

Tese de Mestrado

Propriedades Estruturais, Magnéticas e Supercondutoras

do Sistema $MgC(Ni_{1-x}Fe_x)_3$

MARIELLA ALZAMORA CAMARENA

CBPF

Rio de Janeiro, Outubro 2003

*A satisfação está no esforço feito para alcançar
o objetivo, e não em tê-lo alcançado. (Gandhi)*

Aos meus pais: Alfredo e Maria

Agradecimentos

Dedico esse espaço àqueles que, de alguma forma, cooperaram para a concretização desse importante passo na minha formação profissional e àqueles que tornaram esse período de minha vida também enriquecedor do ponto de vista pessoal. Registro meus sinceros agradecimentos.

À professora Elisa M. Baggio-Saitovitch, minha orientadora, pela sua paciência, apoio, incentivo, orientação e contribuição neste trabalho.

A Dalber Sanchez Candela, meu co-orientador e amigo, quem me ajudou sempre com muita paciência e dedicação e que ainda de longe continua me ajudando até o final deste trabalho.

Ao professor Victor Peña pelos seus primeiros ensinamentos no trabalho experimental e pela motivação para continuar estudos de pós-graduação.

À professora Izabel e Maria Cindra, pelo apoio e incentivo. Ao professor Wilson Vanoni, pelos difractogramas de raios-X. Aos técnicos Henrique, Ivanildo e Vicente pelo apoio nas medidas a baixa temperatura e pelos trabalhos de vidraria e a Jorge Musa pelos ensinamentos no uso do SQUID.

Aos funcionários do CBPF, especialmente a Myriam da CFC, sempre tão eficiente, e aos funcionários do DME: Gil, Vanda e Ronaldo que sempre que eu precisei me ajudaram.

A minha família, sem o apoio constante não teria sido possível atingir esta meta. Agradeço a meus pais Alfredo e Maria, por terem me ensinado o valor do caráter e da honestidade. Sou muito feliz de ser filha de pessoas tão maravilhosas, vocês são e serão minhas referências na vida. Agradeço a meus irmãos Alfredo, Giannina e Jeyson pelo apoio e os sacrifícios que fizeram por ficar sempre comigo nas curtas temporadas de verão, quando voltava para casa.

A meus amigos, começando pelos mais antigos, Alexander, Yesenia, Elizabeth, Hernan, Juan Carlos e César Chung, tive muita sorte de conhece-los na graduação e continuarmos nossa amizade até os dias de hoje. Scheilla, Ada, Patrícia, Leida e Claudia, vocês são responsáveis por me alegrar sempre, obrigada por me ouvir e ajudar a superar os

obstáculos que surgiram neste ano. Não poderia esquecer dos amigos Jorge Luis, Julio, Shiguo e Wellington, obrigada por me apoiar sempre.

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

Resumo

Esta tese aborda o estudo da influência da substituição do Ni pelo Fe, nas propriedades estruturais, magnéticas e supercondutoras do composto MgCNi_3 . Estes estudos foram realizados por difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão Eletrônica (EDS), susceptibilidade AC em função da temperatura e sob pressão hidrostática, Espectroscopia Mössbauer em função da temperatura e com campo magnético externo aplicado. O limite de solubilidade do Fe na série $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ foi estabelecido em $x \approx 0,8$ e a distribuição do Fe em todo o composto foi homogênea. A substituição do Fe pelo Ni não modifica o tipo de estrutura ($Pm\bar{3}m$), porém observa-se uma expansão da rede com o aumento do conteúdo de Fe. A introdução de Fe diminui rapidamente a temperatura de transição supercondutora T_c , levando a uma completa supressão do estado supercondutor para uma concentração de $x \approx 0,04$. Espectros Mössbauer para $x=0,02$ mostram que o Fe não tem momento magnético sugerindo que o mecanismo de supressão da supercondutividade não envolve a quebra de pares.

O comportamento magnético da série $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ estudado por Mössbauer e medidas magnéticas apresenta o estabelecimento de uma ordem de longo alcance somente para uma concentração $x \geq 0,40$. Para $x \geq 0,60$ um acoplamento ferromagnético entre os *spins* de Fe e Ni é proposto. No intervalo $0,20 < x < 0,60$ não existe ordem magnética de longo alcance. Uma transferência de carga entre os estados $2p$ do C e os $3d$ do Fe devido à variação do volume da rede [seja devido à variação da concentração de Fe (pressão química) ou à aplicação de pressão hidrostática] foi observada. Esta transferência de carga está em completa concordância com a localização do momento magnético e de sua influência na T_M , como consequência do aumento da concentração de Fe ou a diminuição da pressão hidrostática, tal como observado por espectroscopia Mössbauer e susceptibilidade magnética.

Abstract

In this thesis, the influence of the substitution of Ni by Fe, in the structural, magnetic and superconducting properties of the MgCNi_3 compound has been investigated for Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), x-rays, AC susceptibility as a function of both pressure and temperature, Mössbauer Spectroscopy as a function of both an external applied magnetic field and temperature. Only $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ compounds with a maximum concentration of $x \approx 0.8$ were possible to be synthesized and an homogeneous distribution of the Fe through all the compound was observed. The substitution of the Ni by Fe does not modify the type of structure ($Pm\bar{3}m$), however, an expansion of the lattice was observed as the Fe concentration is increased. The Fe doping quickly depresses the superconducting transition temperature T_c , yielding to a complete suppression of the superconducting state for a concentration of only $x \approx 0.04$. On the other hand, the establishment of a magnetic state is observed only for $x \geq 0.25$, far away from the concentration for which the superconductivity is destroyed, suggesting that the Fe dopant behaves as a source of d band holes rather than magnetic scattering centers. For $x \geq 0.25$ Fe acquires a magnetic moment and increases with the Fe concentration increment, as a consequence the magnetic transition temperature T_M of the compound also increases. For $x \geq 0.60$ a ferromagnetic coupling between the Fe and Ni spins was proposed. A charge transfer between the $2p$ states of the C and $3d$ states of the Fe due to change in the volume lattice [either due to changes in the Fe concentration (chemical pressure) or by the application of hydrostatic pressure] was observed. This charge transfer is in agreement with the magnetic moment localization and their influence in the T_M , as a consequence of the Fe concentration increasing or the hydrostatic pressure reduction, such as observed by Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility measurements.

Sumário

	Pág
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1. PROPRIEDADES FÍSICAS DO MgCNi₃.	4
1.1. Propriedades Estruturais.	4
1.2. Propriedades supercondutoras.	7
1.3. Supercondutividade e magnetismo no MgCNi ₃ .	8
1.4. Parâmetros supercondutores do MgCNi ₃ .	14
CAPÍTULO 2. OS MÉTODOS EXPERIMENTAIS	16
2.1. Preparação das amostras.	16
2.2. Teste de Qualidade.	21
2.3. Espectroscopia Mössbauer.	22
2.3.1. Princípio de funcionamento.	23
2.3.2. Determinação da espessura do absorvedor .	26
2.3.3. Criostato para medidas Mössbauer com campo magnético externo	27
2.4. Suceptibilidade e Magnetização.	29
2.4.1. Magnetômetro a SQUID.	29
2.4.2. Suceptibilidade sob pressão.	30
2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	30
2.5.1. Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).	32
Capítulo 3. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	33
3.1. Raios-X	33
3.1.1. Sistema MgC _{1,5} (Ni _{1-x} Fe _x) ₃ .	33
3.1.2. Sistema MgC _y (Ni _{0,99} Fe _{0,01}) ₃	39
3.2. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente.	41
3.2.1. Sistema MgC _{1,5} (Ni _{1-x} Fe _x) ₃ .	41
3.2.2. Sistema MgC _y (Ni _{0,99} Fe _{0,01}) ₃	45
3.3. Espectros Mössbauer a 4,2 K.	48

3.4. Espectros Mössbauer em função da temperatura.	51
3.4.1. Sistema $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$.	51
3.4.2. Sistema $\text{MgC}_y(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$.	55
3.5. Espectros Mössbauer com campo magnético externo aplicado.	58
3.6. Susceptibilidade AC.	63
3.7. Magnetização.	66
3.8. Susceptibilidade sob pressão.	67
3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS.	68
CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	76
4.1 Aspectos estruturais.	76
4.1.1. Raios-X	76
4.1.2. Largura de linha.	76
4.1.3. Deslocamento isomérico.	80
4.1.4. Desdobramento Quadrupolar.	83
4.2 Supercondutividade.	88
4.3 Magnetismo.	90
4.4 Pressão	102
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	104
APÊNDICE	106
REFERÊNCIAS	125

Lista de figuras

	Pág
Figura 1.1. Estrutura do MgCNi_3 e suas projeções nos planos (100) e (111)	5
Figura 1.2. Parâmetro de rede do composto MgCNi_3 em função da temperatura.	6
Figura 1.3. Caracterização magnética das transições supercondutoras para o MgC_xNi_3 .	7
Figura 1.4. Resistividade em função da temperatura entre 5 e 290 K (amostra de composição nominal $\text{MgC}_{1,5}\text{Ni}_3$).	8
Figura 1.5. Densidade de estados (DOS) em função da energia. a) densidade total e contribuições de C e Mg; b) contribuição dos elétrons p e s do Mg; c) contribuição dos elétrons p e s do C; d) contribuição dos elétrons p e s do Ni.	9
Figura 1.6. Cálculo da densidade total dos estados para: a) MgCNi_3 , b) MgCNi_2Co e MgCNi_2Fe , c) MgCNiCo_2 e MgCNiFe_2 e d) MgCCo_3 e MgCFe_3 .	12
Figura 2.1. Ciclos de tratamentos térmicos na preparação das amostras.	20
Figura 2.2. Diagrama de fase do Fe-Mg.	21
Figura 2.3. Disposição do espectrômetro Mössbauer utilizado na realização deste trabalho	24
Figura 2.4. Criostato Oxford - <i>Superconducting Magnet System</i> .	28
Figura 2.5. Sistema para medir susceptibilidade sob pressão.	31
Figura 3.1. Refinamento de Rietveld para o padrão de difração de raios-X da amostra $\text{MgC}_{1,5}\text{Ni}_3$ ($x=0$).	34
Figura 3.2. Refinamento pelo método de Rietveld para os padrões de difração de raios-X da série $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$, com $x = 0,003; 0,005; 0,01$ e $0,02$.	35
Figura 3.3. Refinamento pelo método de Rietveld para os padrões de difração de raios-X da série $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$, com $x=0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$.	36

Figura 3.4. Refinamento pelo método de Rietveld para os padrões de difração de raios-X das amostras $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$, com $x=0,5; 0,6$ e $0,7$.	37
Figura 3.5. Parâmetro de rede da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ em função da concentração de Fe.	38
Figura 3.6. Refinamento de Rietveld para os padrões de difração de raios-x das amostras $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$, com $y = 1,5; 1,0; 0,8$ e $0,5$.	39
Figura 3.7. Parâmetro de rede da série $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ em função da concentração de C.	40
Figura 3.8. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $x=0,003; 0,005; 0,01; 0,02$ e $0,10$.	41
Figura 3.9. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $x=0,20; 0,30; 0,40; 0,50$ e $0,60$.	42
Figura 3.10. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,70}Fe_{0,30})_3$	43
Figura 3.11. Deslocamento isomérico (IS) dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente em função do conteúdo de Fe da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$	44
Figura 3.12.. Módulo do desdobramento quadrupolar (E_Q) à temperatura ambiente em função do conteúdo de Fe da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.	45
Figura 3.13. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ com $y=0,5; 0,8; 1,0$ e $1,5$.	46
Figura 3.14. Deslocamento isomérico (IS) dos espectros à temperatura ambiente em função do conteúdo de C da série $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.	47
Figura 3.15. Módulo do desdobramento quadrupolar (E_Q) à temperatura ambiente em função do conteúdo de C da série $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.	47
Figura 3.16. Espectros Mössbauer a 4,2K das amostras da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $x=0,01; 0,02; 0,1; 0,2$ e $0,3$.	48
Figura 3.17. Espectros Mössbauer a 4,2K e suas distribuições de campo hiperfino para as amostras da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $x=0,4; 0,5; 0,6$ e $0,7$.	49
Figura 3.18. Espectros Mössbauer para as amostras $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ às temperaturas indicadas.	51
Figura 3.19 Deslocamento isomérico (IS) da amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ em função da temperatura.	52

Figura 3.20. Módulo do deslocamento quadrupolar (E_Q) da amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ em função da temperatura.	53
Figura 3.21 Largura de linha (Γ) para amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ em função da temperatura.	53
Figura 3. 22. Espectros Mössbauer da amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$ às temperaturas indicadas e suas distribuições de campo hiperfino.	54
Figura 3.23. Espectros Mössbauer da amostra $MgC_{0,8}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ às temperaturas indicadas.	56
Figura 3.24. Deslocamento isomérico (IS) da amostra $MgC_{0,8}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ em função da temperatura.	57
Figura 3.25. Módulo do deslocamento quadrupolar (E_Q) da amostra $MgC_{0,8}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ em função da temperatura.	57
Figura 3.26. Largura de linha (Γ) dos espectros em função da temperatura da amostra $MgC_{0,8}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.	58
Figura 3.27. Espectros Mössbauer para amostra com 1% de Fe com diferentes campos magnéticos aplicados.	59
Figura 3.28. Ajuste linear para o campo magnético hiperfino como uma função do campo externo aplicado.	60
Figura 3 29. Espectros Mössbauer para a amostra com 60% de Fe com diferentes campos magnéticos aplicados.	61
Figura 3.30. Espectros Mössbauer com campo para as amostras com $x=0,5; 0,6$ e $0,7$.	62
Figura 3.31. Medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura para a série de amostras $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $x \leq 0,20$.	63
Figura 3.32. Temperatura crítica das amostras supercondutoras	64
Figura 3.33. Medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura para a série de amostras $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $x \geq 0,30$.	65
Figura 3.34. Temperatura de transição magnética	66
Figura 3.35. Medidas de magnetização para as amostras com $x > 0,4$.	66
Figura 3.36. Medida de susceptibilidade sob pressão e a derivada em função da temperatura para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,5}Fe_{0,5})_3$	67

Figura 3.37. Variação da temperatura de transição magnética por efeito de pressão na amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$	68
Figura 3.38. EDS correspondente à amostra com 60% de Fe: a) e b) zona clara e c) zona escura.	69
Figura 3.39. Micrografia correspondente à amostra com 1% Fe.	71
Figura 3.40. Medida de EDS para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ na região de C e na região de $MgC(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.	71
Figura 3.41. Micrografias correspondentes à amostra com 10% de Fe.	72
Figura 3.42. Medida de EDS para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ na região de C e na região de $MgC(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.	72
Figura 3.43. Micrografias correspondentes à amostra com 30% de Fe.	73
Figura 3.44. Medida de EDS para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,90}Fe_{0,10})_3$ na região de C e na região $MgC(Ni_{0,90}Fe_{0,10})_3$	73
Figura 3.45. Micrografia correspondente à amostra com 50% de Fe.	74
Figura 3.46. Medida de EDS para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$ na região de C e na região de $MgC(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$.	74
Figura 3.47. Micrografia correspondente à amostra com 60% de Fe.	75
Figura 3.48. Medida de EDS para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$ na região de C e na região de $MgC(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$.	75
Figura 4.1. Volume da rede em função da concentração x de Fe.	76
Figura 4.2. Coordenação do átomo de Fe(Ni), considerando somente átomos de Fe(Ni).	77
Figura 4.3. Probabilidade dos primeiros e segundos vizinhos para o átomo de Fe.	78
Figura 4.4. Número de sítios com diferentes gradientes de campo elétrico.	79
Figura 4.5. Largura de linha do espectro paramagnético a 300 K das amostras da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.	80
Figura 4.6. Deslocamento isomérico (IS) em função do volume da rede.	81
Figura 4.7. Valor absoluto do desdobramento quadrupolar E_Q à temperatura ambiente em função do volume.	84

Figura 4.8. Valor absoluto do desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) em função do deslocamento (IS).	86
Figura 4.9. Valor absoluto do desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) em função da temperatura.	87
Figura 4.10. Variação do deslocamento quadrupolar em função da temperatura com o parâmetro de rede em função da temperatura.	88
Figura 4.11. Diagrama de fases para o $MgC_{1.5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.	89
Figura 4.12. Eixo de simetria do gradiente de campo elétrico (V_{zz}).	90
Figura 4.13. Variação da razão $(\Delta E_Q)_{eff}/\Delta E_Q$ com o ângulo θ .	93
Figura 4.14. Inverso da susceptibilidade em função da temperatura.	96
Figura 4.15. Configuração vetorial dos campos para as amostras com 60 e 70% de Fe.	100
Figura 4.16. Possível configuração vetorial dos campos para amostra com 50% de Fe.	102

Lista de tabelas

	Pág
Tabela 1.1. Valores calculados de energia de magnetização (E), densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ e momentos magnéticos M .	11
Tabela 1.2. Parâmetros característicos do supercondutor intermetálico $MgCNi_3$.	14
Tabela 2.1. Amostras $MgC_y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com dopagem de Fe.	17
Tabela 2.2. Quantidade dos elementos para a produção de 0,5 g da amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,70}Fe_{0,30})_3$	19
Tabela 2.3. Temperatura de fusão dos elementos químicos utilizados na preparação das amostras.	19
Tabela 2.4. Amostras de $MgC_y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.	22
Tabela 2.5. Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}^{57}Fe_{0,01})_3$.	26
Tabela 3.1. Parâmetros de rede da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.	40
Tabela 3.2. Parâmetros de rede da série $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.	39
Tabela 3.3. Parâmetros Mössbauer para a série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.	42
Tabela 3.4. Parâmetros Mössbauer das impurezas contidas nas amostras da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.	44
Tabela 3.5. Parâmetros Mössbauer para a série $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.	46
Tabela 3.6. Parâmetros Mössbauer das impurezas contidas nas amostras da série $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.	47
Tabela 3.7. Parâmetros Mössbauer para as amostras $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$, com $0,01 \leq x \leq 0,3$ medidos a 4,2 K	50
Tabela 3.8. Parâmetros Mössbauer para as amostras $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$, com $0,40 \leq x \leq 0,70$ medidos a 4,2 K.	50
Tabela 3.9. Parâmetros Mössbauer para o Fe precipitado na amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,3}Fe_{0,7})_3$.	50

Tabela 3.10. Parâmetros Mössbauer da amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ a diferentes temperaturas	52
Tabela 3.11. Parâmetros Mössbauer para a amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60})_3$, de 1,5 até 10 K.	55
Tabela 3.12. Parâmetros Mössbauer para a amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60})_3$, de 25 até 200 K	55
Tabela 3.13. Parâmetros Mössbauer para a amostra $\text{MgC}_{0,8}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ a diferentes temperaturas.	56
Tabela 3.14. Parâmetros Mössbauer para a amostra $\text{MgC}_{0,8}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ a diferentes campos magnéticos externos aplicados (B).	60
Tabela 3.15. Parâmetros Mössbauer para a amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60})_3$ com diferentes campos magnéticos externos aplicados a 4,3 K.	62
Tabela 3.16. Parâmetros Mössbauer a 4,2 K e 7 T para as amostras da serie $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ com $x=0,50$; 0,60 e 0,70.	63
Tabela 3.17. Temperaturas de transição supercondutora.	64
Tabela 3.18. Temperaturas de transição magnética.	65
Tabela 3.19. Temperaturas de transição magnética.	68
Tabela 4.1. Magnitude de q e para os orbitais d .	86
Tabela 4.2. Probabilidades relativas para uma transição dipolar $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$.	97
Tabela 4.3. Parâmetros Mössbauer para a amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ para diferentes campos magnéticos externos aplicados.	98
Tabela 4.4. Parâmetros Mössbauer a 4,2 K e 7 T para as amostras da serie $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ com $x = 0,50$; 0,60 e 0,70.	100

INTRODUÇÃO

A recente descoberta de supercondutividade no composto intermetálico MgB_2 * tem atraído muito interesse devido a sua temperatura de transição relativamente alta ($T_c=39\text{K}$) [1]. As boas propriedades supercondutoras [2,3] e o baixo custo de fabricação o converteram rapidamente num substituto natural dos supercondutores convencionais de baixa temperatura crítica como são aqueles baseados em Nb, que têm sido até agora amplamente utilizados na indústria. Isto levou também a uma séria reconsideração na busca de novos materiais supercondutores com estruturas relativamente simples.

Subseqüente a esta descoberta, um novo supercondutor intermetálico, MgCNi_3 , com temperatura de transição supercondutora $T_c \sim 8\text{K}$, foi encontrado por T. He e colaboradores [4]. Sua temperatura de transição é muito baixa para que seja de um valor de interesse prático. Entretanto, a alta proporção de Ni (82,9%) presente no composto, um elemento que é usualmente associado ao magnetismo, sugere que as interações magnéticas possam ser de importância fundamental para a existência da supercondutividade. Além disso, levantou-se a hipótese de que esse composto possa exibir supercondutividade não convencional.

A alta simetria estrutural do MgCNi_3 (grupo espacial $Pm\bar{3}m$, tipo perovskita) é um fator favorável para a supercondutividade. Todas as perovskitas conhecidas contêm átomos de oxigênio na posição do tipo 3c (0, 1/2, 1/2), onde estados elétron-buracos têm um papel dominante no estabelecimento do estado supercondutor [5]. No caso do MgCNi_3 , os átomos de Ni ocupam as posições do oxigênio, portanto a natureza do mecanismo da supercondutividade neste composto deve ser essencialmente diferente.

A maioria das fases MXM'_3 tipo perovskitas que não são óxidos (chamadas de anti-perovskitas com $M = \text{Zn, Al, Ga, In e Sn}$; $M' = \text{Mn e Fe}$; e $X = \text{C e Ni}$), conhecidas até agora, exibem ferromagnetismo, antiferromagnetismo ou estados mistos mais complicados de ordenamentos de spin [6]. Da série de análogos estruturais, o MgCNi_3 pode ser

* O MgB_2 é um material 'antigo', conhecido desde a década dos 50, porém só recentemente foram descobertas suas propriedades supercondutoras [1].

considerado como uma fase de fronteira entre as duas famílias principais dos materiais supercondutores: os compostos intermetálicos e os óxidos tipo perovskitas.

O MgCNi_3 também é considerado o análogo tridimensional da família de supercondutores $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Tm, Er, Ho, Lu}$), que possuem temperaturas críticas de até 16 K (para $\text{Ln} = \text{Lu}$) e apresentam fortes flutuações antiferromagnéticas com possibilidade de emparelhamento não-convencional no estado supercondutor [7,8]. Estas características despertaram o interesse para estudar mais detalhadamente as propriedades físicas do MgCNi_3 .

Resultados preliminares de medidas de propriedades físicas mostram o MgCNi_3 como sendo um supercondutor convencional do tipo II com uma interação tipo elétron-fônon. Cálculos de estrutura eletrônica [9-12] mostraram que o nível de Fermi [$N(E_F)$] do MgCNi_3 está localizado na descendente de um pico estreito da densidade de estados, originado basicamente pelos estados $3d$ dos átomos de Ni (com uma contribuição de $\sim 80\%$). Estes resultados também indicam que a introdução de dopantes de elétrons ou buracos no MgCNi_3 resultaria numa diminuição ou aumento na $N(E_F)$, respectivamente. No primeiro caso (substituindo Ni por Cu) é de se esperar que a supercondutividade do sistema seja deteriorada devido a uma diminuição na densidade de estados no nível de Fermi. Já a dopagem do sistema com buracos (mudando a estequiometria do C, ou substituindo o sítio do Ni com Fe, Co ou Mn) pode resultar em um aumento na $N(E_F)$ e, em princípio, poderíamos esperar um incremento no T_c . Porém, uma $N(E_F)$ alta nem sempre é benéfica para a supercondutividade, pois tende a induzir flutuações magnéticas ou ordenamentos magnéticos que destruiriam rapidamente a supercondutividade através de uma quebra de pares [13]. Portanto, isto sugere que o MgCNi_3 encontra-se sobre a borda de instabilidade magnética, ou seja, a dopagem com buracos deve induzir uma transição de um estado supercondutor para um estado magnético.

Destes argumentos vem o interesse de dopar o MgCNi_3 com buracos, neste caso com Fe e deficiências de C, o que levaria a uma supressão do estado supercondutor devido ao aparecimento de flutuações magnéticas.

Entre as diferentes técnicas de análise disponíveis, a espectroscopia Mössbauer parece ser a melhor para este propósito já que o átomo de Fe substitui o átomo de Ni. Com esta técnica, podemos observar o aparecimento de uma ordem magnética, em alguma faixa de temperatura ou para alguma concentração de dopagem, assim como algum tipo de

modificação estrutural no material quando a temperatura é mudada ou quando um átomo do composto é substituído por outro.

Esperamos através de medidas de Espectroscopia Mössbauer e susceptibilidade AC, observar estas flutuações magnéticas, que atuam como um *pair-breaking field* ocorrem. Do mesmo modo, o aparecimento destas flutuações magnéticas é esperado também com as deficiências do conteúdo de carbono.

A exposição deste trabalho foi dividido em 5 capítulos. No capítulo 1 apresenta-se um resumo das características fundamentais dos compostos $MgCNi_3$. Os aspectos fundamentais básicos envolvidos no processo utilizado para a preparação das amostras e as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das mesmas são apresentados no capítulo 2. No capítulo 3 são mostrados os resultados obtidos. No capítulo 4 discute-se os resultados obtidos, e no capítulo 5 apresentam-se as conclusões. E, em anexo, adiciona-se um apêndice sobre os aspectos fundamentais do efeito Mössbauer.

Capítulo 1

PROPRIEDADES FÍSICAS DO MgCNi_3

A competição entre as interações magnéticas, a dimensionalidade da estrutura cristalina e as correlações eletrônicas que produzem a supercondutividade são alguns dos temas dominantes no estudo das propriedades eletrônicas de materiais complexos. Ainda que as interações magnéticas e as estruturas bidimensionais tenham sido amplamente consideradas como prejudiciais à formação de um estado supercondutor, elas são características comuns aos supercondutores de óxidos de cobre, de alta temperatura de transição supercondutora (T_c) e aos materiais supercondutores como Sr_2RuO_4 de baixo T_c , onde parecem ser contribuintes essenciais para estados eletrônicos exóticos destes compostos [14].

A recente descoberta de supercondutividade no composto intermetálico MgCNi_3 tipo perovskita por T. He e colaboradores [4] com uma temperatura crítica de 8 K forneceu uma ligação entre as duas maiores famílias de materiais supercondutores, os compostos intermetálicos e os óxidos tipo perovskitas. Este material é o análogo tridimensional da família dos supercondutores de $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$, que possuem temperaturas críticas de até 16 K [15].

1.1 Propriedades estruturais.

A estrutura do sistema MgCNi_3 é do tipo cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$, tendo os átomos de magnésio nos vértices, os de carbono no centro do corpo e os de níquel no centro das faces do cubo. O MgCNi_3 é o primeiro composto a apresentar uma estrutura tipo perovskita sem conter oxigênio. Na Figura 1.1, sua estrutura é mostrada, assim como algumas projeções dos átomos nos planos (100) e (111).

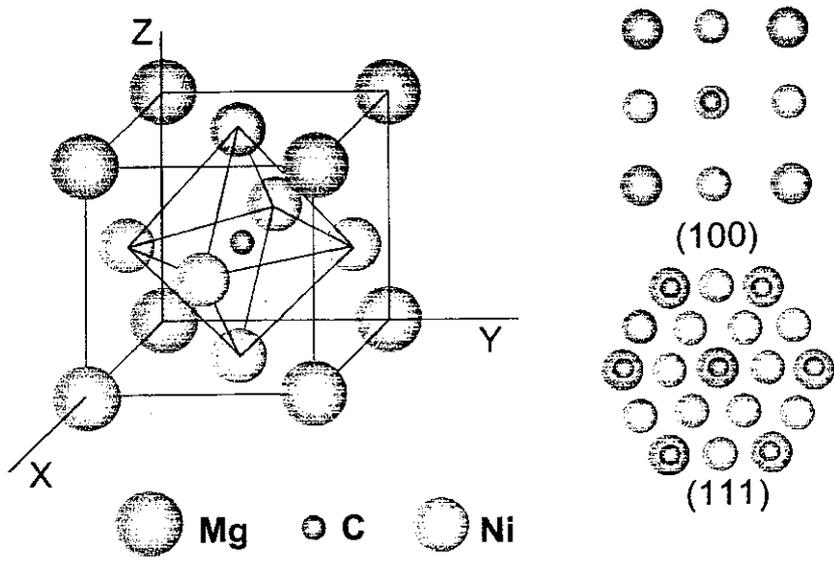


Figura 1.1. Estrutura do MgCNi₃ e suas projeções nos planos (100) e (111)

As posições atômicas dos átomos no composto são:

Mg: 1a (0, 0, 0)

C: 1b (1/2, 1/2, 1/2)

Ni: 3c (0, 1/2, 1/2)

A alta simetria estrutural do MgCNi₃ é um fator favorável para a supercondutividade [13]. Todas as perovskitas supercondutoras conhecidas até agora contêm átomos de oxigênio na posição 3c (0, 1/2, 1/2), onde os estados elétron-buracos têm um papel dominante na formação do estado supercondutor [5]. No caso do MgCNi₃, os átomos de níquel ocupam aquelas posições e, portanto, a natureza do mecanismo da supercondutividade neste composto pode ser essencialmente diferente.

Foram reportados estudos de difração de nêutrons na faixa de temperatura de 2 a 300 K [17] para detectar as mudanças estruturais a baixas temperaturas que possam ter alguma influência no estado fundamental do composto. Os resultados indicaram que nenhum tipo de esforço e/ou tensão é observado nas partículas desta amostra na faixa de temperatura estudada e nenhuma evidência de distorção estrutural foi encontrada com o decréscimo da temperatura.

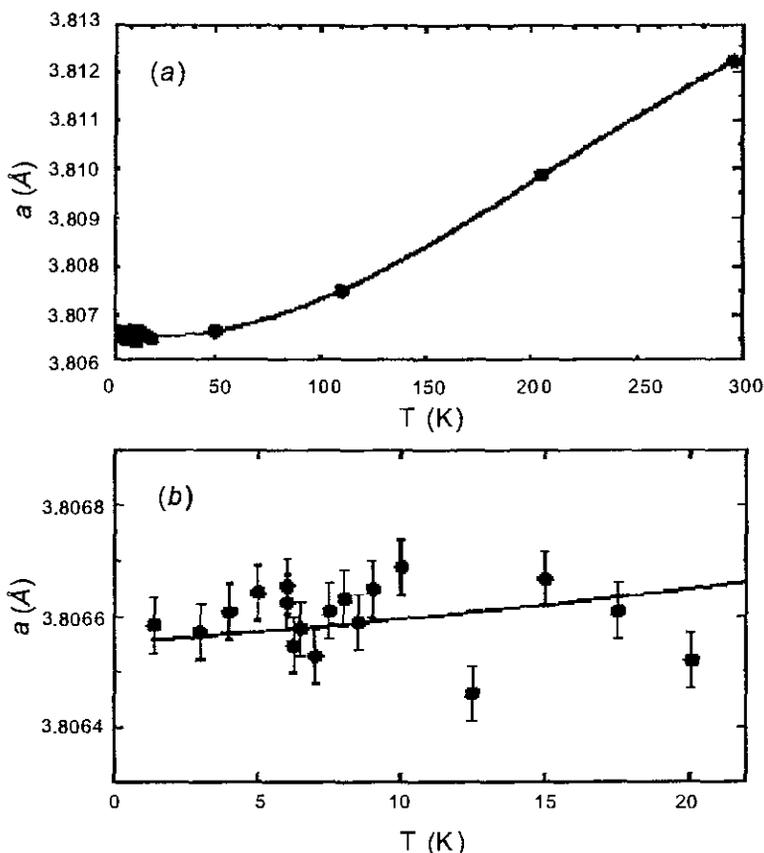


Figura 1.2. Parâmetro de rede do composto MgCNi_3 em função da temperatura [17]

O parâmetro de rede refinado, a , e o fator de Debye-Waller crescem lentamente com a temperatura. A Figura 1.2 mostra a variação do parâmetro de rede numa ampla faixa de temperatura. Estes dados foram ajustados com uma função polinomial do tipo:

$$a_T = a_0 + \alpha T + \beta T^2, \quad 1.1$$

onde a_0 , α e β são iguais a $3,8066$, $3,7985 \times 10^{-6}$ e $5,3493 \times 10^{-8}$, respectivamente. Na equação, a_T é o parâmetro de rede à temperatura T e a_0 é seu valor para $T = 0$ K. α e β são os coeficientes polinomiais e T a temperatura absoluta.

Do ponto de vista estrutural, esta amostra de elevada simetria geométrica não apresenta anomalia alguma capaz de perturbar o comportamento supercondutor convencional, porém experiências adicionais para determinar a real influência das interações magnéticas são necessárias.

1.2 Propriedades supercondutoras.

A observação de supercondutividade no MgCNi_3 é surpreendente devido à elevada proporção de níquel presente, um elemento que é usualmente associado ao magnetismo.

A caracterização magnética da transição supercondutora do MgC_xNi_3 é mostrada na Figura 1.3 [4]. A resposta magnética da transição supercondutora varia entre 7,1 K para o conteúdo de carbono nominal $x=1,1$ até 7,4 K para $x=1,5$. Para $1,0 \leq x \leq 1,1$ o sinal (supercondutor diamagnético) tem uma diminuição considerável, indicando que para $x \leq 1,1$ as propriedades supercondutoras são deterioradas.

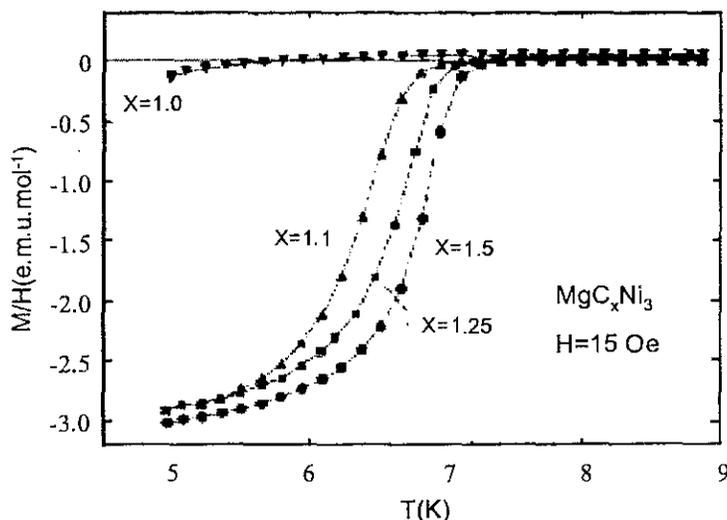


Figura 1.3. Caracterização magnética das transições supercondutoras para o MgC_xNi_3 [4].

A resistividade em função da temperatura ($5 \text{ K} \leq T \leq 290 \text{ K}$) para o MgC_xNi_3 é mostrada na Figura 1.4 [4], apresentando um valor relativamente baixo no estado normal, em torno de $90 \mu\Omega\text{cm}$ para uma amostra policristalina ($x=1,5$) à temperatura ambiente. Além disto, a dependência com a temperatura é consistente com o comportamento de um metal pobre. Por outro lado, a transição supercondutora é muito pronunciada, indicando que a fração de material com ótima estequiometria de carbono para mais alto T_c se encontra acima do limite de percolação. O ponto médio da transição resistiva é 8,4 K, tendo seu início em 8,5 K e sendo largura da transição entre 90%-10% de 0,1 K.

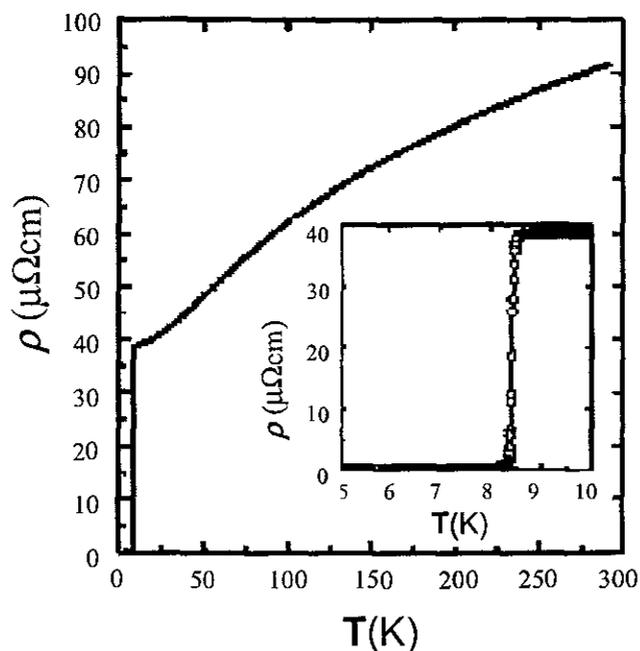


Figura 1.4. Resistividade em função da temperatura entre 5 e 290 K. (amostra de composição nominal $\text{MgC}_{1,5}\text{Ni}_3$) [4].

1.3 Supercondutividade e magnetismo no MgCNi_3 .

Cálculos da estrutura eletrônica realizados para o composto MgCNi_3 [9-12] mostraram que a densidade eletrônica de estados (DOS) apresenta um pico alto e estreito, coincidindo com o nível de Fermi. As análises das contribuições individuais dos orbitais atômicos deste pico indicaram que aproximadamente 80% desta densidade é proveniente dos estados $3d$ do níquel. Este pico estreito na energia de Fermi na DOS é uma característica típica de materiais que mostram interação magnética forte e sugere que o MgCNi_3 esteja na borda de instabilidade magnética. Isto quer dizer que a dopagem por buracos (mudando a estequiometria do C, ou substituindo o Ni com Fe, Co ou Mn) induziria uma transição do estado supercondutor para o estado magnético. Em contrapartida, a dopagem do sistema com elétrons levaria a um decréscimo da densidade de estados, diminuindo portanto o T_c . Por outro lado, Dugdale e colaboradores [9] acreditam que a interação magnética não é suficientemente forte para induzir instabilidade magnética, porém a DOS é suficientemente alta para produzir fortes acoplamentos elétron-fônon.

Na Figura 1.5 são apresentados a densidade total de estados e as contribuições de cada uma de suas componentes para o MgCNi_3 .

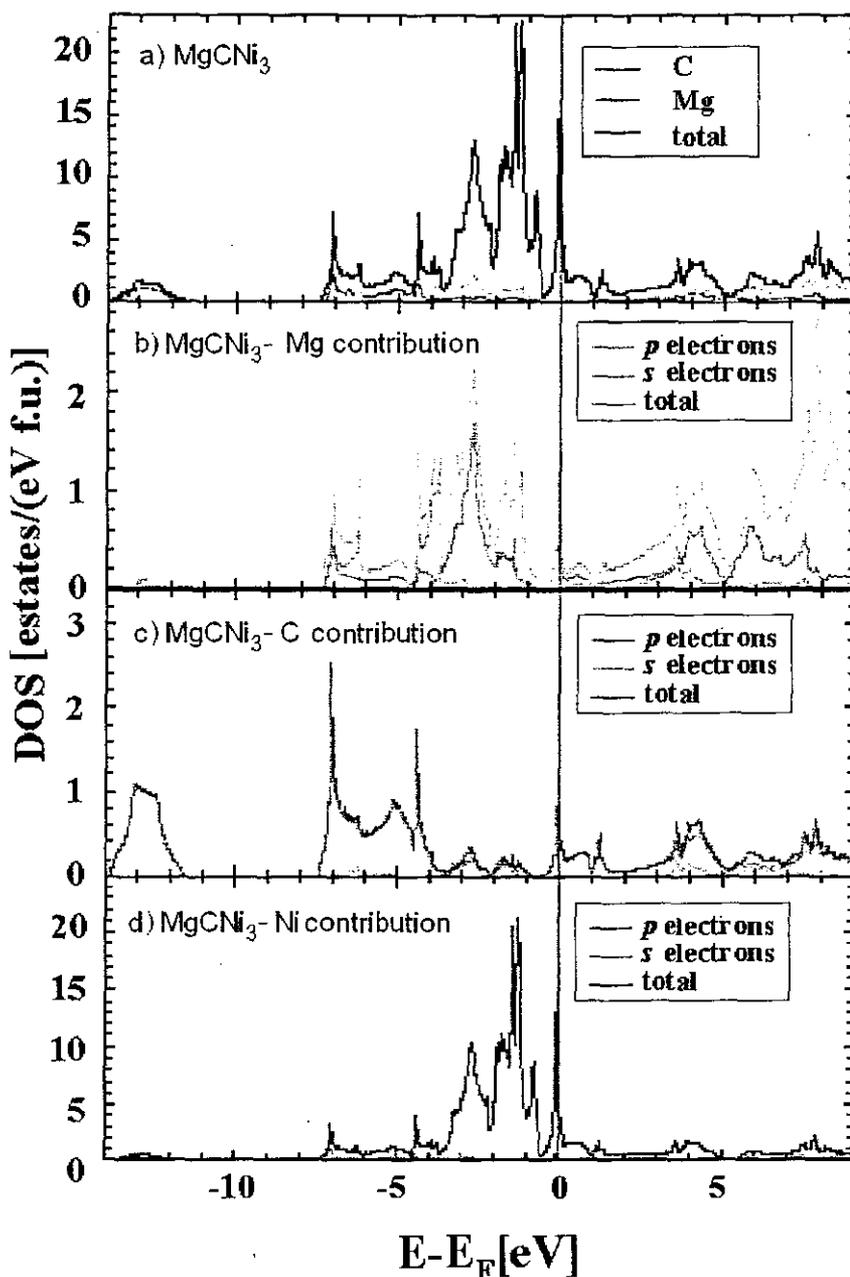


Figura 1.5. Densidade de estados (DOS) em função da energia. a) densidade total e contribuições de C e Mg; b) contribuição dos elétrons p e s do Mg; c) contribuição dos elétrons p e s do C; d) contribuição dos elétrons p e s do Ni. [11]

A decomposição da densidade de estados no nível de Fermi, $N(E_F)$, em componentes orbitais $[N_i(E_F)]$ indicam que a maior contribuição para $N(E_F)$ (4,04 estados / eV ou 88,2%) é devida aos estados $3d$ do níquel. As contribuições para $N(E_F)$ dos estados $2s$ e $2p$ do carbono e dos estados $3s$ do magnésio é igual a 0,23 (5,08%) e 0,14 estados / eV (3,03%), respectivamente [13]. A probabilidade de um sistema metálico

adotar um estado fundamental ferromagnético pode ser expressa em termos do parâmetro de Stoner,

$$S = N(E_F)I_{ex}, \quad 1.2$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e I_{ex} é a intensidade do termo de troca. Seguindo o critério de Stoner para uma transição ferromagnética $S = 1$ [18, 19] e para um sistema ferromagnético $S > 1$ [20].

