

TESE DE DOUTORADO

***RuSr₂GdCu₂O₈ e RuSr₂(Eu,Ce)Cu₂O₁₀
dopados com ¹¹⁹Sn e ⁵⁷Fe : Magnetismo e
Supercondutividade***

Ada Petronila López Giménez

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, abril de 2004

*À minha família, especialmente ao Raphael
que comparte comigo o dia a dia.*

Agradecimentos

Às Professoras *Izabel de Souza Azevedo* e *Elisa Baggio-Saitovitch*, pela dedicação na orientação deste trabalho e por compartilhar comigo sua sabedoria e experiência.

Aos Professores *Hans Micklitz*, *Jorge Luís González*, *Jorge Musa* e *Sergio García* pelas discussões que resultaram nesta tese.

Ao Professor *Vanoni* pelos espectros de raios-X.

Aos Senhores *Henrique*, *Ivanildo* e *Vicente* da criogenia, a *Alexandre Melo*, *Alexandre Rosa* e *Valmir* da mecânica.

Aos alunos de iniciação científica *Fernando* e *André* pela ajuda na preparação das amostras.

Aos Professores *Helayël*, *Alexander*, *Rosa Scorzelli*, *Mariano Bordas*, *Genaro Coronel*, *Francisco Caruso*, *Amos Troper*, *Magda*, *Ana Paula*, e *Maria Cindra*, pelo seu apoio e incentivo.

Aos funcionários do CBPF, especialmente a *Myriam* e *Ricardo* da CFC, aos amigos do CME: *Vanda* e *Ronaldo*. Ao CBPF e todos os funcionários da biblioteca, segurança, limpeza e manutenção das condições de trabalho.

À memória do Prof. *Luis Másperi*, e aos funcionários do CLAF: *Fátima*, *Graça*, *Ana*, e *Carlos*.

A todos meus amigos, *Eduardo*, *Julio*, *Mariela*, *Sheilla*, *Leida*, *Patrícia*, *Dalber*, *Pablo*, *Julio Larrea*, *Marcos*, *Henrique*, *Marta*, *Valberto*, *Alexander*, *Edson*, *Willian*, *Jorge*, *André*, *Robson*, *Martín*, *Amélia*, *Erica*, *Danays*, *Garín*, *Milva*, *Gabriel*, *Sergio*, *Cambraia*, *Ângelo*, *Boldo*, *Gino*, *Joana*, *Guillermo*, *German*, *Flavio* e *Jandira*.

À *PUC-RIO* e aos Professores *Paulo da Costa Ribeiro*, *Maria Matos*, *Sarah* e *Vera* pelo estágio docência.

À minha família do Paraguai e minha nova família no Rio, obrigada pelo carinho e o incentivo.

A *CAPES*, *CLAF* e *UNA-Paraguay* pelo apoio financeiro.

Resumo

Os rutenocupratos constituem uma classe relativamente nova de supercondutores high- T_c , que tem atraído muito interesse pela aparente coexistência de ferromagnetismo e supercondutividade. E, apesar da intensa atividade experimental sobre esses compostos, existem ainda muitos pontos obscuros a serem esclarecidos. Neste trabalho, preparamos e estudamos amostras dos sistemas $RuSr_2GdCu_2O_8$, (*Ru-1212*) e $RuSr_2(Eu_{1,5}Ce_{0,5})Cu_2O_{10-\delta}$, (*Ru-1222*).

São discutidos os métodos de preparação das amostras, em que algumas pequenas variações podem ser responsáveis pela presença ou ausência da propriedade supercondutora na amostra resultante. Amostras policristalinas do composto *Ru-1212* foram preparadas e caracterizadas por difração de raios-X, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética.

Estudos por espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn foram feitos em amostras dos sistemas $(Ru_{1-x}^{119}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$ e $(Ru_{1-x}^{119}Sn_x)Sr_2(Eu_{1,5}Ce_{0,5})Cu_2O_{10-\delta}$. A análise dos dados Mössbauer à temperatura ambiente permitiu indicar o sítio de *Ru* como sendo o sítio de ocupação preferencial do *Sn*. Através de medidas a baixas temperaturas foi estudado o magnetismo nesses compostos, e um campo magnético transferido foi medido nos planos de RuO_2 .

Ainda, dois conjuntos de amostras de *Ru-1212*, dopadas com ^{57}Fe foram sintetizados e preparados para estudo por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe . Para a preparação dessas amostras, foram realizados diferentes cálculos estequiométricos; foi assumido nesses cálculos para um conjunto, que os átomos de *Fe* substituem os átomos *Ru*, e para o outro conjunto que os átomos de *Fe* substituem os átomos de *Cu*. Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente detectaram sítios de ocupação preferencial para o *Fe*, em função da vizinhança local de oxigênio.

Amostras dos sistemas $Sr(Ru_{1-x}Sn_x)O_3$, $Sr(Ru_{1-x}Fe_x)O_3$ e $Sr_2Gd(Ru_{1-x}Fe_x)O_6$ também foram preparadas e igualmente analisadas para dar um suporte adicional à análise final desse trabalho, focalizando os sistemas de *Ru-1212* e *Ru-1222*.

Abstract

The rutenocuprates constitute a relatively new class of high- T_c superconductors which have attracted much interest because of the aparent coexistence of ferromagnetism and superconductivity. In spite of intense experimental activity on these compouds, there are still many points to be cleared. In this work, we prepared and studied samples of the systems $RuSr_2GdCu_2O_8$, (*Ru-1212*), and $RuSr_2(Eu_{1.5}Ce_{0.5})Cu_2O_{10-\delta}$, (*Ru-1222*).

We discuss the methods of preparation of the samples, in which slight variations can be responsible for the presence or the absence of superconductivity in the resulting sample. Polycrystalline samples of the *Ru-1212* compound were prepared and characterized by X-ray diffraction, electric resisitvity and magnetic susceptibility.

^{119}Sn -Mössbauer spectroscopic studies were performed in samples of the $(Ru_{1-x}^{119}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$ and $(Ru_{1-x}^{119}Sn_x)Sr_2(Eu_{1.5}Ce_{0.5})Cu_2O_{10-\delta}$ systems. The analysis of the Mössbauer data at room temperature allowed us to identify the *Ru* site as the preferential occupation site of the *Sn*. Through low temperature measurements we studied the magnetism in these compounds, and a transfered magnetic field was measured in the RuO_2 planes.

Still, two sets of *Ru-1212* samples, doped with ^{57}Fe , were synthesized and prepared for ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopic study. In the preparation of these samples, different stochiometric calculations were done; for one set, it was assumed that the *Fe* atoms substitute the *Ru* atoms, and for the other set, it was assumed that the *Fe* atoms substitute the *Cu* atoms. The Mössbauer spectra at room temperature detected sites of preferential occupation of *Fe* as a function of the local neighborhood of the oxygen.

Samples of the systems $Sr(Ru_{1-x}Sn_x)O_3$, $Sr(Ru_{1-x}Fe_x)O_3$ and $Sr_2Gd(Ru_{1-x}Fe_x)O_6$ were also prepared and similarly analysed to give additional suport to the final analysis of this work, focusing on the *Ru-1212* and *Ru-1222* systems.

Índice

	<i>Página</i>
<i>Resumo</i>	IV
<i>Abstract</i>	V
<i>Lista de Figuras</i>	IX
<i>Lista de Tabelas</i>	XIII
<i>Introdução</i>	1
<i>Referências</i>	6
<i>Capítulo 1. Propriedades Gerais dos Rutenocupratos</i>	7
1.1 <i>Magnetismo e Supercondutividade</i>	7
1.2 <i>Propriedades Estruturais dos Compostos Rutenocupratos</i>	9
1.2.1 <i>Estrutura Cristalina</i>	9
1.2.2 <i>Estrutura Magnética</i>	11
1.3 <i>Interações Magnéticas e Supercondutividade</i>	13
1.4 <i>Supercondutividade e Magnetismo no Composto Ru-1212</i>	17
1.4.1 <i>Acoplamento com Campo Interno (B_{int})</i>	18
1.4.2 <i>Acoplamento com Campo de Troca (B_{ex})</i>	19
1.4.3 <i>\vec{M} Paralelo aos Planos RuO_2</i>	20
1.4.4 <i>\vec{M} Perpendicular aos Planos CuO_2</i>	21
1.4.5 <i>Acoplamento Supercondutor Intercamadas</i>	21
1.4.6 <i>Acoplamento FM entre as Camadas Supercondutoras</i>	22
1.5 <i>Efeito Mössbauer no Estudo dos Rutenocupratos</i>	23
1.5.1 <i>Estudo Mössbauer do ^{99}Ru no Ru-1212</i>	23
1.5.2 <i>Estudo Mössbauer do ^{57}Fe no Ru-1222</i>	25
1.5.3 <i>Estudo Mössbauer do ^{155}Gd no Ru-1212</i>	26
1.6 <i>Referências</i>	27
<i>Capítulo 2. Procedimento Experimental</i>	29
2.1. <i>Preparação e Caracterização das Amostras</i>	29

2.1.1	<i>Método de Preparação</i>	30
2.1.2	<i>Difração de Raios-X</i>	32
2.1.3	<i>Resistividade DC</i>	32
2.1.4	<i>Medidas Magnéticas</i>	33
2.2	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	33
2.2.1	<i>Princípio de Funcionamento</i>	33
2.2.2	<i>Medidas à Temperatura de He Líquido</i>	36
2.2.3	<i>Medidas em Função da Temperatura</i>	36
2.2.4	<i>Determinação do Peso do Absorvedor</i>	36
2.3	<i>Referências</i>	38
 <i>Capítulo 3. Preparação e Caracterização do Supercondutor Magnético</i>		
<i>RuSr₂GdCu₂O₈</i>		39
3.1	<i>Introdução</i>	39
3.2	<i>Resultados e Discussão</i>	40
3.2.1	<i>Raios-X</i>	40
3.2.2	<i>Resistividade Elétrica DC</i>	42
3.2.3	<i>Susceptibilidade Magnética AC</i>	45
3.5	<i>Conclusões</i>	50
3.4	<i>Referências</i>	51
 <i>Capítulo 4. Substituição do Ru por ¹¹⁹Sn no Sistema RuSr₂GdCu₂O₈</i>		
4.1	<i>Introdução</i>	53
4.2	<i>Experimental</i>	54
4.3	<i>Resultados e Discussão</i>	55
4.4	<i>Conclusões</i>	69
4.5	<i>Referências</i>	70
 <i>Capítulo 5. Substituição do Ru por ¹¹⁹Sn no Sistema RuSr₂Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu₂O_{10-δ}</i>		
5.1	<i>Introdução</i>	72
5.2	<i>Experimental</i>	73
5.3	<i>Resultados e Discussão</i>	74

5.4	<i>Conclusões</i>	85
5.5	<i>Referências</i>	87
<i>Capítulo 6. Dopagem do ^{57}Fe no Sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$</i>		88
6.1	<i>Introdução</i>	88
6.2	<i>Experimental</i>	89
6.3	<i>Resultados e Discussão</i>	89
6.4	<i>Conclusões</i>	110
6.5	<i>Referências</i>	111
<i>Capítulo 7. Conclusões Gerais</i>		112
<i>Apêndice. Efeito Mössbauer</i>		114
A.1	<i>Princípios</i>	114
A.1.1	<i>Forma Espectral da Linha e Largura Natural de Linha</i>	114
A.1.2	<i>Ressonância Nuclear</i>	115
A.1.3	<i>Perda de Energia por Recuo e Alargamento Térmico</i>	116
A.1.4	<i>O Espectro Mössbauer</i>	120
A.2	<i>Interações Hiperfinas</i>	121
A.2.1	<i>O Deslocamento Isomérico</i>	122
A.2.2	<i>O Desdobramento Quadrupolar</i>	123
A.2.3	<i>O Desdobramento Magnético</i>	124
A.2.4	<i>Interação Magnética e Elétrica Combinada</i>	126
A.2.5	<i>Efeitos de Relaxação</i>	127
A.3	<i>Esquemas de Decaimento γ</i>	128
A.4	<i>Refêrencias</i>	131

Lista de Figuras

	<i>Página</i>
<i>Fig. 1.1- Estruturas de (a) $YBa_2Cu_3O_7$, (b) $RuSr_2GdCu_2O_8$, (c) $RuSr_2(Gd_{1,5}Ce_{0,5})Cu_2O_{10}$.....</i>	10
<i>Fig. 1.2 - (a) Estrutura cristalina do $RuSr_2GdCu_2O_8$ no grupo espacial $P4/mbm$ (b) plano $Ru-O_{Ru}$.....</i>	11
<i>Fig. 1.3 - Modelos para as estruturas magnéticas do $RuSr_2GdCu_2O_8$ e do $RuSr_2EuCu_2O_8$.....</i>	12
<i>Fig. 1.4 - Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado em materiais supercondutores (a) tipo-I; (b) tipo-II.</i>	14
<i>Fig. 1.5 - Espectro Mössbauer medido a 4,2 K com uma fonte de $^{99}Rh(Ru)$ no composto $RuSr_2GdCu_2O_8$, ajustado com um sítio magnético de 18 linhas.</i>	24
<i>Fig. 1.6 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe no $Ru_{0,995}Fe_{0,005}Sr_2(Gd_{1,6}Ce_{0,4})Cu_2O_{10}$.</i>	26
<i>Fig. 2. 1 - Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer usado neste trabalho.....</i>	35
<i>Fig. 3.1 - Difractogramas de raios-X das etapas de preparação do composto tipo-1212.....</i>	41
<i>Fig. 3.2 - Medidas de resistividade elétrica da amostra $RuSr_2GdCu_2O_8$ em função da temperatura, sintetizadas a 1050 °C, com diferentes tratamentos térmicos: (a) 72 horas em fluxo de oxigênio, (b) 96 horas em fluxo de oxigênio, (c) 96 horas encapsulada com pressão de oxigênio e (d) 96 horas com uma estada de 72 horas, a 500°C, em fluxo de oxigênio.</i>	44
<i>Fig. 3.3 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética ac do composto $RuSr_2GdCu_2O_8$. $T_M \approx 125$ K e $T_{C2} \approx 22$ K são a temperatura de transição magnética da sub-rede de Ru e a temperatura de surgimento de correntes supercondutoras de blindagem macroscópicas, respectivamente. O detalhe (a) mostra em escala expandida a transição de supercondutividade intrínseca $T_{C1} \approx 30$ K. O detalhe (b) mostra a dependência com a temperatura da componente imaginária da susceptibilidade magnética, χ''.....</i>	46
<i>Fig. 3.4 – Dependência com a temperatura da parte real da susceptibilidade magnética ac, χ', do composto $RuSr_2GdCu_2O_8$, para diferentes amplitudes de campo magnético ($H_{ac} = 0,01; 0,1$</i>	

<i>e 1 Oe), com frequência de 5 kHz. O detalhe mostra a dependência da componente imaginária da susceptibilidade magnética, χ''.....</i>	48
<i>Fig. 3.5 – Dependência com a temperatura da parte real da susceptibilidade magnética ac, χ', do composto $RuSr_2GdCu_2O_8$, para diferentes frequências (500 e 5000 Hz) com campo magnético 1 Oe. O detalhe mostra a respectiva dependência da componente imaginária da susceptibilidade magnética, χ''.....</i>	49
<i>Fig. 4.1 - Padrões de difração de raios-X para o sistema $(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$ com composições nominais desde $x = 0$ até $x = 0,30$. Os picos da fase secundária de $SrSnO_3$ estão indicados por pontos.....</i>	56
<i>Fig. 4.2 - Dependência da resistividade, ρ, com a temperatura, T, para as amostras da série $(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$ (composições nominais). O detalhe é uma ampliação da transição.</i>	58
<i>Fig.4. 3 - Dependência da susceptibilidade magnética-dc, χ, com a temperatura para amostras da série $(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$ (composições nominais).....</i>	59
<i>Fig. 4.4 - Espectro Mössbauer do ^{119}Sn à TA para o sistema $(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$ com valores nominais x. Ajustes obtidos usando-se um singleto e um dubleto simétrico. Ver Tabela 4.3 para os resultados.....</i>	61
<i>Fig.4. 5 - Espectro Mössbauer do ^{119}Sn a diferentes temperaturas para o sistema $(Ru_{0,95}Sn_{0,05})Sr_2GdCu_2O_8$. Ver Tabela 4.4 para os resultados.</i>	62
<i>Fig. 4.6 - Espectro Mössbauer do ^{119}Sn a 4,2 K para o sistema $(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$ com valores nominais de x (a). Espectros ajustados usando-se um dubleto simétrico, um singleto e um espectro de desdobramento magnético com uma distribuição de campo $P(B_{hf})$ (b). Ver Tabela 4.5 para os resultados.</i>	65
<i>Fig. 5.1 - Diagramas de DRX das amostras de $Ru_{1-x}Sn_xSr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10-\delta}$.....</i>	75
<i>Fig. 5.2 – Espectros Mössbauer obtidos a 300 K para amostras do sistema $Ru_{1-x}Sn_xSr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10-\delta}$.....</i>	77
<i>Fig. 5.3 - Espectros Mössbauer obtidos a 4,2 K (a), probabilidade de distribuição do campo magnético hiperfino (b) para amostras do sistema $Ru_{1-x}Sn_xSr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10-\delta}$.....</i>	78

- Fig. 5.4 - Dependência com a temperatura da susceptibilidade ac, χ' , do sistema $Ru_{1-x}Sn_xSr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10-\delta}$ medido com $H_{ac} = 5$ Oe. O detalhe na figura é uma ampliação, que mostra os picos menores e a transição magnética, T_M , no composto supercondutor..... 81
- Fig. 5.5 - Espectros Mössbauer em função da temperatura, obtidos para a amostra $Ru_{0,98}Sn_{0,02}Sr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10-\delta}$ 82
- Fig. 5.6 - Diagramas de DRX das amostras: (a) $SrRuO_3$; (b) $Sr(Ru_{0,95}Sn_{0,05})O_3$; (c) $Sr(Ru_{0,9}Sn_{0,1})O_3$ e (d) $SrSnO_3$ (As setas indicam os picos da fase secundária, o $SrSnO_3$, os mesmos registrados em (d))...... 83
- Fig. 5.7 - Espectros Mössbauer das amostras (a) $SrSnO_3$, a 300 K, (b) $Sr(Ru_{0,95}Sn_{0,05})O_3$ a 300 K e (c) $Sr(Ru_{0,95}Sn_{0,05})O_3$ a 4,2 K. 84
- Fig. 6.1 - Padrões de DRX para o sistema $(Ru_{1-x}Fe_x)Sr_2GdCu_2O_8$ com composições nominais de $x = 0,005$; $0,01$; $0,02$ e $0,10$. A seta indica o pico da fase secundária de $SrRuO_3$ 90
- Fig. 6.2- Dependência da resistividade normalizada, ρ_n , com a temperatura, T , para as amostras da série $(Ru_{1-x}Fe_x)Sr_2GdCu_2O_8$ (composições nominais). 92
- Fig. 6.3 - EM do ^{57}Fe à TA para o sistema $(Ru_{1-x}Fe_x)Sr_2GdCu_2O_8$ com valores nominais x . Ajustes com três dubletos simétricos..... 93
- Fig. 6.4 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe obtidos a 4,2 K para amostras do sistema $(Ru_{1-x}Fe_x)Sr_2GdCu_2O_8$, com valores nominais de x 95
- Fig. 6.5 - Espectros Mössbauer obtidos a diferentes temperaturas para a amostra de do sistema $(Ru_{0,99}Fe_{0,01})Sr_2GdCu_2O_8$ 98
- Fig. 6.6 - Padrões de DRX para o sistema $RuSr_2Gd(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_8$ com composições nominais de $x = 0,01$ e $0,10$. O pico da fase secundária de $SrRuO_3$ está indicado pela seta..... 100
- Fig. 6.7 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos para as amostras do sistema $RuSr_2Gd(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_8$, medidas à TA..... 101
- Fig. 6.8 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos para as amostras do composto $RuSr_2Gd(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_8$, com valores nominais de x , medidos a 4,2 K..... 103
- Fig. 6.9 - Dependência com a temperatura da parte real da susceptibilidade ac, χ' , medida com $H_{ac} = 0,1$ Oe, nas amostras $(Ru_{0,99}Fe_{0,01})Sr_2GdCu_2O_8$ e $RuSr_2Gd(Cu_{0,99}Fe_{0,01})_2O_8$. T_M é a temperatura de transição magnética do composto. 104

<i>Fig. 6.10 - Dependência da resistividade dc normalizada, ρ_n, com a temperatura, T, para as amostras $RuSr_2Gd(Cu_{0,99}Fe_{0,01})_2O_8$ e $(Ru_{0,99}Fe_{0,01})Sr_2GdCu_2O_8$.</i>	105
<i>Fig. 6.11 – Difratoograma de DRX das amostras de $Sr(Ru_{x-1}^{57}Fe_x)O_3$.</i>	106
<i>Fig. 6.12 – Difratoograma de DRX das amostras $Sr_2Gd(Ru_{x-1}^{57}Fe_x)O_6$.</i>	106
<i>Fig. 6.13 - Espectros Mössbauer da amostra $Sr(Ru_{0,99}^{57}Fe_{0,01})O_3$, adquiridos: (a) TA e (b) 4,2 K.</i>	107
<i>Fig. 6.14 - Espectros Mössbauer da amostra do composto precursor, $Sr_2Gd(Ru_{0,99}^{57}Fe_{0,01})O_6$, obtidos: (a) TA e (b) 4,2 K.</i>	109

Lista de Tabelas

	<i>Página</i>
<i>Tab. 2.1 - Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor</i>	
<i>Mössbauer da amostra de $(Ru_{0,94}^{119}Sn_{0,06})Sr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10-\delta}$</i>	37
<i>Tab. 4.1 - Parâmetros da rede cristalina das amostras do sistema</i>	
<i>$(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$</i>	57
<i>Tab. 4.2 - Parâmetros magnéticos para amostras do sistema</i>	
<i>$(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$</i>	60
<i>Tab. 4.3 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos à TA para as</i>	
<i>amostras de $(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$</i>	63
<i>Tab. 4.4 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a diferentes</i>	
<i>temperaturas para a amostra de $(Ru_{0,95}Sn_{0,05})Sr_2GdCu_2O_8$</i>	63
<i>Tab. 4.5 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a 4,2 K para</i>	
<i>as amostras de $(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$</i>	66
<i>Tab. 5.1- Parâmetros hiperfinos Mössbauer das amostras:</i>	
<i>$(Ru_{1-x}^{119}Sn_x)Sr_2(Eu_{1,5}Ce_{0,5})Cu_2O_{10-\delta}$</i>	79
<i>Tab. 6.1 - Parâmetros de rede obtidos para as amostras do sistema</i>	
<i>$(Ru_{1-x}Fe_x)Sr_2GdCu_2O_8$</i>	91
<i>Tab. 6.2 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos à TA para as</i>	
<i>amostras do sistema $(Ru_{1-x}Fe_x)Sr_2GdCu_2O_8$</i>	94
<i>Tab. 6.3 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a 4,2 K para as</i>	
<i>amostras do sistema $(Ru_{1-x}Fe_x)Sr_2GdCu_2O_8$</i>	96
<i>Tab. 6.4 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a diferentes</i>	
<i>temperaturas para a amostra $(Ru_{0,99}Fe_{0,01})Sr_2GdCu_2O_8$</i>	99
<i>Tab. 6.5 - Parâmetros da rede cristalina das amostras do sistema</i>	
<i>$RuSr_2Gd(Cu_{x-1}Fe_x)_2O_8$</i>	100
<i>Tab. 6.6 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a 4,2 K para o sistema</i>	
<i>$RuSr_2Gd(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_8$</i>	102
<i>Tab. 6.7 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer a 4,2 K para o sistema</i>	
<i>$RuSr_2Gd(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_8$</i>	104
<i>Tab. 6.8 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer da amostra</i>	
<i>$Sr(Ru_{0,99}^{57}Fe_{0,01})O_3$</i>	108
<i>Tab. 6.9 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer da amostra Sr-2116</i>	
<i>dopada com 1 at.% de ^{57}Fe no lugar do Ru</i>	109

Introdução

No início do século XX, o físico holandês Heike Kamerlingh Onnes logrou realizar medições à temperatura do hélio líquido (4,2 K), e observou que o mercúrio apresentava resistência zero abaixo de uma determinada temperatura - temperatura crítica de transição (T_C) - um novo fenômeno que chamou de **supercondutividade**. Posteriormente, Onnes descobriu também que a resistividade do material retornava ao se aplicar um campo magnético suficientemente alto, o mesmo ocorrendo para uma corrente elétrica suficientemente alta. A descoberta da supercondutividade foi publicada em 1911 por Onnes [1], fato que lhe conferiu o Prêmio Nobel de Física em 1913. A notícia da existência desse fenômeno surpreendeu outros físicos da época, já que anteriormente Lord Kelvin havia previsto teoricamente que a resistência dos metais aumentaria a partir do zero absoluto. Novas pesquisas nessa área mostraram, através de medidas de resistividade *dc*, que outros metais apresentavam essa mesma propriedade.

A pesquisa inicial do fenômeno da supercondutividade passaria então por etapas bem definidas. A primeira delas esteve marcada pela descoberta de outras propriedades físicas, assim como pelo surgimento de novas teorias que tentavam explicar essas propriedades. Assim, a descoberta de Meissner e Ochsenfeld em 1933 do perfeito diamagnetismo, conhecido como *efeito Meissner* [2], completaria as duas propriedades fundamentais dos materiais supercondutores: resistência zero e a capacidade de expelir linhas de fluxo magnético quando estivessem abaixo da temperatura crítica de transição e na presença de campos magnéticos externos fracos. Do ponto de vista físico, a segunda propriedade é fundamental e identifica o *efeito Meissner* como um estado novo da matéria, diferente do estado de condutividade perfeita, no qual também é possível atingir resistência elétrica nula.

Em 1935, Fritz London e Heinz London desenvolveram a primeira teoria macroscópica [3], que explicava qualitativamente o *efeito Meissner* e outras propriedades eletromagnéticas dos materiais supercondutores, como a resistência nula, através das conhecidas *equações de London*. Inclusive, a teoria previa a existência de um comprimento de penetração (λ) para o campo magnético.

Essa teoria foi revista e estendida em 1950 por Ginzburg e Landau [4], que tentaram dar uma explicação fenomenológica ao problema. A idéia inicial tomada como base era que a transição de fase do estado normal ao estado supercondutor podia ser considerada como uma transição ordem-desordem. E o comprimento de coerência $\xi(T)$, é introduzido para definir as variações do parâmetro de ordem.

Em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer [5] publicaram uma teoria microscópica, baseada na formação de pares de elétrons (*pares de Cooper*), via interação fônon-elétron, e que é conhecida como teoria BCS.

No mesmo ano, Abrikosov [6] usou a *teoria de Ginzburg-Landau* para aprofundar o conhecimento das propriedades magnéticas dos supercondutores, fazendo a primeira distinção entre os supercondutores tipo I e supercondutores tipo II. Destacou como fundamental a existência de uma rede de fluxos quânticos ou vórtices, chamada também de *rede de Abrikosov*, no estado mesclado característico dos supercondutores do tipo II, enquanto os supercondutores do tipo I possuem apenas uma transição abrupta entre o estado supercondutor e o estado normal.

Até 1986 a mais alta T_C encontrada era de 23 K para o sistema Nb_3Ge . Já em abril de 1986, um breve artigo de J.G. Bednorz e K.A. Muller, "*Possible High- T_C Superconductivity in Ba-La-Cu-O System*" [7], iniciou uma segunda fase da pesquisa em supercondutividade, denominada "era dos supercondutores de alta temperatura crítica". Um novo material supercondutor, tipo cerâmica, de alta temperatura crítica, foi descoberto: o óxido $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (*LaB-214*). Depois desta descoberta, vários grupos de pesquisadores se interessaram pelo tema, e direcionaram as suas pesquisas para uma variedade de materiais, conhecidos como cupratos, substituindo o *La* pelo *Ba*, variando a estequiometria ou ainda aplicando pressão. Em dezembro de 1986, um grupo da Universidade de Houston, dirigido por C.W. Chu, conseguiu elevar o valor da T_C obtido para o *LaB-214* até 52,5 K ao aplicar pressão hidrostática [8]. Esse mesmo grupo realizou no início de 1987 uma das mais

importantes descobertas em *High-T_C* ao estudar um novo sistema cerâmico - $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_x$ - para o qual a T_C aumentava consideravelmente até 93 K, acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido [9].

Desde 1987 vários outros óxidos supercondutores, do tipo cupratos, foram sintetizados e suas propriedades físicas estudadas, pois exibiam temperaturas de transição supercondutora acima de 77 K. Em 1993 foram sintetizados novos cupratos supercondutores com mercúrio, uma fase conhecida como *Hg-1223* com $T_C = 133$ K, que pode atingir até a $T_C = 160$ K sob altas pressões [10].

Paralelamente ao desenvolvimento do estudo em cerâmicas supercondutoras do tipo cupratos, foram surgindo outros materiais também supercondutores com outras propriedades interessantes, e cujas estruturas não apresentam a base dos planos de óxido de cobre, típica dos cupratos. Anteriormente, já em 1976, a descoberta de compostos de fórmula $TRRh_4B_4$ e $TRMo_6S_8$ (TR = terra rara) [11], levantou uma nova questão, iniciando o estudo de supercondutores magnéticos. A supercondutividade no composto $HoMo_6S_8$ se estabelece com a presença do estado ferromagnético, com um valor de $T_C = 9$ K, que é mais elevado que o valor da Temperatura de Curie ($T_M = 0,9-1,5$ K), e estando o magnetismo associado ao momento magnético do *Ho*. Esse estudo foi retomado com a descoberta do sistema $TRNi_2B_2C$ [12]. Nestes sistemas a supercondutividade coexiste com o estado antiferromagnético. Primeiro se estabelece a supercondutividade ($T_C = 2-15$ K), e a temperaturas mais baixas aparece o ordenamento antiferromagnético, sendo que $T_N/T_C = 0,1-0,5$.

Recentemente, foram encontrados outros sistemas supercondutores com ordem antiferromagnética, mas agora a supercondutividade está baseada no plano de *Cu-O*, $TRBa_2Cu_3O_7$ (*TRBCO*, TR = *Nd, Gd, Sm*), com $T_N = 2$ K e $T_C = 90$ K [13]. Muita ênfase foi dada na substituição dos materiais *TRBCO*, que possibilitou a geração de novos compostos supercondutores magnéticos de estrutura tetragonal $MTR_{1,5}Ce_{0,5}Sr_2Cu_2O_{10}$ (*M-1222*, M = *Nb, Ru* ou *Ta*) [14] e outros, como os compostos $RuSr_2(Gd, Eu)Cu_2O_8$ (*Ru-1212*) [15] que, diferentemente dos outros compostos cerâmicos supercondutores, apresentam ordenamento magnético de longo alcance a $T_M \approx 122-180$ K numa temperatura de magnetização mais elevada que a sua transição supercondutora $T_C \approx 15 - 40$ K (dependendo da preparação). Supercondutividade e magnetismo em escala microscópica, atuando de

forma cooperativa, é uma novidade, já que estudos teóricos datados de 1957 [16] descartaram a possibilidade de tal coexistência devido ao fato da interação eletromagnética produzir uma quebra dos pares de Cooper. Estas discrepâncias motivaram novas pesquisas para tentar compreender a natureza da presença da supercondutividade e do magnetismo nestes compostos.

Esta tese, focaliza o estudo da ordem magnética que ocorre nos rutenocupratos *Ru-1212*, fazendo uso da espectroscopia Mössbauer. Um fato particularmente interessante deste composto é que o magnetismo se estabelece nos planos de *RuO₂*, adjacentes aos planos de *CuO₂*, responsáveis pela supercondutividade.

Detalhes estruturais, relacionados à coordenação local de oxigênios no sítio do rutênio, ou à formação de buracos e vacâncias, são importantes para o estabelecimento do estado supercondutor-magnético, visto que influem fortemente na densidade dos portadores de carga, nas propriedades magnéticas, e no mecanismo de condução. Em particular, a desordem nos planos lamelares *CuO₂* ou *RuO₂* é bastante relevante, uma vez que ela pode agir como mecanismo de quebra de pares de Cooper. Portanto, é de interesse básico obter informação direta relativa à configuração local no sítio do rutênio para correlacioná-la com as medidas macroscópicas, tanto magnéticas como de transporte de carga.

Optamos pela espectroscopia Mössbauer como técnica principal, porque sendo uma técnica local e elemento-seletiva, permite obter informações de sondas como os átomos de ¹¹⁹*Sn* ou ⁵⁷*Fe* que substituem o *Ru* na estrutura nos planos magnéticos. Com esta técnica, podemos determinar tanto a configuração de oxigênio do átomo sonda como detectar a presença de ordem magnética a baixas temperaturas, especialmente no caso de uma sonda não magnética como o estanho.

A exposição deste trabalho de tese foi dividida em sete capítulos:

No capítulo 1, apresentamos os aspectos teóricos gerais sobre a supercondutividade e o magnetismo, fazemos um resumo das características fundamentais do composto *Ru-1212*, e expomos algumas considerações teóricas que tentam explicar como a supercondutividade e o ferromagnetismo podem coexistir neste composto. Finalizamos o capítulo, apresentando alguns estudos já realizados através de espectroscopia Mössbauer nos rutenocupratos.

No capítulo 2, descrevemos o procedimento experimental utilizado para realização deste trabalho; explicamos os aspectos básicos da preparação de amostras, e descrevemos as diferentes técnicas experimentais usadas para a caracterização dos compostos.

No capítulo 3 descrevemos os diferentes métodos utilizados para sintetizar o composto de $RuSr_2GdCu_2O_8$ (*Ru-1212*), e apresentamos as dificuldades e os resultados com detalhes sobre os cuidados envolvidos no processo de preparação destas amostras.

O capítulo 4 consiste no estudo de espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn realizado nas amostras do sistema $(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2GdCu_2O_8$, e aí apresentamos os resultados obtidos e complementados com as medidas de raios-X, susceptibilidade magnética, magnetização e resistividade elétrica.

No capítulo 5, apresentamos os resultados do estudo de espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn nas amostras do sistema $(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10-\delta}$ (*Ru-1222*).

No capítulo 6, apresentamos os resultados do estudo sistemático de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe realizado nas amostras de *Ru-1212*, dopadas com diferentes concentrações de ^{57}Fe .

No capítulo 7, apresentamos a conclusão geral deste trabalho. E, ao final, adicionamos um apêndice sobre os aspectos fundamentais da espectroscopia de efeito Mössbauer.

Referências

- [1] D. Sang, *New Scientist*, *Inside Science* **97**, 1 (1997).
- [2] W. Meissner e R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [3] F. London e H. London, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **149**, 71 (1935).
- [4] V. L. Ginzburg e L. D. Landau, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957).
- [6] A. Abrikosov, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **32**, 1442 (1957).
- [7] J. G Bednorz e K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [8] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, e Z. J. Huang, *Science* **235**, 567 (1987).
- [9] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, e C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [10] A. Schilling, M. Catoni, J.D. Guo e H.R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- [11] *Superconductivity in Ternary Compounds*, editado por M.B Maple (Springer-Verlag, Berlin, 1982) Vol. **II**.
- [12] H. Eisake et al., *Phys. Rev. B* **50**, 647 (1994).
- [13] I. Felner, U. Asaf, I. Levi e Millo, *Phys. Rev. B* **55**, 3374 (1997).
- [14] I. Felner et al., *Phys. Rev. B* **49**, 6903 (1994); **51**, 3120 (1995).
- [15] L. Bauernfeind, W. Widder e H.F Braun, *Physica C* **254**, 151 (1995).
- [16] V. L. Ginzburg, *Sov. Phys. JETP* **4**, 153 (1957).

Capítulo 1

Propriedades Gerais dos Rutenocupratos

1.1 Magnetismo e Supercondutividade

A pesquisa sobre os efeitos associados à competição entre a supercondutividade (SC) e ordenamento magnético começou em 1950 e é um tema que ainda intriga os cientistas [1]. O primeiro trabalho teórico sobre ferromagnetismo (FM) e supercondutividade foi publicado por Ginsburg [2] em 1957; tendo sido o primeiro a ressaltar o caráter antagônico destes dois fenômenos. Há muito tempo foi estabelecido que a presença de momentos magnéticos locais em supercondutores diminui a temperatura crítica (T_C), devido a interações de troca entre o momento magnético localizado e os elétrons do par de Cooper.

Em supercondutores convencionais, momentos magnéticos locais quebram o singlete de *spin* dos pares de Cooper e, portanto, suprimem a supercondutividade, efeito conhecido como “*magnetic pair-breaking*”. Devido ao efeito de quebra de pares, na maioria de supercondutores, a presença de apenas 1% de impureza magnética pode resultar na perda completa da supercondutividade. Isto levou Abrikosov e Gor’kov [3], em 1961, a desenvolverem sua teoria de impurezas magnéticas em supercondutores, predizendo com sucesso o comportamento de T_C com a concentração de impurezas magnéticas como, por exemplo, ocorre no sistema $La_{1-x}Gd_xAl_2$ [4].

Em um número limitado de compostos, porém, a supercondutividade ocorre mesmo quando íons magnéticos com momento local fazem parte de sua composição. Isto pode

acontecer quando os sítios cristalográficos ocupados pelos íons magnéticos estão bem isolados do caminho de condução e, portanto, a interação entre o momento magnético local e os elétrons de condução é substancialmente fraca.

O estudo da competição entre interações magnéticas e supercondutividade devido a íons magnéticos, foi iniciado com o descobrimento dos supercondutores ternários contendo uma rede regular de íons magnéticos $TRMo_6S_8$ [5], $TRMo_6Se_8$ [6], $TRRh_4B_4$ [7] e reforçado, mais recentemente, com o estudo dos compostos $TRNi_2B_2C$ (TR =terra rara) [8]. A coexistência de supercondutividade com uma densidade de momentos magnéticos local muito alta nestes compostos leva a vários fenômenos exóticos, associados com a ordem de longo alcance dos momentos magnéticos, tais como supercondutividade reentrante. Nestes compostos, onde a supercondutividade e a ordem magnética são alternadas ou coexistem, foram levantadas importantes questões acerca dos detalhes da interação de ambos tipos de ordem de longo alcance.

