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 à radiação γ de 14,4 Kev e ao seu pico de escape formado na mistura de gás dentro do detetor. Estes pulsos são armazenados pelo analisador multicanal de 512 canais. O gerador de funções 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 coincidem com a frequência do transdutor de forma que cada canal corresponde a uma determinada velocidade do transdutor. Finalmente, depois que o último canal foi chamado, o analisador multicanal emite novamente um pulso, voltando a repetir a seqüência. Os pulsos que chegam dos analisadores num determinado canal são somados estatisticamente com os pulsos anteriores.

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe , ^{119}Sn e ^{151}Eu foram obtidos com fontes de $^{57}\text{Co/Rh}$, $^{119\text{m}}\text{Sn/BaSnO}_3$ e SmF_2 , respectivamente (ver apêndice A.4). As velocidades dos espectros foram calibradas utilizando a fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$, e como absorvedor uma folha de $\text{Fe}\alpha$ que apresenta como espectro um único sexteto de campo hiperfino de 33 Tesla.

A interface IEEE 488 permite a conexão com o microcomputador . Para isso se dispõe de “software”, que inclui um programa para um ajuste preliminar de dados. Este programa permite fazer uma estimativa preliminar dos parâmetros hiperfinos do espectro, os quais podem ser utilizados como valores iniciais ao ajustar o espectro com programas mais sofisticados.

O programa utilizado em geral para o ajuste dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe , ^{151}Eu e ^{119}Sn é o NORMOS SITE, na versão de outubro de 1992 descrita por R.A. Brand [39].

Os espectros Mössbauer de relaxação, devido à forma de linha mais complexa foram ajustados diferentemente, utilizando um programa implantado em nosso laboratório por M. A. C de Melo a partir do programa desenvolvido pelo Prof. Litterst

do Institut Für Metallphysik da Alemanha. Neste programa utiliza-se a teoria estocástica aplicada a um modelo de spin flutuante[ver apêndice A.3.1].

2.2.2 Medidas à Temperatura de He Líquido

Para as medidas à baixa temperaturas usou-se um criostato de banho de hélio líquido, e para isto adaptou-se ao transdutor senoidal um longo tubo 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 tubo, o qual é mergulhado diretamente no tanque de hélio líquido, ficando neste caso, a fonte e a amostra à temperatura de hélio líquido (4,2K).

2.2.3 Medidas em Função da Temperatura

Medidas em função da temperatura foram realizadas, utilizando um criostato de fluxo da marca Janis, com a fonte à temperatura ambiente, fora do criostato.

Neste criostato de fluxo, o hélio líquido está contido num tanque, e o fluxo do He no recipiente da amostra é controlado por uma válvula agulha. Um aquecedor elétrico é utilizado para aquecer o líquido, e desta forma incrementar a temperatura acima de 4,2 K. Um diodo de GaAlAs é utilizado como sensor de temperatura.

Um controlador de temperatura automático desenvolvido no CBPF lê a temperatura, através da voltagem do diodo, controla a corrente do aquecedor elétrico, e desta forma a temperatura na amostra permanece constante durante a realização das medidas.

2.2.4 Medida com Campo Magnético

Um criostato supercondutor produzido para o CBPF pela Oxford Instrument Company Limited em 1971 foi utilizado para a obter espectros Mössbauer com campo magnético aplicado. Este criostato possui uma bobina supercondutora que pode proporcionar um campo de até 5 Tesla. A bobina é enrolada com um fio de uma liga de Nb-Ti e opera com uma corrente de 43,6 Amps. para um campo de 5 Tesla.

Para operar com o campo aplicado durante todo o tempo da medição, este criostato conta com um enrolamento não indutivo feito da mesma liga supercondutora que funciona como “switch”, e uma vez que aplicamos a corrente (recomendável uma taxa de 12 Amps/minutos) correspondente ao campo desejado, é necessário esperar pelo menos um minuto até esquentar a resistência, então a corrente circulará pela liga supercondutora de forma persistente. Para desligar o campo aplicamos a mesma quantidade de corrente após o aquecimento do “switch”, que será reduzida a uma taxa da ordem de 12 Amps/minutos.

A bobina está montada horizontalmente no fundo do tanque de He líquido, de modo que sua cavidade se encontra isolada num “insert” que sustenta a amostra. A medida da temperatura na amostra é controlada por meio de um sensor de diodo de Si.

O “insert” que se encontra na cavidade da bobina supercondutora é formado por um trocador de calor que se comunica com o fundo do tanque de He através de um tubo capilar. Além disso, conta com um aquecedor elétrico. A menor temperatura obtida foi de 13K.

Quando se realizam medidas com campo no criostato, a bobina supercondutora deve permanecer à temperatura de He líquido, enquanto que a montagem do equipamento é tal que a fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$ permanece à temperatura ambiente.

2.2.5 Determinação do Peso do Absorvedor

A otimização da espessura do absorvedor é importante, principalmente quando o isótopo Mössbauer está presente a baixa concentração na amostra.

Gary J. Long num excelente trabalho proporciona um método para o cálculo aproximado do peso ideal do absorvedor[40]. Além disso, apresenta uma extensa tabela com os coeficientes de absorção para os primeiros 94 elementos químicos, e com a energia específica para cada uma das sete radiações γ , que são mais utilizadas na técnica de espectroscopia Mössbauer.

O peso ideal do absorvedor Mössbauer por centímetro quadrado (t), conforme a aproximação, está dado entre dois valores, $2/\mu_e$ quando a contagem do sistema é eficiente, e $1/\mu_e$ para uma contagem pouco eficiente, onde μ_e é o coeficiente de absorção da massa eletrônica.

Para o nosso cálculo, utilizamos o primeiro caso em que o “background” das componentes do sistema de medida é muito pequeno, sendo t dado pela equação:

$$t = \frac{2}{\sum_i f_i \mu_{e,i}}$$

Onde f_i representa a fração da massa do elemento i presente no absorvedor. Por exemplo, para a amostra de $Gd_{1,85}Sr_{0,15}(Cu_{0,95}^{57}Fe_{0,05})O_4$ a Tab.2.2 lista os valores calculados.

Tab. 2. 2- Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra de $Gd_{1,85}Sr_{0,15}(Cu_{0,95}^{57}Fe_{0,05})O_4$

i	f_i	$\mu_{e,i} [cm^2/g]$	$f_i \cdot \mu_{e,i}$
Gd	0,6745	104	70,1480
Sr	0,0304	24,5	0,7448
Cu	0,1399	82	11,4718
Fe	0,0061	64	0,3904
O	0,1484	2,2	0,3265

$$\sum_i f_i \mu_{e,i} = 83,0815$$

então $t = 0,0120$ gramas por centímetro quadrado. Aplicamos este método para preparar os diferentes absorvedores para as medidas de espectroscopia Mössbauer, sendo que os valores de t dependem dos compostos e da fonte a ser utilizada.

Previamente fizemos os cálculos da quantidade de amostra por centímetro quadrado, conforme o coeficiente de absorção de seus componentes químicos. Com esses dados, pesamos os compostos para obter uma boa absorção, maior eficiência na medida.

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo, apresentamos vários conjuntos de resultados obtidos, através de medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas com os compostos da série 2-1-4 na fase-T' à temperatura ambiente e à baixa temperatura.

Como mencionamos anteriormente no primeiro capítulo, estudos de espectroscopia Mössbauer de alguns compostos na fase-T' indicam que eles apresentam um efeito de relaxação à temperatura de 4,2K. A discussão e análise mais detalhada desses resultados, serão desenvolvidos no próximo capítulo.

Neste capítulo apresentamos também os resultados referentes ao estudo de controle de qualidade das amostras realizado por análise de difração de raios-X.

3.1 Difração de Raios-X

Conforme nos referimos acima, a técnica de análise de difração de raios-X foi utilizada para a caracterização estrutural das amostras estudadas e para confirmação de serem fase única. Devido a problemas no equipamento de difração de raios-X do laboratório do CBPF, algumas análises foram realizadas em espectrômetros diferentes pertencentes a outros institutos de pesquisa. Em algumas

dessas análises foi utilizado um substrato de Al como porta-amostras, razão pela qual certas diferenças, principalmente nas linhas de base, são observadas nos espectros de raios-X apresentados neste trabalho.

A Fig.3.1 mostra os espectros de difração de raios-X das seguintes amostras: a) Eu00; b) EuSr00; c) EuSn0,02; d) GdBaFe0,01; e) GdCaFe0,01; f) GdFe0,025; g) PrFe0,01 e h) NdFe0,01. Esses difratogramas apresentam picos bem definidos, reproduzindo os planos característicos da estrutura da fase-T'. Observa-se além disso, que todos os espectros apresentam uma única fase, a fase-T'.

Neste trabalho não estamos apresentando os espectros de raios-X das amostras de EuFe0,01; GdFe0,01; GdFe0,02; GdFe0,03; GdFe0,05 e GdSn0,01 porque já foram estudados na Tese de Mestrado de D. Sanchez [13]; todos esses espectros de raios-X reproduzem os padrões de uma estrutura de fase-T' única com os respectivos parâmetros a e c da rede cristalina correspondente.

Através dos difratogramas dessas amostras pode-se observar também que a substituição de 2% dos átomos de Cu por Sn (Fig. 2.1b e Fig. 2.1c) ou de 10% dos átomos de Sr por Ca ou Ba (Fig. 2.1d, Fig. 2.1e e Fig. 2.1f) não produz mudança na estrutura cristalina dos compostos. Todos os difratogramas foram indexados, segundo a estrutura da perovskita tetragonal, do tipo K_2NiF_4 mas topologicamente distinta da fase-T.

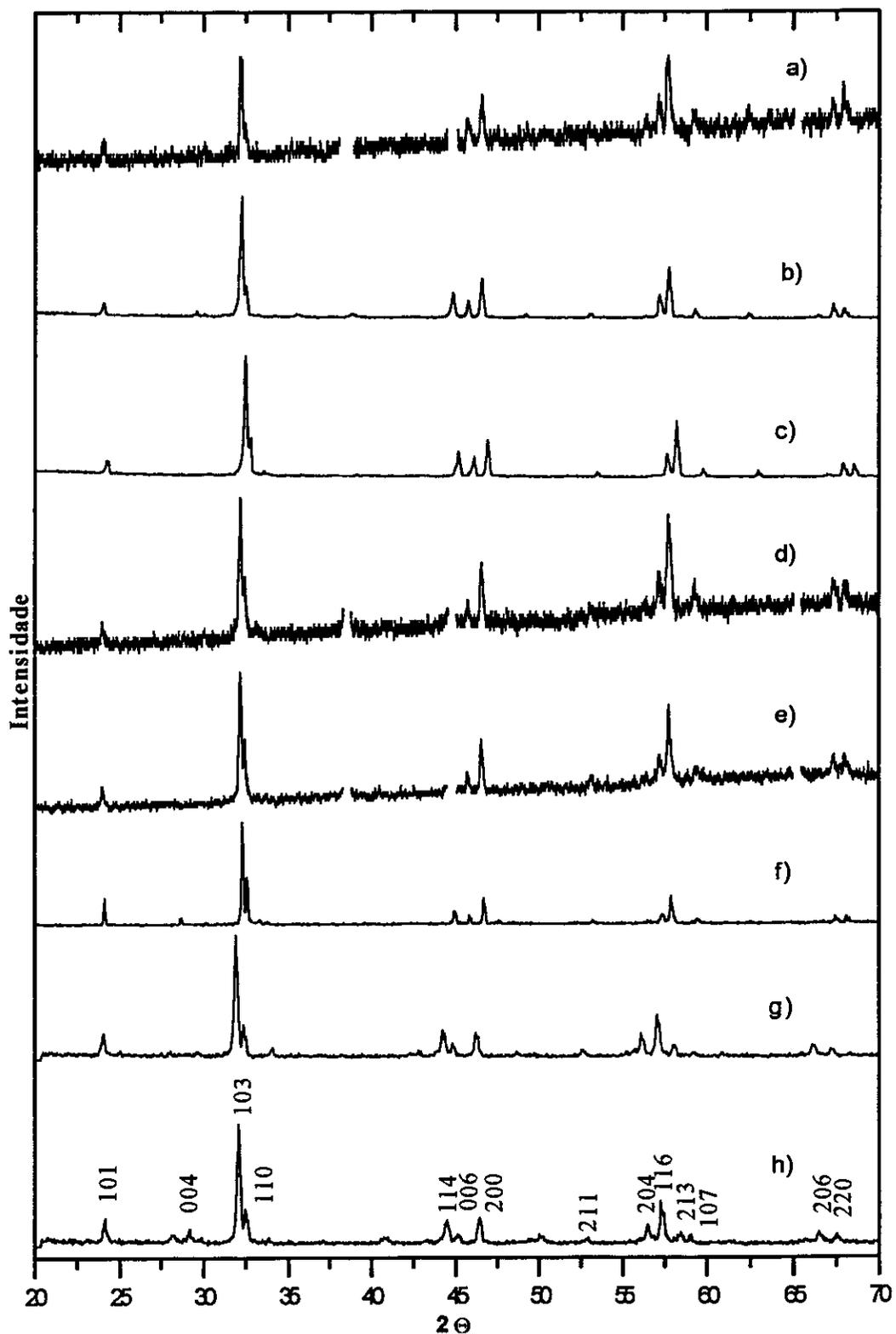


Fig.3. 1- Espectros de difração de raios-X das amostras a) Eu00; b) EuSr00; c) EuSn0,02; d) GdBaFe0,01; e) GdCaFe0,01; f) GdFe0,025; g) PrFe0,01 e h) NdFe0,01. Em a), d) e e) foi utilizado um substrato de Al.



Na Tab.3.1 são apresentados os parâmetros de rede cristalina obtidos para essas amostras. Os parâmetros a e c aumentam com a substituição das TR na ordem que vai do Gd ao Pr. O coeficiente de c/a permanece num valor constante para as amostras de TR = Eu e Gd, aumentando um pouco para as de TR = Nd e Pr, o que indica uma mínima distorção de Jahn-Teller nestas últimas amostras.

Amostra	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$V(\text{Å}^3)$	$\Delta V(\text{Å}^3)$
GdFe _{0,025}	3,888	11,895	3,059	179,829	±0,003
GdCaFe _{0,01}	3,896	11,893	3,052	180,601	±0,001
GdBaFe _{0,01}	3,899	11,907	3,053	181,099	±0,002
Eu ₀₀	3,901	11,898	3,049	181,072	±0,004
EuSr ₀₀	3,899	11,902	3,052	180,978	±0,001
EuSn _{0,02}	3,900	11,898	3,050	180,984	±0,001
NdFe _{0,01}	3,940	12,168	3,088	188,971	±0,002
PrFe _{0,01}	3,957	12,218	3,087	191,389	±0,002

Tab.3. 1- Parâmetros de rede cristalina da série TRAMy

Os erros relativos, ΔV obtidos nos cálculos dos volumes das celas unitárias são menores que 0,3%.

Na Fig.3.2 ilustramos o comportamento do volume da cela unitária para as amostras GdFe_{0,025}; EuSn_{0,02}; NdFe_{0,01} e PrFe_{0,01} em função do raio iônico das diferentes terras raras. Observamos neste caso, uma variação linear indo do Gd para o Pr. Dados anteriores [13] obtidos para outros compostos nas fase T e T* também foram agregados nessa figura para fins de comparação.

As diferenças de raio iônico entre as TR substituídas nesses compostos refletem no volume das respectivas celas unitárias. A substituição de diferentes TR nos compostos, além de causar uma diferença no volume da cela unitária, pode causar também mudanças na estrutura cristalina das amostras sempre que as diferenças dos raios iônicos sejam valores significativos. Assim é o caso, por exemplo, quando a TR=La temos a formação da fase-T e para as TR de raio iônico menor (ver apêndice A.5) como Gd, Eu, Nd e Pr temos a formação da fase-T', que possuem diferentes coordenações de oxigênio na vizinhança do cobre.

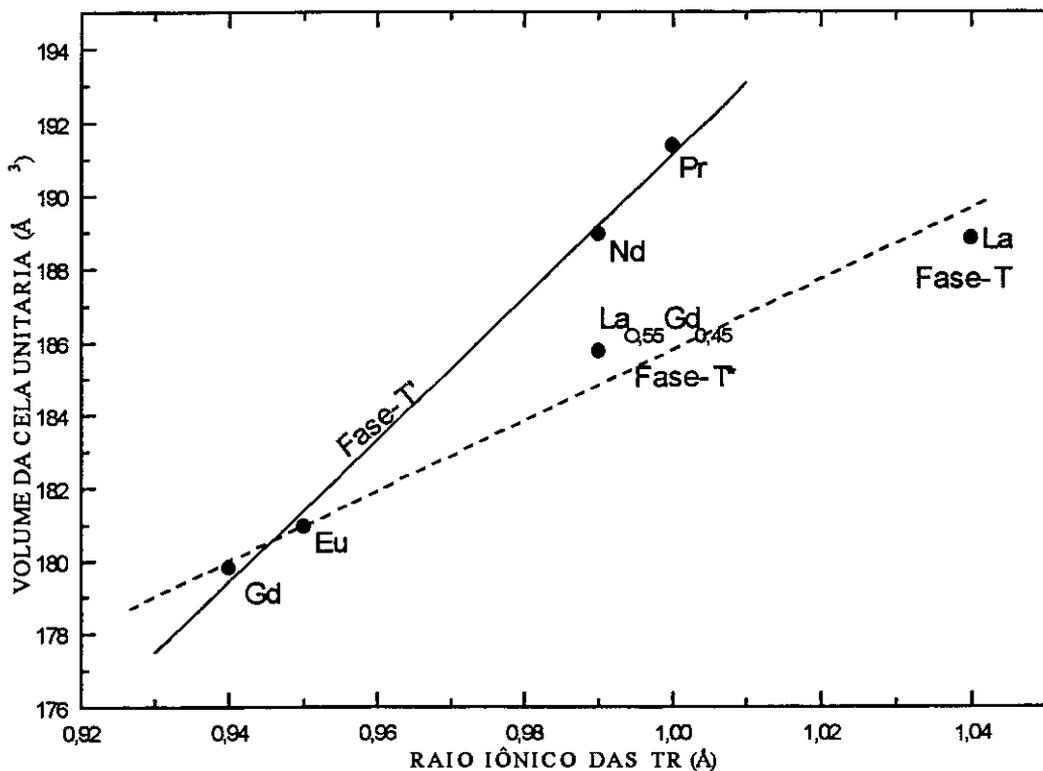


Fig.3. 2- Volume da cela unitária em função do raio iônico das TR = Gd, Eu, Nd e Pr na fase-T' juntamente com os resultados nas fases T e T* [13].