O parâmetro de Stoner, calculado por Shein e colaboradores [13], para o $MgCNi_3$ é

$$S = N(E_F)I_{ex} \approx 0,5 \quad 1.3$$

e que não satisfaz o critério de Stoner. Isto significa que não há nenhum momento magnético nos átomos de Ni. Assim, o composto $MgCNi_3$ não apresentará ordem magnética e poderá ser supercondutor devido o seu valor grande de $N(E_F)$.

Como o pico localizado aproximadamente em 80 meV abaixo da E_F é muito estreito e pronunciado, este sistema tende a ser instável quando é dopado por buracos. Logo, um número pequeno de buracos como dopantes pode induzir uma instabilidade magnética, pois o preenchimento de buracos num esquema de banda rígida produz instabilidade magnética. Assim, a substituição do níquel por um átomo virtual com número atômico 27,93 (correspondente a uma dopagem de 7% de cobalto) levaria a um parâmetro de Stoner maior do que 1 [21]. Este comportamento, porém, não é consistente com os trabalhos recentes que não mostram evidência de um ordenamento magnético de longo alcance no caso de dopagem com cobalto [21].

Cálculos de momento magnético para o $MgCNi_3$ dopado com Fe e Co foram realizados por In Gee e colaboradores [22]. Nesse trabalho, a integral de troca de correlação atômica para uma transição magnética para elementos metálicos foi tomada como sendo aquela calculada por Janak [20], correspondendo aos valores 0,46 eV (Fe), 0,49 eV (Co) e 0,50 eV (Ni). Estes valores em compostos não são muito diferentes dos elementos puros, adotando o valor de I_{ex} correspondente ao Ni, 0,5 eV [23], para suas discussões qualitativas. Para o $MgCNi_3$ foi calculada uma $N(E_F)$ aproximadamente de 1,8 estados/eV-átomo, que dá um fator de Stoner aproximadamente de 0,9, o qual não satisfaz o critério de Stoner, e não será possível o estabelecimento de um estado ferromagnético no $MgCNi_3$ [22].

Tabela 1.1. Valores calculados de energia de magnetização (ΔE), densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ e momentos magnéticos M [22].

x	Sistema	$\Delta E(\text{meV})$	$N^T(E_F)$	$M(\mu_B)$
(a) não dopado				
0	MgCNi_3	+0.2	1.8	
(b) dopado com Co				
1	MgCNi_2Co	+0.2	1.2	
2	MgCNiCo_2	0.0	0.7	
3	MgCCo_3	-30.4	2.0	0.34(Co)
(c) dopado com Fe				
1	MgCNi_2Fe	0.0	0.5	
2	MgCNiFe_2	-271.6	2.9	0.08(Ni) 1.19(Fe)
3	MgCFe_3	-379.1	3.4	1.42(Fe)
(d) $\text{MgC}(\text{FeCoNi})$				
	$\text{MgC}(\text{FeCoNi})$	-60.6	2.6	0.97(Fe) 0.24(Co) 0.03(Ni)

Para os sistemas $\text{MgCNi}_{3-x}\text{M}_x$, $\text{M}=\text{Co}$ e Fe , com $x=1$ espera-se que a supercondutividade permaneça no sistema dopado com Co pelos argumentos apresentados acima e consistente com os dados experimentais [16]. Por outro lado, espera-se que, para o caso do Fe, o sistema seja paramagnético devido ao baixo valor de $N(E_F)$ e energia de magnetização zero. Assim que x aumenta, é de se intuir que o sistema dopado com Co vire paramagnético com $x=2$ e ferromagnético para $x=3$, enquanto que para o sistema dopado com Fe, o estado ferromagnético seria alcançado com $x=2$.

A origem microscópica da supressão da supercondutividade e a sucessiva transição ferromagnética que se segue com o incremento do x pode ser entendido analisando DOS mostradas na Figura 1.6. Para o caso MgCNi_3 ($x=0$), a DOS total concorda bem com cálculos prévios de estrutura de bandas [9, 12]. Com relação à dopagem, encontra-se que a forma total da DOS não muda muito em relação ao MgCNi_3 , mas suas larguras de banda são aumentadas e a localização de E_F é deslocada, conforme a dopagem e o valor de x . A

concentração de buracos na banda d é alterada ao dopar o composto com Fe ou Co. Isto modifica a localização do pico na E_F apesar da concentração ser a mesma em ambos sistemas. Além do mais, encontrou-se também que a taxa de alargamento da banda, o deslocamento com o incremento de x do sistema dopado com Fe é muito maior do que o sistema dopado com Co. O número de buracos da banda d do Fe é muito maior do que a de Co. Estas características são bem explicadas por um modelo simples de banda rígida, onde os dopantes de ferro e cobalto no $MgCNi_3$ comportam-se como uma fonte de buracos da banda d ao invés de centros de dispersão magnética. Conforme discutido por Hayward e colaboradores [10], existe uma discordância. É interessante ressaltar que a forma da DOS do composto hipotético $MgC(FeCoNi)$ é semelhante àquelas do caso $x=2$ mostrada na Figura 1.6. Perto da E_F , os picos da DOS são similares aos do sistema dopado com Fe, enquanto que os picos em torno de $-2,0$ eV são similares ao do sistema dopado com Co. Esta característica implica que as bandas d de cada elemento podem ser tratadas como bandas rígidas.

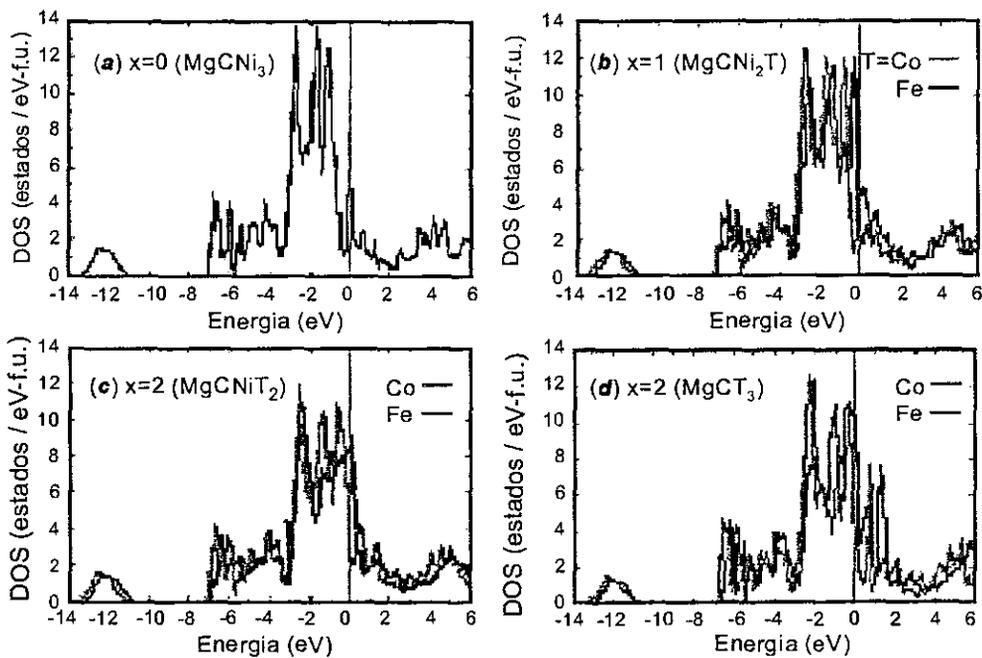


Figura 1.6. Cálculo da densidade total dos estados para: (a) $MgCNi_3$, (b) $MgCNi_2Co$ e $MgCNi_2Fe$, (c) $MgCNiCo_2$ e $MgCNiFe_2$ e (d) $MgCCo_3$ e $MgCFe_3$, [22].

Os momentos magnéticos calculados para cada um dos átomos de Fe, Co e Ni, mostrados também na Tabela 1.1, são muito reduzidos em relação a seus estados nos metais puros (*bulk*). É considerado que isto provém da forte hibridização $p-d$ dos átomos metais de transição, posicionados nas faces centradas, com o carbono no centro da cela

unitária [22]. O comportamento da banda d do Ni, Co e Fe nestes compostos é um exemplo típico do modelo de bandas rígidas para o ferromagnetismo metálico [10]. No trabalho de In Gee Kim et al. [22], também foi encontrado, no caso do MgCNiFe_2 , que o momento magnético do níquel é reduzido a um valor de $0,08 \mu_B$, enquanto que para o ferro é calculado um valor de $1,19 \mu_B$, o qual está mais próximo do valor ($1,42 \mu_B$) no MgCFe_3 . Este resultado implica que o momento magnético de um átomo metal de transição numa das faces centradas do cubo é um tanto independente daquela que se encontra na outra face centrada, como esperado das suas ocupações espacialmente ortogonais na célula unitária. Tal independência do magnetismo dos átomos nas faces centradas é também confirmado pelo cálculo do momento magnético do hipotético $\text{MgC}(\text{FeCoNi})$ (a saber $0,97$; $0,24$ e $0,03 \mu_B$ para o ferro, cobalto e níquel, respectivamente) os quais são aproximadamente proporcionais ao número de buracos nas bandas d .

Da análise das DOS de *spins*-polarizados do hipotético composto $\text{MgC}(\text{FeCoNi})$ confirma que os dopantes de cobalto e ferro no MgCNi_3 atuam mais como uma fonte de buracos na banda d de *spins* minoritários ao invés de centros de dispersão magnética que destroem a supercondutividade. Além do mais, confirma a independência do momento magnético de cada átomo metal de transição de face centrada.

Assim, dos resultados da energia total e do parâmetro de Stoner estimado usando a DOS calculada, é esperado que a supressão da supercondutividade com o incremento da dopagem deva ocorrer mais rapidamente para o sistema dopado com ferro do que para o sistema dopado com cobalto, com transição ferromagnética ocorrendo para $x \geq 2$ para o cobalto, e $x < 2$ para o ferro. Cálculos feitos também para o sistema hipotético $\text{MgC}(\text{FeCoNi})$ concluíram que o mesmo seria ferromagnético com momento magnético de $0,97$, $0,24$, e $0,03 \mu_B$ para o ferro, cobalto e níquel, respectivamente, sendo eles aproximadamente proporcionais ao número de buracos de spin minoritário da banda d . Dos cálculos da densidade de estados, dopantes de ferro e cobalto nos sítios do níquel no MgCNi_3 são considerados como fornecedores de buracos da bandas d , e suas propriedades magnéticas são explicadas convencionalmente por desdobramento de spin da banda d como no caso usual do ferromagnetismo metálico.

1.4 Parâmetros supercondutores do MgCNi₃.

Tabela 1.2. Parâmetros característicos do supercondutor intermetálico MgCNi₃ [24].

Parâmetros
$T_c = 7,63 \text{ K}$
$\mu_0 H_{c2}(0) = 14,4 \text{ T}$
$\mu_0 H_c(0) = 0,22 \text{ T}$
$\mu_0 H_{c1}(0) = 13 \text{ mT}$
$\xi(0) = 46 \text{ \AA}$
$\lambda(0) = 2130 \text{ \AA}$
$k(0) = 46$
$\gamma = 9,2 \text{ mJ/mol} \cdot \text{Ni} \cdot \text{K}^2$
$\Theta_D = 280 \text{ K}$
$\Delta C / \gamma T_c = 2,3$
$2\Delta / k_B T_c = 4,6$

Todos os dados de calor específico mostrados na Tabela 1.2 parecem ser consistentes dentro do contexto do acoplamento moderado BCS, sendo surpreendente que tal supercondutor instável ao ferromagnetismo se comporte tão convencionalmente.

Por ser um supercondutor, tipo perovskita, parecido com o Ba_{1-x}K_xBiO₃ e com os cupratos supercondutores, o MgCNi₃ é especial devido ao fato de não ser um óxido e também não conter cobre. De acordo com a experiência anterior com cupratos, a dimensionalidade e os números de portadores numa perovskita podem ser manipulados com relativa facilidade mudando a composição ou a dopagem. Conseqüentemente, é provável que alguns supercondutores futuros relacionados ao MgCNi₃ apresentem um T_c muito mais elevado. Entretanto, MgCNi₃ pode ser considerado como o Ni metálico fcc com somente um quarto de Ni substituído por Mg e com o C localizado nos sítios octaédricos. Uma vez que o Ni é ferromagnético, a ocorrência de supercondutividade no MgCNi₃ é realmente surpreendente. Na realidade é previsto teoricamente que o MgCNi₃ é instável ao ferromagnetismo quando dopando acima de 12% de Na ou Li [25]. Neste

contexto, MgCNi_3 poderia ser um supercondutor perto do ponto crítico do ferromagnetismo quântico [26, 27].

Um possível acoplamento magnético devido às flutuações do *spin* foi proposto [9] e até mesmo um emparelhamento de ondas- p no MgCNi_3 foi sugerido por ser compatível com as fortes flutuações ferromagnéticas de spin [28]. Se fosse um supercondutor tipo onda- p , ele poderia ser aquele com mais elevado T_c (por exemplo, comparado a Sr_2RuO_4 com o $T_c \leq 1,5$ K). Estes cenários críticos foram analisados no trabalho de J. Y. Lim e colaboradores [28], que chegaram à conclusão de que o MgCNi_3 possui um comportamento tipo BCS (considerando as medidas de calor específico $C(T)$) no estado supercondutor.

OS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

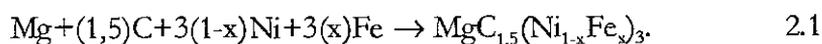
2.1 Preparação das amostras.

Foram produzidos dois grupos de amostras para realizar este trabalho. O primeiro grupo contendo o composto $MgCNi_3$ e amostras dopadas com quantidades diferentes de Fe; este grupo foi identificado como $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $0 \leq x \leq 0,7$. O segundo grupo é formado por amostras com variadas quantidades de C no composto $MgCNi_3$ dopado com 1% de Fe; este grupo é identificado como $MgC_y(Ni_{0,99}^{57}Fe_{0,01})_3$, onde $y=0,5; 0,8; 1,0$ e $1,5$. A dopagem com o isótopo de ^{57}Fe foi necessária nos compostos com menos de 10% de Fe para permitir a realização de medidas de Espectroscopia Mössbauer. Todas as amostras preparadas são listadas na Tabela 2.1. Para este trabalho foram selecionadas as amostras de melhor qualidade, isto é, aquelas que apresentavam uma menor quantidade da fase secundária (impurezas) na caracterização estrutural por raios-X.

Os elementos utilizados possuíam elevado grau de pureza, Ni e Fe (99.999%), C (99.995%) e Mg (99.99%). C, Fe e Ni foram usados em pó fino de aproximadamente 400 *mesh*, enquanto que o Mg foi cortado em flocos pequenos.

As amostras foram preparadas em quantidades fora da estequiometria. O composto $MgCNi_3$ requer um excesso de C para ser formado pelas condições de sintetização, tendo sido usada a composição nominal $MgC_{1,5}Ni_3$. Logo a composição nominal para os compostos dopados com Fe será dada por $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$. As equações estequiométricas empregadas foram

- Para o sistema dopado com Fe



- Para o sistema com conteúdo de C variável

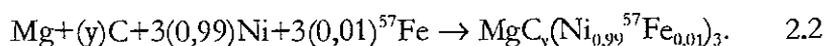


Tabela 2.1. Amostras $MgC_y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com dopagem de Fe.

$MgC(Ni_{1-x}Fe_x)_3$	Identificação da amostra	% Fe precipitado	% C precipitado
$MgC_{1,5}Ni_3$	AM6	----	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,95}Fe_{0,05})_3$	AM7	----	>2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,90}Fe_{0,10})_3$	AM8	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,80}Fe_{0,20})_3$	AM9	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,70}Fe_{0,30})_3$	AM10	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,60}Fe_{0,40})_3$	AM11	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$	AM13	6	>2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,30}Fe_{0,70})_3$	AM14	18	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,20}Fe_{0,80})_3$	AM15	31	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$	AM17	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,93}Fe_{0,07})_3$	AM19	24	----
$MgC_{1,5}(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$	AM20	15	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$	AM22*	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,97}Fe_{0,03})_3$	AM23*	50	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,96}Fe_{0,04})_3$	AM24*	40	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,94}Fe_{0,06})_3$	AM25*	16	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,92}Fe_{0,08})_3$	AM26*	24	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,91}Fe_{0,09})_3$	AM27*	23	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,98}Fe_{0,02})_3$	AM28*	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,20}Fe_{0,80})_3$	AM30	----	>2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,30}Fe_{0,70})_3$	AM31	----	>2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$	AM32	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,91}Fe_{0,09})_3$	AM33	----	<2
$MgC_{1,5}(Co_{0,99}Fe_{0,01})_3$	AM37*	49	<2

$\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$	Identificação da amostra	% Fe precipitado	% C precipitado
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$	AM48*		<2
$\text{MgC}_{0,8}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$	AM53*	28	---
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,995}\text{Fe}_{0,005})_3$	AM54*	0	<2
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,997}\text{Fe}_{0,003})_3$	AM55*	0	<2
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_3$	AM58	10	<2
$\text{MgC}_{0,8}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$	AM60*	20	<2
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60})_3$	AM61	9	>2
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_3$	AM62	10	<2
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})_3$	AM63	33	----
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_3$	AM65	9	<2
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})_3$	AM66	28	----
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,10}\text{Fe}_{0,90})_3$	AM67	78	---
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60})_3$	AM69	4	<2
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60})_3$	AM70	12	<2
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})_3$	AM72	24	---
$\text{MgC}_{0,8}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$	AM75*	22	---
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})_3$	AM80	----	>2
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_3$	AM91	8	<2

Em todas as amostras produzidas, a quantidade de Mg foi acrescida em 20% da quantidade estequiométrica calculada para compensar sua evaporação. Como exemplo, na Tabela 2.2 são mostradas as quantidades usadas para preparar a amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,70}\text{Fe}_{0,30})_3$.

Tabela 2.2 Quantidade dos elementos para a produção de 0,5g da amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,7}Fe_{0,3})_3$

Elemento	Peso Estequiométrico (g)	Peso Utilizado (g)
Mg	0,05630	0,06756
C	0,04174	0,04174
Ni	0,11644	0,11644
Fe	0,28552	0,28552

Vários métodos de preparação foram testados até se identificar aquele que resultou em amostras de melhor qualidade, considerando o padrão citado na literatura por T. He e colaboradores [4]. Foi encontrada uma certa dificuldade em estabelecer um percentual ideal de Mg a ser empregado além da quantidade estabelecida pela estequiometria, em virtude de o ponto de fusão do Mg ser muitas vezes menor do que os outros componentes do sistema (Tabela 2.3).

Tabela 2.3. Temperatura de fusão dos elementos químicos utilizados na preparação das amostras.

Elemento	Temperatura ($^{\circ}C$)
Mg	650
C	3527
Ni	1728
Fe	1538

Nos diferentes métodos de preparação testados, foram mudados principalmente o tempo e a ordem de mistura dos elementos, isto para evitar precipitações de Fe nos compostos. Assim como o tamanho dos flocos de Mg, sendo o melhor processo o descrito a seguir.

1. Mistura em gral de ágata, começando com Fe e Ni, acrescentando logo em seguida o C e finalmente os flocos de Mg.
2. Compactação da mistura produzida em pastilhas por prensagem.
3. As amostras compactadas são embrulhadas em folhas de tântalo e seladas em uma ampola de quartzo em atmosfera de Ar + 5% H_2 , tendo sido anteriormente submetida a um vácuo mecânico (10^{-2} Pa).

4. A ampola selada é tratada em forno tubular com uma rampa de aquecimento de 300°C/h até 600°C por 0,5 h seguido de uma segunda rampa de aquecimento de 300°C/h até 900°C permanecendo por 1 h. O forno é então desligado e o resfriamento é feito ali mesmo.
5. Após o resfriamento, as amostras são novamente moídas e os passos 2, 3 e 4 são repetidos, porém o ciclo térmico seguido neste caso é uma rampa de aquecimento de 300°C/h até 900°C permanecendo por uma hora, seguido de uma rampa de resfriamento lento. Os ciclos térmicos são mostrados na Figura 2.1.

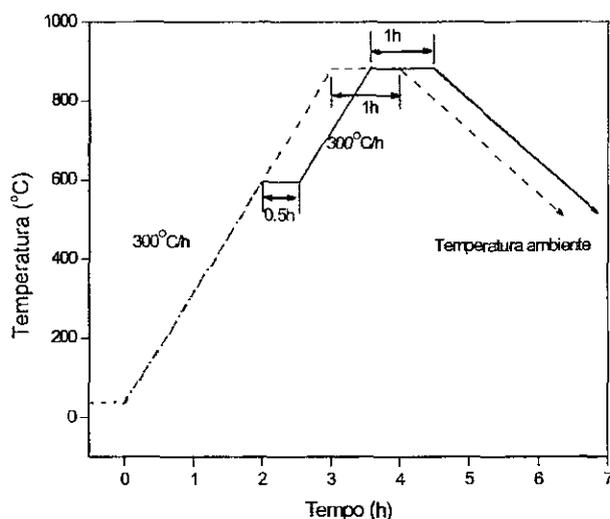


Figura 2.1. Ciclos de tratamentos térmicos na preparação das amostras.

Na Tabela 2.1 observa-se que não foi possível obter amostras com conteúdos nominais de Fe acima de 70%. Amostras com $x=0,8$ e $0,9$ apresentam uma alta porcentagem de Fe e C precipitados, a fase correspondente ao $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ estava presente em pequenas quantidades e os parâmetros das caracterizações (espectroscopia Mössbauer e raios-X) davam para esta fase valores iguais aos de amostras com conteúdos nominais de Fe muito menores. Amostras com $x=1,0$ não foram obtidas e todas as tentativas resultaram em pastilhas com alta dureza, já no primeiro tratamento térmico. Sabe-se que o Fe e o Mg são imiscíveis (ver diagrama de fases, Figura 2.2) e que a temperatura de evaporação do Mg está perto da temperatura do tratamento térmico e é muito menor que a dos outros componentes.

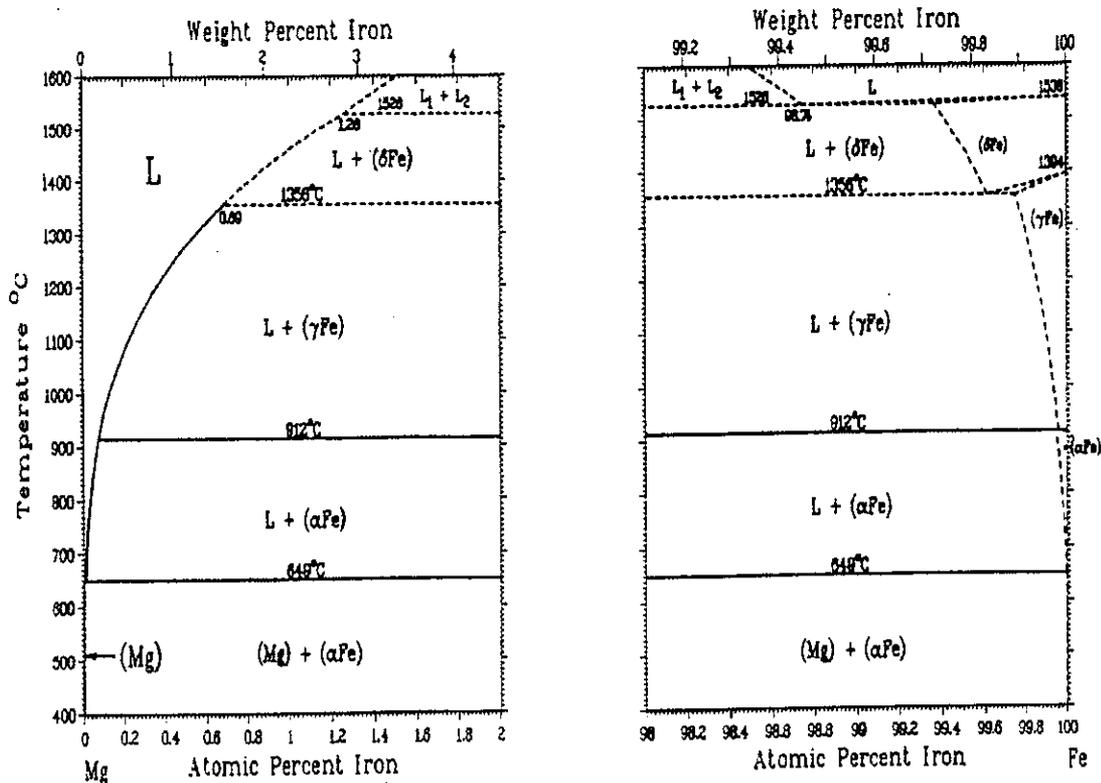


Figura 2.2. Diagrama de fase do Fe-Mg.

2.2 Teste de Qualidade.

A análise de fases foi feita através do difractograma de raios-X das amostras em pó à temperatura ambiente. Nas medidas realizadas por W. Vanoni, no difratômetro Rigaku do CBPF, usou-se radiação $\text{Cu-K}\alpha$ com comprimento de onda, λ , de 1,5418 Å e a variação do ângulo de espalhamento, 2θ , de 20° para 140°. Desta análise foram identificadas as fases estruturais existentes e obtidos os parâmetros de rede a partir do refinamento pelo método de Rietveld. Esta técnica tem uma limitação quando se quer determinar impurezas menores que 5%, tendo sido necessário realizar um acompanhamento com medidas de espectroscopia Mössbauer, para se ter uma melhor caracterização das amostras. Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente e com velocidades Doppler relativamente altas para determinar uma possível precipitação de Fe- α . As amostras escolhidas para nosso trabalho foram as seguintes:

Tabela 2.4. Amostras de $MgC_y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ escolhidas para nosso trabalho.

$MgC(Ni_{1-x}Fe_x)_3$	Identificação da amostra	% Fe precipitado	% C precipitado
$MgC_{1,5}Ni_3$	AM6	----	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,90}Fe_{0,10})_3$	AM8	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,80}Fe_{0,20})_3$	AM9	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,70}Fe_{0,30})_3$	AM10	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,60}Fe_{0,40})_3$	AM11	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$	AM17	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$	AM22*	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,98}Fe_{0,02})_3$	AM28*	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$	AM32	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,995}Fe_{0,005})_3$	AM54*	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,997}Fe_{0,003})_3$	AM55*	0	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,30}Fe_{0,70})_3$	AM58	10	<2
$MgC_{0,8}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$	AM60*	20	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$	AM69	4	<2
$MgC_{1,5}(Ni_{0,30}Fe_{0,70})_3$	AM91	8	<2

*Amostras dopadas com ^{57}Fe .

2.3 Espectroscopia Mössbauer.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada na fluorescência nuclear sem perda de energia por recuo. Este efeito, descoberto por R. Mössbauer na sua tese de doutorado, lhe deu o prêmio Nobel de Física (vide apêndice).

Depois da exploração dos aspectos básicos de Física revelados nos espectros Mössbauer das amostras, foi desenvolvida uma análise da espectroscopia com a finalidade

de estudar as interações hiperfinas que ocorrem entre o núcleo e os elétrons nos átomos chamados Mössbauer. Isto permite obter informação da estrutura eletrônica do átomo em estudo, a qual pode ser relacionada com a ordem local e ordem magnética.

Embora o efeito Mössbauer ocorra com aproximadamente 100 transições nucleares de alguns 40 elementos, neste trabalho, o interesse encontra-se particularmente na transição Mössbauer de 14,4 KeV do ^{57}Fe , que envolve a transição nuclear $I=3/2 \rightarrow I=1/2$ que, além de ser uma das espectroscopias Mössbauer mais estudadas, permite o estudo do comportamento magnético dos materiais que contêm Fe.

Os espectros Mössbauer foram obtidos em função da temperatura no intervalo de 1,5 até 300 K e também com campo magnético externo aplicado.

2.3.1 Princípio de funcionamento.

Apresentamos aqui os princípios básicos do funcionamento do equipamento Mössbauer utilizado neste trabalho. A Figura 2.3 mostra o esquema de montagem do espectrômetro Mössbauer. No equipamento distinguem-se basicamente dois tipos de unidades de operação: as unidades de controle de energia e as unidades de aquisição de dados.

Unidades de controle de energia:

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

Unidades de aquisição de dados :

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

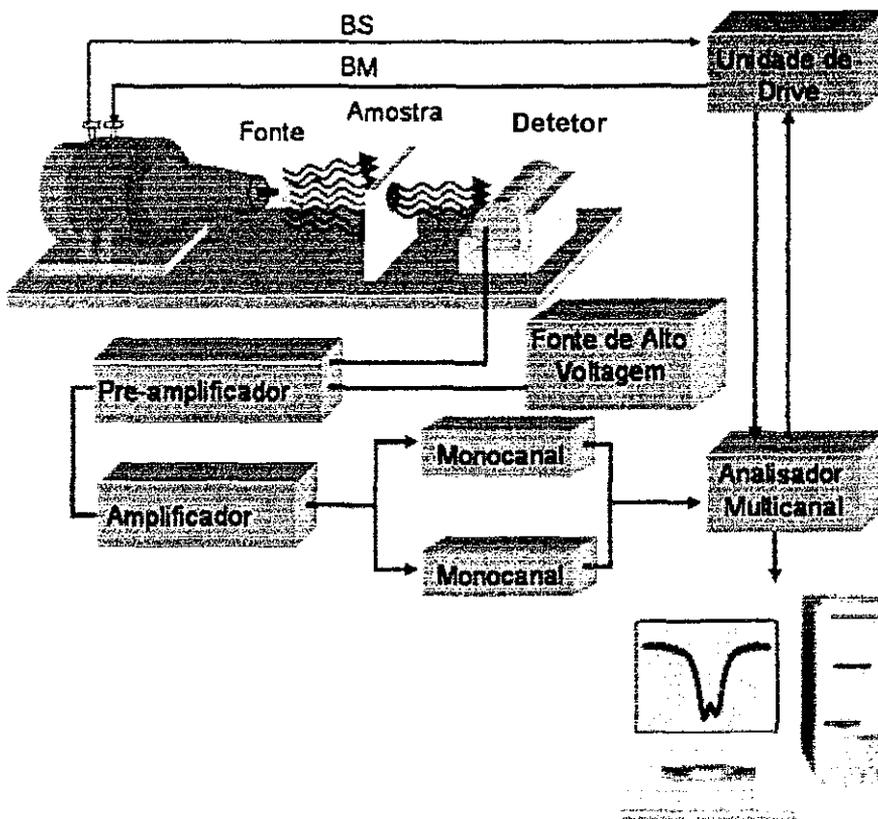


Figura 2.3. Disposição do espectrômetro Mössbauer utilizado na realização deste trabalho

O funcionamento básico do espectrômetro Mössbauer 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), 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). 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* que, 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.

A detecção dos raios gama ressonantes de 14,4 KeV do ^{57}Fe é feita através de um detector de gás proporcional com mistura de Kr/Co₂, e o sinal correspondente é pré-amplificado e amplificado antes de passar ao analisador multicanal. O MBMCA 1 recebe os pulsos provenientes dos dois analisadores monocanais, que, 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 coincide com a frequência do transdutor de forma que cada canal corresponde a uma determinada velocidade do transdutor. Finalmente, depois que o último canal foi acionado, o analisador multicanal emite novamente um pulso que detem o avanço dos canais, voltando a repetir a seqüência. Os pulsos que chegam dos analisadores num determinado canal são somados estatisticamente com os pulsos anteriores.

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

Em geral, o programa utilizado para o ajuste dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe é o NORMOS SITE, na versão de outubro de 1992, descrita por R.A. Brand [29]. Há duas versões deste programa: NORMOS/SITE, que é para ajustar espectros compostos de um certo número discreto de subespectros, e o NORMOS/DIST, que é para o caso de uma distribuição de desdobramentos magnéticos hiperfinos ou quadrupolares elétricos. Os dois programas usam mínimos quadrados com o método de Levenberg-Marquardt para o ajuste dos espectros.

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram obtidos com fontes de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ de 25 mCi para os espectros à temperatura ambiente, e de 50 mCi para os espectros a baixas temperaturas (ver apêndice). As velocidades dos espectros foram calibradas, utilizando a fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ e como absorvedor uma folha de Fe- α , que apresenta como espectro um único sexteto de campo hiperfino de 33 Teslas.

2.3.2 Determinação da espessura do absorvedor.

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

Gary J. Long propõe um método para o cálculo aproximado do peso ideal do absorvedor [30]. 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.

A espessura ideal do absorvedor Mössbauer dada em gramas por centímetro quadrado (t), conforme a aproximação, está dada 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.

Neste trabalho, foi utilizado o primeiro caso em que o *background* das componentes do sistema de medida é muito pequeno, sendo t dado pela equação:

$$t = \frac{2}{\sum_i f_i \mu_{e,i}}, \quad 2.3$$

onde f_i representa a fração da massa do elemento i presente no absorvedor. Por exemplo, para a amostra de $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01})_3$, a Tabela 2.5 lista os valores calculados. Então, $t=0,06535 \text{ g/cm}^2$.

Tabela 2.5. Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01})_3$.

I	f_i	$\mu_{e,i} [\text{cm}^2/\text{g}]$	$f_i \cdot \mu_{e,i}$
Mg	0,05566	6,8	0,378488
C	0,04127	0,87	0,035905
Ni	0,39923	75	29,94225
Fe	0,00384	64	0,245760
$\sum_i f_i \mu_{e,i} = 30,602403$			

Este método foi aplicado para preparar os diferentes absorvedores para as medidas de espectroscopia Mössbauer. Previamente foram feitos os cálculos de área do porta-amostra utilizado, e depois foram pesados os compostos para se obter uma boa absorção.

2.3.3 Criostato para medidas Mössbauer com campo magnético externo (*Superconducting Magnet System*).

Neste trabalho, os espectros Mössbauer em função da temperatura e com campo magnético externo aplicado, em geometria de transmissão, foram obtidos utilizando um criostato Oxford, que possibilita o resfriamento da amostra até 1,5 K e gera um campo magnético de até 10 Teslas. Este criostato foi adquirido com apoio da Volkswagen Foundation da Alemanha.

Basicamente, o *Superconducting Magnet System* consiste de duas unidades principais: um *insert*, contendo o suporte da amostra, unidade de drive, fonte radioativa, aquecedor, sensores, etc e um criostato contendo a bobina supercondutora.

O *insert* possui duas câmaras: a câmara maior interna, que é preenchida com gás de troca, contém a haste do *drive* e a fonte radioativa (além disso, é possível colocar um sensor de temperatura e um sensor de campo magnético); a câmara externa contém o suporte da amostra e o sensor de temperatura, localizado próximo a um aquecedor que permite o controle de temperatura. Esta câmara externa é fechada com um “copo” com janela ótica e selada com silicone a vácuo. Posteriormente, é introduzida uma pequena quantidade de gás de troca na câmara da amostra, mas sem quebrar completamente o vácuo (Figura 2.4).

O criostato consiste de uma câmara de vácuo de isolamento, um reservatório de nitrogênio líquido, outra câmara de vácuo de isolamento (ambas as câmaras de vácuo estão conectadas) e um reservatório de hélio líquido no fundo do qual está montada verticalmente a bobina supercondutora, de tal modo que a cavidade se encontra alinhada com a câmara mais interna do criostato. O *insert* é colocado ao longo desta câmara, de forma que a amostra fique no meio da bobina supercondutora (Figura 2.4). A bobina supercondutora consiste de um número de seções de solenóides co-axiais feitas de um fio supercondutor, o que tem como principal vantagem, operar em modo permanente. Neste tipo de operação, o circuito supercondutor é fechado para formar um circuito contínuo, o que permite que a fonte de corrente externa possa ser desligada.

A câmara do criostato onde é introduzido o *insert*, é mantida com um fluxo constante de hélio a 4,2 K, através de um tubo capilar que se conecta com o reservatório de He através de uma válvula capilar proveniente do reservatório de He. Este fluxo constante de gás é controlado automaticamente pela válvula de acordo com a temperatura desejada. Adaptado a este compartimento, há um sistema de bombeamento do He do *insert*, que permite baixar a temperatura até 1,5 K.

A eletrônica para medidas de espectroscopia Mössbauer de transmissão é a convencional. O *drive* é fixado na parte superior do *insert* e o movimento da fonte é realizado através de uma haste que vai por dentro da câmara mais interna do *insert*. O detector é colocado embaixo do criostato, alinhado à janela ótica (Figura 2.4).

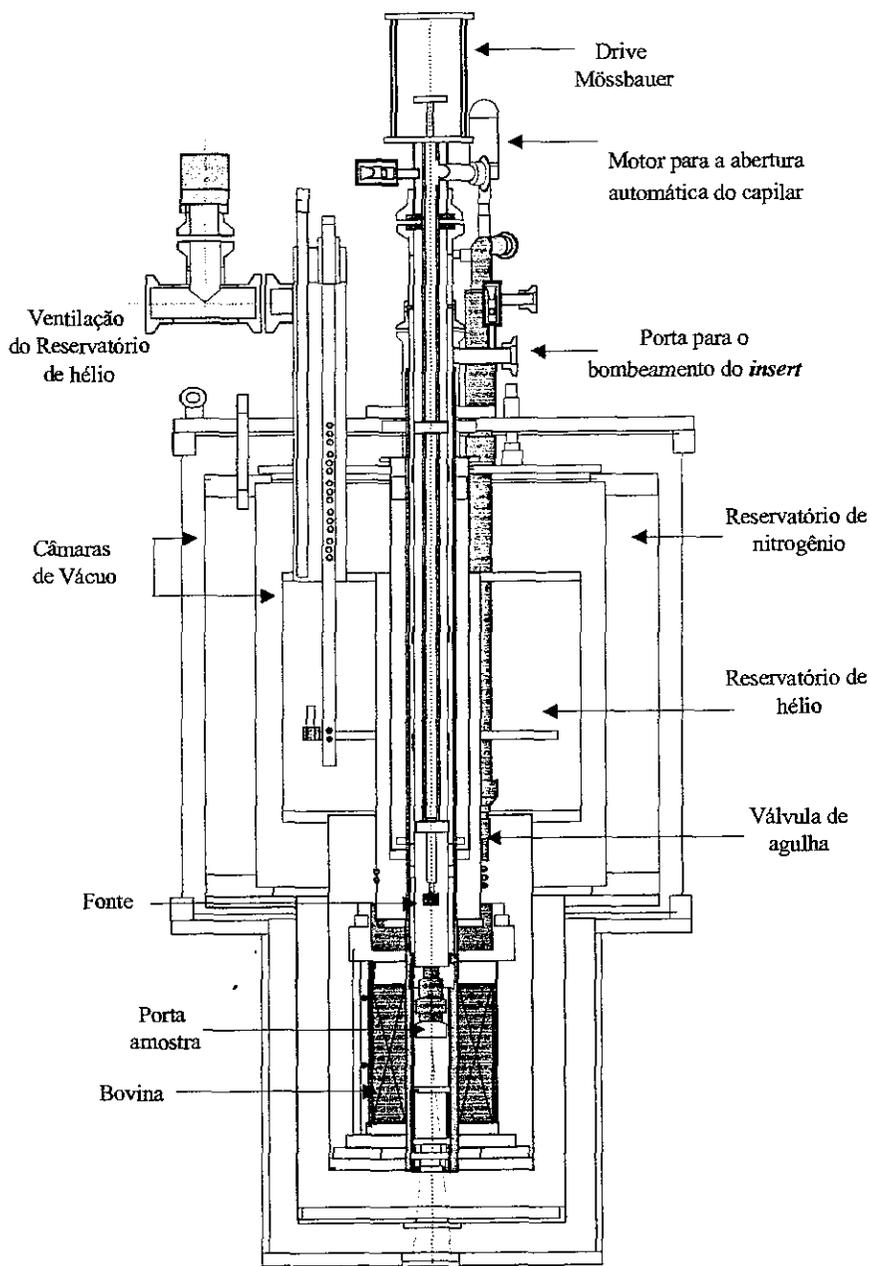


Figura 2.4. Criostato Oxford - *Superconducting Magnet System*.

2.4 Susceptibilidade e magnetização.

Medidas de susceptibilidade AC têm sido extensivamente utilizadas no estudo de diversos sistemas magnéticos, em particular supercondutores. Sua simplicidade experimental, aliada a grande sensibilidade e baixo custo, fazem desta técnica um dos modos mais usuais de determinar a temperatura crítica de materiais supercondutores. Sua utilidade porém, não se resume apenas a isso. Importantes informações sobre a microestrutura e homogeneidade da amostra também podem ser obtidas, assim como características intrínsecas como densidade de corrente crítica, profundidade de penetração AC, entre outras. Desta forma, a susceptibilidade AC é de enorme utilidade na caracterização de materiais supercondutores. A sua aplicação no estudo da dinâmica de vórtices nestes materiais é um pouco menos comum, mas esta técnica também tem se revelado muito útil, fornecendo importantes informações nesta área.

2.4.1 Magnetômetro a SQUID.

O sistema de medidas que foi utilizado para a obtenção das curvas de susceptibilidade é o sistema *Magnetic Property Measurement System* (MPMS) da empresa *Quantum Design*. Este dispositivo consiste de um criostato de metal, onde se insere o dispositivo para medidas, um console contendo a eletrônica digital, um compressor, uma fonte de corrente do sistema, um dispositivo *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID), um eletroímã supercondutor e o sistema de controle de temperatura, além da interface com o usuário (computador PC e *Software*). O Magnetômetro a SQUID é capaz de realizar medidas com campos magnéticos de intensidade de até 5,5 T e temperaturas que variem entre 2 e 400 K. O controle de temperatura é obtido através de aquecedores (*heaters*) na reação da amostra, combinado com o controle de fluxo de hélio no interior da região da amostra. O eletroímã é alimentado por uma fonte de corrente externa, e trabalha em um regime de correntes confinadas, proporcionando maior estabilidade e baixo ruído de campo nas medidas. Devido às características da bobina supercondutora, este processo é feito com consumo mínimo de energia.