Recentemente, J.L. Tallon e colaboradores [9] retomaram o tema da coexistência de SC e FM apresentando os compostos $RuSr_2TRCu_2O_8$ (Ru -1212) e $RuSr_2(TR_{1,5}Ce_{0,5})Cu_2O_{10}$ (Ru -1222), chamados supercondutores-ferromagnéticos (SCFMs), ou rutenocupratos. Este sistema foi apresentado como supercondutor não magnético por Bauernfeind e colaboradores [10], enquanto outros trabalhos [11] indicavam que as propriedades supercondutoras são dependentes do método da preparação. Ao contrário dos outros casos, anteriormente apresentados de coexistência de SC e FM, a observação mais surpreendente neste material é que a ordem magnética ($T_M=132$ K), devida ao ordenamento dos íons do Ru com um momento ordenado de $1\mu_B/Ru$, se mantém mesmo quando aparece a supercondutividade a $T_{Cs} \approx 35 - 40$ K, e somente a 2,6 K os íons de Gd ordenam-se antiferromagneticamente. A interação entre parâmetros de ordem SC e FM é muito fraca, e o fato de ser primeiramente magnético e tornar-se SC somente bem dentro da fase de FM aumenta o questionamento daquela coexistência na escala microscópica. Essas características são confirmadas por medidas de calor específico que indicam uma transição SC, enquanto que os experimentos de “*muon spin rotation*” sugerem que o magnetismo é homogêneo e não impede o surgimento do estado supercondutor [9].

Os fenômenos observados levantam diversas perguntas interrelacionadas [12]. A mais intrigante é: como pode existir SC dentro de um material FM? E como é o acoplamento FM transmitido entre camadas SC sem suprimir a supercondutividade? O fato de que

$T_M \sim 132$ K indica troca de acoplamento eletrônico e não acoplamento dipolar muito mais fraco e que deveria ocorrer a temperaturas menores. Finalmente, como o acoplamento SC é propagado através das camadas FM? Estas são perguntas que ainda não foram esclarecidas. Trabalhos experimentais e teóricos ainda deverão ser feitos para explicar, de forma mais completa, o comportamento dos rutenocupratos.

1.2 Propriedades Estruturais dos Compostos Rutenocupratos

1.2.1 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina dos compostos $RuSr_2GdCu_2O_8$ (*Ru-1212*) é similar à estrutura dos cupratos supercondutores conhecidos $YBa_2Cu_3O_7$ (ver Fig. 1.1 (a)), onde íons de *Y*, *Ba* e *Cu* da cadeia atômica são substituídos pelo *Gd*, *Sr* e *Ru*, respectivamente, sendo que o íon de *Ru* é pentavalente e, portanto, atrai mais um átomo de oxigênio, resultando numa estrutura tetragonal mostrada na Fig. 1.1 (b). A estrutura do *Ru-1212* pertence ao grupo espacial $P4/mmm$ e foi previamente determinada por medidas de difração de nêutrons [13]. Além do mais, na Fig. 1.1 (c) apresentamos os compostos $RuSr_2(Gd_{1,5}Ce_{1,5})Cu_2O_{10}$ (*Ru-1222*) que também formam parte da família dos rutenocupratos; têm estrutura tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) e, diferentemente das outras, apresenta os planos adjacentes de RuO_2 deslocados na posição $(a/2, a/2)$, onde a é o parâmetro da cela unitária [14]. Nestes compostos *Ru-1222* a camada de terra rara é ocupada com uma estrutura tipo fluorita $(TR_{1,5}Ce_{1,5})O_2$ e, conseqüentemente, o comprimento da cela unitária na direção do *eixo-c* é duplicado. Em ambos sistemas formam-se planos de CuO_2 e RuO_2 que são empilhados de forma perpendicular ao *eixo-c*.

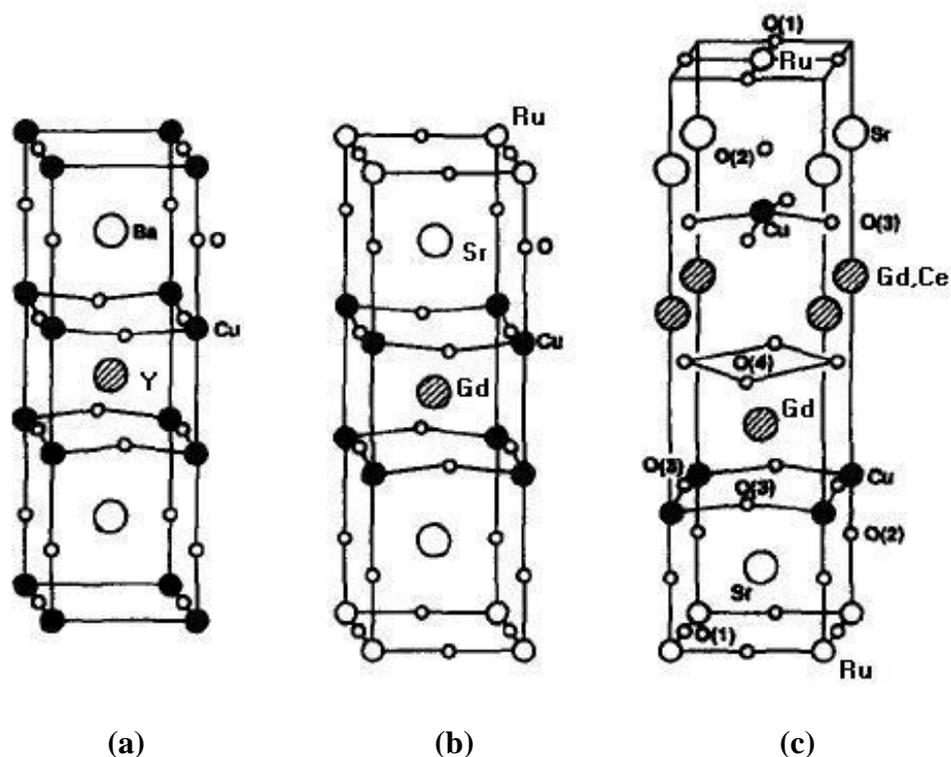


Fig. 1.1 - Estruturas de (a) $YBa_2Cu_3O_7$, (b) $RuSr_2GdCu_2O_8$, (c) $RuSr_2(Gd_{1.5}Ce_{0.5})Cu_2O_{10}$

Nesta tese estudamos especialmente os compostos Ru -1212, onde o átomo de Ru encontra-se no centro de um octaedro formado por seis íons de oxigênio (quatro O_{Ru} e dois O_{apical}), enquanto que o átomo de Cu encontra-se numa posição coordenada por cinco íons de oxigênio (quatro O_{Cu} e um O_{apical}), numa forma piramidal. A distância interatômica de $Cu-O_{apical}$ (2,190 Å) é muito maior que a de $Ru-O_{apical}$ (1,912 Å) e, então, o Cu tem uma interação relativamente fraca com O_{apical} . Desta forma, pode ser considerada como uma estrutura eletrônica bi-dimensional (2D) dos planos de $Cu-O_{Cu}$. Os octaedros RuO_6 estão rodados de um ângulo de aproximadamente 14° em torno do eixo- c para preencher o espaço com maior eficiência (Fig. 1.2). Estas rotações sugerem uma significativa redução na largura da banda dos elétrons- d devido a um desvio de ângulo de $180^\circ \angle Ru-O_{Ru}-Ru$, e, assim, o magnetismo do Ru pode ser fortemente perturbado pela distorção estrutural [15].

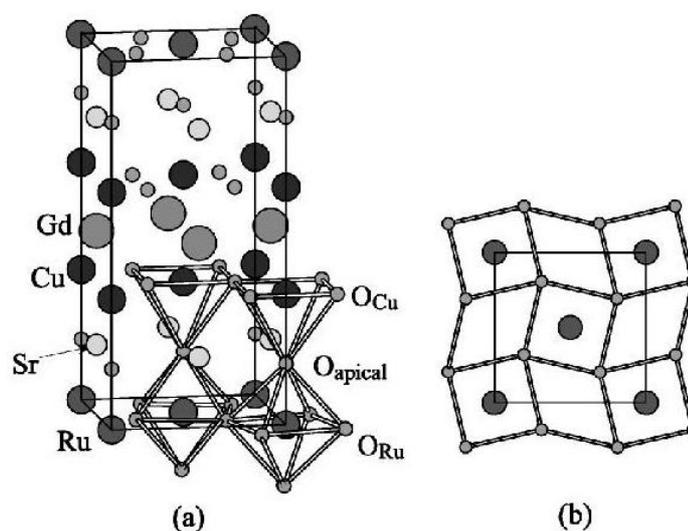


Fig. 1.2 - (a) Estrutura cristalina do $RuSr_2GdCu_2O_8$ no grupo espacial $P4/mbm$ (b) plano $Ru-O_{Ru}$ [15]

1.2.2 Estrutura Magnética

Ainda não existe um consenso sobre a estrutura magnética dos rutenocupratos. Estudos de difração de nêutrons indicam que a estrutura magnética do composto $RuSr_2(Gd, Eu)Cu_2O_8$ é do tipo-G com os momentos do Ru ordenados antiferromagneticamente ao longo do *eixo-c*, mas perpendicular à linha central existe um *canting* antiferromagnético, que induz um ferromagnetismo fraco (Fig. 1.3) no plano RuO_2 [16]. Um recente estudo de magnetização do $RuEu-1212$ também foi interpretado em termos de ordenamento AF com uma pequena componente FM ($\sim 0,05 \mu_B/Ru$ a 5 K) [17].

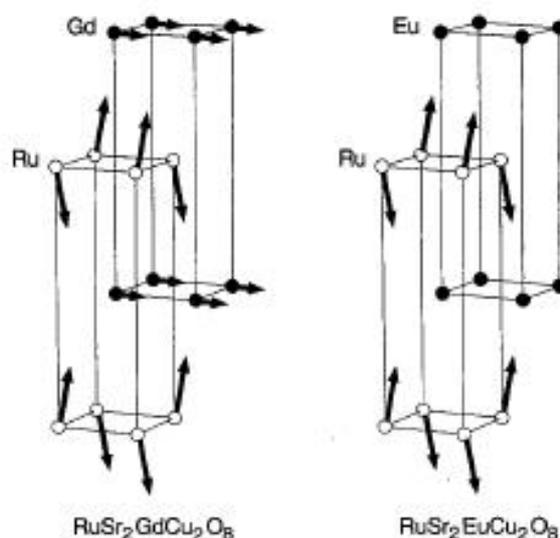


Fig. 1.3 - Modelos para as estruturas magnéticas do $RuSr_2GdCu_2O_8$ e do $RuSr_2EuCu_2O_8$.

O ferromagnetismo fraco, responsável pelo aparecimento de laços de histerese em medidas de magnetização, pode ser explicado pelo *canting* dos momentos do Ru produzindo uma componente do momento ferromagnético na perpendicular do plano à linha central do eixo - c [16].

Medidas microscópicas de NMR a campo zero, nos isótopos de ^{99}Ru e ^{101}Ru , em $RuY-1212$, sugerem que o momento do Ru é perpendicular ao eixo- c e que uma forte componente ferromagnética pode existir no acoplamento dos seus momentos magnéticos [18].

Nakamura e Freeman [19] calcularam as estruturas magnéticas dos compostos $RuSr_2GdCu_2O_8$ utilizando um método altamente preciso: *full-potential linearized augmented plane-wave* (FLAPW). O método FLAPW leva em conta o magnetismo não colinear intra-atômico que descreve a inclinação dos momentos do Ru . Como consequência da inclinação dos momentos do Ru , uma dupla interação de troca é exercida através dos elétrons itinerantes t_{2g} , que podem viajar através dos primeiros vizinhos de O nos estados- p . Os momentos do Ru , projetados ao longo dos eixos que definem as componentes AFM e FM, resultam em momentos magnéticos de $1,16$ e $0,99 \mu_B$, respectivamente. Os resultados de FLAPW são consistentes com as medidas experimentais que indicam a coexistência de FM fraco e de supercondutividade no composto de $RuSr_2GdCu_2O_8$.

1.3 Interações Magnéticas e Supercondutividade

Uma revisão geral da competição entre supercondutividade e magnetismo pode ser de muita utilidade para entender-se o comportamento dos rutenocupratos. A propriedade fundamental dos supercondutores conhecida como efeito *Meissner* é observada quando o supercondutor, submetido a um campo magnético externo \vec{B} , expulsa este campo do seu interior quando é resfriado abaixo de T_C . Este fenômeno só ocorre para campos magnéticos aplicados (\vec{H}) com intensidade menor que o campo magnético crítico (\vec{H}_C), pois acima de \vec{H}_C o material é normal em qualquer temperatura. Como $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$, o efeito *Meissner* significa que, para $T < T_C$ e $\vec{H} < \vec{H}_C$,

$$\vec{M} = -\vec{H}, \quad (1.1)$$

no interior do supercondutor. Esta magnetização não tem origem em dipolos magnéticos atômicos, como ocorre nos materiais magnéticos, mas resulta das correntes macroscópicas, induzidas no supercondutor com a aplicação do campo magnético, chamadas supercorrentes.

As supercorrentes são induzidas pelo efeito *Faraday*, e como a resistência do material é desprezível, elas persistem durante um longo tempo. Devido à Lei de *Lenz*, as supercorrentes têm sentidos contrários ao campo, e por isso criam uma magnetização efetiva no sentido oposto ao de \vec{H} .

Na realidade, somente os supercondutores de metais simples têm magnetização dada pela Eq (1.1) em toda a região de $\vec{H} < \vec{H}_C$. Esses materiais são chamados supercondutores tipo-I e apresentam comportamento $\vec{M}(\vec{H})$ como mostramos na Fig.1.4 (a). Há outra classe de materiais supercondutores conhecidos como tipo-II, nos quais observa-se $\vec{M} = -\vec{H}$ somente para campos $\vec{H} < \vec{H}_{C1}$. Nestes materiais identificam-se dois campos críticos, \vec{H}_{C1} e \vec{H}_{C2} , sendo o campo \vec{H}_{C2} aquele acima do qual o material deixa de ser supercondutor, enquanto que \vec{H}_{C1} é o campo abaixo do qual o material comporta-se como diamagnético perfeito. Na região intermediária, $\vec{H}_{C1} < \vec{H} < \vec{H}_{C2}$, o sistema supercondutor deixa penetrar o campo magnético dentro dele em forma de tubos de fluxo magnético ou vórtices, e cada vórtice carrega um *quantum* de fluxo magnético. Nos supercondutores tipo-II, a variação de $\vec{M}(\vec{H})$ tem a forma mostrada na Fig. 1.4 (b) [20].

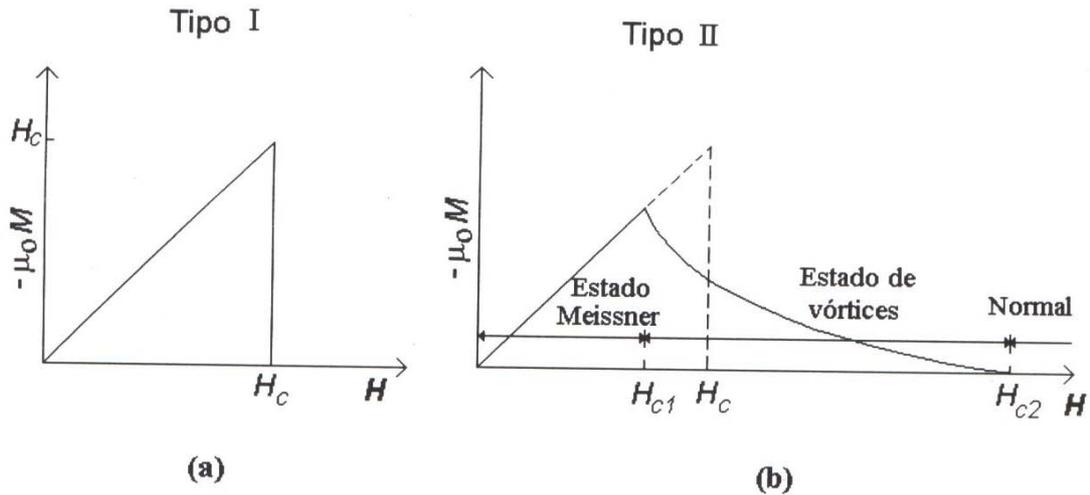


Fig. 1.4 - Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado em materiais supercondutores (a) tipo-I; (b) tipo-II [20].

Em supercondutores convencionais, a supercondutividade envolve pares de elétrons (pares de Cooper) nos quais os elétrons têm momento e *spins* opostos ($\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow$). Um campo magnético aplicado \vec{H} ou o momento magnético μ de um íon num supercondutor podem interagir com os elétrons supercondutores de duas formas: via a interação *Zeeman* de \vec{H} ou μ com os *spins* s dos elétrons de condução ($\vec{s} \cdot \vec{H}$), e a interação eletromagnética do potencial vetor associado com \vec{H} ou μ com os momentos \vec{p} dos elétrons (o termo $\vec{p} \cdot \vec{A}$ no Hamiltoniano para um elétron). Ambas interações aumentam a energia de um membro do par de Cooper e diminuem a energia do outro. Tais interações de “quebra de pares” são muito destrutivas para a supercondutividade e geralmente levam a fortes reduções na T_c . Nos supercondutores tipo-II que não contêm íons com momentos magnéticos, tanto a interação *Zeeman* do campo magnético aplicado \vec{H} com os *spins* dos elétrons supercondutores, quanto a interação eletromagnética de \vec{H} com os momentos dos elétrons supercondutores, quebram o par de elétrons supercondutores. A interação *Zeeman* leva ao campo paramagnético limitante [21]:

$$H_p = \left[\frac{N(E_F)}{\chi_n - \chi_s} \right]^{\frac{1}{2}} \Delta, \quad (1.2)$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de *Fermi* E_F , χ_n e χ_s são a susceptibilidade de *Pauli* no estado normal e supercondutor, respectivamente, e o parâmetro Δ é o *gap* supercondutor, enquanto que a interação eletromagnética leva ao campo crítico orbital [22]:

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2}, \quad (1.3)$$

onde ϕ_0 é o *quantum* de fluxo magnético e ξ é o comprimento de coerência supercondutora. De acordo com a teoria BCS, $\chi_s(0) = 0$, e $H_p \equiv H_{p0} \propto 1,84T_S$ [Tesla]. Porém, dispersões do tipo *spin*-órbita podem aumentar o valor de χ_s e, portanto, de H_p .

Nos supercondutores contendo íons magnéticos, as diferentes interações responsáveis pela quebra de pares no estado supercondutor podem ser descritas mais simplesmente como: (i) Mudança do *spin* dos elétrons de condução devido à dispersão (espalhamento) pelos íons magnéticos; (ii) Interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução; e (iii) Efeitos de polarização entre os elétrons de condução devido à interação de troca. Estes fenômenos estão inter-relacionados, mas para a maioria dos casos seus efeitos são aditivos, sendo um ou outro processo dominante para um determinado material.

Num campo magnético nulo, os elétrons supercondutores interagem com os íons paramagnéticos *TR* via interação de troca:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \frac{1}{N} \sum_i I(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}), \quad (1.4)$$

onde I é o parâmetro de interação de troca e indica se o acoplamento é antiferromagnético ou ferromagnético, \mathbf{S}_i é o *spin* dos N momentos magnéticos localizados, e \mathbf{s} é o *spin* do elétron de condução. De acordo com Abrikosov e Gor'kov [3], a temperatura crítica é dada pela expressão:

$$\ln(1/t) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rho/t\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right). \quad (1.5)$$

Ψ é a função *gamma*, $t = T_c / T_{c0}$, e T_c e T_{c0} são as temperaturas críticas do supercondutor com e sem impurezas, respectivamente. ρ é conhecido como o parâmetro de quebra de pares e é dado por

$$\rho = \frac{xN(E_F)}{8k_B T_{c0}} I^2 S(S+1), \quad (1.6)$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de *Fermi*, e x é a concentração de impurezas magnéticas. Se o momento magnético não é um *spin* puro mas tem uma parte angular, devemos substituir $S(S+1)$ pelo fator de *de Gennes*,

$$G = (g_J - 1)^2 J(J+1). \quad (1.7)$$

g_J e J são, respectivamente o fator de *Landé* e o operador do momento angular total do estado fundamental do íon *TR* construído com base nas regras de *Hund*. No limite de baixas concentrações x de íons de *TR*, a redução de T_c é linear em x .

A interação de troca também produz ordem magnética de longo alcance em compostos ternários de terra rara (*TR*) via mecanismo de *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida* (RKKY) [23], se bem que contribuições dipolares podem ser importantes em determinados casos. Os momentos magnéticos polarizados das *TR* podem então interagir com os elétrons de condução de duas maneiras: através da interação *Zeeman* do campo de troca e os *spins* dos elétrons de condução, e via a interação eletromagnética da magnetização e a corrente persistente.

Como é que um supercondutor pode vencer estas interações magnéticas de quebra de pares? Uma forma possível envolve o estabelecimento de uma estrutura de *spin* modulada com um período (constante da rede) $a \leq \xi$, onde ξ é o comprimento de coerência supercondutora. Esta condição é satisfeita nos supercondutores antiferromagnéticos nos quais $\xi \geq 10^2 \text{ \AA}$. Nos supercondutores ferromagnéticos, esta condição pode ser satisfeita estabelecendo-se um novo estado senoidalmente modulado que blinda a interação de troca para grandes comprimentos de onda. Outra forma envolve a presença de interações de troca negativas (antiparalelas) que compensam o campo magnético aplicado, permitindo que a supercondutividade persista a campos magnéticos muito maiores que o campo crítico

superior. Além disso, as interações magnéticas podem produzir um estado supercondutor não convencional envolvendo pares de elétrons de spin paralelos, chamados de tripletes.

Afastamentos do comportamento previsto por Abrikosov e Gor'kov em materiais tais como $La_{1-x}Ce_xAl_2$ [24] e a existência de supercondutividade reentrante, sobre uma faixa limitada de temperatura, têm sido atribuídos a dispersões dependentes da temperatura, como descrito pelo efeito *Kondo* [25]. Extensões da teoria de Abrikosov e Gor'kov feitas por Fulde e Maki [26], e também por Decroux e Fischer [27] para mecanismos de quebra de pares, que revelaram essencialmente a natureza aditiva das interações (i)-(iii), mencionadas acima, em reduzir o campo magnético crítico $H_{C2}(T)$. A possibilidade de coexistência de antiferromagnetismo e supercondutividade foi ressaltada por Baltensperger e Strässler ainda em 1963 [28].

O estudo do comportamento dos rutenocupratos é um tema ainda em aberto. Estes compostos são totalmente diferentes dos supercondutores magnéticos precedentes [1], onde a ordem FM e a SC têm temperaturas críticas similares, competem fortemente ajustando para acomodar-se, e coexistem somente em regiões muito limitadas onde a ordem magnética é pequena [29].

1.4 Supercondutividade e Magnetismo no Composto *Ru-1212*

De um ponto de vista teórico, Pickett e colaboradores [12] calcularam a estrutura eletrônica do composto $RuSr_2GdCu_2O_8$ e discutiram como este composto pode se comportar como um supercondutor tipo *Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov* (FFLO). Concluíram que a SC está acomodada pelo desenvolvimento da teoria FFLO - como modulação do parâmetro de ordem SC dentro da camada de CuO_2 , provavelmente acompanhada pela formação da fase $-\pi$ [30]. O parâmetro de ordem SC (Ψ) acomoda suas variações espaciais para coexistir com o FM de acordo com:

$$\Psi = |\Psi| e^{i\theta}; \quad \Psi^2 = n_s/n; \quad 0 < \Psi^2 < 1.$$

Ψ muda seu módulo e sua fase (θ) ao estabelecer-se na rede cristalina, de forma que possibilita uma supercondutividade via efeito *Josephson* em que os pares de *Cooper* podem atravessar uma barreira de potencial, como num *tunneling*. Se a fase muda continuamente, é possível estabelecer-se um estado SC coerente, mas se não há uma relação de fase coerente

entre duas regiões, e Ψ fica isolada em cada uma delas. Os fatores que influem na coerência de θ são o campo magnético (interno ou externo) e a espessura da junção. Numa primeira aproximação, é possível conferir se o composto *Ru-1212* cumpre determinados requisitos importantes, segundo a teoria FFLO, para que se estabeleça a fase π do parâmetro de ordem SC. Esta fase π consiste em uma variação espacial do parâmetro de ordem na qual a fase de Ψ muda 180° de uma região supercondutora a outra, passando através de uma camada FM.

Como mencionamos antes, o magnetismo é prejudicial para a supercondutividade: ele age sobre os pares de elétrons tanto no acoplamento *spin* quanto no movimento orbital. Dado que há uma forte tendência para a formação de super-elétrons nos materiais com camadas de CuO_2 tais como *Ru-1212*, uma substituição de *Zn* pelo *Cu* conduz a uma diminuição da T_C similar ao que ocorre com os cupratos supercondutores, e por esse motivo foi examinada especificamente a possibilidade de SC nas camadas de CuO_2 . Há três mecanismos que limitam a SC:

- (1) Desdobramento *Zeeman* dos pares devido ao campo dipolar (B_{int}),
- (2) O campo de troca eletronicamente mediado Δ_{ex} , que desdobra também a superfície de *Fermi*.
- (3) O acoplamento da carga ao vetor potencial que conduz a super-correntes.

A seguir apresentamos uma série de considerações físicas que possibilitam a coexistência do ferromagnetismo e supercondutividade no composto *RuSr₂GdCu₂O₈*.

1.4.1 Acoplamento com Campo Interno (B_{int})

O campo interno é um campo magnético real originado pelo momento magnético dos átomos de *Ru* e se acopla com os momentos dos elétrons livres segundo o eletromagnetismo clássico. É simples explicar a quebra dos pares de *Cooper* ou do acoplamento de *spin* ((1) acima) devido ao campo interno no *Ru-1212*:

$$B_{int} = 4\pi \langle M \rangle = 700 \text{ G}, \quad (1.8)$$

onde $\langle M \rangle$ representa a magnetização média correspondente ao campo macroscópico de indução interna; o desdobramento *Zeeman* ($5 \mu\text{eV}$) é insignificante comparado à energia de ligação do par $2\Delta \approx 15 - 20 \text{ meV} \approx k_B T_C$ (*pair-binding energy*).

1.4.2 Acoplamento com Campo de Troca (B_{ex})

O campo de troca segue o formalismo de campo magnético real, porém é consequência da repulsão *Coulombiana* mais o princípio de exclusão de *Pauli*. Ao contrário do campo real, B_{ex} acopla-se somente ao spin dos elétrons. Como mencionado em (2) acima, a magnetização \vec{M} da camada RuO_2 facilita o aumento do campo de troca induzido $B_{ex} \equiv 2\mu_B \Delta_{ex}$ nas camadas de CuO_2 e, como consequência, desdobra cada superfície de *Fermi* (SF) derivada das camadas supercondutoras de CuO_2 .

Para determinar o valor de Δ_{ex} no composto $Ru-1212$, é necessário primeiramente obter o valor e dependência de \vec{k} deste desdobramento de troca dos portadores na camada de CuO_2 . Para isto, se aplica o método de densidade funcional [19]. Os cálculos teóricos usam a aproximação de densidade local (LDA) e a aproximação de gradiente generalizado (GGA) [20], e os resultados mostram a existência de FM na camada de $Ru-O$ e também uma forte polarização dos *spins* de Gd (momento de $7\mu_B$ é esperado). O valor do momento nas camadas do Ru e as distorções estruturais foram calculados pelos modelos teóricos de correlação funcional de troca (LDA e GGA). Possíveis efeitos de correlação sobre os momentos do Ru foram conferidos aplicando-se procedimentos LDA + U com uma repulsão de Coulomb $U_R = 3 eV$ [12]. O valor do momento obtido foi muito próximo do valor obtido por GGA, e em ambos casos as camadas de RuO_2 permaneceram metálicas. O momento calculado (usando-se GGA) é $2,5\mu_B$ ($\sim 1\mu_B$ sobre os estados dos seis íons dos O vizinhos). O valor do momento calculado para as posições do oxigênio sugere que, usando a verdadeira estrutura de cristal (distorcida), é possível reduzir a discrepância. Para o cálculo foi considerado o desdobramento de troca da bicamada de CuO_2 como um limite superior dos valores reais.

Como foi previsto pela teoria [31], as bicamadas de CuO_2 desdobram as superfícies de *Fermi* de cada *spin*, com a SF interior (exterior) correspondente aos estados (de $k_z=0$) que são simétricos (antisimétricos). Por uma análise da estrutura de banda, foi obtido o valor da diferença dos vetores de onda sobre a SF: $\delta k_F \sim 0,02k_F$. O pequeno desdobramento de troca (comparado à energia $\sim 1 eV$ nos planos de RuO) $\Delta_{ex} = v_f \delta k_f \approx 25 meV$, ($v_f = 2,5 \times 10^7$ cm/s [32]), é uma consequência direta da estrutura eletrônica, magnética e cristalina. Este

pequeno desdobramento de troca pode ser considerado como a origem de um vetor de campo de troca \vec{B}_{ex} , cuja direção é acoplada ao momento magnético \vec{M} .

1.4.3 \vec{M} Paralelo aos Planos RuO_2

Neste caso, o potencial \vec{A} é perpendicular às camadas. Então $\vec{p} \cdot \vec{A}$ quebra o orbital do par que é confinado ao movimento de *hopping* nas intercamadas, como foi sugerido por Bernhard e colaboradores [33]. Então se aplica o tratamento semiclassico da função de *Green* de *Burkhardt* e de *Rainer* (BR) [34], exceto no caso em que o campo magnético é substituído pelo campo efetivo de troca, visto pelos portadores de carga:

$$\vec{B}_{eff} = \vec{H} + \vec{B}_{int} + \vec{B}_{ex}, \quad (1.9)$$

onde se consideram todas as contribuições do spin ao desdobramento $\Delta_{zee} = 2\mu_B |\vec{B}_{eff}|$ nas camadas de CuO_2 : um campo aplicado \vec{H} , o campo interno (dipolar) \vec{B}_{int} (igual a $4\pi\vec{M}$ nas camadas de RuO_2), e o campo de troca \vec{B}_{ex} induzido nas camadas de CuO_2 pela interação de troca eletrônica ($\vec{B}_{ex} = \Delta_{ex} / 2\mu_B$). O campo \vec{B}_{int} nas bicamadas de $Cu-O$ é obtido por magnetostática ou, abaixo de T_C , por uma generalização da equação de *London*.

A função de *Green* BR foi estendida à teoria FFLO, mostrando que campos intraplanares $\Delta_{zee} \leq 2\Delta$ (o gap SC) podem ser acomodados por um parâmetro de ordem SC não constante com valor máximo de B_{C2} . Uma vez que o campo interno \vec{B}_{int} devido a $1\mu_B$ por cada átomo de Ru é apenas 700 G, o intervalo acessível do campo de troca \vec{B}_{ex} poderia ser limitado. Num estado FFLO, o momento do par:

$$q = \delta k_F \approx 0,02 k_F \approx 0,02 \pi / a$$

corresponde à modulação do parâmetro de ordem SC sobre a escala de $\lambda_q = 2\pi / a \sim 400 \text{ \AA}$, o qual não poderia ser menor que o comprimento de coerência ξ_{ab} da SC no plano. Para cupratos convencionais com $T_C \sim 40K$, na qual $\xi_{ab} \sim 60-75 \text{ \AA}$, o desdobramento de troca vale $\Delta_{ex} = 25 \text{ meV}$ (comparável com 2Δ). Tais características permitem o tratamento teórico de uma forma generalizada de tipo FFLO em camadas de cupratos usando um parâmetro de ordem SC variável.

1.4.4 \vec{M} Perpendicular aos Planos CuO_2

Para esta orientação, acoplamentos de movimento orbital ao campo total $\vec{H} + \vec{B}_{\text{int}}$ conduzem às super-correntes e à supercondutividade e esta última é acomodada, naturalmente, na bicamada de CuO_2 dentro de uma fase espontânea de vórtice. O espaço entre as redes correspondente a $\vec{M} = 700 \text{ G}$ ($\vec{H} = 0$) é um fluxo quântico com raio circular de $\sim 0,7 \mu\text{m}$, o que não significa um problema para a coexistência. Num campo aplicado de $\vec{H} \gg \vec{B}_{\text{int}}$, o efeito intrínseco de magnetização torna-se menor. Como resultado, o efeito *Meissner*, medido num campo magnético baixo, pode produzir curva de susceptibilidade de aparência normal, como as encontradas por Tallon e colaboradores.

1.4.5 Acoplamento Supercondutor Intercamadas

Uma vez que a supercondutividade é coerente ao longo do *eixo-c*, a quebra dos pares, por intermédio das camadas magnéticas RuO_2 , não deve ser assim tão forte a ponto de destruir o tunelamento dos pares através das intercamadas (para qual o *hopping* no *eixo-c* não seja desprezado). O composto *Ru-1212* representa o primeiro caso de super-rede SC-FM de escala atômica e, embora existisse uma literatura em super-rede do SC-FM de nanoescala, a teoria não foi adaptada para a escala atômica. Certamente, nenhum sistema, a não ser os cupratos, mostrou supercondutividade de uma única (bi)camada atômica, que se torna possível porque no *eixo-c* o comprimento de coerência ξ_c é somente 10 \AA (a dimensão da célula).

O sistema atual é entretanto especial para se observar a fase- π com parâmetro de ordem SC predito para super-rede SC-FM. A fase- π tem um parâmetro de ordem que muda sua fase de π (180°) de uma camada SC à outra, e tem assim um nó na camada de FM, diminuindo desse modo fortemente o efeito de quebra do par. Duas características do *Ru-1212* favorecem a fase- π . Primeiramente, a camada de forte magnetização é extremamente fina (a espessura da camada de RuO_2 é de $\sim 2 \text{ \AA}$). Segundo, Prokić e colaboradores [30] prognosticaram uma fase- π unicamente na presença de uma magnetização crítica nas camadas FM, e a camada de RuO_2 apresenta um elevado valor de $4\pi M \sim 4 \text{ kG}$ dentro da camada atômica. (O valor de 700 G mencionado acima é para uma cela média). O forte acoplamento SC nas bicamadas de $(\text{CuO}_2)_2$ ainda não é compreendido (da mesma forma que

não existe uma teoria microscópica de cupratos SC), e a determinação quantitativa não é possível, embora o composto *Ru-1212* seja favorável à formação da fase- π .

1.4.6 Acoplamento FM entre as Camadas Supercondutoras

Visto que a temperatura de ordenamento magnético depende logarithmicamente do acoplamento perpendicular J_{\perp} [35], certamente o elevado valor da temperatura de *Curie* não apresenta inconsistência com a pequena polarização calculada da camada *Cu-O*. Entretanto, outra teoria recente [36] de FM-SC não é aplicável para escala atômica; segundo esta, o estado SC pode ser destruído pela proximidade com a camada FM (a magnetização induzida é pequena) e a interface de FM/SC da relação deve ser pequena (atômica).

Em resumo, todas as considerações apresentadas acima mostram como a coexistência da SC com o FM é possível no composto *Ru-1212*, devido aos seguintes motivos:

- (a) a magnetização média não é grande (1/30 daquela do ferro, no caso de *Ru-1212*).
- (b) os subsistemas de SC e FM são separados neste caso precisa e finamente por camadas.
- (c) camadas de SC e do FM devem ser bastante finas para permitir o acoplamento perpendicular entre as camadas, tendo como consequência o ordenamento tridimensional.
- (d) a ligação química é tal que o acoplamento entre as camadas FM e SC é fraco a ponto de não impedir inteiramente a supercondutividade e, por outro lado, bastante favorável para um tratamento do tipo FFLO.

O composto *RuSr₂GdCu₂O₈* apresenta uma ilustração de um comportamento suficientemente complexo, com diversas interações competindo em uma estrutura cristalina.

1.5 Efeito Mössbauer no Estudo dos Rutenocupratos

Nos últimos anos os rutenocupratos foram estudados por várias técnicas experimentais, entre essas a espectroscopia Mössbauer (EM). Vários trabalhos de análise por EM têm sido realizados em supercondutores tradicionais ao longo dos últimos anos. Mas o estudo desse tipo de supercondutores, através da técnica de EM, só atraiu maior interesse quando se observou a existência de supercondutividade, mesmo em compostos com grande concentração de íons magnéticos.

Com o descobrimento dos compostos rutenocupratos, que além de conterem átomos de *Ru*, *Gd* ou *Eu* na sua estrutura cristalina, apresentam a coexistência de supercondutividade e magnetismo, a nível microscópico, o uso da espectroscopia Mössbauer mostra-se ainda mais interessante. Da mesma forma, logo após o descobrimento das cerâmicas do tipo supercondutores de alta temperatura crítica de transição, a EM foi amplamente utilizada no estudo desses novos materiais, principalmente no que se refere a variações estruturais e presença de ordem magnética localizada.

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

Anteriormente à realização desta tese, já foram publicados outros trabalhos sobre compostos rutenocupratos baseados na técnica de EM. Estes trabalhos visam o estudo de diversos aspectos desses materiais, como segue.

1.5.1 Estudo Mössbauer do ^{99}Ru no *Ru-1212*

A espectroscopia de efeito Mössbauer do ^{99}Ru é uma técnica interessante no estudo dos rutenocupratos pois o *Ru* é um constituinte natural do composto. As medidas de EM revelam informação local da estrutura eletrônica e magnética do sítio do *Ru*. O deslocamento isomérico (δ) permite determinar o estado de carga do *Ru* através de estudos sistemáticos. Informações sobre a interação do campo magnético hiperfino permitem a

determinação do estado magnético dos íons de Ru , e a interação hiperfina do desdobramento quadrupolar (ΔE_q) é determinada por efeitos de distorções na simetria cristalina na vizinhança do íon de Ru dentro da estrutura.

