



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Física Armando Dias Tavares

Fernando Lopes Cardoso

Magnetismo observado por espectroscopia Mössbauer no supercondutor
BaFe_{1,908}As₂Ni_{0,092}

Rio de Janeiro
2014

Fernando Lopes Cardoso

Magnetismo observado por espectroscopia Mössbauer no supercondutor
BaFe_{1,908}As₂Ni_{0,092}

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ada Petronila López Giménez

Rio de Janeiro
2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/ REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/D

C268m Cardoso, Fernando Lopes.

Magnetismo observado por espectroscopia Mössbauer no supercondutor
 $\text{BaFe}_{1,908}\text{As}_2\text{Ni}_{0,092}$ / Fernando Lopes Cardoso. – 2014.
84 f. : il.

Orientadora: Ada Petronila López Giménez.

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Supercondutividade - Teses. 2. Magnetismo – Teses. 3. Mössbauer, Efeito – Teses. 4. Campos magnéticos – Teses. I. López Giménez, Ada Petronila (Orient.).
II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando Dias Tavares.
III. Título.

CDU 537.31

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Fernando Lopes Cardoso

**Magnetismo observado por espectroscopia Mössbauer no supercondutor
 $\text{BaFe}_{1,908}\text{As}_2\text{Ni}_{0,092}$**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 10 de março de 2014

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Ada López Giménez (orientadora)

Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Prof.^a Dr. Lilian Pantoja Sosman

Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Prof. Dr. Raul José da Silva Câmara Mauricio da Fonseca

Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof. Dr. Julián Andrés Munévar Cagigas

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Prof.^a Dra. Sandra da Silva Pedro

Universidade Federal Fluminense

Rio de Janeiro
2014

DEDICATÓRIA

À minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora por toda a ajuda e todo o conhecimento que me ofereceu.

Agradeço também ao Julian por toda a ajuda que me deu na parte experimental e na parte infinitos ajustes.

Agradeço a minha família e amigos pelo apoio.

Agradeço a UERJ e ao PPGF, em especial aos excelentes professores que tive tanto na graduação quanto na Pós-graduação que me motivaram a continuar a trilhar este longo caminho e ao nosso secretário Rogerio pelo exemplo de profissionalismo.

Agradeço também ao CBPF pela oportunidade de deixar eu e muitos outros alunos utilizarem seus laboratórios.

Agradeço também a CAPES pelo apoio financeiro.

What is thy bidding, my master?

Darth Vader

RESUMO

CARDOSO, F. L. *Magnetismo observado por espectroscopia Mössbauer no supercondutor $BaFe_{1,908}As_2Ni_{0,092}$* . 2014. 84f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

A supercondutividade em materiais magnéticos ainda é um tema que intriga os cientistas, pois historicamente, o que se sabia era que o magnetismo quebrava os pares de Cooper e destruía a supercondutividade. Em 2006 foi descoberto um composto baseado em ferro que possui uma fase supercondutora, depois disso diversos compostos baseados em ferro foram criados apresentando o fenômeno da supercondutividade. Estes novos compostos são um novo tipo de supercondutores não convencionais e despertam o interesse na comunidade acadêmica pois o ferro é um elemento muito abundante no planeta, e um novo desafio é tentar entender como a supercondutividade interage com o magnetismo, ainda não existe uma teoria unificada sobre essa nova gama de compostos, de modo que, possa explicar como a supercondutividade pode coexistir ou competir com o magnetismo. Neste trabalho foi estudada uma amostra supercondutora de $BaFe_{0,908}As_2Ni_{0,092}$ usando a técnica de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe a diferentes temperaturas. Os espectros foram ajustados de duas formas diferentes e os resultados foram analisados. Foi determinado um campo magnético hiperfino que surge aproximadamente a 40 K, aumenta gradativamente chegando até o máximo de 1,45 Tesla quando a temperatura diminui aproximadamente a temperatura de 18 K a partir da qual volta a decrescer. Foi observado que o valor máximo do campo magnético hiperfino coincide com valor da temperatura de transição supercondutora. O comportamento indica a existência de uma competição entre a supercondutividade e o magnetismo, pois o início da fase supercondutora perturba os momentos magnéticos do ferro de modo que o campo magnético hiperfino decai e isso vem acompanhado de um decréscimo da fração magnética da amostra.

Palavras-chave: Supercondutividade. Magnetismo. Pnictídeos. Efeito Mössbauer. Campo magnético hiperfino.

ABSTRACT

CARDOSO, F. L. *Magnetismo observado por espectroscopia Mössbauer no supercondutor $BaFe_{1,908}As_2Ni_{0,092}$* . 2014. 84f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Superconductivity in magnetic materials remains a topic that intrigues scientists, as historically it was understood that magnetism breaks Cooper pairs and destroys superconductivity. In 2006, a compound based on iron was discovered that exhibits a superconducting phase. Since then, various iron-based compounds have been created, demonstrating the phenomenon of superconductivity. These new compounds represent a new type of unconventional superconductors and have sparked interest in the academic community because iron is a very abundant element on the planet. A new challenge is to understand how superconductivity interacts with magnetism; there is currently no unified theory explaining how this new range of compounds can exhibit coexistence or competition between superconductivity and magnetism. This study investigated a superconducting sample of $BaFe_{0.908}As_2Ni_{0.092}$ using ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy at different temperatures. The spectra were fitted in two different ways, and the results were analyzed. A hyperfine magnetic field was determined, which arises at approximately 40 K, gradually increases to a maximum of 1.45 Tesla as the temperature decreases to about 18 K, after which it begins to decrease. It was observed that the maximum value of the hyperfine magnetic field coincides with the superconducting transition temperature. This behavior indicates the existence of competition between superconductivity and magnetism, as the onset of the superconducting phase disturbs the magnetic moments of iron, leading to a decay in the hyperfine magnetic field, which is accompanied by a decrease in the magnetic fraction of the sample.

Keywords: Superconductivity, Magnetism, Pnictides, Mössbauer Effect, Hyperfine Magnetic Field.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Resistividade do mercúrio líquido em função da temperatura	18
Figura 2	Comportamento de um supercondutor quando aplicado um campo externo	19
Figura 3	Esquema que mostra a diferença entre um condutor perfeito (a) e um supercondutor (b) quando submetido a um processo de resfriamento a campo não nulo.	20
Figura 4	Diagrama de fase no plano temperatura vs. dopagem com flúor (T, x) para o composto $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$.	26
Figura 5	Estruturas cristalinas dos compostos de Fe-pnictides e Fe-calcogenetos. As esferas na cor azul representam o As, as de cor verde são o Fe, as vermelhas são O, as amarelas são as terras raras (“111”) ou alcalinos terrosos (“122”) e as esferas na cor azul clara são elementos alcalinos (“111”). Na estrutura “11” as esferas azuis podem ser Se ou Te.	28
Figura 6	Sobreposição para o átomo livre.	37
Figura 7	Princípio de um aparato Mössbauer	40
Figura 8	Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).	46
Figura 9	Esquema de decaimento γ para o ^{57}Co mostrando as transições Mössbauer de 14,41 keV e 136,32 keV	47
Foto 1	Dois mosaicos construídos $\text{BaFe}_{1,935}\text{Ni}_{0,065}\text{As}_2$. O mosaico em (a) apresenta uma qualidade inferior ao mosaico apresentado em (b).	49
Foto 2	Mosaico construído do composto $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$.	50
Figura 10	Representação esquemática do espectrômetro Mössbauer	51

Foto3	Em (a) o Criostato Oxford e em (b) os equipamentos responsáveis por controlar tanto o criostato quanto a coleta e processamento de dados.	51
Figura 11	Estrutura cristalina do BaFe_2As_2 evidenciando a direção do momento do magnético do Fe.	56
Tabela 1	Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a diferentes temperaturas para a amostra de $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$.	57
Tabela 2	Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a diferentes temperaturas para a amostra de $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$.	62

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Evolução da temperatura crítica dos supercondutores em função dos anos.	15
Gráfico 2	O gráfico (a) representa o espectro Mössbauer do mosaico (a) representado na foto 3.1 e o gráfico (b) representa o espectro Mössbauer do mosaico (b).	49
Gráfico 3	Relação entre a tensão no driver e a velocidade da fonte.	53
Gráfico 4	Campo magnético hiperfino vs. temperatura, para o ajuste com um sitio.	58
Gráfico 5	Espectros Mössbauer a diferentes temperaturas.	59
Gráfico 6	Espectro Mössbauer a um campo magnético externo de 5T.	59
Gráfico 7	Espectro Mössbauer do ^{57}Fe do composto $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$ ajustado com dois sítios à temperatura de 5 K submetido ao campo magnético externo de 5T.	61
Gráfico 8	Espectros Mössbauer a diferentes temperaturas	63
Gráfico 9	Campo magnético hiperfino em função da temperatura para o ajuste com dois sítios.	63
Gráfico 10	Fração magnética da amostra em função da temperatura.	64
Gráfico 11	Diagrama de fase do composto $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ em função da concentração do dopante Ni.	65
Gráfico 12	Temperaturas de transição magnética (TN)	66
Gráfico 13	Espectros Mössbauer a temperatura de 50K e 45K. Os círculos vermelhos mostram diferença entre ambos.	69
Gráfico 14	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .	75
Gráfico 15	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .	76
Gráfico 16	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .	77

Gráfico 17	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .	78
Gráfico 18	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .	79
Gráfico 19	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .	80
Gráfico 20	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .	81
Gráfico 21	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .	82
Gráfico 22	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .	83
Gráfico 23	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .	84

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1 SUPERCONDUTIVIDADE	18
1.1 Resistividade nula.....	18
1.2 O diamagnetismo ideal.....	19
1.3 Efeito Meissner	21
1.4 Teoria da supercondutividade (SC)	22
1.5 Supercondutores a base de pnictideos de ferro (Fe-Pnictides)	24
1.5.1 <u>Diferentes tipos de estruturas cristalinas dos supercondutores de pnictideos de ferro</u>	27
1.5.2 <u>A ordem magnética abaixo da T_N</u>	28
1.5.3 <u>Interações magnéticas e supercondutividade</u>	29
2 O EFEITO MÖSSBAUER	33
2.1 Princípios	33
2.1.1 <u>A Largura de Linha e Sua Forma Espectral</u>	33
2.1.2 <u>Ressonância Nuclear</u>	34
2.1.3 <u>O Recuo e o Alargamento Térmico</u>	36
2.1.4 <u>O Espectro Mössbauer</u>	40
2.2 Interações Hiperfinas.....	41
2.2.1 <u>O Deslocamento Isomérico</u>	41
2.2.2 <u>O Desdobramento Quadripolar</u>	43
2.2.3 <u>O Desdobramento Magnético</u>	44
2.2.4 <u>Interação Magnética e Elétrica Combinada</u>	45
2.3 Esquemas de Decaimento γ	46
3 ESTUDO MÖSSBAUER DO COMPOSTO	48
3.1 Técnicas experimentais.....	48

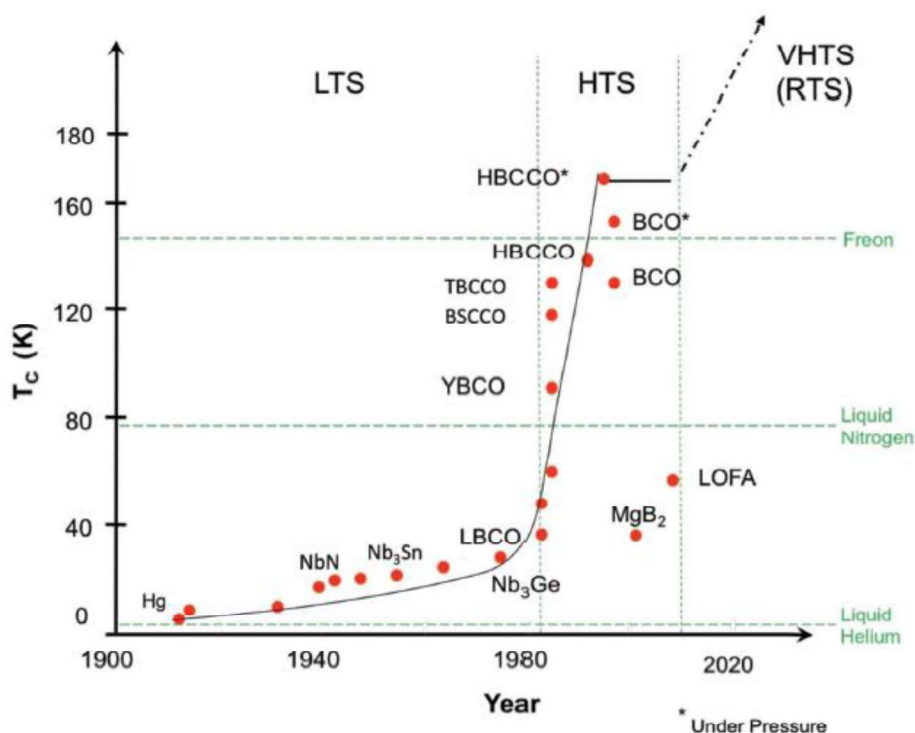
3.1.1 <u>Preparação dos absorvedores de mosaicos</u>	48
3.1.2 <u>Experimental</u>	50
3.1.3 <u>A escolha do modelo de ajuste</u>	53
3.2 Calibração	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe ajustados com um sítio	55
4.2 Espectros de mössbauer do ^{57}Fe ajustados com dois sítios	60
4.3 Discussão com base no diagrama de fase	65
CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS	70
<i>APÊNDICE A</i>	75
<i>APÊNDICE B</i>	81

INTRODUÇÃO

No início do século XX um físico holandês chamado Heike Kamerlingh Onnes ao realizar medidas a temperatura do hélio líquido atestou ter descoberto uma nova propriedade no mercúrio, ele a chamou de supercondutividade (1). Onnes verificou que a partir de uma certa temperatura a resistividade do mercúrio neste novo estado supercondutor caía a zero ou tão próximo de zero que não podia ser detectada. Ele verificou também que a resistividade poderia deixar de ser nula caso aplicado um campo magnético ou uma corrente elétrica elevada. A descoberta deste comportamento surpreendeu os cientistas da época, pois Lord Kelvin havia postulado que a resistência dos materiais sempre iria crescer a partir do zero absoluto. Com o surgimento desta propriedade o estudo dos materiais supercondutores passou por vários pontos. Como a descoberta do efeito Meissner (2) por Meissner e Ochsenfeld em 1933, que caracteriza o diamagnetismo perfeito que separa o supercondutor de um condutor perfeito, os irmãos Fritz e Heinz London desenvolveram a primeira teoria para descrever o efeito Meissner (3). Já no ano de 1950 Ginzburg e Landau (4) estenderam a teoria de London para uma teoria de transição de fase do tipo ordem-desordem.