O funcionamento deste magnetômetro é baseado nas propriedades físicas de uma junção Josephson (o comportamento eletrodinâmico destas junções é explicado pelo modelo de Landau [31]). A junção Josephson consiste de duas camadas de materiais supercondutores separados por uma camada de isolante elétrico, que atua como barreira para o fluxo de elétrons. Se a espessura da camada isolante não é muito grossa, é possível sobrepor as funções de onda dos pares de Cooper entre as duas camadas supercondutoras,

dando a possibilidade de tunelamento dos elétrons através da barreira isolante. A máxima corrente (I_c) a circular através da junção é igual a corrente crítica, que depende do tamanho da junção, do material supercondutor e da temperatura. De maneira simplificada, um SQUID consiste de duas junções Josephson conectadas em paralelo, formando um anel supercondutor.

Aplicando corrente I ao SQUID, esta é dividida em duas correntes I_1 e I_2 , que passam através de cada uma das duas junções. Cada corrente possui uma fase diferente e, ao aplicar campo magnético ao anel, o fluxo magnético dentro deste é alterado. Especificamente, o campo aplicado modifica a diferença de fase entre as correntes nas duas junções. Na prática, o que se mede é a voltagem do SQUID (V_{ab}) entre os terminais das duas junções Josephson, que depende do campo magnético externo.

2.4.2 Suceptibilidade sob pressão.

O sistema de medida de susceptibilidade AC, representado no diagrama de bloco da Figura 2.5 (mostrada na página seguinte), permite obter o comportamento da susceptibilidade com temperatura para cada pressão. Uma amostra de chumbo, colocada no centro de uma das bobinas secundárias, foi utilizada para calibrar a pressão no interior da célula, uma vez que a dependência de sua temperatura de transição supercondutora com a pressão é bem conhecida. Um gerador de frequências envia um sinal para a bobina primária e o mesmo sinal é enviado para o *Lock-in* como sinal de referência. A mudança da indutância das bobinas secundárias, preenchidas pelas amostras, é traduzida por uma variação de voltagem nos terminais das mesmas. Esta voltagem é medida pelo *Lock-in*, que a decompõe em fase e em quadratura com sinal de referência.

2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica complementar para o estudo de superfícies. A Figura 2.6 mostra o esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), o MEV utiliza os elétrons que são emitidos da superfície de amostra [32]. A amostra a ser examinada é fixada e coberta com uma camada fina de metal pesado (neste caso empregou-se Au). A amostra é varrida por um feixe de elétrons. O trajeto do feixe de elétrons é, em seguida, modificado por um conjunto de bobinas refletoras que o fazem percorrer a amostra ponto a ponto e ao longo de linhas paralelas (varredura). Ao atingirem a amostra, os elétrons causam diversos efeitos. Emitem elétrons secundários que são colhidos pelo coletor, passam por um sistema de amplificação e são transformados em

pontos de mais ou menos luminosidade. As micrografias são obtidas por fotografia da imagem na tela formada em um tubo de raios catódicos em sincronia com a varredura do feixe na superfície.

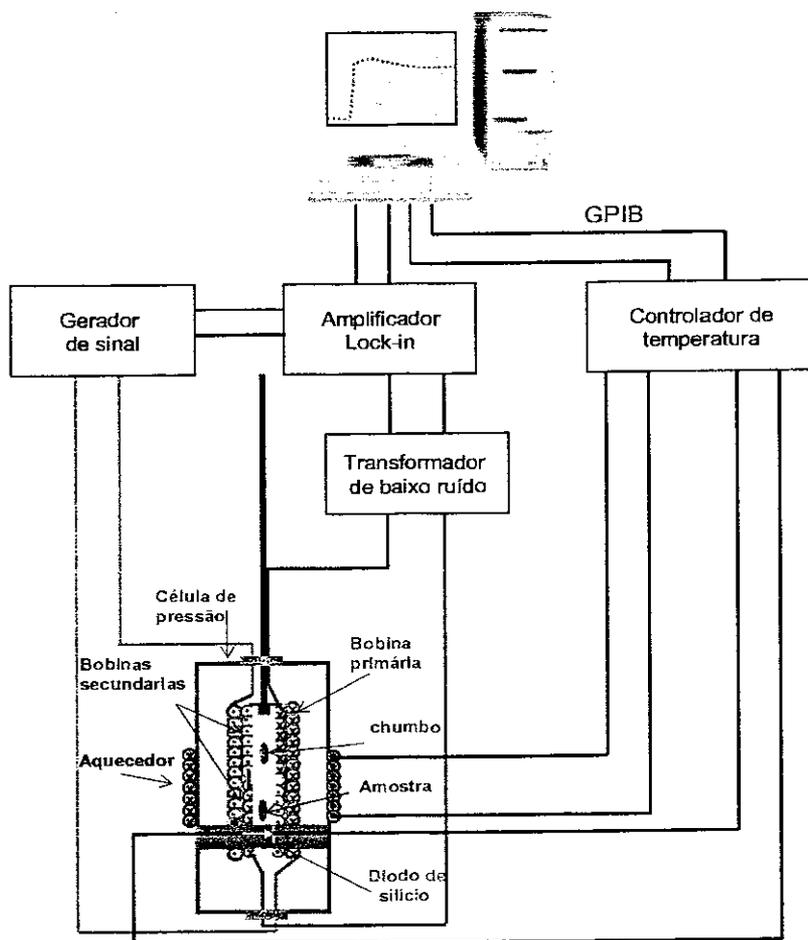


Figura 2.5. Sistema para medir susceptibilidade sob pressão.

A imagem, isto é, a intensidade da corrente de elétrons secundários detectada depende de:

- A energia potencial dos elétrons incidentes (primários),
- A morfologia da superfície e ângulo de incidência de elétrons primários,
- As diferenças de densidade na superfície (penetração do feixe incidente e absorção de elétrons secundários),
- A composição química e cristalografia da superfície,
- A acumulação local de cargas na superfície.

2.5.1 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

O MEV utilizado neste trabalho permite também a análise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia), que é um acessório do microscópio eletrônico de varredura, utilizado para análise da composição de sólidos. O EDS consiste em fazer incidir, na região da amostra a ser analisada, um feixe de elétrons de alta energia que, remove elétrons das camadas mais internas (*K* ou *L*) dos átomos. Elétrons de orbitais superiores preenchem os vazios com a emissão de raios-X, com comprimento de onda característico de número atômico do átomo envolvido. A discriminação da energia é feita através de um contador de silício e um analisador proporcional em altura de pico. O analisador identifica as contagens para cada comprimento de onda.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, apresentam-se os resultados das medidas de difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , susceptibilidade magnética, susceptibilidade sob pressão, magnetização e microscopia eletrônica de varredura por EDS para os sistemas $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ e $\text{MgC}_y(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$.

As amostras foram preparadas pelo método de reação de estado sólido e foram substituídos 0,3; 0,5; 1; 2; 10; 20; 30; 40; 50; 60 e 70% de átomos de Ni por Fe. A quantidade de C foi variada de 0,5 até 1,5 em amostras com 1% de Fe.

3.1 Raios-X

Os padrões de difração de raios-X foram adquiridos imediatamente após a preparação da amostra como passo fundamental na caracterização estrutural do sistema. Todos os padrões apresentam picos estreitos, o que demonstra uma boa cristalização das amostras.

Fizemos refinamentos pelo método de Rietveld para todos os difratogramas de raios-X, e serão apresentados nas figuras que se seguem.

3.1.1 Sistema $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$.

A figura 3.1 mostra o refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios-X da amostra $\text{MgC}_{1,5}\text{Ni}_3$, indexado com duas fases: a fase de MgCNi_3 , com estrutura perovskita cúbica de grupo espacial $Pm\bar{3}m$, e uma segunda fase de C segregado (<2%), com estrutura ortorrômbica com grupo espacial $P63/mmc$.

O parâmetro de rede obtido para a amostra não dopada ($x=0$) é consistente com os reportados por T. He e colaboradores [4], como também a presença da segunda fase.

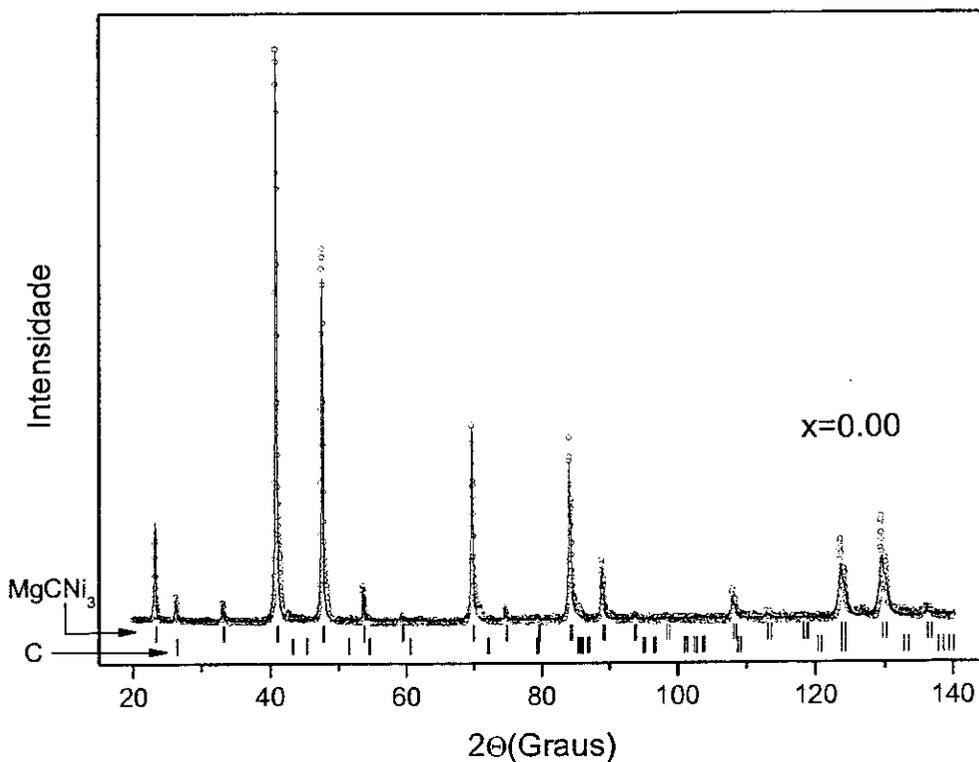


Figura 3.1. Refinamento de Rietveld para o padrão de difração de raios-X da amostra $\text{MgC}_{1,5}\text{Ni}_3$ ($x=0$). Os círculos mostram os dados experimentais, a linha contínua o ajuste teórico e as barras verticais as linhas de Bragg, sendo as de cor azul correspondentes ao $\text{MgC}_{1,5}\text{Ni}_3$ e as de cor preta ao Carbono.

Nas figuras 3.2, 3.3 e 3.4 são mostrados os refinamentos pelo método de Rietveld para os padrões de difração das amostras $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ com $x=0,003; 0,005; 0,01$ e $0,02; x=0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ e $x=0,5; 0,6$ e $0,7$ respectivamente. Todos eles foram indexados com as duas fases: a fase $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$, onde é substituída a quantidade x de Fe por Ni, e a fase correspondente ao C. Os parâmetros para iniciar o refinamento foram os obtidos para a amostra pura ($\text{MgC}_{1,5}\text{Ni}_3$). Em nenhum dos difractogramas foram observados picos correspondentes ao Fe metálico.

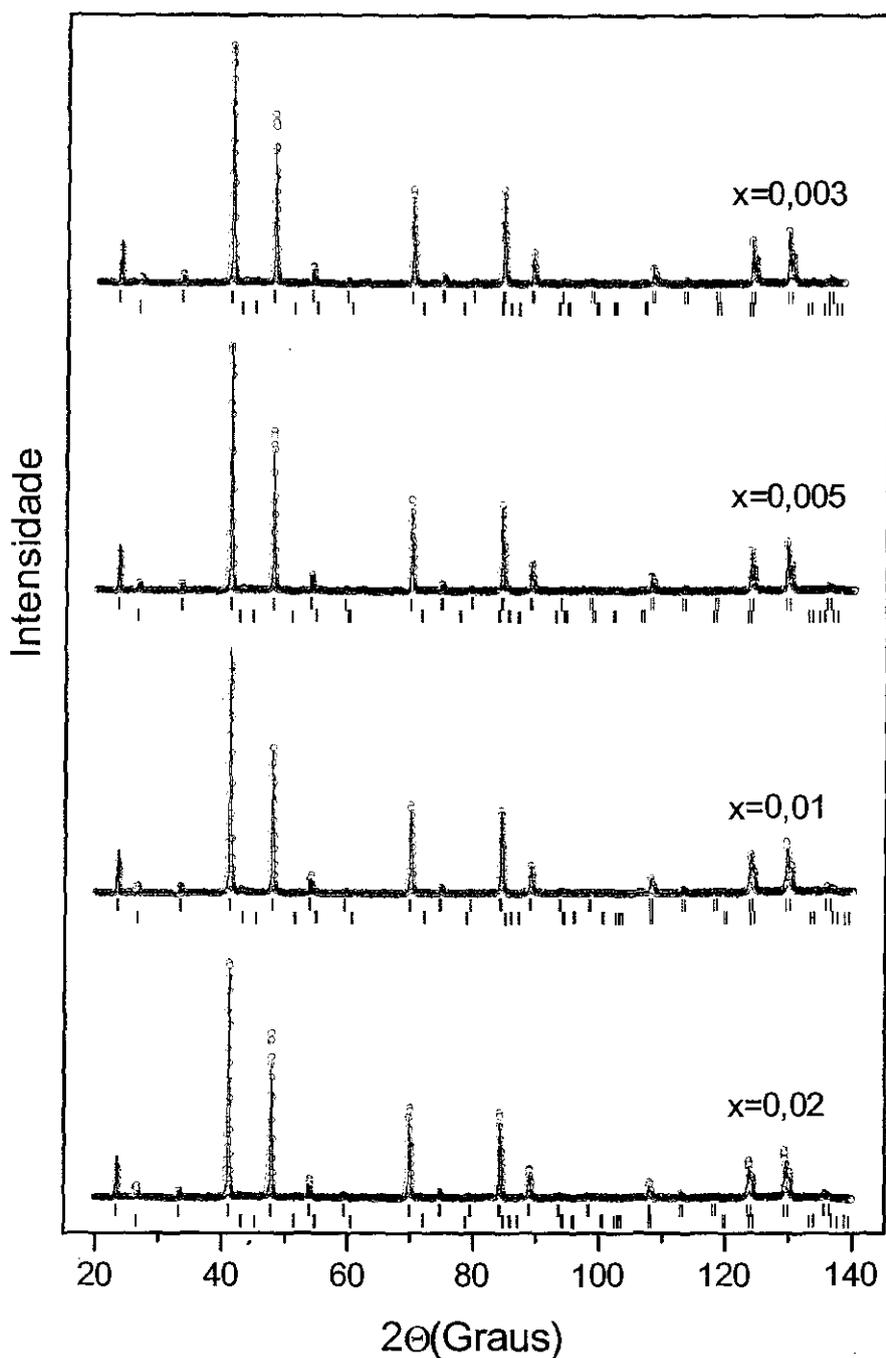


Figura 3.2. Refinamento pelo método de Rietveld para os padrões de difração de raios-X da série $\text{MgC}_{1.5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$, com $x = 0,003; 0,005; 0,01$ e $0,02$. Os círculos mostram os dados experimentais, a linha contínua o ajuste teórico e as barras verticais as linhas de Bragg, sendo as de cor azul correspondentes ao $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ e as de cor preta ao carbono.

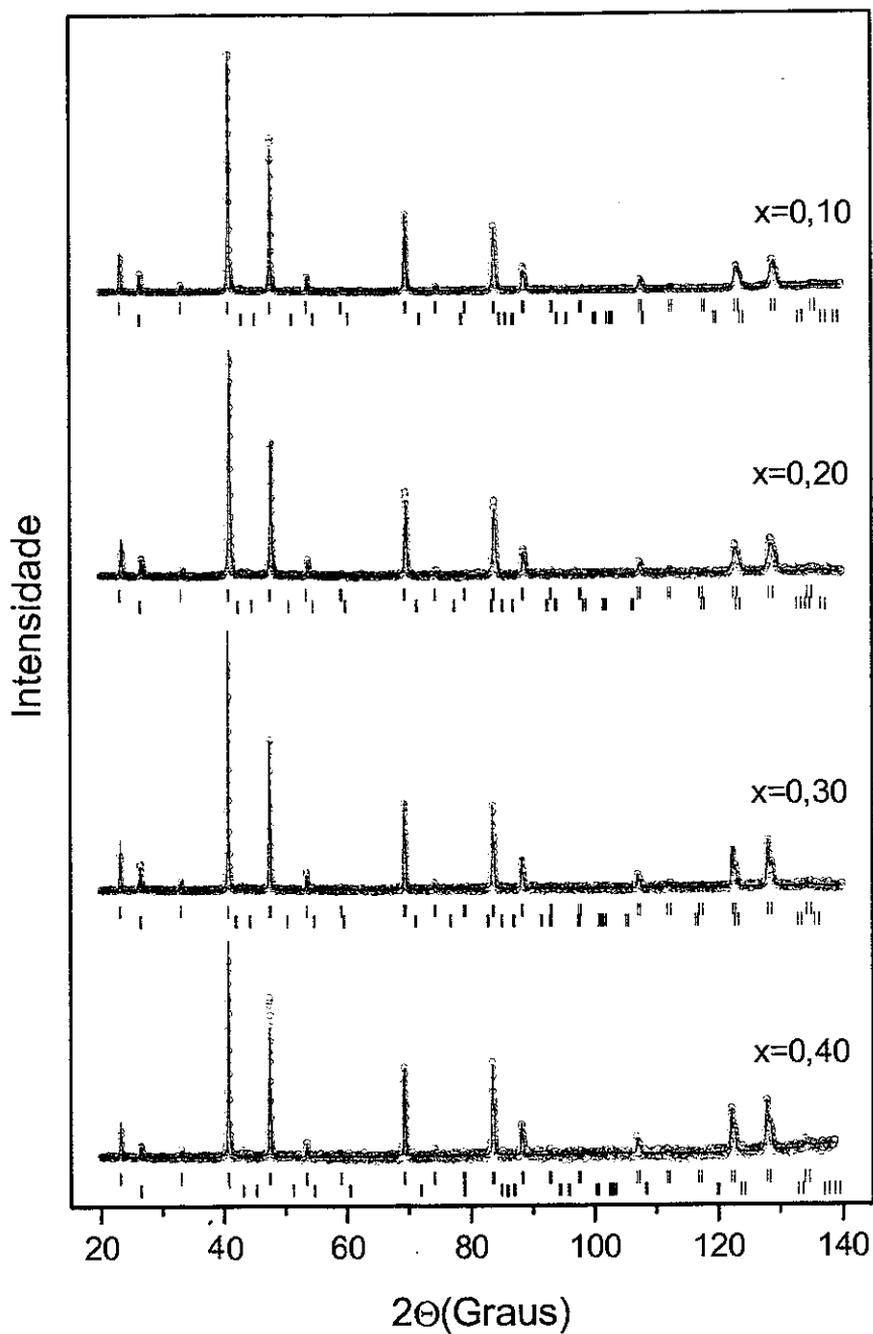


Figura 3.3. Refinamento pelo método de Rietveld para os padrões de difração de raios-X da série $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$, com $x=0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$. Os círculos mostram os dados experimentais, a linha contínua o ajuste teórico e as barras verticais as linhas de Bragg, sendo as de cor azul correspondentes ao $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ e as de cor preta ao carbono.

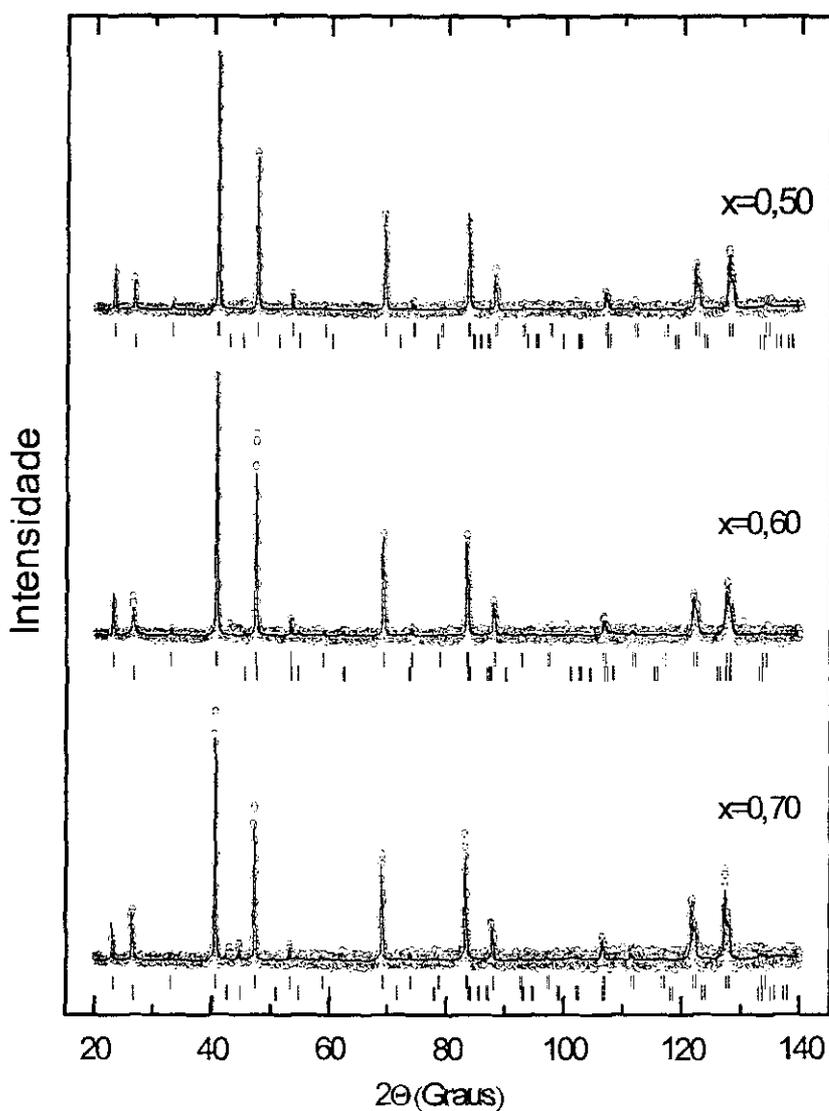


Figura 3.4. Refinamento pelo método de Rietveld para os padrões de difração de raios-X das amostras $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$, com $x=0,5$; $0,6$ e $0,7$. Os círculos mostram os dados experimentais, a linha contínua o ajuste teórico e as barras verticais as linhas de Bragg, sendo as de cor azul correspondentes ao $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ e as de cor preta ao carbono.

Os parâmetros da rede cristalina obtidos do refinamento pelo método de Rietveld para todas as amostras são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Parâmetros de rede da série $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$.

x (Fe)	$a(\text{Å})$	$\Delta a(\text{Å})$
0	3,805	0,006
0,003	3,812	0,005
0,005	3,812	0,005
0,01	3,809	0,007
0,02	3,810	0,006
0,10	3,817	0,007
0,20	3,826	0,007
0,30	3,829	0,007
0,40	3,833	0,007
0,50	3,838	0,008
0,60	3,840	0,008
0,70	3,842	0,0

Na Figura 3.5, mostra-se o gráfico da variação do parâmetro de rede em função da concentração de Fe. Pode-se observar que, a medida que a concentração do Fe aumenta, aumenta o parâmetro da rede cristalina.

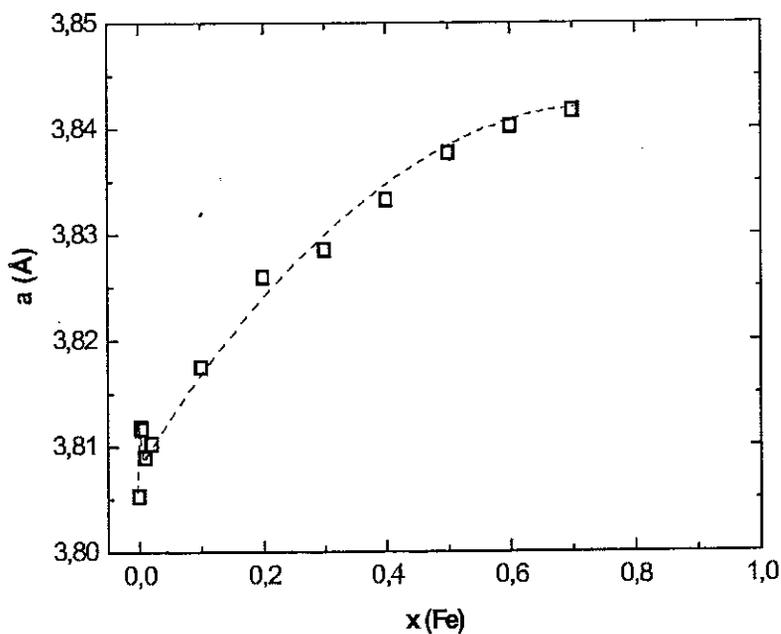


Figura 3.5. Parâmetro de rede da série $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ em função da concentração de Fe.

3.1.2 Sistema $\text{MgC}_y(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$

Na Figura 3.5, são apresentados os refinamentos pelo método de Rietveld dos padrões de difração das amostras $\text{MgC}_y(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$, onde $y=0,5; 0,8; 1,0$ e $1,5$. O padrão de difração para a amostra com $y=0,8$ exibe a fase única $\text{MgC}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ e os outros padrões apresentam como fase majoritária o $\text{MgC}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ e como fases minoritárias o C, para a amostra com $y=1,5$, e o MgNi_2 , para as amostras com $y=1,0$ e $0,5$. A presença do MgNi_2 como fase minoritária em compostos com conteúdo de carbono menor do que 1 foi relatado por Z. A. Rem e colaboradores [16].

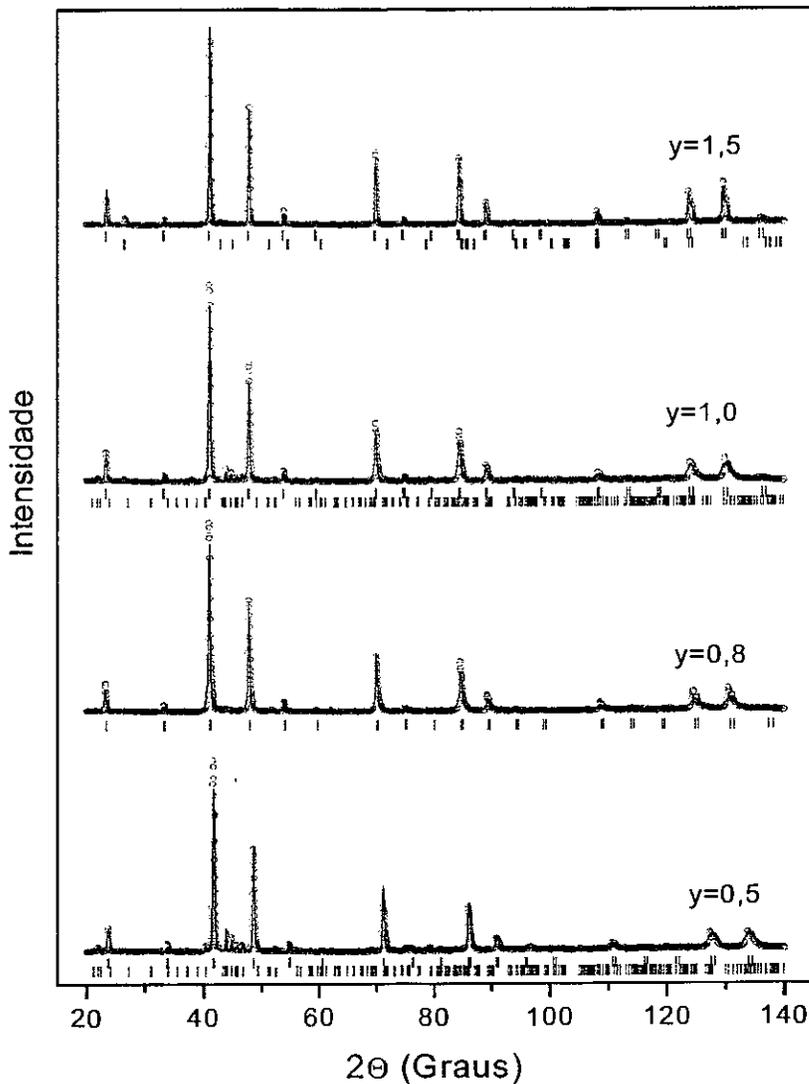


Figura 3.6. Refinamento de Rietveld para os padrões de difração de raios-x das amostras $\text{MgC}_y(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$, com $y = 1,5; 1,0; 0,8$ e $0,5$. Os círculos mostram os dados experimentais, a linha contínua o ajuste teórico e as barras verticais as linhas de Bragg, sendo as de cor azul correspondentes ao $\text{MgC}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$, as de cor preta ao C e as de cor vermelha ao MgNi_2 .

Os parâmetros de rede obtidos dos refinamentos pelo método de Rietveld são listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Parâmetros de rede da série $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.

y (C)	a (Å)	Δa (Å)
1,5	3,809	0,005
1,0	3,802	0,008
0,8	3,790	0,007
0,5	3,743	0,007

A Figura 3.7 apresenta os parâmetros de rede como função do conteúdo de carbono. Neste gráfico, as linhas pontilhadas correspondem ao diagrama de variação do parâmetro de rede com o conteúdo de C, reportado por Z. A. Ren e colaboradores [16], para amostras com conteúdo de C de 0,4 até 1,5, preparadas com tratamentos térmicos de 900 e 950 °C. Eles obtiveram o parâmetro de rede igual a 0,376 nm para as amostras tratadas a 900 °C e 3,79 nm para amostras tratadas a 950 °C na denominada fase α - $MgCNi_3$. Enquanto que, para na denominada fase β - $MgCNi_3$, o parâmetro de rede é aproximadamente igual a 3,81nm para ambos tratamentos térmicos.

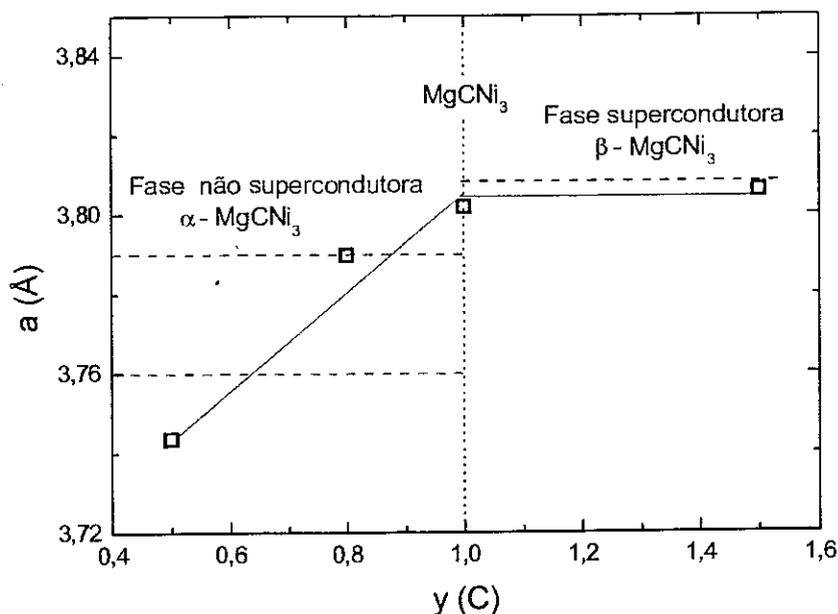


Figura 3.7. Parâmetro de rede da série $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ em função da concentração de C.

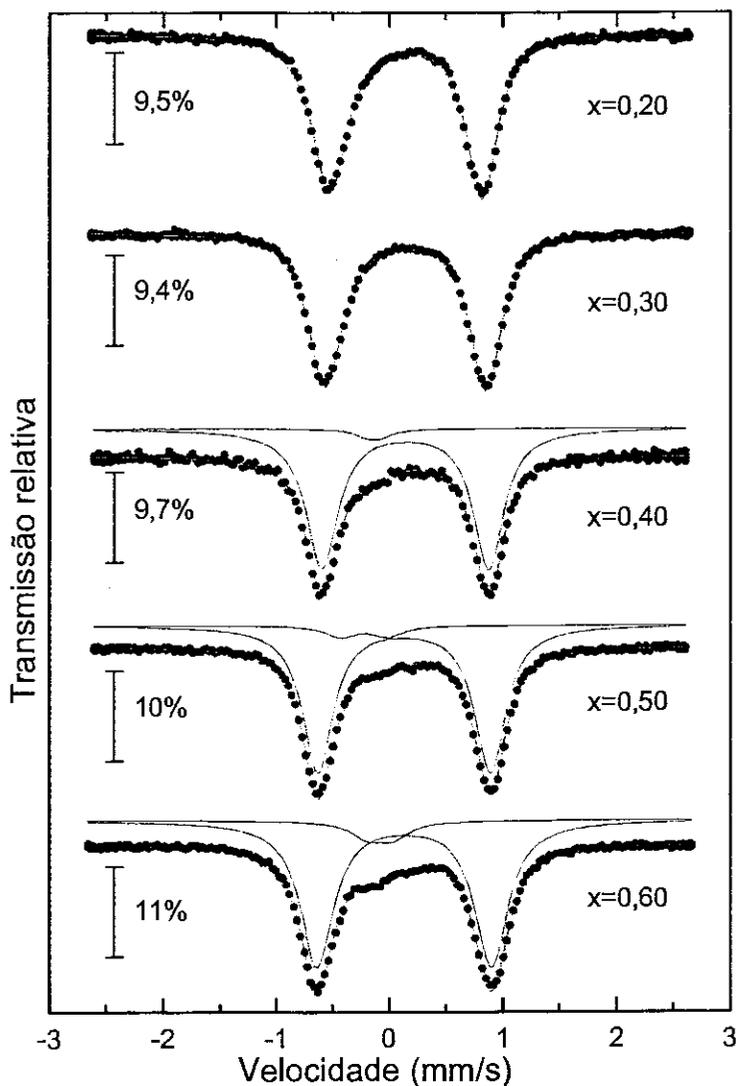


Figura 3.9. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ com $x=0,20$; $0,30$; $0,40$; $0,50$ e $0,60$.

O espectro Mössbauer da amostra com 70% de Fe, mostrada na Figura 3.10, além das duas componentes com interação quadrupolar elétrica, apresenta uma componente magnética que é devida ao Fe precipitado, ajustada com um sexteto (linha rosa). A linha vermelha, presente em todos os espectros Mössbauer, representa a soma dos subespectros e os pontos representam os dados experimentais.

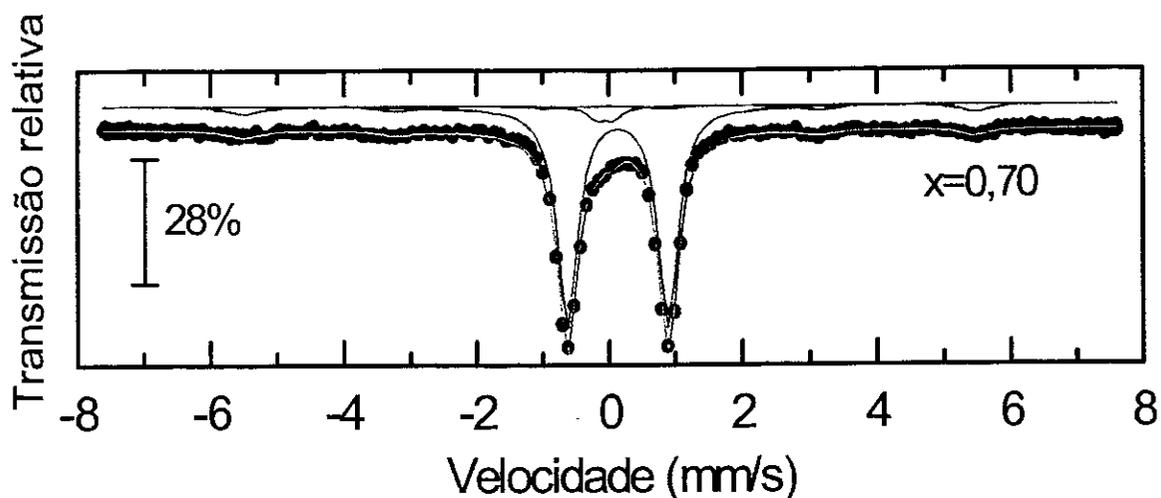


Figura 3.10. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,70}\text{Fe}_{0,30})_3$

Os parâmetros Mössbauer, deslocamento isomérico (IS), módulo de deslocamento quadrupolar ($|\Delta E_Q|$), largura de linha (Γ) e intensidade (A), são listados na Tabela 3.3. A Tabela 3.4 apresenta os valores dos parâmetros Mössbauer das componentes espúrias das amostras com concentrações de Fe maior do que 30%. Todos os valores de deslocamento isomérico (IS), apresentados neste trabalho, foram determinados com relação ao Fe metálico.

Tabela 3.3. Parâmetros Mössbauer para a série $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$.

x (Fe)	IS (mm/s)	$\Delta(\text{IS})$ (mm/s)	$ \Delta E_Q $ (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)	Γ (mm/s)	$\Delta(\Gamma)$ (mm/s)	A (%)
0,003	0,264	0,002	1,11	0,002	0,278	0,004	100
0,005	0,264	0,001	1,12	0,004	0,284	0,004	100
0,01	0,264	0,002	1,11	0,002	0,281	0,002	100
0,02	0,263	0,001	1,14	0,002	0,294	0,001	100
0,10	0,263	0,002	1,28	0,003	0,326	0,005	100
0,20	0,259	0,001	1,35	0,002	0,325	0,002	100
0,30	0,256	0,001	1,42	0,003	0,32	0,002	100
0,40	0,250	0,002	1,48	0,004	0,338	0,006	94
0,50	0,243	0,001	1,52	0,002	0,327	0,003	93
0,60	0,245	0,001	1,54	0,002	0,321	0,003	91
0,70	0,239	0,001	1,53	0,004	0,310	0,004	83

Tabela 3.4. Parâmetros Mössbauer das impurezas nas amostras da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.

x (Fe)	Dubleto				Sexteto			
	IS	$ \Delta E_Q $	Γ	A	IS	B_{hf}	Γ	A
	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)	(mm/s)	(T)	(mm/s)	(%)
0,40	-0,117	0,287	0,321	6	-	-	-	-
0,50	-0,107	0,409	0,323	7	-	-	-	-
0,60	0,039	0,216	0,32	9	-	-	-	-
0,70	0,144	0,208	0,22	8	0,03	33,6	0,30	9

O IS e $|\Delta E_Q|$ em função da concentração de Fe são mostrados nas Figuras 3.11 e 3.12, respectivamente.

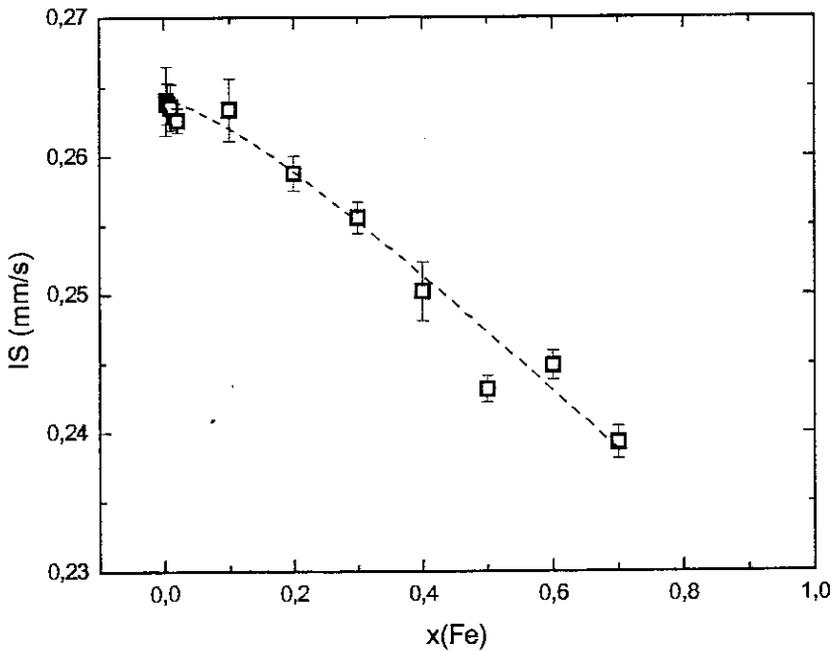


Figura 3.11. Deslocamento isomérico (IS) dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente em função do conteúdo de Fe da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$

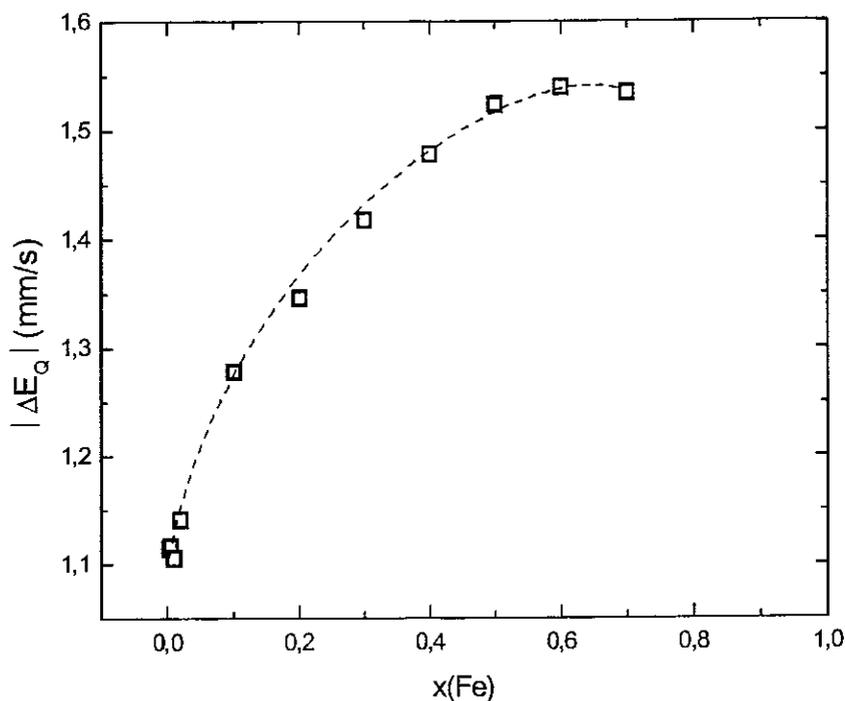


Figura 3.12.. Módulo do desdobramento quadrupolar ($|\Delta E_Q|$) à temperatura ambiente em função do conteúdo de Fe da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.