Tentamos analisar o comportamento do volume da cela unitária da mesma maneira como no gráfico anterior, quando substituímos parcialmente o Sr pelo Ca ou pelo Ba (10% dos átomos de Sr). Podemos observar que o volume da cela unitária praticamente não muda (menor que 0,7%), mesmo porque as diferenças esperadas são muito pequenas. Por outro lado, pode-se observar na Fig.3.1 d) e e) que os espectros de difração de raios-X das amostras com Ca e Ba têm uma resolução muito ruim, o que dificulta a localização exata dos picos, aumentando conseqüentemente a faixa de incerteza na medida.

É importante lembrar que a dopagem do composto isolante, La_2CuO_4 substituindo parcialmente o La com alcalinos-terrosos como Sr, Ca e Ba, de raios iônicos diferentes (ver apêndice A.5), produz mudanças significativas na estrutura causando à temperatura ambiente uma transição estrutural de fase, de ortorrômbica para tetragonal ao aumentar as quantidades dos dopantes. Também é bom mencionar a ocorrência de transições de fase neste sistema à baixa temperatura, de tetragonal à ortorrômbica e de novo à tetragonal, e cujas temperaturas de transição dependem do tamanho e da concentração dos ions dopantes [30,6].

O volume da cela unitária da amostra de $\text{EuFe}_{0,01}$ anteriormente analisada [13] tem o mesmo valor que o da amostra de $\text{EuSn}_{0,02}$ listada na Tab.3.1. o que indica que os parâmetros a e c da rede cristalina não mudam, quando dopamos essas amostras com Sn ou Fe.

3.2 Espectros Mössbauer

Neste trabalho de pesquisa foram obtidos vários espectros Mössbauer em diferentes condições, utilizando três sondas Mössbauer: ^{57}Fe , ^{119}Sn e ^{115}Eu . Todas as amostras foram medidas à temperatura ambiente e à temperatura de He líquido. Apenas uma das amostras foi medida em várias temperaturas, na faixa de 300K a 4,2K.

3.2.1 Espectros Mössbauer do ^{57}Fe

Através da análise Mössbauer, foi feito um estudo mais detalhado do comportamento desses compostos dopados com ^{57}Fe no sítio do Cu em diferentes concentrações. Para um melhor entendimento dos processos de relaxação, a amostra GdFe_{0,05} foi medida em função da temperatura, e foi também obtido o espectro Mössbauer com campo magnético externo aplicado na amostra de GdFe_{0,025}. Os resultados desses espectros ajustados são apresentados a seguir, com os respectivos valores obtidos para as interações hiperfinas.

3.2.1.1 Amostras com TR = Gd e Eu

A série de amostras EuFe_{0,01}; GdFe_{0,01}; GdFe_{0,02}; GdFe_{0,03} e GdFe_{0,05} foi analisada por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe à temperatura ambiente.

Os espectros Mössbauer dessas amostras com Gd e Eu obtidos a 300 K foram ajustados com três dubletos quadrupolares simétricos, e são apresentados na Fig. 3.3. Cada dubleto corresponde a coordenações diferentes de oxigênio para o átomo de Fe localizado no sítio do Cu. Em função de estudos anteriores [13] da fase-T' e em concordância com o estudo das outras fases dessa família de compostos, e de acordo com os valores dos seus respectivos parâmetros hiperfinos, esses três dubletos foram

denominados C, D e E. O dupletto C representa um sítio associado à fase-T*, que corresponde a uma configuração piramidal de oxigênios; o sítio E está relacionado à fase-T' na qual os átomos de oxigênios estão coordenados ao átomo do Cu na forma quadrada planar, e o sítio D corresponde ao oxigênio em posição intersticial (ver Fig.1.7).

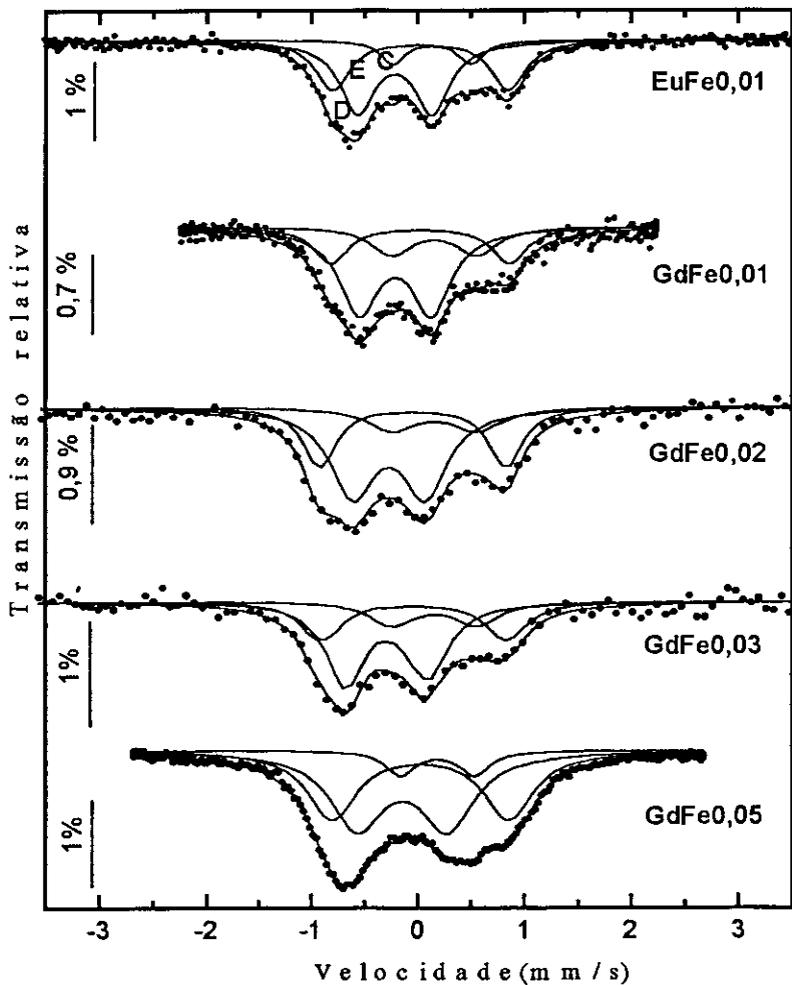


Fig.3. 3- Espectros Mössbauer do ^{57}Fe das amostras medidas à temperatura ambiente

Na Tab.3.2 apresentamos os parâmetros hiperfinos Mössbauer resultantes do ajuste dos espectros obtidos à temperatura ambiente para esta série de amostras, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha. Pode-se notar uma mudança muito pequena nestes parâmetros com a variação da concentração do Fe, assim como com a substituição do Eu pelo Gd.

Amostra	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	AREA (%)
EuFe0,01	C	0,24	0,73	0,28	12
	D	-0,10	0,70	0,39	52
	E	0,13	1,65	0,38	36
GdFe0,01	C	0,31	0,60	0,36	18
	D	-0,11	0,68	0,45	54
	E	0,14	1,62	0,37	28
GdFe0,02	C	0,27	0,74	0,45	14
	D	-0,11	0,70	0,49	51
	E	0,13	1,69	0,37	35
GdFe0,03	C	0,25	0,77	0,48	14
	D	-0,12	0,70	0,43	54
	E	0,12	1,68	0,45	32
GdFe0,05	C	0,30	0,70	0,32	9
	D	-0,02	0,85	0,60	50
	E	0,14	1,66	0,56	41

Tab.3. 2- Parâmetros hiperfinos Mössbauer à temperatura ambiente, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha.

Os espectros Mössbauer destas amostras foram também obtidas a 4,2 K; e os resultados correspondentes são apresentados na Fig.3.4.

Como pode ser observado na Fig.3.4, os espectros Mössbauer das amostras da série EuFe_{0,01}; GdFe_{0,01}; GdFe_{0,02} e GdFe_{0,03} obtidos à temperatura de 4,2K apresentam alargamentos bem pronunciados . Esses espectros foram ajustados de acordo com um modelo que descreve o processo de “spin flip-flop”, não sendo observado nenhum desdobramento magnético definido. Para ajustar esta série de espectros Mössbauer assumimos o seguinte:

- 1- As áreas relativas são aproximadas aos valores das medidas à temperatura ambiente.
- 2- Os campos magnéticos hiperfinos são aproximados aos valores obtidos nos espectros de amostras dopadas com 5% de ⁵⁷Fe.
- 3- Um pequeno aumento nos parâmetros Mössbauer, ΔE_Q e δ em relação aos valores da medidas realizadas à temperatura ambiente.

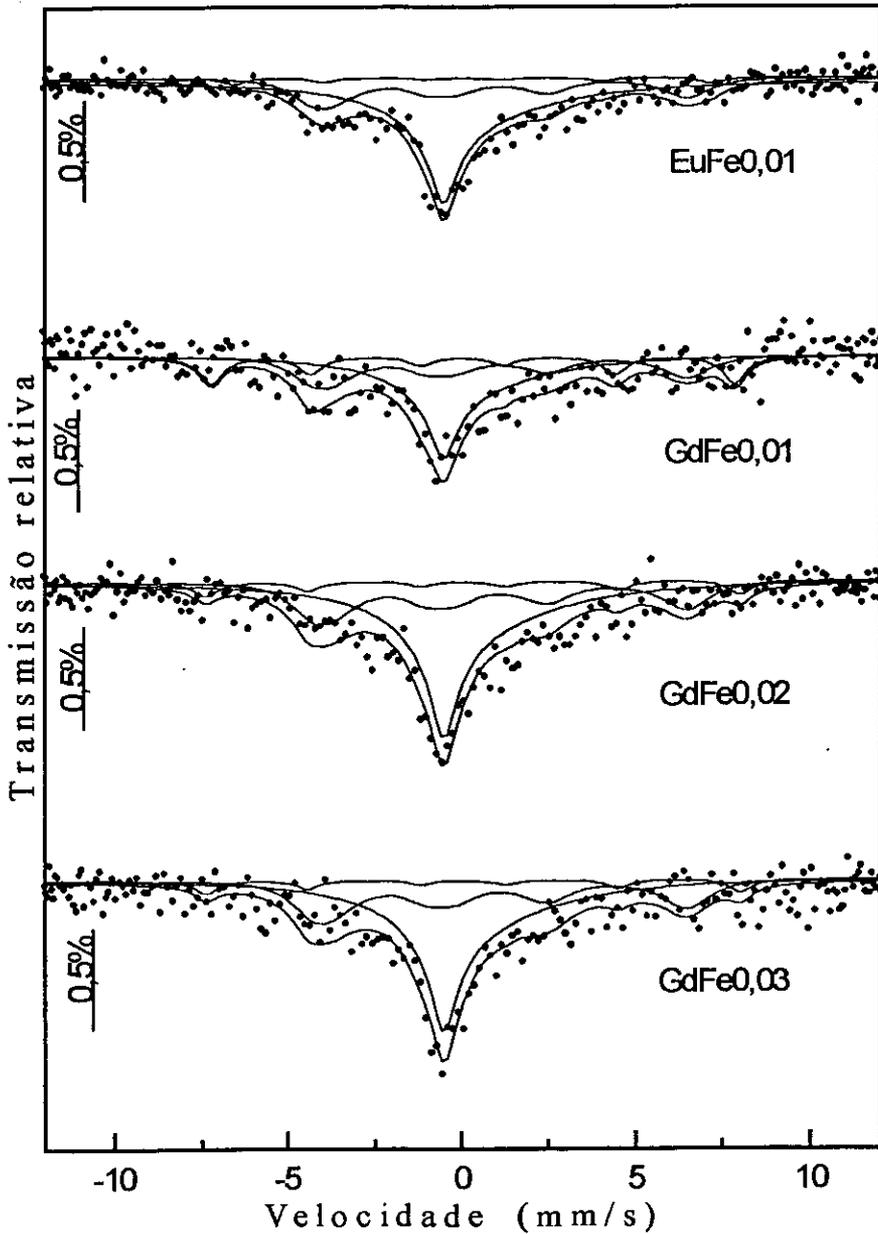


Fig.3. 4- Espectros Mössbauer das amostras medidas à temperatura de 4,2K.

Os respectivos valores da interação quadrupolar, do deslocamento isomérico, do campo hiperfino (B_{hf}) e da frequência γ podem ser vistos na Tab. 3.3. As causas desse alargamento serão discutidas no capítulo 4.

Amostra	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	γ (1/s)	AREA (%)
EuFe0,01	C	0,20	0,30	37,0	-	10
	D	-0,04	0,90	50,0	$4,3 \times 10^7$	52
	E	0,29	1,70	28,1	$8,1 \times 10^8$	38
GdFe0,01	C	0,20	0,30	37,0	-	19
	D	-0,04	0,90	50,0	$4,4 \times 10^7$	51
	E	0,29	1,70	28,4	$8,0 \times 10^8$	30
GdFe0,02	C	0,20	0,30	37,0	-	16
	D	-0,04	0,90	50,0	$4,3 \times 10^7$	53
	E	0,29	1,70	28,0	$8,2 \times 10^8$	30
GdFe0,03	C	0,20	0,30	37,0	-	16
	D	-0,04	0,90	50,0	$4,3 \times 10^7$	54
	E	0,29	1,70	28,9	$8,5 \times 10^8$	30

Tab.3. 3.- Parâmetros hiperfinos Mössbauer das amostras medidas à temperatura de 4,2 K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar, B_{hf} campo hiperfino e γ frequência de relaxação.

Os valores de desdobramento quadrupolar (ΔE_q) utilizados nos ajustes desses espectros obtidos a 4,2K aumentaram em relação aos valores obtidos nas medidas a 300K.

3.2.1.1.1. Amostras de GdCaFe0,01 e GdBaFe0,01.

As amostras de GdCaFe0,01 e GdBaFe0,01 com a substituição de 10% do Sr pelo Ca e pelo Ba, já foram analisadas à temperatura ambiente [41]. Neste trabalho, medimos novamente as mesmas amostras à temperatura ambiente e também à temperatura de He líquido. Os espectros das medidas realizadas à temperatura ambiente foram ajustados com três dubletos quadrupolares simétricos, que correspondem aos mesmos sítios C, D e E já vistos anteriormente (Fig.3.5).

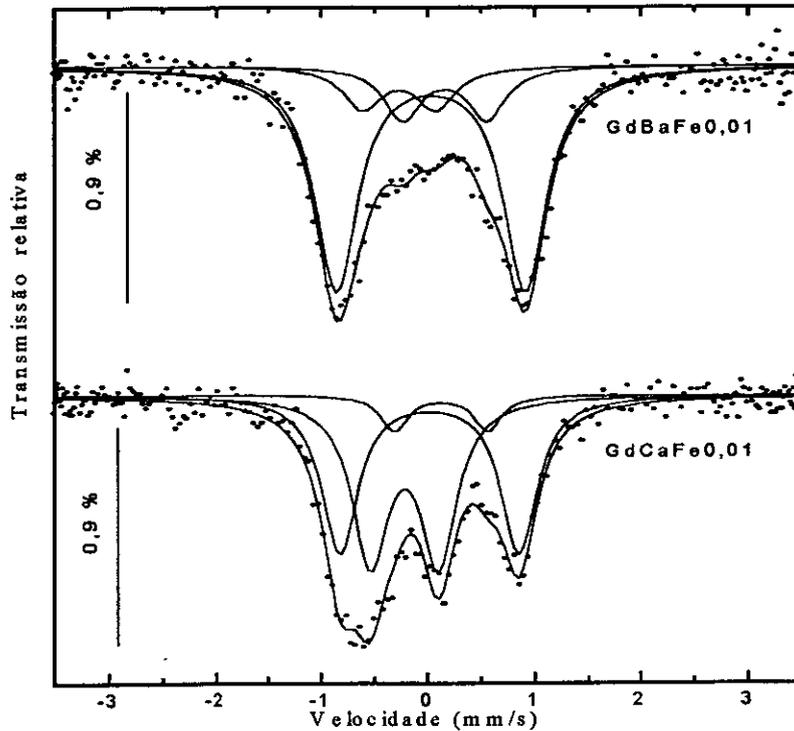


Fig.3. 5- Espectros Mössbauer das amostras de GdBaFe_{0,01} e GdCaFe_{0,01} medidas à temperatura ambiente.

Os parâmetros hiperfinos correspondentes às medidas realizadas à temperatura ambiente são mostrados na Tab.3.4

Amostra	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	AREA (%)
GdBaFe _{0,01}	C	0,27	0,78	0,43	16
	D	-0,15	0,68	0,45	12
	E	0,14	1,77	0,48	72
GdCaFe _{0,01}	C	0,23	0,87	0,31	8
	D	-0,11	0,64	0,41	47
	E	0,13	1,68	0,41	45

Tab.3. 4- Parâmetros hiperfinos Mössbauer das amostras GdBaFe_{0,01} e GdCaFe_{0,01} medidas à temperatura ambiente, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha.

Na Fig.3.6 mostramos os espectros dessas amostras medidas à temperatura de 4,2 K. De modo similar ao resultado obtido para o conjunto de amostras do ítem anterior, observamos também aqui um alargamento nos espectros Mössbauer.

A partir desses espectros, observamos que, aparentemente a substituição com Ca na amostra aumenta ainda mais esse alargamento do espectro, enquanto que na substituição com Ba é criada uma tendência para um ordenamento magnético.