A partir da descoberta da supercondutividade, a nova fronteira era encontrar materiais supercondutores onde a temperatura de transição ou temperatura crítica (T_C) para o estado supercondutor fosse cada vez mais alta. Em 1986 a maior temperatura para esta transição era apenas 23K, ate que no final do mesmo ano um novo composto supercondutor baseado em *Ba-La-Cu-O* que com uma pressão externa atingia a transição em 52,5K (5). Assim inicio-se uma nova era para a supercondutividade, a *Supercondutividade de alta temperatura critica* que com o surgimento do composto $YBa_2Cu_3O_7$ no qual a T_C era superior a temperatura do nitrogênio liquido, 93K (6) revolucionou a pesquisa por novos materiais. Desde 1987 vários outros óxidos supercondutores do tipo cupratos foram sintetizados e estudados, exibindo 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 (7). No gráfico 1 podemos observar a evolução temporal da descoberta dos supercondutores em relação a temperatura critica (5).

Gráfico 1 - Evolução da temperatura crítica dos supercondutores em função dos anos.



Fonte: CHU, 2010, p. 4103.

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 típico de cupratos. Anteriormente, já em 1976, a descoberta de compostos de fórmula $TRRh_4B_4$ e $TRMo_6S_8$ (TR = terra rara) (8), 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 e apresenta 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), estando o magnetismo associado ao momento magnético do Ho. Esse estudo foi retomado com a descoberta do sistema $TRNi_2B_2C$ (9). 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 $T_N/T_C = 0,1 - 0,5$.

Muita ênfase foi dada na substituição dos materiais, que possibilitou a geração de novas famílias de compostos supercondutores magnéticos. 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 (10). Também foram encontrados os rutenocupratos de estrutura tetragonal $MTR_{1,5}Ce_{0,5}Sr_2Cu_2O_{10}$ (M-1222, $M = Nb, Ru$ ou Ta) (11) e outros, como os compostos $RuSr_2(Gd, Eu)Cu_2O_8$ ($Ru-1212$) (12).

Recentemente, foram encontrados outros sistemas supercondutores baseados no FeAs. Nos supercondutores AFe_2As_2 onde $A = Ba, Sr$ ou Ca , frequentemente foram observadas transições de fases estruturais e magnéticas (13, 14, 15, 16). Parece então que tanto a supercondutividade quanto o magnetismo estão correlacionados com as propriedades estruturais. Este é um tema ainda em aberto e tem sido motivo de debate na literatura, pois várias perguntas ainda não foram respondidas: se as transições são de primeira ou segunda ordem, se os dois fenômenos ocorrem simultânea ou independentemente, ou se estão ou não ligados ao estado magnético. Esta dissertação representa uma tentativa na compreensão de um dos temas mais relevantes da física atual da matéria condensada: a coexistência de supercondutividade e magnetismo como dois fenômenos interativos nos materiais pnictides (Pnictides: Em português, pnictídeos que são compostos Binários do grupo dos “pnictogen” (grupo 15 da tabela periódica N, P, As, Sb e Bi)) baseados no FeAs, usando como ferramenta a Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe .

Este estudo é focalizado no supercondutor $BaFe_{0,908}As_2Ni_{0,092}$ que possui ordenamento magnético, e a intenção é levantar a relação entre a supercondutividade e o magnetismo. A apresentação do trabalho foi dividida em 5 partes:

Capítulo 1: Uma breve introdução sobre as teorias da supercondutividade e dos materiais Baseados em FeAs assim como as motivações de se estudar a coexistência entre supercondutividade e magnetismo e porque isto intriga tanto os pesquisadores ate hoje.

Capítulo 2: Uma descrição física do efeito Mössbauer e uma explicação sobre os parâmetros hiperfinos.

Capítulo 3: As técnicas experimentais e o estudo do composto, explicação sobre os ajustes dos espectros Mössbauer e também o porquê de escolher a espectroscopia Mössbauer como técnica experimental.

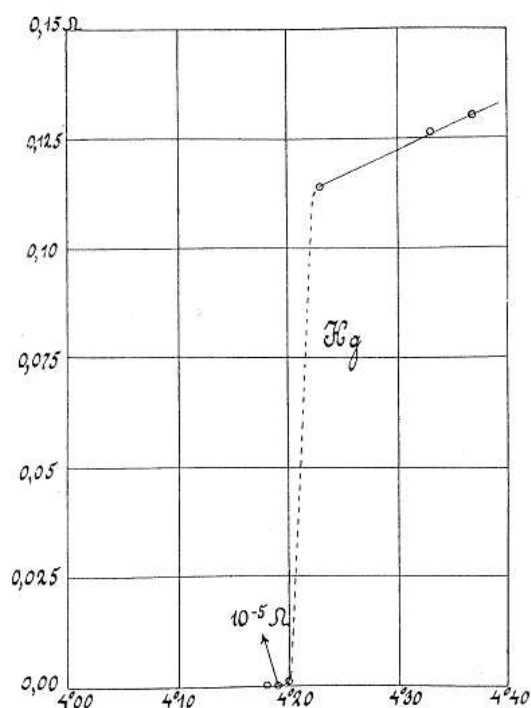
Capítulo 4: Uma análise e discussão dos resultados.

Capítulo 5: Conclusão.

1 SUPERCONDUTIVIDADE

A supercondutividade foi observada primeiramente por Kamerlingh Onnes, em 1911. Onnes observou que ao resfriar o mercúrio líquido, a sua resistividade ia diminuindo e, a partir de uma temperatura crítica (4.2K), a sua resistividade abruptamente cai a zero conforme a figura a seguir mostra.

Figura 1- Resistividade do mercúrio líquido em função da temperatura



Fonte: VAN DELFT, 2010, p. 41.

Isto quer dizer que a partir de uma temperatura T_c o material sofre uma transição da fase de condutor normal para um estado supercondutor. Existem duas propriedades sobre os supercondutores que devem ser abordadas. A resistividade nula e o diamagnetismo ideal.

1.1 Resistividade nula

Este estado supercondutor tem como uma de suas propriedades a resistividade nula ou tão próxima de zero que a meia vida de uma corrente em um cilindro supercondutor é da ordem de 10^5 anos e, ainda, considerando-se um cilindro supercondutor oco e fazendo-

se medições do campo, já que isto não consome energia do sistema, encontra-se uma autoindutância de $1,4 \times 10^{-13} \text{H}$. Das medições de campo, encontrou-se que o campo diminuía em 2% em 7 horas. Utilizando a expressão de decaimento:

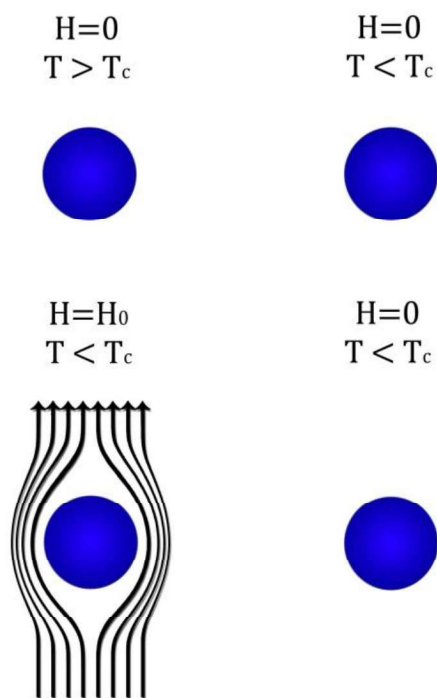
$$i(t) = i(0)e^{-\frac{rt}{L}}, \quad (1)$$

onde i é corrente elétrica em função do tempo t , r é a resistência elétrica e L a indutância, encontra-se que a resistência r é da ordem de $4 \times 10^{-25} \Omega$ que é aproximadamente 10^{17} vezes menor que a resistência do cobre a temperatura ambiente.

1.2 O diamagnetismo ideal

O diamagnetismo ideal é outra propriedade de um composto em um estado supercondutor. Isto quer dizer que o campo magnético no interior de um supercondutor é nulo (17).

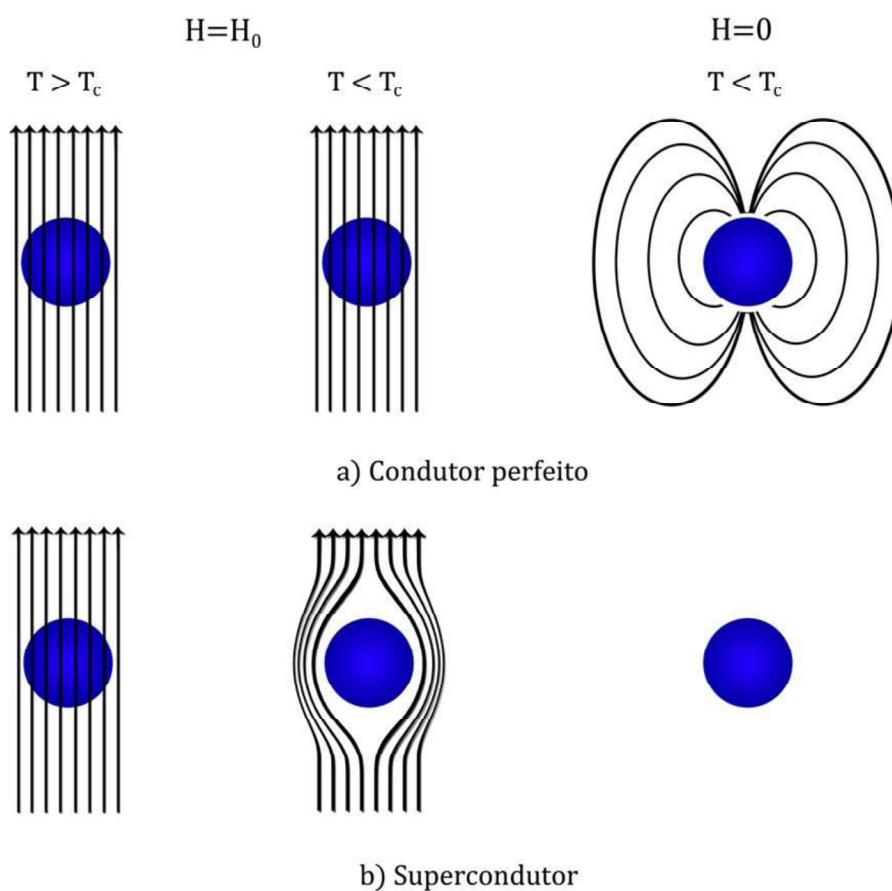
Figura 2 - Comportamento de um supercondutor quando aplicado um campo externo.



A figura 2 pode representar tanto o funcionamento de um supercondutor ou de um condutor ideal. Este tipo de resfriamento é chamado de *resfriamento a campo zero (ZFC)*.

Porém ao fazer um resfriamento a com campo magnético externo aplicado (*FC*), surgem diferenças entre um condutor ideal e um supercondutor. Inicialmente um supercondutor fora do regime supercondutor é resfriando com a presença de um campo magnético externo, ao entrar no estado supercondutor expulsa as linhas de campo de campo. Ao se retirar o campo magnético do supercondutor resfriado desta maneira, o supercondutor não terá nenhum fluxo magnético no seu interior. Que difere do comportamento de um condutor ideal, este efeito foi descoberto por Meissner e Ochsefeld em 1933 e foi atribuído o nome de *Efeito Meissner*.

Figura 3- Esquema que mostra a diferença entre um condutor perfeito (a) e um supercondutor (b) quando submetido a um processo de resfriamento a campo não nulo.



1.3 Efeito Meissner

O *efeito Meissner* assegura que o campo magnético no interior de uma amostra supercondutora sempre será nulo, conforme mostra a figura 3. Esta explicação é uma explicação qualitativa do efeito, uma explicação quantitativa do efeito foi proposta pelos irmãos London em 1935. London postulou que a densidade de supercorrente ($\vec{J}_s$) deveria ser proporcional ao potencial vetor ($\vec{A}_s$), com isso e com as equações de Maxwell temos:

$$\vec{J}_s = -\frac{c}{4\pi\lambda^2} \vec{A}_s \quad (2)$$

$$\vec{E} = \frac{4\pi\lambda^2}{c} \frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t} \quad (3)$$

$$\vec{B} = -\frac{c}{4\pi\lambda^2} \vec{\nabla} \times \vec{A}_s. \quad (4)$$

E que:

$$\nabla^2 \vec{H} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{H}, \quad (5)$$

onde λ_L é o comprimento que o campo magnético $\vec{H}$ penetra no interior do supercondutor, e λ_L é chamado de *comprimento de penetração de London*.

Onde existe um campo magnético crítico que destrói a supercondutividade, este campo está termodinamicamente relacionado com a diferença entre a energia livre de Helmholtz do estado normal para o estado supercondutor.

$$F_n(T) - F_s(T) \propto H_c^2(T), \quad (6)$$

onde este campo crítico H_c nos arredores de T_c vale:

$$H_c(T) \propto \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right) \quad (7)$$

1.4 Teoria da supercondutividade (SC)

Mais de 40 anos se passaram até que existisse alguma teoria que explicasse os fenômenos da supercondutividade. Serão abordadas as teorias BCS e Ginzburg-Landau apenas como uma contextualização, pois ainda não existe uma teoria bem fundamentada que explique a supercondutividade no composto que será estudado. Uma breve discussão sobre o assunto será feita a seguir, uma discussão mais profunda pode ser encontrada em (18) e (19).

1.4.1 Teoria BCS

Em 1957 surgiu a primeira teoria quântica para a supercondutividade, desenvolvida por Bardeen, Cooper e Schrieffer (20), e é conhecida como *teoria BCS*. Esta teoria se aplica a supercondutores metálicos do tipo I e do tipo II (tais detalhes não serão abordadas neste trabalho, mas podem ser encontradas nas referências), e supercondutores de alta temperatura de planos de íons de cobre, mas para estes compostos a teoria BSC não é capaz explicar totalmente o fenômeno. A função de onda BSC é composta por um par de partículas, estas partículas são elétrons que formam um estado emparelhado de partículas de com momentos e spins opostos, que devido a uma interação com a rede cristalina (mediada por fônons) existe uma força de atração entre eles que supera a repulsão colombiana. Este par de elétrons que formam um estado quântico recebe o nome de *pares de Cooper*. O mecanismo que foi proposto e que a pequena atração entre os elétrons gera uma instabilidade na superfície de Fermi, que causa este emparelhamento dos elétrons.

Diferente dos condutores normais existe uma energia mínima necessária para quebrar este par, e esta energia está diretamente relacionada com a temperatura de transição supercondutora. Quanto mais baixa for a temperatura maior esta energia será e conforme a temperatura se aproxima da temperatura de transição esta energia tende a zero até que o material saia do regime supercondutor. Além da teoria BCS ser capaz de explicar o efeito Meissner, se a temperatura for muito menor que a temperatura crítica, baseada nos resultados experimentais de calor específico,

$$C(T) \propto e^{-\frac{aT_c}{T}}, \quad (8)$$

a teoria é capaz de prever a energia de gap $E_g(0)$

$$E_g(0) = 3,528k_bT_c, \quad (9)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann e T_c a temperatura crítica.