3.2.2 Sistema $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.

A Figura 3.13 apresenta os espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras com conteúdos nominais de C, y de 0,5 até 1,5. Em todos os espectros está presente uma componente associada à interação quadrupolar elétrica, ajustada com um dubleto quadrupolar (linha verde), sendo esta a única componente no espectro da amostra com $y=1,5$. Além desta, os outros espectros apresentam uma componente magnética, associada ao Fe- α precipitado, ajustada com um sexteto (linha rosa), e outra componente associada a uma fase espúria, ajustada com um singlete (linha azul), que aumenta a medida que a quantidade de C diminui.

As tabelas 3.5 e 3.6 apresentam os parâmetros Mössbauer para o sítio principal (dubleto quadrupolar) e as impurezas (singlete e sexteto), respectivamente. O deslocamento isomérico (IS) e o módulo do desdobramento quadrupolar ($|\Delta E_Q|$) para o dubleto são mostrados em função do conteúdo de C nas Figuras 3.14 e 3.15, respectivamente.

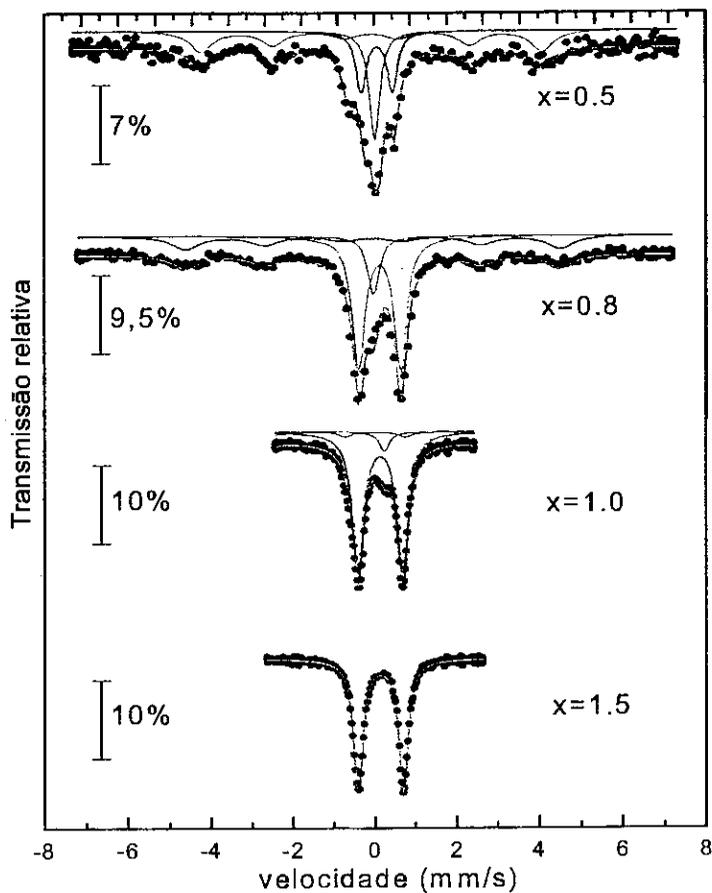


Figura 3.13. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ com $y=0,5; 0,8; 1,0$ e $1,5$.

Tabela 3.5. Parâmetros Mössbauer para a série $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.

y (C)	IS (mm/s)	Δ (IS) (mm/s)	$ \Delta E_Q $ (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)	Γ (mm/s)	$\Delta(\Gamma)$ (mm/s)	A (%)
0,5	0,196	0,001	0,86	0,001	0,33	0,005	23
0,8	0,257	0,001	1,01	0,002	0,35	0,004	39
1,0	0,253	0,001	1,10	0,002	0,32	0,006	53
1,5	0,263	0,001	1,10	0,001	0,28	0,005	100

Tabela 3.6. Parâmetros Mössbauer das impurezas nas amostras da série $\text{MgC}_y(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$.

y (C)	Singleto			Sexteto			
	IS (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	B_{hf} (Γ)	Γ (mm/s)	A (%)
0,05	0,136	0.34	26	0,024	30,9	0,33	51
0,08	0,114	0.29	11	0,025	28,5	0,30	50
1,0	0,334	0.29	4	0,024	28,6	0,35	43

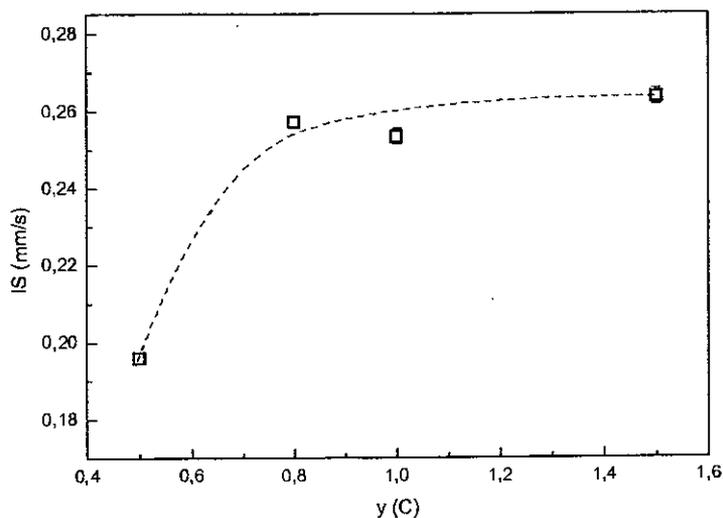


Figura 3.14. Deslocamento isomérico (IS) dos espectros à temperatura ambiente em função do conteúdo de C da série $\text{MgC}_y(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$. A linha tracejada é uma guia para os olhos.

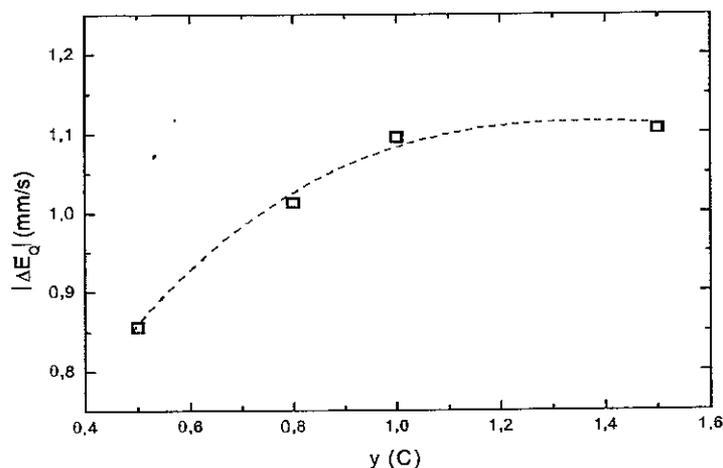


Figura 3.15. Módulo do desdobramento quadrupolar ($|\Delta E_Q|$) à temperatura ambiente em função do conteúdo de C da série $\text{MgC}_y(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$. A linha tracejada é uma guia para os olhos.

3.3 Espectros Mössbauer a 4.2 K.

Foram feitas medidas Mössbauer a 4,2 K nas amostras da série $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$, com $x \geq 0,01$. Os espectros para as amostras com até 30% de Fe, mostrados na Figuras 3.16, exibem interação quadrupolar elétrica e foram ajustados com um dubleto quadrupolar. Já para todos os outros, apresentados na Figura 3.17, assumiu-se distribuições com considerável quantidade de campos hiperfinos, além da componente magnética para a amostra com 70% de Fe. Para as amostras com 40 e 50% de Fe, uma distribuição com 20 subespectros foi utilizada. Enquanto que, para as amostras com 60 e 70% de Fe, empregou-se duas distribuições com 20 e 25 subespectros (linhas violeta e marrom, respectivamente). Na mesma figura, também são apresentadas as probabilidades para as distribuições de campos hiperfinos.

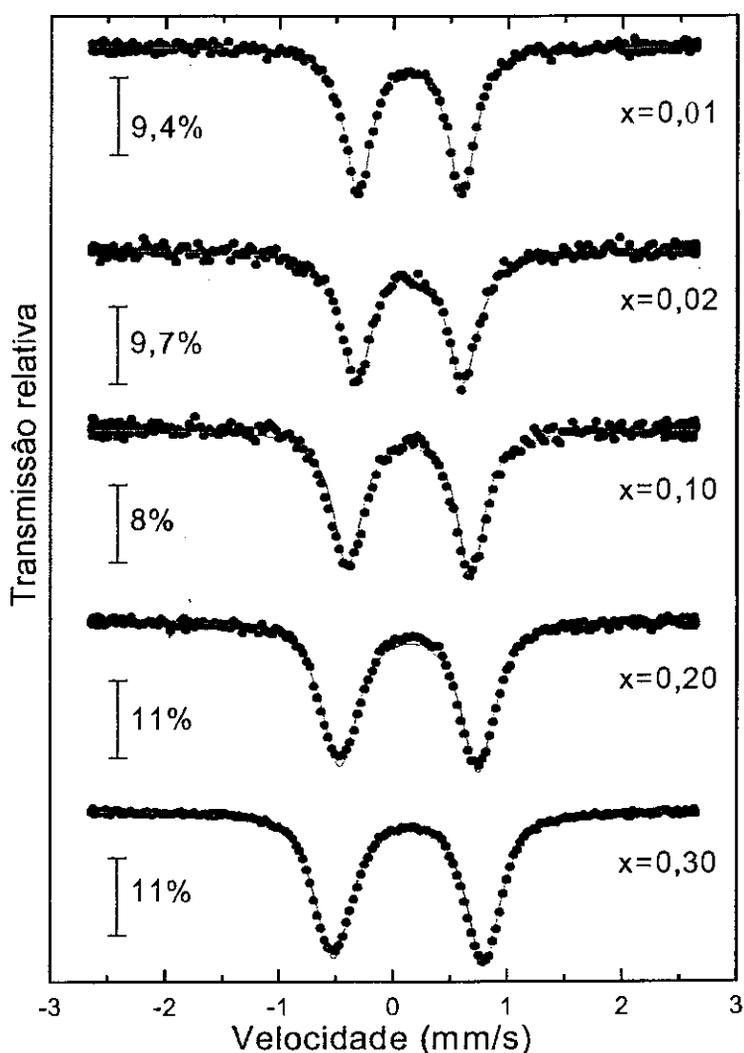


Figura 3. 16. Espectros Mössbauer a 4,2K das amostras da série $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ com $x=0,01; 0,02; 0,1; 0,2$ e $0,3$.

Nos ajustes dos espectros acima de 30% de Fe não se leva em consideração o sítio relacionado à fase espúria encontrada à temperatura ambiente, correspondente a uma área menor que 9% da área total do espectro.

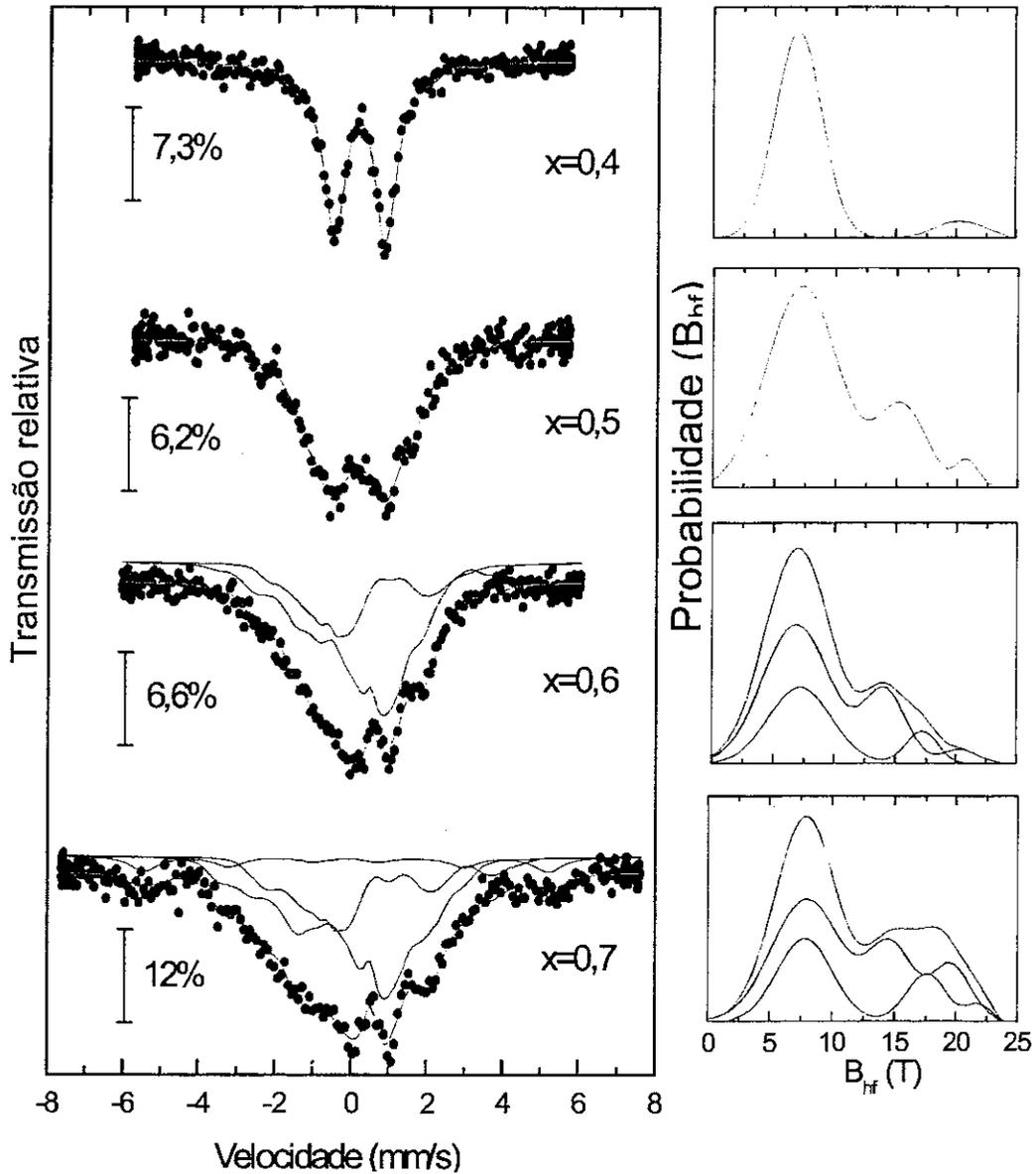


Figura 3. 17. Espectros Mössbauer a 4,2K e suas distribuições de campo hiperfino para as amostras da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $x=0,4; 0,5; 0,6$ e $0,7$.

Os valores para os parâmetros Mössbauer obtidos destes ajustes são listados nas Tabelas 3.7 e 3.8. Nesta última apresenta-se também o valor médio do campo hiperfino das distribuições e na Tabela 3.9, os parâmetros Mössbauer para o Fe precipitado contido na amostra com 70% de Fe.

Tabela 3.7. Parâmetros Mössbauer para as amostras $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$, com $0,01 \leq x \leq 0,3$ a $2K$ $4,2K$

x (Fe)	IS (mm/s)	Δ (IS) (mm/s)	$ \Delta E_Q $ (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)	Γ (mm/s)	$\Delta(\Gamma)$ (mm/s)	A (%)
0,01	0,264	0,0012	1,11	0,012	0,28	0,006	100
0,02	0,263	0,002	1,14	0,017	0,31	0,01	100
0,10	0,263	0,002	1,27	0,013	0,36	0,007	100
0,20	0,259	0,001	1,35	0,014	0,38	0,01	100
0,30	0,256	0,001	1,42	0,02	0,37	0,008	100

Tabela 3.8. Parâmetros Mössbauer para as amostras $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$, com $0,40 \leq x \leq 0,70$ a $4,2 K$.

x	Distribuição I							Distribuição II						
	IS mm/s	Δ IS mm/s	ΔE_Q mm/s	$\Delta(\Delta E_Q)$ mm/s	B_{hf}^* T	ΔB_{hf}^* T	A %	IS mm/s	Δ IS mm/s	ΔE_Q mm/s	$\Delta(\Delta E_Q)$ mm/s	B_{hf}^* T	ΔB_{hf}^* T	A %
0,4	0,227	0,008	-0,07	0,02	8,01	0,3	100	-	-	-	-	-	-	-
0,5	0,259	0,009	0,03	0,04	9,26	0,4	100	-	-	-	-	-	-	-
0,6	0,244	0,006	1,50	0,06	9,15	0,3	31	0,224	0,005	-0,76	0,05	9,13	0,6	69
0,7	0,244	0,006	1,50	0,08	11,3	0,4	29	0,224	0,007	-0,77	0,03	11,33	0,4	61

* Campo efetivo médio

Tabela 3.9. Parâmetros Mössbauer para o Fe precipitado na amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,3}Fe_{0,7})_3$.

x (Fe)	IS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)
0,70	-0,090	33,00	0,85	10

3.4 Espectros Mössbauer em função da temperatura.

3.4.1 Sistema $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.

Desta série foram seleccionadas as amostras com $x=0,01$ e $0,60$ para se fazer medidas num intervalo de temperatura de $1,5$ até 230 K para a primeira amostra e até 200 K para a segunda amostra.

Na amostra com 1% de Fe, os espectros obtidos para todas as temperaturas só apresentaram interação quadrupolar elétrica, e foram ajustados da mesma forma que à temperatura ambiente, com um só dubleto quadrupolar. Na Figura 3.18 são mostrados alguns dos espectros aobtidos, e na tabela 3.10 são listados os parâmetros Mössbauer para todos os espectros.

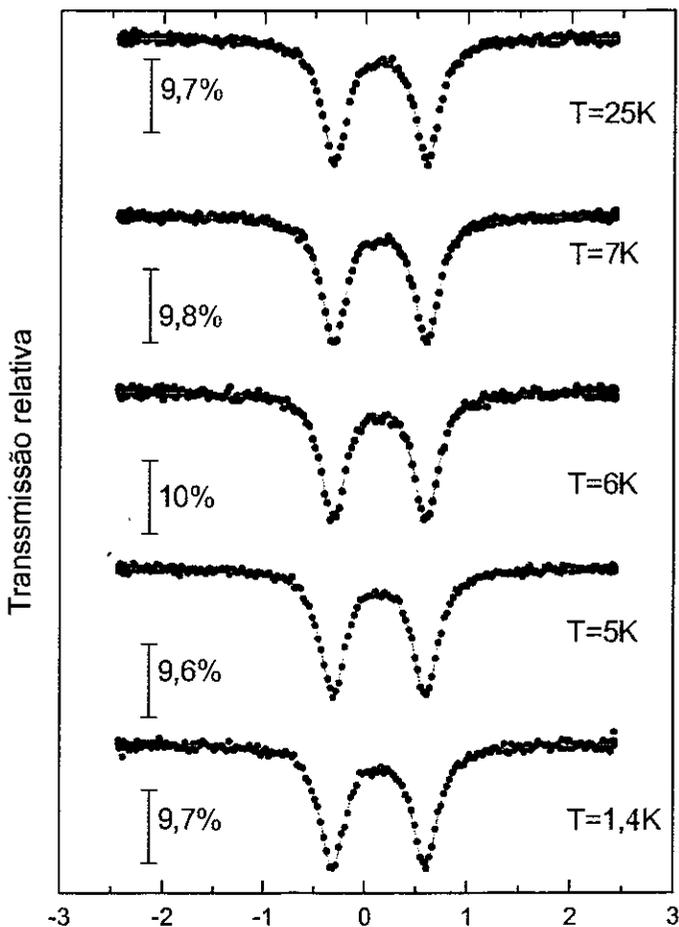


Figura 3.18. Espectros Mössbauer para as amostras $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ às temperaturas indicadas.

Tabela 3.10 Parâmetros Mössbauer da amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ a diferentes temperaturas

Temperatura (K)	IS (mm/s)	ΔIS (mm/s)	$ \Delta E_Q $ (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)	Γ (mm/s)	$\Delta\Gamma$ (mm/s)
1,5	0,255	0,0011	0,91	0,018	0,30	0,007
4,2	0,254	0,0018	0,91	0,015	0,28	0,006
5	0,254	0,001	0,91	0,013	0,30	0,0053
6	0,254	0,0013	0,91	0,016	0,29	0,0077
7	0,254	0,002	0,91	0,020	0,29	0,0047
8	0,255	0,0011	0,91	0,013	0,30	0,0058
10	0,255	0,0014	0,91	0,011	0,30	0,0067
25	0,256	0,001	0,91	0,018	0,29	0,006
40	0,254	0,0021	0,92	0,021	0,30	0,0070
80	0,253	0,0008	0,94	0,015	0,30	0,0048
120	0,241	0,0018	0,96	0,026	0,30	0,0077
160	0,238	0,0020	0,99	0,025	0,30	0,0074
230	0,224	0,0019	1,05	0,021	0,31	0,0092

A variação dos parâmetros Mössbauer em função da temperatura são vistos nas Figuras 3.19, 3.20 e 3.21.

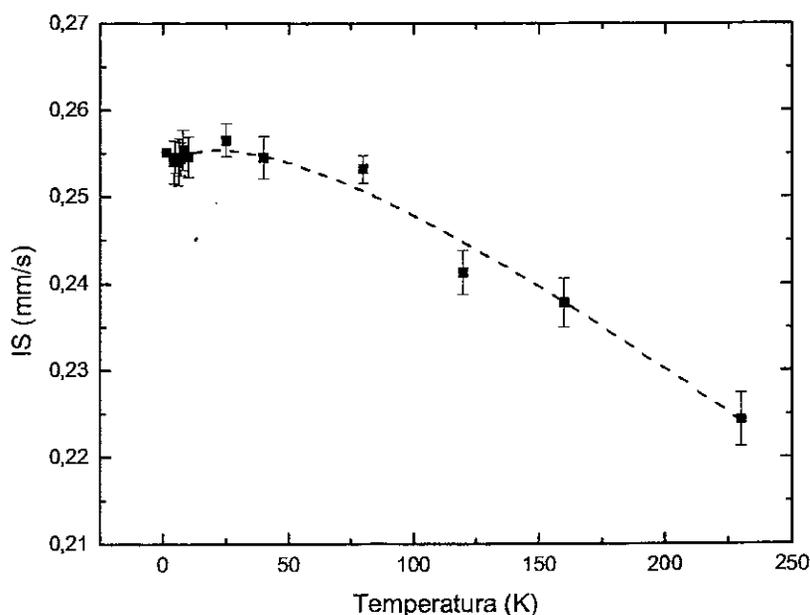


Figura 3.19 Deslocamento isomérico (IS) da amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ em função da temperatura. A linha tracejada é uma guia para os olhos.

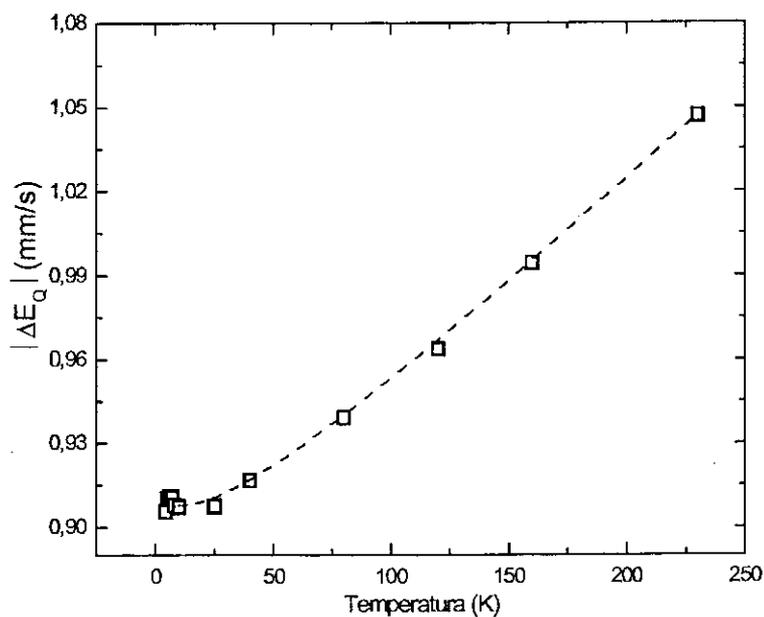


Figura 3.20. Módulo do deslocamento quadrupolar ($|\Delta E_Q|$) da amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ em função da temperatura. A linha tracejada é uma guia para os olhos.

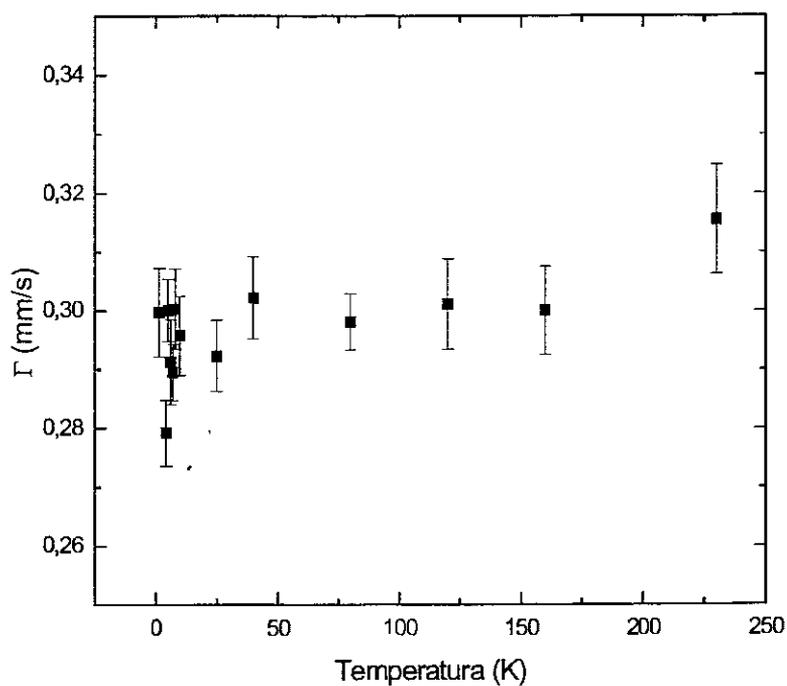


Figura 3.21 Largura de linha (Γ) para amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ em função da temperatura.

Para a amostra com 60% de Fe foram tomados espectros Mössbauer no intervalo de temperatura de 1,5 até 200 K. Na Figura 3.22 são apresentados os espectros a diferentes temperaturas. Os espectros até 25 K não mostram mudança significativa com respeito ao

obtido a 300 K, e foram ajustados da mesma forma, exibindo os dois dubletos quadrupolares, correspondentes ao sítio principal e à fase espúria. Para os espectros Mössbauer abaixo de 25 K, observa-se um ordenamento magnético, sendo ajustados assumindo-se duas distribuições de campos hiperfinos (20 e 24 subespectros, linhas violeta e marrom, respectivamente). As probabilidades dos campos magnéticos hiperfinos para estes espectros também são apresentadas na Figura 3.22. Os parâmetros Mössbauer obtidos são listados nas Tabelas 3.11 e 3.12.

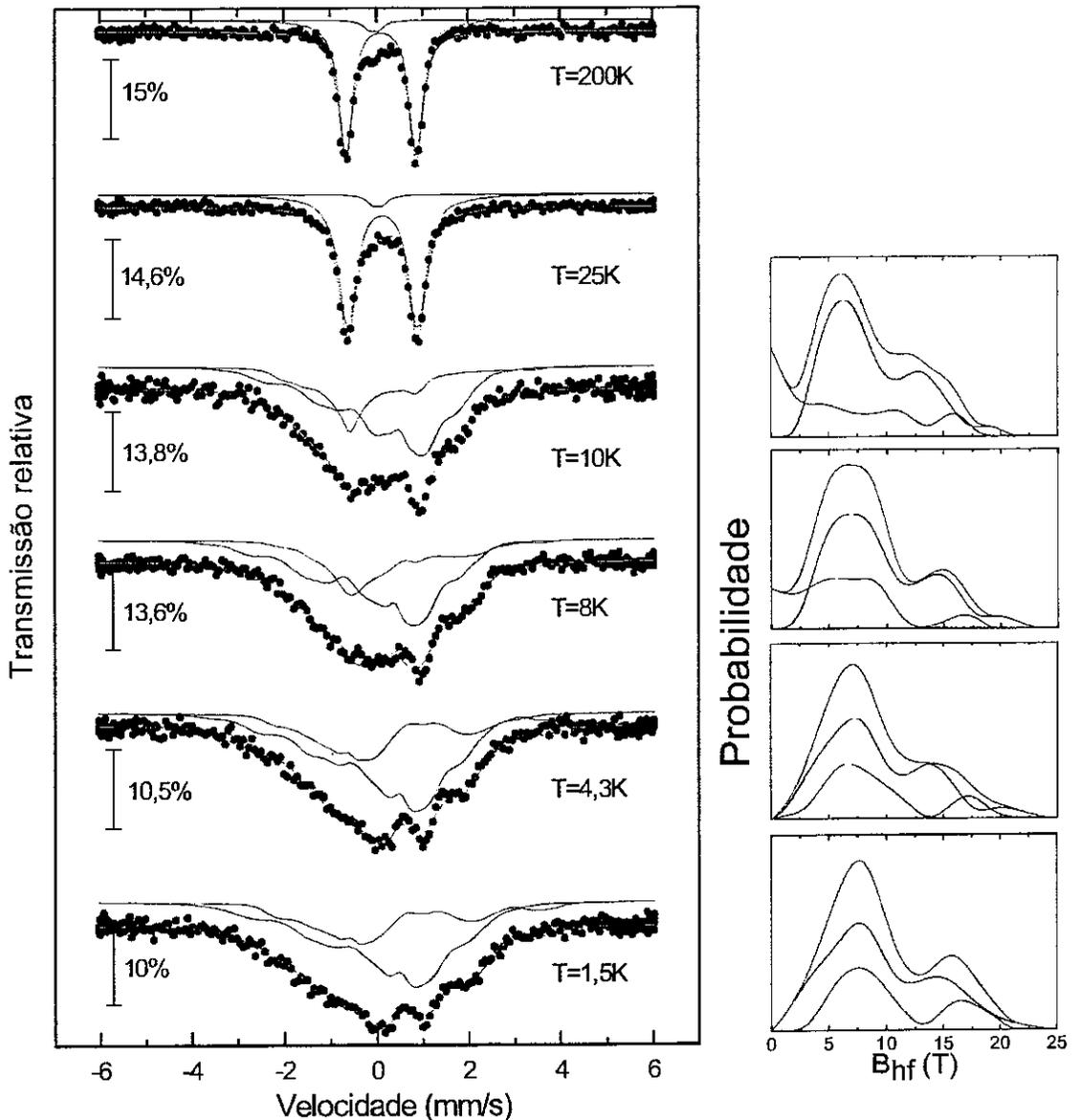


Figura 3.22. Espectros Mössbauer da amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60})_3$ às temperaturas indicadas e suas distribuições de campo hiperfino.

Tabela 3.11. Parâmetros Mössbauer para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$, de 1,5 até 10 K.

T (K)	Distribuição I						Distribuição II					
	IS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)	B_{hf}^* (T)	ΔB_{hf}^* (T)	A (%)	IS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)	B_{hf}^* (T)	ΔB_{hf}^* (T)	A (%)
1,5	0,244	1,42	0,03	10,2	0,2	31	0,224	-0,76	0,007	9,5	0,4	68
4,2	0,244	1,42	0,02	8,7	0,4	32	0,224	-0,76	0,006	9,4	0,2	67
8	0,244	1,42	0,04	6,3	0,5	33	0,224	-0,76	0,008	9,3	0,4	66
10	1,244	1,42	0,03	6,1	0,3	32	0,224	-0,78	0,006	8,7	0,3	67

*Campo efetivo médio.

Tabela 3.12. Parâmetros Mössbauer para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$, de 25 até 200 K

T (K)	IS (mm/s)	ΔIS (mm/s)	$ \Delta E_Q $ (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)	Γ (mm/s)	$\Delta\Gamma$ (mm/s)
25	0,240	0,004	1,519	0,02	0,45	0,005
50	0,240	0,003	1,527	0,01	0,37	0,005
100	0,229	0,01	1,528	0,01	0,33	0,005
150	0,223	0,004	1,539	0,01	0,35	0,005
200	0,212	0,004	1,532	0,01	0,35	0,005

3.4.2 Sistema $MgC_y(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$.

Deste sistema foram feitas medidas em função da temperatura nas amostras com $y=1,5$ e $0,8$. A amostra com $y=1,5$ corresponde também ao sistema $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $x=0,01$, que foi apresentada anteriormente.

Na amostra com $y=0,8$, os espectros obtidos para todas as temperaturas são similares ao obtido à temperatura ambiente, sendo ajustados da mesma forma que aquele, com um dubleto quadrupolar, um sexteto associado ao Fe precipitado e um singleto associado a uma fase espúria. Na Figura 3.23, são apresentados alguns dos espectros adquiridos e na Tabela 3.13 são enumerados os parâmetros Mössbauer para todos os espectros.

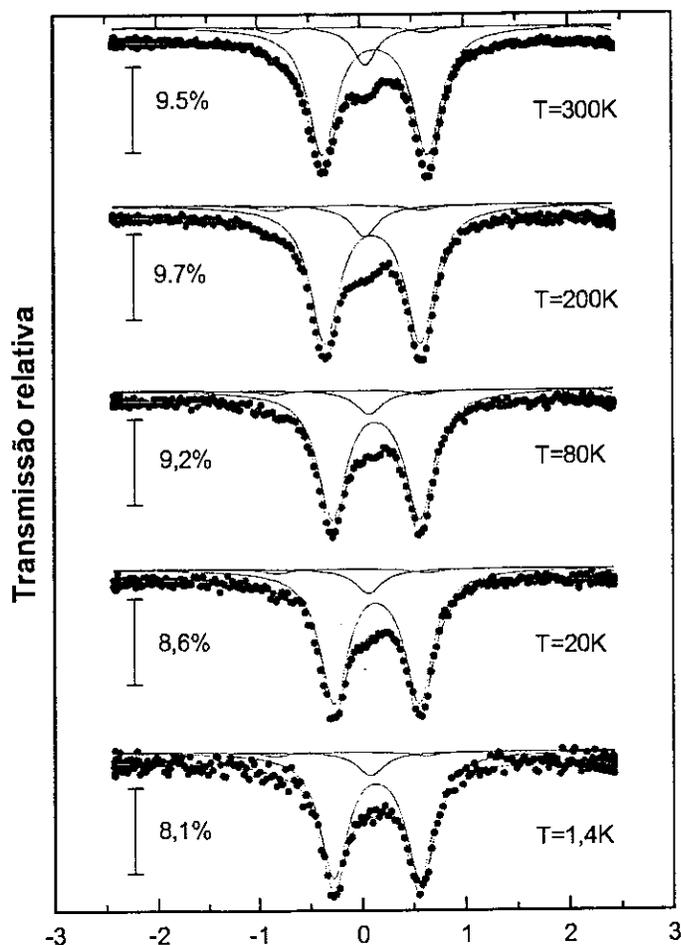


Figura 3.23. Espectros Mössbauer da amostra $\text{MgC}_{0,8}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ às temperaturas indicadas.

Tabela 3.13. Parâmetros Mössbauer para a amostra $\text{MgC}_{0,8}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ a diferentes temperaturas.

T (K)	IS (mm/s)	Δ IS (mm/s)	$ \Delta E_Q $ (mm/s)	$\Delta \Delta E_Q $ (mm/s)	Γ (mm/s)	$\Delta\Gamma$ (mm/s)
1.5	0,249	0,005	0,83	0,009	0,32	0,008
4.2	0,2496	0,003	0,83	0,005	0,32	0,007
10	0,2513	0,003	0,82	0,004	0,32	0,007
20	0,253	0,004	0,82	0,005	0,32	0,006
50	0,253	0,002	0,83	0,003	0,32	0,004
80	0,2527	0,002	0,85	0,005	0,32	0,009
140	0,2419	0,002	0,88	0,004	0,33	0,007
200	0,2283	0,002	0,92	0,003	0,33	0,005

A variação do deslocamento isomérico (IS), o módulo do desdobramento quadrupolar ($|\Delta E_Q|$) e a largura de linha (Γ) em função da temperatura são mostrados nas Figuras 3.24, 3.25 e 3.26, respectivamente.

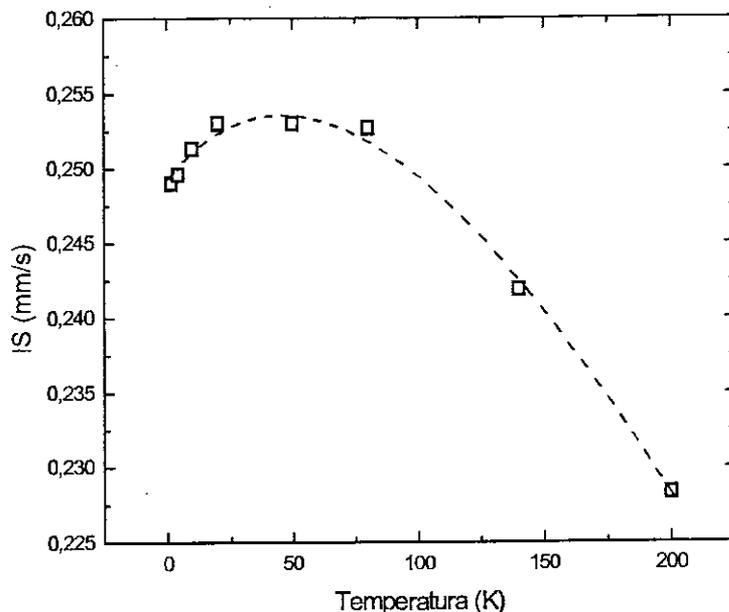


Figura 3.24. Deslocamento isomérico (IS) para a amostra $\text{MgCo}_{0,8}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ em função da temperatura. A linha tracejada é uma guia para os olhos.

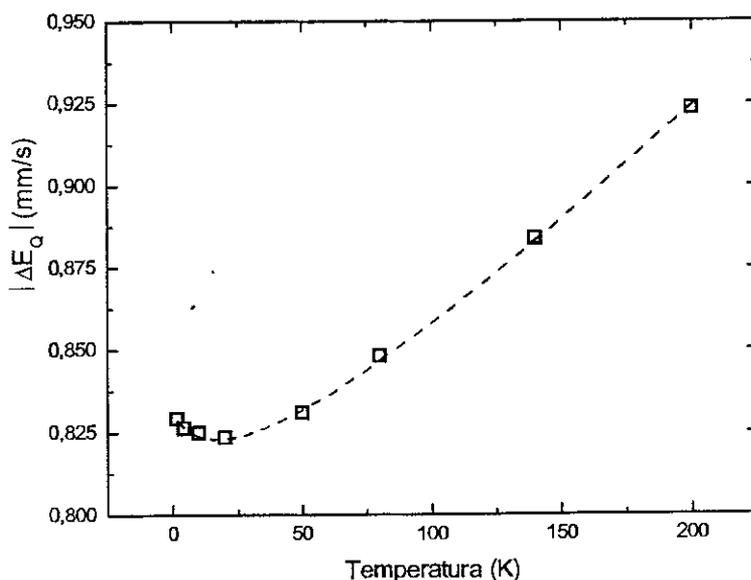


Figura 3.25. Módulo do deslocamento quadrupolar ($|\Delta E_Q|$) para a amostra $\text{MgCo}_{0,8}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ em função da temperatura. A linha tracejada é uma guia para os olhos.

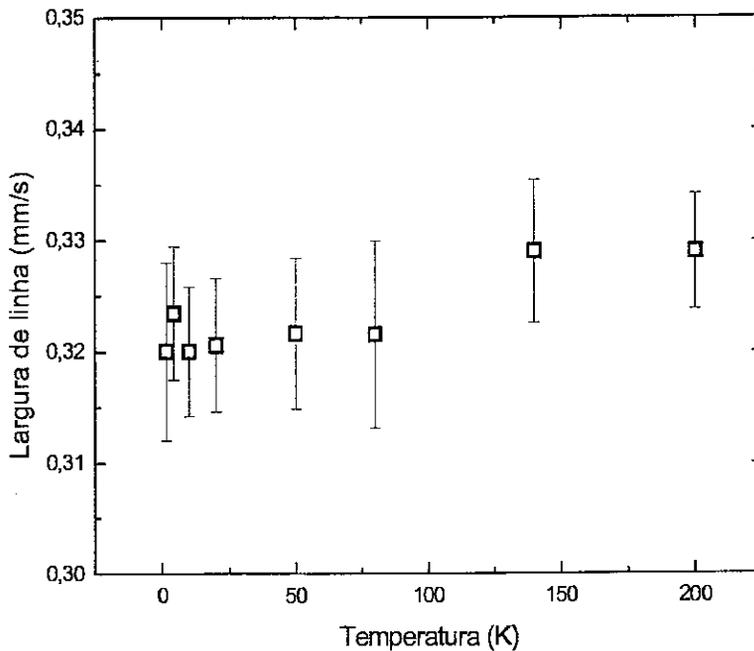


Figura 3.26. Largura de linha (Γ) dos espectros em função da temperatura para a amostra $\text{MgC}_{0,8}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$.