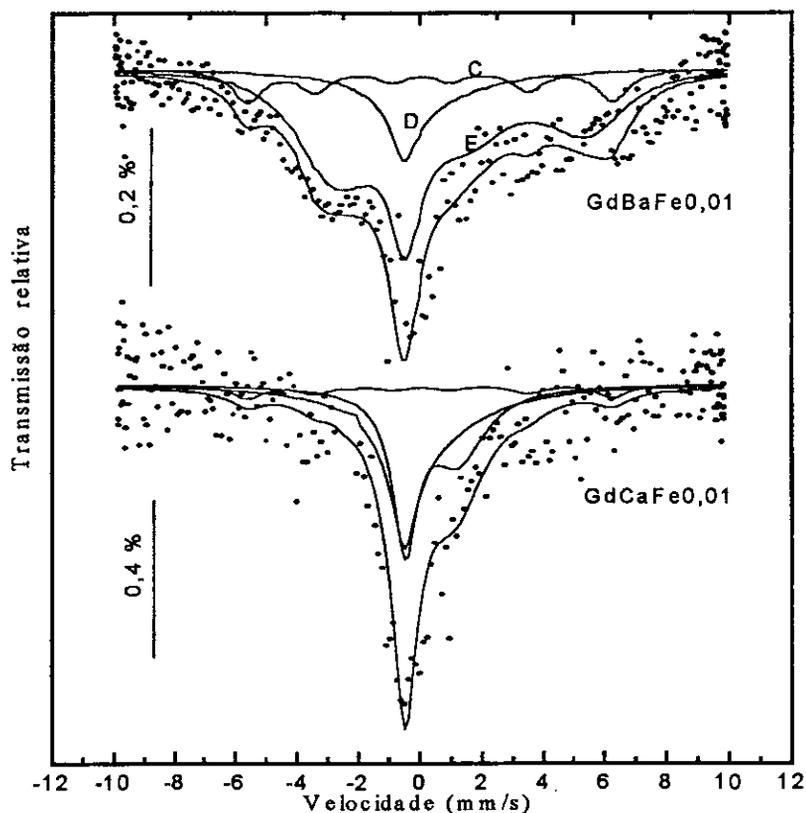


Fig.3. 6- Espectros Mössbauer das amostras de GdBaFe_{0,01} e GdCaFe_{0,01} obtidos à temperatura de 4,2K.

Os respectivos parâmetros hiperfinos são mostrados na Tab. 3.5.

Amostra	Sítio	ΔE_q (mm/s)	δ (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	γ (1/s)	AREA (%)
GdBaFe0.01	C	0,30	0,20	37,0	-	12
	D	0,90	-0,04	50,0	$1,3 \times 10^9$	17
	E	1,70	0,39	28,4	$9,1 \times 10^7$	71
GdCaFe0.01	C	0,30	0,20	37,0	-	8
	D	0,90	-0,04	50,0	$1,3 \times 10^9$	48
	E	1,70	0,39	28,1	$1,1 \times 10^9$	44

Tab.3. 5- Parâmetros hiperfinos Mössbauer das amostras de GdBaFe0,01 e GdCaFe0,01 medidas à temperatura de 4,2 K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar, B_{hf} campo hiperfino e γ frequência de relaxação.

3.2.1.2 Espectros Mössbauer do ^{57}Fe em Função da Temperatura na Amostra de GdFe0,05

As medidas Mössbauer, em função da temperatura, realizadas na amostra de GdFe0,05 permitem acompanhar a mudança no comportamento desse composto, quando dopado com uma concentração maior de ferro. Na Fig.3.7 apresentamos os espectros Mössbauer dessa amostra variando a temperatura de 250K a 300K, onde observamos apenas uma pequena mudança nas larguras de linha dos sítios D e E, e na área do sítio C.

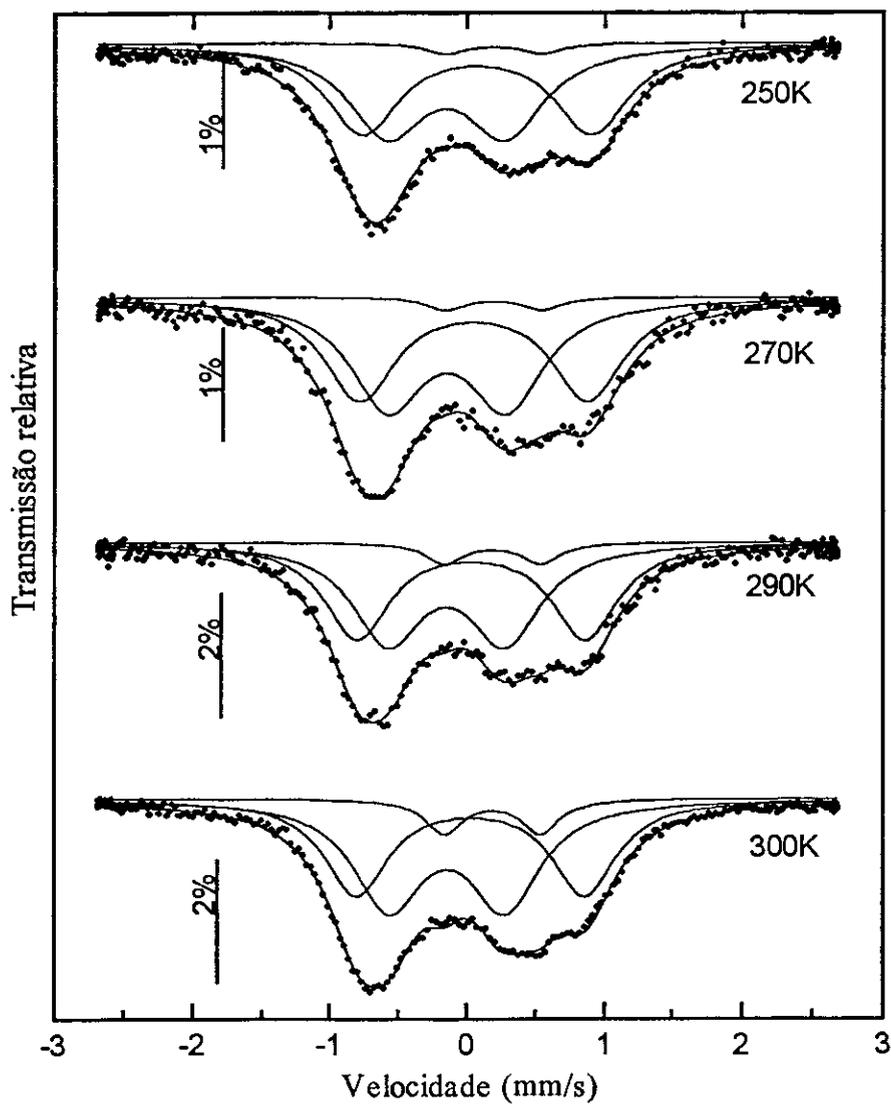


Fig.3. 7- Espectros Mössbauer da amostra de GdFe_{0,05} em função da temperatura.

Os parâmetros hiperfinos obtidos em função da temperatura, praticamente não variam, e são relacionados na Tab.3.6.

T	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	AREA (%)
300K	C	0,30	0,70	0,32	9
	D	-0,02	0,85	0,60	50
	E	0,14	1,66	0,56	41
290K	C	0,30	0,70	0,33	6
	D	-0,03	0,85	0,61	49
	E	0,14	1,66	0,57	45
270K	C	0,30	0,70	0,33	3
	D	-0,03	0,86	0,65	50
	E	0,15	1,66	0,62	47
250K	C	0,31	0,70	0,33	3
	D	-0,03	0,87	0,68	49
	E	0,16	1,66	0,65	48

Tab.3. 6- Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para a amostra de GdFe_{0,05} a diferentes temperaturas, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha.

Na Fig.3.8 apresentamos os espectros Mössbauer dessa mesma amostra dopada com 5% de Fe, obtidos a temperaturas mais baixas na faixa de 4,2K a 200K.

Nessa faixa de temperaturas, podemos notar mudanças significativas nos espectros à temperatura de 100K, observamos um efeito de alargamento, e com a diminuição progressiva da temperatura, o espectro se desdobra magneticamente. Esses espectros também foram ajustados de acordo com um modelo que descreve o processo de “spin flip-flop”.

Nos espectros Mössbauer dessa amostra pode-se observar que o desdobramento magnético estático aparece a temperaturas mais baixas, próximo a 75K. Esse comportamento é diferente daquele visto anteriormente, no caso das amostras de GdFe_{0,01}; GdFe_{0,02} e GdFe_{0,03} (dopagens menores que 5% de Fe) que

também foram medidas à temperatura de 4,2K, e não apresentam essa forma de espectros com desdobramento magnético estático (Fig.3.4).

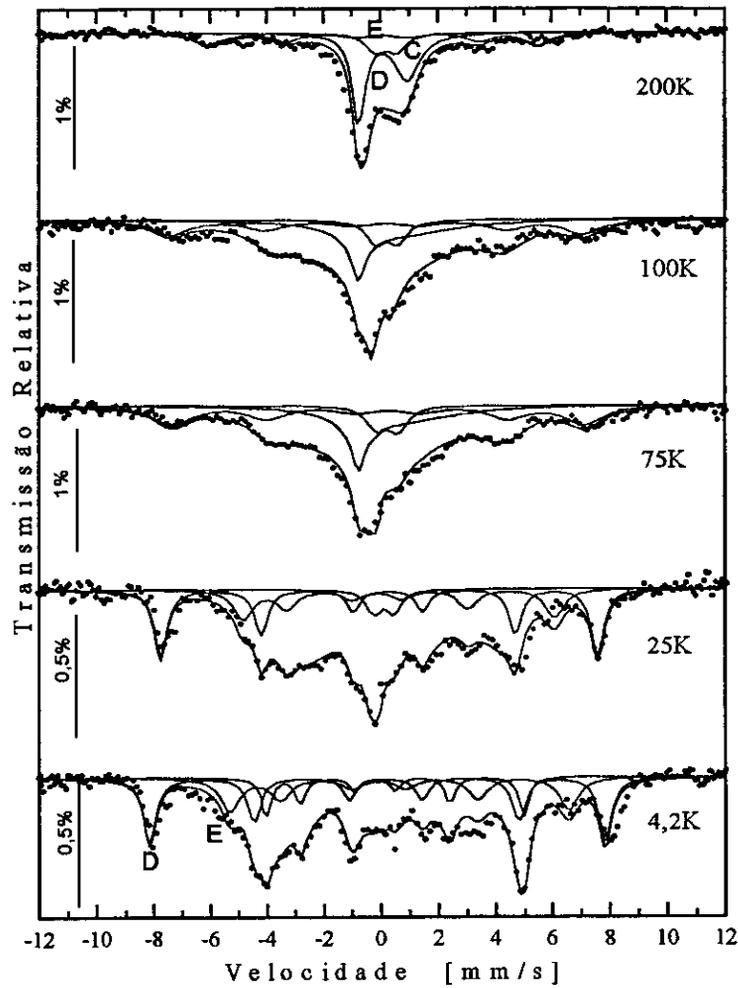


Fig.3. 8- Espectros Mössbauer da amostra de $GdFe_{0,05}$ em função da temperatura.

Desdobramentos quadrupolares (ΔE_Q) obtidos para os sítios C, D e E são apresentados num gráfico em função da temperatura na Fig.3.9, onde observamos que ΔE_Q não muda substancialmente com a temperatura.

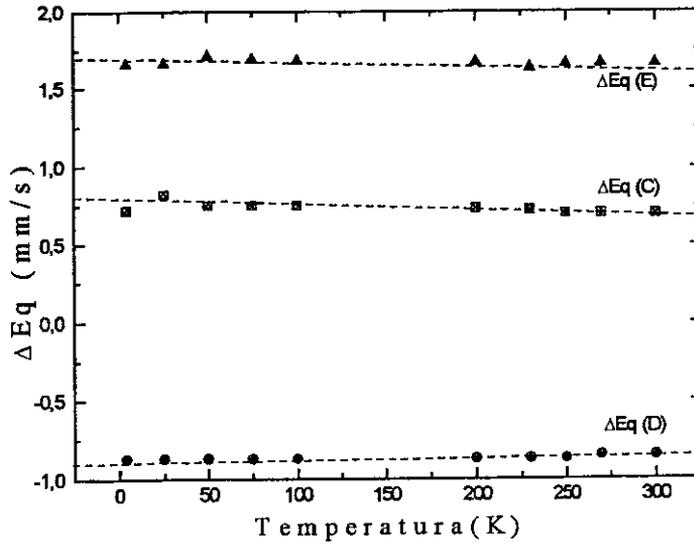


Fig.3. 9- Desdobramento quadrupolar (ΔE_q) da amostra de $GdFe_{0,05}$ a diferentes temperaturas.

Na Fig.3.10 apresentamos a variação do parâmetro hiperfino de deslocamento isomérico δ com a temperatura, e observamos uma pequena diminuição no valor de δ com o aumento da temperatura para os três sítios C, D e E.

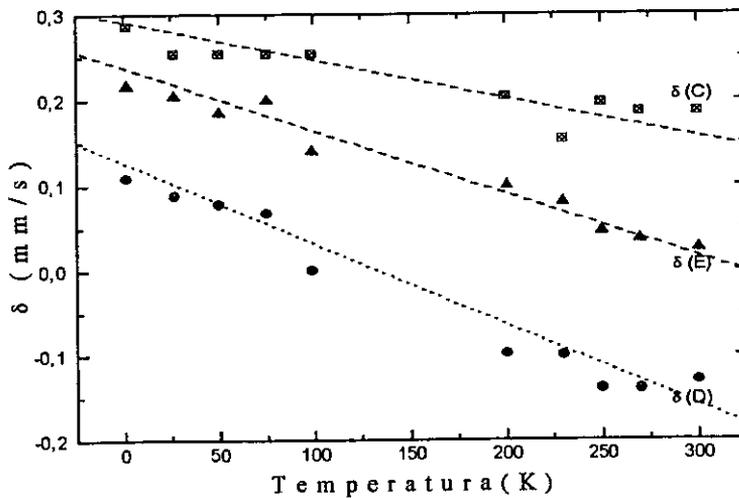


Fig.3. 10.- Deslocamento isomérico [$\delta(\alpha Fe) = \delta + 0,114$] da amostra de $GdFe_{0,05}$ a diferentes temperaturas.

Na Fig.3.11 apresentamos a evolução do campo magnético hiperfino para os sítios E e D. O campo magnético hiperfino do sítio D decresce, com a temperatura enquanto que o sítio E permanece quase constante para as duas formas de relaxação, e a 4,2K aparece um campo magnético estático.

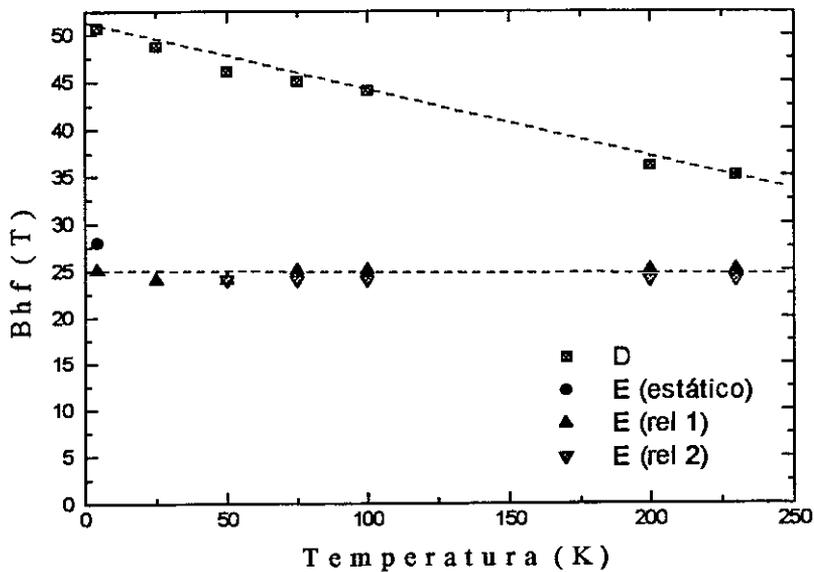


Fig.3. 11.- Campo magnético hiperfino da amostra de $GdFe_{0,05}$ a diferentes temperaturas.

A frequência de relaxação é calculada com o programa de ajuste, para o qual o sítio E relaxa de duas maneiras diferentes, os resultados da variação da frequência de relaxação com a temperatura são apresentados na Fig.3.12.

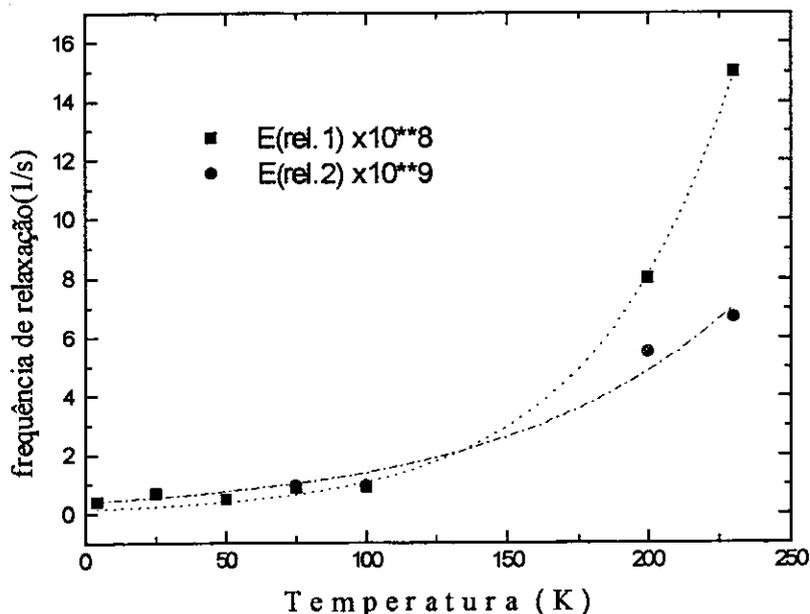


Fig.3. 12- Frequência de relaxação do sítio E na amostra de GdFe_{0,05} em função da temperatura.

3.2.1.3 Espectro Mössbauer com Campo Magnético Aplicado

Na Fig.3.13 apresentamos os espectros Mössbauer obtidos para a amostra de GdFe_{0,025} medida à temperatura de 15K, na presença de um campo magnético externo de 4 Tesla e sem campo magnético aplicado. Ambos, os espectros com campo e sem campo magnético mostram o mesmo efeito de alargamento como já observado à temperatura de 4,2K .

Entretanto, ao aplicar o campo magnético de 4 Tesla, podemos observar um alargamento do pico central. Este efeito pode estar associado a uma variação da frequência de relaxação induzida pelo campo externo.