1.4.2 Teoria de Ginsburg-Landau (GL)

Sete anos antes de Bardeen, Cooper e Schrieffer concluírem a primeira teoria quântica da supercondutividade, Ginzburg e Landau (21) formularam uma teoria fenomenológica que descreve a supercondutividade com o uso de um parâmetro de ordem da que varia no espaço.

Ginzburg e Landau introduziram uma pseudo função de onda complexa como um parâmetro dentro da teoria geral de Landau das transições de fase de segunda ordem. O módulo quadrado é a densidade de portadores de cargas supercondutoras,

$$\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r}). \quad (10)$$

Considerando o sistema perto do ponto de transição de fase e a densidade de energia livre de Helmholtz expandida em termos do parâmetro de ordem $\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ temos que:

$$F_s(\mathbf{r}) = F_n - \alpha|\psi|^2 - \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 + \frac{1}{2m}\left|\left(-i\hbar\nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c}\right)\psi\right|^2 - \int \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}, \quad (11)$$

onde α e β são constantes do problema, F_n é a densidade de energia do estado não supercondutor, o termo $\int \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}$ é uma magnetização fictícia devido a expulsão das linhas de campo do interior do supercondutor (efeito Meissner) e a carga q em questão é $-2e$.

A equação de Landau pode ser encontrada ao minimizar a energia livre em função de $\psi(\mathbf{r})$,

$$\left(-\alpha + \beta|\psi|^2 + \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right)^2 \right) \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (12)$$

e minimizando a energia em termos do potencial vetor $\mathbf{A}$ encontra-se a densidade de supercorrente

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = -\frac{iq\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q^2 \mathbf{A}}{mc} \psi^* \psi \quad (13)$$

que é invariante por transformações de calibre. É digno de nota que a densidade de supercorrente de GL nos devidos limites satisfaz a equação de London. E ainda introduz duas quantidades que separam os supercondutores em 2 tipos.

1. Comprimento de penetração:

$$\lambda = \left(\frac{mc^2}{4\pi q^2 |\psi_0|^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

2. Comprimento de coerência:

$$\xi = \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (15)$$

Com esses dois parâmetros define-se uma grandeza adimensional que é a razão entre as duas:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}, \quad (16)$$

onde, se $\kappa < 1/\sqrt{2}$ o supercondutor é do tipo I e, se $\kappa > 1/\sqrt{2}$ o supercondutor é do tipo II.

1.5 Supercondutores a base de pnictideos de ferro (Fe-Pnictides)

O primeiro relato sobre a supercondutividade em LaOFeAs surgiu em 2006 (22); no entanto, sua temperatura de transição era baixa, $T_c = 3,5 \text{ K}$. De forma similar, LaONiP tem revelado uma temperatura de transição $T_c = 4,5 \text{ K}$ (23). A descoberta

ocorreu em fevereiro de 2008, conforme Kamihara e outros, relataram uma supercondutividade com $T_c = 26\text{ K}$ em composto dopados com flúor $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (24). Imediatamente após essa descoberta, diversos grupos de pesquisadores chineses, através da substituição de lantânio com outros elementos terras raras, obtiveram valores muito maiores para a temperatura de transição, como, 41K em $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (25), 52 K em $\text{PrO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (26) e alcançaram 55K em $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (27).

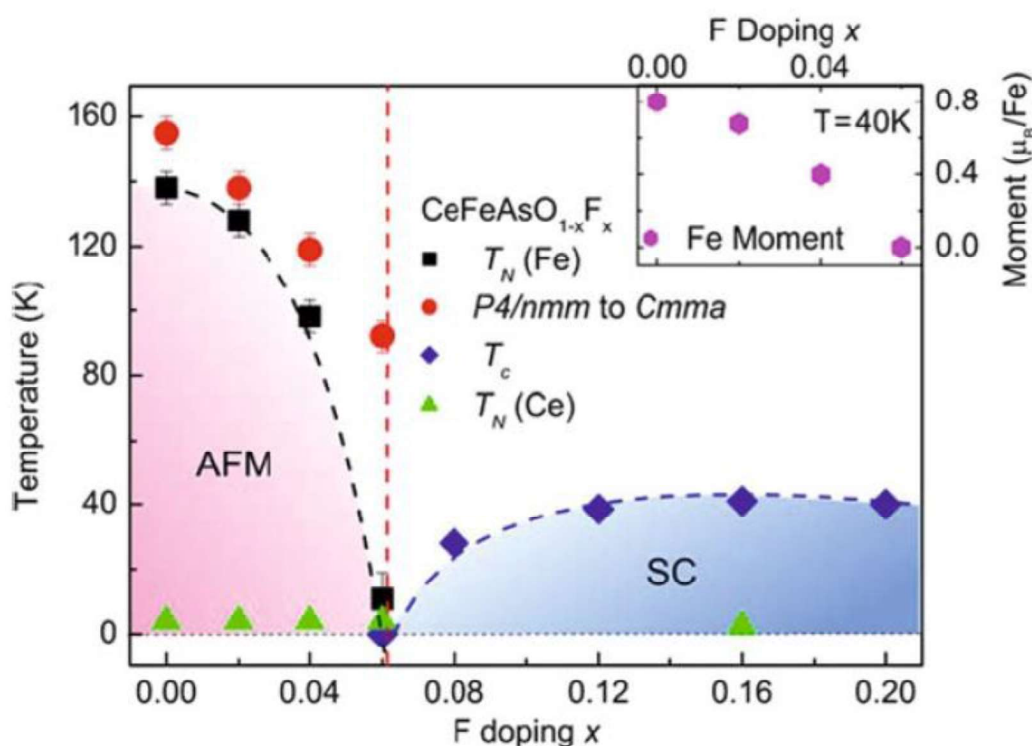
Os compostos primitivos, não dopados, são metais antiferromagnéticos (AFM), em que a ordenação magnética acontece simultaneamente com a transição de fase estrutural na temperatura de Néel $T_N \approx 140\text{ K}$ (para LaOFeAs) da fase tetragonal a ortorrômbica. Ao substituir oxigênio com flúor, T_N rapidamente cai enquanto a concentração de flúor aumenta, e em $x \cong 0,1$ o ordenamento magnético de longo alcance desaparece, e um estado de supercondutividade é estabelecido. O diagrama de fase típico desses tipos de compostos se encontra na Figura 4 no plano (T, x) (28).

Esse diagrama se assemelha aos diagramas de fases dos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica, por exemplo, $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ exibe um diagrama de fase similar. A supercondutividade se apresenta, neste caso, em compostos do tipo La_2CuO_4 , que também são AFM sob estequiometria, ao longo da substituição do lantânio por estrôncio. Em ambos os sistemas, a dopagem traz consigo portadores de carga (elétrons ou buracos) que suprimem o ordenamento AFM e criam condições para a formação dos pares de Cooper. Essa analogia sustenta a proposta de que a supercondutividade a alta temperatura de transição T_c em sistemas baseados em FeAs recentemente descobertos, é influenciado pela proximidade do sistema a transição de fase não magnética, de modo que altos valores de T_c são devidos ao mecanismo de portadores de emparelhamento através de flutuações de spin.

Uma analogia entre sistemas FeAs e cupratos se tornam mais aparentes se nós compararmos suas estruturas cristalinas. Os sistemas com base em FeAs são construídos pela união dos planos de FeAs, intermediados por camadas de LaO, do mesmo modo em cupratos os planos de CuO_2 estão empilhados e separados por camadas de La ou Y-Ba. Pela força de suas estruturas em camadas, os dois sistemas são fortemente anisotrópicos, e seus estados eletrônicos quasi-bidimensionais.

Acompanhando de perto compostos ROFeAs (sendo R um elemento terra rara), compostos do tipo AFe₂As₂, (A = Ba, Sr ou Ca) emergiram, cuja peculiaridade reside no fato de que uma célula unitária contém dois planos FeAs, de forma similar às camadas duplas em cupratos YBa₂Cu₃O₆. Em compostos AFe₂As₂ dopados, a supercondutividade foi imediatamente descoberta com $T_c = 38K$ (29). Mais adiante, outra classe de sistemas baseados em FeAs tem sido descoberto, o composto LiFeAs em que os planos FeAs são separados por camadas de lítio (Figura 5). É notável que nesse composto a supercondutividade se apresenta com $T_c = 18 K$ sem nenhuma dopagem (30, 31).

Figura 4- Diagrama de fase no plano temperatura vs. dopagem com flúor (T, x) para o composto CeO_{1-x}F_xFeAs



Fonte: IZYUMOV, 2010, p. 2.

Uma propriedade semelhante é revelada por outro tipo de estrutura, como, FeSe, FeS e FeTe, que se parecem muito com os compostos do grupo FeAs. Esses curiosos compostos são feitos a partir de planos de ferro calcogênio, em que, do mesmo modo que nos compostos de FeAs, os átomos formam uma rede quadrada, onde cada átomo está cercado por um octaedro de calcogênios. Aqui, nenhuma camada intermediária está

presente. Em um desses compostos, FeSe, sob pressão de $\sim 1.5 \text{ GPa}$ uma transição supercondutora com $T_c = 27 \text{ K}$ tem sido encontrada (32).

Portanto, como agora estamos cientes de três classes de compostos formados através de camadas de FeAs: existem LaOFeAs, AFe₂As₂, LiFeAs e além disso um tipo similar de estrutura FeSe, em que a supercondutividade com alta T_c foi detectado. As propriedades físicas desses compostos possuem muitas semelhanças e são dominadas pela influência de um elemento estrutural planar comum. Análises físicas mais precisas confirmam essa ideia.

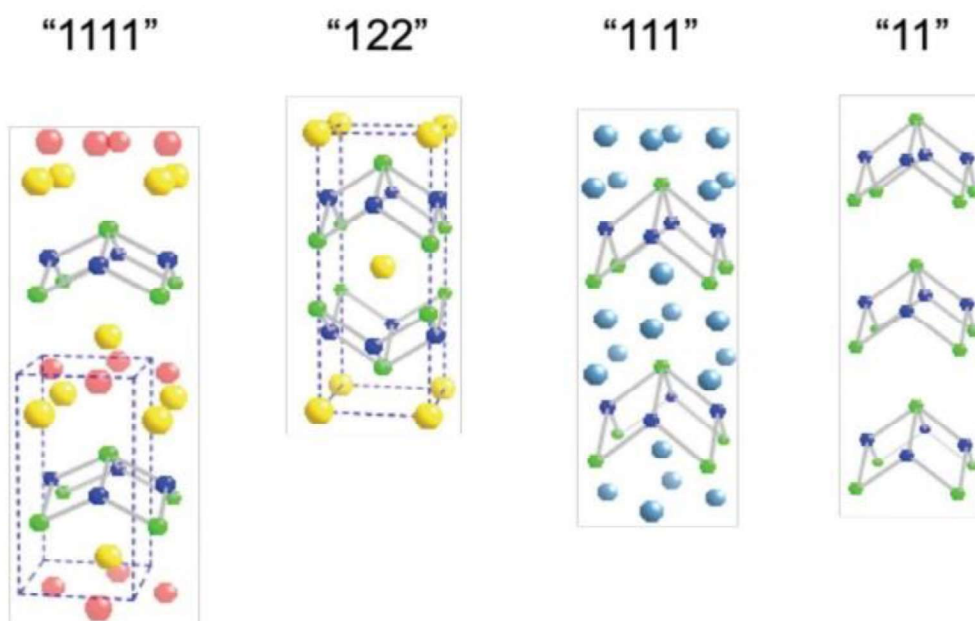
Cálculos sobre o acoplamento elétron-fônon nestes compostos têm mostrado (33, 34) que o mecanismo padrão de acoplamento elétron-fônon não pode explicar os altos valores de T_c .

Uma semelhança nas propriedades físicas de compostos FeAs com os cupratos supercondutores a altas temperaturas propõe um questionamento sobre a função de correlação dos elétrons nesses novos materiais. É conhecido que em materiais com base em elementos de metais de transição e terras raras, essas correlações com frequência desempenham um papel primário (35). Outra importante questão considera o papel de orbitais 3d degenerados de íons de Fe na formação de estruturas eletrônicas próximas ao nível de Fermi nos compostos FeAs, e sobre o estado de spin dos íons de Fe no composto (36).

1.5.1 Diferentes tipos de estruturas cristalinas dos supercondutores de pnictídeos de ferro

Logo após a supercondutividade em compostos de FeAs ser descoberta, 4 famílias de Fe-pnictídeos e calcogenetos e seus derivados foram descobertos e com temperatura crítica superior a 57 K. As diferentes estruturas: FeAsRO “1111”, onde R é um elemento de terra rara; AFe₂As₂ “122”, onde A é um alcalino terroso; AFeAs “111”, onde A é um alcalino e Fe(Se,Te) “11”. A Figura 5 mostra as estruturas cristalinas destes compostos. As esferas na cor azul representam o As, as de cor verde são o Fe, as vermelhas são O, as amarelas são as terras raras (“1111”) ou alcalinos terrosos (“122”) e as esferas na cor azul clara são elementos alcalinos (“111”). Na estrutura “11” as esferas azuis podem ser Se ou Te.

Figura 5- Estruturas cristalinas dos compostos de Fe-pnictides e Fe-calcogenetos.



Legenda: As esferas na cor azul representam o As, as de cor verde são o Fe, as vermelhas são O, as amarelas são as terras raras (“1111”) ou alcalinos terrosos (“122”) e as esferas na cor azul clara são elementos alcalinos (“111”). Na estrutura “11” as esferas azuis podem ser Se ou Te

Fonte: CHU, 2010. p. 4123.

Todos os compostos, à temperatura ambiente têm uma estrutura cristalina tetragonal. Na medida em que a temperatura cai, passam por uma transição de fase estrutural na fase ortorrômbica.

1.5.2 A ordem magnética abaixo da T_N

Abaixo da temperatura de Neel, é observado que esses materiais se ordenam com as linhas antiferromagnéticas, ao longo do maior eixo ortorrômbico e linhas ferromagnéticas ao longo do menor eixo ortorrômbico e isso é previsto pelos cálculos da teoria de densidade funcional (density functional theory). No entanto, esses cálculos muitas vezes superestimam a medida do momento ordenado essa discrepância pode ser atribuída a fortes flutuações de spin do estado ordenado. Em alguns sistemas, principalmente nos compostos 1111, a transição estrutural precede a temperatura de transição de Neel na ordem de 10 K, embora esta separação seja dependente da amostra,

onde amostras de melhor qualidade mostram uma menor separação. Apesar de que nos compostos 122 originais, as duas transições coincidem, no composto 122 dopado com Ba a separação é novamente vista em até 10 K.