3.5 Espectros Mössbauer com campo magnético externo aplicado.

Foram selecionadas duas amostras para fazer medidas de espectroscopia Mössbauer em função do campo magnético aplicado. As amostras $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$ e $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60})_3$ foram escolhidas para ilustrar o regime supercondutor e o regime magnético, respectivamente. Estes regimes serão determinados por medidas de susceptibilidade, que serão apresentadas na seção seguinte.

A Figura 3.27 mostra os espectros Mössbauer para a amostra de 1% de Fe com campo externo aplicado (B), de 0, 2 e 7 T a 4,2 K e 7 T a 1,5 K.

O programa NORMOS/SITE contém uma rotina que ajusta os espectros, considerando o gradiente de campo elétrico num campo magnético aplicado. Esta rotina é denominada EFGB. O EFGB faz os cálculos assumindo uma direção fixa para o campo magnético hiperfino e uma distribuição randômica do eixo principal do gradiente de campo elétrico (EFG). Esta rotina considera também uma variável THE, que é o ângulo entre o raio gama e a direção do campo magnético hiperfino B_{hf} , que é a soma do campo hiperfino interno (gerado pelo próprio átomo) e o campo externo aplicado (B): $B_{hf} = B_{int} + B$. O melhor ajuste obtido para estes espectros foi considerando este ângulo igual a zero, o que quer dizer que o raio gamma e B_{hf} se encontram na mesma direção e, além disso, B_{int} tem a

mesma direção que B, indicando também que os momentos magnéticos dos átomos de Fe estão sendo polarizados completamente na mesma direção do campo externo.

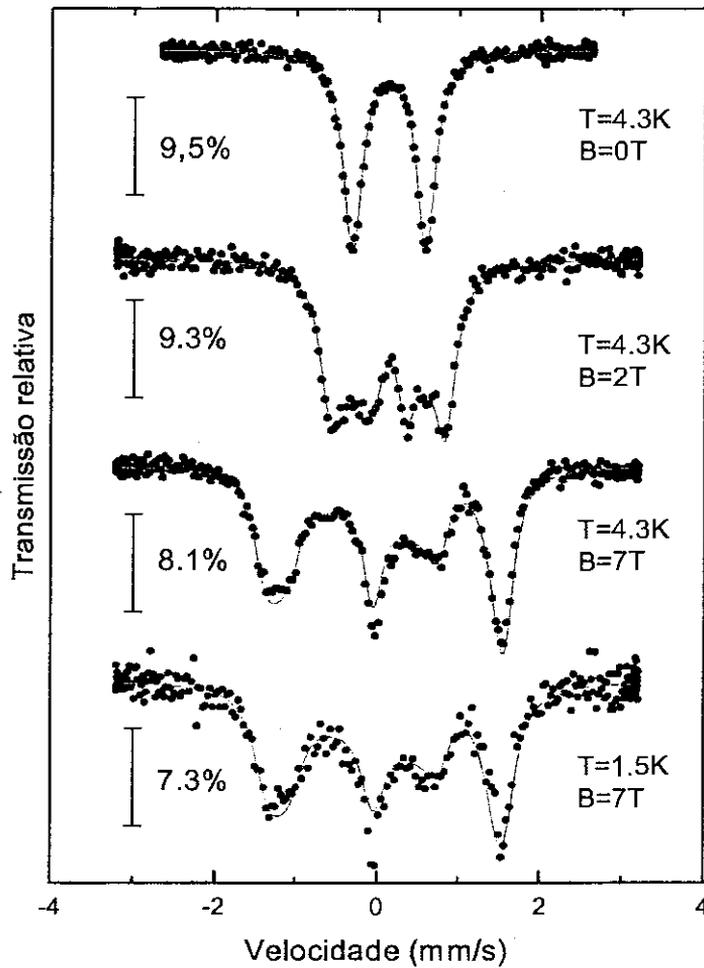


Figura 3.27. Espectros Mössbauer para amostra com 1% de Fe com campo diversos campos magnéticos aplicados.

Na Tabela 3.14 são listados os parâmetros Mössbauer adquiridos destes ajustes, e a Figura 3.28 apresenta a variação do campo magnético hiperfino em função do campo magnético externo aplicado para os espectros Mössbauer medidos a 4,2 K. O ajuste visto na figura é uma função linear de B, obedecendo a equação:

$$B_{\text{hf}} = 0,00498 + 0,98887B. \quad 3.1$$

Levando em conta o erro experimental, pode-se considerar que

$$B_{\text{hf}} = B. \quad 3.2$$

Tabela 3.14. Parâmetros Mössbauer para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ a diferentes campos magnéticos externos aplicados (B) a 4,2 K

B (T)	IS (mm/s)	ΔIS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)	B_{hf} (T)	ΔB_{hf} (T)
0	0,254	0,0018	0,91*	0,015	0	-
2	0,249	0,005	-0,89	0,012	1,99	0,051
7	0,248	0,004	-0,910	0,011	6,94	0,058
7*	0,247	0,005	-0,91	0,014	6,91	0,049

* Módulo do gradiente de campo elétrico ($|\Delta E_Q|$).

**Medido a 1,5K.

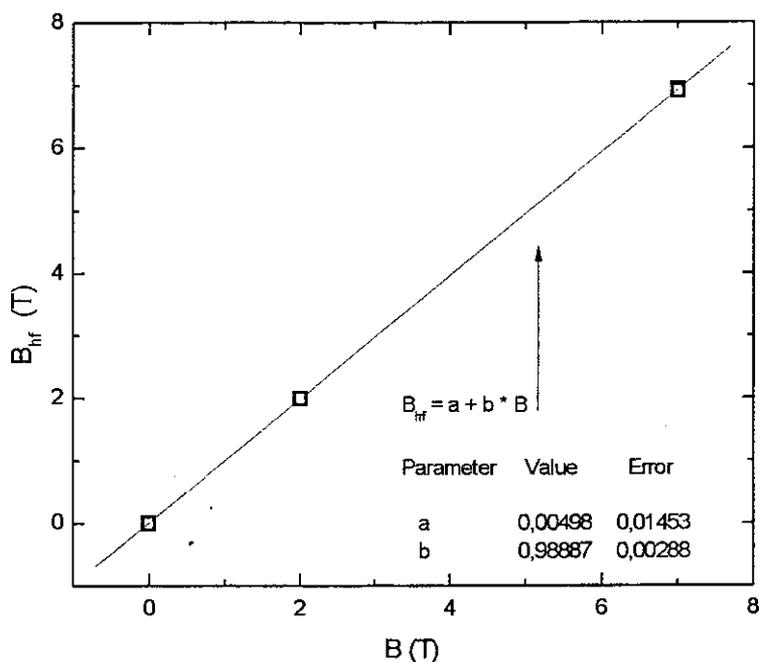


Figura 3.28. Ajuste linear para o campo magnético hiperfino como uma função do campo externo aplicado.

É importante ressaltar que estas medidas dão o sinal do ΔE_Q , que é uma informação importante sobre a distribuição dos vizinhos de Fe no sítio de Ni, como será visto na parte da discussão.

Os espectros Mössbauer para a amostra com 60% de Fe com campo magnético externo aplicado de 0; 0,5; 1; 2; 5 e 7 T a 4,2 K e com 7 T a 1,5 K são exibidos na Figura 3.29, como também a função probabilidade de campo magnético hiperfino.

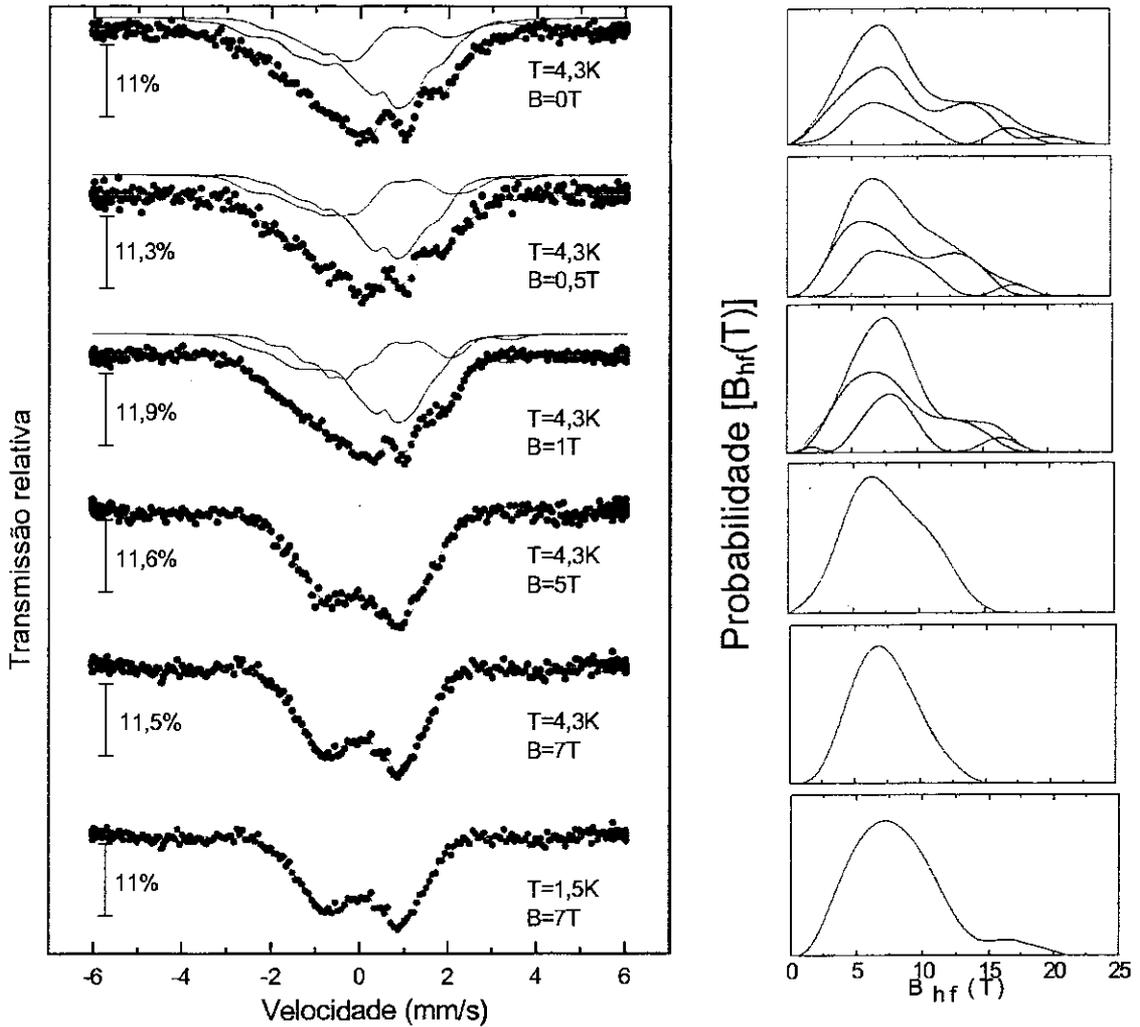


Figura 3. 29. Espectros Mössbauer para a amostra com 60% de Fe com diversos campos magnéticos aplicados.

Estes espectros foram ajustados, utilizando o programa NORMOS/DIST, apesar de que eles deveriam ter sido ajustados com a rotina EFGB, como foram os espectros da amostra com 1% de Fe. Nestes ajustes, usou-se duas distribuições para os espectros da amostra medida com campo de até 1 T e uma só distribuição para as medidas com campos maiores que 1 T.

Na Tabela 3.15 se dão a conhecer os valores encontrados para os parâmetros Mössbauer, tendo em consideração que os campos hiperfinos listados são os valores médios.

Tabela 3.15. Parâmetros Mössbauer para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$ com diferentes campos magnéticos externos aplicados a 4,2 K.

B (T)	Distribuição I						Distribuição II					
	IS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)	B_{hf}^* (T)	ΔB_{hf}^* (T)	A (%)	IS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)	B_{hf}^* (T)	ΔB_{hf}^* (T)	A (%)
0	0,24	1,50	0,03	9,1	0,2	31	0,224	-0,76	0,007	9,1	0,4	69
0,5	0,24	1,55	0,02	9,1	0,4	31	-0,224	-0,82	0,006	8,3	0,2	68
1	0,24	1,28	0,04	8,9	0,5	32	0,224	-0,86	0,008	8,1	0,4	67
5	0,24	-0,19	0,006	7,6	0,3	100	-	-	-	-	-	-
7	0,24	-0,12	0,008	7,3	0,5	100	-	-	-	-	-	-
7**	0,24	-0,12	0,005	8,1	0,4	100	-	-	-	-	-	-

* Campo efetivo médio, ** Medido a 1,5 K

Adicionalmente, também foram realizadas medidas a 4,2 K e 7 T para as amostras da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $x=0,50$ e $0,70$ com a finalidade de obter a variação do momento magnético de Fe (Figura 3.30). A Tabela 3.16 lista os parâmetros Mössbauer desses ajustes

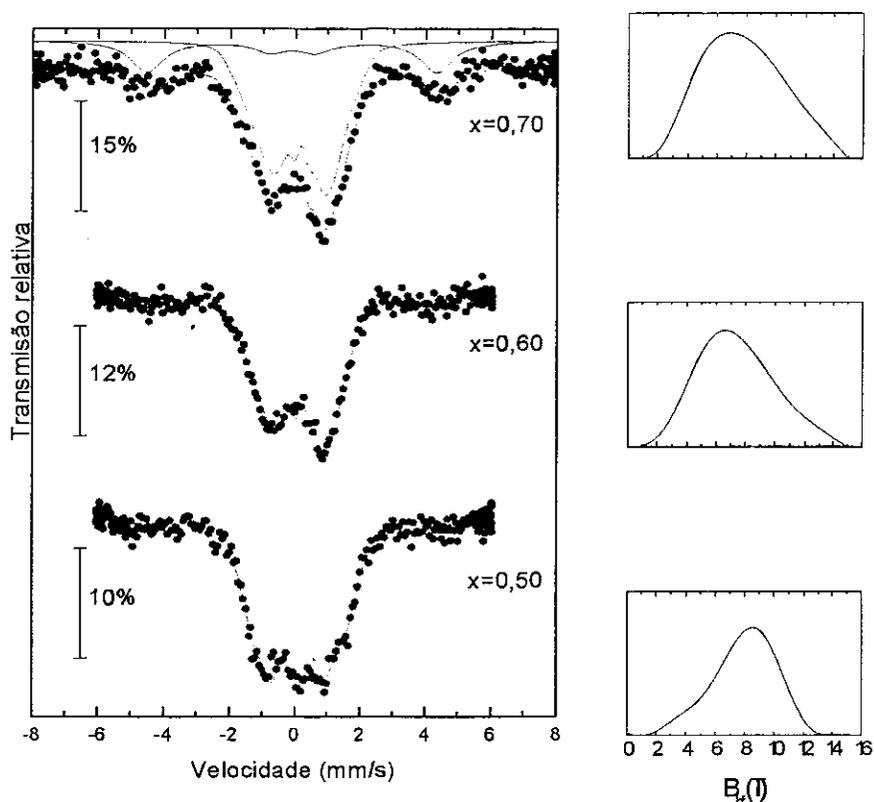


Figura 3. 30. Espectros Mössbauer com campo para as amostras com $x=0,5$; $0,6$ e $0,7$ obtidos a 4,2 K.

Tabela 3.16 .Parâmetros Mössbauer a 4,2 K e 7 T para as amostras da serie $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.

x (Fe)	B_{eff}^* (T)	ΔB_{eff}^* (T)	B_{eff}^{**} (T)	ΔB_{eff}^{**} (T)	ΔE_Q (mm/s)	$\Delta(\Delta E_Q)$ (mm/s)
0,5	7,6	0,52	8,5	0,074	-0,02	0,005
0,6	7,3	0,56	6,5	0,062	-0,12	0,008
0,7	7,8	0,61	6,8	0,076	-0,01	0,005

*Campo efetivo médio, **Campo efetivo mais provável.

3.6 Susceptibilidade AC.

Foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética para todas as amostras da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com a finalidade de determinar seu estado supercondutor e/ou magnético e comparar com os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer.

Na figura 3.31, são apresentadas as medidas de susceptibilidade das amostras com $x \leq 0,20$. Observa-se que as amostras com $x=0,10$ e $0,20$ não exibem transição supercondutora na faixa de temperatura medida. Na Tabela 3.17 listam-se as temperaturas de transição calculadas para as amostras com $0,00 \leq x \leq 0,02$ e a Figura 3.32 mostra a variação delas em função da concentração de Fe.

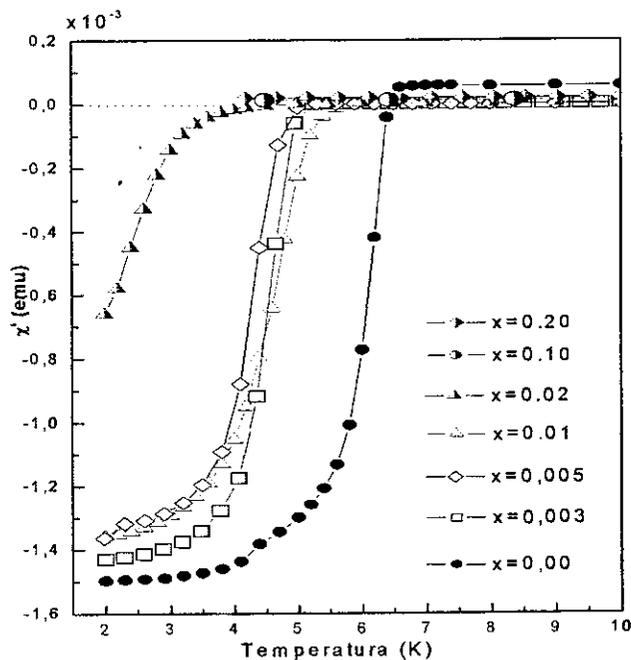


Figura 3.31. Medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura para a série de amostras $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com $x \leq 0,20$.

Tabela 3.17. Temperaturas de transição supercondutora.

x	T_c (K)	ΔT_c (K)
0	6,4	0,27
0,003	5,0	0,45
0,005	4,8	0,33
0,01	5,3	0,26
0,02	3,3	0,41

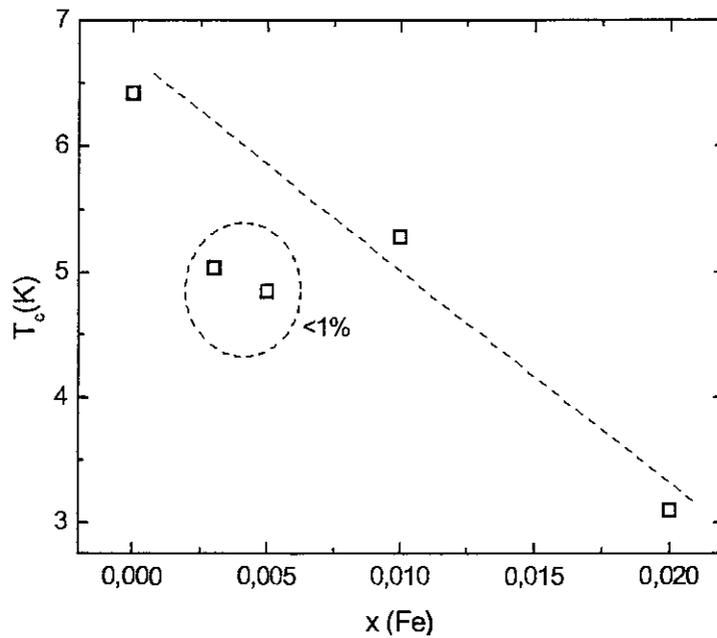


Figura 3. 32. Temperatura crítica das amostras supercondutoras

As medidas de susceptibilidade das amostras com $x \geq 0,30$ são vistas na Figura 3.33. Para a amostra com $x=0,30$ não se observa a transição magnética na faixa de temperatura medida. Na Tabela 3.18 listam-se as temperaturas de transição obtidas do gráfico de susceptibilidade para as amostras com $x \geq 0,40$ e a Figura 3.34 apresenta a variação delas como função da concentração de Fe.

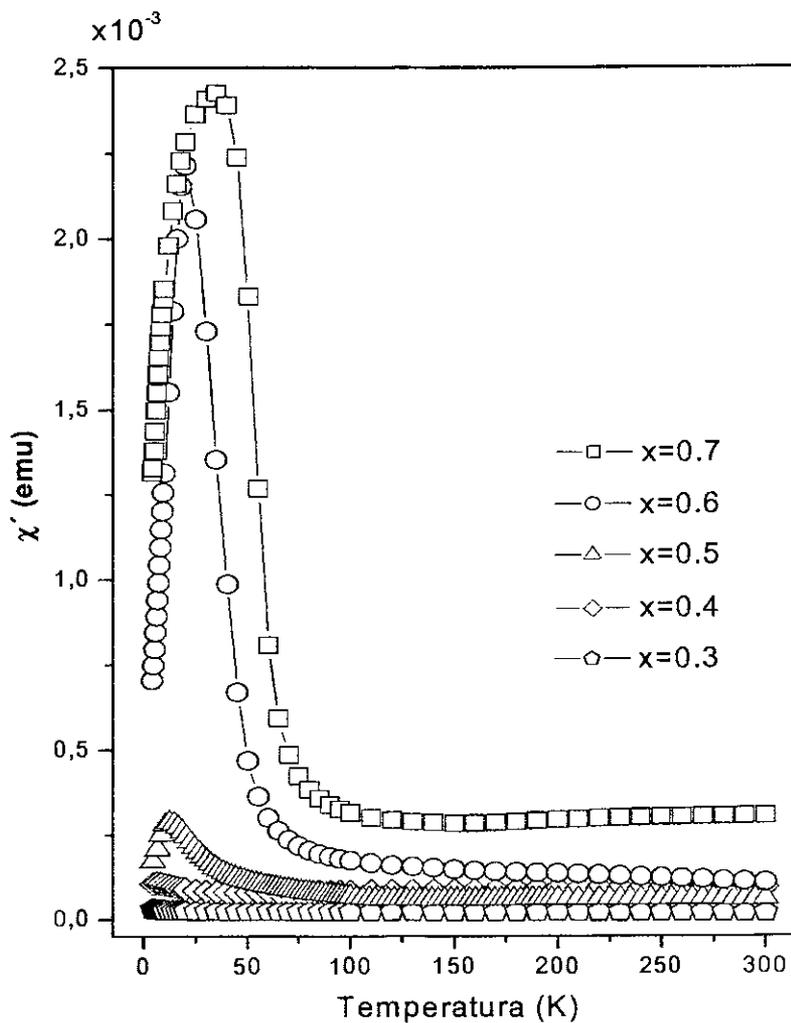


Figura 3. 33. Medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura para a série de amostras $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ com $x \geq 0,30$.

Tabela 3.18. Temperaturas de transição magnética.

Amostra	$T_M(\text{K})$	$\Delta T_M(\text{K})$
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,60}\text{Fe}_{0,40})_3$	6,8	0,66
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})_3$	12,6	0,52
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60})_3$	19,4	0,61
$\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_3$	34,7	0,46

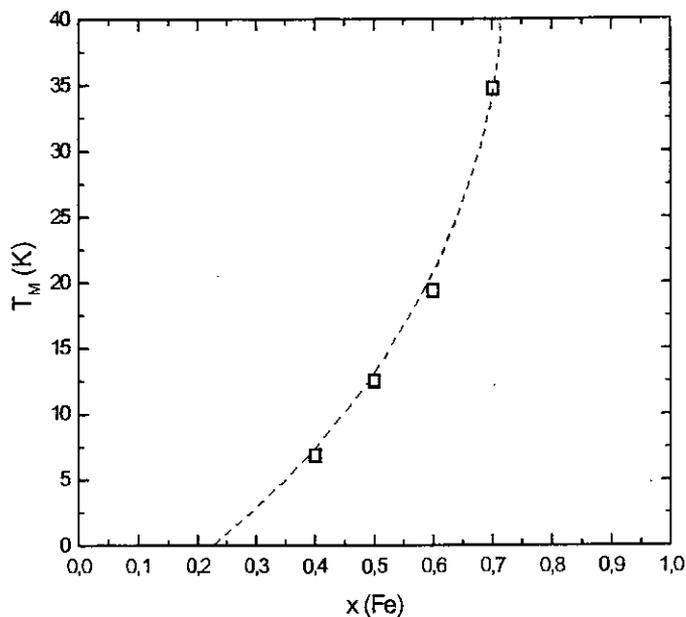


Figura 3. 34. Temperatura de transição magnética

3.7 Magnetização.

Medidas de magnetização foram realizadas para as amostras que apresentaram comportamentos magnéticos nas medidas de susceptibilidade e espectroscopia Mössbauer, com o objetivo de encontrar a magnetização de saturação. As medidas foram feitas a 4,2 K e com campos magnéticos entre 0 e 5 T (50000 Oe). As curvas de magnetização para as amostras com 50, 60 e 70% de Fe são apresentadas na Figura 3.35.

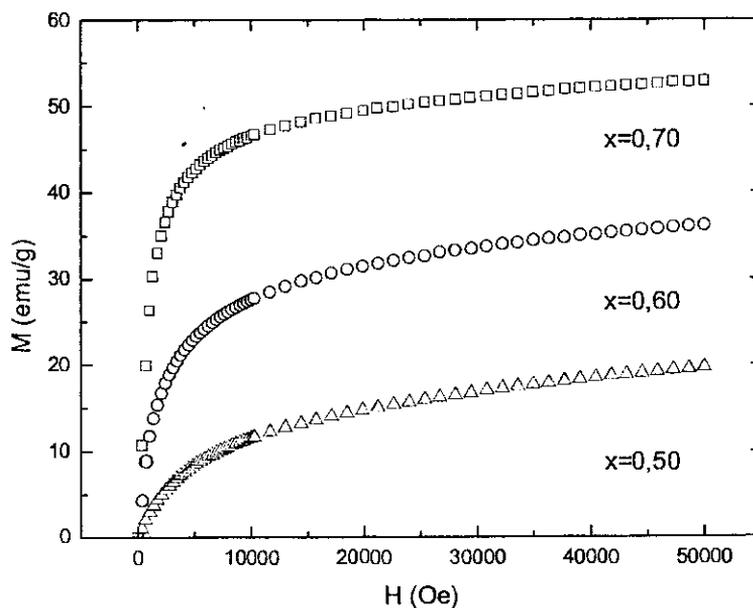


Figura 3. 35. Medidas de magnetização para as amostras com $x > 0,4$.

3.8 Susceptibilidade sob pressão.

A transferência de carga entre os átomos de Fe e C parece ser de essencial importância no estabelecimento de um estado magnético no composto $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$. Uma variação no volume da rede pode induzir uma variação na transferência de carga e, conseqüentemente, influenciar na localização do momento magnético do Fe. Esta localização se reflete na variação da temperatura da transição magnética (T_M). Uma forma de mudar o volume do composto, e observar uma possível variação de T_M é através de medidas de resistividade ou susceptibilidade sob pressão hidrostática. Aqui devemos ressaltar que medidas de resistividade não foram possíveis porque estas amostras são obtidas em forma de pó. Para as medidas de resistividade com pressão é necessária a compactação do composto em altas temperaturas. Entretanto o CBPF não possui as facilidades experimentais para a realização desta compactação. Assim, só foi possível realizar medidas de susceptibilidade sob pressão, técnica com a qual é possível realizar medidas em amostras tanto em pó como em *bulk*.

As medidas de susceptibilidade AC sob pressão para a amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50})_3$, realizadas na faixa de pressão hidrostática de 2 a 12 kbar, são mostradas na Figura 3.36.

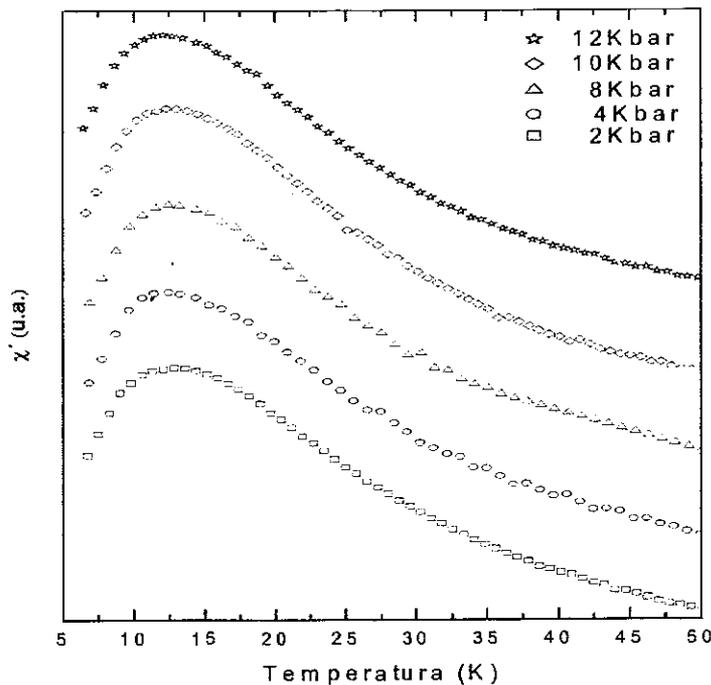


Figura 3.36. Medida de susceptibilidade sob pressão em função da temperatura para a amostra $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_3$

A Tabela 3.19 apresenta os valores médios estimados da temperatura de transição magnética e a Figura 3.38, a variação da mesma como função da pressão.

Tabela 3.19. Temperaturas de transição magnética.

Pressão (Kbar)	T_M (K)	ΔT_M (K)
2	12,8	1,02
4	12,5	1,26
8	12,3	0,86
10	12,0	0,76
12	11,4	0,85

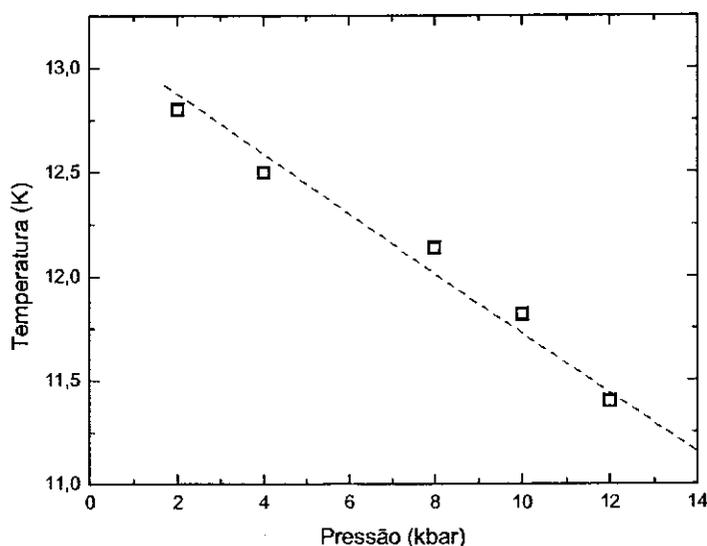


Figura 3.37. Variação da temperatura de transição magnética por efeito de pressão na amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$. A linha tracejada é uma guia para os olhos.

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS.

Para confirmar a existência das duas fases indicadas por raios-X, foram obtidas micrografias para as amostras da série $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com 1, 10, 30, 50 e 60% de Fe. Numa visão total das amostras com o microscópio, observa-se as duas regiões: uma de colônias policristalinas aleatórias de $MgC(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ de 1 a 20 μm de tamanho e outra de pequenas regiões escuras. Estas regiões escuras foram associadas ao C.

Com o objetivo de analisar melhor, foram comparadas duas micrografias a diferentes escalas para cada amostra. Nas micrografias de maior escala observam-se as duas

regiões, enquanto que na de menor escala mostra-se a região correspondente ao $MgC(Ni_{1-x}Fe_x)_3$. As escalas são vistas em cada uma das micrografias nas Figuras 3.39, 3.41, 3.43, 3.45 e 3.47.

Dois espectros de EDS para cada amostra também foram obtidos, sendo um para cada região (Figuras 3.40, 3.42, 3.44, 3.46 e 3.48). A única exceção foi a amostra com 60% de Fe, para a qual os espectros de EDS foram obtidos em três regiões distintas, dois na região clara (a e b) e outro na região escura (c), apresentados na Figura 3.38. No espectro de EDS aparecem picos associados ao Au porque as amostras são cobertas por uma camada deste metal para aumentar a condutibilidade.

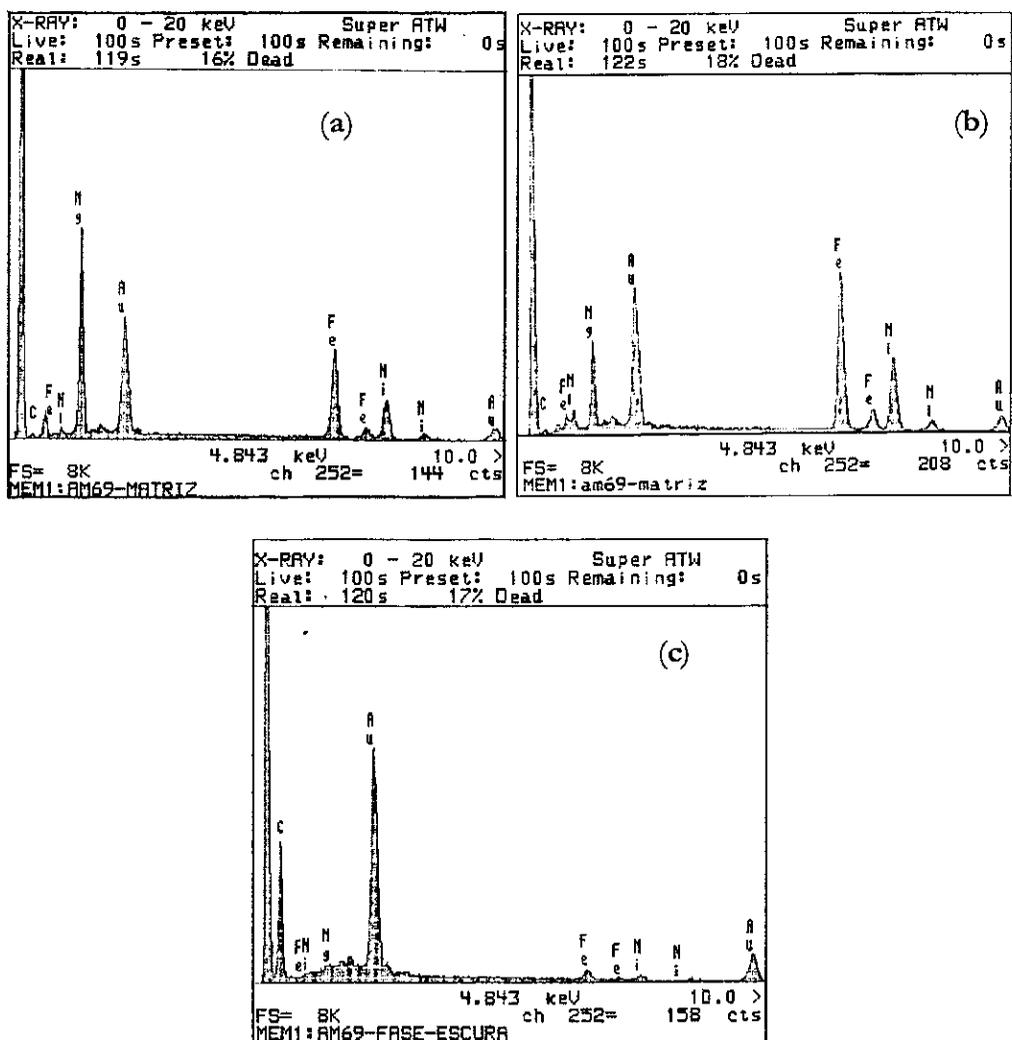


Figura 3.38 EDS correspondentes a amostra com 60% de Fe. a e b tomadas na zona clara e c tomada na zona escura.

Nos espectros da Figura 3.38 podemos observar que:

- as razões entre as intensidades dos picos de Fe e Ni em cada um dos espectros é igual nas três regiões,
- a razão das intensidades dos picos de Mg e Fe (ou Ni) em a e b são diferentes e
- a razão das intensidades dos picos de C e Fe (ou Ni) é igual em a e b e diferente com respeito a c.

Os resultados de raios-X para a amostra com 60% de Fe mostram que a fase $\text{MgC}(\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60})_3$ foi formada, utilizando-se um excesso de 20% de Mg na síntese. No entanto, não podemos afirmar que este 20% em excesso de Mg tenham-se perdido por evaporação. Não obstante, considerando o trabalho de Z. A. Ren *et. al.* [16], onde é mostrado que a fase MgCNi_3 se forma com excessos de 0 até 30% de Mg, e observando as intensidades dos picos de Mg em a e b, pode-se dizer que temos um excesso de Mg na região onde o pico correspondente a este elemento é maior, fato este que não foi observado por raios-X.

A diferença das razões entre picos de C e Fe (ou Ni) em a e c ou b e c era esperada pois a zona escura está associada ao C, como já observado na análise do padrão de difração raios-X.

Estando explicada a diferença das intensidades dos picos de Mg e C (excesso de Mg e C) e da observação de que as razões das intensidades Fe/Ni são as mesmas nas três regiões a, b e c, pode-se deduzir que a amostra é homogênea, isto é, o Fe e o Ni estão distribuídos homogeneamente na amostra.

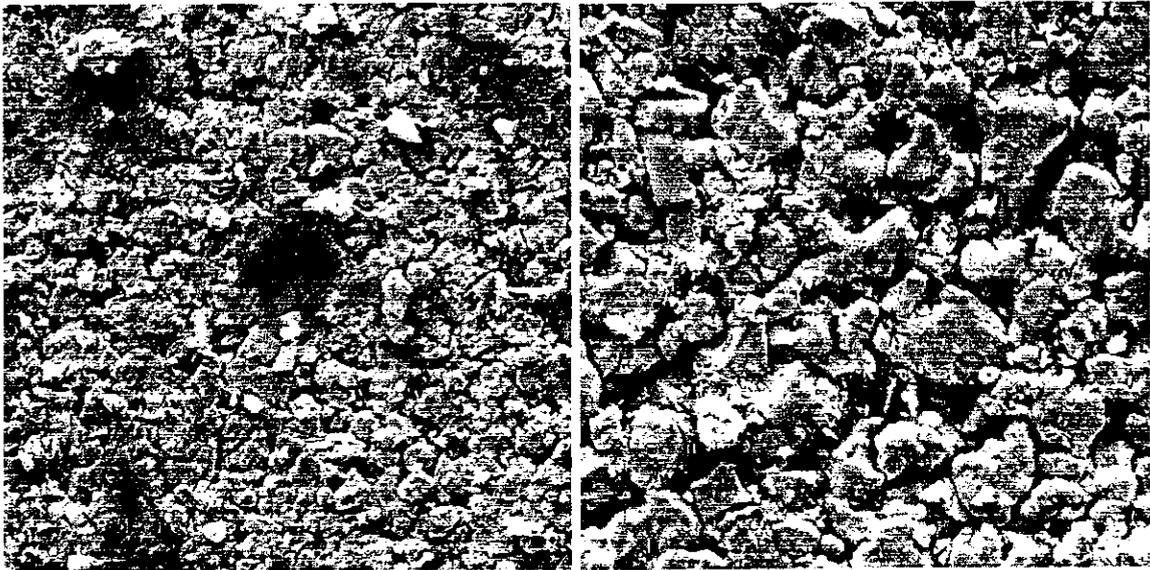


Figura 3.39. Micrografias correspondentes à amostra com 1% Fe.

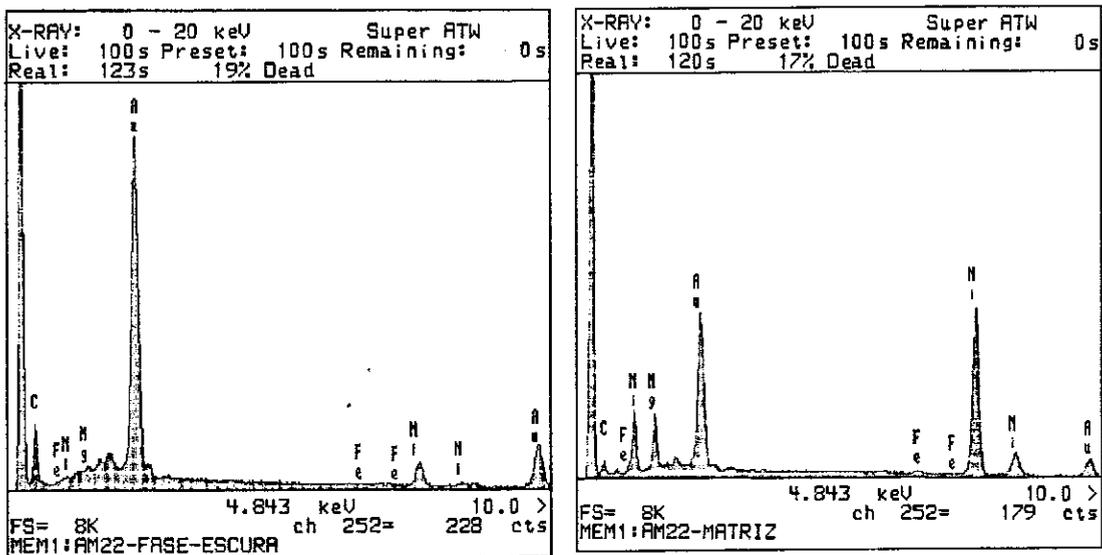


Figura 3.40. Medida de EDS para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$, na região de C e na região $MgC(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$

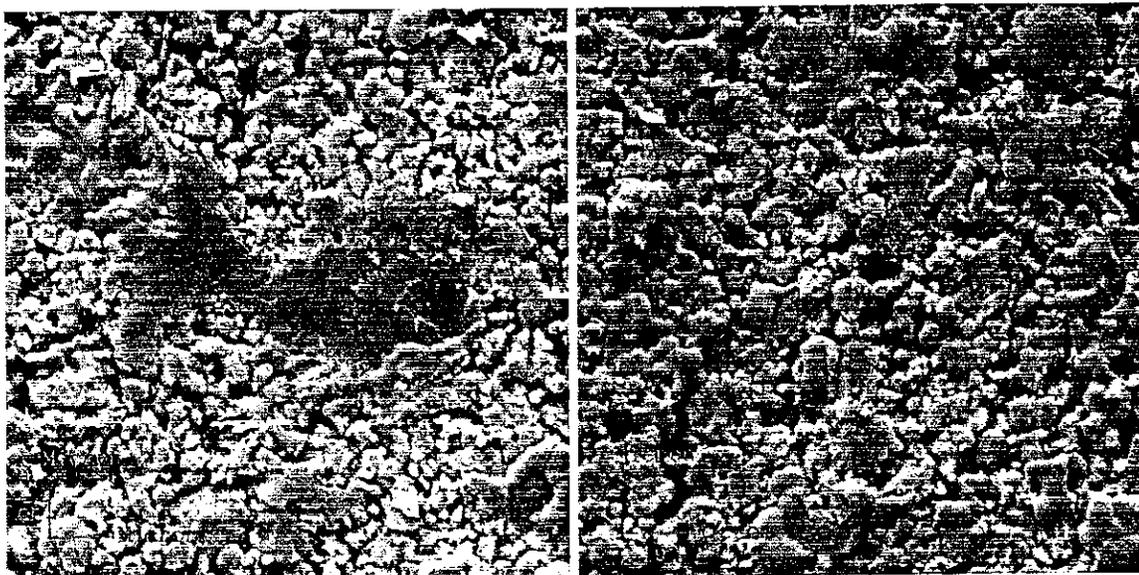


Figura 3.41. Micrografias correspondentes à amostra com 10% de Fe.