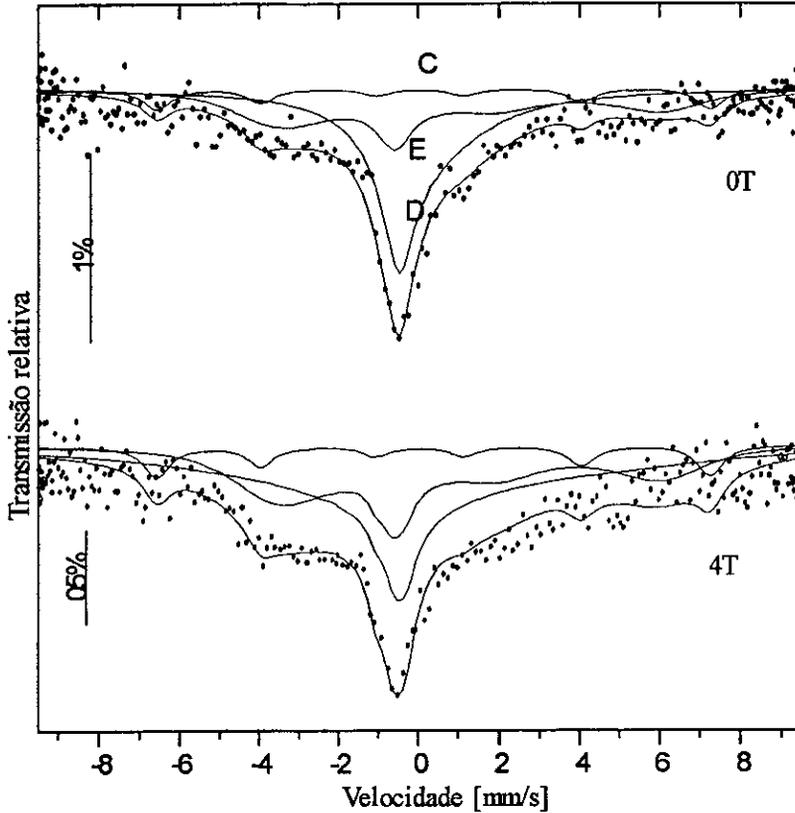


Fig.3. 13- Espectros Mössbauer da amostra $GdFe_{0,025}$ medidas à temperatura de 15K sem campo magnético aplicado ($H=0$) e com campo magnético externo $H= 4T$.

Para analisar estes espectros utilizamos o mesmo modelo anterior de “spin flip-flop”, observando considerável diminuição da frequência de relaxação com a aplicação do campo magnético externo de 4 Tesla para ambas espécies D e E. As áreas relativas correspondentes aos sítios encontrados não mudam quando se aplica o campo de 4 Tesla ($C = 11\%$, $D = 60\%$ e $E = 29\%$). Os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer da amostra $GdFe_{0,025}$ sem e com campo magnético externo aplicado são apresentados na Tab.3.7.

Campo Aplicado (Tesla)	Sítio	ΔE_q (mm/s)	δ (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	γ (1/s)	AREA (%)
0	C	0,30	0,20	37,0	-	11
	D	0,85	-0,04	50,0	$1,8 \times 10^9$	60
	E	1,71	0,39	28,3	$8,8 \times 10^7$	29
4	C	0,30	0,20	37,0	-	11
	D	0,82	-0,04	50,0	$4,7 \times 10^8$	60
	E	1,71	0,39	28,3	$5,2 \times 10^9$	29

Tab.3.7.- Parâmetros hiperfinos Mössbauer da amostra de $GdFe_{0,025}$ medida à temperatura de 15 K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar, B_{hf} campo hiperfino e γ frequência de relaxação.

3.2.1.4 Amostras com TR = Pr e Nd

Os compostos de $PrFe_{0,01}$ e $NdFe_{0,01}$ que também cristalizam na fase-T' mereceram uma atenção particular neste trabalho, devido ao fato que eles têm um comportamento muito diferente dos compostos isomorfos que foram estudados anteriormente.

Devido às dificuldades para obter uma estrutura correspondente à da fase-T' pura nas amostras de $PrFe_{0,01}$ e $NdFe_{0,01}$, as amostras destes compostos foram preparadas por dois métodos diferentes, e para cada um deles apresentamos os resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas a 300 K e a 4,2 K .

Método 1: As amostras de $PrFe_{0,01}$ e $NdFe_{0,01}$, foram preparadas conforme ao método já descrito anteriormente para as amostras de Eu e Gd. A análise das amostras por difração de raios-X revelou a presença da fase-T' e de uma outra fase, evidenciada por picos de baixa intensidade.

Na Fig.3.14 é apresentado o espectro Mössbauer da amostra de $PrFe_{0,01}$ obtido a 300K, que também como os espectros das amostras de TR=Gd e Eu medidas à mesma temperatura, foi ajustado com três dubletos quadrupolares simétricos. Cada

um destes sítios provavelmente corresponde às mesmas configurações de oxigênios: C piramidal, D intersticial e E quadrada planar, que foram encontradas nas medidas das amostras de Gd e Eu.

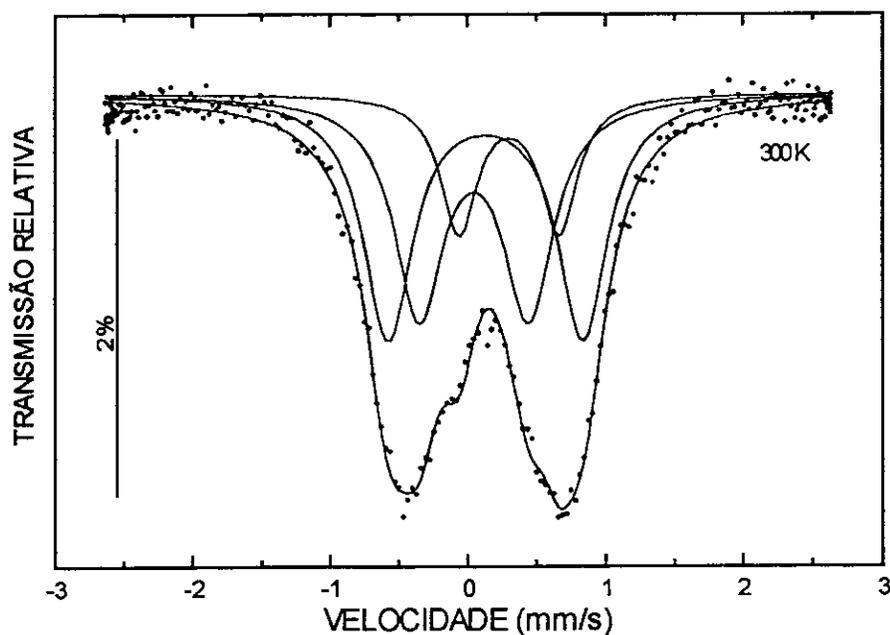


Fig.3. 14- Espectro Mössbauer da amostra de PrFe_{0,01} medida à temperatura ambiente.

Como podemos observar na Fig.3.15, o espectro Mössbauer obtido para a amostra de Pr apresenta um desdobramento magnético desses dubletos, à temperatura de He líquido.

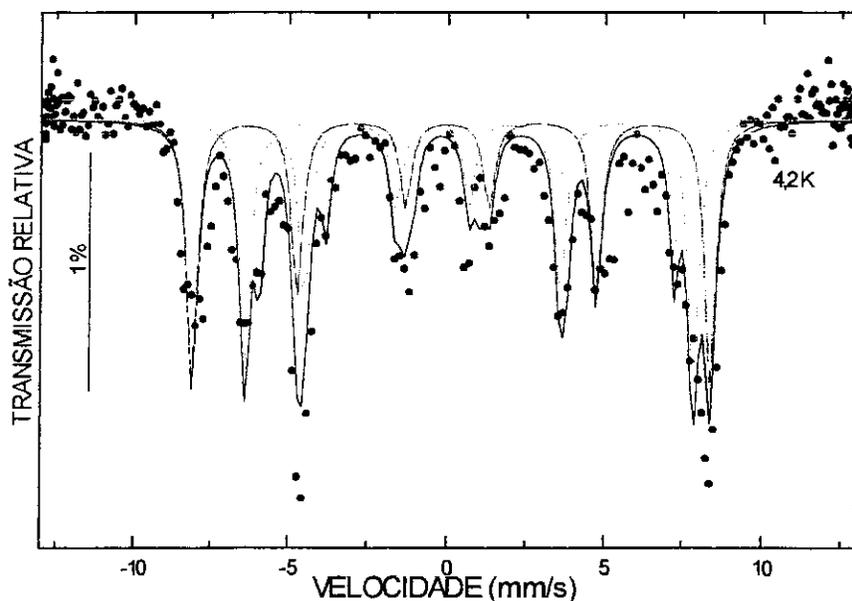


Fig.3. 15- Espectro Mössbauer da amostra de PrFe_{0,01} medida à temperatura de 4,2K.

Os parâmetros hiperfinos correspondentes às medidas realizadas à temperatura ambiente e a 4,2K são apresentados na Tab.3.8. Os deslocamentos isoméricos e os desdobramentos quadrupolares têm valores constantes na duas temperaturas medidas.

T	Sub-Espectro	δ mm/s	ΔE_q mm/s	Γ mm/s	B_{hf} Tesla	θ	AREA %
300K	C	0,41	0,72	0,32	-	-	18
	D	0,15	0,79	0,43	-	-	39
	E	0,24	1,41	0,43	-	-	43
4,2 K	C	0,42	0,67	0,32	40	0	16
	D	0,17	0,66	0,43	50	18	42
	E	0,22	1,42	0,43	43	133	41

Tab.3. 8.- Parâmetros Mössbauer da amostra de PrFe_{0,01} medida à temperatura ambiente e a 4,2 K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar, Γ é a largura de linha e B_{hf} é o campo hiperfino.

Os espectros Mössbauer da amostra de $\text{NdFe}_{0,01}$ obtidos a 300K e a 4,2K, são apresentados na Fig.3.16. À temperatura ambiente, o espectro já apresenta uma ordem magnética e foi ajustado com uma distribuição de campo, o que diferencia esta amostra substituída com Nd das outras amostras com TR = Gd, Eu e Pr. Outros grupos [42] sugerem que a substituição de uma pequena fração dos átomos de Cu pelo Fe em óxidos supercondutores do tipo $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$, pode favorecer à formação de ortoferritas que apresentam ordem magnética à temperatura ambiente. A ortoferrita nesta amostra pode ser reduzida após um tratamento em altas pressões com gás de argônio. No caso da nossa amostra, pode-se pensar na possível formação da ortoferrita NdFeO_3 , e como em nosso laboratório não contamos com equipamentos para redução a alta pressão, submetemos a amostra a um tratamento em oxigênio a 1050 °C por 15 horas induzindo à formação de mais ferrita, no sentido de esclarecer essa questão, através de um espectro mais definido. O espectro Mössbauer obtido após esse tratamento, corresponde realmente a um espectro nitidamente magnético, relativo à ortoferrita.

O espectro Mössbauer da amostra de $\text{NdFe}_{0,01}$, obtido à temperatura de 4,2K foi ajustado com um sexteto de campo magnético hiperfino de 52 Tesla, com deslocamento isomérico igual a 0,27 mm/s e desdobramento quadrupolar de - 0,53mm/s.

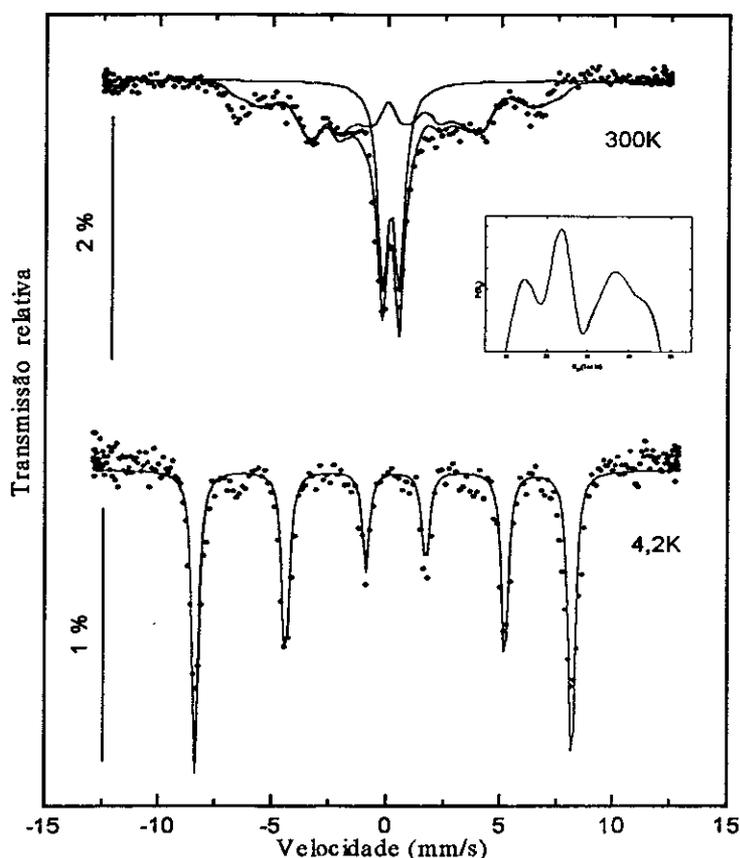


Fig.3. 16- Espectros Mössbauer da amostra de NdFe_{0,01} medida à temperatura ambiente e a 4,2K.

Método 2: As amostras de PrFe_{0,01} e NdFe_{0,01} foram preparadas utilizando um resfriamento rápido “quenching” e quando analisadas por difração de raios-X apresentaram difratogramas correspondentes a única fase, fase-T’.

Os espectros Mössbauer do ⁵⁷Fe obtidos à temperatura de 300K (ver Fig.3.17) para as novas amostras preparadas de PrFe_{0,01} e NdFe_{0,01} foram ajustados com um único dublete quadrupolar simétrico, que corresponde provavelmente ao sítio E da configuração quadrada planar de oxigênio da fase-T’.

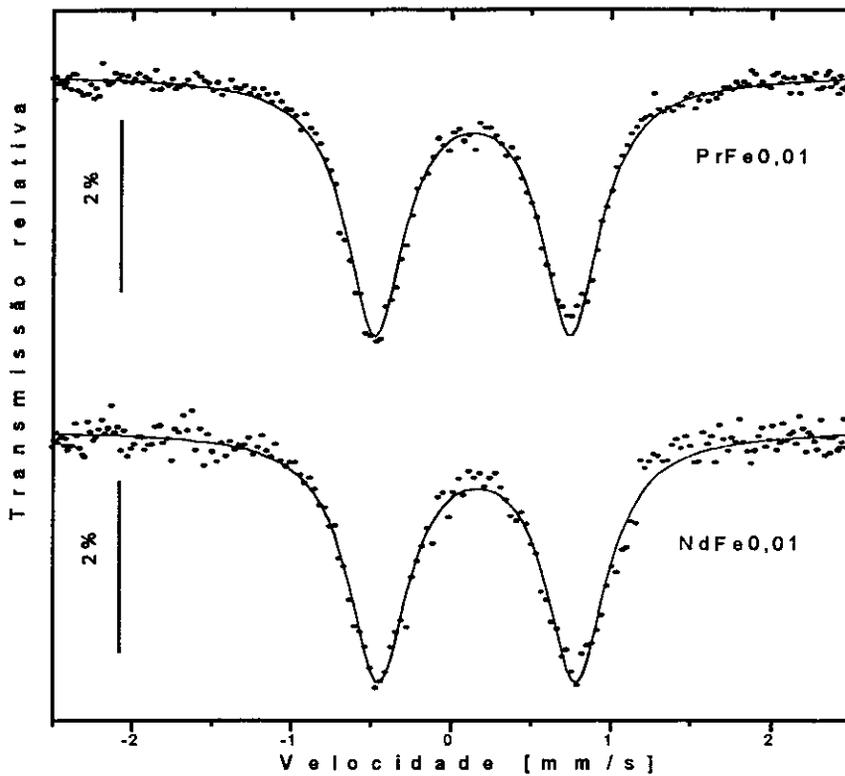


Fig.3. 17- Espectros Mössbauer das amostras de PrFe_{0,01} e NdFe_{0,01} medidas à temperatura ambiente.

Os parâmetros hiperfinos correspondentes a essas medidas são apresentados na Tab. 3.9. Podemos observar que ao substituir as terras raras, cujos raios iônicos têm valores muito próximos, como no caso do Pr e Nd, os parâmetros hiperfinos não mostram variação.

Amostra	Sítios	δ mm/s	ΔE_q mm/s	Γ mm/s	A %
PrFe0,01	E	0,25	1,23	0,44	100
NdFe0,01	E	0,28	1,23	0,45	100

Tab.3. 9- Parâmetros Mössbauer ^{57}Fe das amostras de PrFe0,01 e NdFe0,01 medidas à temperatura de 300K onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha.

Os espectros Mössbauer à temperatura de hélio líquido apresentam desdobramento magnético (Fig.3.18).

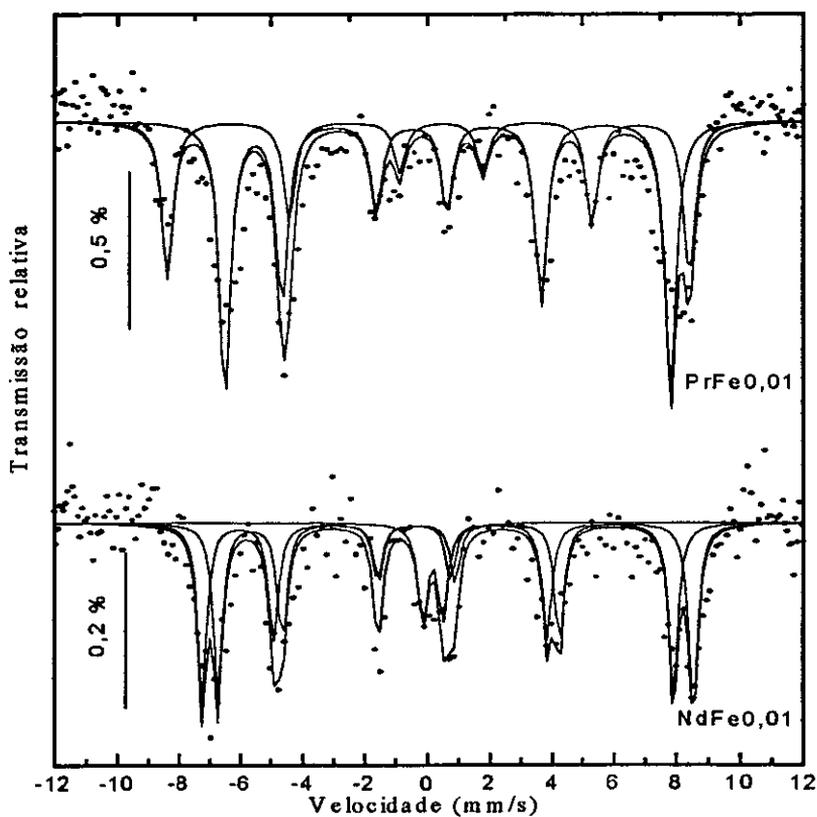


Fig.3. 18- Espectros Mössbauer das amostras de PrFe0,01 e NdFe0,01 obtido à temperatura de 4,2K.