Como o sistema é metálico, o antiferromagnetismo itinerante esperado seria como o do cromo. No entanto os modelos de spin-fixos se mostraram eficientes para ajustar a dispersão observada pelo espalhamento inelástico de nêutrons ao longo da zona de Brillouin, embora estes dão um acoplamento $J_{1a}-J_{1b}$ altamente anisotrópico ao longo do eixo ortorrômbico. Mais recentemente modelos itinerantes foram desenvolvidos que parecem funcionar pelo menos tão bem quanto. Neste quadro itinerante, a ordem magnética é descrita por uma onda de densidade de spin (SDW), vindo de uma reconstrução da superfície de Fermi devido a um vetor importante de aninhamento (termo traduzido do inglês “*nesting*”) na direção (π, π) na primeira zona de Brillouin (37).

1.5.3 Interações magnéticas e supercondutividade

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 H ou o momento magnético μ de um íon num supercondutor pode interagir com os elétrons supercondutores de duas formas: via a interação Zeeman de H ou μ com os spins s dos elétrons de condução $(s \cdot H)$, e a interação eletromagnética do vetor potencial associado com H ou μ com os momentos p dos elétrons, o termo $p \cdot A$ no Hamiltoniano para um elétron. Ambas as 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 no T_c . Nos supercondutores tipo-II que não contêm íons com momentos magnéticos, tanto a interação Zeeman do campo magnético aplicado H com os spins dos elétrons supercondutores como a interação eletromagnética de H com os momentos dos elétrons supercondutores quebram o par de elétrons supercondutores. A interação Zeeman leva ao campo paramagnético limitante (38) :

$$H_p = \left[\frac{N(E_F)}{\chi_n - \chi_s} \right]^{\frac{1}{2}} \Delta \quad (17)$$

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 a interação eletromagnética leva ao campo crítico orbital (39):

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (18)$$

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 $H_p \equiv H_{p0} = 1,84T_c$ (tesla). Porém, dispersões do tipo spin-orbita podem aumentar o valor de χ_s e, portanto, do 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 (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 a interação de troca

$$\mathcal{H}_{ex} = \frac{1}{N} \sum_i I(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}) \quad (19)$$

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 (40), a temperatura crítica é dada pela expressão:

$$\ln(1/t) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rho/t\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (20)$$

Ψ é a função de gama, $t = T_c/T_{c0}$, 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

$$\rho = \frac{xN(E_F)}{8k_B T_{c0}} I^2 S(S+1) \quad (21)$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi E_F , 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*,

$$G = (g_J - 1)^2 J(J+1) \quad (22)$$

g_J e J são, o fator de Landé e o operador do momento angular total do estado fundamental do íon TR construído com base nas regras de Hund, respectivamente. 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 o mecanismo de Ruderman- Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) (41), 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 um novo estado senoidalmente modulado que blinda a interação de troca para grandes comprimentos de onda. Outra forma envolve a presença de interação de trocas negativas (antipalela) que compensa 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 tripleto.

Afastamentos do comportamento previsto por Abrikosov e Gor'kov em materiais tais como $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_2$ (42) e a existência de supercondutividade reentrante sobre uma faixa limitada de temperatura tem sido atribuída a dispersões dependente da temperatura como descrito pelo efeito Kondo (43). Extensões da teoria de Abrikosov e Gor'kov feitas por Fulde e Maki (44), e também por Decroux e Fischer (45) para mecanismos de quebra de pares múltiplas 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 (46).

2 O EFEITO MÖSSBAUER

Em 1957 o físico alemão Rudolf Mössbauer observou um fenômeno de emissão ou absorção de um fóton em uma estrutura cristalina de ^{191}Ir . Este processo de emissão (ou absorção) de um fóton de raio Gama era diferente dos efeitos de emissão/absorção observados até o momento, pois diferente dos efeitos já observados, essa interação fóton-núcleo não resultava em perda de energia por recuo do núcleo tão pouco causava alargamento térmico. Esta interação ficou conhecida como Efeito Mössbauer e gerou uma nova técnica de espectroscopia conhecida como espectroscopia Mössbauer. Desde sua descoberta, a espectroscopia Mössbauer, se mostrou muito útil e versátil para problemas de estado solido.

O objetivo central deste capítulo é fazer uma breve apresentação do efeito Mössbauer junto com seus parâmetros que futuramente, neste trabalho, serão usados para caracterizar uma amostra de $\text{BaFe}_{1,908}\text{As}_2\text{Ni}_{0,092}$. Para mais detalhes as referências (47, 48) podem ser consultadas.

2.1 Princípios

2.1.1 A Largura de Linha e Sua Forma Espectral

A mecânica quântica prescreve, via princípio de incerteza de Heisenberg, que existe uma incerteza intrínseca na medição de energia para um determinado estado excitado. Pois via princípio de Heisenberg, eq (23), é possível relacionar o a incerteza do tempo de meia vida do estado com sua incerteza de energia.

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (23)$$

onde ($\hbar = 2\pi\hbar$). Ao considerarmos que Δt é da ordem do tempo de meia vida do estado, de modo que $\Delta t \approx \tau$, sendo esse o tempo disponível para fazer uma medição com energia E . Considerando que o estado fundamental de é estável, e com isso seu tempo de meia vida tende ao infinito e com isso a incerteza na medição de energia tende a zero.

A teoria quântica prescreve que uma transição entre 2 estados (por simplicidade um dos estados usados será o fundamental), considerando (g) como o estado fundamental e (e) como estado excitado, envolvem todas os níveis de energia dentro da faixa de transição ΔE . A probabilidade $I(E)$ de transição dos estados é uma função da energia com uma linha espectral centrada em uma energia E_0 . De modo que:

$$\Gamma \tau = \hbar \quad (24)$$

se $\Gamma = \Delta E$ for a largura a meia altura da linha espectral de transição. A teoria de Weisskopf-Wigner prescreve que a probabilidade de transição deve ter a forma de uma lorentziana do tipo ilustrado na eq (25).

$$I(E) \sim \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2} . \quad (25)$$

E eq (24) relaciona a largura da linha com o tempo τ de meia vida do estado excitado, desta forma é fácil ver que estados com meia vida maiores levam a linha mais estreitas (mais localizadas) enquanto meia vidas menores produzem linhas mais alargadas. Por exemplo, os tempos de meia vida apropriados para fazer espectroscopia Mössbauer estão na faixa de $\tau \sim 10^{-11} s$ até $\tau \sim 10^{-6} s$. Isso leva a uma faixa de largura entre $\Gamma \sim 6,58 \times 10^{-5} eV$ até $\Gamma \sim 6,58 \times 10^{-10} eV$, para o primeiro estado excitado do ferro 57F tem-se que $\tau = 1,43 \times 10^{-7} s$ que $\Gamma \sim 4,55 \times 10^{-9} eV$. Na prática isso equivale a dizer que a espectroscopia de Mössbauer é intimamente ligada a energia. Existe uma dificuldade experimental ligada a sobreposição das linhas de emissão/absorção por poderem se sobrepor no espectro e dificultar a separação dessas linhas da linha de base do espectro.

2.1.2 Ressonância Nuclear

Por conservação de energia um estado excitado de energia E_e ao emitir um raio gama de energia E_0 irá decair para um estado fundamental de energia E_g , de modo que $E_e = E_g + E_0$, ou ainda $E_0 = E_e - E_g$. Por hipótese esse raio gama com energia E_0 poderia ser absorvido por outro núcleo (se o quantum de energia E_0 for o mesmo que irá

excitar o núcleo para um novo estado) de modo que o esse quantum de energia será absorvido por outro núcleo do mesmo tipo que emitiu o raio gama. Essa absorção irá levar esse núcleo para um estado excitado de energia E_e , por conservação de energia. Este fenômeno recebe o nome de Absorção Nuclear Ressonante de Raios γ . Existe um conjunto de condições em que isto irá ocorrer, estas condições serão brevemente discutidas a seguir ou encontradas nas referências (49, 50).

Essa absorção ressonante ocorre de maneira máxima se a linha espectral de emissão/absorção possuírem a mesma energia E_0 . Com isso a fórmula de Breit-Wigner, eq (26), descreve o comportamento da seção de choque ressonante, eq (27):

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2}, \quad (26)$$

com

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{\alpha + 1} \quad (27)$$

a seção de choque máxima σ_0 tem como parâmetros os números quânticos nucleares associados aos spins dos estados fundamental e excitado. Os números em questão são I_e para o estado excitado e I_g para o fundamental. O comprimento de onda associado ao raio gama é o λ e α é um parâmetro que depende do elemento em questão (para o ^{57}Fe $\alpha = 8,21$).

Este tipo de absorção é chamado de ressonante. Depois do núcleo absorver o raio gama, por conservação de energia, o estado excitado fica com energia $E_e = E_g + E_0$ que depois de um tempo de meia vida volta ao seu estado original emitindo isotropicamente raios gama ou elétrons. Para núcleos Mössbauer, a maioria parte da emissão é de raios gama.

Este tipo de ressonância não ocorre em meios líquidos ou gasosos pois o espalhamento gera grandes efeitos de recuos destes núcleos de forma que a conservação de energia, como foi feita anteriormente, não pode ser aplicada (uma parte da energia é convertida em movimento do núcleo). Efeito será brevemente discutido a seguir.

2.1.3 O Recuo e o Alargamento Térmico

Um núcleo de massa M , ao emitir um fóton de raio gama, por conservação de momento linear irá experimentar um recuo devido ao momento do fóton. Por simplicidade, se este núcleo estiver inicialmente em repouso, ao emitir o fóton ele irá adquirir a energia cinética descrita em (28) onde v é a velocidade de recuo em relação ao fóton emitido.

$$E_R = \frac{1}{2} M v^2 . \quad (28)$$

A conservação de momento impõe a seguinte relação entre o momento do núcleo p_n e o momento do fóton p_γ com c sendo a velocidade de luz:

$$p_n = -p_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} . \quad (29)$$

Deste modo, a conservação de energia deve ser:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (30)$$

onde E_γ é a energia do fóton e $E_0 = E_e - E_g$. Como a eq (28) e a eq (29) já sugere, é possível escrever a energia de recuo em termos da energia do fóton. A eq (31) ilustra isso.

$$E_R = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} . \quad (31)$$

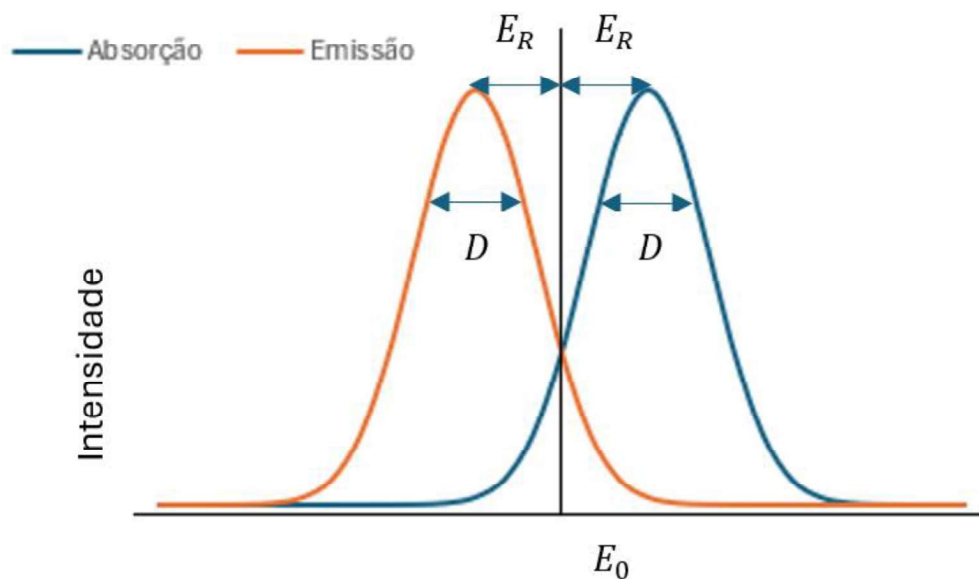
Considerando que a energia de recuo é muito menor que a energia E_0 , é possível aproximar a energia de recuo como:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} = 5.37 \times 10^{-4} \frac{E_0}{A} \text{ eV} , \quad (32)$$

O termo “A” se refere ao número atômico e E_0 é a energia representada em keV . Sabendo que a energia do primeiro estado excitado do ^{57}Fe é $E_0 = 14,4 \text{ KeV}$, desta forma é possível dizer que a energia de recuo pode ser estimada em $E_R = 1,95 \times 10^{-3} \text{ eV}$, isso é estimado

em 7 ordens de grandeza menor que a energia E_0 e seis ordens de grandeza maior que a largura de linha ($\Gamma \sim 4,55 \times 10^{-9} \text{ eV}$). A discussão foi feita com a absorção, mas a discussão para emissão é exatamente a mesma, só muda o sinal da energia. Para emissão $E_R = E_0 - E_\gamma$ para absorção $E_R = E_0 + E_\gamma$. Isso faz com que a energia de transição por emissão e absorção são separadas por $2E_R$. Isso faz com que seja impossível este tipo de efeito ocorrer em sólidos e líquidos.

Figura 6- Sobreposição para o átomo livre



Fonte: O autor, 2014.

Em um líquido ou um gás os átomos estão sempre em movimento o que faz com que a emissão/absorção seja feita em um referencial em movimento, ou seja, existe um efeito Doppler a ser inserido na equação de balanço de energia eq (33 e 34)

$$E_D = \frac{v_n}{c} E_\gamma , \quad (33)$$

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D . \quad (34)$$

Para um número grande de átomos é possível usar uma abordagem estatística, como a distribuição de Maxwell, para calcular o alargamento da faixa de energia devido ao efeito Doppler.

$$\overline{E_D} = \sqrt{2\overline{E_k} M v_n^2} = 2\sqrt{\overline{E_k} E_R} = E_\gamma \sqrt{\frac{2\overline{E_k}}{Mc^2}}, \quad (35)$$

com

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} M \overline{v_n^2} \cong \frac{1}{2} K_B T \quad (36)$$

Onde $\overline{E_k}$ é a energia cinética média dos átomos. Considerando, por exemplo, o ferro 57, que tem, a 300K os seguintes parâmetros: $E_0 = 14.4 \text{ KeV}$, $E_R = 1.95 \times 10^{-3} \text{ eV}$ que leva a $\overline{E_D} \sim 10^{-2} \text{ eV}$. Com isso ainda existe uma pequena chance de absorção ressonante mesmo com uma grande perda de energia por recuo. Um átomo Mössbauer em estado solido se comporta de maneira totalmente diferente, pois ao absorver o raio gama a energia de recuo é dividida em 2 partes: translacional (E_{Tr}) e vibracional (E_{vib}) eq (37). Quando o fóton colide com a estrutura e acerta um átomo, o átomo por ser fortemente ligado a rede, o momento transferido deve levar em consideração a massa do cristal na conservação de momento. Isso faz com que a energia translacional transmitida na colisão seja desprezível.

$$E_R = E_{Tr} + \overline{E_{vib}}, \quad (37)$$

Desta forma a energia vibracional pode ser entendida como um aquecimento na estrutura cristalina nas proximidades da região de colisão. Sabendo que a energia característica do fônon em sólidos é da ordem de 10^{-2} eV , é possível que a energia vibracional não seja suficiente para excitar os osciladores. De modo que é possível que a rede cristalina não seja excitada em um processo de emissão/absorção de raios gama o que levaria a uma absorção/emissão sem perda de energia por recuo. A eq (38) ilustra a probabilidade f de um fóton ser sem transferência de energia por vibração para a rede cristalina.