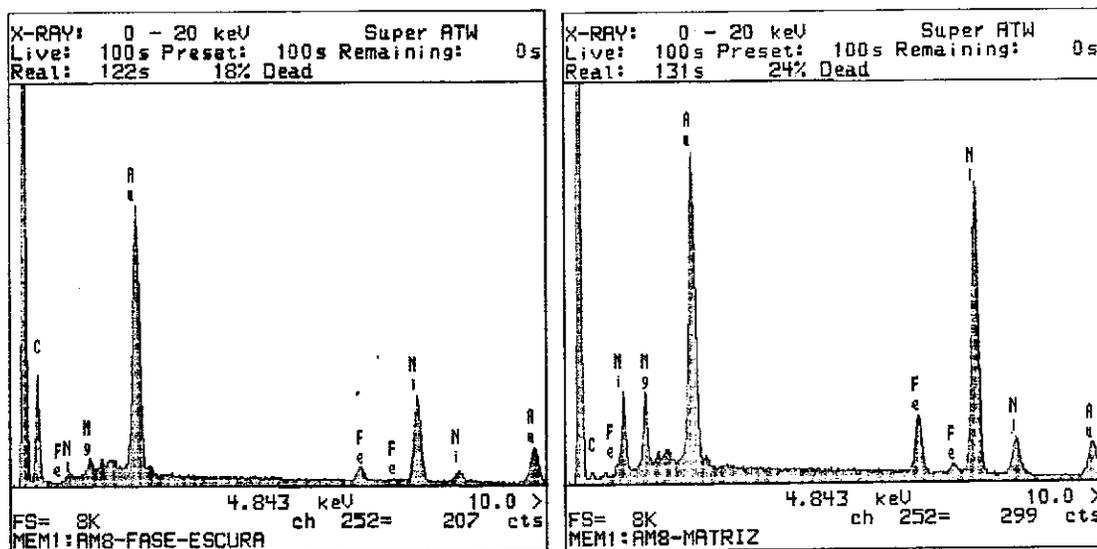


Figura 3.42. Medida de EDS para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$, na região de C e na região $MgC(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$

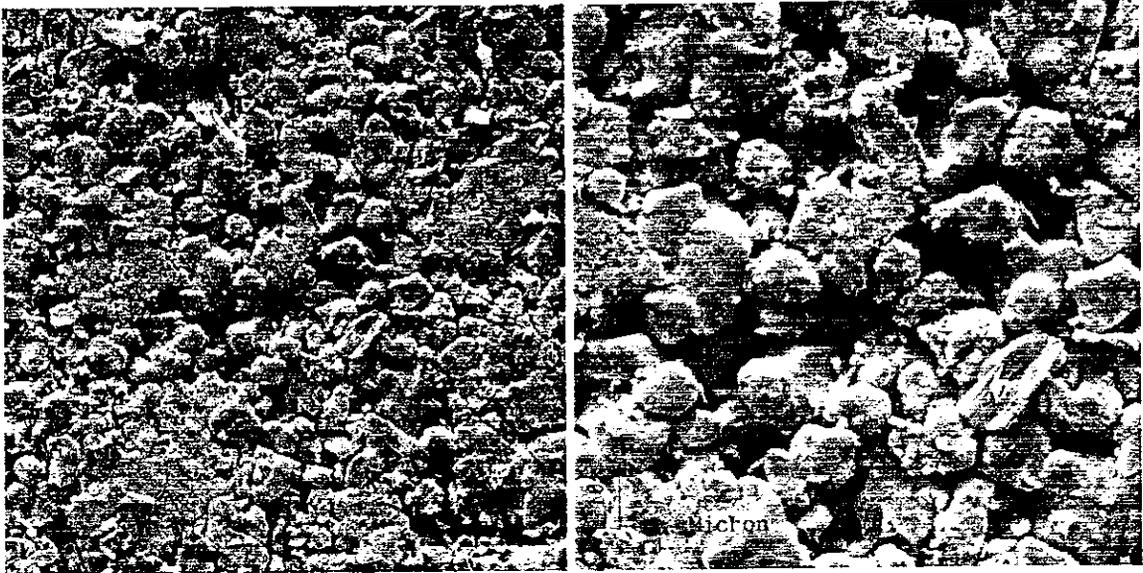


Figura 3.43. Micrografias correspondentes à amostra com 30% de Fe.

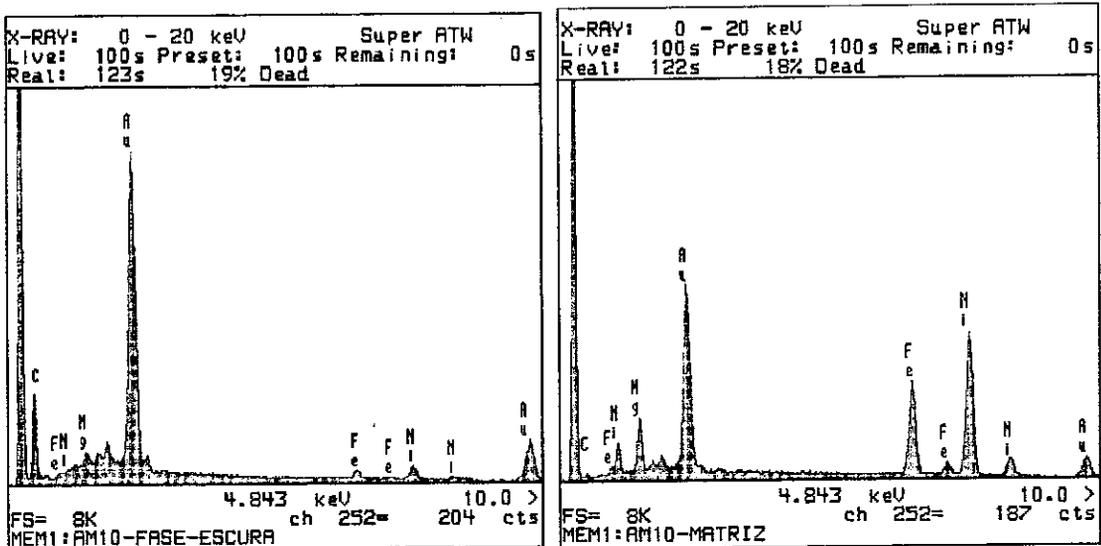


Figura 3.44. Medida de EDS para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,90}Fe_{0,10})_3$, na região de C e na região $MgC(Ni_{0,90}Fe_{0,10})_3$

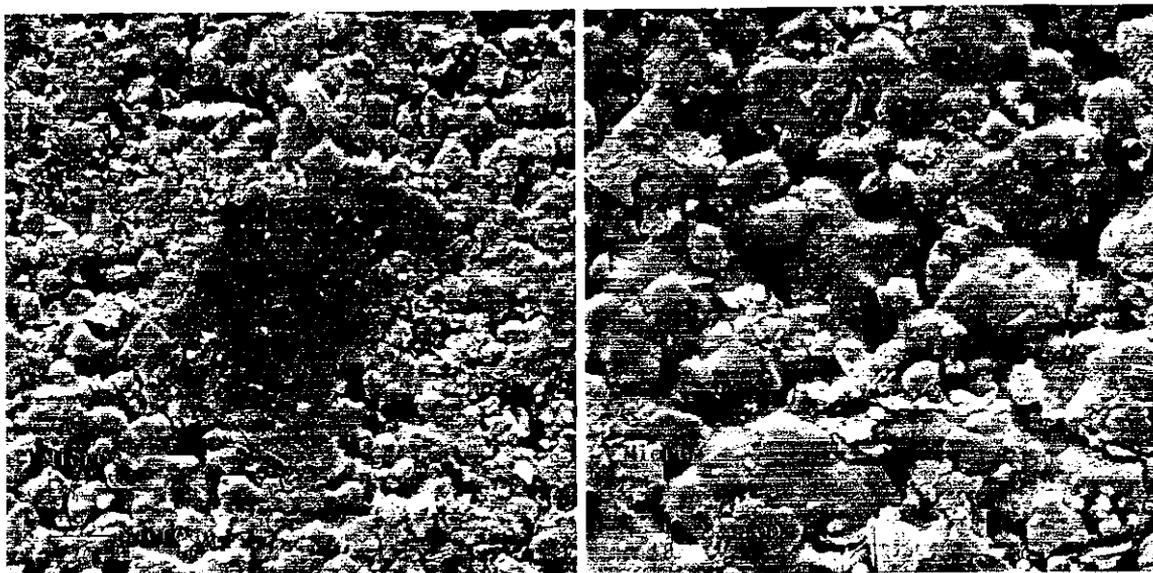


Figura 3. 45. Micrografias correspondentes à amostra com 50% de Fe.

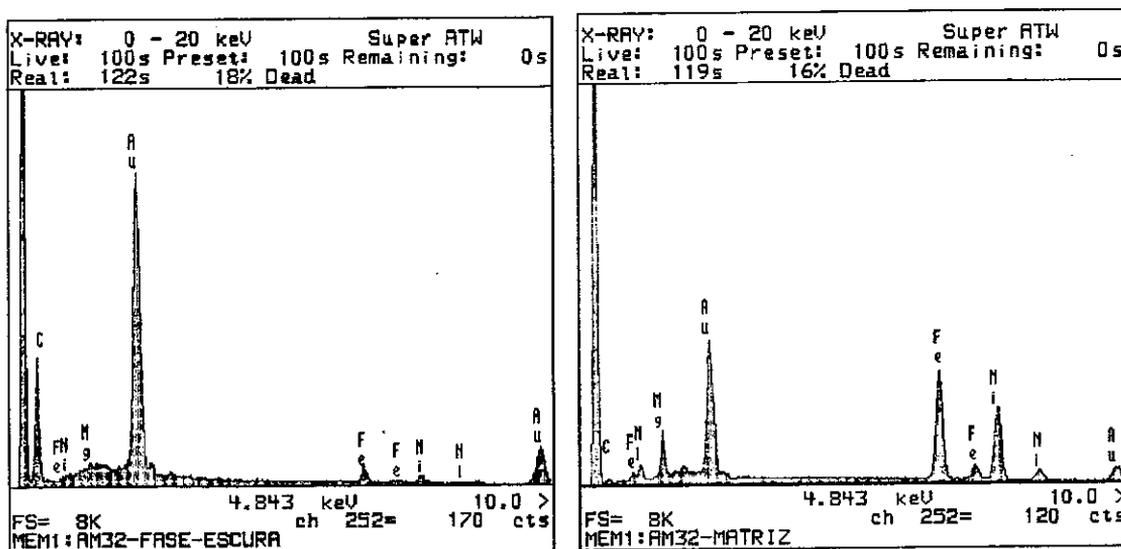


Figura 3.46. Medida de EDS para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$, na região de C e na região $MgC(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$

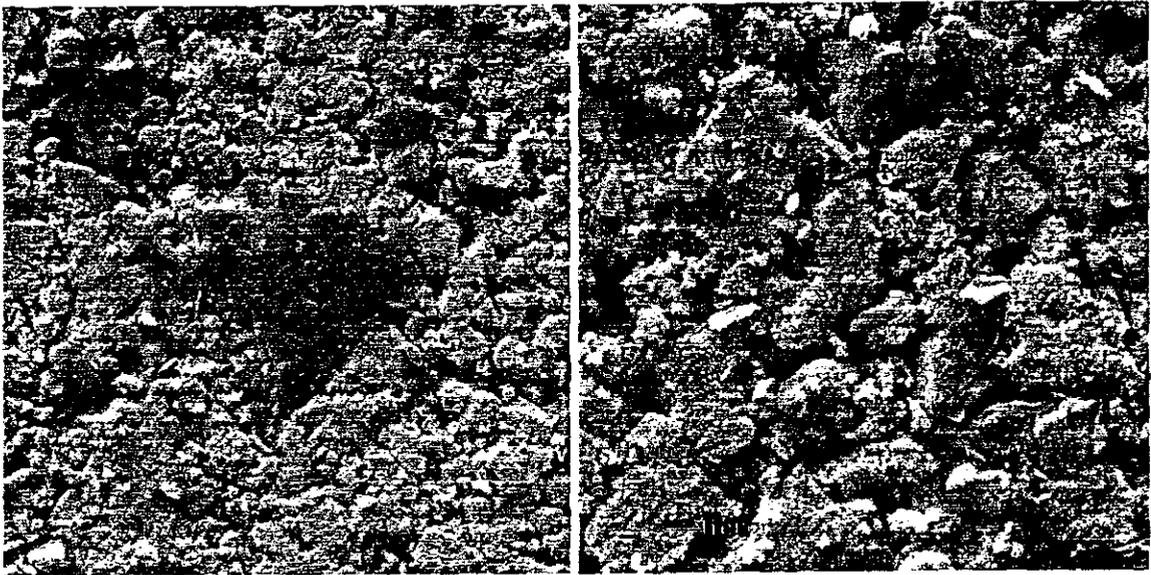


Figura 3.47. Micrografias correspondentes à amostra com 60% de Fe.

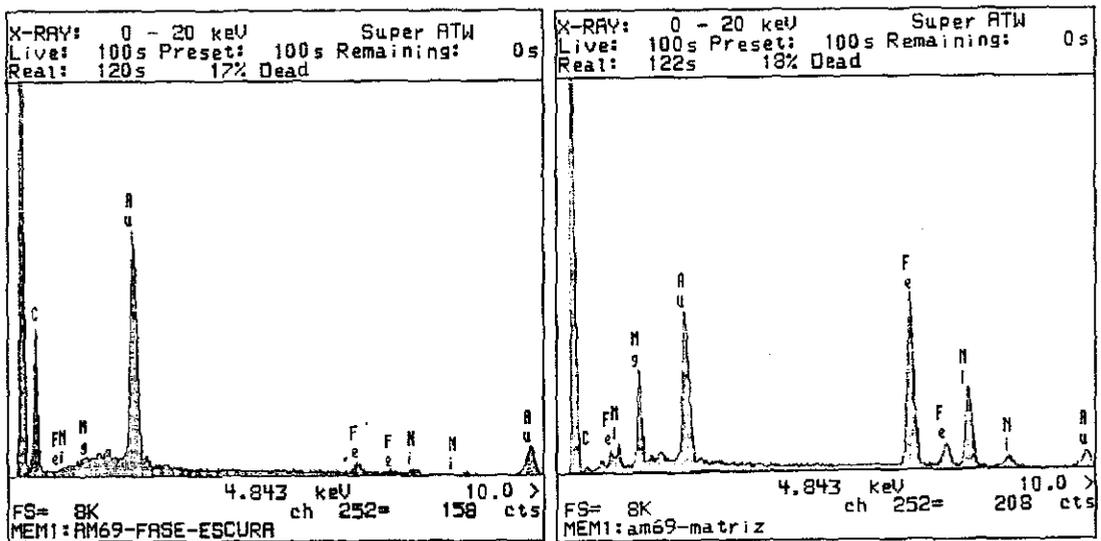


Figura 3.48. Medida de EDS para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$, na região de C e na região $MgC(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Aspectos estruturais.

4.1.1 Raios-X.

A análise (Rietveld) dos difratogramas de raios X à temperatura ambiente mostra que a substituição de Fe por Ni induz uma expansão da rede (Figura 4.1), porém sem modificar a estrutura do composto ($Pm\bar{3}m$). Isto pode ser atribuído à pequena diferença entre o raio iônico do Fe ($r_{Fe}=1,26\text{\AA}$) e do Ni ($r_{Ni}=1,24\text{\AA}$).

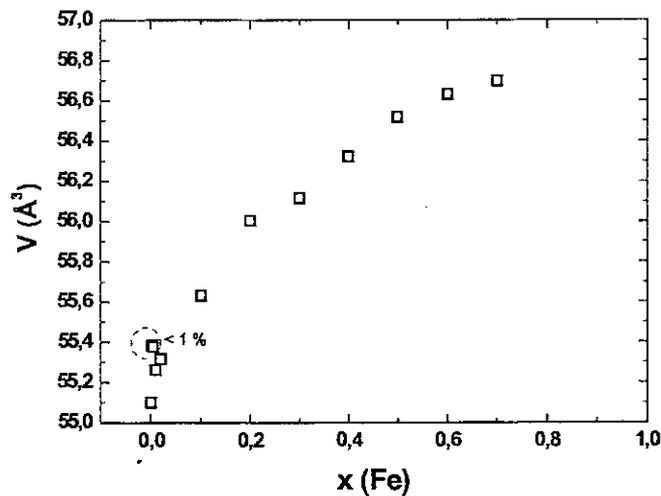


Figura 4.1. Volume da rede em função da concentração x de Fe.

4.1.2 Largura de linha.

Considerando o composto hipotético $MgCFe_3$ e a simetria do cristal, todos os sítios do Fe são equivalentes (ver Figura 1.1). Assim, no estado paramagnético, espera-se uma única componente no espectro Mössbauer, levando ao aparecimento de um dubleto devido à presença de um gradiente de campo elétrico, criado pela distribuição de carga não simétrica ao seu redor. Para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ com uma concentração muito

pequena de Fe (1%), também é esperado uma única componente Mössbauer. Neste caso assumindo que a distribuição de Fe na amostra é homogênea, os átomos de Fe estarão muito afastados um do outro e terão a mesma vizinhança (somente átomos de Ni como primeiros vizinhos). Antes de continuar com a discussão, deve-se ressaltar que as medidas de microscopia eletrônica e espectroscopia por dispersão de energia, para a amostra com 60% de Fe, realizadas em diferentes lugares de um mesmo pedaço, evidenciaram que a distribuição de Fe e Ni é homogênea em toda a amostra.

Quando a concentração de Fe aumenta, aumenta também a probabilidade destes átomos terem como primeiros (ou segundos) vizinhos outros átomos de Fe. Este fato leva à existência de diferentes configurações em torno dos átomos de Fe, aumentando assim, o número de componentes no espectro Mössbauer.

A influência dos vizinhos de Fe e/ou Ni é importante para determinar o comportamento magnético do sistema, e será abordada mais adiante. O sistema $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ tem uma estrutura similar ao Fe-fcc, com átomos de Mg ocupando as esquinas do cubo. Cada átomo de Fe(Ni) tem oito primeiros* vizinhos e seis segundos vizinhos (Figura 4.2). Dois átomos de C estão na primeira coordenação do Fe e se mantêm inalterados, não sendo considerados na discussão que segue.

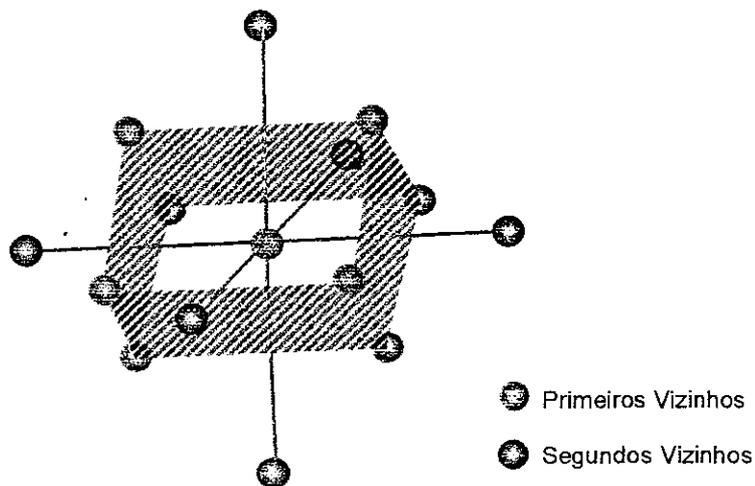


Figura 4.2. Coordenação do átomo de Fe(Ni), considerando somente átomos de Fe(Ni).

* Na verdade os primeiros vizinhos mais próximos ao Fe(Ni) são os átomos de C. Aqui somente foram considerados os átomos de Fe e Ni já que um pode ser substituído pelo outro, enquanto que os outros átomos de Mg e C permanecem numa posição fixa.

A probabilidade de um átomo de Ni ter uma configuração com m_1 primeiros vizinhos e m_2 segundos vizinhos de Fe, assumindo uma distribuição randômica, está dada pela relação

$$P(m_1, m_2) = C_{m_1}^8 C_{m_2}^6 X_{Ni}^{14-m_1-m_2} X_{Fe}^{m_1+m_2}, \quad 4.1$$

onde X_{Ni} e X_{Fe} são as concentrações de Ni e Fe, respectivamente.

A Figura 4.3 apresenta a probabilidade de os átomos de Ni(Fe) se encontrarem em determinadas configurações (m_1, m_2) . Além de ter uma probabilidade máxima para as amostras puras de MgCNi₃ (somente vizinhos de Ni) e MgCFe₃ (somente vizinhos de Fe), pode-se observar também que para amostra com $x=0,5$ a configuração (4,2) é a mais provável.

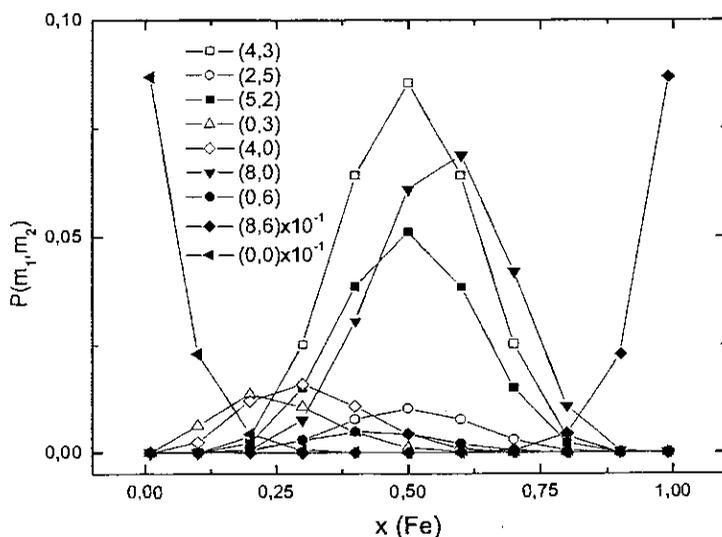


Figura 4.3. Probabilidade dos primeiros e segundos vizinhos para o átomo de Fe.

Apesar de todos os sítios do Fe ou Ni serem cristalograficamente equivalentes (independente da vizinhança), do ponto de vista Mössbauer a situação é diferente. A espectroscopia Mössbauer é sensível não apenas ao número de vizinhos de Fe, como também aos diferentes gradientes de campo elétrico (EFG) gerados pelas diversas configurações destes vizinhos. Para simplificar o cálculo de número de sítios Mössbauer (configuração em torno do átomo de Fe que gera um espectro Mössbauer) prováveis, considerou-se apenas os primeiros vizinhos de Fe (que são 8)*. Começaremos assumindo

* Considerando os segundos vizinhos o número de sítios possíveis com diferentes EFG aumenta consideravelmente.

que o átomo de Fe tenha somente um vizinho Fe, e que independente da posição que ocupe, gera o mesmo gradiente de campo elétrico* em valor absoluto. Por outro lado, se este átomo de Fe substitucional possuir dois átomos como primeiros vizinhos, haveria 5 sítios não equivalentes (SNE) com diferentes valores absolutos de gradiente de campo elétrico $|EFG|$ (ver Figura 4.4). Para o caso de haver 4 átomos como primeiros vizinhos espera-se 7 SNE com diferentes $|EFG|$.

Da Figura 4.4 pode-se ver que, com o aumento do número de vizinhos de Fe, o número de SNE possíveis que podem aparecer como componentes Mössbauer com diferentes $|EFG|$ aumenta. Isto é válido até ser alcançado um máximo em 4 átomos como primeiros vizinhos, decrescendo em seguida. Este fato, combinado com a probabilidade $P(m_1, m_2)$, levaria a encontrar um número máximo de sítios com diferentes EFG para a amostra com $x = 0,50$. A probabilidade máxima para uma configuração com 4 primeiros vizinhos de Fe $P(4, 3)$ pode ser vista na Figura 4.3. Porém, considerando que o Fe e o Ni são quimicamente muito parecidos é de se esperar que a diferença entre os $|EFG|$ seja muito pequena e não caracteriza componentes Mössbauer distintas.

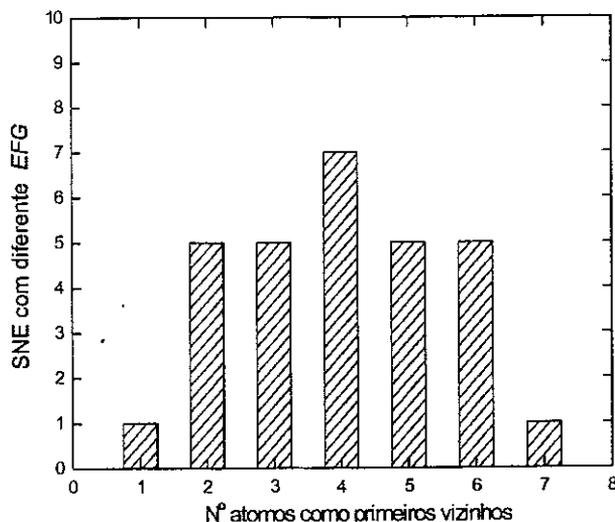


Figura 4.4. Número de sítios com diferentes gradientes de campo elétrico.

* para simplificar o cálculo não foi considerado a direção do EFG já que sítios com o mesmo $|EFG|$ e diferentes direções darão a mesma separação entre as linhas do dubleto quadrupolar.

Isto se refletiria somente num aumento da largura de linha do espectro paramagnético, alcançando um máximo para a amostra com $x = 0,50$. De fato, na Figura 4.5, observa-se um aumento da largura de linha do dubleto quadrupolar com a concentração de Fe, atingindo o máximo para a amostra com 50% de Fe, como esperado pelos argumentos apresentados.

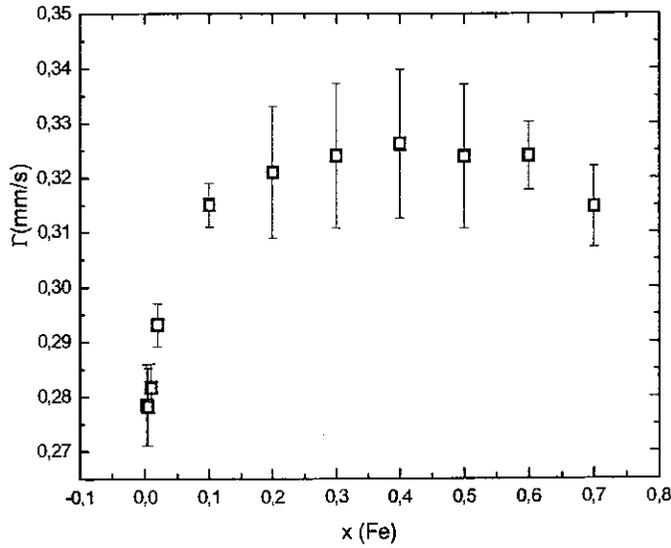


Figura 4.5. Largura de linha do espectro paramagnético a 300 K das amostras da serie $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$.

4.1.3 Deslocamento isomérico.

O deslocamento isomérico é definido como [ver apêndice]

$$IS = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left\{ \langle r_p^2 \rangle - \langle r_d^2 \rangle \right\} \left\{ |\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_B|^2 \right\} \quad 4.2$$

onde $\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int r_n^2 \rho_n(r_n) d\tau_n$ é a média quadrática do raio da carga nuclear e Considerando o núcleo como uma esfera de raio R carregada uniformemente o deslocamento isomérico pode ser escrito como:

$$IS = \text{constante nuclear} \times \left\{ |\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_B|^2 \right\} \quad 4.3$$

isto é, o deslocamento isomérico é igual a uma constante nuclear vezes a diferença da densidade eletrônica de estados s no núcleo $[|\psi_s(0)|^2 \equiv \rho(0)]$ entre o absorvedor (A) e a fonte (B). Assim o IS é afetado não somente pela população de elétrons p , d e f como

também pela covalência e pela formação de ligações, ou seja, pela ligação química do átomo.

Antes de analisar os resultados Mössbauer obtidos para o sistema $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$, devemos ressaltar que $\frac{\delta R}{R} < 0$ para o Fe [33], portanto o deslocamento isomérico positivo observado no nosso sistema implica uma densidade eletrônica s , no núcleo de Fe da fonte (Co:Rh) maior que no núcleo de Fe na amostra.

Da Figura 4.6 podemos observar que o deslocamento isomérico no sistema $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ diminui com o aumento da concentração do Fe. Analisaremos a mudança do IS no sistema $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$, comparando as mudanças do IS entre as amostras com menor concentração de Fe ($x=0,01$) e aquela com maior concentração de Fe ($x=0,70$). O fato de $IS_{Fe_{0,01}} > IS_{Fe_{0,70}}$ implica $\rho(0)_{Fe_{0,01}} < \rho(0)_{Fe_{0,70}}$, isto é, a densidade de elétrons s no núcleo de Fe na amostra com $x=0,70$ é maior que na amostra com $x=0,01$.

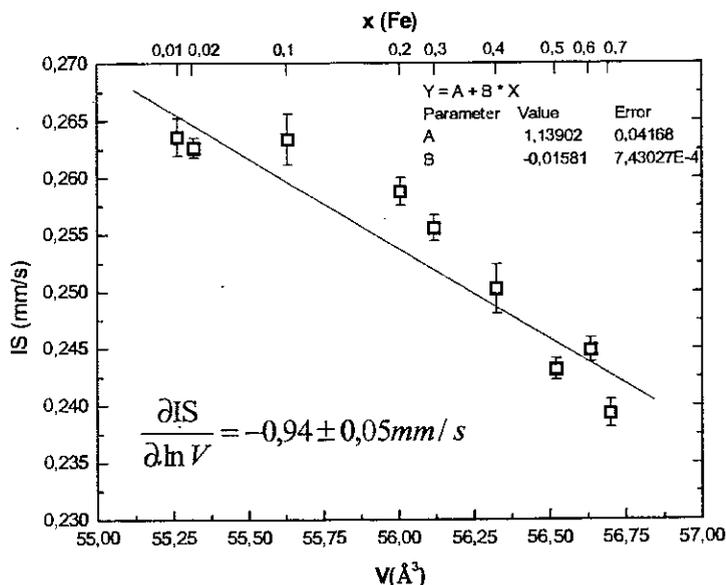


Figura 4.6. Deslocamento isomérico (IS) como função do volume da rede.

Para explicar o aumento de $\rho(0)$ à medida que a concentração do Fe cresce, primeiro temos que considerar que, assim que a concentração de Fe aumenta há também um aumento no volume na rede (ver Figura 4.1). Ou em sentido contrário, diminuindo a concentração de Fe há um decréscimo do volume da rede, que poderia ser considerado

como um efeito de “pressão química”. Para analisar este efeito de pressão na variação do IS, a Figura 4.6 mostra o deslocamento isomérico em função do volume da cela unitária. Podemos observar que o valor do IS aumenta com a diminuição de Fe (diminuição de volume). Temos também que levar em conta, que para um IS maior implica uma $\rho(0)$ menor. A variação do IS com a diminuição do volume pode ser analisada considerando dois efeitos: *i*) compressão dos elétrons $4s$ e *ii*) transferência de carga entre os átomos de C e Fe induzida pela redução do volume.

i) Compressão dos elétrons $4s$.

A análise dos resultados mostra que a taxa de crescimento do IS para o sistema $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ é:

$$\frac{\partial \text{IS}}{\partial \ln V} = -0,94 \pm 0,05 \text{ mm/s} \quad 4.4$$

oposta à apresentada pelo Fe- α (onde somente se tem uma compressão dos elétrons $4s$) conforme a relação abaixo:

$$\frac{\partial \text{IS}}{\partial \ln V} = 1,62 \pm 0,11 \text{ mm/s a } 82 \text{ K} \quad [34] \quad 4.5$$

Este resultado sugere que o aumento do IS induzido pela diminuição de volume não é devido unicamente à compressão dos elétrons de condução $4s$, e outros efeitos como transferência de carga devem ser considerados para explicar esta variação do IS.

ii) Transferência de carga.

Aqui, temos que considerar duas possibilidades para a transferência de carga (entre os átomos de Fe e C) que podem levar a esta variação no sistema $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$. Devido à diminuição do volume do sistema há uma transferência dos orbitais $2p$ do C para os $4s$ do Fe ou uma transferência dos orbitais $3d$ do Fe para os $2p$ do C. Ainda, as transferências podem explicar a mudança do deslocamento isomérico $\Delta \text{IS} (\text{IS}_{0,01} - \text{IS}_{0,7}) = 0,026 \text{ mm/s}$ encontrada para amostras com $\text{Fe}_{0,01}$ e $\text{Fe}_{0,7}$.

Usando o valor conhecido da variação do IS, equivalente para um elétron $4s$ ($\sim 1 \text{ mm/s}$) e para um elétron $3d$ ($\sim 0,2 \text{ mm/s}$) [35] estimamos uma transferência de carga de $\sim 0,025$ elétrons $2p$ do C para os $4s$ do Fe e uma transferência $\sim 0,125$ elétrons $3d$ do Fe para

2p do C quando o volume é reduzido em $\sim 3\%$ (na direção da amostra do $\text{MgC}(\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_3$ para a $\text{MgC}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_3$.

Portanto, o Fe na amostra com $x=0,01$ (com pressão maior) teria menos elétrons 4s $[4s(\text{Fe}) \rightarrow 2p(\text{C})]$ ou mais elétrons 3d $[2p(\text{C}) \rightarrow 3d(\text{Fe})]$ em relação ao Fe na amostra $x=0,7$ (com pressão menor).

Sabendo que uma diminuição de elétrons 4s ou um aumento de elétrons 3d levam a uma diminuição da $\rho(0)$, e considerando os argumentos mostrados acima, uma transferência de carga levaria a $\rho(0)_{\text{Fe}_{0,01}} < \rho(0)_{\text{Fe}_{0,7}}$ e conseqüentemente $\text{IS}_{\text{Fe}_{0,01}} > \text{IS}_{\text{Fe}_{0,7}}$, como realmente é observado no experimento.

Estes resultados mostram que o decréscimo do IS induzido pelo decréscimo do volume (decréscimo da concentração de Fe) é dominado pela transferência de carga entre o Fe e C aos invés da compressão dos elétrons 4s. Mais informações podem ser obtidas da análise do desdobramento quadrupolar.

4.1.4 Desdobramento Quadrupolar.

Sabemos que o desdobramento quadrupolar ΔE_Q para uma transição $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ é dado por:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e V_{\infty} Q \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2} \quad 4.6$$

onde Q é o momento quadrupolar nuclear do ^{57}Fe , e η é o parâmetro de assimetria. No caso de gradiente de campo elétrico com simetria axial ($\eta=0$) $\Delta E_Q = \frac{e V_{\infty} Q}{2}$, e num espectro Mössbauer a distância Δ entre as duas linhas do dubleto corresponde exatamente à energia de deslocamento ΔE_Q . A componente principal do campo elétrico tem duas contribuições:

$$V_{\infty} = V_{\infty}^{\text{val}} + V_{\infty}^{\text{red}} \quad 4.7$$

onde V_{∞}^{val} é a contribuição dos elétrons de valência, obtido com a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ através de

$$V_{\text{red}}^{\text{red}} = - \int \rho(r) \frac{(3z^2 - r^2)}{r^5} d\tau \quad 4.8$$

$V_{\text{red}}^{\text{red}}$ é a contribuição dos átomos da rede, adjacentes ao átomo de Fe, com carga efetiva Z_v^e

$$V_{\text{red}}^{\text{red}} = \sum_v^{\text{rede}} Z_v^e \frac{(3Z_v^2 - r_v^2)}{r_v^5} \quad 4.9$$

Todos os sítios para o Fe no sistema $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ são cristalograficamente equivalentes e, em princípio, deveriam gerar um único subespectro para o Fe de acordo com nossos resultados experimentais. No sistema $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ há um aumento do ΔE_Q com o aumento da concentração de Fe (Figura 3.12), isto é, com o aumento do volume da rede (Figura 4.7).

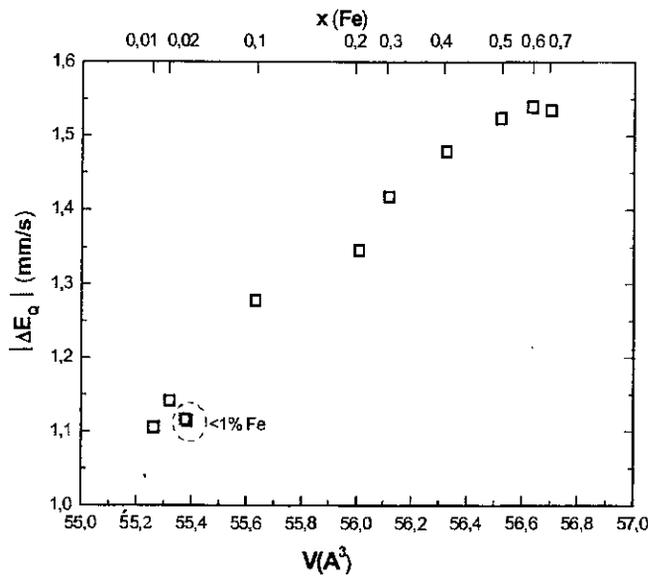


Figura 4.7. Valor absoluto do desdobramento quadrupolar $|\Delta E_Q|$ a temperatura ambiente em função do volume.

Por outro lado, aumentando a concentração do Fe aumenta a probabilidade do Fe ter 1, 2, 3, ..., 8 átomos de Fe como primeiros vizinhos ou 1, 2, ..., 6 átomos como segundos vizinhos mais próximos (considerando os restantes como sendo Ni) levando a um aumento no número de sítios (distribuição) para o Fe com diferentes $|EFG|$. Porém, tendo em conta

que Fe e o Ni são quimicamente semelhantes, a diferença entre os $|EFG|$ destes sítios, deve ser pequena, e o aumento do número de sítios semelhantes somente levará a um aumento de largura de linha (ver seção anterior).

Ainda que a constante de acoplamento nuclear eQV_{zz} e o parâmetro de assimetria η possam ser facilmente obtidos do espectro Mössbauer, é muito mais difícil relacionar estes parâmetros à estrutura eletrônica que os determina. Embora exista uma correlação quase linear entre $|\Delta E_Q|$ e o parâmetros de rede (Figura 4.7), não podemos afirmar que esta variação seja exclusivamente devido à contribuição da rede V_{∞}^{rede} . Tínhamos visto através do IS que, a transferência de carga entre o Fe e C muda com o parâmetro de rede levando a que a camada $3d$ do Fe esteja mais ou menos populada dependendo do tipo de transferência. Conseqüentemente uma variação V_{∞}^{val} devido aos elétrons de valência também é esperada. Portanto, a variação de ΔE_Q com a concentração de Fe (parâmetro de rede) é uma conseqüência tanto das mudanças do V_{∞}^{val} como do V_{∞}^{rede} e sendo o resultado um balanço entre elas, cálculos de estrutura eletrônica ajudariam a estabelecer a contribuição de cada uma delas.

Na seção anterior, observou-se que a variação do IS com a concentração de Fe era dominada pela transferência de carga entre o Fe e o C e duas possibilidades de transferência de carga foram consideradas [$2p(C) \rightarrow 4s(Fe)$] e [$3d(Fe) \rightarrow 2p(C)$]. Como isto afeta a interação quadrupolar elétrica? Sabe-se que os elétrons s tem simetria esférica e dão um gradiente de campo nulo, portanto a transferência de carga de tipo [$2p(C) \rightarrow 4s(Fe)$] não levaria a uma mudança no $|\Delta E_Q|$. Por outro lado, uma transferência de tipo [$3d(Fe) \rightarrow 2p(C)$] levaria a uma mudança na população dos elétrons $3d$ do Fe, e sabendo que os elétrons $3d$ contribuem para $|\Delta E_Q|$, este tipo de transferência estaria de acordo com uma mudança de ΔE_Q com a concentração de Fe observada. Isto também explicaria a certa linearidade observada entre ΔE_Q com IS (Figura 4.8) até $x=0,30$.

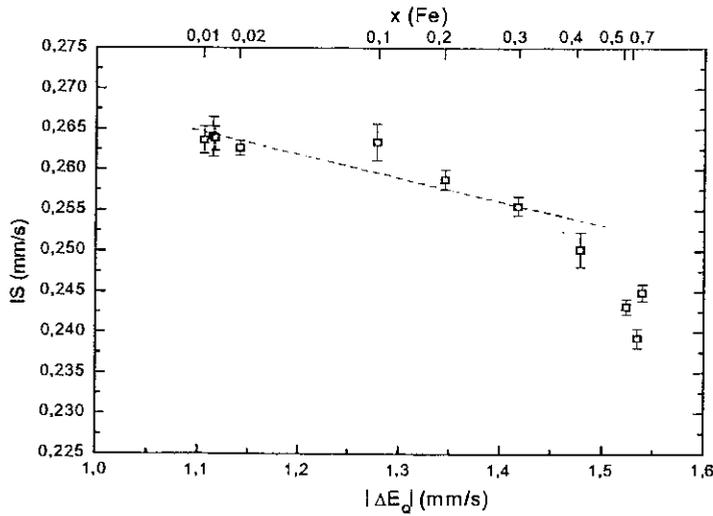


Figura 4.8. Valor absoluto do desdobramento quadrupolar ($|\Delta E_Q|$) em função do deslocamento isomérico (IS).