O espectro Mössbauer da amostra de NdFe_{0,01} foi ajustado com dois sextetos.

O espectro Mössbauer da amostra de PrFe_{0,01} foi ajustado com três sítios, correspondentes a um quadrupolo e a dois sextetos magnéticos.

Os parâmetros hiperfinos obtidos através dos espectros Mössbauer das amostras de PrFe_{0,01} e de NdFe_{0,01} a 4,2 K são apresentados na Tab.3.10.

Amostra	Sub-Espectro	δ mm/s	ΔE_q mm/s	Γ mm/s	B_{hf} Tesla	AREA %
PrFe _{0,01}	A	0,13	1,20	0,44	44,60	66
	B	0,25	-0,41	0,44	52,21	34
NdFe _{0,01}	A	0,16	1,00	0,35	48,89	45
	B	0,10	1,00	0,35	45,36	43
	C	0,18	0,64	0,35	-	12

Tab.3. 10.- Parâmetros Mössbauer das amostras de PrFe_{0,01} e de NdFe_{0,01} a 4,2 K onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar, Γ é a largura de linha e B_{hf} é o campo hiperfino.

3.2.2. Espectros Mössbauer do ^{119}Sn

As amostras de $\text{EuSn}_{0,02}$ e $\text{GdSn}_{0,01}$, preparadas com ^{119}Sn substituindo o Cu foram medidas com a fonte de $^{119\text{m}}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$. O interesse dessas medidas está no fato de que os átomos de Sn não carregam momento magnético, e quando o sistema se ordena magneticamente, é de se esperar que se observe um campo magnético hiperfino transferido no núcleo de Sn pelos momentos magnéticos do Cu^{+2} , e conseqüentemente um desdobramento das linhas Mössbauer.

Na Fig.3.19 mostramos os espectros Mössbauer da amostra de $\text{EuSn}_{0,02}$ medida a 300K e a 4,2K, sendo esses espectros ajustados com um único dubleto quadrupolar.

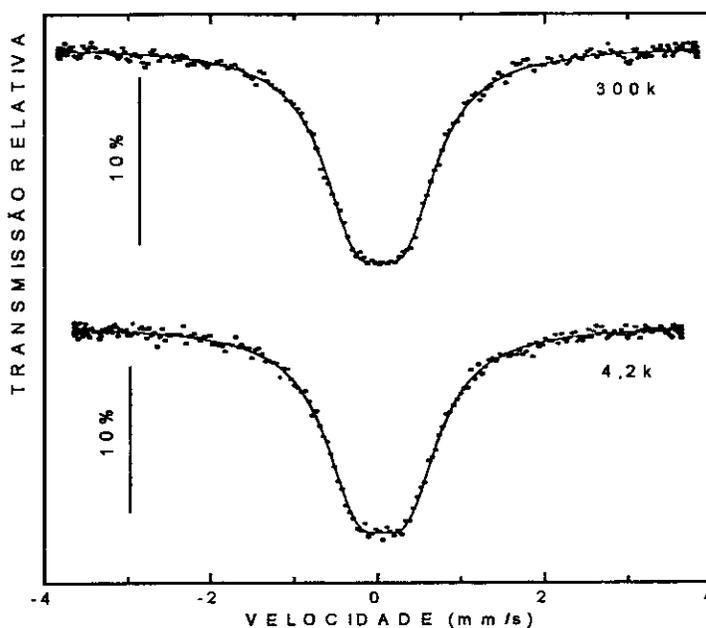


Fig.3. 19- Espectros Mössbauer da amostra de $\text{EuSn}_{0,02}$ medida com fonte de $^{119\text{m}}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$ a 300K e a 4,2K.

Na Fig.3.20 mostramos os espectros Mössbauer da amostra de $GdSn_{0,01}$ medidas a 300K e a 4,2K. Esses espectros foram ajustados com um dubleto quadrupolar e um sexteto com um pequeno campo magnético hiperfino de 1 Tesla a 300K, e que aumenta para 7,5 Tesla a 4,2K, sendo os deslocamentos isoméricos (δ) de 0,58 mm/s e 0,36 mm/s, respectivamente. A presença desse sexteto que mantém uma área de 20% da área total pode ser devido à formação de alguma impureza na amostra e que não foi detectada pelo raio-X, mas foi observada no espectro Mössbauer. A natureza dessa impureza é desconhecida, e comparando com os dados de D. Bosch [43] obtidos num trabalho de campos magnéticos de ^{119}Sn em terras raras, pode-se afirmar que essa impureza não é devida à formação de intermetálicos de $Gd + 1\% Sn$, nem Gd_2Sn , pois o campo magnético hiperfino a baixas temperaturas é maior que 20 Tesla.

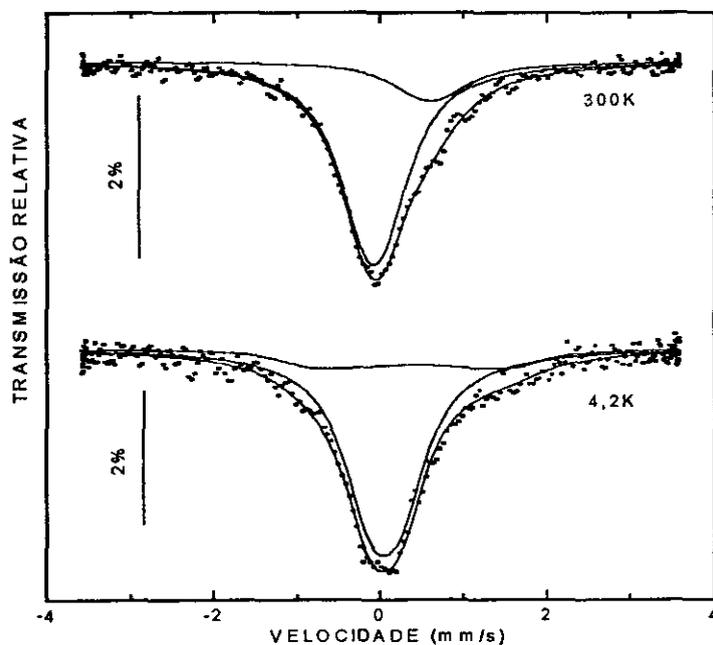


Fig.3. 20- Espectros Mössbauer da amostra de $GdSn_{0,01}$ medidas com fonte de $^{119m}Sn/BaSnO_3$ a 300K e a 4,2K.

Os espectros foram ajustados com um dubleto quadrupolar e os valores de deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (ΔE_q) e largura de linha (Γ) são listados na Tab. 3.11.

Fonte de $^{119m}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$	EuSn0,02			GdSn0,01		
	δ mm/s	ΔE_q mm/s	Γ mm/s	δ mm/s	ΔE_q mm/s	Γ mm/s
300K	0,029	0,586	0,947	-0,074	0,245	0,839
4,2K	0,049	0,579	0,944	0,049	0,360	0,829

Tab.3. 11- Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes às amostras de EuSn0,02 e GdSn0,01 medidas com fonte de $^{119m}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$ a temperaturas de 300K e 4,2K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é a largura de linha.

3.2.3. Medidas com Fonte de $^{151}\text{SmF}_2$.

As amostras de Eu00; EuSr00; EuSn0,02 e EuFe0,01 foram medidas com fonte de $^{151}\text{SmF}_2$, tendo em vista a presença do Eu na sua estrutura, também uma sonda Mössbauer que poderia trazer informações adicionais ao estudo dessas amostras.

Os respectivos espectros Mössbauer, apresentados na Fig. 3.21, foram ajustados com um singleto único.

Na Tab.3.12 listamos os parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes às amostras de Eu00, EuSr00, EuFe0,01 e EuSn0,02 analisadas às temperaturas de 300K e 4,2K; o deslocamento isomérico δ em relação ao $^{151}\text{SmF}_2$ não é afetado pela mudança de temperatura, enquanto que a largura de linha Γ apresenta um pequeno alargamento a 4,2K. Podemos observar também, que esses parâmetros hiperfinos praticamente não variam quando a amostra não contém Sr como a de Eu00 e o mesmo é visto quando a dopagem é de Sn ou de Fe.

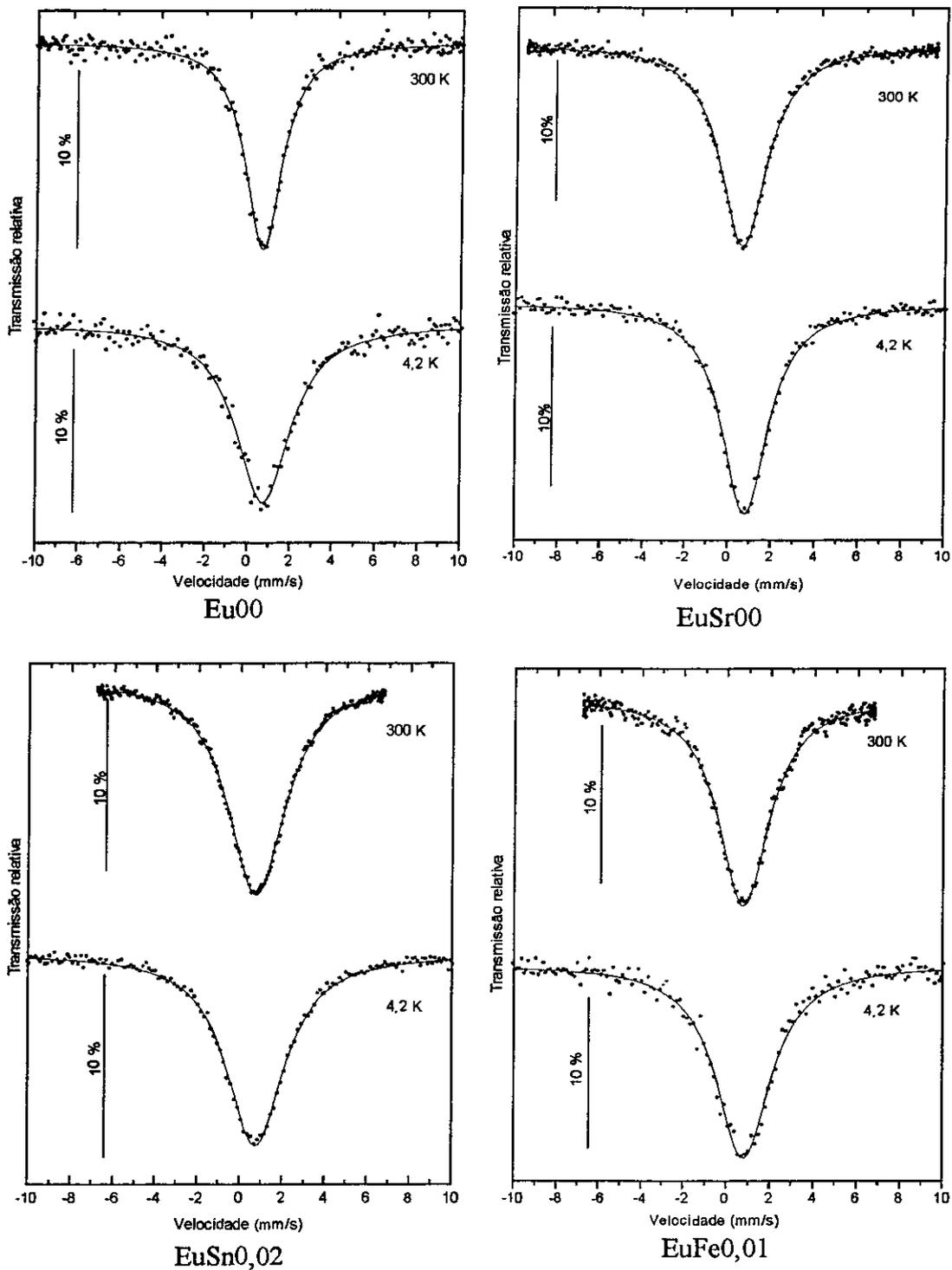


Fig.3. 21- Espectros Mössbauer das amostras de Eu00, EuSr00, EuFe0,01 e EuSn0,02 medidas com fonte de $^{151}\text{SmF}_2$ a 300K e a 4,2K.

Fonte de $^{151}\text{SmF}_2$	Eu00		EuSr00		EuFe0,01		EuSn0,02	
	δ mm/s	Γ mm/s	δ mm/s	Γ mm/s	δ mm/s	Γ mm/s	δ mm/s	Γ mm/s
300K	0,810	2,486	0,809	2,585	0,766	2,824	0,757	3,237
4,2K	0,745	3,111	0,771	3,109	0,797	3,070	0,759	3,311

Tab.3. 12- Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes às amostras de Eu00, EuSr00, EuFe0,01 e EuSn0,02 medidos com fonte de $^{151}\text{SmF}_2$ à temperaturas de 300K e 4,2K, onde δ é o deslocamento isomérico em relação ao Fe e Γ é a largura de linha.

Capítulo 4

Discussões e Conclusões

4.1 Estrutura dos Compostos

Os resultados da análise de difração de raios-X foram utilizados para a caracterização estrutural das amostras estudadas, e todos os espectros reproduzem os planos (*hkl*) característicos da estrutura da fase-T': (101), (103), (110), (114), (006), (200), (211), (116), (213), (107), (206) e (220) [10].

Os difratogramas das amostras de Eu00 , EuSr00, EuSn0,02, GdCaFe0,01, GdBaFe0,01 e GdFe0,025 apresentam os espectros correspondentes a uma única fase-T'.

Resultados preliminares dos espectros de difração de raios-X das amostras de NdFe0,01 e PrFe0,01 mostraram picos adicionais que não correspondem à fase-T' pura, e que ainda persistiram depois de se utilizar diferentes temperaturas para o tratamento térmico final. No seu trabalho sobre preparação de amostras dos compostos de (La, TR, Sr)₂CuO₄, M. Breuer atribui a presença desses picos extras, à outra fase chamada de fase-T'' que se forma em temperaturas perto dos 950°C, e sugere que para eliminar esses picos, deve-se utilizar outro procedimento na preparação das amostras, elevando a

temperatura a 1100 °C nos dois primeiros tratamentos e baixando rapidamente a temperatura, através de um *quenching*. Fazendo uso deste novo procedimento, preparamos novas amostras de NdFe_{0,01} e PrFe_{0,01}, e os resultados de difração de raios-X mostram a presença de uma única fase-T'. Na Fig. 4.1 apresentamos os espectros de difração de raios-X das amostras para cada um dos tipos de preparação, em a) temos a presença da fase-T' e em b) temos o espectro da nova amostra sem essa fase após o tratamento com *quenching*.

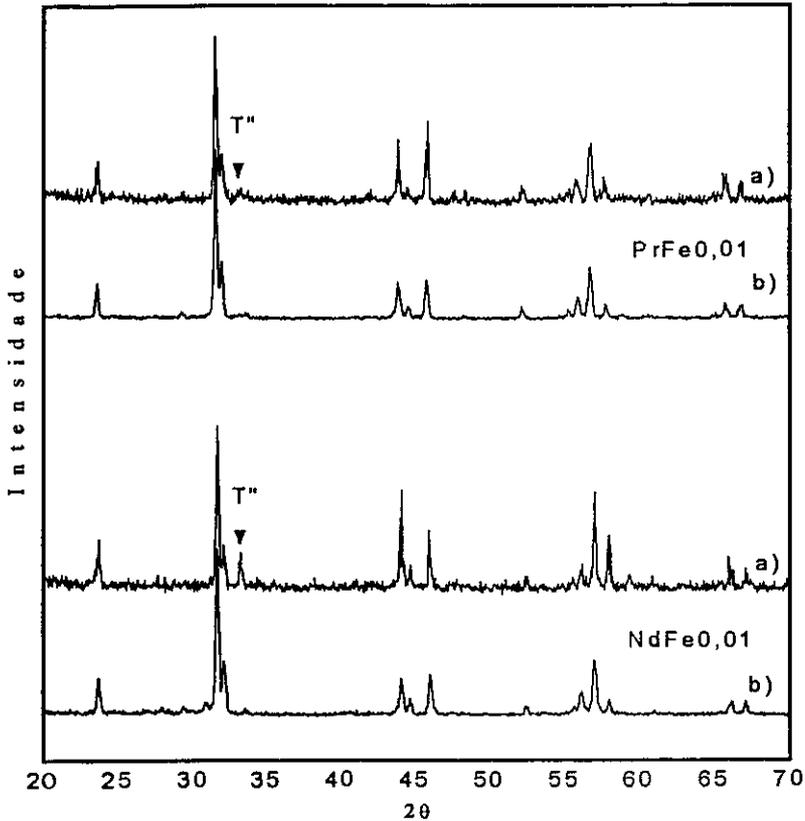


Fig. 4. 1- Espectros de difração de raios-X das amostras de PrFe_{0,01} e NdFe_{0,01} relativos aos dois tipos de preparação: a) presença da fase-T' e em b) ausência da fase T' após o tratamento com *quenching*.

Os parâmetros a e c da rede cristalina das seguintes amostras Eu00; EuSr00; EuSn0,02; GdBaFe0,01; GdCaFe0,01; GdFe0,025; NdFe0,01 e PrFe0,01, correspondem aos valores da fase-T' ($3,96 \leq a \leq 3,80$) e ($12,22 \leq c \leq 11,88$) e eles dependem dos valores dos raios iônicos das terras raras. Esta dependência não pode ser observada no caso da substituição dos metais alcalinos nas amostras de GdBaFe0,01 e GdCaFe0,01 porque a substituição do Sr só foi possível até 10%.

Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura de 300K para as amostras, onde TR = Gd e Eu indicam a presença de três sítios associados com a fase-T*, o sítio C que corresponde a uma configuração piramidal de oxigênios; o sítio E está relacionado à fase-T' na qual os átomos de oxigênios estão coordenados ao átomo do Cu na forma quadrada planar e o sítio D que provavelmente tem a mesma coordenação do sítio E com um oxigênio intersticial. Os espectros Mössbauer destas amostras mostram que os parâmetros hiperfinos como o desdobramento quadrupolar (ΔE_q), o deslocamento isomérico (δ) relativo ao ^{57}Fe , têm valores muito próximos.