Michael De Marco e colaboradores [37] fizeram um estudo de EM do ^{99}Ru no composto supercondutor magnético $RuSr_2GdCu_2O_8$, com espectro obtido a 4,2 K: eles ajustaram com um único sítio magnético de B_{hf} de 59,1 T, $\Delta E_q V_{zz}$ de 0,37 mm/s, e com o δ de 0,05 mm/s, determinando o estado de valência do Ru igual a +5. Este resultado é diferente dos resultados obtidos pelas medidas de NMR, onde foram determinados dois campos hiperfinos (≈ 60 T, ≈ 29 T) para os dois estados de valência do Ru (5+, 4+). O espectro Mössbauer do ^{99}Ru apresentado é muito complicado devido à baixa absorção e, além disso, o ajuste consiste na superposição de 18 linhas Lorentzianas.

Num trabalho recente de EM sobre o ^{99}Ru no composto de Ru -1212 [38] feito por R. Kruk e colaboradores (cujo espectro mostra-se na Fig. 1.5), encontrou-se um campo hiperfino de 60,1 T, desdobramento quadrupolar de 0,12 mm/s com deslocamento isomérico de $-0,02$ mm/s referente a uma fonte de $^{99}Rh(Ru)$. O valor do parâmetro δ interpretou-se como resultado da valência intermediária do Ru como processo de *hopping* entre os estados 4+ e 5+.

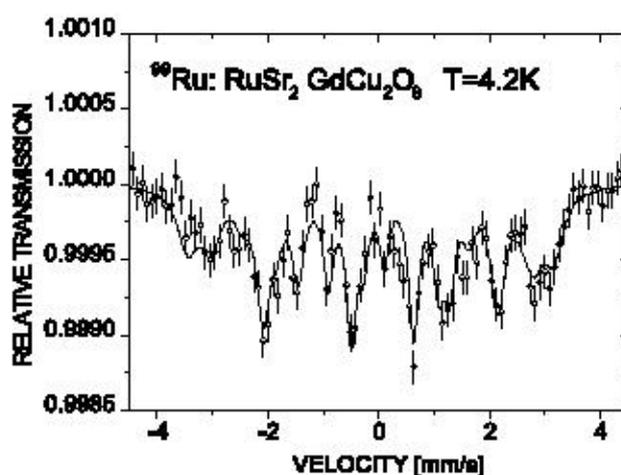


Fig. 1.5 - Espectro Mössbauer medido a 4,2 K com uma fonte de $^{99}Rh(Ru)$ no composto $RuSr_2GdCu_2O_8$, ajustado com um sítio magnético de 18 linhas [38].

Por outro lado, num trabalho de EM no composto *Ru-1212* apresentado por H. A. Blackstead e colaboradores [39], ajustou-se o espectro com dois sítios magnéticos correspondentes aos íons de Ru^{5+} e o Ru^{4+} .

Em todos os estudos Mössbauer do ^{99}Ru confirmou-se o ordenamento magnético nos planos de RuO_2 . É importante ressaltar que estes experimentos são muitos difíceis devido à baixa absorção Mössbauer da fonte ^{99}Ru , que é 13% do *Ru* natural e tem uma vida média apenas de duas semanas.

1.5.2 Estudo Mössbauer do ^{57}Fe no *Ru-1222*

Sendo o *Ru* um elemento chave no estado magnético-supercondutor desses compostos, I. Felner e colaboradores [40] utilizaram como sonda 0,5 at.% de ^{57}Fe no sítio do *Ru* na amostra $RuSr_2(Gd_{1,6}Ce_{0,4})Cu_2O_{10}$.

O espectro Mössbauer obtido a 180 K foi ajustado com um único dublete quadrupolar simétrico atribuído aos íons de *Fe* no sítio do *Ru*; esta interpretação é baseada na similaridade das propriedades dos elementos, e em que nos materiais *YBCO* os átomos de *Fe* ocupam preferencialmente o sítio do *Cu(1)* equivalente ao sítio do *Ru* nos compostos *Ru-1222*. A baixas temperaturas foi observado ordenamento magnético de longo alcance. O espectro a 4,1 K foi ajustado com uma distribuição magnética de campo hiperfino 46,7 T que desaparece totalmente a 180 K (Fig.1.6).

Dos resultados, foi calculada a orientação do campo hiperfino, $\Theta_{av} = 72^\circ$, relativo ao eixo-*c* da estrutura tetragonal. Por enquanto, este é o único trabalho publicado de EM do ^{57}Fe nos rutenocupratos. Nesta tese estudamos os compostos *Ru-1212*, cujos resultados apresentaremos no Capítulo 6.

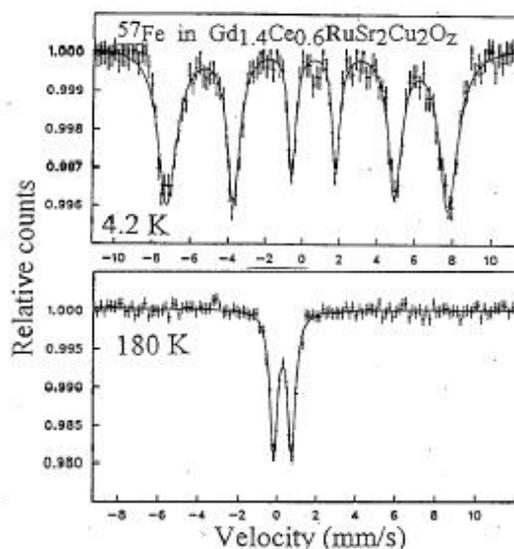


Fig. 1.6 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe no $\text{Ru}_{0,995}\text{Fe}_{0,005}\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1,6}\text{Ce}_{0,4})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ [40].

1.5.3 Estudo Mössbauer do ^{155}Gd no Ru-1212

Do mesmo modo que o *Ru*, o terra-rara *Gd* também faz parte da estrutura natural do composto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, o que permitiu a R. Kruk e colaboradores [38] utilizarem a EM do ^{155}Gd para investigar as propriedades eletrônicas e magnéticas do supercondutor.

O estudo do ^{155}Gd mostrou que as sub-redes de *Gd* ordenam-se magneticamente a 2,75 K, com a orientação dos momentos dos átomos de *Gd* paralela ao eixo-*c* e com caráter bidimensional nos planos da estrutura da cela unitária. O deslocamento isomérico determinado a partir do espectro corresponde ao Gd^{3+} enquanto o campo hiperfino corresponde a um momento magnético igual a $7\mu_B$.

1.6 Referências

- [1] M.B. Maple, *Physica (Amsterdam)* **215 B**, 110 (1995).
- [2] V.L. Ginzburg, *Sov. Phys. JETP* **4**, 153 (1957).
- [3] A.A. Abrikosov e L.P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **12**, 1243 (1961).
- [4] M.B. Maple, *Phys. Lett., A* **26**, 513 (1968).
- [5] Ø. Fischer, M. Decroux, A. Treyvaud, R. Chevrel, e M. Sergent, *Solid State Commun.* **17**, 721 (1975).
- [6] R.N. Shelton, R.W. McCallum, e H. Adrian, *Phys. Lett., A* **56**, 213 (1976).
- [7] B.T. Matthias, E. Corenzwit, J.M. Vandenberg, e H.E. Barz, *Natl. Acad. Sci., USA* **74**, 1334, (1977).
- [8] H. Eisake et al, *Phys. B* **50**, 647 (1994).
- [9] J. Tallon et. al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 1696 (1999); C. Bernhard et. al., *Phys. Rev. B* **59**, 14099 (1999); D. J. Pringle et. al., *Phys. Rev. B* **59**, R11679 (1999); V. G. Hadjiev et al., *Phys. Status Solidi B* **211**, R5 (1999).
- [10] L. Bauernfeind, W. Widder, e H. F. Braun, *Physica (Amsterdam)* **254C**, 151 (1995), *J. Low Temp. Phys.* **105**, 1605 (1996).
- [11] I. Felner, U. Asaf, S. Reich, e Y. Tsabba, *Physica (Amsterdam)* **31C**, 163 (1999); Espiga Kaibin et al., *Physica (Amsterdam)* **259C**, 168 (1996).
- [12] W. E. Pickett, R. Weht, e A. B. Shick, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3713 (1999).
- [13] O. Chmaissem, J.D. Jorgensen, H. Shaked, P. Dollar, e J.L. Tallon, *Phys. Rev. B* **61**, 6401 (2000).
- [14] Y. FuruKawa, S. Takada, K. Kumagai, T. Kawashima, e E. Takayama-Murumachi, *J. Low Temp. Phys.* **131**, 1141 (2003).
- [15] K. Nakamura, K.T. Park, A.J. Freeman, e J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **63**, 024507 (2000).
- [16] J.D. Jorgensen et al., *Phys. Rev. B* **63**, 0544440 (2001).
- [17] G.V. Williams e S. Kramer, *Phys. Rev. B* **62**, 4132 (2000).
- [18] Y. Tokunaga e colaboradores, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5767 (2001).
- [19] K. Nakamura e A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **66**, 140405R (2002).
- [20] A.M. Luiz, em *Aplicações da supercondutividade*, 1ra. Edição, editado por Edgar Blücher Ltda., São Paulo, (1992), Vol. **1**, Cap. 1, p.36.

-
- [21] B.S. Chandrasekar, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 7 (1962); A.M. Clogston, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 266 (1962).
- [22] N.R. Werthamer, E. Helfand e P.C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966); K. Maki, *Phys. Rev.* **148**, 362 (1966).
- [23] M.A. Rudermann, e C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954); T. Kasuya, *Progr. Theor. Phys. (Kioto)* **16**, 45 (1956); K. Tosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [24] G. Riblet e K. Winzer, *Solid State Commun.* **9**, 1663 (1971).
- [25] E. Müller-Hartmann e J. Zittarz, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 428 (1971).
- [26] P. Fulde e K. Maki, *Phys. Rev.* **141**, 275 (1966).
- [27] M. Decroux e O. Fischer, *Superconductivity in Ternary Compounds II*, Vol. 34 de *Topics in Current Physics*, editado por M.B. Maple e O Fischer (Springer, Berlin, 1982). P 57.
- [28] W. Baltensperger e S. Strässler, *Phys. Kondens. Mater.* **1**, 20 (1963)
- [29] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, e O. Millo, *Phys. Rev. B* **55**, R3374 (1997); E. B. Sonin e I. Felner, *Phys. Rev. B* **57**, R14 000 (1998).
- [30] V. Prokic', A. I. Buzdin e L. Dobrosavljevic-Grujic, *Phys. Rev. B* **59**, 587 (1999).
- [31] W. E. Pickett, R. E. Cohen, H. Krakauer e D. J. Singh, *Science* **255**, 46 (1992).
- [32] P. B. Allen, W. E. Pickett e H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **37**, 7482 (1988).
- [33] C. Bernhard et al., *Phys. Rev. B* **59**, 14099 (1999).
- [34] H. Burkhardt e D. Rainer, *Ann. Phys. (Leipzig)* **3**, 181 (1995).
- [35] Y. Imry, P. Pincus, e D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **12**, 1978 (1975).
- [36] C. A. R. Sa de Melo, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1933 (1997).
- [37] Michael De Marco, Dermot Coffey, J. Tallon, Michael Haka, Steve Toorongian e Joel Fridmann, *Phys. Rev. B* **65**, 212506 (2002).
- [38] R. Kruk, R. Kmiec, P. W. Klamut, B Dabrowski, D. E. Brown, M. Maxwell, e C. W. Kimball, *Physica C* **370**, 71 (2002).
- [39] Howard A. Blackstead, Jhon D. Dow, Dale R. Harshman, D. B. Pulling, Z. F. Ren, e D. Z. Wang, *Physica C* **364-365**, 305 (2001).
- [40] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, e O. Millo, *Phys. Rev. B* **55**, R3354 (1997).

Capítulo 2

Procedimento Experimental

2.1. Preparação e Caracterização das Amostras

O enorme interesse pelo estudo das propriedades dos óxidos supercondutores de altas temperaturas críticas (T_C), também chamadas de cerâmicas supercondutoras, tem produzido consideráveis resultados científicos, tanto na área experimental como na teórica. Especial atenção tem sido dada aos métodos de preparação das amostras, visto que pequenas variações nos componentes e nos tratamentos térmicos podem alterar completamente as suas propriedades. A substituição de íons por impurezas adequadas em determinados sítios da rede cristalina pode gerar diferentes efeitos na T_C do supercondutor, e é uma técnica bastante utilizada na área experimental com a finalidade de se obter informações estruturais localizadas.

Neste trabalho, para estudar as interações hiperfinas nos compostos dos sistemas de $Ru-1212$ e $Ru-1222$, através da técnica de espectroscopia Mössbauer, foram preparados vários conjuntos de amostras dopadas com diferentes concentrações de ^{57}Fe ou ^{119}Sn em substituição estrutural ao átomo de Ru , conforme os cálculos estequiométricos realizados. Assim, com este objetivo, no sistema $Ru-1212$ foi sintetizada uma série de amostras com a fórmula $(Ru_{1-x}A_x)Sr_2GdCu_2O_8$, onde $A = ^{57}Fe$ ou ^{119}Sn e com x variando desde $x=0,005$ até $0,30$. E no sistema $Ru-1222$, foi preparada uma outra série de amostras com a fórmula $(Ru_{1-x}A_x)Sr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}$, mas neste caso, dopadas unicamente com ^{119}Sn para valores de $x=0,02$; $0,04$ e $0,06$.

Finalmente, para se ter uma compreensão mais ampla do processo de formação desses rutenocupratos, foram também preparadas amostras de compostos do sistema $Sr_2(Ru_{1-x}A_x)GdO_6$, conhecido na literatura específica como $Sr-2116$, e

importante neste caso, por ser precursor na formação dos compostos $Ru-1212$. E, por último, foram preparadas amostras do sistema $(Ru_{1-x}A_x)SrO_3$, que é uma fase secundária (espúria), que ordinariamente se forma numa das etapas do processo de síntese dos rutenocupratos.

2.1.1 Método de Preparação

As amostras foram preparadas, utilizando o método padrão de reação do estado sólido. Com o objetivo de obter boas amostras homogêneas, óxidos de alta pureza foram pesados, misturados em quantidades estequiométricas, e bem macerados em gral de ágata antes de receberem os tratamentos térmicos.

Para efeito de avaliação e comparação, diferentes tratamentos térmicos foram utilizados na preparação dos compostos de $Ru-1212$, visto que suas propriedades magnéticas e de transporte variam dependendo do método empregado [1]. Sendo de difícil formação como composto puro (exibindo propriedades supercondutoras), devido a sua estrutura cristalina mais compacta, necessita de um cuidado maior no tratamento do material, principalmente para o uso de diferentes dopagens e na introdução das sondas Mössbauer. Discussão detalhada sobre as particularidades dos tratamentos térmicos realizados nestes compostos serão apresentados no próximo capítulo, juntamente com a análise dos resultados.

As amostras de $Ru-1222$ receberam os seguintes tratamentos térmicos: dois tratamentos prévios foram realizados ao ar a 970°C durante 24 horas; o terceiro e último tratamento foi realizado numa atmosfera de oxigênio, aumentando a temperatura a $180^\circ\text{C}/\text{hora}$ até 1065°C por 72 horas, e resfriado à razão de $45^\circ\text{C}/\text{hora}$ até 500°C , foi mantido nesta temperatura por 24 horas, e finalmente resfriado até a temperatura ambiente à razão de $45^\circ\text{C}/\text{hora}$ [2].

Na preparação das amostras do composto $Sr-2116$ foram realizados dois tratamentos térmicos ao ar; no primeiro a mistura de pós foi posta numa barqueta de alumina e mantida a 950°C durante um dia, e no último o pó foi macerado, prensado sob a forma de pastilha, e levada ao forno à temperatura de 1250°C por 16 horas. Em ambas etapas, a taxa de resfriamento até a temperatura ambiente foi de $60^\circ\text{C}/\text{hora}$ [3].

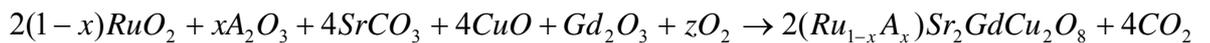
As amostras policristalinas de rutenato de estrôncio ($RuSrO_3$) e estannato de estrôncio ($SnSrO_3$) também foram preparadas, aplicando-se sempre o método

convencional de reação do estado sólido. Algumas das amostras de rutenato foram dopadas com estanho e outras com ferro. O processo de preparação descrito na referência [4] foi aplicado para reproduzir as amostras do sistema $(Ru_{1-x}A_x)SrO_3$, variando o dopante A_x , onde $x=0$ até 0,10. A amostra de $SnSrO_3$ foi obtida com o mesmo tratamento descrito na referência [5].

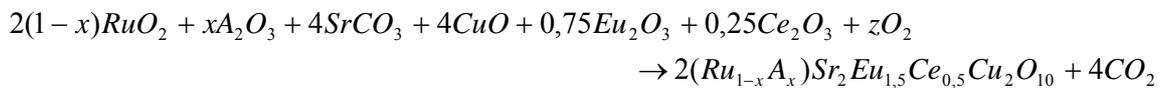
Entre cada tratamento térmico, foram feitas operações de mistura manual do pó num gral de ágata durante aproximadamente uma hora até a obtenção de um pó bem fino e homogêneo, pronto para prensar (a amostra) sob a forma de pastilha. Esse procedimento é importante para o tamanho de grão e a homogeneidade do pó, refletindo naturalmente na qualidade das amostras.

Ao se preparar as diferentes séries de amostras selecionadas para estudo, foram utilizados os seguintes compostos com 99,99 % de pureza: RuO_2 , $SrCO_3$, Ce_2O_3 , CuO , Gd_2O_3 ou Eu_2O_3 , e as sondas Mössbauer, os óxidos $^{119}Sn_2O_3$ e $^{57}Fe_2O_3$, enriquecidos em 85-90% nos isótopos de ^{119}Sn e ^{57}Fe respectivamente, e que chamamos de “A” nas fórmulas acima. As quantidades necessárias dos óxidos-sonda a serem introduzidas nas amostras de cada composto, dependem das concentrações do isótopo “A”, e em geral seguem as seguintes equações estequiométricas:

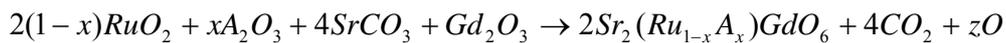
I) Sistema $(Ru_{1-x}A_x)GdSr_2Cu_2O_8$, **Ru-1212:**



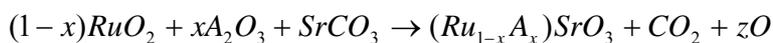
II) Sistema $(Ru_{1-x}A_x)Eu_{1,5}Ce_{0,5}Sr_2Cu_2O_{10}$, **Ru-1222:**



III) Sistema $Sr_2(Ru_{1-x}A_x)GdO_6$, **Sr-2116:**



IV) Sistema $(Ru_{1-x}A_x)SrO_3$:



Para garantir a pesagem correta sem influência da absorção de umidade pelos óxidos e carbonatos, os pós foram previamente aquecidos a 100°C durante 24 horas

numa estufa. A pesagem se realizou numa balança digital com precisão de 0,01 mg. Para realizar os tratamentos térmicos foi utilizado um forno tubular automatizado de alta precisão e estabilidade (*Lenton Thermal Designs*), dotado de programador e de três controles de temperaturas. O controlador principal regula as velocidades de subida e descida, assim como a temperatura que se deseja atingir.

O gradiente de temperatura, do centro até as extremidades do tubo, é controlado num comprimento de vinte centímetros por outros dois controladores. Dessa maneira, é possível homogeneizar a temperatura numa ampla zona dentro do tubo, favorecendo a cinética correta da reação na formação final do composto.

2.1.2 Difração de Raios-X

A caracterização estrutural dessas amostras foi feita, através de medidas de difração de raios-X à temperatura ambiente com um difratômetro universal de pó automático, modelo *Ryaku*, no CBPF. Foi utilizada a radiação K_{α} do *Cu* com comprimento de onda, $\lambda=1,5418$ Å. A variação do ângulo de espalhamento 2θ foi de 20° a 80° . Os parâmetros de rede a , b e c foram calculados com o método de refinamento *Rietveld*. É um método que calcula de forma muito eficiente os detalhes da estrutura cristalina a partir de dados de difração de raios-X [6]. O programa utilizado para o ajuste dos dados é conhecido com nome *Fullprof.98* na versão 02.

2.1.3 Resistividade DC

A resistividade dc em função da temperatura foi medida num sistema de controle computadorizado *data-logger*, usando uma corrente de polarização de 1 mA, e suprida por uma fonte de precisão *KEITHLEY 224*, com fluxo de corrente direcionado direto/reverso (três vezes cada). Para as medidas de voltagem, foi utilizado um nanovoltímetro *KEITHLEY 181* de alta sensibilidade(50 nV).

O conhecido método das quatro pontas foi usado nessas medidas, observando um cuidado especial na preparação das amostras para a análise. Cada uma delas foi previamente cortada em forma de barra de aproximadamente 1 x 1 x 12 mm e lixada. Contatos de alta qualidade foram feitos nas amostras com tinta de prata.

2.1.4 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas num magnetômetro *Superconductor Quantum Interfase Device (SQUID)*, no CBPF. O *SQUID* é um equipamento que tem uma extraordinária sensibilidade para variações de fluxo magnético, e é constituído por um anel supercondutor contendo pelo menos uma junção *Josephson*. O funcionamento do magnetômetro *SQUID* é baseado no fenômeno da interferência quântica produzida pelas junções *Josephson* [7].

As susceptibilidades magnéticas *dc* foram medidas num campo magnético de 5 Oe, e as medidas de magnetização isotérmica foram feitas à temperatura de 5 K sob um campo magnético de 5 Tesla. As susceptibilidades magnéticas *ac* foram medidas com diferentes amplitudes de campo magnético e diferentes frequências.

2.2 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas à temperatura de 300 K e à temperatura do *He* líquido (4,2 K). Em algumas amostras foram também realizadas medidas em função da temperatura.

2.2.1 Princípio de Funcionamento

Daremos aqui os princípios básicos do funcionamento do equipamento Mössbauer utilizado neste trabalho. A Fig. 2.2 mostra o esquema de montagem do espectrômetro Mössbauer. Nesse equipamento se distinguem basicamente dois tipos de unidades de operação: A) de controle de energia e B) de aquisição de dados.

A) As unidades de controle de energia são:

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

B) As unidades de aquisição de dados são:

- 1) Um detector proporcional (DP) e uma fonte de alta voltagem (FAV);
- 2) As unidades de amplificação de sinais (Pré-amplificador e amplificador);
- 3) Dois analisadores de monocanais (*Single Channel Analyser, SCA 101, MWE*), (SCH 1 e 2).

- 4) Um analisador de multicanal (*System MBMCA*). Este sistema está composto de uma unidade MC, que inclui um analisador PHA, um discriminador, um analisador multicanal MCA, um gerador de funções e uma interface IEEE 488.

O funcionamento básico do espectrômetro Mössbauer pode ser resumido da seguinte maneira: o transdutor é a unidade que fornece o movimento oscilatório à fonte radioativa. O movimento da fonte é relativo ao absorvedor, e o efeito *Doppler* 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*; e esta última unidade, por sua vez, está conectada ao gerador de funções do MBMCA.

A bobina motora é responsável pelo movimento do eixo do transdutor sobre o qual estão montadas a fonte radioativa e a bobina sensora. As duas bobinas estão dentro de um campo magnético permanente. Nesta condição, a bobina sensora detecta a corrente induzida na bobina motora em movimento. A corrente induzida é proporcional à velocidade real da fonte. Os dois sinais (o sinal senoidal e o sinal da corrente) são comparados, gerando um “sinal erro” que é minimizado (erro < 0,01%) pela unidade de *driving*, permitindo deste modo o controle da velocidade da fonte.

O MBMCA recebe os pulsos provenientes dos dois analisadores de monocal, que através de um sistema de janelas selecionam os pulsos correspondentes à radiação γ e ao seu pico de escape (raios-X) formado na mistura de gás dentro do detector. Estes pulsos são armazenados pelo analisador de multicanal com 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 de multicanal emite novamente um pulso, voltando a repetir a seqüência. Os pulsos que chegam dos analisadores num determinado canal são somados estatisticamente com os pulsos anteriores.

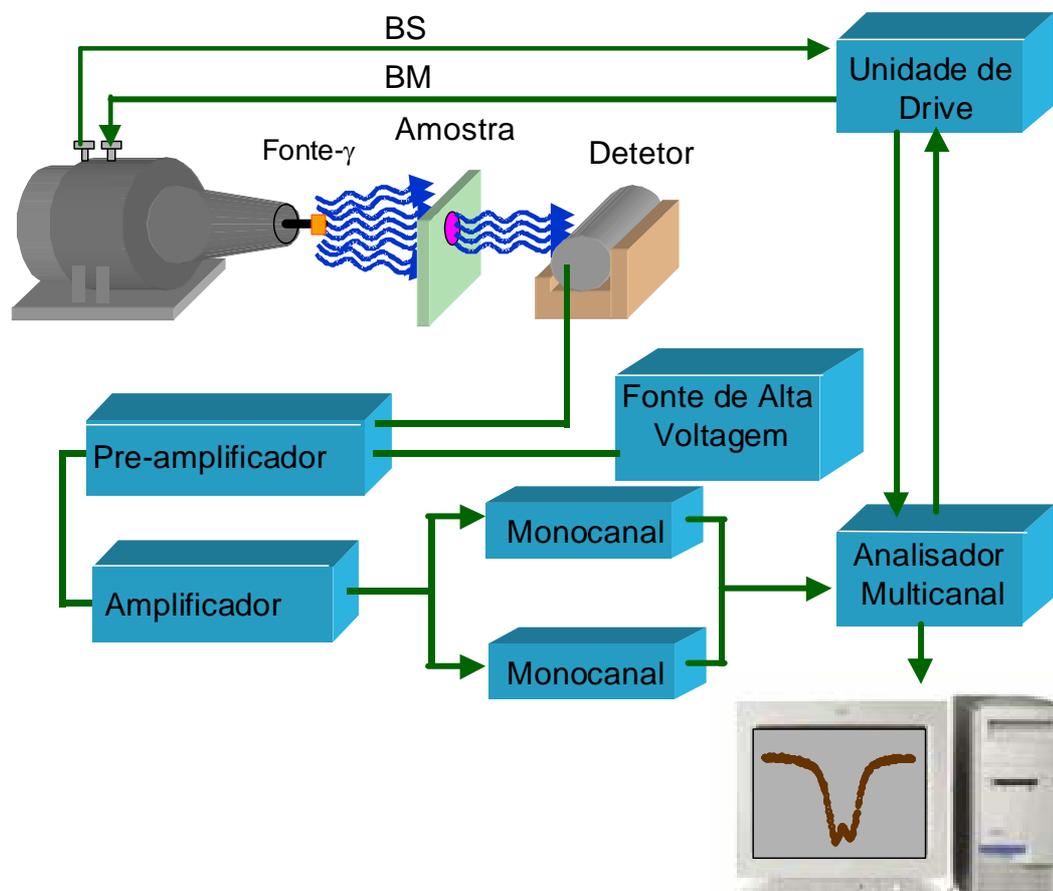


Fig. 2.1 - Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer usado neste trabalho.

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe e ^{119}Sn foram obtidos com fontes de $^{57}\text{Co/Rh}$ e $^{119\text{m}}\text{Sn/BaSnO}_3$, respectivamente (ver apêndice). As velocidades dos espectros foram calibradas, utilizando uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$ e como absorvedor, uma folha de $\text{Fe}\alpha$ que apresenta como espectro um único sexteto de campo hiperfino de 33 T. Por outro lado, uma folha de Sn que apresenta como espectro um único singlete foi utilizada como absorvedor para determinar a largura de linha da fonte de $^{119\text{m}}\text{Sn/BaSnO}_3$.

A interface IEEE 488 permite a conexão com o microcomputador. Para isso, se dispõe de um *software*, que inclui um programa para verificação preliminar de dados. O programa utilizado para o ajuste dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe e ^{119}Sn é o *NORMOS*, na versão de outubro de 1992 descrita por R.A. Brand [8].

2.2.2 *Medidas à Temperatura de He Líquido*

Para as medidas a baixas temperaturas foi usado um criostato de banho de hélio líquido, e para isso um longo tubo metálico foi adaptado ao transdutor senoidal, tendo em seu interior uma haste fina com as devidas molas de acoplamento que propaga o movimento oscilatório. A fonte e o absorvedor são montados convenientemente na extremidade deste tubo, que é mergulhado diretamente no tanque de hélio líquido, ficando, neste caso, a fonte e a amostra à mesma temperatura do hélio líquido (4,2 K).

2.2.3 *Medidas em Função da Temperatura*

Medidas em função da temperatura foram realizadas, utilizando-se um criostato de ciclo fechado de *He* (*DISPLEX* da *APD Cryogenics*) com a fonte à temperatura ambiente, fora do criostato.

Este criostato é operado na linha de gás do hélio e está acoplado a um compressor que permite o seu resfriamento. Um aquecedor é utilizado para aquecer a amostra e, desta forma, aumentar a temperatura acima de 15 K. Um diodo de silício é utilizado como sensor de temperatura.

Um controlador de temperatura automático da *Scientific Instruments Inc.* 9620-1, lê a temperatura, através da voltagem do diodo, controla a corrente do aquecedor elétrico e, desta forma, a temperatura na amostra permanece constante durante a realização das medidas.

2.2.4 *Determinação do Peso do Absorvedor*

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

Gary J. Long propõe um método para o cálculo aproximado do peso ideal do absorvedor [9]. Além disso, apresenta uma extensa tabela com os coeficientes de absorção para os primeiros 94 elementos químicos e com a energia específica para cada uma das sete radiações γ , que são mais utilizadas na técnica de espectroscopia Mössbauer.

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

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

$$t = \frac{2}{\sum_i f_i \mu_{e,i}}, \quad (2.1)$$

onde f_i representa a fração da massa do elemento i presente no absorvedor. Por exemplo, para a amostra de $(Ru_{0,94} {}^{119}Sn_{0,06})Sr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}$ a Tab. 2.1 lista os valores calculados.

Tab. 2.1 - Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra de $(Ru_{0,94} {}^{119}Sn_{0,06})Sr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}$

i	f_i	$\mu_{e,i} [\text{cm}^2/\text{g}]$	$f_i * \mu_{e,i}$
Ru	0,1100	60	6,60
${}^{119}Sn$	0,0082	13,3	1,09
Sr	0,2030	39,5	8,02
Eu	0,1174	26,2	3,07
Ce	0,0812	22	1,78
Cu	0,1472	20	2,94
O	0,1854	4	0,74

$$\sum_i f_i \mu_{e,i} = 24,24$$

Então $t = 0,0825$ gramas por centímetro quadrado. Aplicamos este método para preparar os diferentes absorvedores para as medidas de espectroscopia Mössbauer, sendo que os valores de t dependem dos compostos e da fonte a ser utilizada.

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

2.3 Referências

- [1] A. C. McLaughlin et al., *Phys. Rev. B* **60**, 7512 (1999).
- [2] Kenji Otschi, Tomonori Mizukami, Toro Hinouchi, Jun-ichi Shimoyama, e Kohji Kishio, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 855 (1999).
- [3] T.P. Papageorgiou, T. Herrmannsdörfer, R. Dinnebier, T. Mai, T. Ernst, M. Wunschel, e H.F. Braun, *Physica C* **377**, 383 (2002).
- [4] P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlbog, A. Junod, B. Revaz, e G. Santi, *Phys. Rev. B* **53**, 4393 (1996).
- [5] OM Parkash, K. D. Mandal, C. C. Christopher, M. S. Sastry, e D. Kumar, *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, 1616 (1994).
- [6] A. Authier, A. M. Glazer, J. P. Glusker, A. Hordvik, K. Kuchitsu, J. H. Robertson, e V. I. Simonov, *The Rietveld Method*, 1^a edição, editado por R. A. Young (Oxford University Press, Oxford, 1996), Vol.1, Cap.1, pp.1-36.
- [7] Charles P. Poole, Horacio A. Farach, e Richard J. Creswick, *Superconductivity*, 1^a edição, Academic Press Incorporation 1995, Vol.1, Cap.13, p.401.
- [8] R. A. Brand, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **28**, 398 (1987).
- [9] Gary J. Long, T. E. Cranshaw, e G. Logwhorth, *Mössbauer Effect Reference and Data Journal* **6(2)**, 42 (1983).

Capítulo 3

Preparação e Caracterização do Supercondutor Magnético

$RuSr_2GdCu_2O_8$

3.1 Introdução

Na fase inicial do estudo do composto $RuSr_2GdCu_2O_8$ (*Ru-1212*), a coexistência de supercondutividade com magnetismo na escala microscópica foi um tema muito controverso pelo fato que o efeito *Meissner* volumétrico não ter sido claramente observado nestas amostras. Xue [1] e colaboradores reportaram a ausência do efeito *Meissner* para o *Ru-1212*, enquanto que Chu [2] e colaboradores sugeriram a presença de criptosupercondutividade na estrutura destes compostos. Posteriormente, Tallon e colaboradores apresentaram evidências da existência de uma fase supercondutora volumétrica nos compostos de *Ru-1212* através das medidas de calor específico [3]. Estes resultados, juntamente com medidas de *muon spin rotation* [4] e, experimentos de *electron spin resonance* [5] não deixaram dúvidas sobre a coexistência de supercondutividade e magnetismo.

Foi comprovado, então, que as propriedades supercondutoras nos compostos *Ru-1212* dependem fortemente das condições de preparação de amostras [6] e, nesse ponto, muitas amostras com estruturas cristalinas tipo-1212 foram apresentadas como não supercondutoras [7], que também é o caso das amostras preparadas pelo método *sol-gel* [8]. Até hoje, quase todos os estudos foram feitos em amostras policristalinas sintetizadas pelas reações convencionais de estado-sólido descritas nas referências [4,9].

Os procedimentos experimentais da preparação e da caracterização de amostras de forma geral foram apresentados no capítulo anterior. Neste capítulo discutimos os detalhes dos processos aplicados para preparar as amostras do composto $Ru-1212$, que apresenta supercondutividade. Complementamos com a caracterização do composto utilizando medições de difração de raios-X (DRX), resistividade elétrica dc e susceptibilidade magnética ac .

3.2 Resultados e Discussão

Vários métodos têm sido aplicados para obter amostras supercondutoras de $Ru-1212$. No estudo apresentado na referência [10] o composto $Ru-1212$ foi preparado com uma mistura de pós de $RuO_2+2SrCO_3+GdO_{3/2}+2CuO$, pesados em quantidades estequiométricas, aquecida no ar em temperaturas entre o 1000°C e 1040°C diretamente após calcinada a 960°C no ar. Neste caso, as amostras não apresentaram fases puras do tipo-1212, contiveram uma determinada fração de uma fase espúria, $SrRuO_3$, e, portanto, não mostraram supercondutividade ou resistência nula, embora mostrassem uma diminuição abrupta da resistividade com o resfriamento da amostra. Mais tarde, o mesmo grupo relatou um novo procedimento de preparação, com uma etapa extra de tratamento em fluido de nitrogênio a 1010°C , antes de um tratamento térmico final em atmosfera de oxigênio a 1050°C , obtendo com sucesso o composto $Ru-1212$ de fase única, supercondutor a 16 K [9]. Portanto, nós adotamos este método como primeira tentativa para obter amostras de $RuSr_2GdCu_2O_8$.

3.2.1 Raios-X

Os difratogramas de raios-X do pó, acompanhando as três etapas do tratamento térmico, são apresentados na Fig. 3.1. Podemos observar na Fig. 3.1 (a) que após o primeiro tratamento em ar, a 960°C , por 24 horas, formou-se a estrutura tipo-1212, além de uma pequena quantidade do composto ferromagnético itinerante $SrRuO_3$, sendo o pico correspondente a esta fase espúria indicado com asterisco. Na Fig. 3.1 (b) observamos que no tratamento em atmosfera de nitrogênio, por 12 horas a 1010°C , o composto resultante do primeiro tratamento decompõe-se em outro composto

Sr_2RuGdO_6 , conhecido como *Sr-2116*, além de um resíduo excedente de CuO . Na Fig. 3.1 (c) apresentamos o difratograma da amostra após um longo tratamento de 96 horas, em fluxo de oxigênio a 1050°C , e podemos observar que a estrutura tipo-1212 formou-se numa fase única.