Portanto, uma transferência de carga de tipo $[2p(C) \rightarrow 3d(Fe)]$ com a mudança do parâmetro de rede (variação da concentração de Fe) é mais compatível com os resultados Mössbauer obtidos para esta série de compostos.

Das medidas Mössbauer com campo magnético externo aplicado na amostra com 1% de Fe se obteve $\Delta E_Q < 0$ (Tabela 3.14). Por outro lado, sabendo que ΔE_Q está dado pela Equação. 4.6 e que $Q > 0$ para o Fe (valores estimados de Q vão desde 0,08 b até 0,41 b), então $V_{zz} < 0$ para o Fe no sistema $MgC(Ni_{1-x}Fe_x)_3$. A contribuição para V_{zz} ($eq = V_{zz}$) de cada orbital d vale:

Tabela 4.1. Magnitude de q e η para os orbitais d .

Orbital	q	η
$d_{x^2-y^2}$	$+\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$	0
d_{z^2}	$-\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$	0
d_{xy}	$+\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$	0
d_{xx}	$-\frac{2}{7}\langle r^{-3} \rangle$	+3
d_{yy}	$-\frac{2}{7}\langle r^{-3} \rangle$	-3

Considerando que é a população de elétrons d que está mudando com a concentração de Fe, e sendo $V_{zz} < 0$ ($q < 0$) e observando a Tabela 4.1, devemos ter uma

predominância dos orbitais (d_{z^2} , d_{xz} e d_{yz}). Isto é, com o aumento do conteúdo de Fe há uma transferência de carga do C para os orbitais (d_{z^2} , d_{xz} e d_{yz}) do Fe.

A variação do $|\Delta E_Q|$ com a temperatura, para a amostra com 1% de Fe é mostrada na Figura 4.9. Podemos observar que $|\Delta E_Q|$ cresce suavemente com o aumento da temperatura. Estes dados podem ser ajustados com uma função polinomial do tipo $|\Delta E_Q| = a_0 + bT + cT^2$ com a_0 , b e c igual a 0,90, $3,24 \times 10^{-4}$ e $1,30 \times 10^{-6}$ respectivamente.

Se comparamos a dependência de $\Delta E_Q(T)$ com a temperatura (Figura 4.9) com a variação do parâmetro de rede $a(T)$ em função da temperatura (Figura 1.2) é possível inferir, que a variação de ΔE_Q com a temperatura é devida principalmente à contração (expansão) térmica como mostra a Figura 4.10. Além disso, perto da transição supercondutora (~ 7 K) não é observada nenhuma anomalia na variação de ΔE_Q . Isto mostra que não há mudança estrutural em torno da temperatura de transição supercondutora, em concordância com os resultados dos experimentos de difração de nêutrons realizados na amostra MgCNi_3 [4].

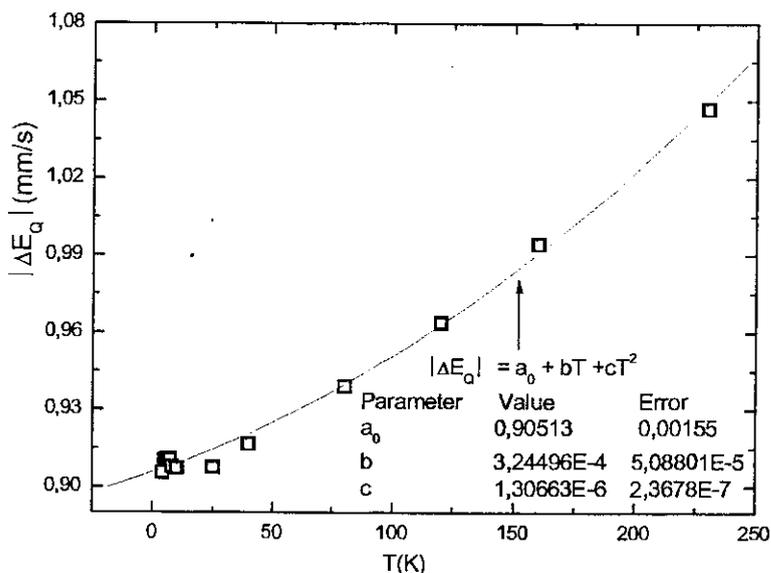


Figura 4.9. Valor absoluto do desdobramento quadrupolar $|\Delta E_Q|$ em função da temperatura.

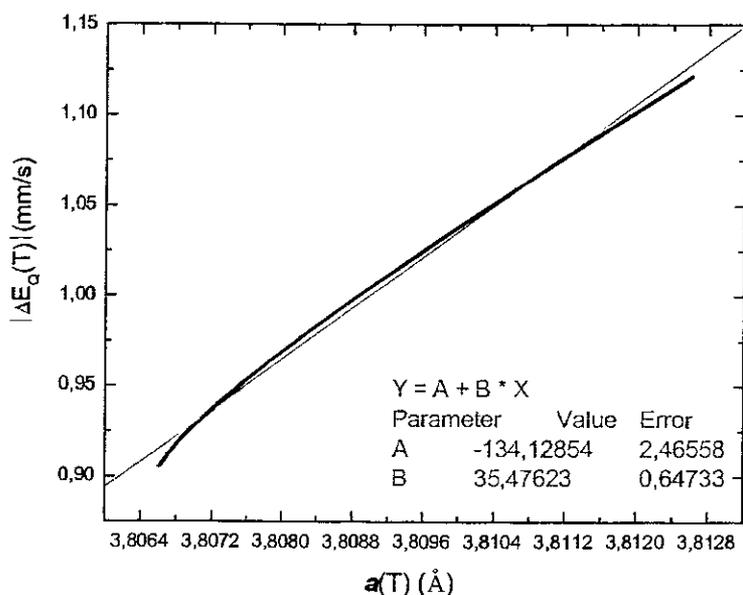


Figura 4.10. Variação do deslocamento quadrupolar em função da temperatura com o parâmetro de rede em função da temperatura.

4.2 Supercondutividade.

O MgCNi_3 é um composto supercondutor ($T_c \sim 8$ K) não magnético, cujo nível de Fermi (E_F) está localizado numa pendente descendente de um pico agudo da densidade de estado (N) formado principalmente pelos estados d dos átomos de Ni.

A dopagem de MgCNi_3 com buracos (por exemplo substituindo o Ni com Co, Fe ou com deficiência de C) deveria resultar num aumento da densidade de estados no nível de Fermi [$N(E_F)$] e um aumento de T_c deveria ser esperado [4]. Um aumento da $N(E_F)$ nem sempre é benéfico para supercondutividade, posto que aumentaria também o parâmetro de Stoner $S = N(E_F)I_{\text{ex}}$ (I_{ex} = integral de intercâmbio) levando o sistema a um estado magnético, com um conseqüente efeito de quebra de pares e à supressão da supercondutividade.

Neste trabalho, nós dopamos o MgCNi_3 com Fe e efetivamente o T_c diminui drasticamente com a concentração de Fe, como pode ser observado da Figura 4.11, levando a uma supressão completa da supercondutividade com uma dopagem de somente 4% de Fe.

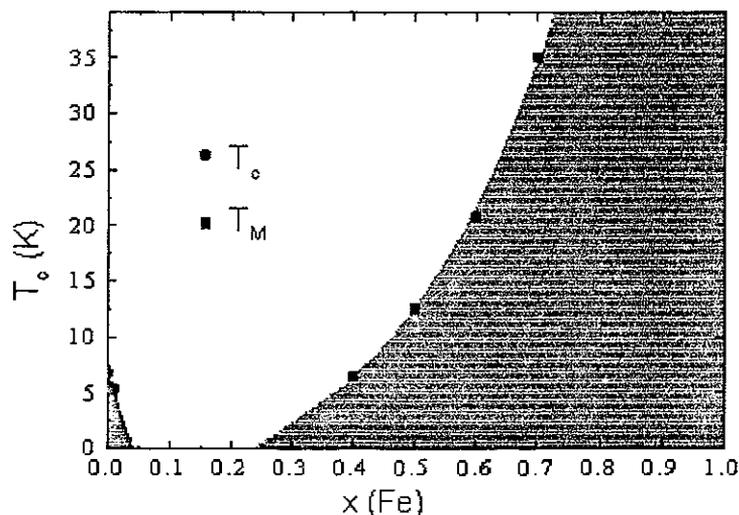


Figura 4.11. Diagrama de fases para o $\text{MgC}_{1.5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$.

Os espectros Mössbauer das amostras com até $\sim 20\%$ de Fe, obtidos a baixa temperatura (4,2 K), não mostram nenhuma diferença (dentro do erro experimental) dos espectros à temperatura ambiente (ver Figura 3.16 e Tabela 3.7 do capítulo 3), indicando que até esta concentração não existe um estado magnético com interação de curto ou longo alcance.

A supercondutividade é suprimida somente com 4% de Fe, e até 20% de Fe não é observado nenhum campo magnético hiperfino no sítio do Fe. Isto sugere que o Fe não tem momento magnético e a redução de T_c não pode ser atribuída a uma quebra de pares devido ao magnetismo.

Uma possível explicação para supressão do estado supercondutor seria que a dopagem com Fe não muda a forma da densidade de estado (N) com relação ao MgCNi_3 , porém pode aumentar sua largura de banda e deslocar a localização do nível de Fermi E_F , levando assim a uma diminuição da $N(E_F)$ e conseqüentemente à supressão do estado supercondutor. Isto significaria também que o dopante Fe no MgCNi_3 se comporta como uma fonte de buracos da banda d , ao invés de centros magnéticos espalhadores, em contraste com as previsões iniciais baseadas em cálculos de estrutura de banda, mas de acordo, com cálculos mais recentes realizados por In Gee Kim [22]

4.3 Magnetismo.

Da estrutura cristalográfica mostrada na Figura 4.12 é possível determinar que o eixo de simetria do gradiente de campo elétrico (V_{zz}) no sítio do Fe é normal à face do cubo no qual o Fe repousa.

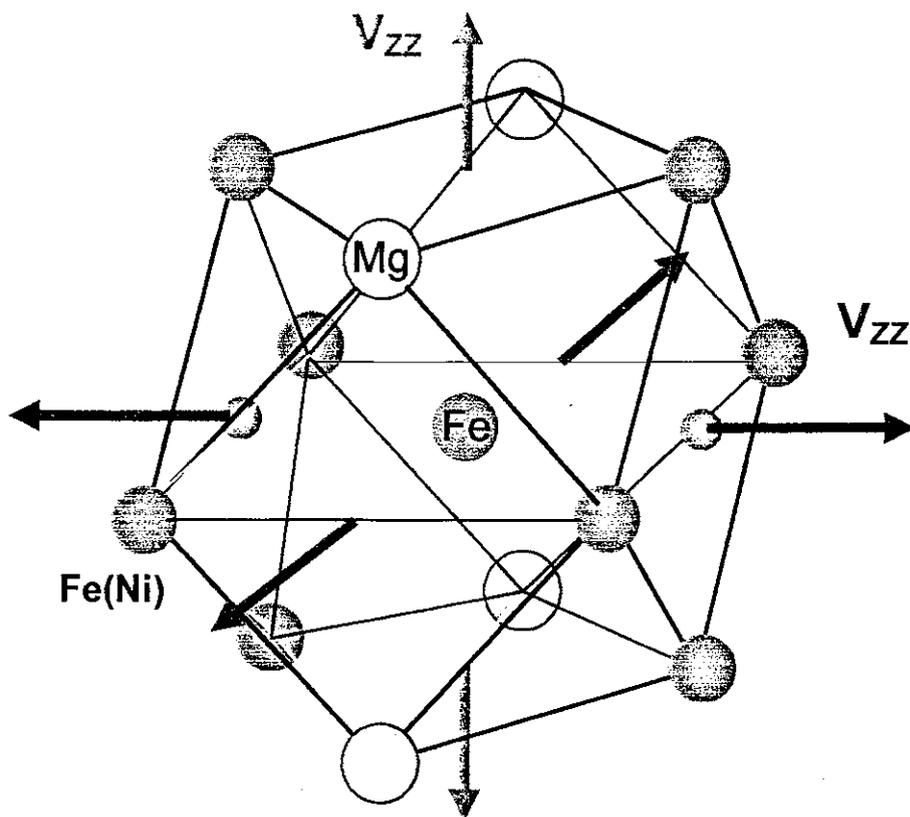


Figura 4.12. Eixo de simetria do gradiente de campo elétrico (V_{zz}).

Sabe-se que, para uma transição nuclear $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ não é possível determinar o sinal de ΔE_Q , mas somente das posições das linhas do espectro Mössbauer (dubleto). Tendo em conta que o entorno de todos os sítios de Fe são iguais, temos que a magnitude da interação quadrupolar elétrica ($|EFG|$), que independe da direção do eixo de simetria do gradiente de campo elétrico, é a mesma para todos os sítios de Fe. Assim, um único dubleto é esperado como confirmado pelos experimentos.

Por outro lado, quando uma interação magnética e elétrica combinadas estão presentes, a direção do eixo de simetria do gradiente de campo elétrico de cada sítio do Fe em relação ao campo hiperfino tem que ser levada em conta.

Se a interação elétrica é muito menor que a magnética ($eQV_{zz} \ll \mu H$), o acoplamento pode ser tratado como uma perturbação de primeira ordem na interação dipolar magnética e se encontra que para uma transição $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$, os subníveis $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ são deslocados por uma quantidade $E_Q(\pm m_I) = \Delta/2$ a energias maiores e os subníveis $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ são deslocados por E_Q para energias menores, sempre que V_{zz} for positivo. A direção do deslocamento de energia por E_Q é revertida se V_{zz} for negativo. Isto abre a possibilidade de determinar o sinal de V_{zz} se o sinal de Q é conhecido.

Se o tensor de gradiente de campo elétrico é axialmente simétrico e seu eixo principal V_{zz} faz um ângulo θ com o eixo do campo magnético (H) se tem [33]:

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{eQV_{zz}}{4} \left[\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right] \quad 4.10$$

Para uma direção fixa do campo magnético os deslocamentos dos subníveis vão depender do ângulo entre V_{zz} e o campo magnético em cada sítio. Portanto, a magnitude da interação combinada vai depender da direção entre o eixo de simetria do gradiente de campo elétrico (V_{zz}) com o campo magnético (H) em cada sítio. Para o caso específico de nossa amostra pode-se observar, na presença de um campo magnético vários subespectros como apresentamos a seguir.

Para a amostra hipotética $MgCFe_3$, com campo magnético interno paralelo a um dos eixos do cubo, 2/3 dos sítios de Fe [os quais chamaremos de Fe(I)] tem seu eixo principal de gradiente de campo elétrico perpendicular ao campo magnético e 1/3 [Fe(II)] paralelo a ele. Neste caso, na presença de uma interação elétrica e magnética combinadas, dois sítios deveriam aparecer para o Fe. Isto significaria que deveriam aparecer dois subespectros com uma razão 2:1 entre suas áreas de absorção. Porém, para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ a probabilidade de que o Fe ocupe um determinado sítio [(I) ou (II)] depende da concentração de Fe, podendo assim mudar a razão das áreas dos subespectros (seção 4.1.2).

Os espectros para as amostras com $x \geq 0,4$ a 4,2 K estão desdobrados magneticamente. Estes espectros foram ajustados com uma distribuição de sextetos magnéticos. Os argumentos para este tipo de análise são detalhados a seguir:

Cálculos de estrutura de bandas [9-12] têm mostrado que o Fe e o Ni no composto $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ tem momento magnético diferente. A magnitude destes momentos magnéticos aumenta com o aumento da concentração de Fe. Portanto, para cada configuração de vizinhos do átomo de Fe(Ni) o campo transferido no sítio de Fe será diferente. O campo hiperfino em cada sítio vai depender do número de vizinhos de Fe e Ni, já que adicional ao campo interno efetivo haverá um campo transferido ou dipolar, o qual dependerá dos momentos magnéticos $m_j(\text{Fe})$, dos j vizinhos de Fe e $m_i(\text{Ni})$, dos i vizinhos do Ni:

$$B_{\text{hf}} \propto \sum_i m_i(\text{Fe}) + \sum_j m_j(\text{Ni}). \quad 4.11$$

Assim, a observação de vários sítios (distribuição), cada um com um campo magnético hiperfino $[B_{\text{hf}}(i)]$ diferente é esperada. Por outro lado, a direção destes campos hiperfinos vai depender do acoplamento magnético entre os átomos de Fe e Ni. Se o acoplamento for ferromagnético (FM) a direção do campo magnético hiperfino (interno) em todos os sítios será a mesma, e se além disso, este campo está na direção de um dos eixos, a diferença entre o ângulo $\theta(\text{I})$, entre $V_{\text{cc}}(\text{I})$ e B_{hf} para os Fe(I) (2/3 do total), e $\theta(\text{II})$, entre $V_{\text{cc}}(\text{II})$ e B_{hf} para os Fe(II) (1/3 do total), será:

$$\theta(\text{I}) - \theta(\text{II}) = 90^\circ \quad 4.12$$

Por outro lado, se o acoplamento entre os átomos de Fe e Ni não for ferromagnético, a direção de campo magnético em todos os sítios será diferente. Neste caso, além da distribuição de sítios com diferentes campos magnéticos $B_{\text{hf}}(i)$, teremos também que para cada sítio haverá um ângulo $\theta(i)$ diferente entre V_{cc} [(I) ou (II)] e $B_{\text{hf}}(i)$, ou seja, haverá também uma distribuição angular.

Os espectros das amostras com $x \geq 0,4$ à 4,2 K foram ajustados considerando duas distribuições de campos hiperfinos. Para o ajuste o programa NORMOS/DIST utiliza uma distribuição de sextetos, onde os deslocamentos de energia são calculados utilizando a teoria de perturbações de primeira ordem e estão determinadas pela Equação 4.10. Também da Equação 4.10 pode-se considerar, na presença de uma interação elétrica e magnética combinada, que os níveis de energia são deslocados de acordo com uma interação quadrupolar efetiva $(\Delta E_Q)_{\text{eff}}$ dada por:

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{(\Delta E_Q)_{\text{eff}}}{2} \quad 4.13$$

onde

$$\Delta E_Q(\text{magnética})_{\text{eff}} = \Delta E_Q(\text{paramagnética}) \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad 4.14$$

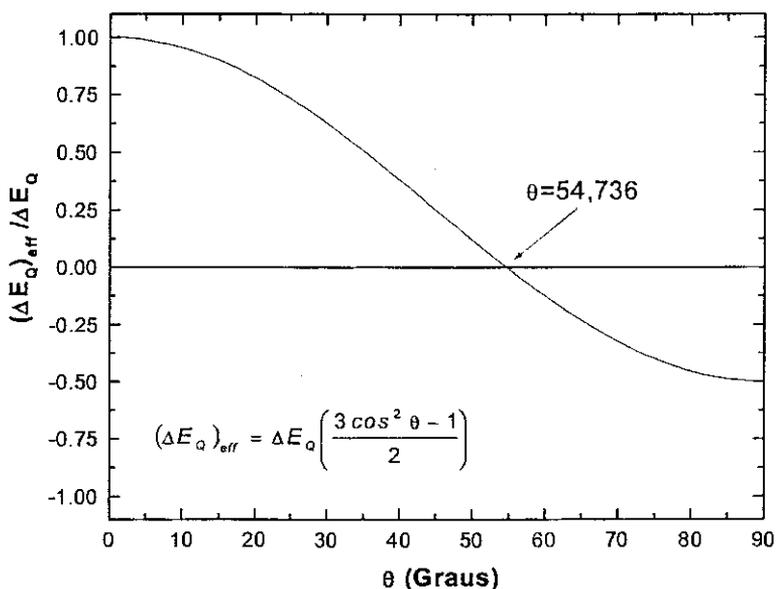


Figura 4.13. Variação da razão $(\Delta E_Q)_{\text{eff}} / \Delta E_Q$ em função do ângulo θ entre V_{ZZ} e B_{hf} .

Na Figura 4.13 é mostrada a variação de $(\Delta E_Q)_{\text{eff}} / \Delta E_Q$ com o ângulo θ e podemos observar, entre outras, coisas que para $\theta = 54,73^\circ$ a interação quadrupolar, parece estar ausente e um espectro simétrico é esperado.

Este programa considera $\theta = 0^\circ$ por *default* e segundo as Equações 4.12 e 4.13 a expressão para os auto-valores ficaria como:

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{(\Delta E_Q)_{\text{Param.}}}{2} \quad 4.15$$

e para $\theta = 90^\circ$:

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{(\Delta E_Q)_{\text{Param.}}}{4} \quad 4.16$$

de onde, para $\theta = 90^\circ$ (comparando as Equações 4.13 e 4.16)

$$(\Delta E_Q)_{\text{eff}} = -\frac{(\Delta E_Q)_{\text{param}}}{2} \quad 4.17$$

Utilizando este programa, é possível então simular uma situação em que não há mudança na interação quadrupolar e o ângulo θ é igual a 90° . Isto é possível se o desdobramento quadrupolar efetivo $(\Delta E_Q)_{\text{eff}}$ (o qual é calculado pelo programa) muda de sinal e é reduzido em 50% em relação ao desdobramento quadrupolar no estado paramagnético $(\Delta E_Q)_{\text{param}}$ (ver Equação 4.17).

Também podemos estimar, a partir do desdobramento quadrupolar obtido do ajuste $\Delta E_Q(\text{dist}) \equiv (\Delta E_Q)_{\text{eff}}$, o ângulo θ entre V_{zz} e B_{hf} através de:

$$\Delta E_Q(\text{dist } 4,2\text{K}) = \Delta E_Q(\text{param } T > T_M) \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad 4.18$$

onde T_M é a temperatura de ordem magnética.

Os espectros das amostras, tomados a 4,2 K, com $x = 0,4; 0,5; 0,6$ e $0,7$ são mostrados na Figura 3.17. Pode-se observar que enquanto as amostras com 40 e 50% de Fe mostram espectros simétricos, os de 60 e 70% são completamente assimétricos, e como veremos mais na frente, a simetria do espectro nos dará informação sobre o acoplamento magnético entre os átomos de Fe e Ni.

Começaremos com a amostra com maior concentração de Fe (70%). Este espectro foi analisado, considerando duas distribuições de campos hiperfinos e o melhor ajuste, foi obtido considerando para a primeira distribuição $(\Delta E_Q)_{\text{eff}}(\text{I}) \approx 1,5 \text{ mm/s}$. Através da Equação 4.18, calculou-se um ângulo de $\theta(\text{I}) = 0^\circ$ e para a segunda distribuição $(\Delta E_Q)_{\text{eff}}(\text{II}) \approx -0,75 \text{ mm/s}$ com um ângulo $\theta(\text{II}) = 90^\circ$ correspondente. A razão entre as áreas de absorção destes dois subespectros foi de 2:1. Estes resultados e os argumentos mencionados acima sugerem que para este composto o acoplamento entre os momentos magnéticos dos átomos Fe e Ni é ferromagnético, e além disso, a direção de magnetização está ao longo de um dos eixos do cristal.

O espectro da amostra com 60% de Fe foi analisado de maneira idêntica ao da amostra com 70% de Fe, e os resultados foram muito semelhantes (ver tabela 3.8), indicando que para esta amostra o acoplamento entre os momentos magnéticos dos

átomos também é ferromagnético com a direção de magnetização ao longo de um dos eixos do cristal.

A amostra com 50% de Fe tem uma forma simétrica e o melhor ajuste obteve-se com uma única distribuição dando como resultado $(\Delta E_Q)_{\text{eff}} \approx 0 \text{ mm/s}$, e segundo a Equação 4.21, um ângulo $\theta \approx 55^\circ$ correspondente.

Por outro lado, um espectro simétrico pode também ser consequência de que o ângulo θ não está bem definido, isto é, todos os ângulos na faixa $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ acontecem com igual probabilidade. É óbvio que não podemos distinguir entre estas duas possibilidades, especialmente se B_{hf} é pequeno, como é o caso desta amostra [22]. Assim, existem duas possibilidades para a estrutura de *spin* abaixo de $T_M \sim 12 \text{ K}$: (a) um ângulo fixo de 55° ou (b) um ângulo randômico entre a direção de magnetização e os eixos cristalinos. Por outro lado, tínhamos visto anteriormente que um acoplamento não ferromagnético entre os átomos levaria a uma distribuição angular e a alternativa (b) seria a mais apropriada para descrever o acoplamento magnético nesta amostra. Acreditamos que a alternativa (b) seja a mais apropriada, já que não vemos razão para que o ângulo entre a direção dos momentos e os eixos cristalinos (eixos de simetria dos gradientes de campo elétrico) esteja restrita a um valor de aproximadamente 55° .

O espectro da amostra com 40% de Fe foi analisado de maneira similar à de 50% indicando também que o acoplamento entre os átomos de Fe e Ni não é ferromagnético.

Dos perfis das distribuições de campos hiperfinos podemos ver um pico comum a todas as amostras em torno de ~ 8 Teslas (campo magnético mais provável). Este pico corresponde provavelmente a uma configuração com o menor número de átomos de Fe como primeiros vizinhos. Esta atribuição é feita levando em consideração que, para a amostra com menor concentração de Fe ($x=0,50$) somente existe este pico. Assim que a concentração de Fe aumenta este pico é desviado ligeiramente para valores mais altos de campos hiperfinos, indicando um aumento no momento magnético do Fe (e do Ni).

Outra informação que reforça o acoplamento magnético atribuído por espectroscopia Mössbauer para as diferentes amostras provém das medidas de susceptibilidade. Ainda que o gráfico do inverso da susceptibilidade (Figura 4.14) não mostra um claro comportamento tipo Curie-Weiss ($\chi = \frac{C}{T - \Theta}$), principalmente devido às impurezas presentes nas amostras, o comportamento próximo da transição magnética é

tipo Curie-Weiss. Na faixa de temperatura, onde o sinal magnético é predominante devido à fase em estudo $[\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3]$, há uma correlação linear entre $1/\chi$ e a temperatura. Através do ajuste da parte linear com uma reta é possível obter um valor aproximado de Θ para as diferentes amostras. Os valores de Θ encontrados para as amostras com $x=0,60$ e $0,70$ são positivas de ~ 30 e 47 K, respectivamente, indicando um comportamento ferromagnético como sugerido pela análise Mössbauer. Por outro lado, para as amostras com $x=0,40$ e $0,50$, os valores de Θ obtidos foram negativos, de ~ -40 e -10 K, respectivamente, indicando provavelmente um ordenamento antiferromagnético ou ferrimagnético. Ambos os tipos de estrutura explicariam os resultados Mössbauer para estas duas amostras, como discutido anteriormente.

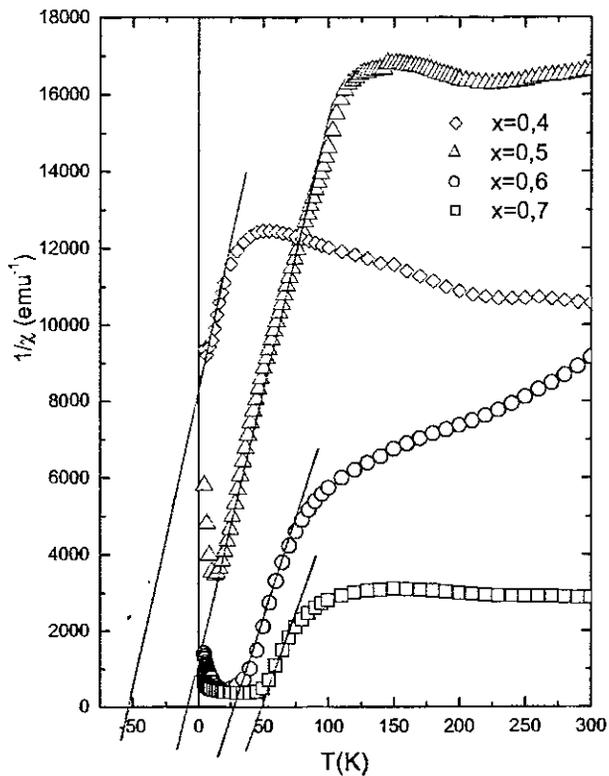


Figura 4.14 Inverso da susceptibilidade em função da temperatura.

Ao analisar os espectros com campo magnético externo aplicado deve ser considerada a probabilidade de ocorrência das diferentes transições, as quais dependem do

ângulo ϕ que faz a radiação γ incidente com o campo magnético hiperfino. A probabilidade de ocorrência das diferentes transições são mostradas na Tabela 4.1 [36]

Tabela 4.2. Probabilidades relativas para uma transição dipolar $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ [36].

Espectro magnético (M1)							
m_2	$-m_1$	m	C	C^2	Θ	$\phi=90^\circ$	$\phi=0^\circ$
			(1)	(2)	(2)	(3)	(3)
$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	1	3	$1+\cos^2\phi$	3	6
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	2	$2\sin^2\phi$	4	0
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	-1	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	1	$1+\cos^2\phi$	1	2
$-\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	-2	0	0	0	0	0
$+\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	+2	0	0	0	0	0
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	+1	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	1	$1+\cos^2\phi$	1	2
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	2	$2\sin^2\phi$	4	0
$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	1	3	$1+\cos^2\phi$	3	6
Espectro quadrupolar (M1)							
Transições	C^2	Θ	$\phi=90^\circ$	$\phi=0^\circ$			
	(2)	(2)	(3)	(3)			
$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}$	1	$2+3\sin^2\phi$	5	2			
$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}$	1	$3(1+\cos^2\phi)$	3	6			

(1) Coeficientes Clebsch-Gordan $\left\langle \frac{1}{2}, 1-m, m \left| \frac{3}{2}, m_2 \right. \right\rangle$

(2) C^2 e Θ são os termos angulares independentes e dependentes arbitrariamente normalizados.

(3) Intensidades relativas observadas a 90° e 0° para o eixo principal. Arbitrariamente normalizado.

Da Tabela 4.2 vemos que as transições $\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ (linha 2) e $\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$

(linha 5) têm probabilidade zero quando $\phi=0^\circ$, isto é, quando a radiação γ e o campo

magnético hiperfino são paralelos. Neste caso, as linhas 2 e 5 desaparecem no espectro Mössbauer. Assim, quando o campo magnético externo aplicado alinha os momentos do Fe(Ni) na sua direção, e se a direção γ é paralela ao campo aplicado, então as linhas 2 e 5 desapareceram. Em nossos experimentos a radiação γ é paralela ao campo magnético aplicado.

Os espectros correspondentes à amostra com 1% Fe a 4,2 K e com diferentes campos magnéticos aplicados ($0 \leq B_{ext} \leq 7T$) foram ajustados com o programa NORMOS/SITE e a rotina EFGB, a qual permite ajustar espectros com campos magnéticos externos aplicados e considerando o ângulo θ com uma orientação randômica da direção do eixo principal do gradiente de campo elétrico em relação ao campo magnético.

Neste ponto, devemos lembrar que o campo magnético, que sente o núcleo do Fe que é chamado de campo magnético efetivo \vec{B}_{eff} , é a resultante da soma do campo interno \vec{B}_{int} , gerado pelo próprio átomo e o campo magnético externo aplicado $\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{int} + \vec{B}_{ext}$. O \vec{B}_{int} é o campo que nos dará informação sobre o momento magnético do Fe (ver mais na frente).

Os resultados dos ajustes dos espectros correspondentes à amostra com 1% de Fe, em função do campo magnético externo e a 4,2 K são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros Mössbauer para a amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ para diferentes campos magnéticos externos aplicados.

B(T)	IS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)
0	0,253	0,90 ^{***}	0,28	0
2	0,249	-0,90	0,29	1,99
7	0,247	-0,91	0,27	6,94
7 ^{***}	0,246	-0,91	0,29	6,91

* Erro do B_{hf} (T) ~ 0.06

** Valor absoluto do gradiente de campo elétrico ($|\Delta E_Q|$).

***Medido a 1,5K.

Da Tabela 4.3, observamos que para a amostra com 1% de Fe, o \vec{B}_{eff} é igual (dentro do erro experimental) a \vec{B}_{ext} , assim $\vec{B}_{int} = 0$ e portanto $\mu_{Fe} = 0$. Isto é, nas amostras com baixa concentração de Fe ($\leq 1\%$), o Fe não possui momento magnético e se comporta como o Ni o qual também não possui momento magnético no composto $MgCNi_3$.

Por outro lado, a análise dos espectros das amostras com 50, 60 e 70% de Fe a 4,2 K e 7 T é bem mais complicada, e é necessário ter em consideração outros efeitos adicionais aos formulados para a amostra com 1% de Fe.

Inicialmente, das curvas de magnetização (Figura 3.35) podemos observar que para as amostras com 60 e 70% de Fe o sistema quase satura para campos altos (~ 5 T), indicando assim que para 7 T os momentos dos átomos de Fe (e de Ni) estejam quase alinhados com o campo. Porém, para a amostra com 50% de Fe ainda a 5 T o sistema está um pouco longe da saturação, indicando que os momentos dos átomos de Fe, para esta amostra, não estão completamente alinhados com o campo.

Além disso, devemos lembrar também que nestas amostras existe também uma distribuição de sítios (magnéticos) com diferentes campos hiperfinos (ver acima).

Como consequência, para cada átomo de Fe haverá um ângulo ϕ diferente entre a direção do γ e o campo magnético (neste caso \vec{B}_{eff} que é a soma de todos os campos) consequentemente, o programa EFGB não será útil para ajustar estes espectros. Não conhecemos um programa para ajustar espectros de amostras policristalinas com campos magnético externo aplicado, e que leve em consideração uma distribuição de campos hiperfinos e de ângulos ϕ , que seria o mais apropriado para o ajuste dos nossos espectros. Porém, ainda é possível obter uma estimativa do \vec{B}_{int} (que é nosso objetivo) através do ajuste com o programa NORMOS/DIST. Este programa, apesar de não levar em consideração o ângulo ϕ , é possível obter uma estimativa do ângulo θ (V_{ZZ} , B_{hf}), através da equação 4.21. Se este ângulo for próximo de 55° estaríamos diante de uma distribuição randômica em torno do eixo principal do gradiente de campo elétrico em relação ao campo magnético (similar ao argumento utilizado pelo rotina EFGB). Isto adicionado a um distribuição de campos magnéticos permitiria ajustar os espectros, e ter uma estimativa do \vec{B}_{int} .

Os resultados dos ajustes dos espectros das amostras com 50, 60 e 70% de Fe a 4,2 K e 7 T com o programa NORMOS/DIST são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Parâmetros Mössbauer a 4,2K e 7T para as amostras da série $MgC_{1,5}(Ni_{0,99}Fe_{0,01})_3$ com $x=0,50; 0,60$ e $0,70$.

Amostra	B_{ext}	$\langle B_{eff} \rangle$	B_{eff}^*	ΔE_Q	θ^{**}
$MgC_{1,5}(Ni_{0,50}Fe_{0,50})_3$	7	7,6	8,51	-0,02	54,1
$MgC_{1,5}(Ni_{0,40}Fe_{0,60})_3$	7	7,4	6,55	-0,15	58,8
$MgC_{1,5}(Ni_{0,30}Fe_{0,70})_3$	7	7,8	6,77	-0,01	58,2

* Campo efetivo mais provável

** Calculado da Equação 4.19.

Da Tabela 4.4 pode-se observar que para a amostra com 50% de Fe, $\theta \approx 55^\circ$, indicando uma orientação randômica do V_{ZZ} em relação ao campo magnético. Para as amostras com 60 e 70% de Fe há um ligeiro afastamento deste valor de θ o que poderia estar indicando uma certa orientação preferencial, não de V_{ZZ} , mais sim de campo magnético (\vec{B}_{eff}). Os valores de θ encontrados justificam os ajustes destes espectros com distribuição. Os valores de \vec{B}_{eff} obtidos do ajuste também são mostrados na Tabela 4.4.

Para simplificar nossa análise, assumimos que, para as amostras com 60% e 70%, o campo externo alinha os momentos dos átomos de Fe (e de Ni) na sua direção (na verdade, até 5 T não há uma saturação dos momentos como visto pelas curvas de magnetização, porém, até 7 T espera-se que esteja muito próximo da saturação). Assim, a configuração vetorial dos campos interaguintes será como segue

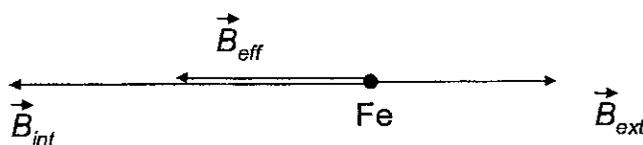


Figura 4.15 Configuração vetorial dos campos para as amostras com 60 e 70% de Fe.

E os valores absolutos estarão determinados pela seguinte relação.

$$B_{eff} = B_{int} - B_{ext}, \quad 4.19$$

da Tabela 4.4 vemos que para a amostra com 60% de Fe $B_{eff} = 6,5 T$ e sendo $B_{ext} = 7 T$ então $B_{int} = 6,5 T + 7 T = 13,5 T$. Agora considerando que para o Fe- α a razão entre seu campo magnético interno e seu momento magnético é $15,4 T / \mu_B$, podemos estimar o valor do momento magnético do Fe em nossas amostras. Assim, encontramos que para a amostra de 60% de Fe $\mu(Fe_{0,60}) \approx 0,87 \mu_B$.

Analogamente para a amostra com 70% de Fe se tem $B_{eff} = 6,77 T$, dando um $B_{int} = 13,77 T$ e um momento magnético $\mu(Fe_{0,70}) \approx 0,89 \mu_B$. Como era de se esperar, os momentos magnéticos dos átomos de Fe aumentam com a concentração de Fe, como previstos pelos cálculos teóricos, ainda que o valor absoluto seja um pouco diferente dos calculados [22].

Se aplicamos o mesmo critério usado acima para analisar os momentos da amostra com 50% de Fe, teríamos que para esta amostra ($B_{eff} = 8,51 T$) $B_{int} = 15,51 T$ dando um valor de momento magnético $\mu(Fe_{0,50}) \approx 1,0 \mu_B$. Quer dizer, um momento magnético maior do que para as amostras com 60 e 70% de Fe, em contradição com os resultados teóricos [22]. Porém, o valor alto de $B_{eff} = 8,51 T$ obtido do ajuste para esta amostra pode dar um B_{int} menor que para as amostras com 60 e 70% sempre que a configuração vetorial para amostra, com 50% de Fe seja diferente à mostrada na Figura 4.15.

Observa-se das curvas de magnetização que, para a amostra com 50% de Fe, ainda a 4,2 K e 5 T o sistema está longe da saturação e é de se esperar que a 7 T não alcance a saturação. Isto implica que o campo magnético aplicado (7 T) não é suficientemente forte para alinhar os momentos do Fe(Ni) na direção do campo. Assim, os campos poderiam adotar uma configuração como mostrado na seguinte figura.

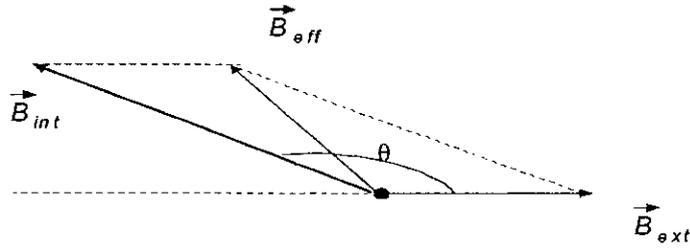


Figura 4.16. Possível configuração vetorial dos campos para amostra com 50% de Fe.

Assim, o valor absoluto do campo interno é determinado pela seguinte relação:

$$B_{eff} = \sqrt{(B_{int})^2 + (B_{ext})^2 + 2B_{int}B_{ext} \cos \theta} \quad 4.20$$

assim, para $B_{ext} = 7 T$ e $B_{eff} = 8,5 T$ (obtido do ajuste) é possível obter $B_{int}(50\%) < B_{int}(60\%)$ para um ângulo $\theta < 134^\circ$. Deste modo, é possível obter um momento magnético $\mu(Fe_{0,50}) < \mu(Fe_{0,60})$ em concordância com os cálculos teóricos [22]

4.4 Pressão

A estrutura do $MgCFe_3$ pode também ser visualizada como uma estrutura Fe-ccc, com átomos não magnéticos de Mg nas esquinas do cubo, e tendo também um átomo de C no sítio intersticial octaedral. Das medidas da susceptibilidade sob pressão hidrostática para amostra $MgC_{1,5}(Ni_{0,5}Fe_{0,5})_3$ (Figura 3.36) obteve-se

$$\frac{d \ln TC}{dp} \approx -1,5 \times 10^{-2} \text{ kbar}^{-1} \quad 4.21$$

onde TC é a temperatura de Curie

Por outro lado, no composto similar $PtFe_3$, o Fe exibe uma transição ferromagnético de alto *spin* (momento) para baixo spin (momento) assim que o parâmetro de rede diminui (aumento de pressão) e para este composto se tem [37]

$$\frac{d \ln TC}{dp} \approx -0,75 \times 10^{-2} \text{ kbar}^{-1} \quad 4.22$$

Antes de continuar com a análise devemos ressaltar que o PtFe_3 e o $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni,Fe})_3$ têm a mesma estrutura (o Pt está na mesma posição que o Mg), exceto pelo átomo intersticial de C presente no $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni,Fe})_3$.

O valor mais alto de $|d \ln TC / dp|$ observado para o $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_3$ (comparado com a de PtFe_3) parece residir justamente na forte interação dos átomos de Fe(Ni) com seus dois átomos de C vizinhos (mais próximos). Esta forte interação dos átomos de Fe e C já tinha sido observada por EM, através do IS mostrando uma transferência de carga do tipo $2p(\text{C}) \leftrightarrow 3d(\text{Fe, Ni})$ assim que o parâmetro de rede é mudado (variação da concentração de Fe).