Inicialmente, os espectros Mössbauer da primeira amostra de NdFe0,01 obtidos à temperatura de 300K e a 4,2K apresentaram um desdobramento magnético indicando que o ferro não entrou na estrutura do composto. Este resultado está coerente com os resultados obtidos por outros grupos como o de Chechersky [42], que mediu espectroscopia Mössbauer de emissão em compostos supercondutores do tipo $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ dopados com ^{57}Co , tendo elétrons como portadores de carga e revelando uma temperatura de ordenamento magnético na faixa de 600K. Também o grupo de R. Gomez [43], que num trabalho sobre $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ dopado com ^{57}Fe ,

menciona a formação de ortoferritas dos tipos CeFeO_3 e NdFeO_3 , e que as mesmas poderiam ser reduzidas com tratamento em atmosfera com altas pressões de argônio. Estas ortoferritas, também segundo M. Eibschütz [44], têm uma temperatura de ordenamento em torno de 600K, valor que coincide com os resultados obtidos pelo grupo mencionado anteriormente. Por outro lado, o campo magnético hiperfino correspondente ao espectro Mössbauer da nossa amostra de $\text{NdFe}_{0,01}$ medida à temperatura de 4,2K é igual a 52 Tesla, valor que está próximo ao encontrado em ortoferritas de NdFeO_3 por Rearick[45] para um campo magnético hiperfino de 55,9 Tesla extrapolado para a temperatura de 0K. Estas ortoferritas não podem ser observadas nos espectros de difração de raios-X, porque a quantidade formada é mínima já que a dopagem com ^{57}Fe é só de 1% do Cu, de modo que a intensidade dos seus picos é muito baixa em comparação àquela dos picos da fase-T'.

Esses resultados são confirmados quando retratamos as amostras de $\text{NdFe}_{0,01}$ e $\text{PrFe}_{0,01}$ a uma temperatura de 980°C por nove horas numa atmosfera de oxigênio. Os espectros de difração de raios-X não mudaram, porém o espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de $\text{NdFe}_{0,01}$ mostrou um aumento visível na área magnética, após este tratamento térmico. Este resultado vai no sentido contrário ao obtido por Gomez [43], quando ele faz um novo tratamento com argônio em altas pressões. Por outro lado, foram preparadas novas amostras de $\text{NdFe}_{0,01}$ e $\text{PrFe}_{0,01}$, utilizando um tratamento térmico semelhante ao feito por M. Breuer [38] para eliminar os picos da fase-T', que foram observados anteriormente nos resultados de difração de raios-X.

Os difratogramas dessas novas amostras preparadas por este novo método, apresentam uma única fase-T'. Um resultado também diferente foi observado nos espectros Mössbauer das novas amostras de PrFe_{0,01} e NdFe_{0,01} medidas a 300K; foram eliminados os sítios C e D correspondentes à configuração de oxigênio piramidal e intersticial respectivamente, está presente apenas um dubleto quadrupolar simétrico, cujos valores hiperfinos estão próximos aos do sítio E, relativo à fase-T'. Podemos constatar ainda, que embora a fase-T'', aparentemente não tenha ligação com as ortoferritas, o tratamento térmico com *quenching* eliminou simultaneamente os inconvenientes não só da formação de ortoferritas, que impediam a incorporação do Fe na estrutura, como também da formação da fase-T''.

Uma vez que a sonda de ⁵⁷Fe (1%) foi incorporada na estrutura das novas amostras de Nd e Pr, podemos discutir sobre os resultados de sua análise por espectroscopia Mössbauer, comparando com os resultados obtidos para as amostras de GdFe_{0,01} e EuFe_{0,01} medidas à temperatura de 300K. Na Fig.4.2 podemos observar os diferentes espectros Mössbauer, relativos às medidas dessas amostras; e os parâmetros hiperfinos correspondentes ao ajuste de dados são apresentados na Tab. 4.1.

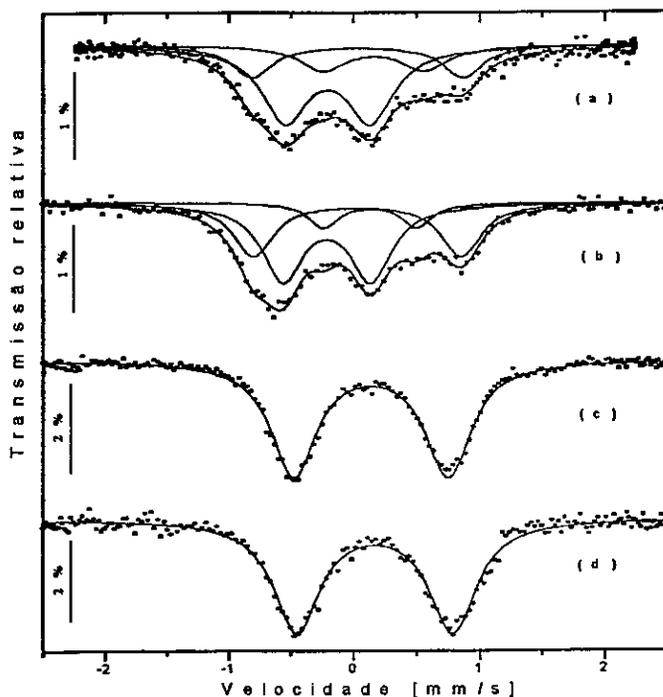


Fig. 4. 2- Espectros Mössbauer do ^{57}Fe das amostras de: (a) $\text{GdFe}_{0,01}$; (b); $\text{EuFe}_{0,01}$; (c) $\text{PrFe}_{0,01}$ e (d) $\text{NdFe}_{0,01}$ medidas a 300K.

Amostra	Sítios	δ mm/s	ΔE_q mm/s	Γ mm/s	A %
$\text{GdFe}_{0,01}$	C	0,31	0,60	0,36	18
	D	-0,11	0,68	0,45	54
	E	0,14	1,62	0,37	28
$\text{EuFe}_{0,01}$	C	0,24	0,73	0,28	12
	D	-0,10	0,70	0,39	52
	E	0,13	1,65	0,38	36
$\text{PrFe}_{0,01}$	E	0,25	1,23	0,44	100
$\text{NdFe}_{0,01}$	E	0,28	1,23	0,45	100

Tab. 4. 1- Parâmetros hiperfinos do ^{57}Fe das amostras com diferentes TR medidas a 300K.

Tentando correlacionar os valores hiperfinos, relativos ao sítio E, obtidos para esses grupos de amostras, observamos que a substituição das terras raras nestes compostos de fase-T' induz uma variações nos parâmetros hiperfinos, ΔE_q e δ para o ^{57}Fe , que parece depender do volume da cela unitária. Na Fig. 4.3 apresentamos a variação do deslocamento isomérico δ , em função do volume das celas unitárias correspondentes às amostras de $\text{TRFe}_{0,01}$, onde $\text{TR} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ e Pr . Como por definição sabemos que o δ está diretamente relacionado com a densidade eletrônica no núcleo através da relação $\Delta R/R$, no caso do Fe $\Delta R/R < 0$ e o incremento de δ pode ser devido ao aumento da população nos orbitais $3d$ ou decréscimo da população dos orbitais s , e no presente caso o aumento do volume da cela unitária induz a um decréscimo da densidade eletrônica em s no núcleo do ^{57}Fe , cuja origem não é definida.

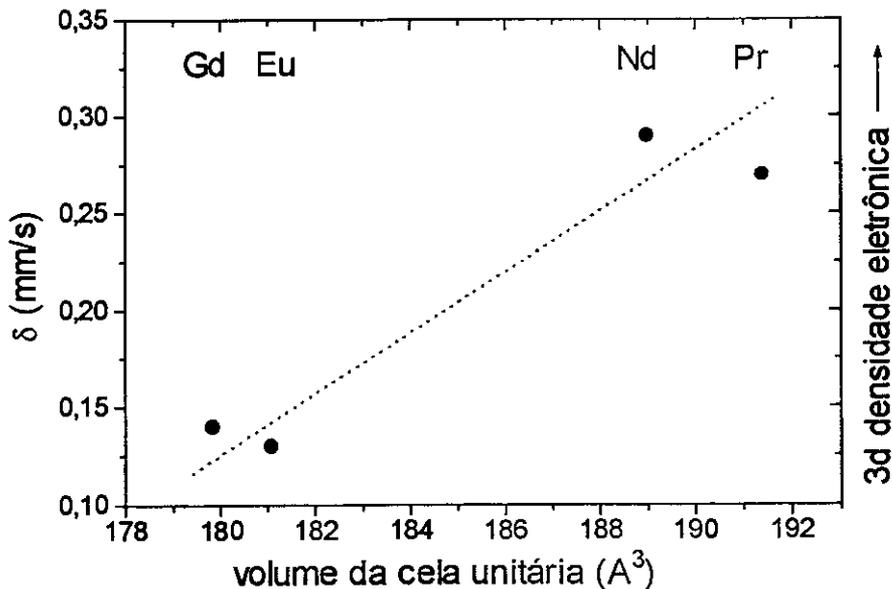


Fig. 4. 3- Deslocamento isomérico δ do ^{57}Fe em função do volume das celas unitárias correspondente às amostras de $\text{TRFe}_{0,01}$; onde $\text{TR} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ e Pr

As amostras de $\text{EuSn}_{0,02}$ e $\text{GdSn}_{0,01}$ foram dopadas com ^{119}Sn porque os átomos de Sn não tem momento magnético, e se alguma destas amostras se ordenar magneticamente numa determinada temperatura, é possível observar um campo magnético hiperfino transferido no núcleo de Sn gerado pelos momentos magnéticos do Cu^+ , e representado num espectro Mössbauer por um sexteto originado por um desdobramento magnético. Porém, as medidas dessas amostras dopadas com ^{119}Sn não mostraram evidencia de ordem magnética. Entretanto, o espectro Mössbauer da amostra $\text{GdSn}_{0,01}$ apresenta uma impureza magnética com um campo hiperfino de 1 Tesla a 300K e de 7,5 Tesla a 4,2K. Foi eliminada a possibilidade dessa impureza ser um dos intermetálicos de GdSn ou Gd_2Sn , que segundo D. Bosch [46] o campo hiperfino desses intermetálicos é de 23 e 28 Tesla respectivamente.

O desdobramento quadrupolar, ΔE_q e o deslocamento isomérico δ , obtidos dos espectros Mössbauer do ^{119}Sn para as amostras de $\text{EuSn}_{0,02}$ e $\text{GdSn}_{0,01}$ variam sistematicamente com o volume da célula unitária, conforme foi observado na Tab. 3.11. O aumento do ΔE_q está correlacionado com um aumento da distorção dos primeiros vizinhos. Considerando que o Sn, assim como o Fe, entra em um sítio substitucional no lugar do cobre, é de se esperar que o aumento de ΔE_q indica que a troca de Gd por Eu nestes compostos ocasiona uma distorção no plano do cobre. Por sua vez um aumento do δ está correlacionado com um aumento da densidade eletrônica do orbital $5s$. Para melhor elucidar a correlação entre densidade eletrônica e volume da célula unitária foram graficados juntamente com os nossos resultados, os resultados de D. Sanchez [47] na Fig. 4.4.

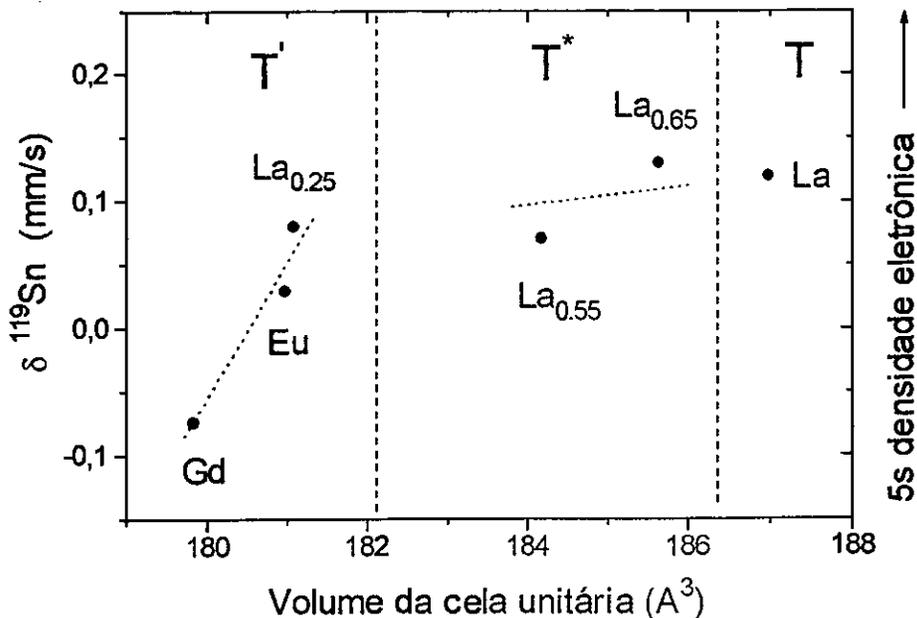


Fig. 4. 4- Deslocamento isomérico δ do ^{119}Sn em função dos volumes das células unitárias correspondentes às amostras do sistema $(\text{La}_{1-x}\text{TR}_x)_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ dopado com ^{119}Sn ; onde TR = Gd ou Eu.

Apesar desses resultados abrangerem diferentes fases, a mesma correlação é observada. Portanto nossos resultados e os resultados de D. Sanchez indicam que o aumento do volume da célula unitária devido à substituição das terras raras nos compostos possa ser acompanhado de um aumento da densidade eletrônica no plano do cobre. Este resultado é amparado pelos nossos resultados anteriormente discutidos, usando a sonda de ^{57}Fe .

As amostras Eu00, EuSr00, EuFe0,01 e EuFe0,02 oferecem outra sonda Mössbauer local, o ^{151}Eu , que por sua vez se localiza no plano das terras raras, diferentemente das outras sondas aqui utilizadas. Os espectros Mössbauer do ^{151}Eu obtidos para estas amostras não indicam diferenças na estrutura eletrônica do Eu dentro das variantes nesta fase-T'. Friedrich e colaboradores [37] observam que o ^{151}Eu como sonda

Mössbauer no sistema $\text{La}_{1,83}\text{Eu}_{0,17}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ é suficientemente sensível para detectar a mudança da inclinação dos octaedros de CuO_6 com o aumento do conteúdo x de Sr na fase-T. Na fase-T' do sistema aqui estudado esta inclinação dos octaedros não está presente, o que vem explicar a semelhança dos nos espectros Mössbauer, usando a sonda de ^{151}Eu . Porém um aumento sistemático na largura de linha à temperatura de 4,2K é observado.

4.2 Relaxação

Os espectros de Mössbauer do ^{57}Fe a 4,2K nas amostras com TR = Gd e Eu apresentam um alargamento, que pode ser devido a um efeito de relaxação que obedece um modelo de spin flip-flop ou spin flutuante.

A observação deste efeito de relaxação exigiu um acompanhamento mais detalhado do comportamento dos espectros Mössbauer destes materiais, com a variação da temperatura numa faixa de 4,2K a 300K. Os espectros Mössbauer foram obtidos a diferentes temperaturas apenas para a amostra de $\text{GdFe}_{0,05}$ com 5% de ^{57}Fe no sítio do Cu, para a qual os espectros são mais definidos apesar de haver já um efeito maior de concentração de Fe. Eles indicam o efeito de relaxação acima de 50K apresentando um ângulo θ entre B_{hf} e V_{zz} diferente de zero e a medida que a temperatura é reduzida o espectro Mössbauer desdobra-se magneticamente. Este desdobramento é atribuído à alta concentração do ^{57}Fe que favorece a formação de domínios ricos em Fe ou a formação de

clusters (sítio D), nos quais seus momentos estão estaticamente ordenados, interagindo através das sub-redes de Cu que aumenta com a diminuição da temperatura, e também de domínios pobres em Fe (sítio E) que ainda estão participando em flutuações coletivas de spin. O sítio E tem dois ou mais modos de frequência de relaxação, e uma das frequências provavelmente está associada com o mesmo tipo de relaxação encontrado nos espectros de Mössbauer à temperatura de 4,2 K da série GdFe_y com $y = 0,01; 0,02$ e $0,03$. Os parâmetros hiperfinos δ e ΔE_q apresentam coerência em relação aos parâmetros obtidos à temperatura ambiente.

Os resultados dos espectros Mössbauer da amostra de GdFe_{0,025} obtidos sem campo magnético externo aplicado e num campo de 4 Tesla mostram uma diminuição considerável na frequência de relaxação, indicando que os spins ficam mais estáticos ao aplicar o campo magnético. Esta diminuição é característica de sistemas com frustração ou vidro de spin. Também no sistema La_{2-x}Sr_xCuO₄ foi observado através da técnica de μ SR efeitos de relaxação devido a frustração no plano do cobre causada pela dopagem com buracos, aumentando a concentração de Sr²⁺ no sítio do La³⁺. [48]. Além disso, o espectro Mössbauer obtido com campo magnético aplicado não é característico de superparamagnetismo, visto que no caso de superparamagnetismo deveriam ser pequenos aglomerados de Fe. O efeito de relaxação encontrado nestes compostos é explicado em termos de frustração da interação antiferromagnética (-J) do plano de cobre causada pelo acoplamento ferromagnético (+J) entre dois cobres provocada pelo acréscimo de buracos entre esses dois cobres pela dopagem de Sr. Esta frustração não pode ser devido à interação dos ions de Gd que têm momento magnético definido e os planos Cu-O, uma

vez que este mesmo comportamento apresenta-se também nas amostras com Eu que não têm momento magnético.

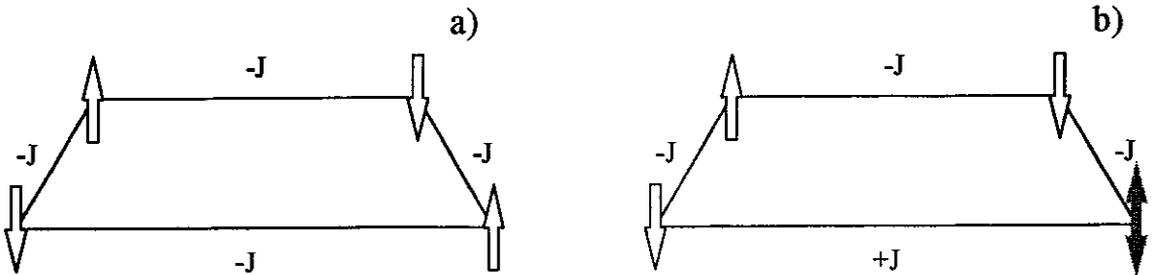


Fig. 4. 5- a) somente interação antiferromagnética ($-J$) entre os átomos de cobre b) interação antiferromagnética frustrada devido a uma interação ferromagnética ($+J$) no plano do cobre.