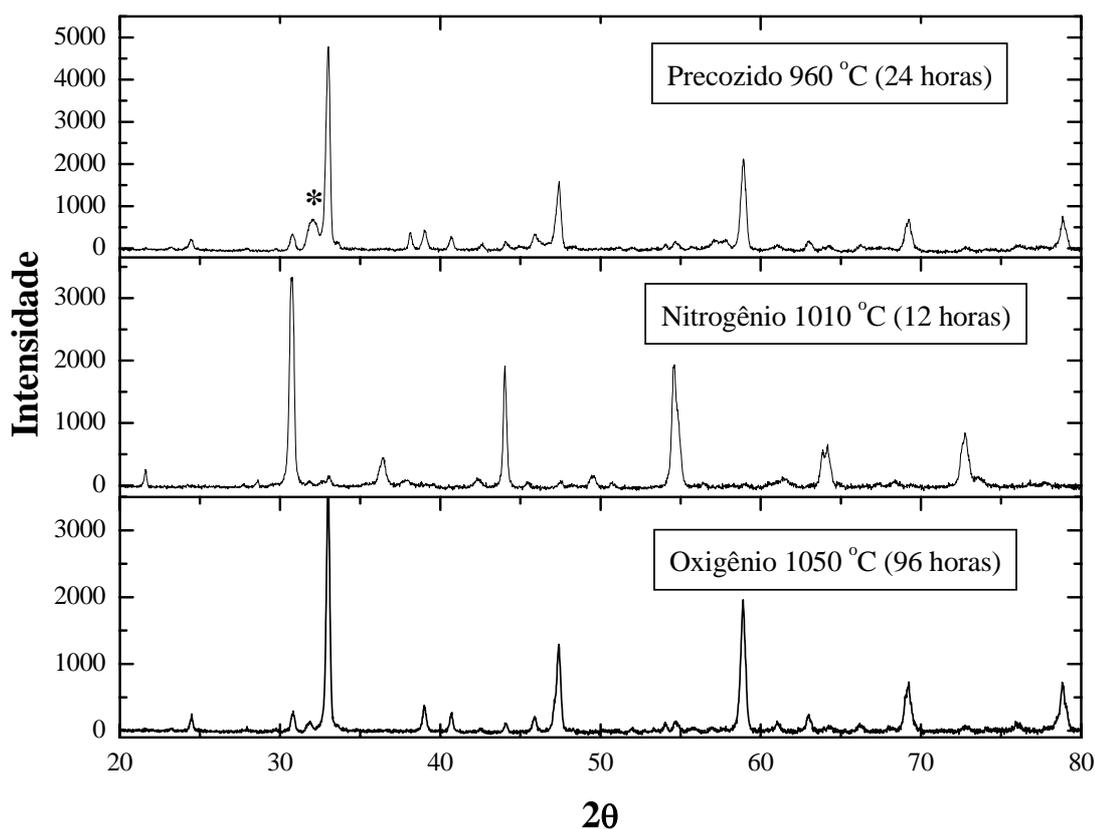


Fig. 3.1 - Difratogramas de raios-X das etapas de preparação do composto tipo-1212.

Os dados de difração de raio-X de alta resolução medidos na amostra de $RuSr_2GdCu_2O_8$ foram analisados utilizando-se o método de refinamento *Rietveld*, baseado numa estrutura tetragonal do grupo espacial $P4/mmm$. Encontramos os parâmetros da rede cristalina $a = 3,839(9) \text{ \AA}$ e $b = 11,567(4) \text{ \AA}$. Este resultado reproduz aqueles apresentados na referência [9].

3.2.2 Resistividade Elétrica DC

Mediu-se a resistividade elétrica *dc* a diferentes temperaturas, com corrente de 1 mA, das amostras preparadas de *Ru-1212*. A Fig. 3.2 (a) apresenta nosso resultado da medida de resistividade em função da temperatura na amostra de *Ru-1212* preparada com três tratamentos térmicos: em ar a 960°C, no fluido de nitrogênio a 1010°C, e finalmente na atmosfera de oxigênio a 1050°C. Não foi observada transição supercondutora apesar de várias tentativas de retratamento térmico.

O conteúdo de oxigênio na estrutura está normalmente associado com as propriedades supercondutoras e, portanto, uma outra amostra de $RuSr_2GdCu_2O_8$ foi preparada aumentando-se o tempo do tratamento final em oxigênio para 96 horas (Fig. 3.2 (b)). Uma amostra chegou a ser encapsulada na atmosfera de oxigênio e os resultados não mostraram transição supercondutora (Fig. 3.2 (c)), tendo sido observada, em ambos casos, apenas uma descida da curva de resistividade a temperaturas menores que 4,2 K.

Notavelmente, nem sempre todas as amostras preparadas de tal maneira são supercondutoras, apesar de um tratamento prolongado na atmosfera de oxigênio [11,12]. O tratamento na atmosfera de nitrogênio impede a formação da impureza $SrRuO_3$, fazendo com que o excesso de oxigênio fique fora da estrutura, o que contraria o esforço subsequente de pôr mais oxigênio na estrutura. Por outro lado, o tratamento prolongado no fluido de oxigênio favorece a formação da fase espúria de $SrRuO_3$, pois este material não aceita além de oito oxigênios na sua estrutura. O controle dos fluidos durante os tratamentos térmicos é relevante. Normalmente, um tratamento final longo favorece o aumento do tamanho dos grãos e exclui a possibilidade de desordem na estrutura devido à troca entre as posições dos cátions (*intermixing*) de *Cu* e de *Ru*, como também impede mudanças na distorção estrutural. Todos estes fatores são considerados importantes para variar as propriedades físicas do material. O método de preparação do composto *Ru-1212*, para conseguir o comportamento supercondutor, é discutível e necessita uma investigação especial que permita a otimização das condições de cada laboratório em particular.

Como uma alternativa para otimizar o conteúdo de oxigênio na estrutura, uma amostra de $Ru-1212$ foi sintetizada em três etapas:

1. Tratamento térmico ao ar, a 960°C durante 24 horas, e redução até a temperatura ambiente, à taxa de $60^\circ\text{C}/\text{hora}$.
2. Tratamento térmico no fluxo de nitrogênio, a 1010°C durante 12 horas, e diminuição até a temperatura ambiente, à taxa de $60^\circ\text{C}/\text{hora}$.
3. Um longo tratamento térmico na atmosfera de oxigênio a 1050°C , durante 4 dias, diminuição da temperatura a $45^\circ\text{C}/\text{hora}$ até 500°C , onde permanece por mais 3 dias, e diminuição a $45^\circ\text{C}/\text{hora}$ até a temperatura ambiente.

Em cada uma das etapas do tratamento a amostra foi aquecida à razão de $180^\circ\text{C}/\text{hora}$, e entre cada etapa a amostra foi macerada pelo menos durante uma hora e empastilhada aplicando-se uma pressão de 2 toneladas sobre a pastilha.

A amostra de $RuSr_2GdCu_2O_8$ obtida desta forma resultou ser supercondutora. Foi comprovado que o último tratamento térmico longo, com uma estada durante três dias a 500°C na atmosfera de oxigênio, é fundamental para fixar o oxigênio na estrutura do rutenocuprato. Tratamentos térmicos semelhantes foram utilizados na preparação do composto $Ru-1222$ [13] e na síntese do supercondutor de alta temperatura crítica $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, que se otimiza quando é tratado a uma temperatura de 500°C em oxigênio [14,15].

A Fig. 3.2 (d) mostra uma curva típica da dependência da resistividade com a temperatura para a amostra supercondutora $RuSr_2GdCu_2O_8$. Um comportamento metálico é observado no estado normal. O início da transição (*onset*) do $Ru-1212$ começa aproximadamente em 50 K e resistência nula é obtida a 25 K. Como esperado para amostras policristalinas, o gráfico da transição possui uma longa cauda perto da temperatura de *offset*, 25 K.

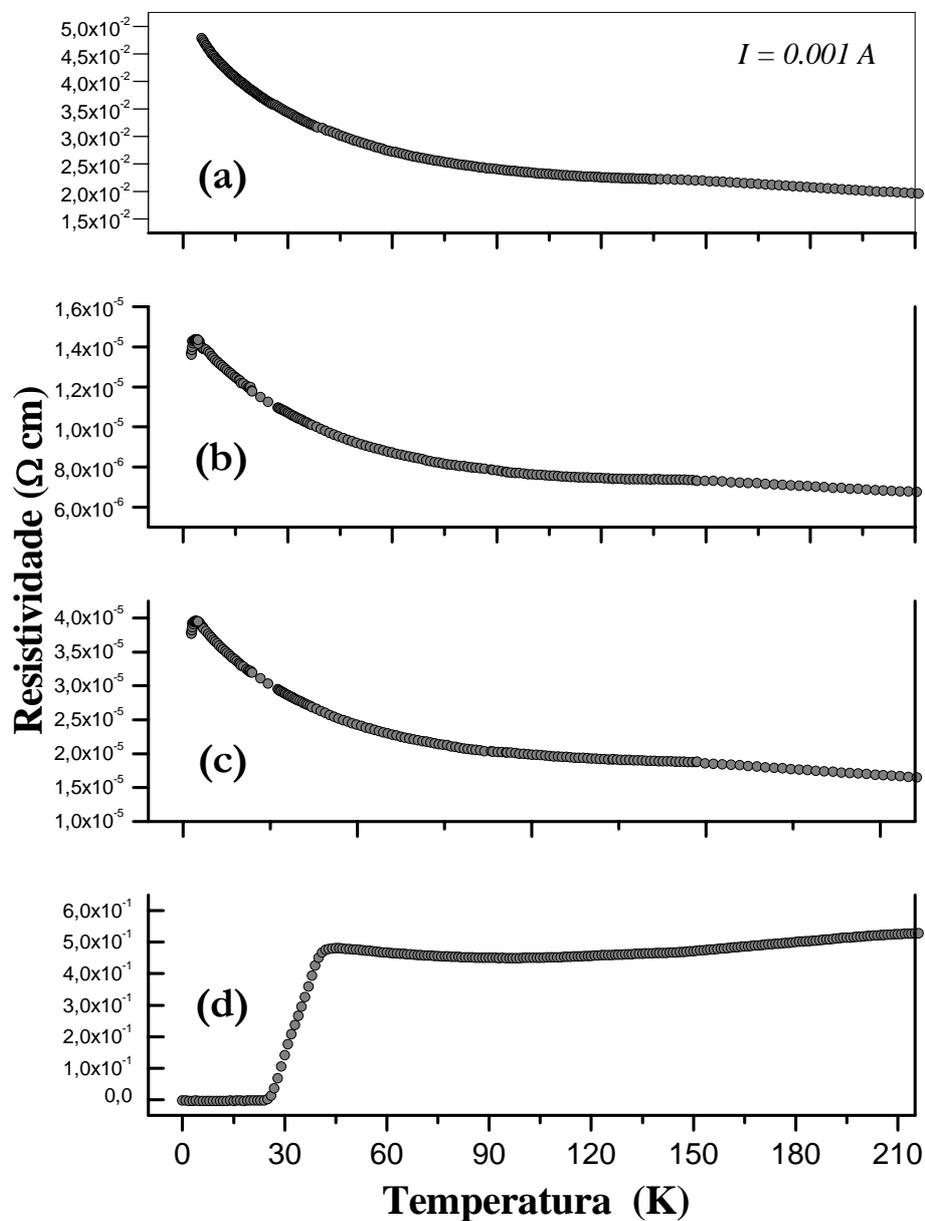


Fig. 3.2 - Medidas de resistividade elétrica da amostra $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ em função da temperatura, sintetizadas a 1050°C , com diferentes tratamentos térmicos: (a) 72 horas em fluxo de oxigênio, (b) 96 horas em fluxo de oxigênio, (c) 96 horas encapsulada com pressão de oxigênio e (d) 96 horas com uma estada de 72 horas, a 500°C , em fluxo de oxigênio.

3.2.3 Susceptibilidade Magnética AC

A susceptibilidade magnética *ac* ($\chi = \chi' + i\chi''$, onde χ' é a parte real da susceptibilidade e χ'' é sua parte imaginária) tem sido usada como um método eficiente em medições não-destrutivas das propriedades supercondutoras básicas, tais como temperatura crítica, linha de irreversibilidade, correntes críticas, parâmetro de ordem e condutividade [16]. A parte real é representada por uma função degrau da temperatura, refletindo a transição de um estado de quase perfeita blindagem para um estado de completa penetração do campo magnético externo *ac* na amostra. O pico observado na parte imaginária da susceptibilidade representa perdas de histerese devidas ao movimento dos vórtices entre os diferentes centros de *pinning* [17,18]. Conseqüentemente, as perdas de *pinning* são independentes da frequência de oscilação do campo magnético mas dependem da amplitude do campo, H_{ac} , ao passo que perdas por fuga de fluxo dependem da frequência mas não da amplitude do campo [19]. Experimentalmente ambas as dependências com o campo e com a frequência podem ser observadas simultaneamente [20,21]. A dependência com a frequência das perdas intragranulares deve fornecer uma clara visão sobre o movimento dos fluxos no interior dos grãos.

Foi mostrado [22] que a dependência da susceptibilidade com a amplitude do campo, H_{ac} , é determinada pelo *pinning* dos vórtices. Obteve-se sucesso usando-se modelos de estados críticos que dão conta das características principais das curvas de χ vs. T e de seus comportamentos com H_{ac} [23]. Devido à natureza granular dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC), a estrutura microscópica da amostra é de grande importância para sua resistividade e sua susceptibilidade *ac*.

A susceptibilidade *ac* (χ' , χ'') da amostra supercondutora de $RuSr_2GdCu_2O_8$, foi medida usando um magnetometro SQUID. Dados foram coletados usando um campo *ac* de 1 Oe e frequência de 500 Hz. A Fig. 3.3 apresenta a dependência com a temperatura das componentes real (gráfico principal) e imaginária (detalhe (b)) da susceptibilidade *ac*. A temperatura que marca a transição magnética (125 K) devida à sub-rede de *Ru* é indicada por T_M , e o surgimento da transição supercondutora intergranular, que reflete o estabelecimento de correntes macroscópicas intragranulares

de blindagem, ocorre a $T_{C2} \approx 22$ K (repare no aumento desta componente a esta temperatura). A transição intrínseca é marcada pela leve diminuição de χ' a $T_{C1} \approx 30$ K (detalhe (a)) e pela coincidente transição resistiva mostrada na Fig. 3.2 (d). A discrepância entre T_{C1} e T_{C2} é característica do sistema $RuSr_2GdCu_2O_8$ (aparecendo em todos os estudos [24]), e pode refletir a limitação da fase supercondutora neste composto.

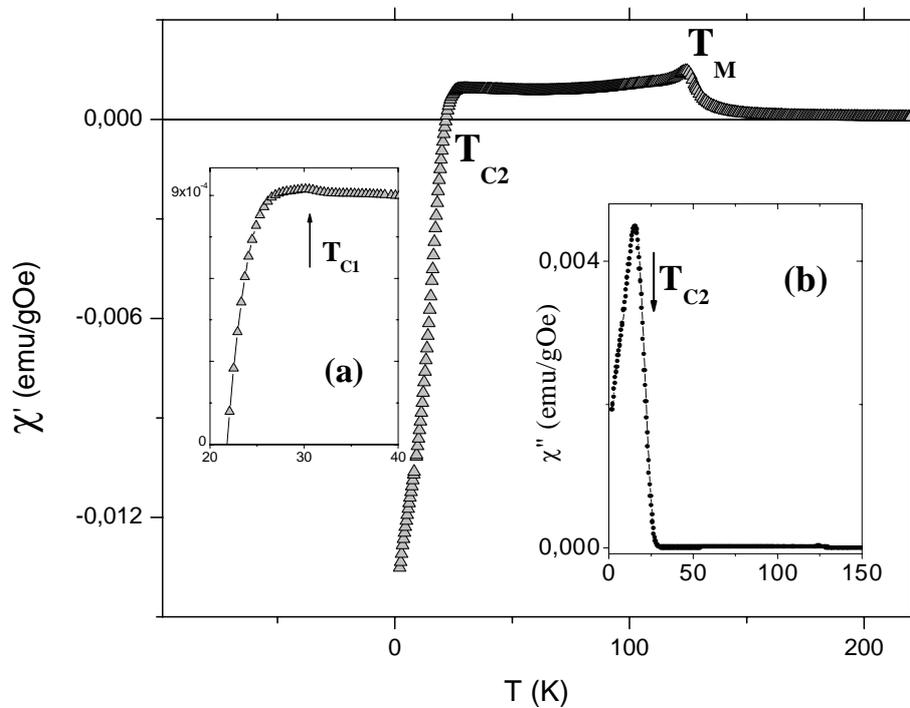


Fig. 3.3 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética *ac* do composto $RuSr_2GdCu_2O_8$. $T_M \approx 125$ K e $T_{C2} \approx 22$ K são a temperatura de transição magnética da sub-rede de *Ru* e a temperatura de surgimento de correntes supercondutoras de blindagem macroscópicas, respectivamente. O detalhe (a) mostra em escala expandida a transição de supercondutividade intrínseca $T_{C1} \approx 30$ K. O detalhe (b) mostra a dependência com a temperatura da componente imaginária da susceptibilidade magnética, χ'' .

A susceptibilidade ac da amostra $Ru-1212$ foi medida com diferentes frequências e várias amplitudes de campo magnético. A Fig. 3.4 apresenta a dependência com a temperatura das componentes real (gráfico principal) e imaginária (gráfico inserido) da susceptibilidade ac , para diferentes amplitudes de campo magnético, com frequência de 5 kHz. Para todas as amplitudes de campo, χ' é igual e não mostra dependência com a temperatura para $T > 30$ K, e abaixo desta temperatura, χ' decresce, apresentando agora uma dependência com a amplitude do campo magnético. Abaixo de 30 K, o acoplamento intergranular é estabelecido e observa-se um comportamento diamagnético. A curva de χ'' mostra um pico de temperatura $T_{C2} = 28, 26$ e 23 K, para amplitudes de campo magnético correspondentes a $H_{ac} = 0,01; 0,1$ e 1 Oe, respectivamente. O incremento de H_{ac} resulta na diminuição do valor de T_{C2} , de acordo com o modelo de estados críticos [25], e resulta também no alargamento e no aumento do pico. Também como resultado do aumento da amplitude do campo, maiores precisam ser as correntes de blindagem para que ocorra o efeito *Meissner*.

A dependência de χ' com a temperatura para duas frequências diferentes (500 e 5000 Hz) para uma amplitude de campo magnético de 1 Oe é apresentada na Fig. 3.5. O gráfico inserido representa a dependência de χ'' com a temperatura para os valores indicados de frequências e amplitudes de campo. Ambas curvas são muito semelhantes; não obstante, nota-se um pequeno deslocamento do pico para um valor maior de temperatura quando aumentamos 10 vezes a frequência.

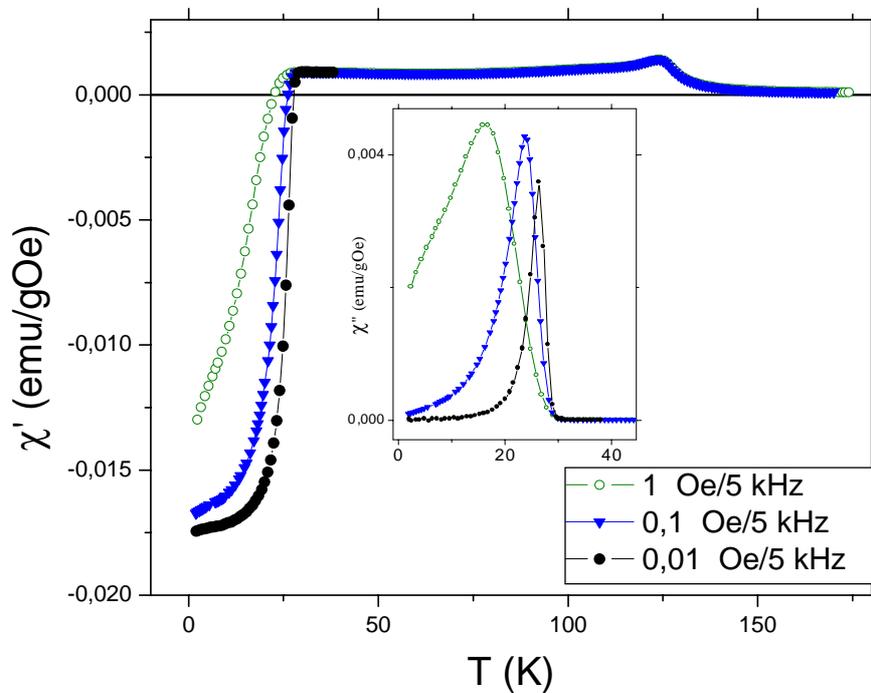


Fig. 3.4 – Dependência com a temperatura da parte real da susceptibilidade magnética ac , χ' , do composto $RuSr_2GdCu_2O_8$, para diferentes amplitudes de campo magnético ($H_{ac} = 0,01; 0,1$ e 1 Oe), com frequência de 5 kHz. O detalhe mostra a dependência da componente imaginária da susceptibilidade magnética, χ'' .

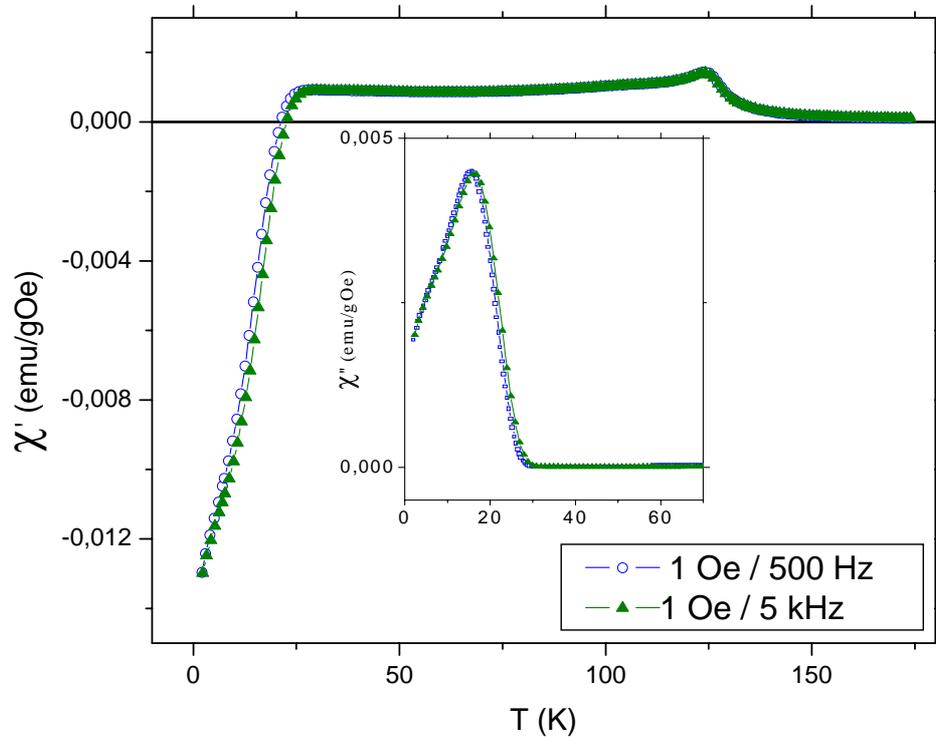


Fig. 3.5 – Dependência com a temperatura da parte real da susceptibilidade magnética *ac*, χ' , do composto $RuSr_2GdCu_2O_8$, para diferentes frequências (500 e 5000 Hz) com campo magnético 1 Oe. O detalhe mostra a respectiva dependência da componente imaginária da susceptibilidade magnética, χ'' .

3.5 Conclusões

Nos compostos Ru -1212 a estrutura tipo-1212 se mantém inalterada tanto para amostras SC como não SC. Assim o fato de não observar supercondutividade volumétrica pode ser associado ao tamanho dos grãos, a uma deficiência de conteúdo de oxigênio, ou talvez a uma desordem na distribuição catiônica (*intermixing*), ou ainda à presença de fases espúrias. Foi comprovado que manter a amostra, durante três dias a 500°C , no tratamento térmico final é fundamental para fixar o oxigênio na estrutura e obter amostras supercondutoras de $RuSr_2GdCu_2O_8$.

A cerâmica $RuSr_2GdCu_2O_8$ preparada é um material tipo HTSC, cuja propriedade de transporte apresenta uma transição larga do estado normal-supercondutor. Foi observado o início da transição supercondutora aproximadamente a 50 K e resistência nula a 25 K. Aproximadamente a esta temperatura o acoplamento intergranular é estabelecido e uma clara resposta diamagnética foi detectada através das medições de susceptibilidade magnética *ac*. A temperatura de transição diamagnética é afetada pela amplitude do campo aplicado. Um ordenamento magnético a 125 K também foi observado.

Mais trabalhos deverão ser feitos sobre a preparação e caracterização deste material. Apesar do trabalho intensivo a respeito da formação desta fase, quase nenhum estudo foi publicado referente ao mecanismo de formação de Ru -1212 e à desorção do oxigênio sob várias condições de tratamento térmico.

3.4 Referências

- [1] Y.Y. Xue, R. L. Meng, J. Cmaidalka, B. Lorenz, L.M. Dasaneti, A.K. Heilman, e C.W. Chu, *Physica C* **341-348**, 459 (2000).
- [2] C.W. Chu, Y.Y. Xue, R.S. Tsui, J. Cmaidalka, A.K. Heilman, B. Lorenz, e R.L. Meng, *Physica C* **335**, 231 (2000).
- [3] J.L. Tallon, J.W. Loram, G.V.M. Williams, e C. Bernhard., *Phys. Rev. B* **61**, R6471 (2000).
- [4] C. Bernhard, J.L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius. A.Golnik, E. Brücher, R.K. Kremer, D.R. Noakes, C.E. Stronach, e E.J. Ansaldo, *Phys. Rev. B* **59**, 14099 (1999).
- [5] G.V.M. Williams e S. Kramer, *Phys. Rev. B* **62**, 4132 (2000).
- [6] A. C. McLaughlin et al., *Phys. Rev. B* **60**, 7512 (1999).
- [7] I. Felner, U. Asaf, S. Reich, e Tsabba, *Physica C* **311**, 163 (1999).
- [8] N.D. Zhigadlo, P.Odier, J.Ch. Marty, P. Bordet, e A. Sulpice, *Physica C* **387**, 347 (2003).
- [9] L. Bauernfeind, W. Widder, e H.F. Braun, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 1605 (1996).
- [10] L. Bauernfeind, W. Widder, e H.F. Braun, *Physica C* **254**, 151 (1995).
- [11] C. Bernhard, J.L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golni, E. Brücher, R. K. Kremer, D.R. Noakes, C.E. Stronach, e E.J. Ansaldo, *Phys. Rev. B* **59**, 14099 (1999).
- [12] D.J. Pringle, J.L Tallon, B.G. Walker, e H.J. Trodahl, *Phys. Rev. B* **18**, R11679 (1999).
- [13] Kenji Otschi, Tomonori Mizukami, Toro Hinouchi, Jun-ichi Shimoyama, e Kohji Kishio, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 855 (1999).
- [14] E. Baggio-Saitovitch, I. Souza Azevedo, R.B. Scorzelli, H. Saitovitch, S.F. da Cunha, A.P. Guimarães, e A.Y. Takeuchi, *Phys. Rev. B* **37**, 7967 (1988).
- [15] Yet-Ming Chiang, Dunbar Birnie III, e W. David Kingery, em *Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering*, 1ra. edição, editado por Jonh Wiley & Sons, INC., New York, (1996), Vol. **1**, Cap. I, p.60.
- [16] A.M Saleh, M.M. Abu-Samereh, e A.A. Leghrouz, *Physica C* **384**, 383 (2003).

-
- [17] M. Tinkham, em *Introduction to Superconductivity*, 2da. Edição, editado por McGraw-Hill, New York, (1996), p. 308.
- [18] K.H. Müller, B.W. Ricketts, J.C. Macfarlane, e R. Driver, *Physica C* **162-164**, 1177 (1989).
- [19] J.H.P.M. Emmem, G.M. Stollman, W.J.M. Dejong, , *Physica C* **169**, 418 (1990).
- [20] A.A. Cardozo e O.F. Delima, *Physica C* **349**, 185 (2000).
- [21] G.C. Han, C.K. Ong, e H.P. Li, *Physica C* **299**, 71 (1998).
- [22] K.H. Müller, *Physica C* **159**, 717 (1989).
- [23] D. LeBlanc e M.A.R. LeBlanc , *Phys. Rev. B* **45**, 5443 (1992).
- [24] R. Kruk, R. Kmieć, P.W. Klamut, B. Dabrowski, E.D. Brown, M. Maxwell, e C.W. Kimball, *Physica C* **370**, 71 (2002).
- [25] R. Prozorov, A. Shaulov, Y. Wolfus, e Y. Yeshurun, *Phys. Rev. B* **52**, 12541 (1995).

Capítulo 4

Substituição do Ru por ^{119}Sn no Sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$

4.1 Introdução

A descoberta de rutenocupratos híbridos $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Eu})\text{Cu}_2\text{O}_8$ (*Ru-1212*) [1,2], que apresentam uma transição de ordem ferromagnética a $T_M \sim 133$ K e uma transição de resistividade supercondutora a $T_C \sim 45$ K, despertou o interesse em uma nova série de compostos que são particularmente adequados para estudar-se a coexistência destes dois fenômenos que, normalmente, são excludentes. Os detalhes sobre a ordem magnética de longo alcance dos momentos do Ru, e de que forma uma ordem ferromagnética emerge de um fundo antiferromagnético, são perguntas ainda sem respostas. O surgimento de supercondutividade a baixas temperaturas foi inicialmente posto em dúvida [3], devido a ausência de reprodutibilidade. Mais tarde foi identificado um problema de preparação de amostras. Medições de *muon spin rotation* [4], calor específico [5], e efeito Meissner [6], indicam que uma supercondutividade do tipo 3D e uma ordem magnética de longo alcance, uniforme nos planos de RuO_2 , coexistem nestes óxidos. Medições de termopower [7] e efeito Hall [8] são consistentes com o comportamento convencional de cupratos sub-dopados, enquanto uma magnetoresistência negativa é observada para $T > T_M$. Desta forma, alterar o caráter sub-dopado de buracos do composto por uma dopagem apropriada seria de interesse para aumentar a T_C , e também para esclarecer o papel das interações magnéticas no mecanismo de condução.

Para a escolha do cátion dopante deve ter considerado que o Ru, inicialmente assumido como pentavalente em compostos *Ru-1212*, exibe um estado de valência mista $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{5+}$, como revelado em medições de ^{101}Ru -NMR [9] e de espectroscopia de absorção de raios-X *near edge* (XANES) [10]. Como falharam as tentativas de substituição de Ca e Mn no sistema *Ru-1212* [1,7], é importante estudar

outras dopagens mais apropriadas. Neste caso o Sn parece bastante promissor pois ele entra como Sn^{4+} em cupratos convencionais. Além disso, devido ao seu caráter diamagnético, é um probe ideal, bem localizado na sub-rede de Ru , para detectar ordem magnética através de campos magnéticos transferidos. Atualmente, existem alguns dados na literatura sobre o sistema Ru -1212 dopado com Sn [11,12], mostrando que esta dopagem afeta tanto T_M como T_C podendo ser apropriadamente controladas. Para concentrações até $x = 0,40$ não há evidência de comportamento sub-dopado nas curvas de resistividade [11], o que indica que novos estudos são necessários sobre a valência do Sn e sobre seu limite de solubilidade.

Apresentamos também medidas de espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn desde a temperatura ambiente (TA) até 4,2 K, procurando evidências sobre a localização do Sn , seu estado de valência, e sua efetiva concentração no composto Ru -1212. É também de interesse determinar o campo magnético no plano das camadas de RuO_2 , um parâmetro relevante para que ocorra supercondutividade nestes compostos. Neste capítulo, apresentamos inicialmente medidas de difração por raios-X (DRX), resistividade e magnéticas, para caracterizar as propriedades do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ com composições nominais $x = 0,05; 0,10; 0,20$ e $0,30$.

4.2 Experimental

Amostras policristalinas do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, com $x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,20$ e $0,30$, foram preparadas por reações convencionais de estado sólido com pós de RuO_2 , SnO_2 , SrCO_3 , Gd_2O_3 e CuO de alta pureza (a amostra não-dopada $x = 0$ foi sintetizada para referência). Óxido de estanho $^{119}\text{SnO}_2$, enriquecido (85 %), foi usado para preparar amostras com $x = 0,05$ e $0,10$. A mistura inicial foi decomposta ao ar, a 960°C , para a síntese. Depois da moagem e da prensagem, o material reagiu durante 12 horas em atmosfera de nitrogênio a 1010°C . A síntetização foi realizada a 1050°C , por quatro dias em atmosfera de oxigênio, seguida de um resfriamento à taxa de $45^\circ\text{C}/\text{h}$. O padrão de difração de raios-X à temperatura ambiente foi conseguido em um difratômetro automático de pó da marca Rygaku, no modo *step-scanning* ($20^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$). Barras de aproximadamente $1 \times 1 \times 12 \text{ mm}^3$, foram cortadas para medidas de resistividade dc (método de quatro pontos), de TA até 4,2 K, em sistema de computação *data-logger*, usando uma

fonte de corrente *Keithley 224* de alta precisão e um nano-voltímetro *Keithley 181*. Medidas de magnetização isotérmica até 5 T, a 5 K, e de susceptibilidade magnética *dc* foram feitas no magnetômetro *Quantum Design SQUID*. Os espectros Mössbauer (EM) foram obtidos desde a temperatura ambiente até 4,2 K em geometria de transmissão, usando um espectrômetro convencional, no modo de velocidade constante, e uma fonte de BaSnO_3 , à qual se referem os deslocamentos isoméricos (δ) obtidos. Uma largura de linha (largura total à meia altura) $\Gamma = 1,14$ mm/s foi obtida a partir de um espectro de calibração usando uma folha de *Sn* metálico .

4.3 Resultados e Discussão

A figura 4.1 mostra o padrão DRX, para o composto-pai e a série dopada $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, com $x = 0,05$ até 0,30, não tendo sido encontrada nenhuma fase espúria para $x = 0, 0,05$ e 0,10. Apesar de não haver evidências do composto ferromagnético itinerante SrRuO_3 em nenhuma das amostras, foi detectada uma pequena quantidade da perovskita não magnética de estrutura cúbica tipo SrSnO_3 (os picos de maiores intensidades estão indicados por pontos na Fig. 4.1) nas amostras com maiores concentrações de *Sn* ($x = 0,20$ e 0,30).

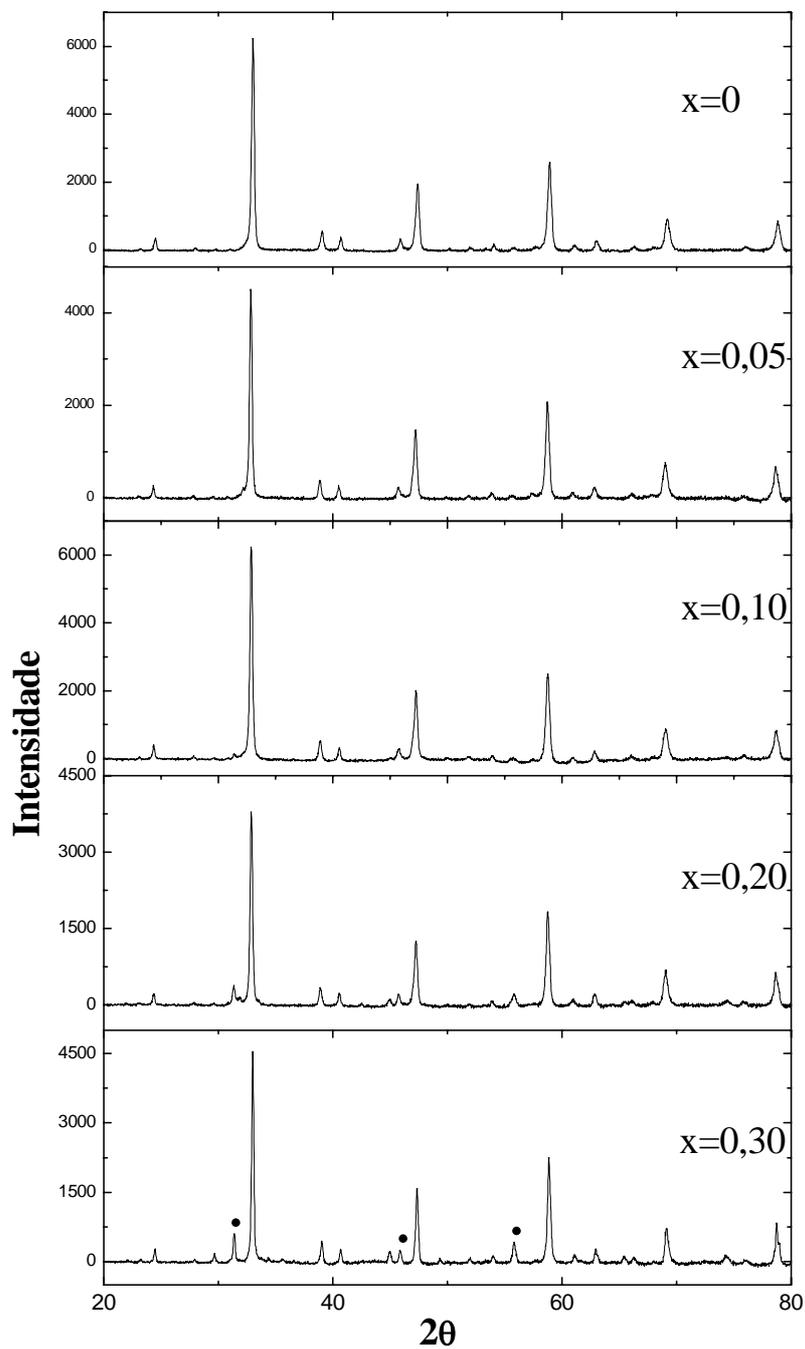


Fig. 4.1 - Padrões de difração de raios-X para o sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ com composições nominais desde $x = 0$ até $x = 0,30$. Os picos da fase secundária de SrSnO_3 estão indicados por pontos.

Foram determinados os parâmetros a e c da estrutura cristalina tetragonal das amostras utilizando o método de refinamento *Rietveld* sobre os dados de DRX, cujos resultados são mostrados na Tab. 4.1. Os valores encontrados reproduzem os dados da literatura [11,12]. Houve uma pequena variação nos valores dos parâmetros a e c com a substituição do Ru (raio iônico = 0,760 Å) pelo Sn (raio iônico = 0,830 Å). Também, foi observado um aumento sistemático do volume total da cela unitária na medida que aumenta o conteúdo de Sn na amostra, o que indica que o Sn está substituindo o Ru na estrutura.