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) = \exp\left(\frac{-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right), \quad (38)$$

com $\langle x^2 \rangle$ sendo a média quadrática da amplitude de vibração. O “x” denota a direção do raio gama e λ o comprimento de onda do fóton. É Possível estimar esses efeitos usando o modelo de Einstein eq (39) e o modelo de Debye eq (40). O modelo de Einsten consiste

em um número de grande de osciladores lineares acoplados (discreto) enquanto o modelo de Debye consiste em uma distribuição de osciladores com um espectro frequências indo de zero até uma frequência de corte ω_D .

$$f = \exp\left(\frac{-E_R}{\hbar\omega_E}\right) = \exp\left(\frac{-E_R}{k\theta_E}\right), \quad (39)$$

Com $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_b}$ sendo a temperatura característica do sistema.

Para o modelo de Debye: $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_b}$ é a temperatura de Debye

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{T/\theta_D} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\}\right]. \quad (40)$$

A eq (40) pode ser reduzida a eq (41) se $T \ll \theta_D$

$$f = \exp\left[\frac{-E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\}\right], \quad T \ll \theta_D \quad (41)$$

Em particular, no zero absoluto:

$$f = \exp\left[\frac{-3E_R}{2k\theta_D^2}\right] \quad (42)$$

E em para $T \gg \frac{1}{2\theta_D}$:

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R T}{k\theta_D^2}\right], \quad T \gg 1/2\theta_D. \quad (43)$$

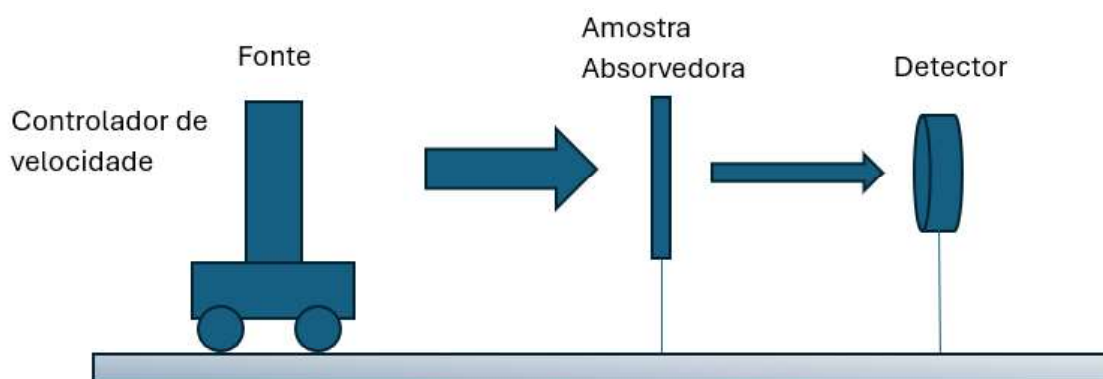
Deste modo, sabendo que f representa uma probabilidade, a probabilidade f decai exponencialmente conforme a energia de recuo e a temperatura crescem, enquanto a elevação da temperatura de Debye eleva a probabilidade f . Para seguir o exemplo quantitativo, os valores típicos para o ferro 57 é 0,91 (para um gama de 14,4keV) e para o irídio 191 é de 0,06 (para um gama de 14,4keV).

2.1.4 O Espectro Mössbauer

A figura 7 ilustra um típico experimento Mössbauer. A Fonte representa uma fonte móvel (em relação a uma amostra) de raios gama com velocidade controlada. O movimento da fonte de emissão de raios gama deve ser observada por uma perspectiva de efeito Doppler. Com isso é possível relacionar os *quantas* de energia transmitidos em função da velocidade (controlada) da fonte de emissão. O efeito Doppler irá causar um padrão de sobreposição no espectro Mössbauer, isso faz com que o espectro Mössbauer mostre a velocidade de ressonância, de modo que quanto mais distante da velocidade de ressonância menor será a ressonância de modo que para velocidades muito grandes ou muito pequenas em relação a velocidade de ressonância o efeito da ressonância praticamente se anula.

O efeito de reemissão ocorre de maneira isotrópica (em um ângulo sólido de 4π) e ocorre em um intervalo de tempo muito pequeno, da ordem de $10^{-7}s$, e se o coeficiente de conversão for grande é razoável desprezar os eventos secundários. De forma que em geral, se a transmissão for bem colimada os eventos secundários são ignorados.

Figura 7- Princípio de um aparato Mössbauer



Fonte: O autor, 2010.

2.2 Interações Hiperfinas

As interações no núcleo são bastante complexas de serem modeladas com exatidão, de modo que é bastante conveniente considerar apenas os termos que contribuem com uma parcela significativa da energia. Considerando então a Hamiltoniana a seguir, apenas com os termos de relevância para o modelo.

$$H = H(e0) + H(m1) + H(e2) + \dots$$

(44)

Desta forma os três termos mais relevantes para o modelo são respectivamente: Interação coulombiana entre o núcleo, acoplamento magnético e interação do tipo quadruplo. Deste modo as energias de ordem maior da expansão do Hamiltoniano não contribuem de maneira significativa para os níveis de energia e a interação do tipo Dipolo é uma interação de paridade proibida, desta forma não existe este tipo de interação. A interpretação física de cada um destes termos é a listada a seguir:

$H(e0)$: Interação do tipo monopolar que afeta o nível de energia, mas não levanta as degenerescências, causando apenas um leve deslocamento da linha central do espectro e recebe o nome de deslocamento isomérico;

$H(m1)$: Acoplamento do campo magnético efetivo do núcleo com o momento dipolar magnético que desdobram os níveis de energia e geram grandes informações sobre a estrutura;

$H(e2)$: As interações do tipo quadrupolares também desdobram os níveis de energia e levantam informações sobre a estrutura.

2.2.1 O Deslocamento Isomérico

Como o núcleo atômico possui volume finito e existe uma probabilidade não nula dos elétrons penetrarem a região nuclear, existe uma probabilidade não nula dos elétrons passarem uma fração de tempo dentro da região nuclear. Deste modo existe uma interação da nuvem eletrônica com a carga nuclear do tipo eletrostática que causa um pequeno

desvio da energia em uma quantidade δE chamada de deslocamento isomérico. A variação de energia é definida por:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 R^2 |\Psi(0)|^2. \quad (45)$$

Isso leva em conta cargas pontuais e representada pela função de onda Ψ . Sabendo que geralmente existe uma variação do volume nuclear em função do estado quântico do sistema é possível dizer que para cada nível quântico irá existir uma função δE distinta. Posto isso, a mudança de energia do raio gama proveniente a transição de um estado excitado para o estado fundamental pode ser representada por:

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2). \quad (46)$$

A equação a seguir representa o deslocamento isomérico δ em função da diferença entre os 2 meios químicos A (absorvedor) e S (fonte) e é o que é medido na espectroscopia Mössbauer.

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) \left[|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi(0)|^2 \right], \quad (47)$$

onde $\delta R = R_e - R_g$ representa a variação de raio nuclear.

Em geral, para uma dada transição, é possível ver que o termo de importância da equação é justamente a diferença das funções de onda e na pratica é representado por:

$$\delta = const \left\{ |\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2 \right\}. \quad (48)$$

É necessário dizer que $|\Psi(0)|^2$ não representa o número de elétrons no meio atômico e sim a densidade de elétrons no núcleo. Este fator não depende apenas da quantidade de elétrons de modo que os efeitos de blindagem dos elétrons nas camadas p, d e f e também contribuem a covalência e a formação das ligações. O deslocamento isomérico pode ser positivo ou negativo dependendo do valor $\delta R/R$, de modo que se o deslocamento isomérico é positivo existe um aumento da densidade eletrônica no núcleo em relação a fonte e se o deslocamento isomérico é negativo ocorre o oposto. A natureza do deslocamento isomérico esta relacionada diretamente com a valência, as propriedades

de ligação, eletronegatividade e estado de oxidação do átomo e é justamente esse tipo de informação que obtemos com a análise do deslocamento isomérico.

2.2.2 O Desdobramento Quadrupolar

O deslocamento quadrupolar está associado ao gradiente do campo elétrico (EFG) de modo que suas componentes podem ser tomadas como derivadas segunda do potencial elétrico V no sítio nuclear, de modo que $V_{PQ} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial Q}$. A interação do núcleo com a componente principal do tensor, V_{ZZ} , desdobra os subníveis do estado com os seguintes autovalores:

$$E_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (49)$$

I representa o *spin* ($m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$) e η representa a assimetria do tensor conforme ilustrado a seguir.

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (50)$$

O tensor possui traço nulo ($V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$) e a maior componente é a componente $|V_{ZZ}|$ e portanto η está limitado ao intervalo $[0,1]$.

Para o quadruplo desdobrando o primeiro estado do ^{57}Fe ($I=3/2$) gera os seguintes autovalores.

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} eQV_{ZZ} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (51)$$

deste modo é possível ver que, para um campo com simetria com $\eta = 0$, a diferença entre os níveis de energia pode ser representada por:

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{2}. \quad (52)$$

Na espectroscopia Mössbauer ocorrem duas possíveis transições para cada um dos subestados $|I, \pm m_I\rangle$ para o nível $I=3/2$. É possível então ver que existe duas linhas de ressonância separadas por uma distância Δ correspondendo a energia de desdobramento ΔE_Q . Esta quantidade é chamada de desdobramento quadrupolar e juntamente com o deslocamento isomérico é possível, entre outras coisas, observar as mudanças na estrutura geométrica nos sítios próximos ao dos átomos Mössbauer.

2.2.3 O Desdobramento Magnético

A parte da hamiltoniana $H(m_I)$ é a hamiltoniana de interação dipolar que é conhecida como efeito Zeeman nuclear. Isso ocorre em um núcleo com energia E e um número de *spin* $I>0$ para um momento dipolar μ interagindo com o campo magnético H do núcleo é definida por:

$$H(m_I) = -\mu \cdot \mathbf{H} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (53)$$

μ_N é o chamado Magneton de Bohr ($eh/2Mc$) e I o *spin* e g o fator de Landé. Ao diagonalizar a matriz H pode ter os autovalores descritos como:

$$E_m = \frac{-\mu H m_I}{I} = -g\mu_N H m_I. \quad (54)$$

A equação descrita em 54 possui energia proporcional a m_I e desta forma desdobra os subníveis em $2I+1$ subestados com espaçamento homogêneo e com isso $m_I = I, I-1, \dots, -I$. Para o ferro 57, a radiação dipolar tem $\Delta I, \Delta m = 0, \pm 1$ e deste modo são permitidos seis transições no ferro 57. Deste modo, na espectroscopia Mössbauer é observada 6 linhas de ressonância que pode se encontrar deslocado por conta da interação monopolar.

Existem varias interações que contribuem com o campo magnético efetivo atuando no núcleo, entre elas as mais importantes são:

- 1: O campo de contato de Fermi HS resulta da interação do núcleo com um desbalanceamento na densidade de spin dos elétrons s.
- 2: Uma contribuição HL proveniente do movimento orbital dos elétrons de valência.

3: Uma contribuição HD, que surge da interação dipolar do núcleo com o momento de spin do átomo.

Quando há duas ou mais redes magnéticas distintas, o espectro Mössbauer fornece o campo interno de cada sítio individual. Essa diferenciação é especialmente importante em compostos antiferromagnéticos, pois o espectro Mössbauer pode confirmar de forma conclusiva a presença de ordenamento magnético.

2.2.4 Interação Magnética e Elétrica Combinada

O ferro metálico é uma rara exceção onde existe interações dipolares magnéticas são puras no efeito Mössbauer. É bastante frequente encontrar o estado simultaneamente perturbado pela interação do tipo quadrupolo elétrico e dipolar magnética, desta forma, os subníveis do ferro 57 não são homoganeamente espaçados. A interação do tipo quadrupolar é, na teoria de perturbação, de uma ordem inferior a perturbação dipolar magnética, de modo que possível aproximar a interação quadrupolar como uma perturbação de primeira ordem da interação dipolar magnética, isso é possível pois $H(e2) \ll H(m1)$. Desta forma é possível dizer que os subníveis $|3/2, \pm 3/2\rangle$, se encontram deslocados por uma pequena quantidade $E_q(\pm m_1) = \Delta/2$ a energias maiores enquanto os subníveis $|3/2, \pm 1/2\rangle$ se encontram deslocados a uma energia menor se V_{zz} for positivo. De forma análoga, se V_{zz} for negativo isso refere a direção do deslocamento de energia, desta forma, é possível com base no acoplamento quadrupolar determinar o sinal de V_{zz} .

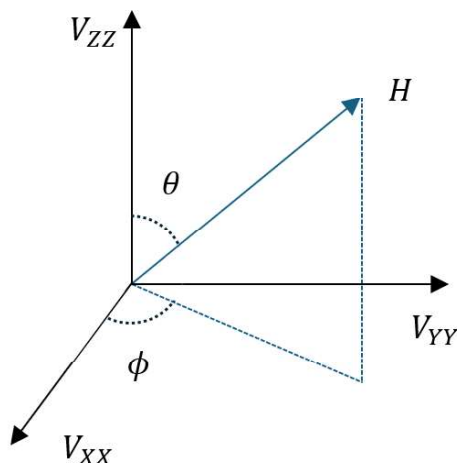
O Hamiltoniano combinado, em termos dos eixos principais do tensor gradiente (figura 8) pode ser escrito como:

$$H = -g\mu_N H \left[I_Z \cos\theta + (I_X \cos\phi + I_Y \sin\phi) \sin\theta \right] + \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \left[3I_Z^2 - I^2 + \eta(I_X^2 - I_Y^2) \right]. \quad (55)$$

Para um tensor EFG com simetria axial onde $H(e2) \ll H(m1)$ é possível dizer que os autovalores de energia são do tipo:

$$H = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{eQV_{zz}}{4} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right). \quad (56)$$

Figura 8- Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).



Fonte: O autor, 2014.