Os espectros Mössbauer à temperatura de 4,2 K das amostras de $GdBaFe_{0,01}$ e $GdCaFe_{0,01}$ (dopadas com 10% de Ca e Ba no Sr) também indicam um comportamento de relaxação. A partir desses espectros, podemos dizer que, a substituição em Ca na amostra aumenta ainda mais a flutuação, enquanto que a substituição em Ba cria uma tendência para um ordenamento magnético. Este fato, ainda dá mais consistência às análises dos resultados dos outros espectros já que como observamos no espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra com Ba (Fig.3.6 e Tab.3.4), a área relativa do sítio D diminui consideravelmente, isto é de 47% para 12% [35].

Apêndice

O Efeito Mössbauer

O Efeito Mössbauer foi descoberto por Rudolph L. Mössbauer quando estava realizando os trabalhos experimentais para seu trabalho de doutorado, ele observou que o núcleo de ^{191}Ir ligado a uma rede cristalina de um sólido tinha absorção ressonante sem perda de energia por recuo, e o fenômeno foi publicado pela primeira vez em 1958 num artigo na revista *Zeitschrift für Physik*, [57]. A partir da descoberta desse fenômeno, a técnica de espectroscopia Mössbauer desenvolveu-se rapidamente e devido a sua versatilidade é muito aplicada na pesquisa de Física dos Sólidos, Química, Bioquímica, Metalurgia, Geologia, Arqueologia, Catálise, etc.

O Efeito Mössbauer consiste então numa emissão e absorção de um raio gama num sólido, sem a degradação da energia devido ao recuo do núcleo e sem alargamento térmico.

Neste apêndice apresentamos uma breve introdução à espectroscopia Mössbauer, e mais detalhes sobre os aspectos fundamentais e aplicações podem ser encontradas nas referências [49,50].

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

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

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

Transições nucleares de um estado excitado (e) ao estado fundamental (g), ou vice-versa envolvem todas as possíveis energias dentro da faixa de ΔE . A probabilidade de transição ou intensidade como uma função da energia de transição, $I(E)$, resulta portanto numa linha espectral centrada ao redor da energia de transição mais provável E_0 . Weisskopf e Wigner [51] mostraram que em geral,

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

onde $\Gamma = \Delta E$ é a largura da meia altura da linha espectral de transição

O tempo de vida média τ do estado excitado determina a largura da linha de transição $\Gamma\tau = \hbar$. Tempos de meia vida, $\tau_{1/2}$ 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. A superposição entre as linhas muito estreitas de emissão e absorção diminui e como consequência, aumentam as dificuldades experimentais. Tempos de vida mais curtos que 10^{-11} s são relacionados com linhas de transição muito alargadas, e a sua sobreposição não se permitiria distinguir da linha de base de um espectro.

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 [51]

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2}, \quad (\text{A.3})$$

onde

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{\alpha + 1} \quad (\text{A.4})$$

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 sofre 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) devido à grande perda de energia de transição, E_0 devido aos efeitos do recuo, a qual discutiremos a seguir.

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 que 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 :

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

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 ($E_0 = 14,4\text{KeV}$), E_R é estimado em $1,95 \times 10^{-3} eV$. Corresponde a 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, que é aproximadamente 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.

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

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

que é adicionada a E_γ

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

Se um grande número de átomos se move isotropicamente numa distribuição Maxwelliana de velocidades, o alargamento Doppler médio da linha de transição é [52],

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

onde

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

é a energia cinética média dos núcleos (átomos) em movimento. Para o ^{57}Fe $E_0=14.4\text{KeV}$, $E_R=1.95 \times 10^{-3}\text{eV}$, $\overline{E_D} \cong 10^{-2}\text{eV}$ a 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).

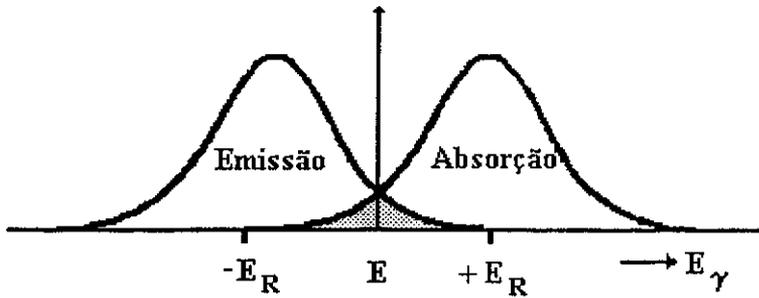


Fig. A. 1- Sobreposição para o átomo livre

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

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

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

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

A energia de recuo E_R é transferida ao sistema vibracional da rede. A energia de recuo (átomo livre) E_R é maior que a energia de vibração característica da rede (fonon) 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 fonon 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 fonon, 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 de que a excitação da rede não aconteça durante o processo de emissão- γ ou absorção- γ . Esta probabilidade f é chamada 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 fonon zero), e é dada pela equação [52]:

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

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 [52]:

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

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 contínua 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 [52]:

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

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

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

No zero absoluto tem-se

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

e no limite de altas temperaturas

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

Destas equações pode-se chegar às 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. Um valor característico de f é, por exemplo, 0,91 para as transições gama de 14,4keV do ^{57}Fe .

A.1.4 O Espectro Mössbauer

Em experiências de espectroscopia Mössbauer move-se a fonte e o absorvedor, um em relação ao outro (Fig. A.2.), numa forma controlada e registram-se os quanta 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 detetor num experimento de transmissão colimada são poucos e usualmente omitidos.

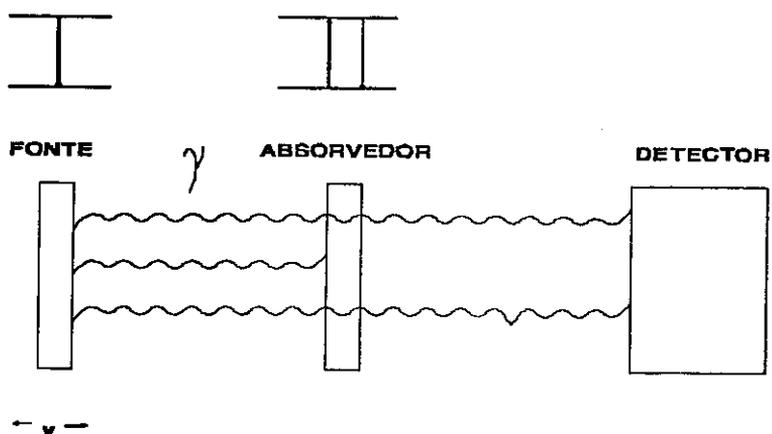


Fig. A. 2- Princípio de um espectrômetro Mössbauer

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 interatuantes [53]:

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

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 $H(m1)$ 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. $H(m1)$ e $H(e2)$ 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 (m_3 , e_4 , etc.) podem ser omitidas porque suas energias são de várias ordens de magnitude menores que as interações e_0 , m_1 e e_2 . A interação dipolar elétrica representada por $H(e_1)$ 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 (δ).

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 principalmente com a nuvem de carga eletrônica s dentro das dimensões nucleares. Como resultado o nível de energia nuclear será deslocado por uma pequena quantidade δE (Fig. A.3).

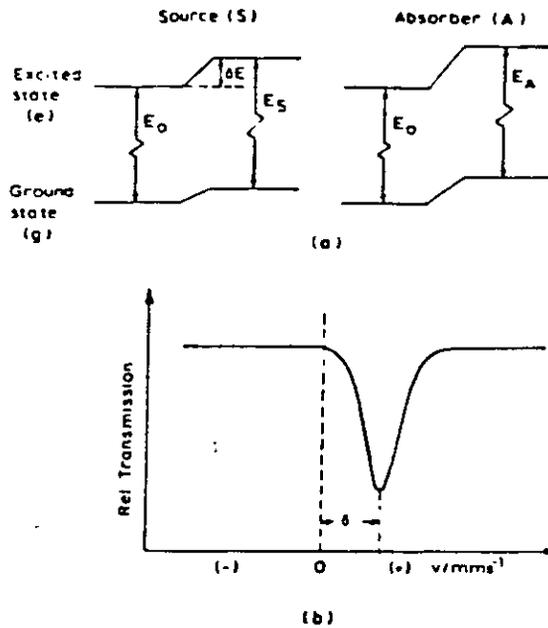


Fig. A. 3- Origem do deslocamento isomérico e o resultante espectro Mössbauer [52].

A variação na energia eletrostática no modelo de carga pontual e raio finito, é dado por [33]:

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

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 :

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

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

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

$|\Psi(0)|^2$ não deve ser confundido com o número de elétrons s no meio atômico. Ele é a densidade eletrônica s no núcleo, e como tal é afetada não somente pela população de elétrons s , mas também pelos efeito 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 [33]:

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

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 [33].

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

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.

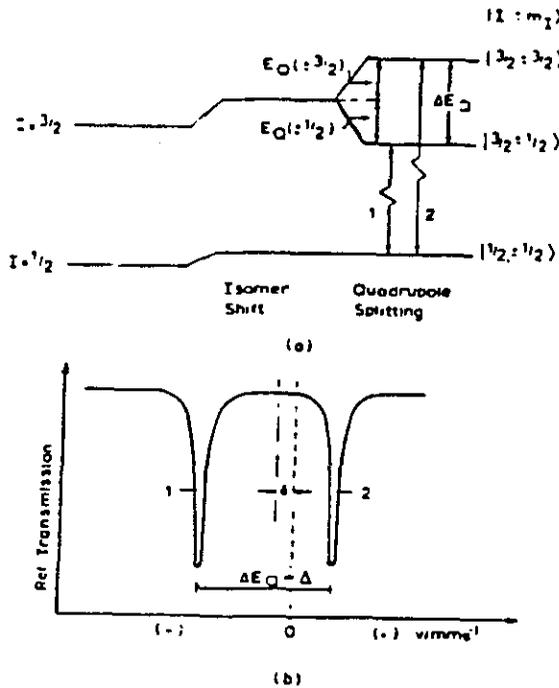


Fig. A. 4- a) Desdobramento quadrupolar do ^{57}Fe com $I=3/2$ no estado excitado e $I=1/2$ no estado fundamental; b) espectro Mössbauer resultante [52].

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 [53]:

$$H(m_I) = -\mu \cdot H = -g\mu_N I \cdot H \quad (A.29)$$

onde μ_N é o magneton 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:

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

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 às 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 para o ^{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_F , 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.

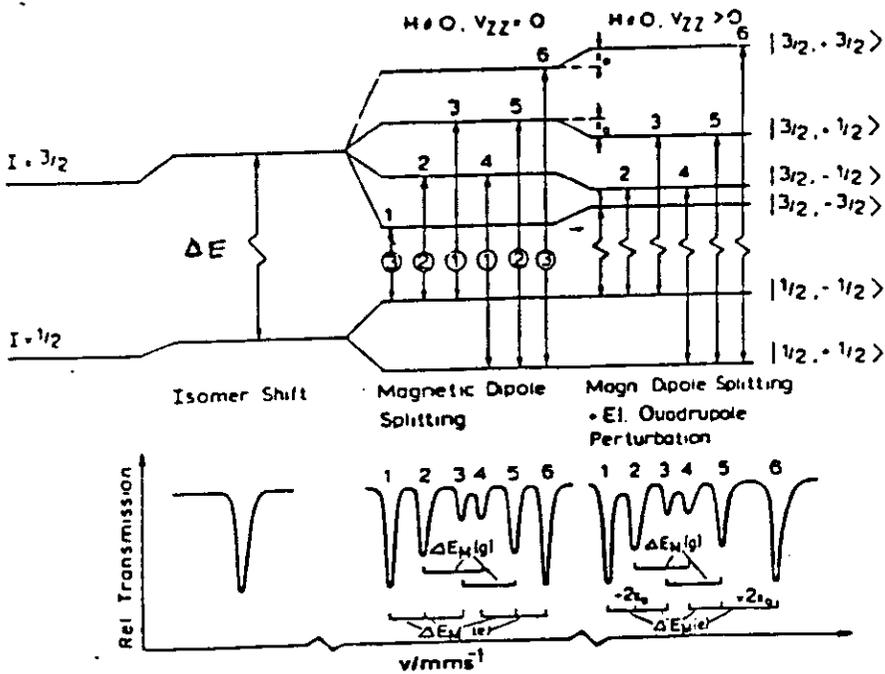


Fig. A. 5- Desdobramento dipolar magnético no ^{57}Fe com e sem perturbação quadrupolar elétrica e o espectro Mössbauer resultante [52].

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 $E_Q(\pm m_J) = \Delta/2$ 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} for negativa. Isto abre a possibilidade de determinar o sinal do acoplamento quadrupolar constante e portanto o sinal de V_{ZZ} .

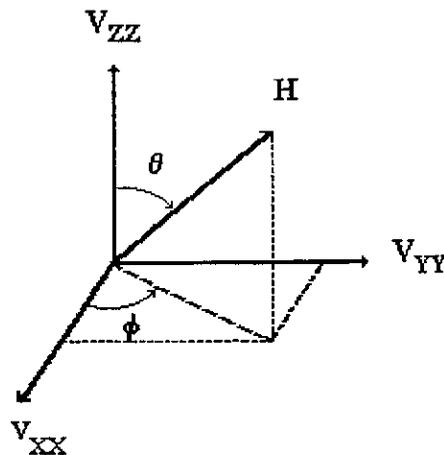


Fig. A. 6- Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).

Num sistema de eixos coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico, com um campo hiperfino na direção (θ, ϕ) , Fig.A.6, podemos escrever o hamiltoniano para a interação combinada como [54]:

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

Utilizando as relações quânticas de $2I_x = I_+ + I_-$ e $2iI_y = I_+ - I_-$, o hamiltoniano está dado por:

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

Onde Q é o momento quadrupolar elétrico, μ_N é o magneton nuclear de Bohr ($eh/2Mc$), e I é o spin nuclear, g é o fator nuclear [$g = \mu / (I\mu_N)$], e é a carga do próton, η é o parâmetro de assimetria do tensor gradiente de campo elétrico, I_x , I_y e I_z são as matrizes do operador momento angular. As matrizes Hamiltonianas para o spin $1/2$ e $3/2$, estão dados por probabilidade

$m \setminus m$	1/2	-1/2
1/2	b_{11}	b_{12}
-1/2	b_{21}	b_{22}

$m \setminus m$	3/2	1/2	-1/2	-3/2
3/2	a_{11}	a_{12}	a_{13}	0
1/2	a_{21}	a_{22}	a_{23}	a_{13}
-1/2	a_{13}	a_{32}	a_{33}	a_{12}
-3/2	0	a_{13}	a_{21}	a_{44}

Onde ,

$$b_{11} = -1/2 \beta \cos\theta$$

$$b_{22} = +1/2 \beta \cos\theta$$

$$b_{12} = -1/2 \beta \sin\theta (\cos\phi - i \sin\phi)$$

$$b_{21} = -1/2 \beta \sin\theta (\cos\phi + i \sin\phi)$$

$$a_{11} = 3A - 3/2 \alpha \cos\theta$$

$$a_{22} = -3A - 1/2 \alpha \cos\theta$$

$$a_{33} = -3A + 1/2 \alpha \cos\theta$$

$$a_{44} = -3A + 3/2 \alpha \cos\theta$$

$$a_{12} = -(1/2\sqrt{3}) \alpha \sin\theta (\cos\phi - i \sin\phi)$$

$$a_{21} = -(1/2\sqrt{3}) \alpha \sin\theta (\cos\phi + i \sin\phi)$$

$$a_{23} = -\alpha \sin\theta (\cos\phi - i \sin\phi)$$

$$a_{32} = -\alpha \sin\theta (\cos\phi + i \sin\phi)$$

$$a_{13} = (\sqrt{3}) \eta A$$

As abreviações utilizadas são as seguintes:

$$\alpha = g_{\frac{3}{2}} \mu_N H(0),$$

$$\alpha = g_{\frac{1}{2}} \mu_N H(0),$$

$$A = eQV_{zz}/\{4I(2I-1)\}$$

As energias das transições são calculadas pela diferença dos autovalores entre o estado excitado e o estado fundamental.

$$TE\left(\frac{3}{2}, i, \frac{1}{2}, j\right) = E\left(\frac{3}{2}, i\right) - E\left(\frac{1}{2}, j\right) \quad (\text{A.32})$$

As probabilidades das transições são dadas pelos autovetores [54]. As probabilidades de transição também dependem se a amostra é policristalina ou um monocristal; em nosso caso usamos somente as equações para amostras policristalinas.

A.3 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 $\tau_L = 1/\omega_L$ (isto é $\omega_L \tau_s \geq 1$), e se além do mais este último é grande quando comparado com o tempo de vida média do evento Mössbauer (isto é $\omega_L t_{1/2} \geq 1$), 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 complexos com linhas alargadas são encontrados [50].

A.3.1 Processos Magnéticos de Relaxação

Em materiais paramagnéticos os dois tipos de processos de relaxações eletrônicas contribuem com a probabilidade de transição total, são nomeados spin-rede e spin-spin.

- **Relaxação Spin-rede**, originada pela interação entre fonons e íons paramagnéticos, a quantidade de estados fonônicos depende da temperatura, isto é, ele aumenta com o incremento da temperatura.
- **Relaxação Spin-spin**, depende da concentração de íons magnéticos.

Um terceiro tipo é a **Relaxação Superparamagnética** que ocorre em materiais que contém pequenos microcristais magneticamente ordenados. Os microcristais com dimensões da ordem de 100\AA apresentam relaxação superparamagnética com tempo de relaxação na faixa de 10^{-7} até 10^{-11} s; desta forma a técnica de Mössbauer é sensível a este fenômeno de relaxação [50].

A.3.2 Teoria da Estocástica

Kubo e Anderson entre outros, desenvolveram a teoria da estocástica que foram aplicada aos cálculos das interações hiperfinas e à forma de linha Mössbauer. Esta teoria supõe mudanças na frequência do sistema ao passar para outro estado de um número finito de possíveis frequências, e a forma de linha pode ser calculada como uma função das transições entre estas frequências. Uma detalhada e elegante derivação desta teoria foi dada por Abragam.