Tab. 4.1- Parâmetros da rede cristalina das amostras do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

x	$a = b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å) ³
0	3,838(6)	11,541(5)	170,064
0,05	3,839(2)	11,543(1)	170,146
0,10	3,839(7)	11,544(1)	170,198
0,20	3,840(6)	11,543(2)	170,269
0,30	3,841(2)	11,542(0)	170,307

A Fig. 4.2 mostra a dependência com a temperatura da resistividade para amostras com $x = 0,05$; 0,10; 0,20 e 0,30. As temperaturas de transição supercondutora, T_C , tomadas nos máximos das curvas de resistividade, foram, respectivamente, 33, 30, 12 e 11 K. Ambos valores estão abaixo da T_C para o $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (50 K, mostrada no capítulo anterior). Notemos que a resistividade normal é mais baixa para $x = 0,30$.

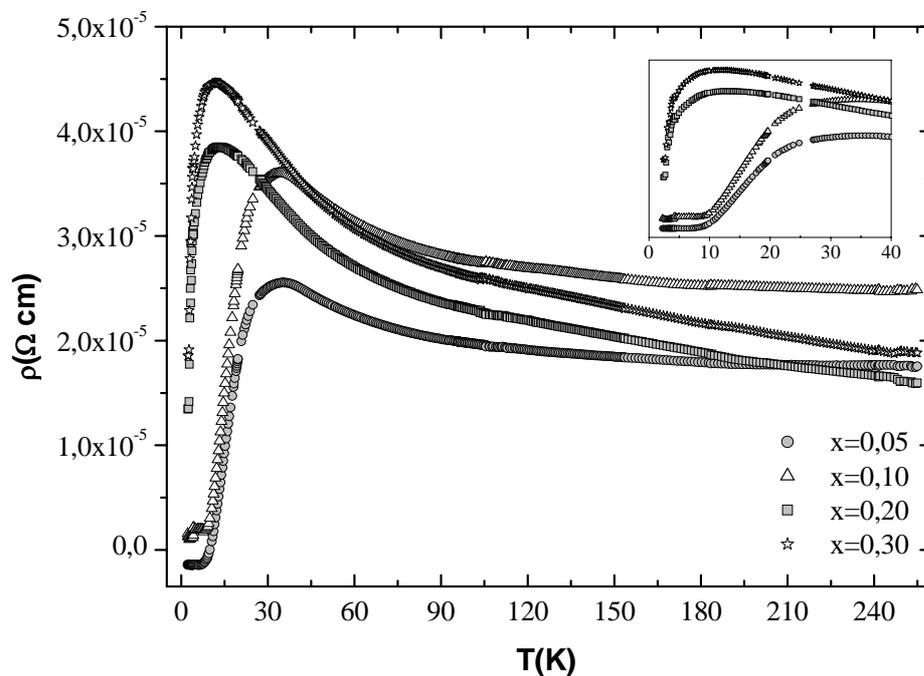


Fig. 4.2 - Dependência da resistividade, ρ , com a temperatura, T , para as amostras da série $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (composições nominais). O detalhe é uma ampliação da transição.

A Fig. 4.3 mostra a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética para as amostras da série $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. Embora nestas medidas não tenha sido observado o efeito *Meissner*, os valores das temperaturas de transição magnética (T_M) (máximo da derivada) diminuem quando aumentamos a concentração do *Sn* (Tab.4.2). O ponto relevante destes resultados é que a transição supercondutora é preservada mesmo a altas concentrações efetivas de *Sn* na matriz *Ru*-(1212). Isto é consistente com a substituição de *Ru* por *Sn*, já que a supercondutividade é afetada fortemente [13] em cupratos convencionais quando o *Sn* substitui o *Cu* nas camadas de CuO_2 , alcançando uma supressão completa de T_C , já para concentração $x = 0.03$. Provavelmente a longa sintetização final das amostras impede a troca de cátions entre *Ru* e *Sn* com *Cu*. Resumindo, medidas estruturais, magnéticas, e de resistividade sugerem que o *Sn* ocupa o sítio do *Ru*.

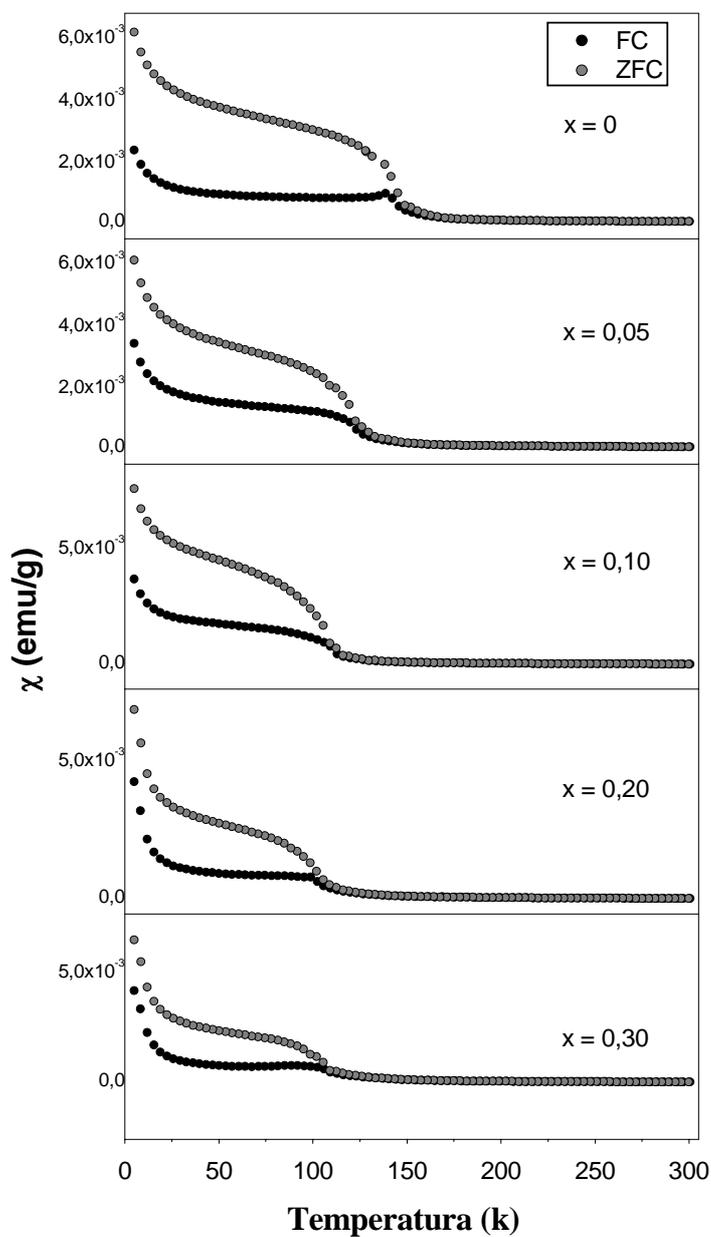


Fig. 4.3 - Dependência da susceptibilidade magnética-dc, χ , com a temperatura para amostras da série $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (composições nominais).

Os parâmetros magnéticos correspondentes são mostrados na Tabela 4.2. Os campos de coerção H_{CO} , e os momentos remanentes μ_r , determinados por *loops* de histerese a 5 K, diminuem regularmente com o aumento da quantidade de Sn.

Tab. 4.2 - Parâmetros magnéticos para amostras do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

x	H_{CO} (Oe)	μ_r (μ_B)	T_M (K)
0	412(1)	0,98(1)	139(2)
0,05	-	-	123(2)
0,1	254(1)	0,42(3)	109(3)
0,2	101(1)	0,28(2)	102(4)
0,3	85(1)	0,13(3)	106(4)

x = Concentração de Sn, H_{CO} = Campo coercitivo e μ_r = momento remanescente medidos a $T = 5$ K; e T_M = temperatura de transição ferromagnética,

A Figura 4.4 apresenta os espectros Mössbauer, à TA, para amostras com $x = 0,05$; $0,10$; $0,20$ e $0,30$. Analisamos os dados considerando um dubleto simétrico (Sítio I), e um singleto (Sítio II). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.3. O primeiro ponto a considerar é a origem do singleto observado nos espectros para amostras com concentrações nominais de $x = 0,05$ e $0,10$. O valor do deslocamento isomérico do singleto sugere a presença de SrSnO_3 . Acreditamos que uma pequena quantidade deste composto, não detectável por experimentos de DRX, mas, não obstante, resultando num claro sinal no EM, seja a origem do singleto. O fato de que, para $x = 0,20$ e $0,30$, as linhas de SrSnO_3 se tornem detectáveis no padrão de difração também reforça essa idéia. Para efeito de comparação, foi preparada uma amostra de SrSnO_3 para a qual foram obtidos DRX e EM (ver Capítulo 5).

O restante dos átomos de Sn entra na matriz Ru-1212, e o conteúdo efetivo de Sn, x_{eff} , para as concentrações nominais $x = 0,05$; $0,10$; $0,20$; e $0,30$; são $x_{\text{eff}} = 0,045$; $0,074$, $0,10$ e $0,14$, respectivamente. Fizemos a hipótese de que o *fator de Debye-Waller*, tanto para o dubleto quanto para o singleto, são iguais aos da temperatura ambiente. Esta hipótese é sustentada pelo fato de que a razão de área de absorção entre o dubleto e o singleto não se altera quando se vai da temperatura ambiente até 4,2 K (ver abaixo). Os valores dos desdobramentos quadrupolares (ΔE_q) para o dubleto, no sistema Ru-1212, são maiores que para o SnO_2 , e similares àqueles obtidos em cupratos convencionais dopados por Sn.

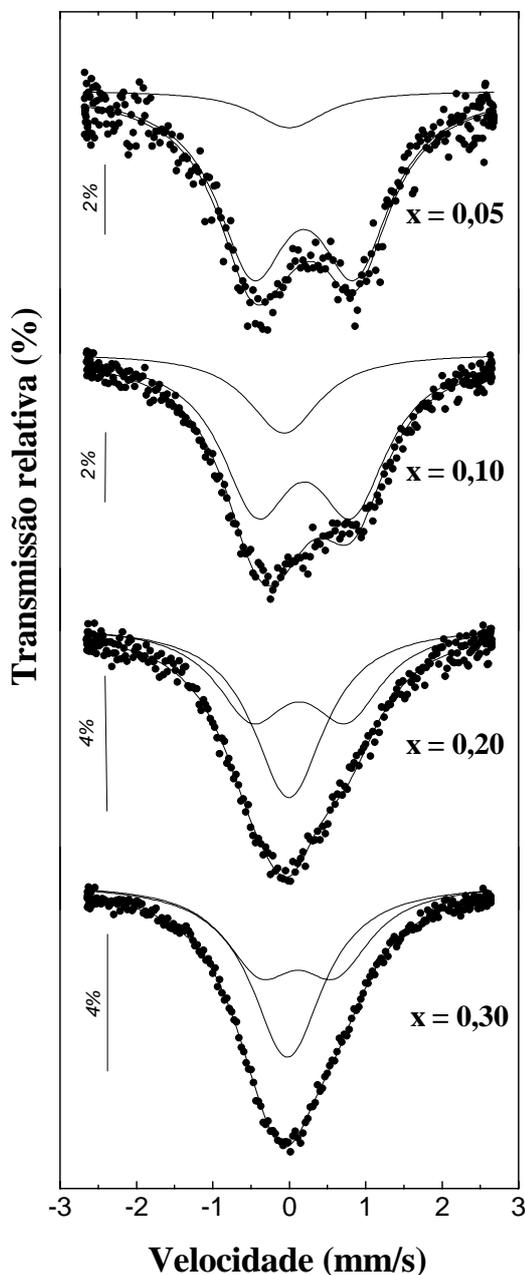


Fig. 4.4 - Espectro Mössbauer do ^{119}Sn à TA para o sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ com valores nominais x . Ajustes obtidos usando-se um singleto e um dubleto simétrico. Ver Tabela 4.3 para os resultados.

Um conjunto de espectros Mössbauer, para a amostra com $x = 0,05$, entre a temperatura ambiente e 4,2 K, é mostrado na Figura 4.5. O espectro alargado, obtido a 123 K, é uma indicação de que o campo magnético hiperfino (B_{hf}) começa a aparecer a esta temperatura. Ao resfriar a amostra abaixo de $T_M = 123$ K, existe uma contínua

evolução em direção a uma estrutura magnética definida. Este valor T_M corresponde à temperatura de transição magnética. Esta é uma forte indicação de que os núcleos de Sn estão refletindo uma ordem de longo alcance dos momentos de Ru . Os parâmetros Mössbauer são apresentados na Tab. 4.3, onde observamos que o campo B_{hf} aumenta com a redução da temperatura.

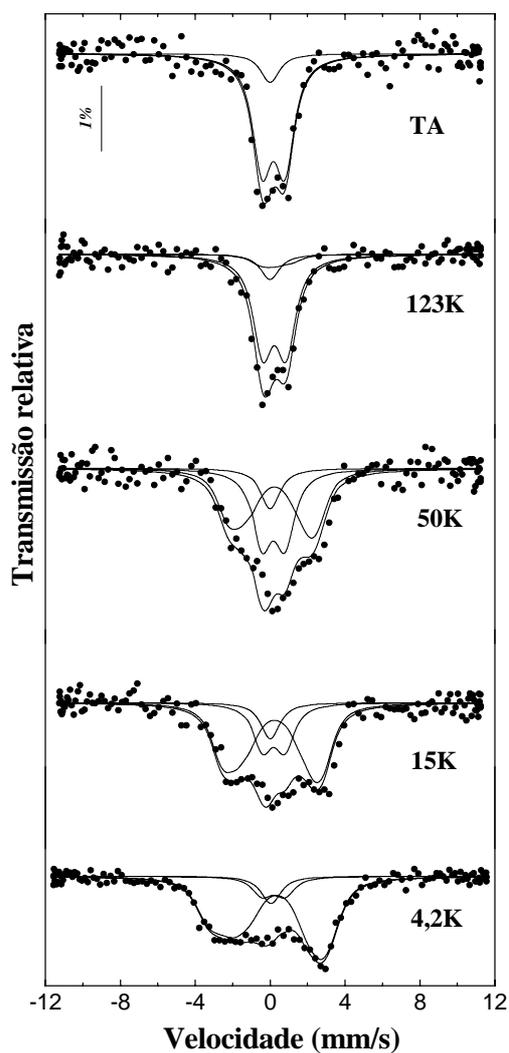


Fig. 4.5 - Espectro Mössbauer do ^{119}Sn a diferentes temperaturas para o sistema $(\text{Ru}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. Ver Tabela 4.4 para os resultados.

Tab. 4.3- Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos à TA para as amostras de $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

x	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	A (%)
0,05	I	0,19(2)	1,21(5)	90
	II	-0,02(2)	-	10
0,10	I	0,16(3)	1,12(2)	74
	II	0,00(2)	-	26
0,20	I	0,16(3)	1,11(2)	51
	II	-0,01(2)	-	49
0,30	I	0,16(3)	0,98(4)	47
	II	0,00(2)	-	53

Tab. 4.4- Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a diferentes temperaturas para a amostra de $(\text{Ru}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

T(K)	Site	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	A (%)
300	I_{nm}	0,18(3)	1,21(5)	-	89
	I_{m}	-	-	-	-
	II	0,01(3)	-	-	11
123	I_{nm}	0,21(3)	1,20(2)	-	79
	I_{m}	0,19(3)	1,24(13)	0,55(17)	10
	II	-0,04(5)	-	-	11
50	I_{nm}	0,18(3)	1,23(4)	-	40
	I_{m}	0,18(3)	-0,13(12)	3,44(9)	49
	II	0,04(2)	-	-	11
15	I_{nm}	0,19(3)	1,19 (4)	-	25
	I_{m}	0,19(3)	-0,12(12)	3,87(4)	64
	II	0,01(2)	-	-	11
4,2	I_{nm}	0,19(3)	1,21(5)	-	10
	I_{m}	0,18(3)	-0,46(6)	4,29(5)	80
	II	0,04(6)	-	-	10

δ = deslocamento isomérico relativo à fonte de $^{119}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$; ΔE_q = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino; A = área de absorção relativa.

A Figura 4.6 (a) apresenta os espectros Mössbauer, coletados a 4,2 K, para amostras com diferentes valores de x . Foram necessárias três componentes para ajustar os espectros: 1) o singlete já presente no espectro à temperatura ambiente; 2) um dublete; e 3) um sexteto desdobrado magneticamente. O último foi ajustado com uma distribuição

de campo magnético hiperfino $P(B_{\text{hf}})$, e as distribuições correspondentes de $P(B_{\text{hf}})$, com máximo próximo a 4 T, são mostradas na Figura 4.6 (b). Nenhuma correlação foi imposta entre δ e ΔE_q com o campo hiperfino B_{hf} , e as larguras das linhas foram mantidas como as do espectro à temperatura ambiente. O gradiente de campo elétrico local foi considerado como tendo simetria axial. Usando-se a relação $\Delta_{\text{eff}} = \Delta E_q (3\cos^2 \Theta - 1)/2$, a média dos valores de Δ_{eff} obtidos do ajuste de distribuição do campo, e os valores de ΔE_q obtidos do espectro à temperatura ambiente, calculamos um ângulo médio $\Theta_{\text{av}} \cong 78^\circ \pm 10^\circ$.

Desta forma, concluímos que a componente do *canting* ferromagnético, dos momentos de *Ru* ordenados antiferromagneticamente, é orientada ao longo do plano-*a,b* (planos de RuO_2), como foi determinado por medidas de difração de nêutrons [14]. Além disso, estudos recentes [15] de NMR em RuY-1212 também indicaram que o ordenamento magnético, com a componente ferromagnética, ocorre no plano de RuO_2 .

A Tabela 4.4 mostra os resultados destes ajustes. Dos valores de δ e das áreas de absorção relativas, concluímos que o singleto é o mesmo observado à temperatura ambiente, ou seja, a impureza devida ao SrSnO_3 . Analogamente, o espectro magnético e o dubleto, encontrado a baixas temperaturas, surgem do dubleto à temperatura ambiente (Sítio I). Isto fica evidente da soma das áreas de absorção relativa das componentes magnéticas (chamada I_m) e do dubleto não-magnético (I_{nm}), que estão em razoável acordo com a área de absorção relativa do dubleto (Sítio I) à temperatura ambiente (Tabela 4.3).

Os dois principais mecanismos que garantem a presença do campo magnético hiperfino transferido no núcleo de uma sonda diamagnética são as seguintes [16]: 1) transferência da densidade de *spin* dos orbitais-*d* dos cátions magnéticos vizinhos para os orbitais-*s* da sonda, através de ligações covalentes com os átomos de oxigênio, e 2) superposição dos elétrons polarizados *2s* e *2p* do óxido com o orbital-*s* do átomo diamagnético. Os valores de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ em nossas amostras são comparáveis aos campos transferidos nos sítios de *Sn* em sistemas *Sn:YBCO* e *Sn:LSCO* com uma dopagem de buracos diferente da dopagem ótima. Nesses compostos, este campo foi associado a diferentes graus de rigidez da sub-rede de *spin-3d* do *Cu*, também a uma diminuição do ritmo nas flutuações [13], ou a um surgimento de um estado de glass [17,18], ou até ao aparecimento de ordem magnética de longo alcance [19]. Em nossas amostras, o campo magnético transferido presente nos sítios de *Sn* é devido à ordem de longo alcance dos momentos magnéticos dos átomos vizinhos de *Ru*.

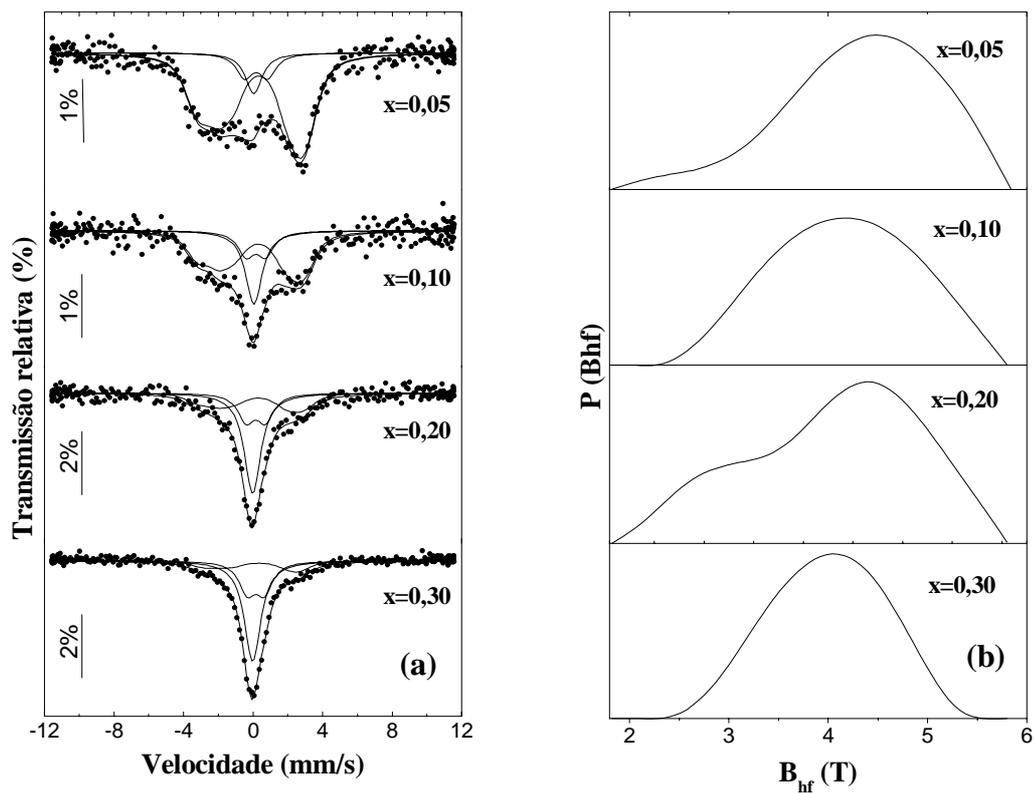


Fig. 4.6 - Espectro Mössbauer do ^{119}Sn a 4,2 K para o sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ com valores nominais de x (a). Espectros ajustados usando-se um dubleto simétrico, um singlete e um espectro de desdobramento magnético com uma distribuição de campo $P(B_{\text{hf}})$ (b). Ver Tabela 4.5 para os resultados.

Tab. 4.5 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a 4,2 K para as amostras de $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

x	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	A (%)
0,05	I _{nm}	0,19(3)	1,21(5)	-	10
	I _m	0,18(3)	-0,46(6)	4,29(5)	80
	II	0,04(6)	-	-	10
0,10	I _{nm}	0,16(3)	1,12(2)	-	16
	I _m	0,16(3)	-0,46(13)	4,08(9)	58
	II	0,05(5)	-	-	26
0,20	I _{nm}	0,16(3)	1,11(2)	-	24
	I _m	0,16(3)	-0,46(23)	4,04(19)	29
	II	-0,01(2)	-	-	47
0,30	I _{nm}	0,16(3)	0,98(4)	-	30
	I _m	0,16(3)	-0,46(19)	3,99(18)	17
	II	0,01(2)	-	-	53

δ = deslocamento isomérico relativo à fonte de $^{119}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$; ΔE_q = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = valor médio do campo magnético hiperfino; A = área de absorção relativa.

Como já mencionamos, a soma das áreas relativas das componentes magnética e não magnética a 4,2 K é igual à área relativa do dubleto (Sítio I), à TA. Além disso, ambas componentes (sítio I_m e sítio I_{nm}) possuem o mesmo deslocamento isomérico (ver Tabela 4.3). Isso indica que a parte magnética e a parte de Sn não magnética, que forma o dubleto, têm a mesma origem, qual seja, são contribuições dos sítios de Sn, nas camadas de RuO_2 . A parte magnética corresponde a átomos de Sn em vizinhança de RuO_2 que apresenta ordem magnética, enquanto que o dubleto corresponde a sítios de Sn nas camadas de RuO_2 , que não apresentam ordem magnética. Este resultado sugere uma certa distribuição na concentração de Sn, pois é necessário um certo número de vizinhos de Sn para reduzir drasticamente a ordem magnética dos íons magnéticos de Ru próximos nas quatro posições no plano da estrutura Ru-1212 [20]. Entretanto, a probabilidade de que ocorra esta vizinhança é extremamente baixa para todas as amostras, e não podem ser a explicação das áreas efetivas observadas no dubleto não magnético. Efeitos que acarretem um campo transferido nulo, tal como flutuações de *spin* com frequências maiores do que o inverso do tempo de vida do estado excitado do núcleo de ^{119}Sn ($5,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$), devem também ser considerados. Configurações com três ou menos íons magnéticos de Ru como cátions mais próximos ao redor de um átomo central de Sn podem exibir este efeito. Um

calculado da probabilidade de encontrar configurações específicas de primeiros vizinhos ajuda a esclarecer este ponto. Se admitirmos que os átomos de Sn se distribuem aleatoriamente nos planos de $(\text{Ru}, \text{Sn})\text{O}_2$, a probabilidade de encontrar n átomos de Sn como primeiros vizinhos é dada por $P(n) = P(4n)(1-x_{\text{eff}})^{4-n} x_{\text{eff}}^n$, onde $P(4n) = 4! / (4-n)!n!$. Para $x_{\text{eff}} = 0,045$, obtemos $P(0) = 0,83$ e $P(1) = 0,15$, ou seja, 98% de todas as configurações possíveis correspondem a $n = 0$ ou 1 , ou a átomos de Sn com três e quatro íons de Ru como primeiros vizinhos. Estes valores casam razoavelmente bem com as áreas de absorção efetiva da contribuição magnética (0,89) e com o dubleto a 4,2 K (0,11). De acordo com nossa abordagem, estes resultados sugerem que átomos de Sn , nos sítios de Ru que apresentam um Sn como primeiro vizinho, são afetados por efeitos de flutuações a 4,2 K. Para a amostra com $x_{\text{eff}} = 0,074$, as configurações com $n = 0$ e 1 ainda representam uma grande fração do total de vizinhanças possíveis (96%), e uma boa concordância novamente é alcançada entre $P(0) = 0,73$ e $P(1) = 0,23$, e as áreas efetivas da componente magnética (0,78) e do dubleto (0,22).

De fato, não apenas o número de íons de Ru que se apresentam como primeiros vizinhos é relevante, mas também como seus *spins* estão conectados à cadeia de interações de troca. Este fato se torna mais relevante porque a diminuição da diluição dos *spins* se dá com o aumento da quantidade de Sn , fazendo com que a comparação entre as probabilidades $P(n)$ e as áreas relativas seja menos direta. A diminuição do campo transferido médio observado junto com o aumento de x_{eff} (Figura 4.7) reflete a gradual ruptura da rede de troca.

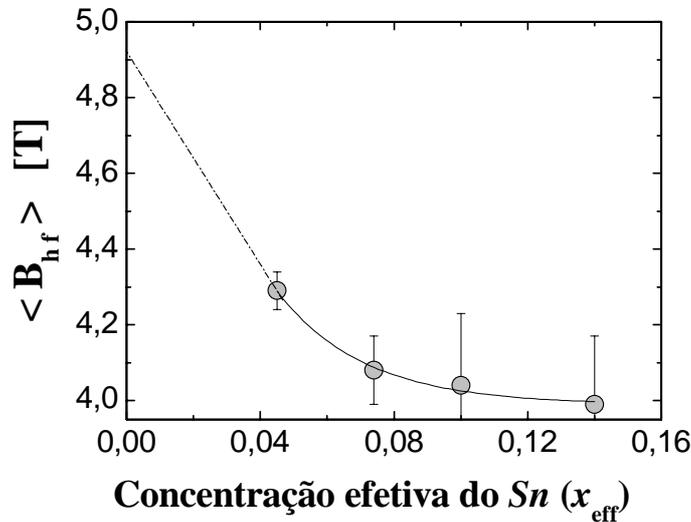


Fig. 4.7 - O campo magnético hiperfino médio $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ transferido aos sítios de Sn a 4,2 K, como função da concentração efetiva de Sn, x_{eff} . A linha contínua é um guia.

É importante, para as teorias sobre a coexistência de supercondutividade (SC) com ferromagnetismo (FM) em rutenocupratos, que se determine exatamente o campo magnético no plano das camadas de RuO_2 . Como nestes compostos a ordem magnética de longo alcance se dá para $T_M \gg T_C$, o estabelecimento da SC está bem de acordo com o estado *canted* AF, o que leva a um estado de FM fraco. Esta situação levou a teorias do tipo Fulde-Farrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) [21], em que os parâmetros de ordem da SC e do FM exibem variações espaciais para se acomodarem um ao outro. De acordo com teorias a nano-escala para super-redes de SC-FM, o parâmetro de ordem da chamada fase- π da SC muda sua fase de π de uma camada SC (planos de CuO_2 , em nosso caso) para outra, apresentando um nó na camada FM intermediária (planos de RuO_2). Isto deve inibir fortemente o efeito de quebra de pares, esperado pela presença da ordem magnética, permitindo o surgimento de um estado coerente SC ao longo do eixo- c [22]. Entretanto, só há previsão de surgir a fase- π se a camada FM satisfizer a dois requisitos: (a) deve ser extremamente fina e (b) a magnetização na camada deve ser superior a um certo (alto) valor crítico [23]. Resultados similares foram recentemente obtidos em interfaces supercondutoras-antiferromagnéticas (SC-AF) no que concerne ao campo de troca na camada AF [24]. Já que os rutenocupratos representam o primeiro sistema SC-FM ou SC-AF em escala atômica (*canted* ferromagnético de uma ordem AF de longo alcance ou ordem ferromagnética dos estados Ru^{4+} e Ru^{5+}), o primeiro requisito é satisfeito

(aproximadamente 2 Å para a camada de RuO_2). O segundo requisito merece considerações mais cuidadosas, já que campos locais de apenas $\sim 600 - 700$ Oe foram encontrados no sítio de Gd através de ESR [25], e no sítio do muon em medidas $\mu^+\text{SR}$ (os chamados “sítios apicais” da estrutura, como no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Não obstante, campos de troca podem ser relevantes e a magnetização nas camadas de RuO_2 pode ser consideravelmente maior. Nosso valor extrapolado, de aproximadamente 4,9 T a 4,2 K, para o campo médio nos sítios de Sn dá uma estimativa no sítio do campo no plano nas camadas de RuO_2 , que pode ser considerado como um limite inferior devido à sua natureza de campo transferido. Como o Sn não apresenta nenhum momento atômico, a interpretação deste campo é mais evidente do que no caso de estudos Mössbauer no ^{57}Fe , nos quais se necessita de uma comparação entre as forças de troca de Ru-Fe e do Ru-Ru [26].

Como a força do acoplamento SC entre os planos de CuO_2 ainda não é conhecida, o limiar de valor para o campo intraplano não pode ser determinado; não obstante, nossos resultados podem indicar que a formação de um estado- π é favorecida no sistema Ru-1212 .

4.4 Conclusões

Os espectros Mössbauer do ^{119}Sn no sistema Ru:Sn-1212 dão evidências de que o Ru é substituído por íons de Sn^{4+} nas camadas de RuO_2 . Os núcleos de Sn são sensíveis ao campo hiperfino transferido no plano, que é duas ordens de magnitude mais alto que os campos medidos por outras técnicas em sítios fora do plano. Nossa estimativa indireta do campo no plano das camadas de RuO_2 sugere o aparecimento de um estado de fase- π para o parâmetro de ordem SC, através dos planos ordenados magneticamente, com diminuição de efeitos de quebra de pares. Propomos que efeitos de flutuações de spin dão conta de um dubleto remanescente a baixas temperaturas. Os diferentes estados de valência para os íons de Ru não se manifestam nas interações hiperfinas do Sn , um resultado esperado uma vez que Sn e Ru estão centrados em octaedros de oxigênio. A orientação do campo magnético transferido perpendicular ao eixo- c confirma que um ordenamento magnético com uma componente ferromagnética existe nos planos de RuO_2 .

4.5 Referências

-
- [1] L. Bauernfeind, W. Widder, e H. F. Braun, *Physica C* **254**, 151 (1995).
- [2] L. Bauernfeind, W. Widder, e H. F. Braun, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 1605 (1996).
- [3] C. W. Chu, Y. Y. Xue, S. Tsui, J. Cmaidalka, A. K. Heilman, B. Lorenz, e R. L. Meng, *Physica C* **335**, 231 (2000)
- [4] C. Bernhard, J. L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brücher, R. K. Kremer, D. R. Noakes, C. E. Stronach, e E. J. Ansaldo, *Phys. Rev B* **59**, 14099 (1999).
- [5]] J. L. Tallon, J. W. Loram, G. V. M. Williams, e C. Bernhard, *Phys. Rev B* **61**, R6471 (2000).
- [6] C. Bernhard, J. L. Tallon, E. Brücher, e R. K. Kremer, *Phys. Rev B* **61**, R14 960 (2000).
- [7] J. L. Tallon, C. Bernhard e J. W. Loram, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 823 (1999).
- [8] J. E. McCrone, J. R. Cooper, e J. L. Tallon, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1199 (1999).
- [9] K. Kumagai, S. Takada, e Y. Furukawa, *Phys. Rev B* **63**, 180 509 (2001).
- [10] R. S. Liu, L. Y. Jang, H. H. Hung, e J. L. Tallon, *Phys. Rev B* **63**, 21 2507 (2001).
- [11]] A. C. McLaughlin e J. P. Attfield, *Phys. Rev B* **60**, 14 605 (1999).
- [12] A. C. McLaughlin, V. Janowitz, J. A. McAllister e J. P. Attfield, *Chem. Commun.* **14**, 1331 (2000); *J. Mater. Chem.* **11**, 173 (2001).
- [13] T. Shinjo, T. Mizutani, N. Hosoito, T. Kusuda, T. Takabatake, K. Matsukuma, e H. Fujii, *Physica C* **159**, 869 (1989).
- [14] J. D. Jorgensen, O. Chmaissem, H. Shaked, S. Short, P. W. Klamut, B. Dabrowski, e J. L. Tallon, *Phys. Rev B* **63**, 054440 (2001)
- [15] Y. Tokunaga, H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kitaoka, H. Takagiwa, e J. Akimitsu, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5767 (2001).
- [16] B. J. Evans e L. J. Swartzendruber, *Phys. Rev B* **6**, 223 (1972).
- [17] M. Breuer, B. Büchner, H. Micklitz, E. Baggio-Saitovitch, I. Souza Azevedo, R. Scorzelli, e M. M. Abd-Elmeguid, *Z. Phys. B* **92**, 331 (1993).
- [18] M. M. Abd-Elmeguid, J. Olejniczak, Ch. Sauer, e W. Zinn, *Solid State Commun.* **83**, 295 (1992).
- [19] M. Pasternak e R. D. Taylor, *Solid State Commun.* **73**, 33 (1990).
- [20] R. J. Cava, J. J. Krajewski, H. Takagi, H. W. Zandbergen, R. B. Van Dover, W. F. Peck Jr., e B. Hessen, *Physica C* **191**, 237 (1992).

-
- [21] P. Fulde e R. A. Ferrell, *Phys. Rev B* **135**, A550 (1964); A. I. Larkin e Yu. N. Ovchinnicov, *Sov. Phys. JETP* **20**, 762 (1965).
- [22] W. E. Pickett, R. Weht, e A. B. Shick, *Phys. Rev Lett.* **83**, 3713 (1999).
- [23] V. Prokić, A. I. Buzdin, e L. Dobrosavljević-Grujić, *Phys. Rev B* **59**, 587 (1999).
- [24] Y. Kanegae e Y. Ohashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2124 (2001).
- [25] A. Fainstein, E. Winkler, A. Butera, e J. Tallon, *Phys. Rev B* **60**, R12 597 (1999).
- [26] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, e O. Millo, *Phys. Rev B* **55**, R3374 (1997).

Capítulo 5

Substituição do Ru por ^{119}Sn no Sistema

$\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$

5.1 Introdução

Vários trabalhos em supercondutores de altas T_C têm focalizado as modificações, que ocorrem nas propriedades magnéticas desses compostos, à medida que se varia o número dos portadores de carga. Os rutenocupratos, representados pelos sistemas, $\text{RuSr}_2\text{RCu}_2\text{O}_8$ (*Ru-1212*) e $\text{RuSr}_2(\text{R}_{1,4}\text{Ce}_{0,6})\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (*Ru-1222*) ($R = \text{Gd}, \text{Eu}$) têm atraído um interesse especial, devido à coexistência das propriedades de supercondutividade (SC) ($T_C \approx 32\text{-}42$ K) e ordenamento magnético ($T_M \approx 122\text{-}180$ K). Em ambos sistemas, a presença do magnetismo é associada às camadas de RuO_2 , e a supercondutividade está confinada às camadas de CuO_2 [1,2].

Como descrevemos no primeiro capítulo, a estrutura cristalina do *Ru-1212* é similar àquela do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, já bastante conhecido na literatura, exceto pela substituição das cadeias de CuO pelos planos de RuO_2 , resultando num composto com uma estrutura média tetragonal. Os octaedros de RuO_6 , nesta estrutura, estão conectados a duas camadas de pirâmides quadradas de CuO_5 , através dos oxigênios apicais. E, no caso da estrutura cristalina do sistema *Ru-1222*, as camadas adjacentes de RuO_2 são deslocadas de $(a/2, a/2)$, onde a é o parâmetro de rede [3].

A estrutura magnética dos rutenocupratos ainda é um tema em debate, e bastante controverso, apesar do intenso estudo nos últimos anos, utilizando diferentes técnicas para abordar a sua magnetização microscópica (M), tais como difração em pó de neutrons (DPN) e ressonância magnética nuclear (RMN). Mesmo no caso aparentemente mais simples do Ru-1212 , existe uma discrepância grande de resultados. Os dados da RMN a campo-zero sugerem que os momentos alinhados de $\approx 1,6 \mu_{\text{B}}/\text{Ru}$ deveriam ser perpendiculares ao eixo- c , e que a componente ferromagnética (FM) poderia contribuir fortemente para o momento [4]. Por outro lado, os estudos de DPN mostram que há um ordenamento antiferromagnético (AF) dos *spins* do Ru, ao longo do eixo- c , com uma componente inclinada (*canted*) [5], sendo que outras medidas independentes de RMN [6] confirmaram que existe uma grande contribuição da componente ferromagnética ao momento e à direção perpendicular do *spin* do Ru. O comportamento magnético dos compostos do sistema Ru-1222 parece ser ainda mais complicado, desde que foi levantada a possibilidade de existir separações de fase e formação de *nanoclusters* ferromagnéticos neste sistema [7].