2.3 Esquemas de Decaimento γ

Como é de interesse entender o mecanismo de decaimento γ , o esquema representado na figura 9 ilustra o fato. Como o isótopo usado foi o ^{57}Fe , toda a discussão será sobre esse isótopo. De modo que para a espectroscopia Mössbauer é importante conhecer os seguintes parâmetros:

E_γ :Energia de transição do raio γ ;

Γ_r :Largura natural de linha;

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

a:Porcentagem da abundância relativa do isótopo ressonante

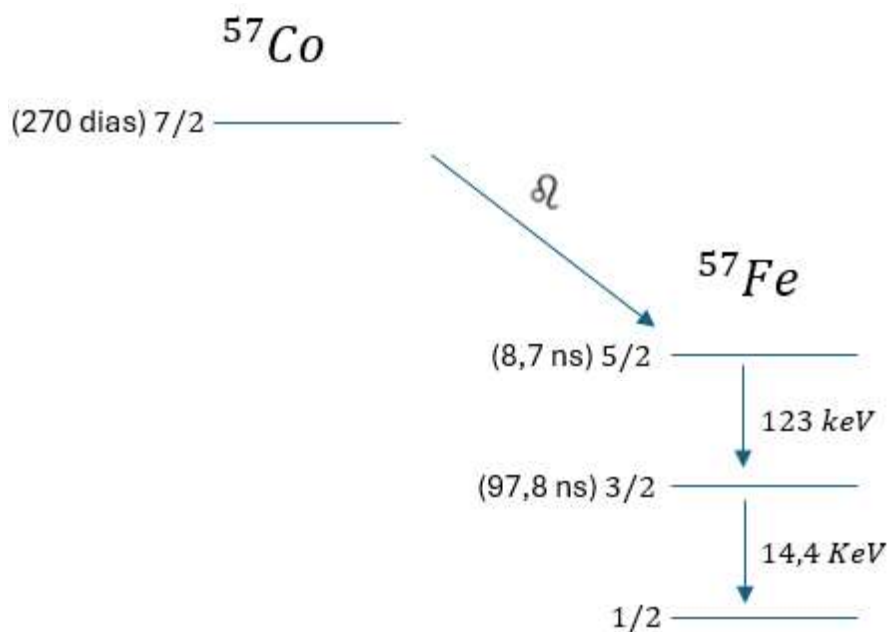
$t_{1/2}$:Tempo de vida medio do estado excitado

α_T :Coeficiente de conversão interna total

E_R :Energia de recuo do núcleo

σ_0 :Seção eficaz de absorção ressonante

Figura 9- Esquema de decaimento γ para o ^{57}Co mostrando as transições Mössbauer de 14,41 keV e 136,32 keV



Fonte: O autor, 2014.

O Isótopo ^{57}Fe tem as seguintes propriedades:

$$E_\gamma = 14.412 \text{ KeV} \quad \Gamma_r = 0.192 \text{ mm/s}$$

$$I_e = \frac{3}{2} - ; I_g = \frac{1}{2} - \quad a = 2.17\%$$

$$t_{1/2} = 99.3 \text{ ns} \quad \alpha_T = 8.17$$

$$E_R = 0.195 \times 10^{-2} \text{ eV} \quad \sigma_0 = 2.57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

3 ESTUDO MÖSSBAUER DO COMPOSTO

A espectroscopia Mössbauer é uma boa ferramenta para estudar o comportamento do composto, pois o composto não precisa ser dopado com um isótopo Mössbauer para ser estudado tendo em vista que a sua estrutura é baseada em planos de FeAs. O objetivo deste estudo é levantar a relação entre magnetismo e supercondutividade nos compostos da família BaFe_2As_2 , mais especificamente os compostos dopado com Ni. Na tese de doutorado (51), foi feito um estudo deste composto para três diferentes quantidades nominais de dopante de dopante (6,5%, 7,5% e 8,5%) e neste trabalho o composto abordado será o $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$, ou seja, dopada com 9,2% de Ni, este grau de dopagem é especialmente interessante pois apresenta uma transição que será discutida na seção 4.1.

3.1 Técnicas experimentais

Com o intuito de estudar o comportamento do magnetismo e supercondutividade neste composto, a técnica experimental escolhida para investigar tal relação foi à espectroscopia Mössbauer. A teoria envolvida nesta técnica já fora apresentada no capítulo anterior.

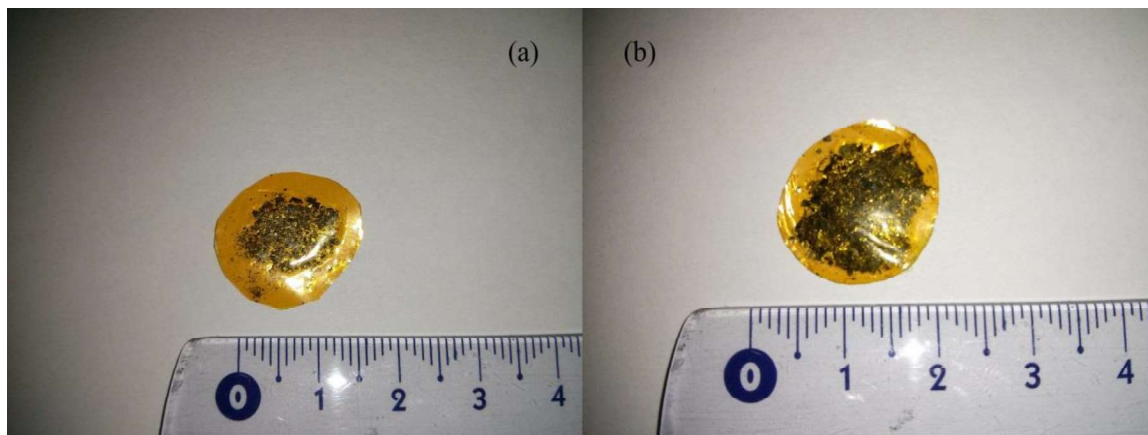
A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas onde existe um convênio interinstitucional e vários projetos em colaboração com o grupo de materiais do Instituto de Física da UERJ.

3.1.1 Preparação dos absorvedores de mosaicos

A Amostra estuda foi preparada por um grupo de pesquisadores colaboradores com o grupo do CBPF (Anexo A). Para o estudo de Mössbauer destes monocristais, primeiramente deve-se construir o absorvedor retirando-se finas camadas da amostra e construir uma espécie de mosaico, de modo que o absorvedor não fique muito espesso e atrapalhe o efeito. A construção do mosaico (O termo mosaico é devido ao processo de preparação da amostra para ser analisada. Finas fatias do composto são extraídas e

colocadas lado a lado formando um mosaico.) tem influência direta na qualidade da medida. Na foto abaixo dois mosaicos distintos.

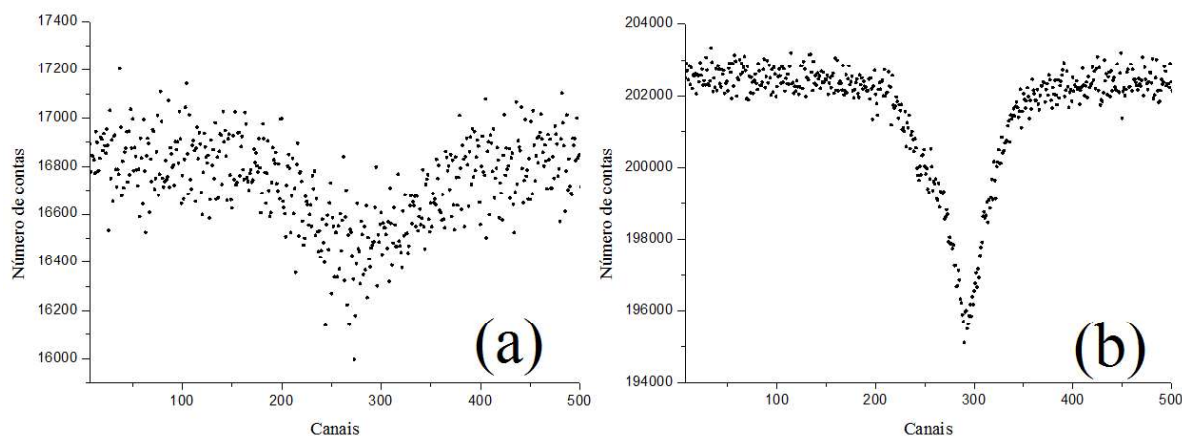
Foto 1- Dois mosaicos construídos $\text{BaFe}_{1,935}\text{Ni}_{0,065}\text{As}_2$



Legenda: O mosaico em (a) apresenta uma qualidade inferior ao mosaico apresentado em (b).
Fonte: O autor, 2014.

A distinta qualidade dos mosaicos pode ser observada nos espectros Mössbauer apresentados abaixo.

Gráfico 2- Dois espectros Mössbauer



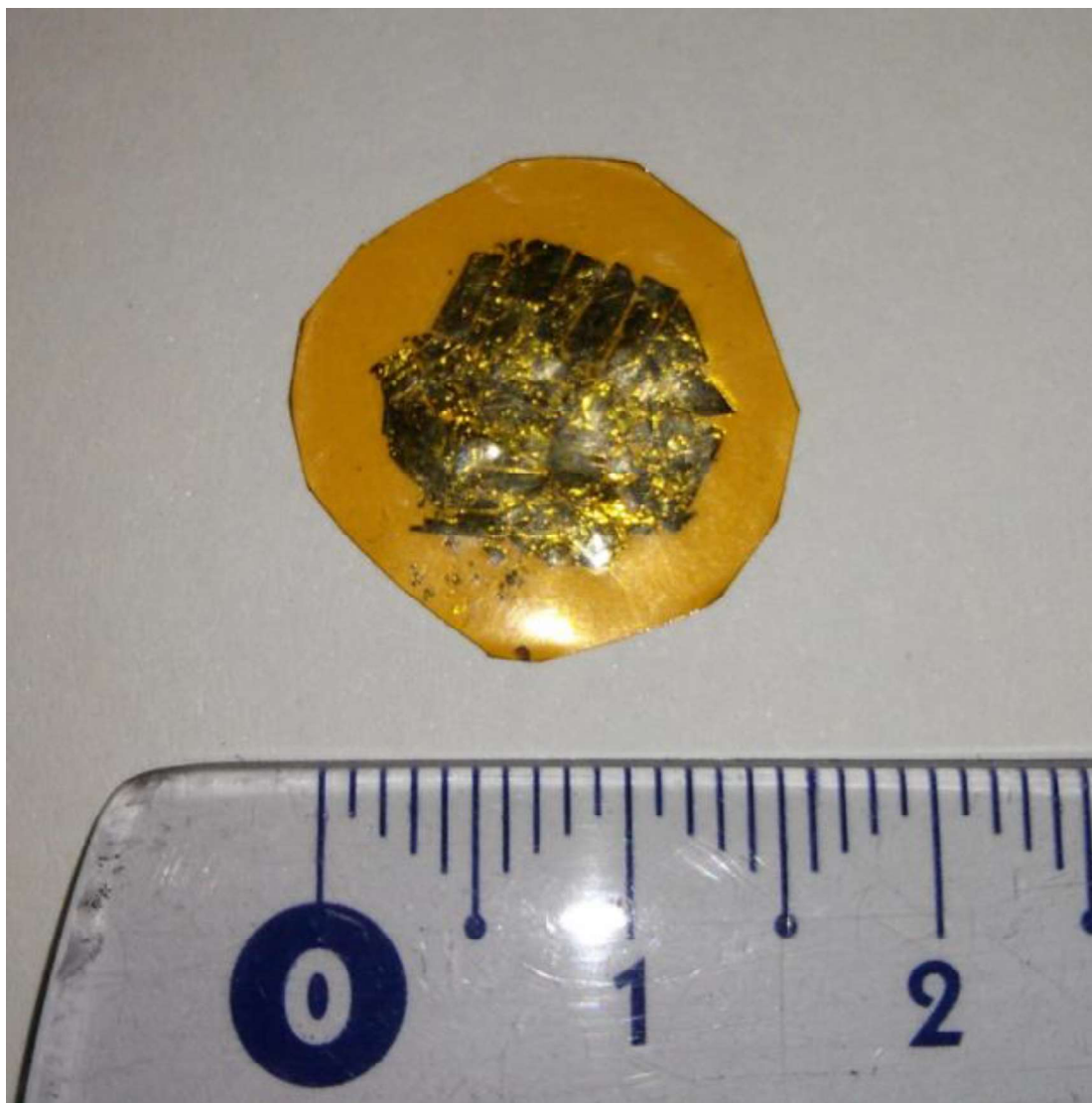
Legenda: O gráfico (a) representa o espectro Mössbauer do mosaico (a) representado na foto 1 e o gráfico (b) representa o espectro Mössbauer do mosaico (b).

Fonte: O autor, 2014.

Ambos os mosaicos foram medidos a temperatura ambiente e durante o mesmo intervalo de tempo, é visível a diferença entre os dois espectros. Isso se dá ao fato que quando o mosaico fica mal preparado muita radiação passa pelo absorvedor sem interagir

com a amostra e é capturado pelo detector em forma de ruído. O mosaico usado neste trabalho é um mosaico de $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$ como apresentado na foto a seguir.

Foto 2- Mosaico construído do composto $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$

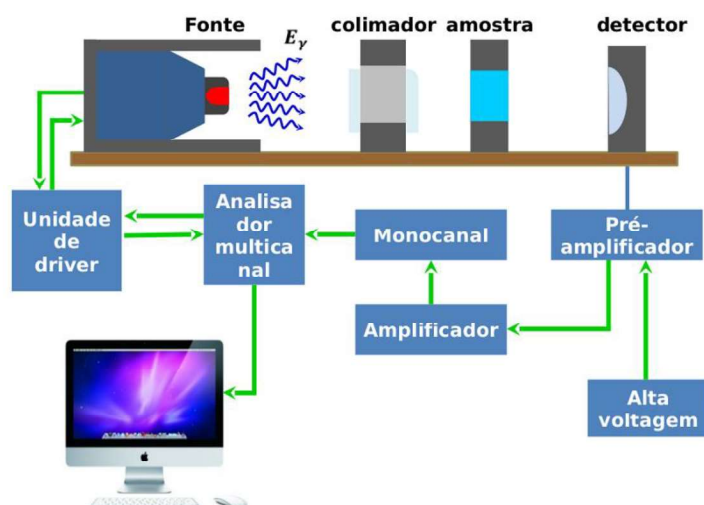


Fonte: O autor, 2014.