Um exemplo de sistema é o caso de um núcleo variando aleatoriamente o campo magnético entre valores de $\pm h$ na direção z . O Hamiltoniano para o sistema é

$$H(t) = g \mu h I_z f(t) \quad (\text{A.33})$$

onde $f(t)$ é uma função aleatória do tempo que pode ter dois valores ± 1

A variação de tempo de $H(t)$ não é causa de uma transição entre os autoestados de H . Um efeito desta variação será causa das frequências de autoestados ao mudar com o tempo. Por essa razão, a teoria de Kubo-Anderson refere-se à adiabática, ou teoria da modulação de frequência aleatória. Nesta situação o modelo anterior é inadequado e Blume na referência [55] apresenta um modelo mais geral desta teoria. Por exemplo, fixamos o campo magnético \mathbf{H} na direção positiva do eixo x :

$$H(t) = g \mu \mathbf{H} I_x + g \mu h I_z f(t) \quad (\text{A.34})$$

$$[H(t), H(t')] \neq 0 \quad (\text{A.35})$$

O termo $g \mu h I_z f(t)$ agora pode induzir transições entre os autoestados de I_x .

A solução geral para o problema da forma de linha de um sistema, onde o hamiltoniano realiza transições aleatórias entre uma série de valores possíveis de V_1, V_2, \dots, V_n , onde os operadores V_i não comutam necessariamente entre eles, é uma generalização da teoria de Kubo-Anderson. Um problema deste tipo é a forma de linha Mössbauer, para um núcleo num campo magnético flutuante na direção do eixo z e o gradiente de campo elétrico fixo na direção do eixo x, ou também o caso de um núcleo num gradiente de campo elétrico que pula aleatoriamente entre os eixos x, y e z.

Para o primeiro caso, temos uma relaxação magnética e o hamiltoniano escreve-se:

$$H(t) = Q(3I_x^2 - I^2) + g \mu h I_z f(t) \quad (\text{A.36})$$

Onde $f(t) = \pm 1$, descreve o spin nuclear.

Para o outro caso, temos uma relaxação elétrica e o hamiltoniano escreve-se:

$$H(t) = [1-f^2(t)] Q(3I_x^2 - I^2) + \frac{1}{2} f(t) [1+f(t)] Q(3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} f(t) [1-f(t)] Q(3I_y^2 - I^2) \quad (\text{A.37})$$

Onde os fatores $[1-f^2(t)]$, $\frac{1}{2} f(t) [1+f(t)]$ podem ser igual a 1 para um valor de $f(t)$, ou zero para outro valor.

A forma geral deste tipo de Hamiltoniano considerado é:

$$H(t) = \sum V_j f_j(t), \quad (\text{A.38})$$

Onde V_j são operadores de mecânica quântica. O nosso problema é a avaliação da estocástica média quando o Hamiltoniano tem esta forma, para o que calculamos:

$$F(p) = \int_0^t dt \exp\{pt(\langle H(-)H(+)(t) \rangle_{av})\} \quad (A.39)$$

Onde $H^{(-)} = H^{(+)}$ e representa a interação entre o núcleo e o campo eletromagnético para a emissão de um fóton, $\langle \dots \rangle$ denota os estados de ocupação média inicial do núcleo, e $(\dots)_{av}$ denota a média nas propriedades estocásticas do sistema Hamiltoniano $H(t)$ governada pelo tempo dependente de $H^{(+)}(t)$.

$$H^{(+)}(t) = \exp[i \int_0^t H(t') dt'] H^{(+)} \times \exp[-i \int_0^t H(t') dt'] \quad (A.40)$$

O resultado dos cálculos que dá solução ao problema da forma de linha, pode ser expressa da seguinte maneira:

$$F(p) = (2I_1 + 1)^{-1} \sum_{m_1 m_0, m_1 m_0} \langle I_1 m_1 | H^{(+)} | I_0 m_0 \rangle \sum_{ab} p_a \langle I_0 m_0 I_1 m_1, a | \frac{1}{pI - W - i \sum_j V_j \times F_j} | I_0 m_0 I_1 m_1, b \rangle \langle I_0 m_0 | H^{(+)} | I_1 m_1 \rangle \quad (A.41)$$

A matriz desta equação está dada por três índices, dois quânticos correspondem aos estados fundamental e excitado de emissão, e o terceiro é o índice da estocástica que corresponde aos possíveis valores de $f(t)$. A dimensão de tal matriz é $(2I_1 + 1)(2I_0 + 1)n$, onde I_1 é o spin do estado excitado, I_0 é o spin do estado fundamental e n é o número dos possíveis valores da função estocástica $f(t)$.

A.4 Esquemas de Decaimento γ

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

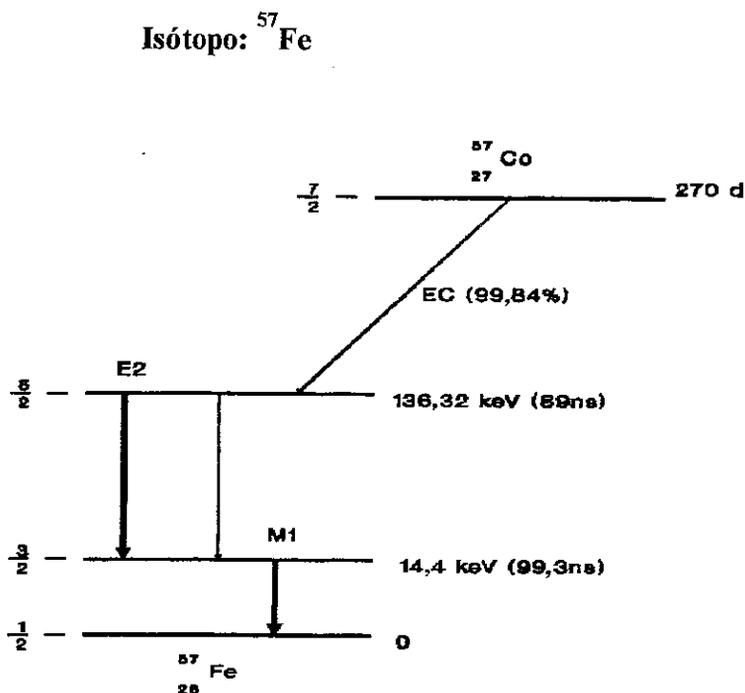


Fig. A. 7- Esquema de decaimento γ para o ^{57}Co mostrando as transições Mössbauer de 14,41 keV e 136,32 keV.

$$E_{\gamma} = 14,412 \text{ KeV}$$

$$\Gamma_r = 0,192 \text{ mm/s}$$

$$I_e = \frac{3}{2} \text{---} ; I_g = \frac{1}{2} \text{---} \quad a=2,17\%$$

$$t_{1/2} = 99,3 \text{ ns} \quad \alpha_T = 8,17$$

$$E_R = 0,195 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 2,57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Isótopo: ^{119}Sn

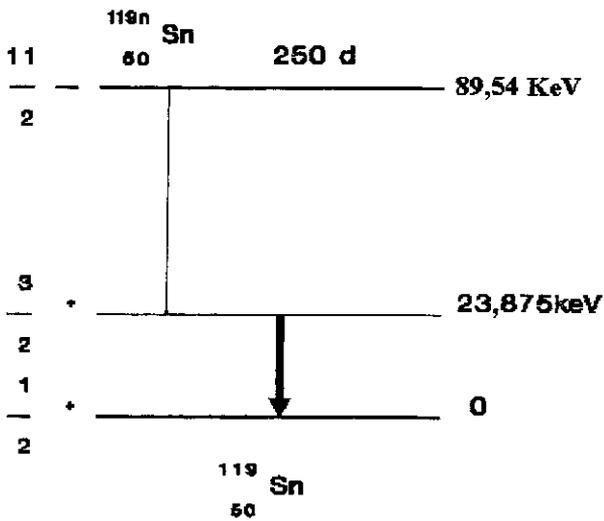


Fig. A. 8- Esquema de decaimento γ para o ^{119}Sn .

$$E_\gamma = 23,875 \text{ KeV} \quad \Gamma_r = 0,626 \text{ mm/s}$$

$$I_e = \frac{3}{2}^+ ; I_g = \frac{1}{2}^+ \quad a = 8,58\%$$

$$t_{1/2} = 18,3 \text{ ns} \quad \alpha_T = 5,12$$

$$E_R = 0,258 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 1,40 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Isótopo: ^{151}Eu

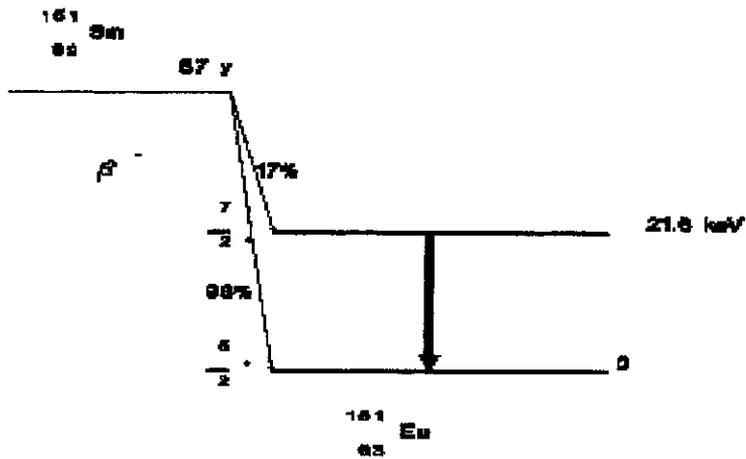


Fig. A. 9 Esquema de decaimento γ para o ^{151}Eu .

$$E_\gamma = 21,6 \text{ KeV} \quad \Gamma_\gamma = 1,44 \text{ mm/s}$$

$$I_e = \frac{7}{2}^+ ; I_g = \frac{5}{2}^+ \quad a = 47,8\%$$

$$t_{1/2} = 8,8 \text{ ns} \quad \alpha_T = 29$$

$$E_R = 0,166 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 0,23 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Os parâmetros apresentados 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 médio do estado excitado
α_T	Coefficiente de conversão interna total
E_R	Energia de recuo do núcleo
σ_0	Seção eficaz de absorção ressonante.

Referências

- [1] Bednorz and K.A. Muller, Z. Phys. B64, 189, (1989).
- [2] Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, e C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- [3] Márquez Jacome, E. Baggio-Saitovitch e S.G. Garcia, Physica C235-240, 865-866 (1994).
- [4] Baggio-Saitovitch, R.B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, C.A. Dos Santos e F. J. Litterst. Physica C166, 518-522,(1990).
- [5] Bardeen, L.N. Cooper, R.J. Chrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [6] Torrance J. B., Y. Tokura, A.I. Nazzal, A. Bezinge, T.C. Huang, e S.S.P. Parkin, Phys. Rev. Lett. 61, 1127 (1988).
- [7] I.K. Schueller, J.D. Jorgensen, Mater. Res. Soc. Bull., January, p.27,(1989).
- [8] M. Kato, Y. Maeno e T. Fujita, Physica C152, 116-120(1988).
- [9] James D. Jorgensen, Physics Today, June (1991).
- [10] G. Xiao, M.Z. Cieplak e C.L. Chien, Phys. Rev. B40 4538 (1989).
- [11] T. Fujita, Y. Aoki, Y. Maeno, J. Sakurai, H. Fukuba e H. Fuji, Jpn. J. Appl. Phys. 26 L202 (1987).
- [12] D. Vaknin, S.K. Sinha, D.E. Moncton, D.C. Johnston, Phys. rev. Lett., 58, 2802 (1987).
- [13] D. Sanchez, Tese de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, (1993).
- [14] J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 8, 423 (1973).
- [15] H. Muller-Buschbaum e W. Wollschlager, Z. Anorg. Allg. Chem. 414,76 (1975).
- [16] Y. Tokura, H. Tagagi e S. Uchida, Nature 337, 345 (1989).
- [17] Bieg J., Jing J., Engelmann H., Hsia Y., Gonser U., Gütlich P. e Jakobi R., Physica C, 153-155, 952, (1988).

- [18] Berke J., Bottyan L., Dengler J., Molnar B., nagy D.L., Ritter G., Schober J. e Szücs I.S., *Hyperfine Interactions*, 50, 517, (1989).
- [19] Bottyan L., Molnar B., Nagy D.L., Szücs I.S., Tóth J., Dengler J., Ritter G. e Schober J., *Phys. Rev. B* 38, 11373, (1988).
- [20] Nagy S., Szilágyi E., Wei Y. e Nath A., *Solid State Comm.*, 55, 1337, (1990).
- [21] Sedykh V., Nasu S. e Fujita F.E., *Solid State Comm.*, 67, 1063, (1988).
- [22] Baggio-Saitovitch E.M., Souza Acevedo I., Scorzelli R.B., Saitovitch H., Da Cunha S.F., Guimarães A.P., Silva P.R. e Takeuchi A.Y., *Phys. Rev B* 37, 7967, (1988).
- [23] Tang H., Qiu Q., Du Y. -W., Xiao G., Chien C.L. e Walker J. C., *Phys. Rev. B* 36, 4018, (1987).
- [24] Zhou X.Z., Raudsepp M., Pankhurst Q.A., Morrish A.H., Luo Y. L. e Maartense I., *Phys. Rev.*, B36, 7230, (1987).
- [25] Berke J.G. e Müller K.A., *Z. Phys.* 49, C8-2211, (1988).
- [26] Bauminger E.R., Felner I., Kowitz M. e Nowik I., *J. Phys.* 49, C8-2211, (1988).
- [27] Pankhurst Q.A., Morrish A.H. e Zhou X.Z., *Phys. Lett. A*, 127, 231, (1988).
- [28] Kuzmann E., Homonnay Z., Vértes A., Halász I., Bánkúti J. e Kirschner I., *Hyperfine Interactions*, 55, 1337, (1990).
- [29] Jha S., Youssif M.I., Suyanto D., Julian G.M., Dunlap R.A. e Cheong S.W., *J. Phys. Condensed Matter*, 3, 3807, (1991).
- [30] Chen C.H., *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, Ed. D.M. Guinzburg, (World Scientific Singapore), 199(1990).
- [31] Matykiewicz J.M. , Kimball C.W., Giapintzakis J., Dwight A.E., Brodsky M.B., Dunlap B.D., Slaski M. e Fradin F. Y., *Phys. Lett. A*, 124, 453, (1987).
- [32] Nishihara Y., Tokumoto M., Murata K. e Unoki H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(8), 1416, (1987).
- [33] Müther M., Wortmann G., Felner I. e Nowik I., *Physica C*, 209, 428, (1993).
- [34] G. Czjzek, G. Roth, T. Kröner, P. Adelman, *Physica B* 199&200, 98-99, (1994).
- [35] S. Garcia e E. M. Baggio-Saitovitch, *Journal of Superconductivity*, Vol 8, No. 1, (1995).

- [36] D.R. Sanchez, E.M. Baggio-Saitovitch e F.J. Litterst, (a ser publicado).
- [37] C.Friedrich, B. Büchner, M.M.Abd-Elmeguid e H.Micklitz, Phys.Rev. B 54, R800, (1996) ..
- [38] M. Breuer, B. Büchner, R. Müller, M.Cramm, O Maldonado, A Freimuth, B. Roden, R. Borowski, B. Heymer e D. Wohlleben, Physica C 208, 217-225, (1993).
- [39] R.A. Brand, Nucl. Instr. e Meth. B28, 398,(1987)
- [40] Gary J. Long, T. E. Cranshaw e G. Longworth, Mössbauer Effect Reference and Data Journal 6(2), 42-49(1983).
- [41] S. Garcia, Tese de Doutorado , Facultad de Física, Universidad de la Habana, Cuba (1994).
- [42] Vladimir Chechersky, Nicolai S. Kopelev, Beom-hoan O, Michael I. Larkin, J.L. Peng, John T. Markert, Richard L. Greene, e Amar Nath, Phys. Rew. Letters 70, 21, 3355-3358, (1993)
- [43] R. Gómez, V. Marquina, S. Aburto, M.L. Marquina, M. Jiménez, R. Ridaura, R. Escudero, Akachi, F. Morales e R. Escamilla, Physica C 236, 1045, (1994).
- [44] M. Eibschütz, S. Shtrikman. e D. Treves, Physical Review 156, 2, (1967)
- [45] Todd M. Rearick, Gary L. Catchen, e James M. Adams, Phys. Rew. B, vol.48, 1 (1993)
- [46] D. Bosch, F. Pobell e P.Kienle, Physcs Letters, Vol. 22, 3, 262-264, (1966).
- [47] D. Sanchez, Ada López, M.A.C. de Melo, I. Souza Azevedo e E. Baggio-Saitovitch (a ser publicado em Hyperfine Interactions)
- [48] G.M. Luke, L.P. Le, B.J. Sternlieb, Y.J. Uemura, J.H. Brewer, R. Kadono, R.F. Kiefl, S.R. Kreitzman, T.M. Riseman, C.E. Stronach, M.R. Davis, S. Uchida, Y. Tokura, Y. Hidaka, T. Murakami, J. Gopalakrishnan, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, E.A. Early, J.T. Markert, M.B. Maple e C.L. Seaman, Phys. Rew. B42, 13, 7981(1990).
- [49] G. K. Werthein. *Mössbauer Efect: Principles and Aplications* (Academic Press, N.Y.), (1964)
- [50] Steen Mörup *Paramagnetic and superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy*, Polyteknisk Forlag, (1981).

- [51] Philipp Gütlich, Rainer Link, Alfred Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag (1978)
- [52] N.N. Greenwood e T.C. Gib, *Mössbauer Spectroscopy*, (Chapman and Hall Ltd. London), (1971)
- [53] *Topics in Applied Physics, Mössbauer Spectroscopy*, Editor: U. Gonser (Springer-Verlag), (1975).
- [54] Kündig Walter, *Nuclear Instruments and Methods* 48, 219-228, (1967).
- [55] M. Blume, *Phys. Rev.* 174, 2, 351-358, (1968).
- [56] Charles P. Poole, Jr. Timir Datta, Horacio A. Farach, *Copper oxide superconductors*, USA, Wiley, p. 86-87, (1988).
- [57] R. L. Mössbauer, *Z. Physik* 151, 124 (1958).

**“ESTUDO MÖSSBAUER DO SISTEMA $TR_{1,85}SR_{0,15}CUO_4$
NA FASE-T’ (TR=Gd, Eu, Pr e Nd)”**

Ada Petronilla López Gimenez

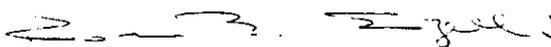
Tese de Mestrado apresentada no Cen-
Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Con-
selho Nacional de Desenvolvimento Ci-
entífico e Tecnológico, fazendo parte da
Banca Examinadora os seguintes profes-
sores:



Izabel de Souza Azevedo - Presidente



Sérgio Garcia Garcia



Rosa Bernstein Scorzelli

Rio de Janeiro, 04 de dezembro de 1996