Estudos Mössbauer do ^{119}Sn no sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ podem dar informações no sítio do Ru e, desta forma, contribuir para fornecer mais dados, que ajudem a esclarecer qual é a estrutura magnética do Ru-1222 , e complementar os estudos realizados nos compostos de Ru-1212 , que foram apresentados no capítulo anterior. É também de interesse medir o campo magnético no plano das camadas de RuO_2 , um parâmetro relevante para o estabelecimento da supercondutividade nestes compostos magnéticos.

5.2 Experimental

Amostras de cerâmicas do sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ com composições nominais para $x = 0; 0,02; 0,04$ e $0,06$, foram preparadas através das reações de estado sólido, em quantidades estequiométricas calculadas para os óxidos de RuO_2 , SrCO_3 , CeO_2 , Gd_2O_3 , CuO e $^{119}\text{SnO}_2$. Esses óxidos foram misturados e bem macerados, de forma a assegurar uma total homogeneização dos pós. As diferentes

misturas de óxidos foram prensadas sob a forma de pastilhas, e levadas ao forno para uma reação preliminar de síntese ao ar a 970°C por 24 horas. Num segundo tratamento térmico, as amostras foram novamente trituradas, pressurizadas e aquecidas até 1065°C em fluxo de oxigênio por 72 horas, seguido de um esfriamento até a temperatura ambiente a uma taxa de 45°C/h .

A caracterização estrutural dessas amostras foi realizada, através de medidas de difração de raios-X (DRX). Foi utilizado um difratômetro, modelo Rigaku, com radiação de $\text{CuK}\alpha$, em intervalos de varredura de $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ nas amostras pulverizadas.

As amostras dopadas com ^{119}Sn foram analisadas por espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn . Os espectros Mössbauer (EM) foram obtidos à temperatura ambiente (TA) e a 4,2 K numa geometria de absorção, com um espectrômetro convencional no modo de modo senoidal, e utilizando uma fonte radioativa de $^{119}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$, à qual serão referidos todos os valores dos deslocamentos isoméricos obtidos. Em uma dessas amostras (para $x = 0,02$) foi feita uma análise Mössbauer adicional, através de várias medidas a diferentes temperaturas, isto é, variando desde a temperatura ambiente até a temperatura de 50 K.

As medidas de susceptibilidade magnética *ac* foram realizadas baixo um campo magnético aplicado de 5 Oe, e frequência de 500 Hz em um magnetômetro, SQUID *Quantum Design*.

5.3 Resultados e Discussão

Os difratogramas resultantes das medidas de DRX realizadas nessas amostras, são apresentados na Fig. 5.1. Os padrões de difração revelam, conforme era esperado, uma fase dominante de simetria tetragonal, característica do *Ru-1222*. Entretanto, para concentrações mais altas de *Sn* ($x = 0,04$ e $0,06$), observa-se que há uma inversão da intensidade dos dois picos principais, (107) e (110); e pode-se atribuir esta inversão à formação de uma fase secundária, identificada como uma perovskita de *SrRuO*₃. Foi assumido o grupo espacial tetragonal *I4/mmm* para todas as concentrações de amostras, e os dados ajustados, através do método de *Rietveld* para refinamentos estruturais.

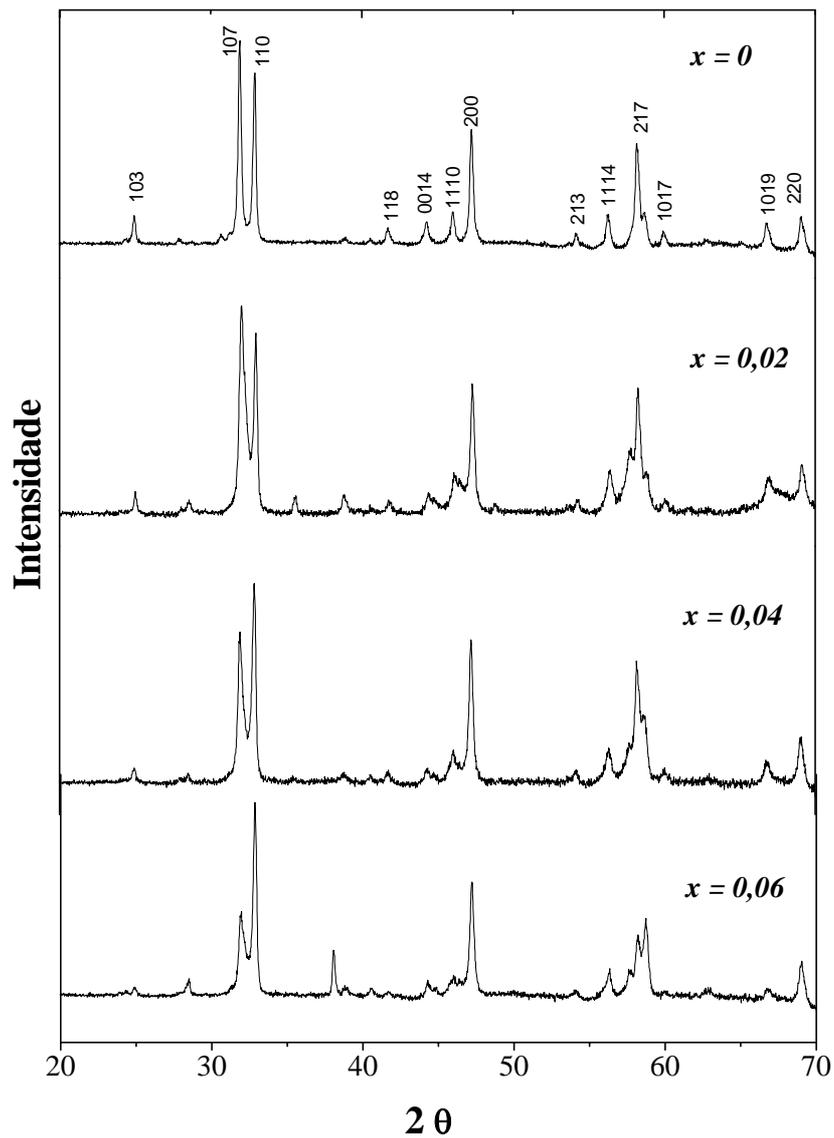


Fig. 5.1 - Diagramas de DRX das amostras de $\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$.

Os valores obtidos para os parâmetros de rede mostram que não há dependência da concentração (x) em Sn nas amostras estudadas. Foi observada uma variação mínima, dentro do erro das medidas, pois os valores do parâmetro de rede, a situam-se

na faixa de $\approx 3,839(5)$ a $3,844(5)$ Å, e aqueles de c vão de $\approx 28,558(3)$ a $28,529(9)$ Å. Pode-se afirmar que para concentrações de x , variando de 0 a 0,06, não há mudança no volume da cela unitária.

Os EM obtidos à TA indicam a existência de dois sítios de Sn (Fig. 5.2), que foram ajustados, assumindo a superposição de um singlete e um dubleto. O dubleto é associado ao Sn que foi para o sítio do Ru , numa configuração distorcida de octaedros de oxigênios. O valor do deslocamento isomérico (δ) indica que o Sn entra nas camadas de RuO_2 como Sn^{4+} . O valor do desdobramento quadrupolar (ΔE_q) é maior que o característico medido para o SnO_2 , e é comparável àqueles reportados para os cupratos convencionais dopados com Sn [8], refletindo uma distorção nas vizinhanças dos oxigênios. O singlete representa configurações eletrônicas locais de mais alta simetria para o Sn , e a sua presença é uma contribuição dada pela perovskita pseudocúbica de SrSnO_3 . É uma fase secundária de Sn , também formada nessas amostras, em percentual abaixo do valor detectável pelas medidas de DRX, mas observada pela espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn .

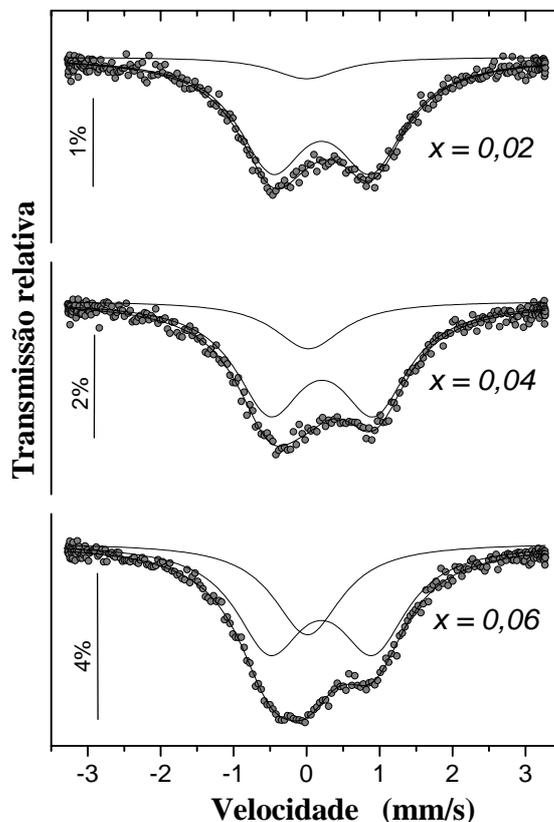


Fig. 5.2 – Espectros Mössbauer obtidos a 300 K para amostras do sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$

Na Fig. 5.3 (a) são apresentados os EM obtidos a 4,2 K para as amostras do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$. Esses espectros foram ajustados com o programa *Normos distribution*, assumindo a presença de um singlete e uma distribuição de campo magnético hiperfino $P(B_{\text{hf}})$, e as distribuições correspondentes de $P(B_{\text{hf}})$, com máximo próximo a 3 T, são mostradas na Fig. 5.3 (b). Essa distribuição resulta da anisotropia local do Sn na vizinhança do sítio de Ru. Os EM dessas amostras indicam que o Sn está substituindo progressivamente o Ru na fase principal do composto Ru-1222. Os parâmetros hiperfinos, resultantes desses ajustes estão reunidos na Tab. 5.1. O ajuste dos dados Mössbauer foi feito com todas as larguras de linha fixadas no valor de 1,14 mm/s, por ser este o mesmo valor obtido na medida de uma folha natural de Sn com essa mesma fonte de $^{119}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$.

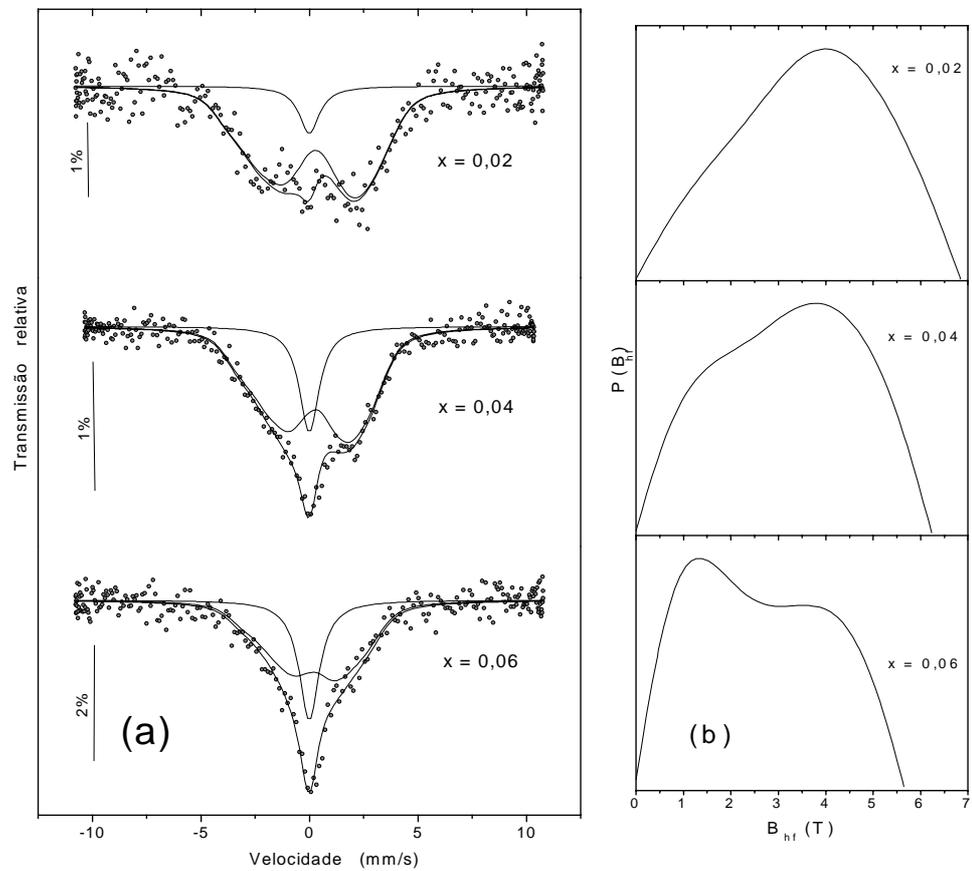


Fig. 5.3 - Espectros Mössbauer obtidos a 4,2 K (a), probabilidade de distribuição do campo magnético hiperfino (b) para amostras do sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$.

Tab. 5.1- Parâmetros hiperfinos Mössbauer das amostras: $(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$

x	Sítio	T=300 K			T=4,2 K			
		δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	Δ_{eff} (mm/s)	B_{hf} (T)	A (%)
0,02	I	0,00(3)	---	10(2)	0,00(3)	---	---	10(2)
	II	0,200(7)	1,36(2)	90(2)	0,19(2)	-0,50(2)	3,64(11)	90(2)
0,04	I	0,02(3)	---	19(2)	0,01(3)	---	---	19(2)
	II	0,210(7)	1,42(2)	81(2)	0,19(2)	-0,56(2)	3,20(06)	81(2)
0,06	I	0,01(3)	---	32(2)	0,01(3)	---	---	32(2)
	II	0,200(7)	1,42(2)	68(2)	0,19(2)	-0,50(2)	2,62(09)	68(2)

δ = deslocamento isomérico relativo à fonte $^{119}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$; ΔE_q = desdobramento quadrupolar; Δ_{eff} = deslocamento quadrupolar efetivo no espectro desdobrado magneticamente; B_{hf} = campo magnético hiperfino; A = área de absorção relativa.

Usando a relação $\Delta_{\text{eff}} = \Delta E_q (3\cos^2 \Theta - 1)/2$, (onde Θ é o ângulo entre o campo hf magnético e a componente principal V_{zz} , tensor gradiente de campo elétrico) com os valores médios de Δ_{eff} obtidos dos ajustes da distribuição de campo, e os valores de ΔE_q dos espectros à TA, calculamos um ângulo médio $\Theta_{\text{av}} \cong 73^\circ \pm 10^\circ$ para o Sn no sítio do Ru. O valor de Θ_{av} não difere do valor encontrado no estudo por EM do ^{57}Fe desse composto [2]. Desta forma, concluímos que nos compostos do sistema Ru-1222 existe também uma componente ferromagnética, tal como encontramos no estudo Mössbauer do ^{119}Sn para os compostos do sistema Ru-1212, descrito no capítulo anterior. Como V_{zz} está orientado ao longo do eixo-c, podemos concluir que, a componente ferromagnética, resultante da estrutura *canting* AF dos momentos de Ru está orientada ao longo do plano-a, b (plano de RuO_2). Este resultado é consistente com aquele anterior, obtido em nossos estudos Mössbauer do ^{119}Sn para o sistema Ru-1212 [9], conforme descrito no capítulo precedente. É importante ressaltar, que os compostos do sistema Ru-1212, estudados no capítulo anterior, têm no centro da estrutura cristalina um íon de Gd (o Gd ordena-se magneticamente a $\approx 2,5$ K [10]), enquanto que os do sistema Ru-1222 têm as camadas de terras raras, $\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}$, na mesma estrutura da fluorita. Esse fato, induz no primeiro sistema (1212), o aparecimento de uma pequena

componente ferromagnética nos sítios de *Gd*, visto que o *Gd* carrega um momento, indução esta que não estará presente nos sítios do *Eu*, não magnético, no segundo sistema (1222) [5].

O decréscimo do campo hiperfino magnético médio no plano com o respectivo aumento do conteúdo de *Sn*, conforme pode ser observado na Fig. 5.3 e nos valores apresentados na Tab. 5.1, é um forte argumento para assumir que o *Sn* substitui o *Ru* nos planos de RuO_2 , visto que a entrada de átomos diamagnéticos de *Sn* nos planos magnéticos de RuO_2 deve quebrar uma fração das cadeias de interação de troca. A redução da T_M com o aumento de x , que é observada através de medidas de susceptibilidade magnética, também confirma esta interpretação. Na Fig. 5.4 é apresentada a dependência com a temperatura da parte real da susceptibilidade ac normalizada para o sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$. O Efeito Meissner é observado abaixo de $T_{C2} = 14$ K, e uma transição magnética adicional a $T_M = 101$ K pode ser observada para o composto “pai”, sem dopar (detalhe na Fig. 5.4). Entretanto, as medidas de susceptibilidade ac das amostras dopadas com *Sn* não mostraram transição supercondutora. Mas diferentemente, dois picos foram observados para cada uma dessas amostras dopadas: o maior a $T = 83(1)$, $56(1)$, e $43(1)$ K, e o menor (detalhe na Fig. 5.4) a $T = 135(1)$, $114(1)$, e $95(1)$ K, para as concentrações de *Sn* $x = 0,02$, $0,04$ e $0,06$, respectivamente. Embora nenhum dos dois picos corresponda à transição magnética característica $T_M(\text{Ru})$ do sistema, a diminuição sistemática destas temperaturas com o conteúdo de *Sn* no composto é uma indicação de que o *Sn* diamagnético substitui o *Ru* magnético. Comportamento magnético similar foi constatado no *Ru*-1222, que não é supercondutor até 4,2 K [11], confirmando o comportamento magnético complexo deste composto com uma possível separação de fase [7].

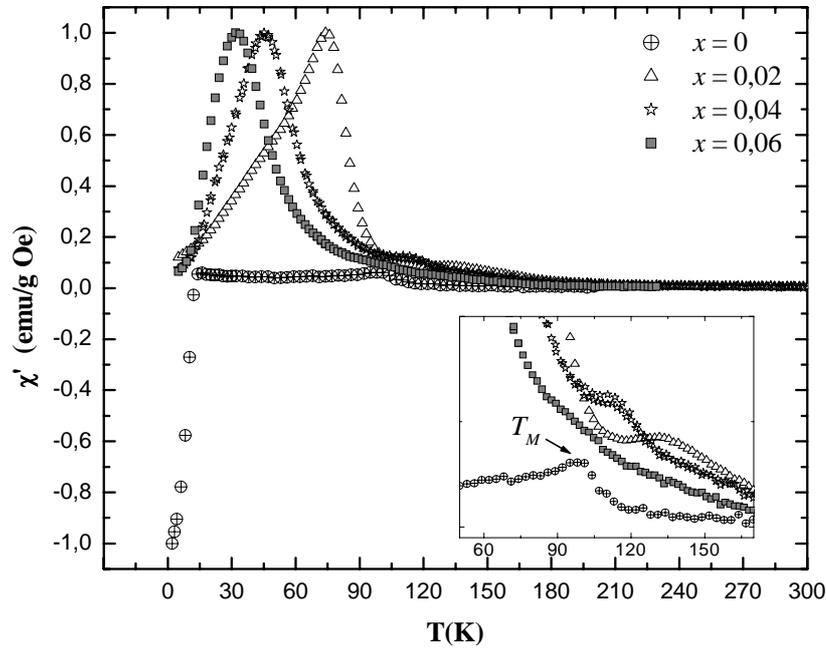


Fig. 5.4 - Dependência com a temperatura da susceptibilidade ac , χ' , do sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ medido com $H_{ac} = 5$ Oe. O detalhe na figura é uma ampliação, que mostra os picos menores e a transição magnética, T_M , no composto supercondutor.

Na Fig. 5.5 é apresentado um conjunto de EM coletados apenas para a amostra $x = 0,02$ à TA, 125 e 50 K. O espectro alargado obtido a 125 K é uma indicação de que o campo magnético hiperfino transferido (B_{hf}) começa a aparecer abaixo desta temperatura. Ao resfriar abaixo de 125 K, há uma contínua evolução em direção a uma estrutura magnética definida. Os valores dos campos magnéticos hiperfinos transferidos médios ($\langle B_{\text{hf}} \rangle$), tirados do ajuste dos dados obtidos para as medidas a 125 e 50 K, são 0,53(5) e 2,56(9) T, respectivamente. Este resultado é mais uma forte indicação de que os núcleos de Sn são sensíveis à ordem de longo alcance dos momentos de Ru .

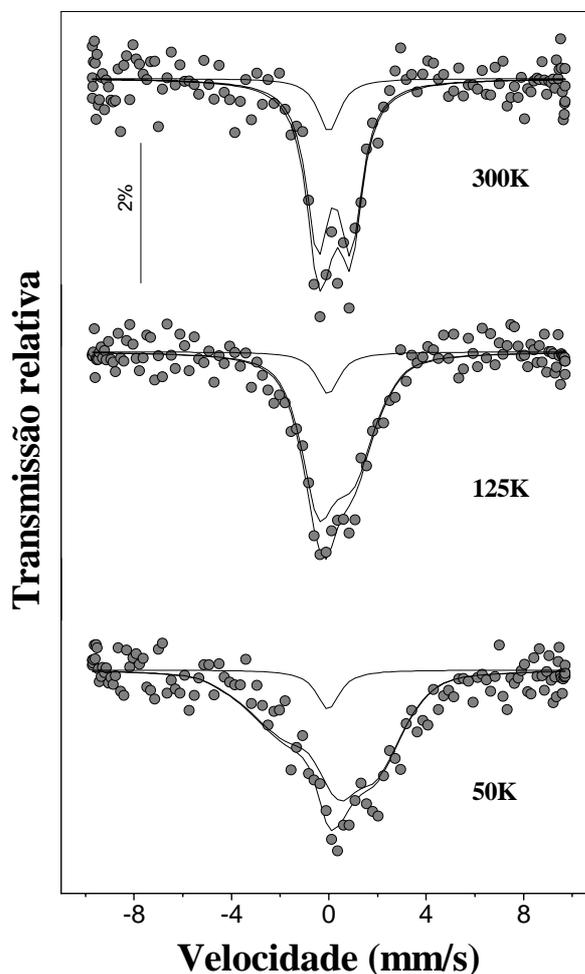


Fig. 5.5 - Espectros Mössbauer em função da temperatura, obtidos para a amostra $\text{Ru}_{0,98}\text{Sn}_{0,02}\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$.

Com o objetivo de confirmar a formação das fases ditas secundárias, e ter mais dados complementares para uma correta identificação, foi realizado um estudo paralelo com amostras de estannato de estrôncio (SrSnO_3) e rutenato de estrôncio (SrRuO_3).

Para estabelecer uma análise comparativa, foram preparadas, com o mesmo procedimento de reação do estado sólido, uma amostra "pura" (não-substituída) de SrSnO_3 e uma série de amostras de $\text{Sr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$, dopadas com ^{119}Sn , com $x = 0; 0,5$ e $0,10$. Essas amostras foram caracterizadas estruturalmente por DRX, e analisadas aquelas com Sn , através de medidas de espectroscopia Mössbauer à TA e a 4,2 K.

A Fig. 5.6 apresenta o conjunto de padrões resultantes da DRX realizada nas quatro amostras. Através dos picos de intensidade, é confirmada a formação de uma fase única para as amostras, ditas "puras", de SrRuO_3 (Fig. 5.6(a)) e SrSnO_3 (Fig. 5.6(d)). No caso das amostras dopadas com 5% Sn, são observados os mesmos picos característicos do SrRuO_3 e em muito menor intensidade, quase imperceptível, SrSnO_3 (Fig. 5.6(b)). Mas para a concentração de 10% de Sn, é bem visível a mistura das duas fases (Fig. 5.6(c)), identificadas comparativamente como SrRuO_3 e SrSnO_3 .

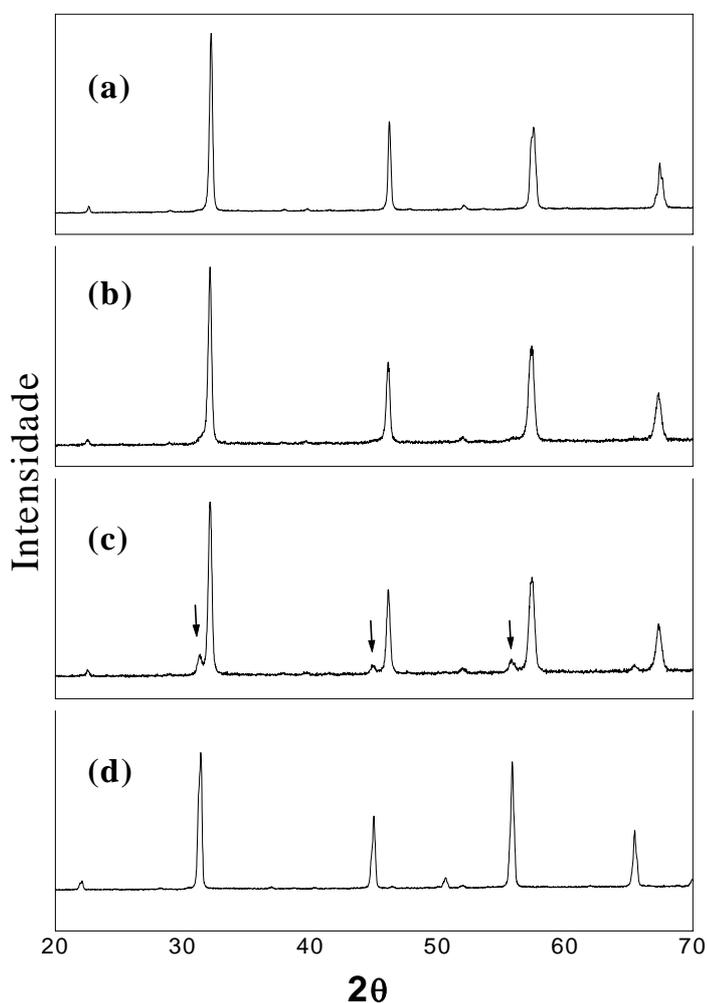


Fig. 5.6 - Diagramas de DRX das amostras: (a) SrRuO_3 ; (b) $\text{Sr}(\text{Ru}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})\text{O}_3$; (c) $\text{Sr}(\text{Ru}_{0,9}\text{Sn}_{0,1})\text{O}_3$ e (d) SrSnO_3 (As setas indicam os picos da fase secundária, o SrSnO_3 , os mesmos registrados em (d)).

Estes dados observados por DRX permitem sugerir que o *Sn* não substitui o *Ru* nessa estrutura da perovskita, SrRuO_3 ; parece que há uma tendência a formar o SrSnO_3 , nessa mesma estrutura. Resultado esse, que é confirmado pelas medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas à TA e a 4,2 K nas amostras com *Sn* (Fig. 5.7). Os EM à TA e a 4,2K foram todos ajustados com um único sítio cristalino: um singleto com deslocamento isomérico de valor aproximado de $\delta = 0$, correspondente ao SrSnO_3 à TA (Fig. 5.7(a)), ao $\text{Sr}(\text{Ru}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})\text{O}_3$ à TA (Fig. 5.7(b)) e ao $\text{Sr}(\text{Ru}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})\text{O}_3$ a 4,2K (Fig. 5.7(c)). Essa amostra dopada com 5% de *Sn*, e medida a 4,2K, não apresenta desdobramento magnético; é evidente a ausência de campo magnético hiperfino no espectro. Como é conhecido da literatura específica que a perovskita SrRuO_3 se ordena ferromagneticamente a 165 K [12], sugerimos que ao tentar substituir quimicamente o *Ru* pelo *Sn*, induzimos a formação de uma outra fase de perovskita, o SrSnO_3 .

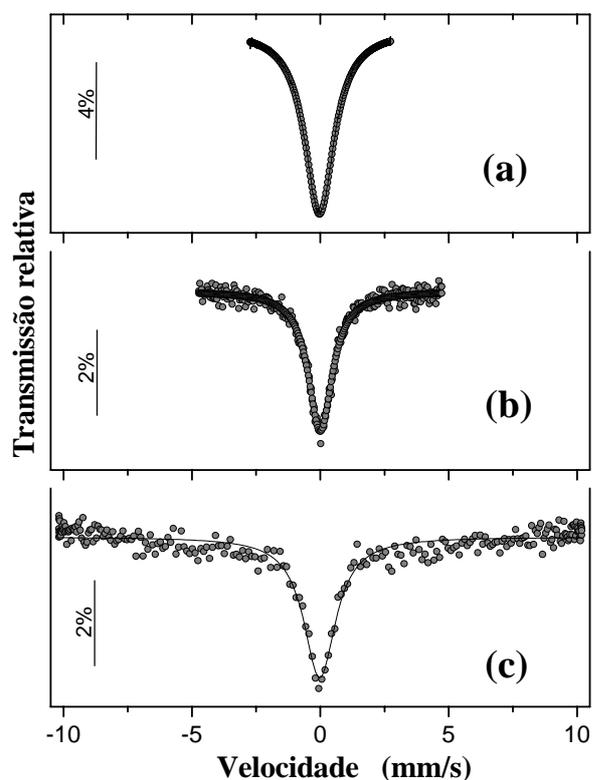


Fig. 5.7 - Espectros Mössbauer das amostras (a) SrSnO_3 , a 300 K, (b) $\text{Sr}(\text{Ru}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})\text{O}_3$ a 300 K e (c) $\text{Sr}(\text{Ru}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})\text{O}_3$ a 4,2 K.

Não obstante, o campo magnético hiperfino transferido, observado para as amostras do sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$, pode ser relevante, e a magnetização nas camadas de RuO_2 pode ser consideravelmente mais alta. Extrapolando esses valores de campo transferido, resulta num valor de aproximadamente 4 Tesla a 4,2 K para o campo médio nos sítios de Sn , conduzindo a um valor estimativo no sítio para o campo magnético no plano das camadas de RuO_2 , e que pode ser considerado como um limite inferior, devido a sua natureza de campo transferido. Como o Sn não carrega um momento magnético, a interpretação sobre a origem deste campo é mais imediata do que seria para o caso de estudos Mössbauer do ^{57}Fe , onde a maior parte do campo hf observado resulta do momento do próprio átomo de Fe .

O campo magnético hiperfino no plano das camadas de RuO_2 é importante para a coexistência da supercondutividade (SC) e do ferromagnetismo (FM) em cerâmicas com base no Ru [13]. De acordo com as teorias para super-redes de SC-FM, o parâmetro de ordem supercondutor deve exibir um nó na camada de FM, se a magnetização no plano exceder um determinado valor limite superior [14]. O alto valor médio do campo magnético hiperfino de aproximadamente 4 Tesla obtido, através das medidas Mössbauer, favoreceria o surgimento de tal nó. Este fato, poderia levar a um efeito muito baixo para provocar a quebra de pares de Cooper, movendo ao longo do eixo- c , e permitindo assim, o aparecimento da SC de *bulk* do composto.

5.4 Conclusões

Neste estudo, mostramos a vantagem do uso da espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn para a investigação de cerâmicas do sistema Ru-1222, onde se discute o problema de coexistência da supercondutividade e do magnetismo. Razão pela qual foram preparadas e estudadas essas amostras dopadas com ^{119}Sn . O efeito da dopagem dos compostos de Ru com Sn sobre as propriedades físicas pode ser detectado a nível microscópico, através desta técnica. Como o núcleo de Sn não possui momento

magnético, ele atua neste caso como uma sonda inócua ao magnetismo, e bastante adequada para investigar o comportamento da estrutura magnética na sua vizinhança.

O alargamento dos espectros Mössbauer observado a 4,2K é devido ao campo magnético hiperfino, induzido pelo ordenamento dos momentos magnéticos abaixo da temperatura de transição. A partir da análise inicial dos vários espectros medidos a 4.2K, foi confirmada a existência de um campo magnético transferido (B_{hf}) nos planos de $(\text{Ru}, \text{Sn})\text{O}_2$. E o valor de B_{hf} decresce com o aumento da concentração de Sn na dopagem das amostras.

Nas medidas com variação de temperatura, realizadas na amostra dopada com Sn para $x = 0,02$, são observadas não só a presença como a evolução desses campos magnéticos hiperfinos transferidos em temperaturas abaixo da temperatura de transição magnética, confirmando a análise inicial acima da presença da componente ferromagnética nos planos de $(\text{Ru}, \text{Sn})\text{O}_2$. Através dos espectros Mössbauer, é observado que o ordenamento magnético surge à temperatura de aproximadamente 125 K, sendo que o valor de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ aumenta quando se diminui a temperatura. A distribuição de campo magnético hiperfino é resultado da anisotropia na vizinhança do Sn que substitui o Ru no sistema Ru-1222 .

Todos os valores dos parâmetros hiperfinos determinados para o Ru-1222 , através dos espectros Mössbauer do ^{119}Sn , são da mesma ordem de grandeza que aqueles determinados no composto similar, o Ru-1212 . Isto confirma que o Sn está ocupando o lugar do Ru na estrutura, dentro de uma coordenação octaédrica distorcida de átomos de oxigênio, tal como foi observado no capítulo anterior.

5.5 Referências

-
- [1] L. Bauernfeind, W. Widder, e H. F. Braun, *Physica C* **254**, 151 (1995).
- [2] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, e O. Millo, *Phys. Rev. B* **55**, 3374 (1997).
- [3] T.J. Goodwin, H. B. Radousky e R. N. Shelton, *Physica C* **204**, 212 (1992)
- [4] Y. Tokunaga, H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kitaoka, H. Takagiwa, e J. Akimitsu, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5767 (2001).
- [5] J. D. Jorgensen, O. Chmaissem, H. Shaked, S. Short, P. W. Klamut, B. Dabrowski, e J. L. Tallon, *Phys. Rev B* **63**, 054440 (2001)
- [6] K. Kumagai, S. Takada, e Y. Furukawa, *Phys. Rev B* **63**, 180 509 (2001)
- [7] Y. Y.Xue, B. Lorenz, D. H. Cao e C. W. Chu, *Phys. Rev B* **67**, 184 507 (2003)
- [8] M. Breuer, B. Büchner, H. Micklitz, E. Baggio-Saitovitch, I. Souza Azevedo, R. Scorzelli, e M. M. Abd-Elmeguid, *Z. Phys. B* **92**, 331 (1993).
- [9] Ada López, I. Souza Azevedo, J. E Musa, E. Baggio-Saitovitch, e S. García García, *Phys. Rev. B* **68**, 13516 (2003).
- [10] J.W. Lynn, B. Keimer, C. Ulrich, C. Bernhard, e J.L. Tallon, *Phys. Rev. B* **61**, R14964 (2000).
- [11] I. Felner, U. Asaf, e E. Galstyan, *Phys. Rev. B* **66**, 024503 (2002).
- [12] T.C. Gibb Greatrex R., Greenwood N.N., e Snowdon K.G., *Solid State Chem.* **14**, 193 (1975).
- [13] W. E. Pickett, R. Weht, e A. B. Shick, *Phys. Rev Lett.* **83**, 3713 (1999).
- [14] V. Prokić, A. I. Buzdin, e L. Dobrosavljevic-Grujic, *Phys. Rev B* **59**, 587 (1999).

Capítulo 6

Dopagem do ^{57}Fe no Sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$

6.1 Introdução

A coexistência de magnetismo ($T_M \sim 133$ K) e supercondutividade ($T_C \sim 45$ K) observada em rutenocupratos $\text{RuSr}_2(\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Y})\text{Cu}_2\text{O}_8$, (*Ru-1212*), continua sendo um tema de interesse [1,2]. A estrutura magnética dos compostos *Ru-1212* ainda é uma questão em discussão, apesar dos vários estudos realizados nos últimos anos sobre sua magnetização a nível microscópico, utilizando diferentes técnicas experimentais como a ressonância magnética nuclear (RMN) [3,4] e a difração de pó de neutron (DPN) [5]. Por RMN foram detectados dois estados de valência do *Ru* (5^+ e 4^+). Além disso, também foram reportados estudos com espectroscopia Mössbauer (EM) do ^{119}Sn [6], ^{155}Gd [7] e ^{99}Ru [8], todos confirmando a presença de uma componente do campo magnético no plano de RuO_2 . Em outros trabalhos, a sonda de ^{57}Fe também tem sido utilizada para estudar por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , supercondutores de estrutura cristalina semelhante, $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1,6}\text{Ce}_{0,4})\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (*Ru-1222*) [9] e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (*YBCO*) [10].

Tendo como objetivo, obter mais informações sobre as propriedades físicas dos rutenocupratos, apresentamos neste capítulo, um estudo de EM no composto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ do sistema *Ru-1212*, usando o isótopo de ^{57}Fe como dopante. E como complementação a esta investigação, ampliamos o conjunto de amostras estudadas para comparar o composto *Ru-1212* com as séries de compostos $\text{Sr}_2\text{Gd}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_6$ (*Sr-2116*) e $\text{Sr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$, onde o íon *Ru* tem estados de valência 5^+ e 4^+ , respectivamente.