3.1.2 Experimental

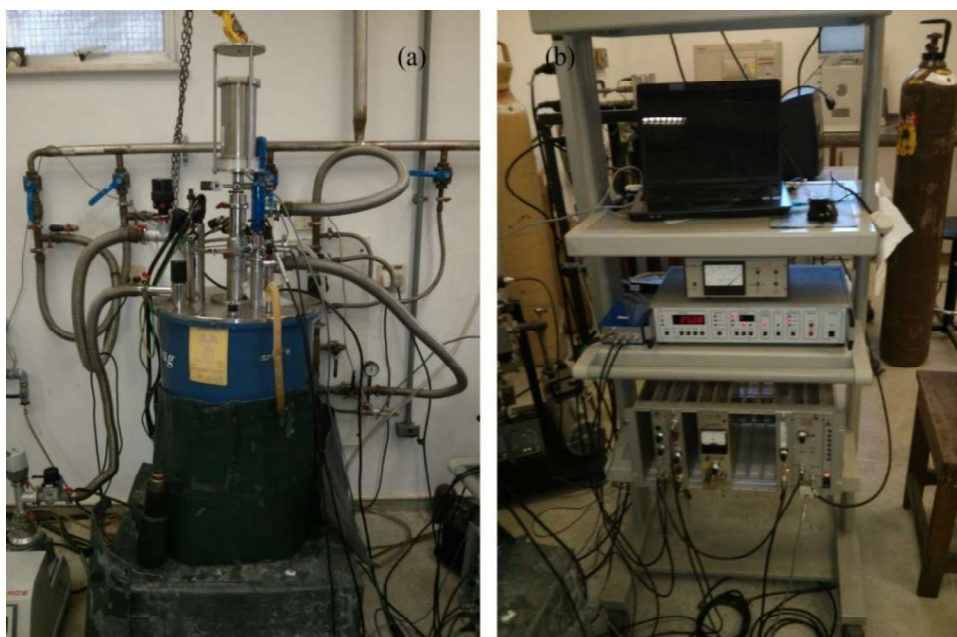
O sistema experimental utilizado está ilustrado no esquema representado na figura 10.

Figura 10- Representação esquemática do espectrômetro Mössbauer



Fonte: MUNÉVAR, 2013, p. 40.

Foto 3- Criostato e equipamentos



Legenda: Em (a) o Criostato Oxford e em (b) os equipamentos responsáveis por controlar tanto o criostato quanto a coleta e processamento de dados.

Fonte: O autor, 2014.

Na figura 10 temos um diagrama dos equipamentos utilizados no espectrômetro, podemos separá-los em dois grupos um que coleta e armazena os dados “aquisição de dados” e o outro que controla toda a parte de energia “controle de energia” (51).

Aquisição de dados: detector proporcional, fonte de alta voltagem, amplificador, dois analisadores monocanal, analisador multicanal com analisador PHA, discriminador, gerador de função e um computador.

Controle de energia: transdutor específico (Mössbauer velocity transducer, MTV-1000, wissel) e uma unidade de driver (Driving system, mr-260, wissel).

O espectrômetro de Mössbauer é um equipamento que funciona da seguinte forma: o movimento oscilatório da fonte radioativa é fornecido pelo transdutor que está acoplado a ela, o transdutor é administrado pelo controlador de velocidade. O efeito Doppler é induzido através do movimento oscilatório da fonte em relação ao absorvedor, isto quer dizer que a energia dos raios γ pode ser controlada, e esta radiação é estudada. A energia emitida pela amostra decresce quando ocorrer à ressonância, a partir disto o detector medirá o número de eventos ocorridos. O sinal coletado pelo detector é proveniente da ionização do gás presente no mesmo. Esta ionização gera uma corrente dentro do detector que é pre-amplificada gerando pulsos proporcionais a energia do raio γ . Os pulsos vindos do pre-amplificador são novamente amplificados e através do analisador monocanal é selecionada a faixa de energia relacionada à energia dos raios gama, e isto da origem ao efeito Mössbauer. O analisador multicanal sincronizado com o transdutor conta o número de eventos para cada valor de velocidade (a energia é proporcional a velocidade). Os dados armazenados no multicanal são coletados através da interface com o computador. O ajuste dos dados experimentais foi feito com o software NORMOS/SITE (52), este software utiliza no ajuste os mínimos quadrados. O modelo utilizado neste trabalho foi o hamiltoniano completo, e com isso é possível encontrar os parâmetros hiperfinos apresentados no capítulo anterior.

O criostato apresentado na foto 3, contém a amostra dentro de um “*insert*” onde o controle da temperatura da amostra é feito através do aumento do fluxo de hélio é do “*heater*”. O aumento do fluxo de hélio abaixa a temperatura da amostra enquanto o “*heater*” eleva a temperatura da amostra, e estes parâmetros são controlados através do controlador de temperatura. O criostato também possui uma bobina supercondutora que pode aplicar campos magnéticos até na ordem de 8T.

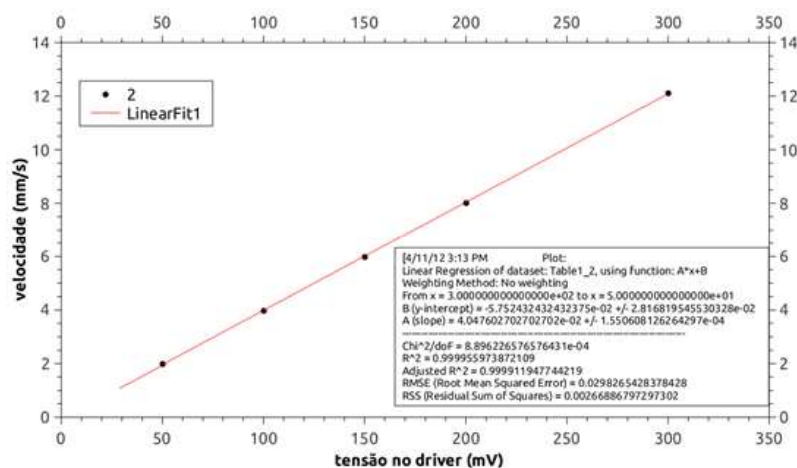
3.1.3 A escolha do modelo de ajuste

Os dados recolhidos devem ser ajustados, mas este ajuste deve possuir um sentido físico, não existe apenas uma possibilidade para o ajuste do espectro. Mas o ajuste deve ser consistente, para este trabalho o modelo escolhido foi um modelo de duas hamiltonianas que consiste em um sítio magnético e um sítio não magnético, este modelo foi o mesmo utilizado no trabalho (51) para o composto dopado com níquel (6,5%, 7,5% e 8,5%). O composto ao ser submetido a um campo magnético externo apresenta um comportamento não explicável com apenas um sítio. Sem a presença do campo magnético externo o composto poderia ser ajustado com apenas um sítio, mas este ajuste não seria consistente com o resultado encontrado na presença do campo.

3.2 Calibração

Para realizar os ajustes dos espectros de Mössbauer, nós sabemos que existe uma relação entre a velocidade da fonte e tensão no “*driver*”. Como é conhecida a relação entre essas duas grandezas diversas medidas do ferro foram feitas (devido ao fato que os parâmetros hiperfinos do ferro são bem conhecidos) com o intuito de encontrar a velocidade da fonte. Com as várias estimativas de velocidade, e com a tensão no “*driver*” um ajuste linear nos revela a relação entre a velocidade e a tensão observada no driver. Esta relação é a explicitada no gráfico a seguir.

Gráfico 3- Relação entre a tensão no driver e a velocidade da fonte.



Fonte: O autor, 2014.

Nas medidas realizadas neste trabalho a tensão da fonte foi fixada em 40 mV que segundo o gráfico 3 corresponde a velocidade de 1,57831 mm/s

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

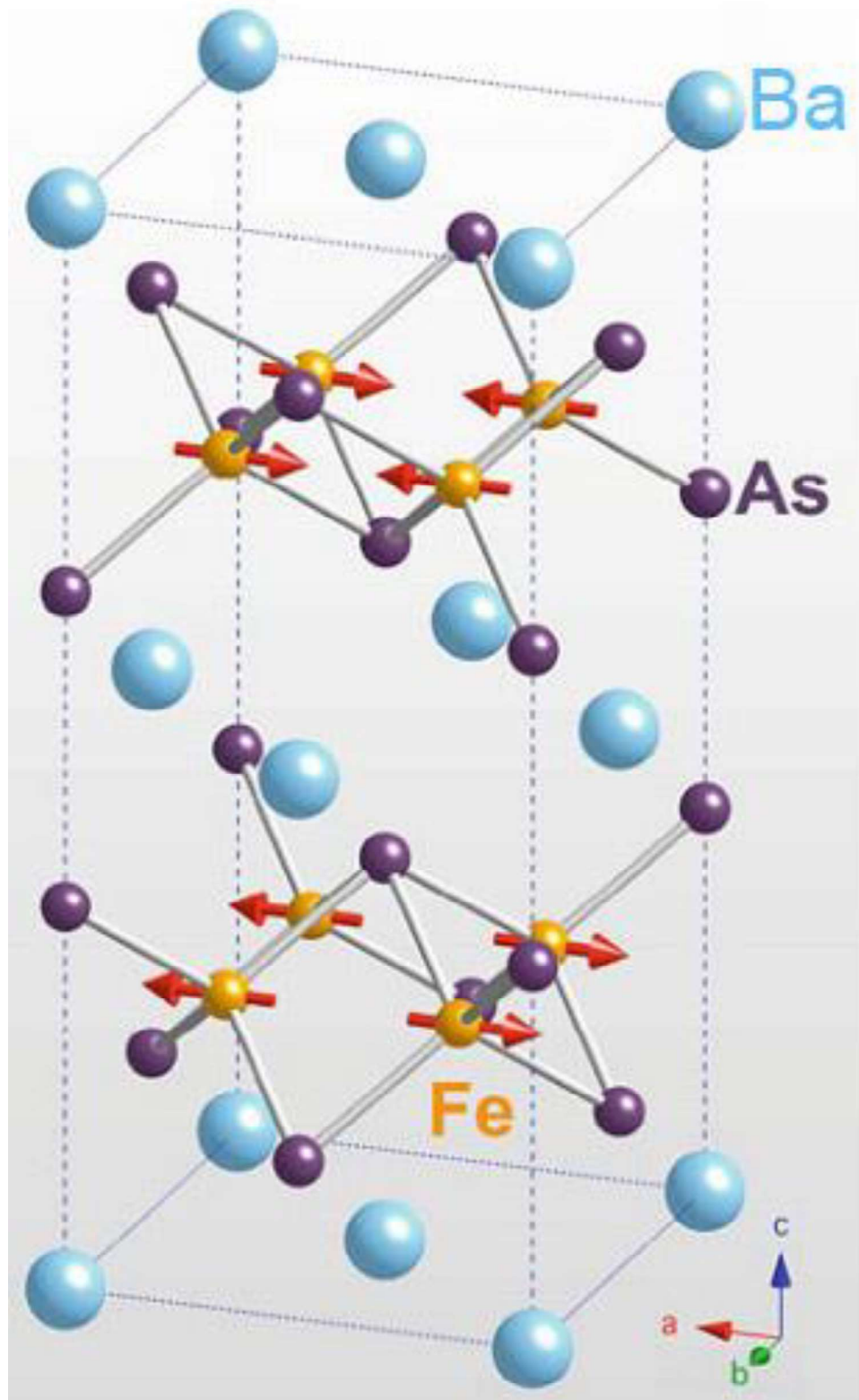
Nesta seção serão apresentados os resultados de dois modelos distintos para os espectros de Mössbauer do composto $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$. Com o intuito de estudar o comportamento qualitativo do campo magnético hiperfino B_{hf} um ajuste preliminar de apenas um sítio foi feito. Com esse ajuste o esperado é determinar as temperaturas de transição magnética.

4.1 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe ajustados com um sítio

Como mencionado o intuito deste ajuste é determinar as temperaturas de transição e o comportamento do campo magnético hiperfino. Ao ajustar com um sítio podemos ter uma ideia da região onde ocorrem as transições, mesmo este modelo não sendo capaz de explicar o comportamento da amostra na presença de um campo externo serve como um ponto de partida para o trabalho.

Para estes ajustes a calibração utilizada já foi apresentada no capítulo anterior. Os parâmetros hiperfinos de largura de linha, desdobramento quadrupolar e o ângulo entre o gradiente do potencial elétrico e eixo do campo magnético foram fixados abaixo da temperatura de transição. A largura de linha foi fixada para levar a ajustes fisicamente corretos, já o desdobramento quadrupolar foi fixado em 50% do valor que possuía abaixo da temperatura de transição assumindo que a amostra teria um comportamento similar ao composto pai BaFe_2As_2 (51). O ângulo foi fixado em 90° , pois os momentos magnéticos do ferro estão no plano ab da estrutura cristalina como pode ser visto na figura 11.

Figura 11 - Estrutura cristalina do BaFe_2As_2 evidenciando a direção do momento magnético do Fe.



Fonte: IZYUMOV, 2010, p. 99.

Usando o modelo de 1 sítio os parâmetros hiperfinos ajustados estão dispostos na tabela a seguir.

Tabela. 1 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a diferentes temperaturas para a amostra de $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$.

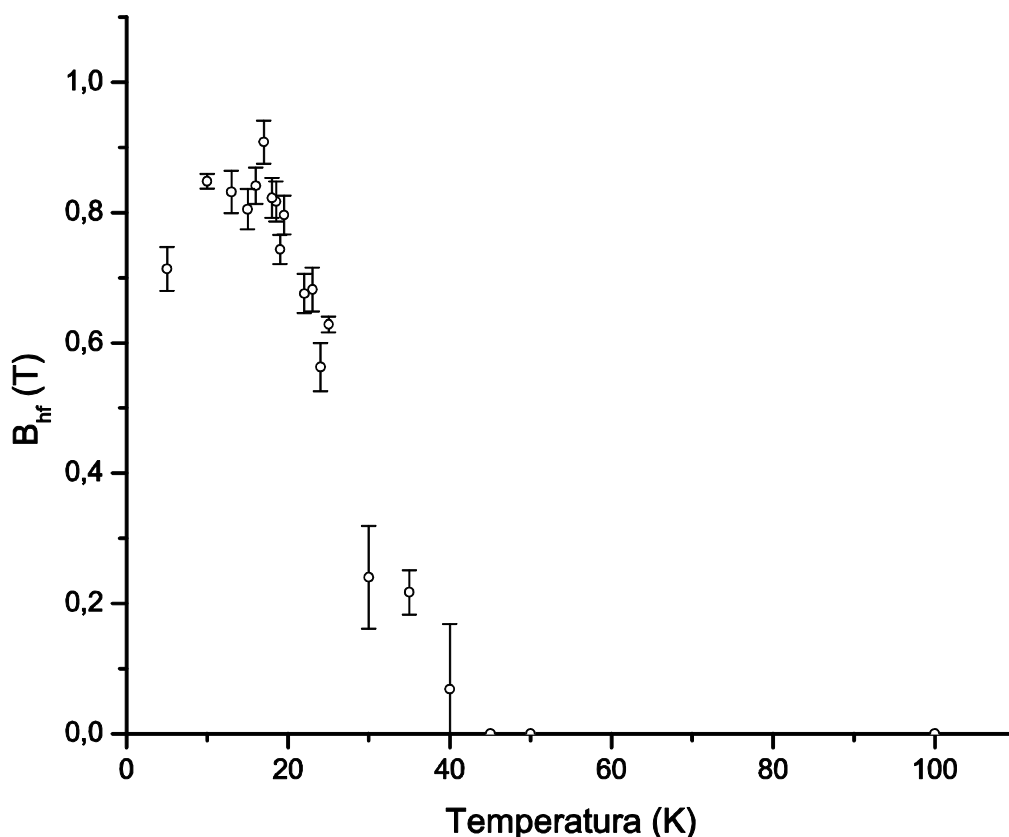
T (K)	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)
5	0,3134(31)	0,04837	0,677(38)
10	0,2975(11)	0,04837	0,848(11)
13	0,3083(31)	0,04837	0,831(33)
15	0,3096(30)	0,04837	0,805(31)
16	0,3038(28)	0,04837	0,841(28)
17	0,3130(34)	0,04837	0,908(33)
18	0,3052(30)	0,04837	0,822(30)
18,5	0,3097(30)	0,04837	0,817(31)
19	0,3148(21)	0,04837	0,743(22)
19,5	0,3088(28)	0,04837	0,796(30)
22	0,3105(25)	0,04837	0,675(30)
23	0,2984(27)	0,04837	0,681(34)
24	0,3069(27)	0,04837	0,562(37)
25	0,2993(87)	0,04837	0,628(12)
30	0,3036(22)	0,04837	0,240(79)
35	0,2994(85)	0,04837	0,216(34)
40	0,301582(80)	0,04837	0,686(99)
45	0,3123(34)	0,04837	0
50	0,3195(21)	0,1280(75)	0
100	0,3198(23)	0,1207(95)	0

Legenda: δ = deslocamento isomérico relativo à fonte de ^{57}Co ; ΔE_q = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = valor do campo magnético hiperfino.