No composto $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_3$ o momento magnético do Fe torna-se menos localizado com o aumento da pressão devido a maior superposição entre os estados $3d$ do Fe(Ni) e os estados vizinhos $2p$ do C. Portanto, é esperado que o momento do Fe no $\text{MgC}_{1,5}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_3$ seja mais sensível a uma pressão externa que o Fe no PtFe_3 .

Por outro lado, a dopagem com Fe no MgCNi_3 provoca uma expansão da rede cristalina e os estados d do Fe(Ni), e conseqüentemente seus momentos magnéticos, ficam mais localizados, deste modo ocorre o aparecimento de momento magnético no Fe(Ni) e do seu incremento com o aumento da sua concentração como observado pelas medidas de espectroscopia Mössbauer com campo magnético externo aplicado e predito pelos cálculos teóricos.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Este trabalho de tese permitiu chegar as seguintes conclusões sobre o sistema $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$:

1. O limite de miscibilidade de Fe na série $\text{MgC}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$ foi estabelecido como sendo $x \leq 0,8$.
2. A substituição do Fe pelo Ni induz a uma expansão da rede sem modificar a estrutura cúbica do sistema cujo grupo espacial é sempre $Pm\bar{3}m$. Esta expansão da rede foi atribuída ao maior tamanho do íon de Fe ($r_{\text{Fe}}=1,26 \text{ \AA}$) em relação ao de Ni ($r_{\text{Ni}}=1,24 \text{ \AA}$).
3. Uma maior concentração de Fe aumenta a probabilidade de diferentes configurações nas vizinhanças do átomo de Fe (com diferentes números de Fe e Ni), levando a um aumento do número de sítios Mössbauer não equivalentes, com um máximo para $x=0,5$. Devido à semelhança química entre o Fe e o Ni, o aumento de número de sítios de Fe só se reflete num aumento da largura de linha do espectro Mössbauer.
4. O deslocamento isomérico diminui e o desdobramento quadrupolar aumenta com a concentração do Fe (aumento do volume da cela unitária). Isto é atribuído a uma transferência de carga do tipo $3d(\text{Fe}) \leftrightarrow 2d(\text{C})$ entre os átomos de Fe e C com a variação do volume do sistema, refletindo diretamente nos valores de IS e o ΔE_{Q} .
5. A diminuição do ΔE_{Q} com a diminuição da temperatura tem sua origem na variação do volume da cela unitária com a temperatura.
6. A dopagem do MgCNi_3 com Fe induz a uma diminuição drástica do T_c levando a uma completa supressão do estado supercondutor com uma concentração de somente $\sim 4\%$ de Fe. Por outro lado, as medidas de Mössbauer a baixa

temperatura (4,2 K) e com campo magnético aplicado para $x=0.02$ indicam que o Fe não tem momento magnético. Portanto, o mecanismo responsável pela supressão da supercondutividade não envolve quebra de pares de Cooper por diluição magnética.

7. Este composto somente é magneticamente instável em aproximadamente $x=0,25$.
8. Acima de $x=0,25$ aparece um momento magnético no Fe. A temperatura de transição magnética também aumenta com a concentração de Fe devido ao aumento do momento magnético do Fe.
9. A presença do momento magnético do Fe para $x>0,25$ é atribuída a uma maior localização dos elétrons d do Fe com o aumento do volume da célula unitária. Isto é confirmado pelas medidas de susceptibilidade magnética com pressão na amostra com $x=0,50$ para a qual uma diminuição da temperatura de transição magnética foi observada com o aumento da pressão. Isto é, aumentando a pressão há uma diminuição da distância Fe-C e uma maior superposição dos orbitais $3d$ (Fe) com os $2p$ (C), levando a uma delocalização dos elétrons $3d$ (Fe) e a uma diminuição dos momentos magnéticos, e conseqüentemente a uma diminuição de T_N .
10. Para as amostras com $x \geq 0,6$ um modelo de ordem ferromagnético entre os átomos de Fe e Ni é o que melhor descreve a análise das medidas. Para as amostras com $0,25 \leq x \leq 0,50$ não foi possível determinar o tipo de estrutura magnética entre os átomos de Fe e Ni abaixo de T_M .

Apêndice

O Efeito Mössbauer

O Efeito Mössbauer foi descoberto por Rudolph L. Mössbauer quando estava realizando os trabalhos experimentais para o seu 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 a descoberta desse fenômeno foi publicado em 1958 na revista *Zeitschrift für Physik* [38]. 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 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 [39,40].

A.1 Princípios

A.1.1 Forma espectral e largura natural de linha.

Um dos fatores mais importantes atuando na 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: $\Delta t \approx \tau$. Da Equação A.1, conclui-se que para o estado fundamental, cujo tempo de vida média é infinito, a incerteza na energia é zero.

Transições nucleares de um estado excitado (e) ao estado fundamental (g), ou vice-versa envolvem todas as possíveis energias dentro da faixa de ΔE . A probabilidade de transição ou intensidade como uma função da energia de transição, $I(E)$, resulta portanto numa linha espectral centrada ao redor da energia de transição mais provável E_0 . Weisskopf e Wigner [41] 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 à 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, $\tau/2$ 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. Neste caso a superposição entre as linhas muito estreitas de emissão e absorção diminui e, como consequência, aumentam as dificuldades experimentais, não habendo ressonância. Tempos de vida meia mais curtos que 10^{-11} s são relacionados com linhas de transição muito alargadas e a sua superposição não se distingue da linha de base de um espectro.

A.1.3 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, que discutiremos depois, o quantum de energia E_0 pode ser totalmente absorvido por um núcleo do mesmo tipo em seu estado fundamental, com o que a transição ao estado excitado de energia E_e acontece. Este fenômeno é chamado de absorção nuclear ressonante de raios γ .

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

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

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 médio 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. Na maioria dos núcleos Mössbauer ativos ocorre 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, que 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 $E_0 = E_e - E_g$, que se supõe 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 ($E_0 = 14,4 KeV$), E_R é estimado em $1,95 \times 10^{-3} eV$, que 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 106 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 , na direção de propagação do raio γ , o fóton de energia E_γ recebe uma energia Doppler E_D ,

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

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 [42],

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

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 , $E_0=14.4 \text{ KeV}$, $E_R=1.95 \times 10^{-3} \text{ eV}$ e $\overline{E_D} \cong 10^{-2} \text{ eV}$ a 300 K. Portanto há uma pequena probabilidade para a absorção ressonante ainda no caso de perda de energia por recuo relativamente grande: as linhas de absorção e emissão se superpõem numa pequena região de energia. 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, pode-se assumir que a energia de recuo correspondente é consistida 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 Equação A.8, na qual M é agora a massa de todo o cristal, que ainda em pós muito finos contém pelo menos 10^{15} átomos. A diminuição da E_{tr} por 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 (fóton), porém menor que a energia de ligação ($\sim 25 \text{ eV}$). 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 fóton característico (que 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 fóton, 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 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 fóton zero) e é dada pela equação [42]

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

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 [42]:

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

onde θ_E é a temperatura característica da rede e é dado por $k\theta_{Ei} = \hbar\omega_{Ei}$.

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 [42]:

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

A baixas temperaturas, onde $T \ll \theta_D$, a equação (A.37) se reduz a

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

e no zero absoluto tem-se

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

Já no limite de altas temperaturas ($T \gg 1/2\theta_D$),

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

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 14,4 KeV do ^{57}Fe .

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. O Hamiltoniano pode ser escrito como [43]:

$$H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2 + \dots \quad \text{A.21}$$

Onde H_0 representa todos os termos no Hamiltoniano para o átomo exceto as interações hiperfinas que estão sendo consideradas aqui. E_0 representa a interação monopolar elétrica (Coulombiana) entre os núcleos e os elétrons; M_1 representa a interação hiperfina dipolar magnética; e E_2 é referida à interação quadrupolar elétrica. Termos maiores são usualmente desprezíveis.

A interação coulombiana E_0 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 sem levantar a degenerescência, por esta razão é geralmente conhecido como deslocamento isomérico (IS).

As interações quadrupolares elétricas e magnéticas geram espectros com linhas múltiplas, e conseqüentemente podem fornecer uma grande quantidade de informação. As três interações podem ser expressas como o produto de um termo nuclear, o qual é uma constante para uma dada transição Mössbauer, e um termo eletrônico, o qual pode ser variado e relacionado à química do absorvedor ressonante sendo estudado.

A.2.1 Deslocamento isomérico

Para muitos propósitos é adequado considerar o núcleo como uma carga pontual o qual influencia os elétrons via o potencial de Coulomb. Embora, o núcleo tem um volume

finito, e isto deve ser tomado em conta quando consideramos interações núcleo-elétron já que uma função de onda de um elétron implica uma densidade de carga eletrônica não zero dentro do volume nuclear. Os níveis de energia do núcleo são determinados pelos seus mecanismos internos e incluem também a energia eletrostática de interação com os elétrons que o envolvem :

$$E_{e-n} = \int V_n(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}) d\tau \quad \text{A.22}$$

onde V_n é o potencial eletrostático criado pelo núcleo, e $\rho_e = -e|\psi(\mathbf{r})|^2$ é a densidade de carga eletrônica. Supondo o núcleo como uma carga pontual,

$$V_n^{\text{ponto}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Ze}{r} \quad \text{A.23}$$

Considerando o núcleo como uma esfera uniformemente carregada de raio R , se têm

$$V_n^{\text{esfera}}(\mathbf{r}) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3} \right) \quad (r \leq R) \quad \text{A.24}$$

$$V_n^{\text{esfera}}(\mathbf{r}) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (r > R)$$

Estamos interessados, de fato, na correção devida ao raio finito do núcleo:

$$\Delta E = -e \int [V_n^{\text{esfera}}(\mathbf{r}) - V_n^{\text{ponto}}(\mathbf{r})] |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau \quad \text{A.25}$$

$$\Delta E = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int_{r < R} \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r} \right) |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau$$

Como $\psi(\mathbf{r})$ varia muito pouco na região do núcleo, podemos retirá-la da integral com o valor $\psi_s(0)$ (somente elétrons s contribuem). Integrando temos,

$$\Delta E = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\psi_s(0)|^2 \quad \text{A.26}$$

No efeito Mössbauer a radiação gama envolve dois estados nucleares para os quais R^2 tem valores diferentes. Chamando R_g e R_e o raio nuclear no estado fundamental e excitado, respectivamente, temos:

$$E_0 \equiv E_e - E_g = E_{00} + \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) |\psi_s(0)|^2 \quad \text{A.27}$$

Onde E_{00} é a diferença de energia puramente nuclear. O termo corretivo na Equação A.26 não pode ser medido experimentalmente. No entanto, se as funções de onda do átomo Mössbauer na fonte $[\psi_s(0)_B]$ e no absorvedor $[\psi_s(0)_A]$ forem diferentes entre si, então existirá uma diferença real entre $E_0(\text{fonte})$ e $E_0(\text{absorvedor})$:

$$\delta E = \frac{Ze}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) \left\{ |\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_B|^2 \right\} \quad \text{A.28}$$

a ressonância ocorrerá para uma velocidade $\delta v = c(\delta E/E_0)$, que é o desvio isomérico (*isomer shift*). $|\psi_s(0)|^2$ não deve ser confundido com o número de elétrons s no meio atômico. Ele é a densidade eletrônica s no núcleo, e como tal é afetada não somente pela população de elétrons s , mas também pelos efeitos de blindagem dos elétrons p , d e f , pela covalência, e pela formação das ligações, isto é pela ligação química do átomo. Se a diferença $(R_e^2 - R_g^2)$ é positiva, um deslocamento isomérico positivo implica um aumento na densidade eletrônica s no núcleo indo desde a fonte ao absorvedor. Se $(R_e^2 - R_g^2)$ é negativa, o mesmo deslocamento significa um decréscimo na densidade eletrônica s . Todos os elétrons nas camadas $1s$, $2s$, $3s$, contribuem para $|\psi_s(0)|^2$ mas em quantidades decrescentes quando o número quântico principal aumenta. Porém, as camadas internas não são afetadas significativamente pelas ligações químicas de maneira que a principal influência nas mudanças do deslocamento isomérico será dada pelos orbitais s mais externos. Blindados pelos outros elétrons efetivamente aumenta as funções radial- s e diminui a densidade- s no núcleo. Por exemplo uma configuração externa $3d\ 64s\ 1$ terá uma densidade- s maior que a configuração $3d\ 74s\ 1$; da mesma forma para $3s\ 23p\ 63d\ 5$ e $3s\ 23p\ 63d\ 6$ devido à penetração dos orbitais $3d$ nos $3s$.

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 Interação quadrupolar.

A existência de uma interação quadrupolar elétrica proporciona informações das mais importantes sobre estrutura eletrônica através da espectroscopia Mössbauer. A energia eletrostática do sistema núcleo-elétrons (Equação A.2) também pode ser escrita como:

$$E_{e-n} = \int V_e(\mathbf{r}) \rho_n(\mathbf{r}) d\tau \quad \text{A.29}$$

onde $V_e(\mathbf{r})$ é o potencial eletrônico e $\rho_n(\mathbf{r})$ é a densidade de carga nuclear. Expandindo $V_e(\mathbf{r})$ até segunda ordem nas coordenadas, se tem

$$E_{e-n} = ZeV(0) + \sum_i V_i \int \rho_n(\mathbf{r}) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \int \rho_n(\mathbf{r}) x_i x_j d\tau \quad \text{A.30}$$

$$(V_i = (\partial V / \partial x_i) e V_{ij} = (\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j))$$

o primeiro termo na Equação A.30 é uma constante irrelevante e o segundo é nulo. Sendo o tensor de gradiente de campo elétrico, V_{ij} real e simétrico é sempre possível diagonalizá-lo. Depois da diagonalização teremos:

$$E_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}) x_i^2 d\tau \quad \text{A.31}$$

$$E_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}) (x_i^2 - \frac{1}{3} r^2) d\tau + \frac{1}{6} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}) r^2 d\tau$$

o último termo nesta equação é o mesmo da Equação A.30, só que em forma mais geral, portanto o excluiremos nesta discussão. A interação quadrupolar é descrita pelo termo remanescente na Equação A.31. Se definem os elementos do momento de quadrupolo do núcleo como:

$$Q_i = \frac{1}{e} \int \rho_n(\mathbf{r}) (3x_i^2 - r^2) d\tau \quad \text{A.32}$$

Os Q_i se anulam se $\rho_n(\mathbf{r})$ tiver simetria esférica, quer dizer, somente núcleos deformados possuem momento quadrupolar.

Com a definição de momentos de quadrupolo, a energia devido à interação quadrupolar fica então como .

$$E_Q = \frac{1}{6} e (V_{xx} Q_x + V_{yy} Q_y + V_{zz} Q_z) \quad \text{A.33}$$

Se o potencial eletrônico tiver simetria esférica, ou pelo menos cúbica, se tem que $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$. Por outro lado, da Equação A.32 podemos ver que $\text{Tr}_{(Q)} = 0$ e portanto $E_Q = 0$. Os orbitais atômicos tipo s ($l=0$) não contribuem para a interação quadrupolar por terem simetria esférica. Por outro lado as funções de onda p, d, f , etc. se anulam na origem.

Neste contexto, aplicando a equação de Laplace

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad \text{A.34}$$

somente dois parâmetros independentes são necessários para especificar o gradiente de campo elétrico completamente. Os dois parâmetros usualmente escolhidos são V_{zz} e um parâmetro de assimetria definido como

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad \text{A.35}$$

É costume definir o sistema de eixos do átomo ressonante de maneira que $V_{zz}=eq$ é o valor máximo do gradiente de campo e é chamado de gradiente de campo elétrico. Esta escolha de eixos também é definida de forma que $|V_{xx}| > |V_{yy}| \geq |V_{zz}|$ assegure $0 \leq \eta \leq 1$.

No tratamento quântico do problema temos

$$Q_i = \int \psi^* \left[\sum_j (3x_{i,j}^2 - r_j^2) \right] \psi d\tau \quad \text{A.36}$$

a somatória em j é sobre os Z prótons contidos no núcleo. Esta expressão é interpretada como um operador Q_i^p . As funções de onda nucleares são auto estados de I_z e de I_x (I =spin nuclear): $\psi = \langle I, M \rangle$, com $M=I, I-1, \dots, -I$. O teorema de Wigner Eckart estabelece a equivalência

$$Q_i^p = \sum_j (3x_{i,j}^2 - r_j^2) \Rightarrow A \cdot [3I_i^2 - I(I+1)] \quad \text{A.37}$$

Onde A é uma constante que depende de I mas não de M . O momento quadrupolar do núcleo é definido como o valor médio de Q_z^p no estado $|I, M = I\rangle$:

$$Q \equiv \langle I, I | Q_z^p | I, I \rangle = A \cdot I(2I - 1) \quad \text{A.38}$$

ficando assim a constante A determinada ($Q=0$ para $I=0$ ou $1/2$). Voltando a (A.33) com estes resultados obtemos o Hamiltoniano quadrupolar

$$H = \frac{e^2 q Q}{2I(2I - 1)} (V_{xx} I_x^2 + V_{yy} I_y^2 + V_{zz} I_z^2) \quad \text{39}$$

introduzindo os parâmetros η e eq chegamos a

$$H = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I(I + 1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad \text{A.40}$$

A interação quadrupolar quebra a degenerescência do nível nuclear, embora não completamente, pois os estados com $\langle I, M \rangle$ e $\langle I, -M \rangle$ continuam com a mesma energia.

Na falta de simetria axial no gradiente de campo elétrico introduz elementos de matriz os quais não são diagonais. Soluções exatas da equação secular para os autovalores de energia somente podem ser dados para $I = \frac{3}{2}$. Estes são

$$E_{\varrho} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{A.41}$$

Para $I = \frac{1}{2}$ há somente um nível, mas para $I = \frac{3}{2}$ ha dois distintos autovalores de energia (caso do 57Fe e 119Sn):

$$E_{\varrho} = \pm \frac{1}{4} e Q V_{zz} \left[1 + \frac{\eta^2}{3}\right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{A.42}$$

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

$$\Delta E_{\varrho} = \frac{e Q V_{zz}}{2}. \quad \text{A.43}$$

Num experimento Mössbauer transições gama são possíveis entre o estado fundamental e ambos subestados $\langle I, \pm m, \rangle$ 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.

A magnitude da interação quadrupolar é um produto de dois fatores, eQ é uma constante nuclear para o isótopo ressonante, no entanto $eQ = V_{zz}$ é uma função do entorno químico. Para uma transição $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ não é possível determinar o sinal de $e2qQ$ ou a magnitude de η somente das posições das linhas. Este não é o caso para estados de spins nucleares maiores onde o sinal de $e2qQ$ pode ser unicamente determinada.

Ainda que a constante de acoplamento quadrupolar $e2qQ$ e o parâmetro de assimetria η possam ser facilmente obtidas de um espectro Mössbauer, é muito mais difícil relacionar estes parâmetros à estrutura eletrônica que os gera. Ainda que freqüentemente se tenha feito referência ao sinal do gradiente de campo elétrico, é confuso ja que este ultimo é uma quantidade tensorial. O que realmente interessa é o sinal da componente principal, V_{zz} . Se o sinal de Q é conhecido, imediatamente o sinal de q é determinado. O sinal

observado de $e2qQ$ pode ser um importante fator em decidir a origem do gradiente de campo elétrico.

O gradiente de campo elétrico é a segunda derivada negativa do potencial no núcleo de toda a carga elétrica em torno dele. Portanto inclui as contribuições dos elétrons de valência do próprio átomo e dos íons vizinhos. É costume considerar estes separadamente e escrever q como:

$$\frac{V_{zz}}{e} = q = (1 - R)q_{int} + (1 - \gamma_{\infty})q_{nd} \quad A.44$$

onde R e γ_{∞} representam os efeitos de blindagem e antiblindagem respectivamente do núcleo pelos elétrons do caroço.

O valor numérico da componente principal do gradiente de campo elétrico devido a uma função de onda eletrônica é dado por

$$V_{zz} = eq = -e \langle \psi | \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} | \psi \rangle \quad A.45$$

Uma lista dos valores apropriados para algumas funções de onda padrão é apresentada na Tabela A.1. O valor de $\langle r^{-3} \rangle$ é o valor esperado de $1/r^3$ para a função apropriada, e notamos que um elétron $4p$, por exemplo, dará um valor menor de q do que um elétron $3p$ (devido ao valor esperado de $1/r^3$); e que um elétron $3d$ dará também um valor menor que aquele que daria para o correspondente elétron $3p$. Um elétron s tem simetria esférica e dá um gradiente de campo elétrico nulo.

Tabela A.1. Magnitude de q e η para vários orbitais atômicos

Orbital	q	η
p_z	$-\frac{4}{5} \langle r^{-3} \rangle$	0
p_x	$+\frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle$	-3
p_y	$+\frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle$	+3
$d_{x^2-y^2}$	$+\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	0
d_{z^2}	$-\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	0
d_{xy}	$+\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	0
d_{xz}	$-\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle$	+3
d_{yz}	$-\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle$	-3

O termo da rede q pode ser calculado similarmente como a soma de contribuições de cargas individuais Z_i e pode ser escrito da seguinte maneira

$$q_{rede} = \sum_i \frac{Z_i (3 \cos^2 \theta_i - 1)}{r_i^3} \quad \text{A.46}$$

Geralmente o termo de valência é o maior contribuinte para o gradiente de campo elétrico, a não ser que o íon tenha alta simetria intrínseca de um íon no estado S tal como o Fe^{+3} ($d5$) de alto spin. Neste último caso o termo da rede será dominante.

Podemos portanto, através do desdobramento quadrupolar e o deslocamento isomérico, estudar entre outras coisas, as mudanças da estrutura geométrica que circunda os sítios dos átomos Mössbauer, o qual é de muita importância para nosso trabalho.

No nosso sistema o sinal do gradiente de campo é determinado experimentalmente, e os cálculos feitos demonstram que o termo de rede é dominante na contribuição para o gradiente de campo elétrico nestes compostos.

A.2.2 Interações hiperfinas magnéticas

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 cuja direção define o eixo principal z . A interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear e pode ser descrita pelo hamiltoniano

$$H = -\mu \cdot H = -g\mu_N I \cdot H \quad \text{A.47}$$

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:

$$E_m = \frac{-\mu H m_I}{I} = -g\mu_N H m_I. \quad \text{A.48}$$

Da Equação A.48 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 $m_I = I, I-1, \dots, -I$. 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 no ^{57}Fe . Num experimento Mössbauer se observa seis linhas de ressonância, e a centróide pode ser deslocada da velocidade zero por interação monopolar elétrica (IS).

O campo magnético no núcleo pode ser escrito de varias formas, e uma expressão geral poderia ser:

$$H = H_0 - DM + \frac{4}{3}\pi M + H_S + H_L + H_D \quad (\text{A.49})$$

onde H_0 é o valor do campo magnético no núcleo, gerado por um ímã externo e é efetivamente zero longe do ímã. O próximo termo, $-DM$ é o campo demagnetizante e seu valor depende de uma maneira complicada da forma do material. $\frac{4}{3}\pi M$ é o campo de Lorentz. Ambos campos são pequenos, mas, em materiais ferromagnéticos, os quais tem uma magnetização que é essencialmente independente de um campo aplicado de magnitude moderada, podem assumir valores consideráveis.

Os três últimos termos são os mais importantes e são campos internos, gerados pelos elétrons próximos ao núcleo. Para entender sua origem, começaremos com a expressão geral para a energia de interação entre duas distribuições de correntes:

$$U_{mag} = - \int (\mathbf{J} \cdot \mathbf{A}) d\tau \quad \text{A.50}$$

onde \mathbf{A} é o vetor potencial criado pelo momento nuclear, e \mathbf{J} é a densidade de corrente eletrônica. Esta última se compõe de dois termos:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_e + \nabla \times \mathbf{M}_s = \rho(\mathbf{r})\mathbf{v} + \nabla \times \mathbf{M}_s \quad \text{A.51}$$

primeiro termo em a Equação A.51 é a **corrente de transporte** associada ao movimento orbital do elétron, e o segundo é a **corrente de magnetização** associada ao momento magnético do spin eletrônico. O potencial vetor do momento nuclear é:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}}{r^3} \quad \text{A.52}$$

A energia correspondente ao termo orbital (\mathbf{J}_e) é dado por:

$$U_{J_e} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{1}{r^3} (\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}) \cdot \left(\frac{\mathbf{p}}{m} \right) \rho(\mathbf{r}) d\tau = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}}{m} \cdot \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{r^3} \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad \text{A.53}$$

sendo $r \times p = \hbar l$ e a densidade de carga $\rho(\mathbf{r}) = -e|\psi(\mathbf{r})|^2$ (A.53) fica como

$$U_L = -\frac{\mu_0 e \hbar}{4\pi m} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{l} \int |\psi(\mathbf{r})|^2 \frac{1}{r^3} d\tau = -2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \mu_B \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{l} \langle r^{-3} \rangle \quad \text{A.54}$$

Ao se aplicar o resultado acima a um átomo ou ion, é necessário somar termos desse tipo sobre todos os elétrons, levando em conta que a soma dos momentos angulares se anula para camadas fechadas. Resulta então, unicamente para íons com uma camada incompleta

$$U_L = -2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \mu_B \boldsymbol{\mu} \cdot \langle \mathbf{L} \rangle \langle r^{-3} \rangle \quad \text{A.55}$$

onde a média $\langle r^{-3} \rangle$ só depende da parte radial das funções de onda da camada incompleta, que é a mesma para todos seus elétrons. Em analogia com a Equação A.47 se define o campo hiperfino orbital (gauss)

$$H_L = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle L \rangle \quad \text{ou} \quad H_L = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle (g-2) \langle S \rangle \quad \text{A.56}$$

onde $\langle L \rangle$ e $\langle S \rangle$ são os valores esperados apropriados dos momentos angulares orbital e de spin, e g é o fator de Landé. Vemos que o termo H_L é importante quando o átomo tem momento magnético orbital diferente de zero, embora em sólidos, freqüentemente se tem $\langle L \rangle \approx 0$ devido ao efeito de *quenching*.

Agora vejamos a parte da energia correspondente ao termo spin eletrônico ($\nabla \times \mathbf{M}_s$). O momento magnético de spin de um elétron é $-2\mu_B \langle \mathbf{s} \rangle$ ($s_z = \pm \frac{1}{2}$), e se define a magnetização de spin como

$$\mathbf{M}_s(\mathbf{r}) = -2\mu_B |\psi(\mathbf{r})|^2 \langle \mathbf{s} \rangle \quad \text{A.57}$$

então a energia fica como

$$U_s = - \int \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{M}_s) d\tau = 2\mu_B \int \mathbf{A} \cdot (\nabla \times |\psi|^2 \langle \mathbf{s} \rangle) d\tau = 2\mu_B \int (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot |\psi|^2 \langle \mathbf{s} \rangle d\tau \quad \text{A.58}$$

derivando a Equação A.52 temos:

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2 \boldsymbol{\mu}}{r^5} \right] \quad \text{A.59}$$

que não é mais do que o campo gerado por um dipolo e o resultado vale, porém, só para $r \neq 0$. Para calcular a singularidade na origem, que contribui para a integral em (A.58), integramos $\nabla \times \mathbf{A}$ numa pequena esfera em torno da origem, e fazendo uso da relação

$$\int (\nabla \times \mathbf{A}) d\tau = \int (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{A}) d\sigma \quad \left(\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \quad \text{A.60}$$

de (A.52) temos

$$\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}}{r^2} - \frac{(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^4} \right] \quad \text{A.61}$$

Calculando a integral de superfície da Equação (A.60) resulta então

$$\frac{\mu_0}{4\pi} \left(4\pi\boldsymbol{\mu} - \frac{4\pi}{3}\boldsymbol{\mu} \right) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{8\pi}{3} \right) \boldsymbol{\mu}, \text{ de onde}$$

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{8\pi}{3} \right) \boldsymbol{\mu} \delta(\mathbf{r}) \quad \text{A.62}$$

no limite $r \rightarrow 0$. Voltando a equação A.58 temos

$$U_s = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{16\pi}{3} \mu_B |\psi(0)|^2 \langle \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu} + 2\mu_B \int |\psi(\mathbf{r})|^2 \left[\frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \langle \mathbf{s} \rangle}{r^3} \right] d\tau \right\} \quad \text{A.63}$$

O segundo termo na equação A.63 associado com o campo efetivo

$$H_D = -2\mu_B \int |\psi|^2 \left[\frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\langle \mathbf{s} \rangle}{r^3} \right] d\tau = -2\mu_B \langle 3\mathbf{r}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})r^{-5} - \mathbf{s}r^{-3} \rangle \quad \text{A.64}$$

é o chamado termo dipolar o qual surge da interação dipolar do núcleo com o momento do spin do átomo, e no caso de simetria axial é dado por

$$H_D = -2\mu_B \langle \mathbf{s} \rangle \langle r^{-3} \rangle (3\cos^2\theta - 1) \quad \text{A.65}$$

onde θ é o ângulo entre o eixo do spin e o eixo principal. H_D é nulo para uma camada cheia, e de modo geral, se o sítio tiver simetria cúbica para os elementos de transição, embora possa ser grande para as terras raras já que L não é *quenched*.

O primeiro termo da Equação A.63 é o chamado termo de contato de Fermi, que é associado com o campo magnético efetivo

$$H_s = -\frac{16\pi}{3} \mu_B \langle \mathbf{s} \rangle |\psi(0)|^2 \quad \text{A.66}$$

Considerando o conjunto dos elétrons do íon, e tomando $\langle s \rangle = \frac{1}{2} \hat{x}$, obtemos

$$H_s = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i \left[|\psi_{i\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{i\downarrow}(0)|^2 \right] \quad \text{A.67}$$

onde notamos que para este termo somente os elétrons s contribuem, por terem $\psi \neq 0$ na origem. Sua verdadeira origem pode vir do não pareamento intrínseco dos verdadeiros elétrons s , ou indiretamente como o resultado dos efeitos de polarização sobre os orbitais s cheios. Isto pode acontecer se o átomo tem elétrons não pareados nos orbitais d ou f , ou sim ele está quimicamente ligado a tal átomo. Intuitivamente podemos ver que a interação de um elétron d não pareado com os elétrons s de spin paralelo será diferente da interação com aqueles elétrons s com spin oposto. O resultado é um ligeiro desbalanço da densidade de spin no núcleo. Nos casos dos metais, polarização direta dos elétrons de condução, como também efeitos indiretos da polarização de caroço podem ser importantes.

Os termos H_s , H_L e H_D são todos da ordem de 10^4 - 10^5 gauss e sua soma é geralmente denominada como o campo magnético interno.

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 $I = \frac{3}{2}$ do ^{57}Fe não estão igualmente espaçados. Se $e^2 qQ \ll \mu H$, o acoplamento quadrupolar pode ser tratado como uma perturbação de primeira ordem na interação dipolar magnética, e se encontra que os subníveis $\langle \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \rangle$ são deslocados por uma quantidade $E_Q(\pm m_I) = \Delta/2$ a energias maiores e os subníveis $\langle \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \rangle$ são deslocados por EQ a energias menores, sempre que V_{zz} é positivo. A direção do deslocamento de energia por EQ é revertida se V_{zz} é negativo. Isto abre a possibilidade de determinar o sinal da constante de acoplamento quadrupolar, e portanto o sinal de V_{zz} .

Num sistema de eixos coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente do campo elétrico, podemos escrever o Hamiltoniano para a interação combinada como:

$$H = H_M + H_Q = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad \text{A.68}$$

Se $e^2qQ \ll \mu H$ e o tensor EFG é axialmente simétrico e seu eixo principal faz um ângulo θ com o eixo do campo magnético, a teoria de perturbações de primeira ordem dá a seguinte expressão geral para os autovalores [44] :

$$E = -g\mu_N H m_l + (-1)^{|m_l|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad \text{A.69}$$

Não é possível determinar o ângulo θ do espectro neste caso, de maneira que e^2qQ não pode ser calculado a não ser que a direção de magnetização relativa ao eixo de simetria seja medida por outros meios.

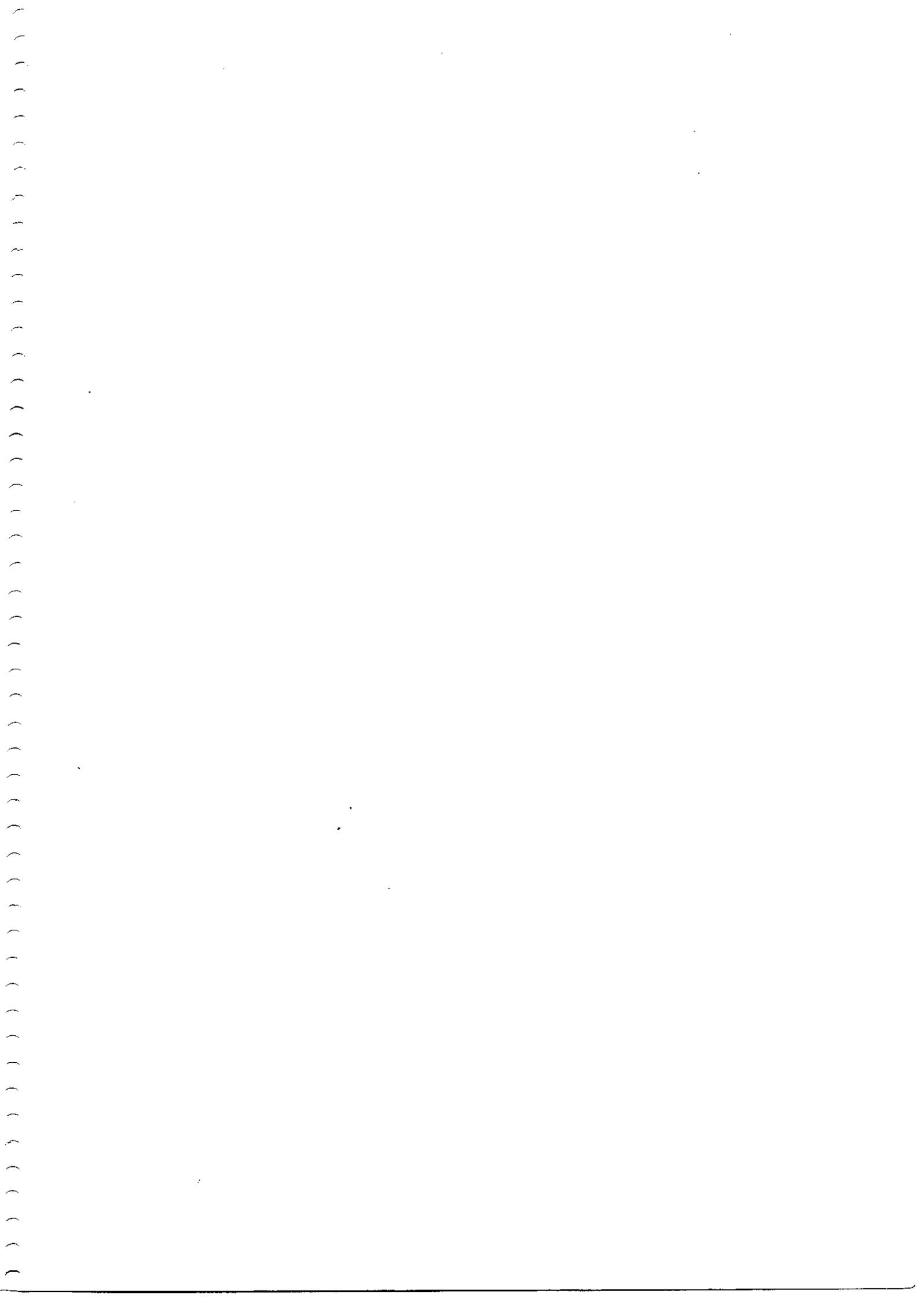
Em muitos dos espectros observados, não é possível usar as simplificações feitas acima. Soluções não são obtidas analiticamente, mas sim por meio de um análise matemática completa usando um programa de computador. Para ajustar os espectros com o hamiltoniano completo, nós usamos o programa NORMOS (SITE.EXE e DIST.EXE).

Referências

- 1 J. Nkagawa, Y. Z. Murakana, and J. Akimitsu, *Nature* 410 (2001) 63.
- 2 Cristina Buzca and Tsutomu Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) R115-R146.
- 3 Yuji Zenitami and Jun Akimitsu, *Japan Society of Applied Physics JSAP International* No 6 (July 2002) 4.
- 4 T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wang, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Haas, J. S. Sulusky, K. Inumara, H. W. Zandbergen, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Nature* 411 (2001) 54
- 5 A. Tarapher, R. Pandit, H. R. Krishnamurty, and T. V. Ramakrishnan, *Int. J. Mod. Phys. B* 10 (1996) 863.
- 6 A. L. Ivanovskii, *Usp. Khim.* 64 (1995) 499.
- 7 K. Ikushima, J. Kikuchi, H. Yasuoka, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., *J. Phys. Soc. Jpn* 63 (1994) 2878.
- 8 M. Nohara, M. Isshiki, H. Takagi, and R. J. Cava, *J. Phys. Soc. Jpn* 66 (1997) 1888.
- 9 S. B. Dugdale and T. Jarlborg, *Phys. Rev B* 64 (2001) 100508-1.
- 10 M. A. Hayward, M. K. Haas, A. P. Ramirez, T. He, K. A. Regan, N. Rogado, K. Inumaru, and R. J. Cava, *Solid State Communications* 119 (2001) 491.
- 11 Andrzej Szajek, *J. Physc. Condens matter* 13 (2001) L595.
- 12 D. J. Singh and I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 140507(R).
- 13 I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, and N. I. Medvedeva, *JETP Letters* 74 (2001) 122
- 14 T. M. Rice, *Unconventional superconductors: contrasting cuprates and ruthenates. Physica C* 341-348 (2000) 41-46.

- 15 R. J. Cava, H. Tagagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Siegrist, B. Batlogg, Vandover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, and uchidas, *Nature* 367 (1994) 252.
- 16 Z. A. Ren, G. C. Che, S. L. Jia, H. Chen, Y. M. Ni, G. D. Lio, and Z. X. Zhao, *Physica C* 371 (2002) 1.
- 17 Q. Huang, T. He, K. A. Regan, N. Rogado, M. Hayward, and M. K.Hass, *Physica C*, 363 (2001) 215
- 18 T. Jalborg and A. J. Freemam , *Phys Rev B* 22 (1980) 2332.
- 19 O. Gummerson, *J Phys F: Met. Phys* 6 (1976) 587.
- 20 J. F. Janak, *Phys Rev B* 16 (1977) 255.
- 21 J.H. Shim, S. K. Kwon, and B. I. Min, *Phys Rev B* 64 (2001) 180510.
- 22 In Gee Kim and Jae Il Lee, *Phys Rev B* 65 (2001) 064525.
- 23 J. Freeman, *phys Rev B*, 65 (2001), 064525
- 24 Z. Q. Mao, M. M. Rosario, K. D. Nelson, K. Wu, I. G. Deac, P. Shiffer, Y. Liu, T. He, K. A. Regan, and R. J. Cava, *Phys Rev B* 67 (9) (2003) 094502.
- 25 H. Rosber, R. Weht, M. D. Johannes, W. E. Pickett, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 027001.
- 26 K. B. Blagoev, J. R. Engelbrecht, and K. S. Bedee, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 133.
- 27 Z. Wang, W. Mao, and K. Bedell, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 257001.
- 28 J. Y. Lin, P. L. Ho, H. L. Huang, P. H. Lin, Y.L. Zhang, R. C. Yu, C.Q. Jin, and H. D. Yang, *Phys Rev B* 67(5) (2003) 052501.
- 29 R.A. Brand, *Nucl Instr e Meth* B28 (1987) 398
- 30 G. J. Long, T. E. Crarshaw, and G. Longworth, *Mössbauer Effect Reference and Data Journal* 6 (2) (1983) 42.
- 31 T.P. Orlando, et. al., 1990, *Foundation of applied Superconductivity*, Massachusetts Institute of Technology. Addison Wesley Publishing company. Massachusetts.

- 32 J. D. Verhoeven, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, Ed. John Wiley & Sons, New York (1975) capítulo 2.
- 33 N. N. Greenwood, and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Ed. Chapman and Hall Ltd., London (1971) 90-96.
- 34 D. L. Williamson, S. Bukshpan, and R. Ingalls, *Phys. Rev B* 6 (1972) 4194.
- 35 G. K. Shenoy and F. E. Wagner, *Mössbauer Isomer Shifts*, Ed. North – Holland, Amsterdam (1978) p. 134.
- 36 N. N. Greenwood, and T. C. Gib, *Mössbauer Spectroscopy*, Ed. Chapman and Hall Ltd. London (1971) P. 67.
- 37 C. L. Yang, M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, G. Michels, and J. W. Otto, *Journal of Magnetic Materials* 151 (1995) L19.
- 38 R. J. Mössbauer, and *Z. Physik* 151 (1958) 124.
- 39 G. K. Werthein. *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Ed. Academic Press, N.Y. (1964)
- 40 S. Mörup, *Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy*, Ed. Polyteknisk Forlag (1981).
- 41 P. Gülich, R. Link, and A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Ed. Springer-Verlag (1978)
- 42 N. N. Greenwood, and T.C. Gib, *Mössbauer Spectroscopy*, Ed. Chapman and Hall Ltd. London (1971)
- 43 *Topics in Applied Physics, Mössbauer Spectroscopy*, Editor: U. Gonser, Ed. Springer-Verlag (1975).
- 44 N. N. Greenwood, and T.C. Gib, *Mössbauer Spectroscopy*, Ed. Chapman and Hall Ltd. London (1971).



**“PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS
E SUPERCONDUTORAS DO SISTEMA
 $MgC(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ ”**

Mariella Alzamora Camarena

Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Ministério da Ciência e Tecnologia fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:



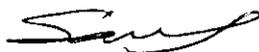
Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente



Pascoal José Giglio Pagliuso



Magda Bittencourt Fontes



Dalber Rúben Sanchez Candela – Convidado Especial



Izabel de Souza Azevedo - Suplente

Rio de Janeiro, 21 de novembro de 2003