6.2 Experimental

Amostras policristalinas foram preparadas pelo método de reação de estado sólido, utilizando materiais de alta pureza RuO_2 , SrCO_3 , Gd_2O_3 e CuO . Óxido de ferro enriquecido, $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$, foi usado para dopar as amostras. Para tentar determinar a substituição preferencial do Ru ou do Cu pelo Fe , foram preparados dois conjuntos similares de amostras, variando a concentração do ^{57}Fe , e assumindo para os cálculos estequiométricos, a hipótese de ocupação do Fe no sítio do Ru para um dos conjuntos, e no sítio do Cu para o outro. Assim, as séries de amostras preparadas são:

- $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, ($x = 0,005; 0,01; 0,02$ e $0,10$).
- $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_8$, ($x = 0,01$ e $0,10$).
- $\text{Sr}_2(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{GdO}_6$, ($x = 0,01$ e $0,10$).
- $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{SrO}_3$, ($x = 0,01$ e $0,10$).

Os tratamentos térmicos usados para sintetizar as amostras estão descritos no Capítulo 2 desta tese. O padrão de difração de raios-X (DRX) à temperatura ambiente foi obtido em um difratômetro automático de pó, modelo Rygaku, em intervalos de varredura de $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. A resistividade dc (método de quatro pontos) foi medida desde a temperatura ambiente (TA) até 4,2 K. Medidas de magnetização ac foram feitas no magnetômetro, tipo *Quantum Design* SQUID. Os espectros Mössbauer (EM) do ^{57}Fe foram coletados à TA e a 4,2 K em geometria de transmissão, usando um espectrômetro convencional no modo senoidal e uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. Uma das amostras (1% de Fe no Ru) foi selecionada para fazer medidas de EM com variação de temperatura (133, 50 e 4,2 K).

6.3 Resultados e Discussão

Usualmente, nos materiais do tipo HTSC baseados no plano de Cu-O , o ^{57}Fe substitui o Cu , e tem sido observado que uma pequena quantidade desse dopante pode ocasionar distúrbios no sistema, suprimindo a supercondutividade. Nos rutenocupratos apresenta-se outra alternativa, já que o Fe tem propriedades químicas semelhantes ao Ru (o Ru está situado abaixo do Fe na tabela periódica) e pode ocupar o lugar do Ru

nos planos magnéticos de RuO_2 , adjacentes aos planos de CuO_2 , responsáveis pela supercondutividade.

Os padrões de DRX para a série dopada $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ com $x = 0,005; 0,01; 0,02$ e $0,10$ podem ser vistos na Fig. 6.1. Todos esses difratogramas de raios-X apresentam picos bem definidos, reproduzindo os planos característicos da estrutura tipo-1212. Não foi encontrada nenhuma fase espúria para $x = 0,005; 0,01$ e $0,02$, entretanto, uma pequena quantidade do composto ferromagnético itinerante SrRuO_3 foi detectada na amostra com maior concentração de ^{57}Fe ($x = 0,10$).

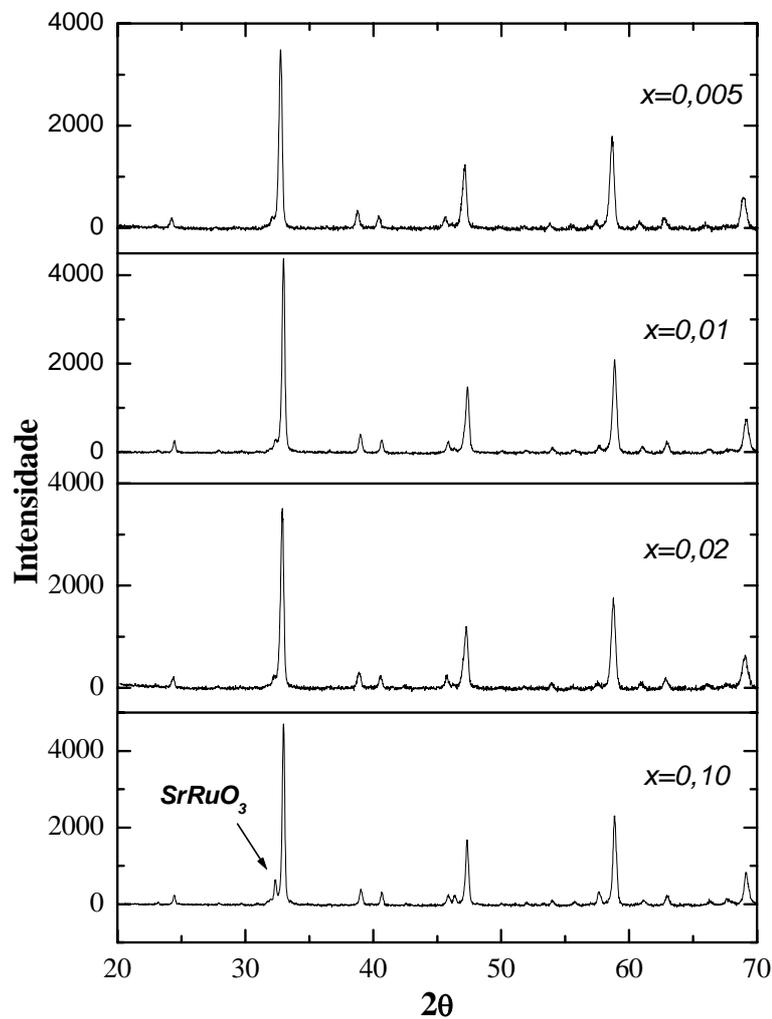


Fig. 6.1 - Padrões de DRX para o sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ com composições nominais de $x = 0,005; 0,01; 0,02$ e $0,10$. A seta indica o pico da fase secundária de SrRuO_3 .

Foram determinados os parâmetros a e c da estrutura cristalina tetragonal do sistema, utilizando o método de refinamento *Rietveld* sobre os dados de DRX, e os valores resultantes são mostrados na Tab. 6.1. Não foi observada nenhuma variação significativa nos valores dos parâmetros a e c para o conjunto de amostras com substituição do Ru pelo Fe . Este é um resultado esperado, visto que os raios iônicos do Ru^{4+} e 5^+ são 0,75 e 1,06 Å, respectivamente, e os raios iônicos do Fe^{2+} e 3^+ são 0,760 e 0,705 Å, respectivamente.

Tab. 6.1 - Parâmetros de rede obtidos para as amostras do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

x	$a = b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å) ³
0,005	3,838(6)	11,541(5)	170,064
0,01	3,838(1)	11,548(1)	170,121
0,02	3,839(7)	11,544(1)	170,198
0,10	3,839(3)	11,537(5)	170,077

Na Fig. 6.2, conforme apresentada abaixo, fica evidenciada a diferença de comportamento da resistividade com a temperatura para essas amostras com valores de $x = 0; 0,005$ e $0,01$. As temperaturas de transição supercondutora, T_C , tomadas nos máximos das curvas de resistividade, são de 50, 40 e 20 K, respectivamente. A rápida diminuição da T_C com o aumento da dopagem em Fe , sugere que pode ocorrer uma desordem na estrutura do composto, e que, provavelmente uma pequena quantidade do Fe passa então, a ocupar o sítio do Cu nos planos supercondutores. Este processo apresenta semelhanças com aquele anteriormente observado no caso do supercondutor YBCO , que tendo dois tipos de sítio de Cu com características diferentes, o acréscimo do Fe a partir de um certo valor induz a ocupação daquele sítio, considerado como responsável pela supercondutividade, e afeta drasticamente a T_C [10].

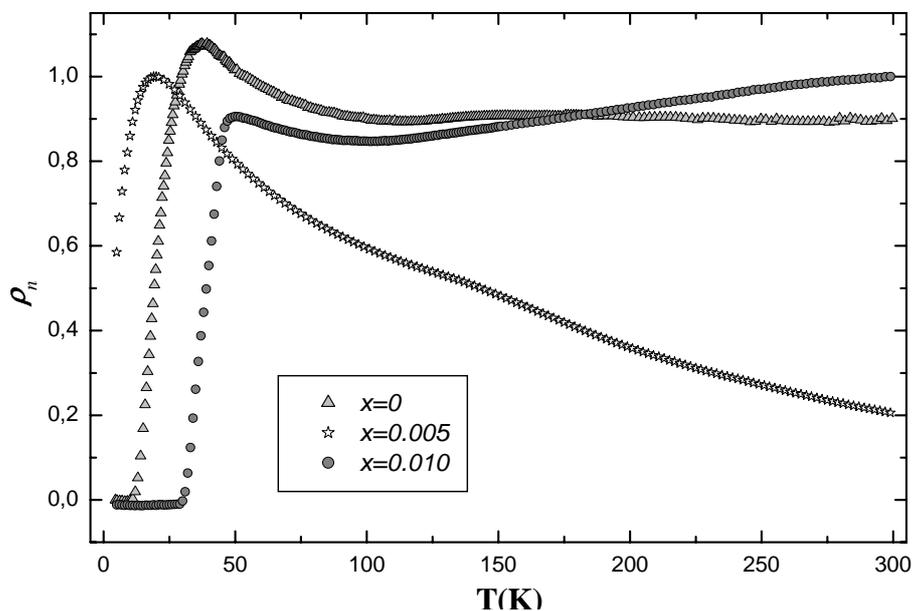


Fig. 6.2- Dependência da resistividade normalizada, ρ_n , com a temperatura, T , para as amostras da série $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (composições nominais).

Os resultados das medidas de EM à TA para as amostras do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ com $x = 0,005; 0,01; 0,02$ e $0,10$ são apresentados na Fig. 6.3. Os dados foram ajustados com três dupletos quadrupolares simétricos. Os parâmetros hiperfinos correspondentes são reportados na Tab. 4.2. O dupleto-I, de maior intensidade, foi atribuído ao Fe no sítio do Ru numa coordenação distorcida de octaedros de oxigênios; o dupleto-II foi atribuído ao Fe substituindo o átomo de Cu , coordenado por uma pirâmide de oxigênios; e o dupleto-III, de menor intensidade, provavelmente corresponde a uma configuração com vacância de oxigênio. Estes espectros se assemelham muito aos EM do ^{57}Fe , reportados no trabalho do supercondutor YBCO , onde foi constatado, que inicialmente os núcleos de Fe ocupam preferencialmente o sítio do $\text{Cu}(1)$ na cadeia, sítio este, que é equivalente ao do Ru na estrutura dos rutenocupratos [11]. Os parâmetros hiperfinos correspondentes a essas medidas de EM à TA são apresentados na Tab. 6.2. Esses resultados mostram também que, aparentemente, a área de ocupação dos sítios (I, II e II) independe da concentração (x) de Fe nas diferentes amostras.

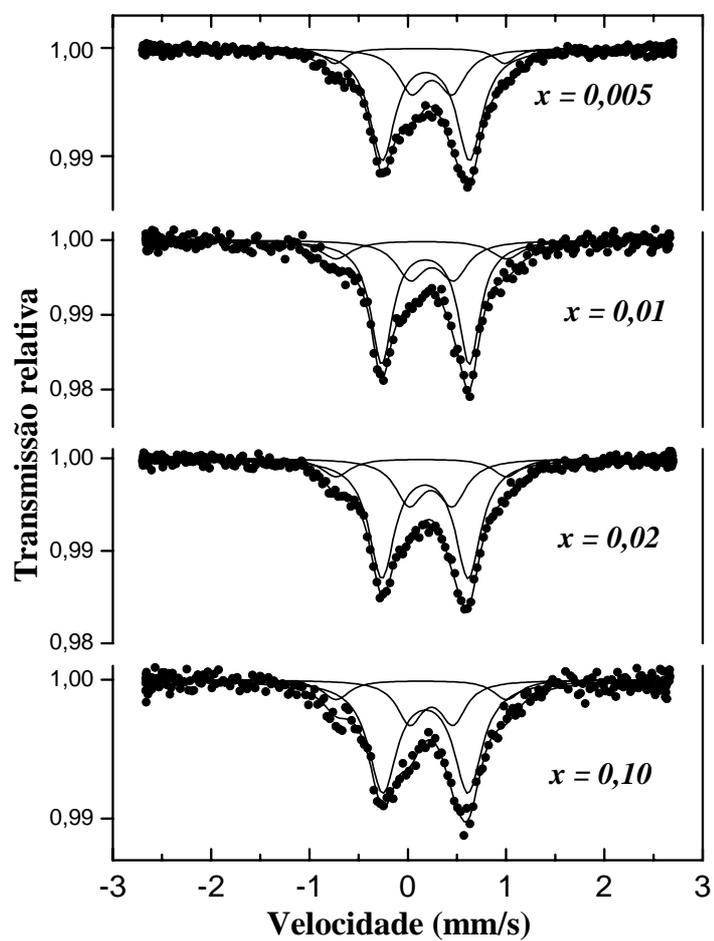


Fig. 6.3 - EM do ^{57}Fe à TA para o sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ com valores nominais x . Ajustes com três dubletos simétricos.

Tab. 6.2 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos à TA para as amostras do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

x	sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
0,005	I	0,29	0,88	0,26	66
	II	0,36	0,43	0,33	26
	III	0,23	1,72	0,31	8
0,01	I	0,29	0,88	0,26	66
	II	0,36	0,44	0,34	23
	III	0,24	1,73	0,38	11
0,02	I	0,29	0,88	0,31	64
	II	0,35	0,44	0,34	25
	III	0,25	1,73	0,34	11
0,10	I	0,29	0,88	0,34	62
	II	0,35	0,44	0,31	25
	III	0,24	1,73	0,33	13

δ = deslocamento isomérico relativo ao Fe metálico;
 ΔE_q = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha;
A = área de absorção relativa.

Na Fig. 6.4 são apresentados os espectros Mössbauer adquiridos a 4,2 K para as amostras do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ com diferentes concentrações de Fe . É importante observar, que os três sub-espectros paramagnéticos encontrados à TA desdobram-se magneticamente à temperatura de He líquido; portanto, foram necessários três sextetos para ajustar os espectros. Os valores dos parâmetros hiperfinos são apresentados na Tab. 5.3. Assumimos que o sub-espectro de maior intensidade (sítio-I) mede a interação Ru-Fe , enquanto que o sítio-II mede a interação Cu-Fe . Utilizando a relação $\Delta_{\text{eff}} = \Delta E_q (3\cos^2 \Theta - 1)/2$, (onde Θ é o ângulo entre o campo hf magnético e a componente principal V_{zz} , tensor gradiente de campo elétrico), com os valores médios de Δ_{eff} , obtidos dos ajustes dos espectros magnéticos a 4,2 K, e os valores de ΔE_q , obtidos dos ajustes dos espectros à TA, foi possível calcular um ângulo médio (Θ_{av}) para os diferentes sítios do Fe .

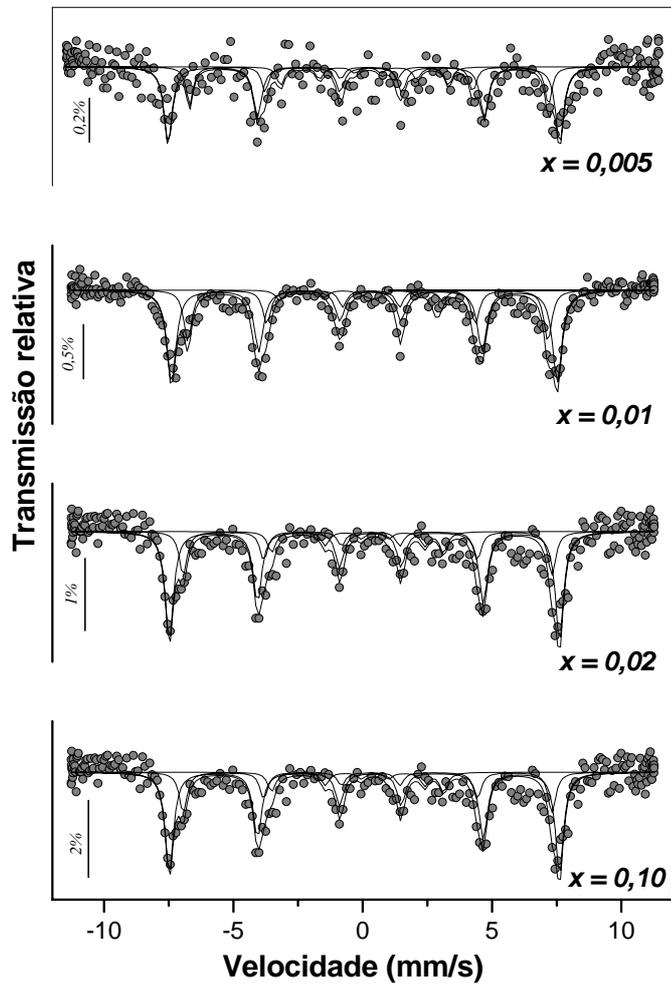


Fig. 6.4 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe obtidos a 4,2 K para amostras do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, com valores nominais de x .

Esses óxidos *HTSC* são altamente anisotrópicos com suas estruturas cristalográficas em camadas, favorecendo um fraco acoplamento com os planos supercondutores. Através da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em materiais dopados, a relação entre supercondutividade e antiferromagnetismo tem sido bastante investigada. Num desses trabalhos [12] realizado no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (*YBCO*) rico em oxigênio, focalizando essa relação (SC versus AFM) para uma grande família de cátions substituintes, foi observado, que sempre que cátions são dopados em sítios fora do plano de $\text{Cu}(2)$, o bastante para o desaparecimento da supercondutividade (*Pr* no sítio do *Y* ou *Fe* no sítio de $\text{Cu}(1)$), um ordenamento AFM estático de longo alcance é

induzido nestes planos. Nesse sistema YBCO , os átomos de Fe ocupam, preferencialmente os sítios de $\text{Cu}(1)$, das camadas de CuO , ditas “reservatórios” de oxigênio”, e que formam cadeias planas (CuO) na estrutura. Quando uma pequena fração dos átomos de Fe entra nos sítios de $\text{Cu}(2)$, de outras camadas de CuO , formando planos (CuO_2), responsáveis pela supercondutividade, esta propriedade é suprimida. Quando situado no sítio de $\text{Cu}(2)$, os núcleos de Fe sentem um campo magnético hiperfino, devido ao ordenamento antiferromagnético do Cu . Esse campo de troca nos íons de Fe , localizados nos planos, são observados no espectro Mössbauer como um sexteto. Os resultados obtidos neste estudo das amostras do sistema Ru-1212 indicam que o sítio de Cu nesta estrutura se comporta de uma forma similar ao sítio de $\text{Cu}(2)$ na estrutura do YBCO . Quando uma pequena parte do Fe dopante não vai para o sítio de Ru , mas para o de Cu , uma parte do Cu é substituída pelo Fe , e um ordenamento AFM de longo alcance é induzido nos planos de CuO_2 .

Tab. 6.3 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a 4,2 K para as amostras do sistema $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

x	Sítio	δ (mm/s)	Δ_{eff} (mm/s)	\mathbf{B}_{hf} (T)	Θ (graus)	Γ (mm/s)	\mathbf{A} (%)
0,005	I	0,29	-0,27(3)	47(4)	69	0,38	62
	II	0,35	-0,16(6)	43(5)	73	0,32	25
	III	0,24	-0,13(3)	20(4)	57	0,34	13
0,01	I	0,29	-0,23	45(5)	66	0,38	62
	II	0,35	-0,15	42(4)	71	0,35	24
	III	0,24	-0,36	19(4)	63	0,38	14
0,02	I	0,28	-0,33	46(3)	73	0,38	63
	II	0,35	-0,17	42(4)	74	0,35	24
	III	0,25	-0,31	20(3)	62	0,37	13
0,10	I	0,29	-0,23	46(7)	66	0,38	64
	II	0,35	-0,11	44(4)	65	0,35	24
	III	0,25	-0,67	20(6)	74	0,36	12

δ = deslocamento isomérico relativo ao Fe metálico; Δ_{eff} = deslocamento quadrupolar efetivo no espectro desdobrado magneticamente; Θ = ângulo entre o campo hf magnético e a componente principal V_{zz} , tensor gradiente de campo elétrico; Γ = largura de linha; \mathbf{A} = área de absorção relativa.

Medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura, realizadas na amostra com 1% de Fe , $(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, permitem acompanhar as mudanças no seu comportamento. Na Fig. 6.5 são apresentados os EM adquiridos a 133, 50 e 4,2 K. O espectro a 133 K foi ajustado com três dubletos simétricos com valores de parâmetros hiperfinos, próximos aos da medida à TA, indicando que o campo magnético hiperfino (B_{hf}) começa a aparecer abaixo desta temperatura. Ao resfriar a amostra abaixo de 133 K, ocorre uma contínua evolução em direção a uma estrutura magnética definida. É observado no espectro a 50 K, que o sítio-I se desdobra magneticamente, enquanto que os sítios II e III ainda permanecem no estado paramagnético. Este resultado permite atribuir o sítio-I ao Fe no lugar do Ru , posto que o ordenamento magnético, devido à sub-rede de Ru se dá a T_M (~ 133 K). A distribuição do campo magnético hiperfino abaixo de T_M pode ser associada à falta de homogeneidade na vizinhança do núcleo do Fe que ocupa o lugar do Ru . Os valores dos parâmetros hiperfinos correspondentes a esses EM são apresentados na Tab. 6.4.

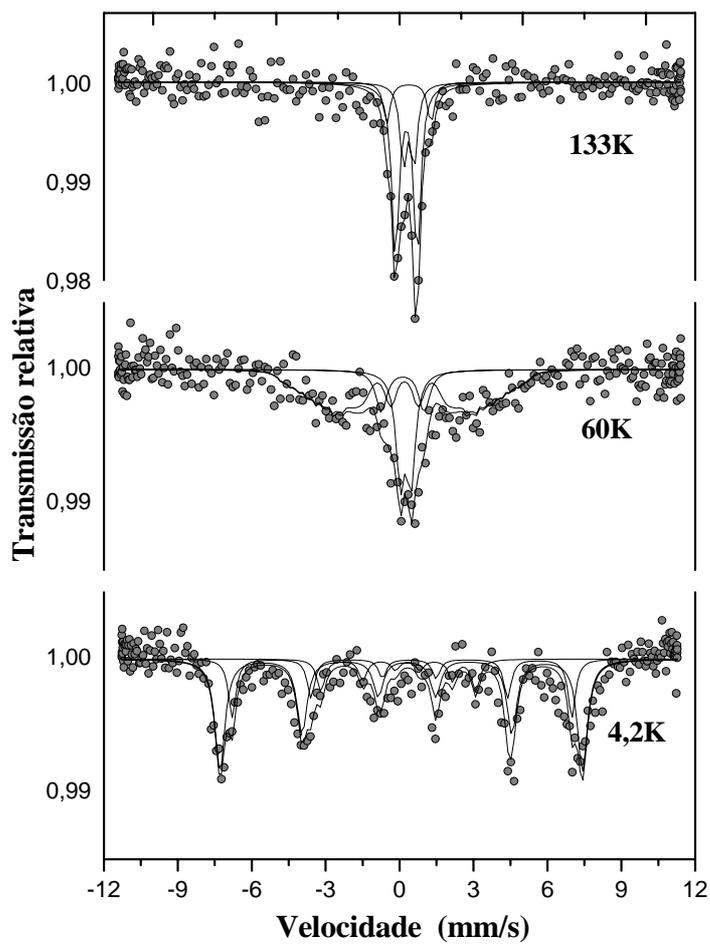


Fig. 6.5 - Espectros Mössbauer obtidos a diferentes temperaturas para a amostra de do sistema $(\text{Ru}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

Tab. 6.4 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a diferentes temperaturas para a amostra $(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

T (K)	sítio	δ (mm/s)	ΔEq (mm/s)	Δ_{eff} (mm/s)	\mathbf{B}_{hf} (T)	Θ (graus)	Γ (mm/s)	A (%)
120	I	0,29	0,88	--	--	--	0,35	60
	II	0,36	0,42	--	--	--	0,33	26
	III	0,23	1,79	--	--	--	0,33	14
60	I	0,31	--	0,00	21(2)	55	0,26	61
	II	0,36	0,43	--	--	--	0,34	26
	III	0,24	1,74	--	--	--	0,38	13
4,2	I	0,29	--	-0,23	45(5)	66	0,38	62
	II	0,35	--	-0,15	42(4)	71	0,35	24
	III	0,24	--	-0,36	19(4)	63	0,38	14

δ = deslocamento isomérico relativo a ^{57}Fe ; ΔEq = desdobramento quadrupolar; Δ_{eff} = deslocamento quadrupolar efetivo no espectro desdobrado magneticamente; Θ = ângulo entre o campo hf magnético e a componente principal V_{zz} , tensor gradiente de campo elétrico; \mathbf{B}_{hf} = campo magnético hiperfino; e Γ = largura de linha; A = área de absorção relativa.

Para ampliar a investigação, preparamos outro grupo de amostras desse mesmo sistema, tentando através dos cálculos estequiométricos uma substituição alternativa, ou seja, fazendo esses cálculos como se o *Fe* estivesse substituindo ao *Cu* e não ao *Ru*. De acordo com esses cálculos, duas novas amostras do sistema $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_8$, com concentrações de ^{57}Fe , $x = 0,01$ e $0,10$. foram igualmente preparadas, caracterizadas por DRX, e analisadas por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe .

Na Fig. 6.5, estão apresentados os difratogramas de DRX, referentes às duas amostras, intencionalmente dopadas no sítio do *Cu*. Esses difratogramas de raios-X apresentam picos bem definidos, reproduzindo os planos característicos da estrutura tipo-1212. Não foi detectada nenhuma fase espúria para $x = 0,01$. Mas, uma pequena quantidade do composto ferromagnético itinerante, o SrRuO_3 , foi detectada na amostra com maior concentração de ^{57}Fe ($x = 0,10$). Foi assumido o grupo espacial tetragonal $P4/mmm$ para a estrutura de todas as amostras, e os dados de DRX foram ajustados usando o método de *Rietveld* para os refinamentos estruturais. Os resultados obtidos para os parâmetros de rede, a e c são reportados na Tab. 6.5.

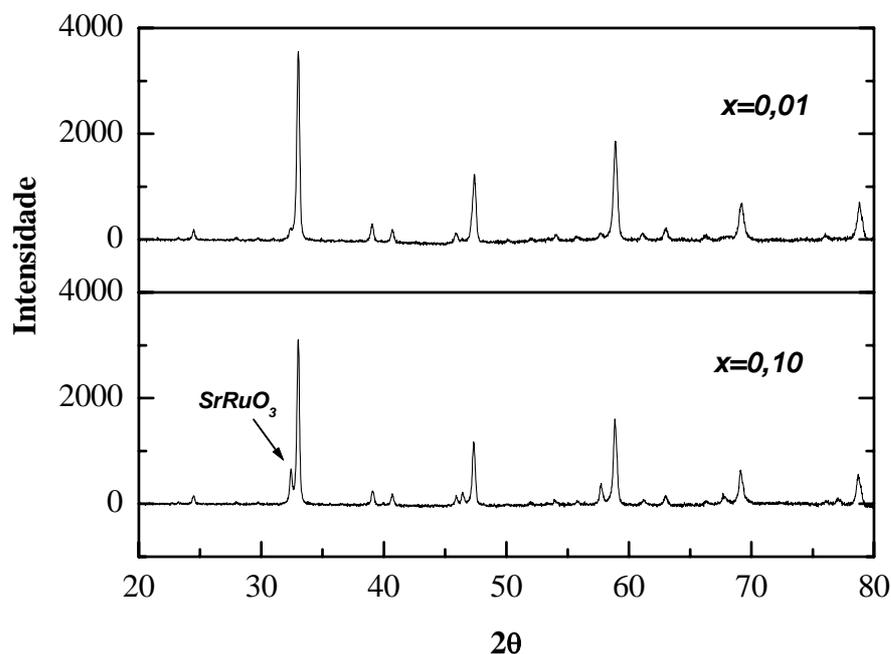


Fig. 6.6 - Padrões de DRX para o sistema $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_8$ com composições nominais de $x=0,01$ e $0,10$. O pico da fase secundária de SrRuO_3 está indicado pela seta.

Tab. 6.5 - Parâmetros da rede cristalina das amostras do sistema $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{x-1}\text{Fe}_x)_2\text{O}_8$.

x	$a = b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å) ³
0,01	3,838(9)	11,547(6)	170,185
0,10	3,843(6)	11,542(1)	170,525

As amostras foram medidas por espectroscopia Mössbauer à TA (Fig. 6.7) e a 4,2 K (Fig. 6.8).

Os dados obtidos à TA para a amostra com $x=0,01$ foram ajustados, considerando três dubletos quadrupolares simétricos, cujos parâmetros hiperfinos correspondem aos dos sítios I, II e III, vistos anteriormente na Fig. 6.3, ou seja, são iguais aos obtidos para a amostra $(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, com substituição no Ru .

Entretanto, o EM da amostra com maior concentração de Fe ($x=0,10$), medida à TA, é bastante diferente, e foi ajustado com quatro dubletos quadrupolares

simétricos. Admitimos que o sítio-I corresponde ao Fe no sítio do Ru , o sítio-II corresponde ao Fe substituindo o átomo de Cu , e os sítios III e IV correspondem ao Fe em outras configurações de oxigênio, não identificadas.

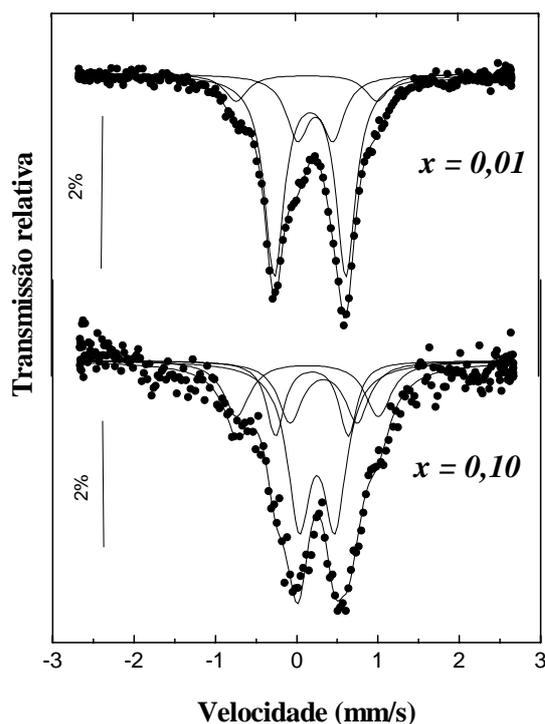


Fig. 6.7 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos para as amostras do sistema $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_8$, medidas à TA.

Os resultados dos ajustes são apresentados na Tab. 6.6. É importante ressaltar que o valor da área de absorção relativa do sítio-II, que corresponde ao Fe no plano CuO_2 , foi duplicado para a amostra com maior conteúdo de Fe . Este resultado corrobora nossa interpretação de que o sítio-II corresponde ao Fe no sítio do Cu , e está coerente com a fórmula estequiométrica utilizada para os cálculos do composto, que apresenta dois átomos de Cu por cela unitária.

É possível que, pela quantidade muito pequena, utilizada na amostra com menos Fe ($x = 0,01$), essa atribuição incorreta, do Fe no Cu , imposta no cálculo estequiométrico, não seja suficiente para influir fortemente nos dados resultantes das medidas de espectroscopia Mössbauer. Mas, isto não significa que a amostra não apresente defeitos estruturais, e uma pequena desordem, que não foram observados nestas medidas.

Tab. 6.6 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a 4,2 K para o sistema $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_8$.

x	sítio	δ (mm/s)	ΔEq (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
0,01	I	0,29	0,88	0,22	66
	II	0,36	0,44	0,32	23
	III	0,24	1,73	0,34	11
0,10	I	0,29	0,89	0,26	17
	II	0,36	0,44	0,34	46
	III	0,24	1,74	0,38	18
	IV	0,44	0,82	0,36	19

δ = deslocamento isomérico relativo ao ^{57}Fe ; ΔEq = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha; A = área de absorção relativa.

Na Fig. 6.8 estão representados os espectros Mössbauer do ^{57}Fe a 4,2 K para as duas amostras do composto $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_8$. Observamos que os mesmos sítios obtidos à TA, se desdobram magneticamente à temperatura do He líquido e, por isso, os ajustes dos dados foram realizados, considerando sextetos correspondentes. Os valores do deslocamento isomérico, da interação quadrupolar, do campo magnético hiperfino e das larguras de linha são reportados na Tab. 6.7.

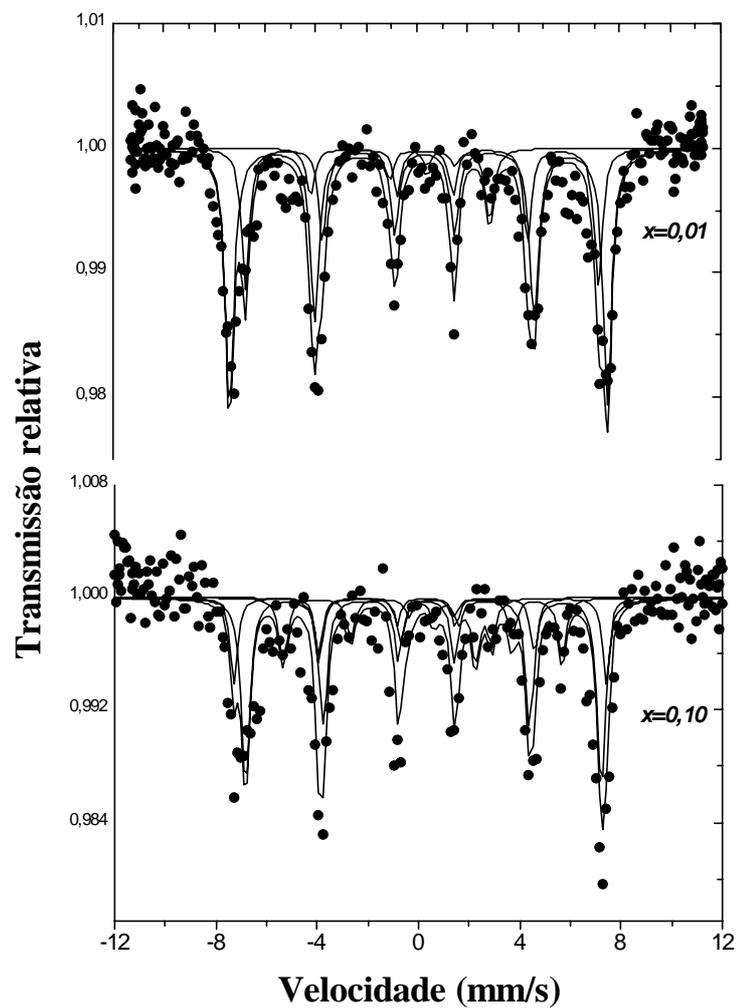


Fig. 6.8 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos para as amostras do composto $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_8$, com valores nominais de x , medidos a 4,2 K

Tab. 6.7 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer a 4,2 K para o sistema $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_8$.

x	sítio	δ (mm/s)	Δ_{eff} (mm/s)	\mathbf{B}_{hf} (T)	Θ (graus)	Γ (mm/s)	\mathbf{A} (%)
0,01	I	0,29	-0,20	46(1)	65	0,39	59
	II	0,37	-0,13	43(1)	68	0,36	31
	III	0,24	-0,67	20(3)	74	0,39	10
0,10	I	0,29	-0,24	45(1)	67	0,32	19
	II	0,36	-0,12	43(1)	67	0,38	49
	III	0,24	-0,67	19(2)	73	0,37	16
	IV	0,44	-0,36	34(2)	78	0,38	16

δ = deslocamento isomérico relativo ao Fe metálico, Δ_{eff} = deslocamento quadrupolar efetivo no espectro desdobrado magneticamente; Θ = ângulo entre o campo hf magnético e a componente principal V_{zz} , tensor gradiente de campo elétrico; Γ = largura de linha; \mathbf{A} = área de absorção relativa.

Conforme foi observado, os resultados obtidos, através das medidas por DRX e EM dessas amostras, diferentemente calculadas, com concentração de Fe , $x = 0,01$, tanto o composto $(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ como para $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_2\text{O}_8$, não mostram um comportamento diferente. A Fig. 6.9 mostra a dependência da susceptibilidade magnética ac com a temperatura para $H_{ac}=0,01$ Oe determinada para ambas amostras. Novamente não foram observadas diferenças nestas medidas.

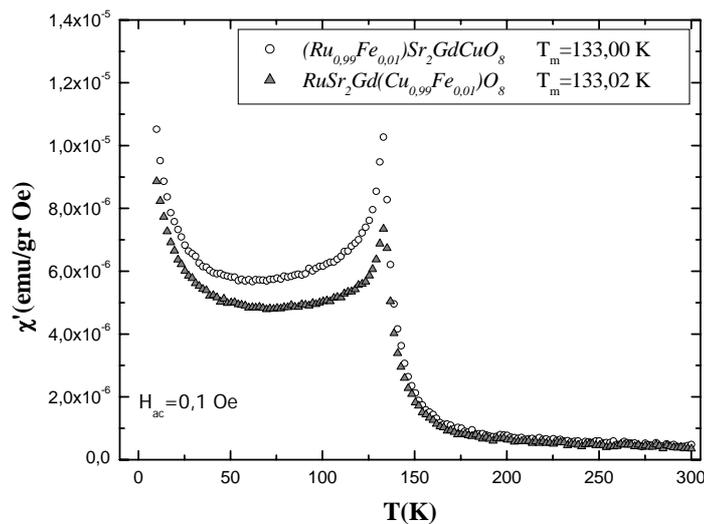


Fig. 6.9 - Dependência com a temperatura da parte real da susceptibilidade ac , χ' , medida com $H_{ac} = 0,1$ Oe, nas amostras $(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ e $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_2\text{O}_8$. T_M é a temperatura de transição magnética do composto.

A Fig. 6.10 apresenta a dependência da resistividade elétrica dc com a temperatura nas amostras $(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ e $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_2\text{O}_8$. Nesta figura, observamos claramente que a amostra $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_2\text{O}_8$ está mais longe de apresentar uma transição supercondutora. Este resultado mostra que a estequiometria do $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_2\text{O}_8$ não favorece a supercondutividade, mesmo que em ambos compostos, parte dos átomos de Fe ocupe sempre as mesmas posições preferenciais (sítios I, II e III). E, certamente, favorece a formação de defeitos, levando os átomos restantes de Ru e Cu a um novo arranjo, e a produzir uma maior desordem na estrutura do Ru -1212.

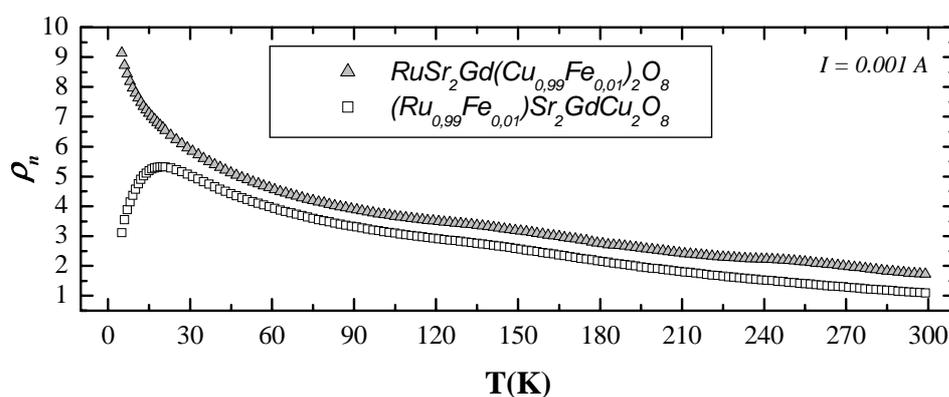


Fig. 6.10 - Dependência da resistividade dc normalizada, ρ_n , com a temperatura, T , para as amostras $\text{RuSr}_2\text{Gd}(\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_2\text{O}_8$ e $(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

Com o objetivo de comparar os resultados dos EM do ^{57}Fe nos compostos Ru -1212, preparamos amostras de rutenato de estrôncio $\text{Sr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ e de um composto precursor $\text{Sr}_2\text{Gd}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_6$ (Sr -2116), dopadas com ^{57}Fe nos valores de $x = 0$ até 0,10. No composto SrRuO_3 o Ru apresenta valência 4^+ , enquanto que no composto Sr -2116, o Ru apresenta valência 5^+ . Nos compostos Ru -1212, o Ru apresenta uma mistura dessas valências. Caracterizamos estas amostras tanto por DRX como por EM. Os padrões de DRX podem ser vistos nas Figs. 6.11 e 6.12. Esses difratogramas apresentam picos bem definidos e refletem a formação de uma fase única, correspondente à estrutura típica de cada um dos referidos compostos.

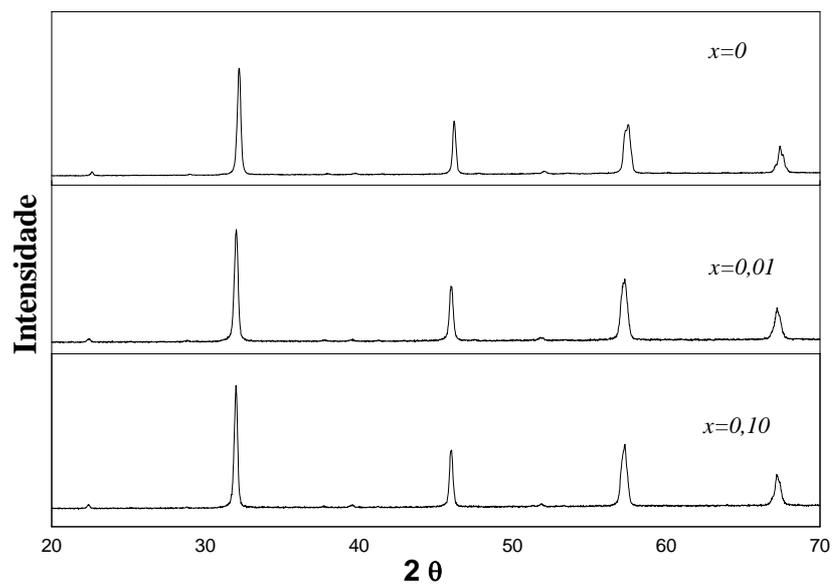


Fig. 6.11 – Difratoograma de DRX das amostras de $\text{Sr}(\text{Ru}_{x-1}^{57}\text{Fe}_x)\text{O}_3$.

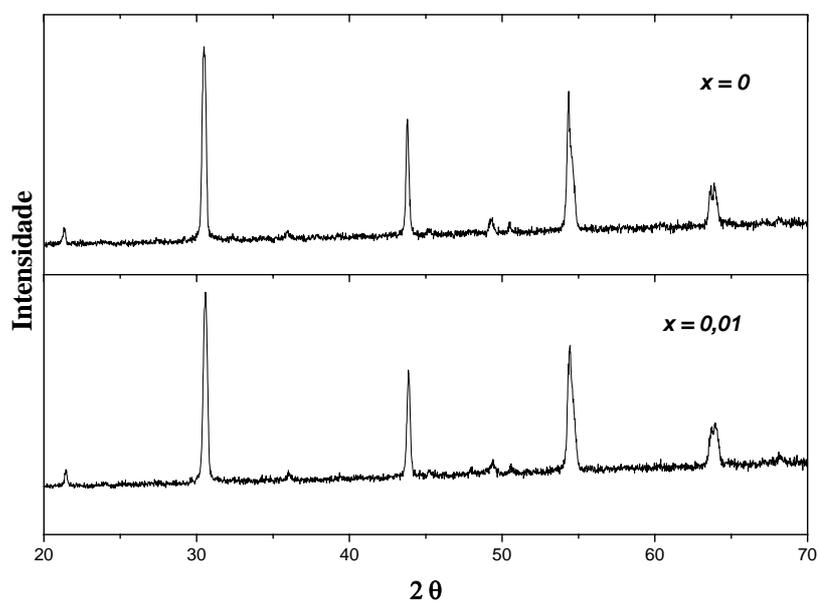


Fig. 6.12 – Difratoograma de DRX das amostras $\text{Sr}_2\text{Gd}(\text{Ru}_{x-1}^{57}\text{Fe}_x)\text{O}_6$.

Na Fig. 6.13 apresentamos os espectros Mössbauer obtidos (a) à TA e (b) a 4,2 K para a amostra de $\text{Sr}(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_3$. O espectro à temperatura ambiente foi ajustado mediante dois sub-espectros superpostos, um singlete e um dubleto quadrupolar simétrico, correspondente ao Fe no lugar do Ru com vacância de oxigênio. À temperatura do He líquido o espectro se desdobra magneticamente; foi ajustado com dois sextetos. Os parâmetros hiperfinos correspondentes são mostrados na Tab. 6.8. Este resultados estão coerentes com aqueles obtidos em outro trabalho[13].

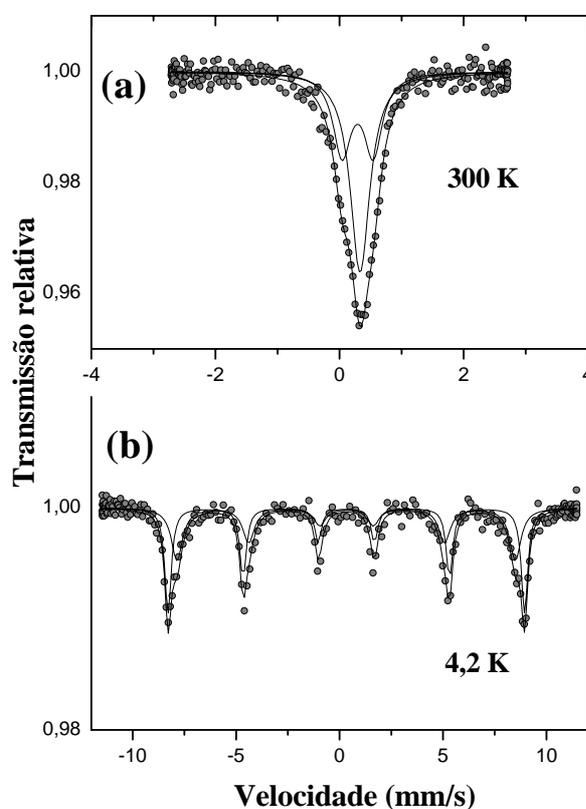


Fig. 6.13 - Espectros Mössbauer da amostra $\text{Sr}(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_3$, adquiridos: (a) TA e (b) 4,2 K.

Tab. 6.8 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer da amostra $\text{Sr}(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_3$.

T (K)	sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)
300	I	0,44(1)	-	-	0,38	58
	II	0,40(2)	0,50(2)	-	0,35	42
4,2	I	0,43(2)	-	53(1)	0,37	53
	II	0,43(1)	-0,02(4)	51(3)	0,66	47

T = temperatura; δ = deslocamento isomérico relativo ao Fe metálico; ΔE_q = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino magnético, Γ = largura de linha; A = área de absorção relativa.

A Fig. 6.14 ilustra os espectros Mössbauer obtidos: (a) TA e (b) 4,2 K para a amostra de $\text{Sr}_2(\text{Ru}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{GdO}_6$. O espectro à temperatura ambiente foi ajustado mediante dois sub-espectros, um singleto e um dubleto quadrupolar simétrico correspondente ao Fe no lugar do Ru com vacância de oxigênio. À temperatura de 4,2 K, o espectro se desdobra magneticamente, e foi ajustado com duas distribuições de campo magnético. Os parâmetros hiperfinos correspondentes podem ser conferidos na Tab. 6.9.

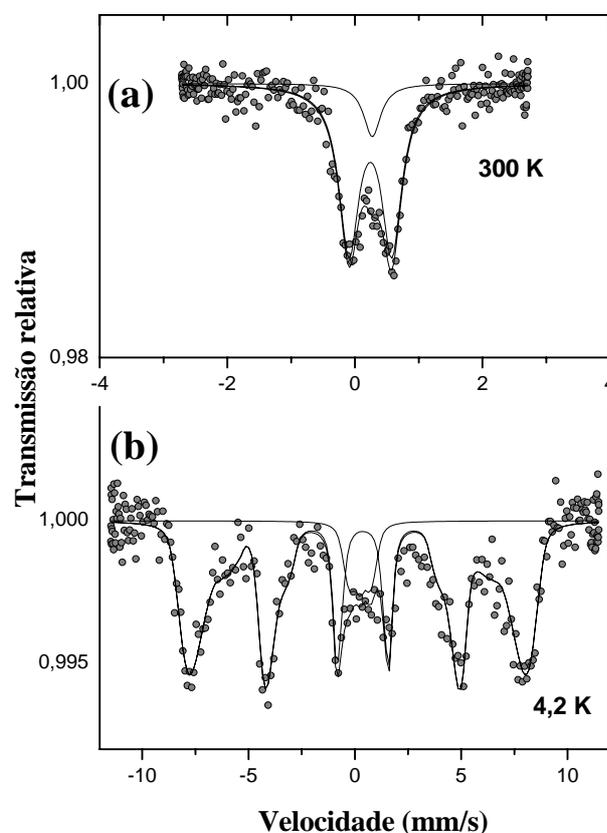


Fig. 6.14 - Espectros Mössbauer da amostra do composto precursor, $\text{Sr}_2\text{Gd}(\text{Ru}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_6$, obtidos: (a) TA e (b) 4,2 K.

Tab. 6.9 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer da amostra *Sr-2116* dopada com 1 at.% de ^{57}Fe no lugar do *Ru*.

T (K)	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)
300	I	0,35(2)	-	-	0,34	12
	II	0,38(3)	0,67(2)	-	0,37	88
4,2	I	0,35(3)	-	3(3)	0,35	10
	II	0,37(3)	-0,24(3)	46(3)	0,35	90

T = temperatura; δ = deslocamento isomérico relativo ao *Fe* metálico; ΔE_q = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino magnético; Γ = largura de linha; A = área de absorção relativa.

6.4 Conclusões

Na estrutura do composto *Ru-1212* o *Fe* ocupa preferencialmente o sítio do Ru^{5+} nas camadas de RuO_2 . Não detectamos sinais de diferentes estados de valência para os íons de *Ru*. Confirmamos a existência de um ordenamento magnético abaixo de 133 K.

O espectro Mössbauer do ^{57}Fe observado no *Ru-1212* é similar ao espectro observado no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Nas curvas de resistividade observamos que o incremento do *Fe* na dopagem inibi a supercondutividade; o que indica que uma parte do *Fe* passa a ocupar o sítio do *Cu* nos planos CuO_2 . O presente estudo mostra que o sistema *Ru-1212* se comporta de uma forma similar a outros supercondutores de altas temperaturas, isto é, quando uma parte do *Cu* é substituída pelo *Fe*, um ordenamento AFM de longo alcance é induzido nos planos de CuO_2 .

6.5 Referências

- [1] L. Bauernfeind, W. Widder, e H.F. Braun, *Physica C* **254**, 151 (1995).
- [2] C. Bernhard, J.L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brücher, R.K. Kremer, D.R. Noakes, C.E. Stronach, e E.J. Ansaldo, *Phys. Rev. B* **59**, 14099 (1999).
- [3] Y. Tokunaga, H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kitaoka, H. Takagiwa, e J. Akimitsu, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5767 (2001).
- [4] K. Kumagai, S. Takada, e Y. Furukawa, *Phys. Rev B* **63**, 180 509 (2001)
- [5] J. D. Jorgensen, O. Chmaissem, H. Shaked, S. Short, P. W. Klamut, B. Dabrowski, e J. L. Tallon, *Phys. Rev B* **63**, 054440 (2001).
- [6] Ada López, I. Souza Azevedo, J. Musa, E. Baggio-Saitovitch, e S. García, *Phys. Rev. B* **68**, 134516 (2003).
- [7] R. Kruk, R. Kniec, P.W. Klamut, B. Dabrowski, D.E. Brown, M. Maxwell, e C.W. Kimball, *Physica C* **370**, 71 (2002).
- [8] M. De Marco, D. Coffey, J.L. Tallon, M. Haka, F. Toorongian, J. Fridmann, *Phys. Rev. B* **65** 212506 (2002).
- [9] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, e O. Millo, *Phys. Rev. B* **55**, R3354 (1997).
- [10] E. Baggio-Saitovitch, I. Souza Azevedo, R.B. Scorzelli, H. Saitovitch, S.F. da Cunha, A.P. Guimarães, P.R. Silva, e A.Y. Takeuchi, *Phys. Rev. B* **37**, (13) 7967 (1988).
- [11] I. Felner *et al*, *Phys. Rev. B* **49**, 664 (1994).
- [12] I. Felner *et al*, *Phys. Lett.* **65**, 1945 (1990).
- [13] T.C. Gibb *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* 14, 193 (1975).

Capítulo 7

Conclusões Gerais

Neste trabalho, comprovamos que as propriedades supercondutoras nos compostos $RuSr_2GdCu_2O_8$ (*Ru-1212*) dependem fortemente das condições de preparação de amostras. Uma estada durante três dias a 500°C na síntese final é fundamental para fixar-se o oxigênio na estrutura a fim de obter-se amostras de *Ru-1212*, onde se observa a coexistência da supercondutividade e do magnetismo.

Mediante o estudo Mössbauer do ^{119}Sn no sistema $(Ru, Sn)Sr_2GdCu_2O_8$, fornecemos evidências que indicam que o *Ru* é substituído por íons de Sn^{4+} nas camadas de RuO_2 . Como o núcleo de *Sn* não possui momento magnético, ele atua neste caso como uma sonda inócua ao magnetismo, e bastante adequada para investigar o comportamento da estrutura magnética na sua vizinhança. A orientação do campo magnético hiperfino transferido é perpendicular ao eixo-*c*, confirmando que a componente ferromagnética do ordenamento antiferromagnético existe nos planos de RuO_2 . O valor do campo magnético hiperfino medido no plano das camadas de RuO_2 sugere o surgimento de um estado de fase- π para o parâmetro de ordem supercondutor através dos planos ordenados magneticamente.

Todos os valores dos parâmetros hiperfinos determinados para o $(Ru, Sn)Sr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$ (*Ru-1222*), através dos espectros Mössbauer do ^{119}Sn , são da mesma ordem de grandeza que aqueles determinados no composto similar, o *Ru-1212*. Isto confirma que o *Sn* está ocupando o lugar do *Ru* na estrutura, dentro de uma coordenação octaédrica distorcida de átomos de oxigênio.

Através do estudo Mössbauer do ^{57}Fe observamos que sistema *Ru-1212* se comporta de uma forma similar aos cupratos supercondutores $YBa_2Cu_3O_y$. O átomo de *Fe* ocupa preferencialmente o sítio do *Ru* nas camadas de RuO_2 , sítio equivalente ao

$Cu(1)$ das cadeias. Quando uma parte do Cu é substituída pelo Fe , um ordenamento AFM de longo alcance é induzido nos planos de CuO_2 .

Não detectamos sinais de diferentes estados de valência para os íons de Ru nos compostos $Ru-1212$. Nas curvas de resistividade observamos que o incremento da dopagem tanto com ^{57}Fe quanto com ^{119}Sn suprime a supercondutividade nos rutenocupratos.

Neste estudo, mostramos a vantagem do uso da espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn e do ^{57}Fe para a investigação dos compostos rutenocupratos. Razão pela qual foram preparadas e estudadas essas amostras dopadas com ^{119}Sn e ^{57}Fe . O efeito da dopagem sobre as propriedades físicas pode ser detectado a nível microscópico, através desta técnica.

Não existe ainda uma teoria microscópica que explique o comportamento dos rutenocupratos. Trata-se de um sistema extremamente complexo com diversas interações como a supercondutividade e o magnetismo coexistindo de uma forma cooperativa. Nossas interpretações constituem uma visão deste fenômeno, e esperamos que forneçam uma colaboração para a teoria futura.

Apêndice

Efeito Mössbauer

O fenômeno de emissão ou absorção de um fóton de raio- γ sem perda de energia devido ao recuo do núcleo e sem alargamento térmico é conhecido como efeito *Mössbauer*. Este fenômeno foi descoberto por Rudolph L. Mössbauer quando observou que o núcleo de ^{191}Ir ligado à uma rede cristalina de um sólido tinha absorção ressonante sem perda de energia por recuo [1]. 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, Metalurgia, Geologia, Arqueologia, etc. Neste apêndice apresentamos um breve resumo dos conceitos básicos do efeito *Mössbauer*.

A.1 Princípios

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

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

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

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

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 [2] tem mostrado que em geral

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

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

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

O tempo de vida média τ do estado excitado determina a largura da linha de transição. Tempos de vida dos estados nucleares excitados apropriados para a espectroscopia Mössbauer estendem-se desde $\sim 10^{-6}$ s a 10^{-11} s. Tempos de vida maiores produzem linhas de absorção estreitas. A superposição entre as linhas de emissão e absorção diminui e como consequência aumentam as dificuldades experimentais. Tempos de vida mais curtos que 10^{-11} s são conectados com linhas de transição muito alargadas, e a sobreposição entre eles não se poderia distinguir da linha de base de um espectro.

A.1.2 Ressonância Nuclear

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

Absorção ressonante máxima só acontece se a linha espectral para o processo de emissão, e para o processo de absorção, estão na mesma posição de energia E_0 . A seção de choque da absorção ressonante é descrita pela fórmula de *Breit-Wigner* [2]:

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

onde

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

é a seção de choque da absorção máxima, I_e e I_g são os números quânticos nucleares de spin do estado excitado e fundamental respectivamente, λ é o comprimento de onda do raio- γ , e α é o coeficiente de conversão interna (para o ^{119}Sn $\alpha = 5,2$ e para o ^{57}Fe $\alpha = 8,21$).

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

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

A.1.3 Perda de Energia por Recuo e Alargamento Térmico

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

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

A lei de conservação do momento requer que

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

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

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

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

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

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

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

onde A é o número atômico do núcleo e E_0 é dado em keV. Por exemplo, para a transição Mössbauer entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental do ^{119}Sn ($E_0 = 23,8$ KeV) e do ^{57}Fe ($E_0 = 14,4$ KeV), E_R é estimado em $1,95 \times 10^{-3}$ 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 à superposição entre as linhas decresce (Fig A.1). As linhas de transição para a emissão e absorção estão separadas por uma distância $2E_R$ na escala de energias, o qual está no redor de 10^6 vezes maior que a largura natural da linha Γ . Sobreposição entre as duas linhas de transição e portanto a absorção nuclear ressonante não é possível em átomos isolados ou moléculas em estado gasoso ou líquido.

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

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

a qual é adicionado a E_γ

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

Se um grande número de átomos se move isotropicamente numa distribuição Maxwelliana de velocidades, o alargamento Doppler médio da linha de transição é [3],

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

onde

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

é a energia cinética média dos núcleos (átomos) em movimento. À temperatura ambiente para o ^{57}Fe $E_0 = 14,4 \text{ KeV}$, $E_R = 1,95 \times 10^{-3} \text{ eV}$, $\overline{E_D} \cong 10^{-2} \text{ eV}$ e para o ^{119}Sn $E_0 = 23,8 \text{ KeV}$, $E_R = 2,58 \times 10^{-3} \text{ eV}$, $\overline{E_D} \cong 0,31 \text{ mm/s}$. Portanto há uma pequena probabilidade para a absorção ressonante ainda no caso de perda de energia por recuo relativamente grande: as linhas de absorção e emissão se superpõem numa pequena região de energia (Fig. A.1).

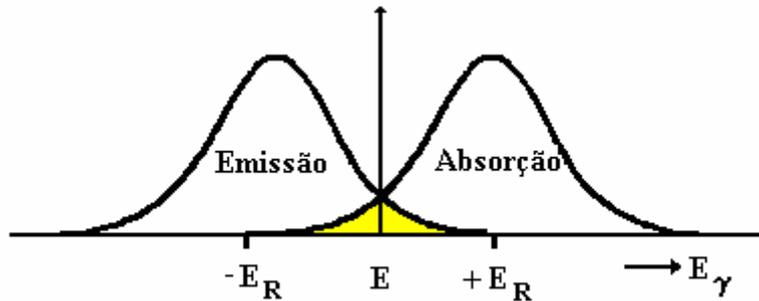


Fig. A.1 - Sobreposição para o átomo livre

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

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

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

A energia de recuo E_R é grandemente transferida ao sistema vibracional da rede. A energia de recuo (átomo livre) E_R é maior que a energia de vibração característica da rede (fônon) porém menor que a energia de ligação ($\sim 25\text{eV}$); 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 fônon característico (o qual é da ordem de 10^{-2}eV para sólidos) $\overline{E_{vib}}$ origina uma mudança na energia vibracional dos osciladores em múltiplos inteiros da energia $\hbar\omega$ do fônon, isto é, $0\hbar\omega, \pm 1\hbar\omega, \pm 2\hbar\omega, \dots$, etc. O modelo nos diz que há uma certa probabilidade f que a excitação da rede não aconteça durante o processo de emissão- γ ou absorção- γ . Esta probabilidade f é chamado de fator f e denota a fração de fótons γ que são emitidos sem transferência de energia de recuo aos estados vibracionais da rede (transições com fônon zero) e é dado pela equação [3]:

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

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 [3] :

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

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

O modelo de *Debye* supõe que os osciladores tem uma distribuição continua de frequências de 0 até o máximo ω_D . A temperatura de *Debye* é definida como $\hbar\omega_D = k\theta_D$. O modelo conduz à equação [3]:

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

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

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

No zero absoluto tem-se

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

e no limite de altas temperaturas

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

Destas equações pode-se chegar as seguintes conclusões:

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

f é geralmente chamado de fator *Lamb-Mössbauer*. Valores característicos de f a 300 K são: 0,039 e 0,91 para transições gama do ^{119}Sn e do ^{57}Fe (14,4 keV) respectivamente.

A.1.4 O Espectro Mössbauer

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

O núcleo absorvedor excitado reemite raios- γ ao redor de $\sim 10^{-7}$ s. Não obstante, se o coeficiente de conversão interna é grande, poucos raios- γ serão emitidos. Porém é

mais importante a reemissão não direcional, ela acontece sobre um ângulo sólido de 4π . Consequentemente, os eventos secundários registrados no detector num experimento de transmissão colimada são poucos e usualmente são omitidos.

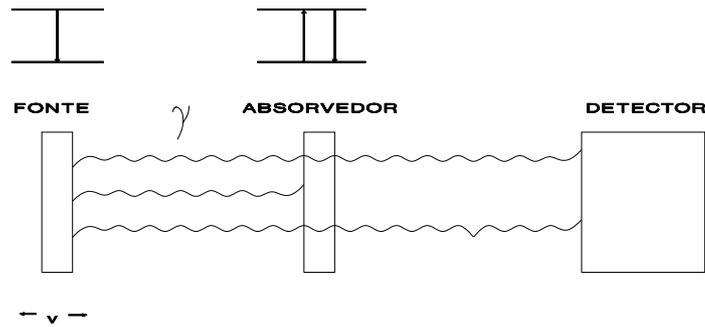


Fig. A.2 - Princípio de um aparato Mössbauer.

A.2 Interações Hiperfinas

Um núcleo pode interagir com campos elétricos e magnéticos na região do núcleo. O hamiltoniano apropriado contém um número de termos, os quais representam diferentes classes de interações dependendo da multipolaridade dos momentos nucleares como também dos campos interatuantes [4]:

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

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

podem ser omitidas porque suas energias são de várias ordens de magnitude menores que as interações $e0$, $m1$ e $e2$. A interação dipolar elétrica representada por $\mathcal{H}(e1)$ em A.21, tem paridade proibida.

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

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

A.2.1 O Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico (δ) origina-se do fato que um núcleo atômico tem um volume finito, e os elétrons s têm probabilidade de penetrar no núcleo, passando uma fração do seu tempo dentro da região nuclear. Elétrons com momentos nucleares angulares diferentes de zero (elétrons p, d e f) não têm esta capacidade, a menos que se considere efeitos relativísticos, nesse caso os elétrons $p_{1/2}$ têm também uma probabilidade de estar na região nuclear. A carga nuclear interage eletrostaticamente com a nuvem de carga eletrônica s dentro das dimensões nucleares. Como resultado o nível de energia nuclear será deslocado por uma pequena quantidade δE . A variação na energia eletrostática no modelo de carga pontual e raio finito é dado por [5]:

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

onde a densidade eletrônica no núcleo apresenta-se em termos da função de onda eletrônica Ψ por $-e|\Psi(0)|^2$. Como o volume nuclear, é diferente para estados nucleares distintos o deslocamento eletrostático δE será diferente em cada estado nuclear. Assim, numa transição de um núcleo entre seu estado fundamental e um estado excitado, a mudança em energia de um raio- γ devido a este efeito de volume será:

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

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

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

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

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

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

A.2.2 O Desdobramento Quadrupolar

A interação do momento quadrupolar do núcleo com a principal componente do tensor gradiente de campo elétrico (EFG) diagonalizado $V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, criado no sítio nuclear pelas distribuições assimétricas de cargas eletrônicas e pontuais da rede, desdobra o estado nuclear em sub-níveis com autovalores [5]:

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

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

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$$

com $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$; $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$ por tanto, $0 \leq \eta \leq 1$.

A interação quadrupolar elétrica desdobra o primeiro estado nuclear excitado do ^{57}Fe e ^{119}Sn ($I = 3/2$) em sub-níveis, com os autovalores [5]

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

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

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

Num experimento Mössbauer transições gama são possíveis entre o estado fundamental e ambos subestados $|I, \pm m_I\rangle$ do nível $I = 3/2$. Portanto num espectro Mössbauer, observamos duas linhas de ressonância de igual intensidade. A distância Δ entre as duas linhas corresponde exatamente à energia de desdobramento ΔE_q . A quantidade observada Δ , é chamada de desdobramento quadrupolar. As duas fontes principais do EFG são as cargas dos íons distantes e os elétrons nas camadas incompletas do próprio átomo. Podemos, portanto, através do desdobramento quadrupolar e o deslocamento isomérico estudar entre outras coisas, as mudanças da estrutura geométrica que circunda os sítios dos átomos *Mössbauer*.

A.2.3 O Desdobramento Magnético

Um núcleo atômico no estado de energia E com um número quântico de spin $I > 0$ possui um momento dipolar magnético μ não-nulo e pode interagir com um campo

magnético H no núcleo. A interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito *Zeeman* nuclear e pode ser descrito pelo hamiltoniano [4]:

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

onde μ_N é o magnéton 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, obtém-se os autovalores de \mathcal{H} como:

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

Na equação (A.30) vemos que a interação dipolar magnética desdobra um estado nuclear $|I\rangle$ em $2I + 1$ sub-estados 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 sub-níveis do estado fundamental e os do estado excitado estão sujeitos as regras de seleção. Para radiação dipolar magnética (como no ^{57}Fe) somente as transições com $\Delta I, \Delta m = 0, \pm 1$ são permitidas, dando seis transições no ^{57}Fe . Num experimento *Mössbauer* se observa seis linhas de ressonância, o centro do qual pode ser deslocado da velocidade zero por interação monopolar elétrica (δ).

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

1. O campo de contato de *Fermi* \mathcal{H}_s , o qual surge como um resultado da interação do núcleo com um desbalanço na densidade de *spin* dos elétrons s .
2. Uma contribuição \mathcal{H}_L do movimento orbital dos elétrons de valência.
3. Uma contribuição \mathcal{H}_D , o qual surge da interação dipolar do núcleo com o momento de *spin* do átomo.

Em casos onde duas ou mais redes magnéticas distintas estão presentes, o espectro Mössbauer dará o campo interno em cada sítio individual. Esta diferenciação é particularmente significante para compostos antiferromagnéticos onde o espectro Mössbauer pode conclusivamente conferir que há um ordenamento magnético.

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 sub-níveis do estado $I = 3/2$ do ^{57}Fe não estão igualmente espaçados. Assumindo $\mathcal{H}(e2) \ll \mathcal{H}(m1)$, o acoplamento quadrupolar pode ser tratado como uma perturbação de primeira ordem na interação dipolar magnética, e se encontra que os subníveis $|3/2, \pm 3/2\rangle$ são deslocados por uma quantidade $E_q(\pm m_I) = \Delta/2$ a energias maiores e os sub-níveis $|3/2, \pm 1/2\rangle$ são deslocados por E_q a energias menores, sempre que V_{ZZ} é positiva. A direção do deslocamento de energia por E_q é revertida se V_{ZZ} fosse negativa. Isto possibilita achar o sinal do acoplamento quadrupolar constante e portanto o sinal de V_{ZZ} .

Num sistema de eixos coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente do campo elétrico, com um campo hiperfino na direção (θ, ϕ) (Fig. A.3), podem-se escrever o hamiltoniano para a interação combinada como [6]:

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

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

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

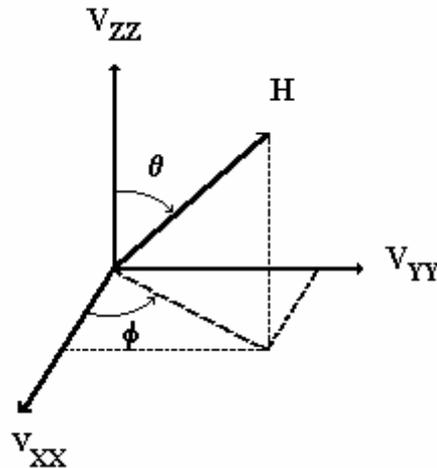


Fig. A.3 - Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).

A.2.5 Efeitos de Relaxação

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

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

A frequência de precessão do spin atômico S é tal que o spin nuclear reage só ao valor do número quântico S_z . Se o valor S_z é mantido para um período médio de tempo τ_s , e se é grande comparado com o tempo de precessão nuclear de Larmor $\tau_L = 1/\omega_L$ (isto é $\omega_L \tau_s \geq 1$), e se além do mais este último é grande quando comparado com o tempo de vida média do evento Mössbauer (isto é $\omega_L t_{1/2} \geq 1$), espera-se observar um desdobramento hiperfino. Se $\tau_s \ll \tau_L$ a interação hiperfina produz um valor médio

como um resultado da flutuação rápida dos *spins* dos elétrons e o desdobramento colapsa. Se $\tau_s \approx \tau_L$ espectros complicados com linhas alargadas são encontrados [7].

A.3 Esquemas de Decaimento γ

Os isótopos usados em espectroscopia Mössbauer, neste trabalho, foram: ^{57}Fe e ^{119}Sn . Na Fig. A.4 mostra-se o esquema de decaimento γ para o ^{57}Co , onde os níveis de energia dos estados excitados também são mostrados. Analogamente, na Fig. A.5 mostra-se o esquema de decaimento γ do ^{119}Sn .

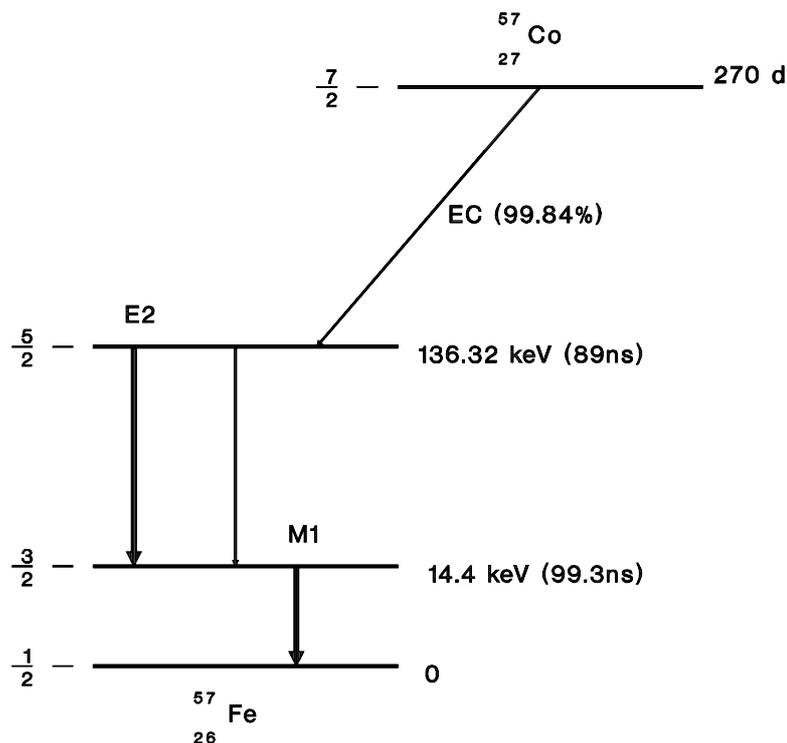


Fig. A.4 - Esquema de decaimento γ do ^{57}Co mostrando as transições Mössbauer de 14,41 keV e 136,32 keV

Isótopo: ^{57}Fe

$E_\gamma = 14,412 \text{ KeV}$ $\Gamma_r = 0,192 \text{ mm/s}$

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

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

$E_R = 0,195 \times 10^{-2} \text{ eV}$ $\sigma_0 = 2,57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$

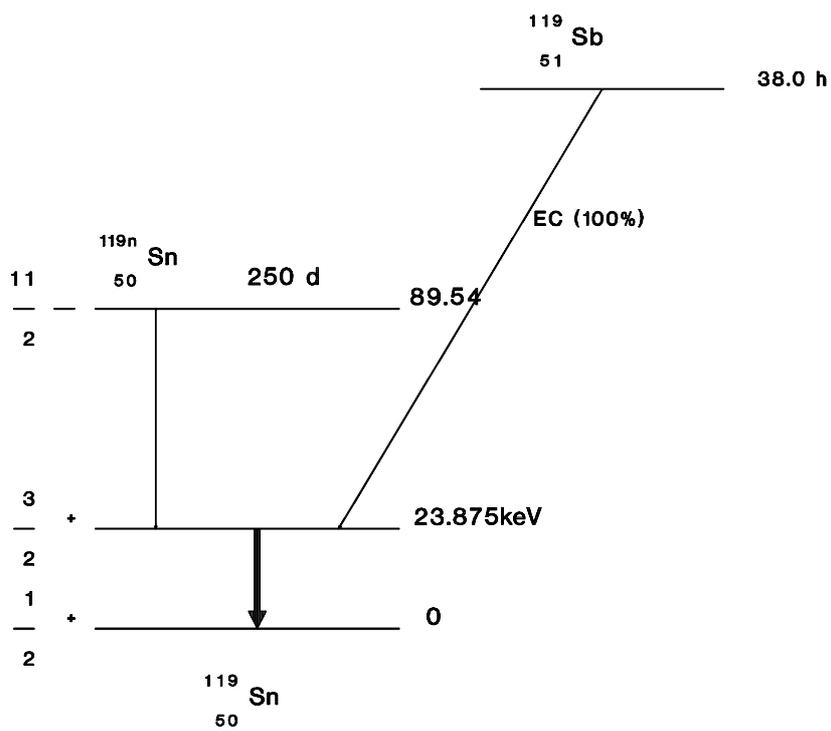


Fig. A.5 - Esquema de decaimento γ do ^{119}Sn .

Isótopo: ^{119}Sn

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

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

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

$$E_R = 0,258 \times 10^{-2} \text{ eV} \quad \sigma_0 = 1,40 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Os parâmetros mostrados são:

E_γ Energia de transição do raio- γ

Γ_r Largura natural de linha

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

a Porcentagem da abundância relativa do isótopo ressonante

$t_{1/2}$ Tempo de vida media do estado excitado

α_T Coeficiente de conversão interna total

E_R Energia de recuo do núcleo

σ_0 Seção eficaz de absorção ressonante

A.4 Refêrencias

- [1] R. L. Mössbauer, *Z. Physik* **151**, 124 (1958).
- [2] P. Gütlich, R. Link, e A. Trutwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag (1978)
- [3] N.N. Greenwood e T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Editado por Chapman e Hall Ltd., Londres, (1971).
- [4] U. Gonser, *Topics in Applied Physics, Mössbauer Spectroscopy*, Springer-Verlag (1975)
- [5] M. Müther, G. Wortmann, I. Felner, e I. Norwik, *Physica C* **209**, 428 (1993).
- [6] W. Kündig, *Nuclear Instruments and Methods* **48**, 219 (1967)
- [7] S. Mörup, *Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy*, Polyteknisk Forlag (1981).