Fonte: O autor, 2014.

O comportamento encontrado para o campo magnético hiperfino com este modelo é o apresentado no gráfico a seguir.

Gráfico 4- Campo magnético hiperfino vs. temperatura, para o ajuste com um sítio.



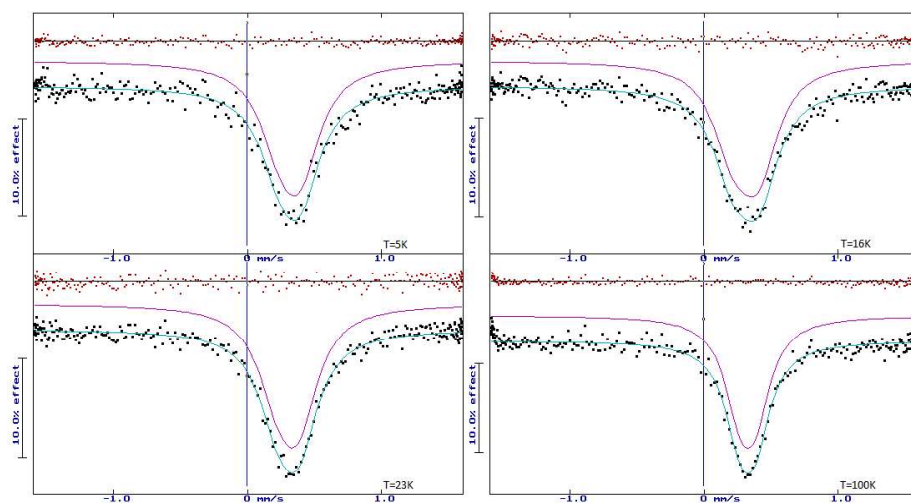
Fonte: O autor, 2014.

Conforme mostra o Gráfico 4, podemos ter uma boa ideia do comportamento do campo magnético hiperfino, assim como suas temperaturas críticas. Ao analisar o gráfico nota-se no comportamento o aparecimento do campo magnético hiperfino em torno de 40 K e uma mudança em torno 18 K.

Entorno de 40 K surge o campo magnético hiperfino e este vai crescendo até atingir o máximo entorno de 18 K. O surgimento do campo magnético hiperfino está relacionado com a transição magnética, e decréscimo que o campo sofre depois dos 18 K está relacionado com a transição supercondutora (53).

O gráfico 4 representa os valores de campo magnético hiperfino obtidos através do ajuste dos espectros de Mössbauer. No gráfico 5 é apresentado os espectros obtidos a diferentes temperaturas ajustados com um único sítio (Os outros gráficos referentes aos ajustes do modelo de um sítio se encontram no Apendice A). Os parâmetros hiperfinos são apresentados na tabela 1.

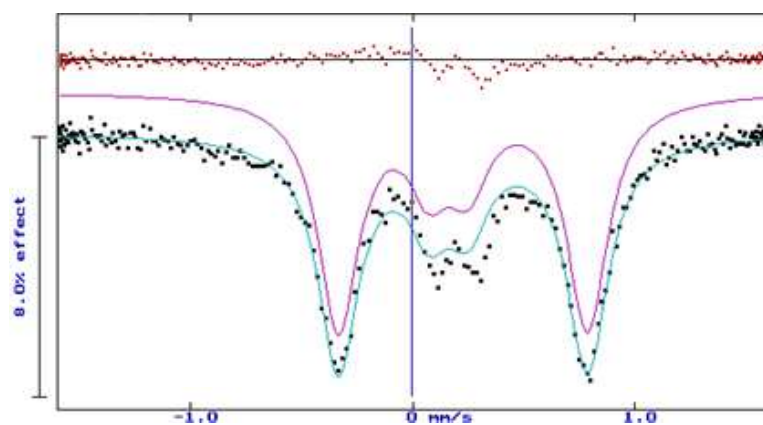
Gráfico 5- Espectros Mössbauer a diferentes temperaturas.



Fonte: O autor, 2014.

Para verificar este modelo de ajuste foi feita uma medida a temperatura de 5 K aplicando um campo magnético externo de 5 Tesla. Como mencionado anteriormente este modelo de ajuste com um único sítio não é capaz de explicar o comportamento da amostra na presença de um campo magnético externo, o gráfico 6 abaixo é uma tentativa de ajustar a medida com este modelo.

Gráfico 6 - Espectro Mössbauer a um campo magnético externo de 5T.



Fonte: O autor, 2014.

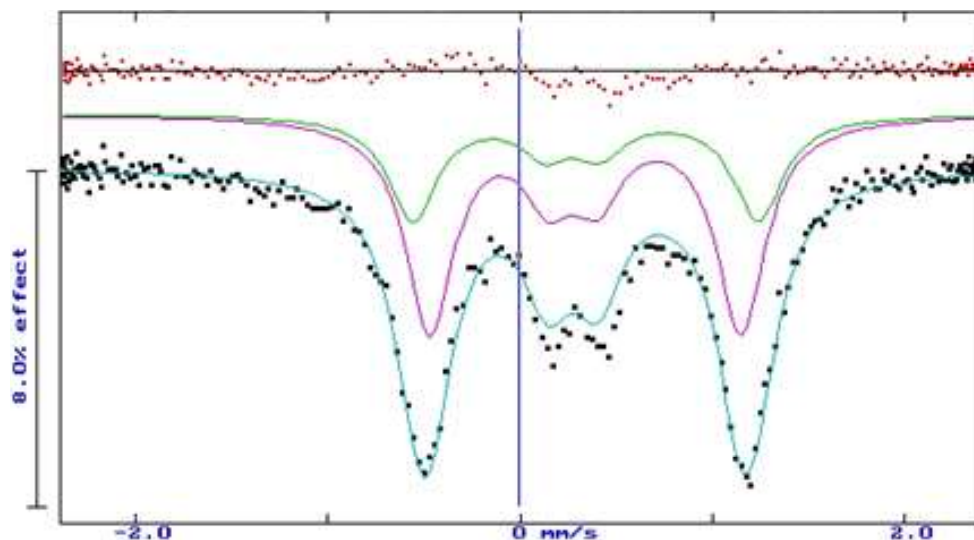
O Gráfico 6 representa o ajuste com um sítio, e é visível que o modelo escolhido não é capaz de reproduzir o comportamento físico da amostra.

Com isso devemos tentar ajustar as medidas com outro modelo, vamos usar o modelo com dois sítios.

4.2 Espectros de mössbauer do ^{57}Fe ajustados com dois sítios

O modelo apresentado na seção anterior é capaz de explicar a relação entre supercondutividade e magnetismo, porém como apresentado no espectro do Gráfico 6 o modelo não é capaz de explicar o comportamento da amostra ao ser submetida a um campo magnético externo. Então este modelo de dois sítios consiste em assumir um sítio puramente não magnético até a temperatura de transição magnética (40 K como encontrado no ajuste anterior) abaixo da temperatura de transição magnética um sítio magnético enquanto o sítio não magnético permanece. Assim como no modelo anterior os parâmetros fixados serão os mesmos: largura de linha e interação quadrupolar o ângulo (θ) entre o gradiente do potencial elétrico com o eixo do campo magnético. Estes parâmetros são fixados com a mesma motivação anterior. Assim como na seção anterior o objetivo é tentar levantar o comportamento do campo magnético hiperfino, porém ao inserirmos outro sítio no ajuste um novo comportamento passa a ser interessante, a proporção de volume magnético. Uma vez que este modelo estará sendo utilizado para tentar explicar o comportamento da amostra submetida a um campo externo, a medida do mosaico submetido a um campo externo apresentada na seção anterior será ajustada novamente, agora com este modelo de dois sítios. Este será o ponto de partida, uma vez que esta medida com campo magnético externo irá deixar bem evidente a proporção magnética que a amostra possui em 5 K. Que deverá ser aproximadamente a mesma proporção magnética que amostra nos mesmos 5 K apresenta sem a aplicação do campo externo. Seguindo este modelo de dois sítios, o ajuste para a medida da amostra a 5 K com um campo externo de 5 T.

Gráfico 7 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe do composto $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$ ajustado com dois sítios à temperatura de 5 K submetido ao campo magnético externo de 5 T.



Fonte: O autor, 2014.

Este modelo se ajusta muito melhor ao espectro medido, então este será o modelo usado neste trabalho. Para o ajuste feito no gráfico 7 duas hamiltonianas foram usadas, sendo um dos sítios magnético e outro não (no gráfico 6 este sítio não magnético é representado pela linha roxa). O campo magnético aplicado foi fixado em 5 T e o ângulo entre o campo magnético externo e o campo hiperfino na amostra (plano ab) foi fixado em 0° para o ajuste. A intenção é verificar o efeito do campo magnético aplicado no sítio não magnético, ou seja, este sítio deve desdobrar-se com campo igual ao valor do campo magnético externo. Os parâmetros de largura de linha e desdobramento quadrupolar novamente foram fixados com a mesma explicação do ajuste anterior. O sítio II, magnético (nos espectros dos gráficos 7 e 8 é representado pela linha verde) tem como parâmetro fixado apenas a largura de linha e o desdobramento quadrupolar. Com este ajuste levantamos a proporção entre os volumes associados ao primeiro sítio (sítio I, não magnético) e associados ao sítio II magnético, em torno de 30% e 70% respectivamente. Isto será o ponto de partida para ajustar as medidas sem campo externo aplicado, cujo objetivo destas medidas é observar a relação entre supercondutividade e magnetismo. Com os espectros ajustados teremos o comportamento do campo magnético hiperfino em função da temperatura, e também observaremos como o volume magnético se comporta

com o surgimento da supercondutividade. Na tabela 2 mostramos os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes.

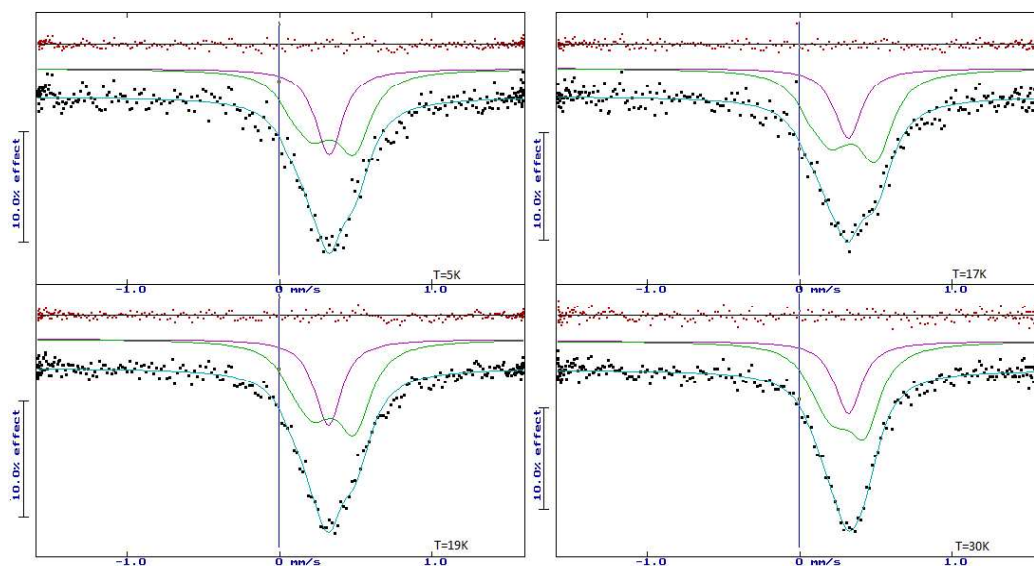
Tabela. 2 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a diferentes temperaturas para a amostra de $\text{BaFe}_{1,908}\text{Ni}_{0,092}\text{As}_2$.

T (K)	Sítio	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	A (%)
5	I	0,2995(87)	0,06404	0	68
	II	0,3563(20)		1,18(30)	32
10	I	0,3043(21)	0,06404	0	53
	II	0,2700(42)		1,363(66)	47
13	I	0,2945(54)	0,06404	0	35
	II	0,3197(58)		1,360(61)	65
15	I	0,3019(49)	0,06404	0	42
	II	0,3106(73)		1,301(99)	58
16	I	0,2952(41)	0,06404	0	35
	II	0,2959(48)		1,387(53)	65
17	I	0,2944(54)	0,06404	0	33
	II	0,3158(56)		1,415(60)	67
18	I	0,2943(40)	0,06404	0	39
	II	0,3086(55)		1,424(59)	61
18,5	I	0,2977(39)	0,06404	0	40
	II	0,3140(56)		1,455(60)	60
19	I	0,2978(30)	0,06404	0	41
	II	0,3250(42)		1,350(45)	59
19,5	I	0,2905(48)	0,06404	0	36
	II	0,3203(54)		1,381(61)	64
22	I	0,2924(43)	0,06404	0	37
	II	0,3213(51)		1,234(60)	68
23	I	0,2904(48)	0,06404	0	34
	II	0,2918(55)		1,195(72)	66
24	I	0,2950(39)	0,06404	0	44
	II	0,3075(63)		1,244(82)	56
30	I	0,3010(31)	0,06404	0	83
	II	0,2748(12)		1,025(83)	17

Legenda: δ = deslocamento isomérico relativo à fonte de ^{57}Co ; ΔE_q = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = valor do campo magnético hiperfino; A = área de absorção relativa.

Fonte: O autor, 2014.

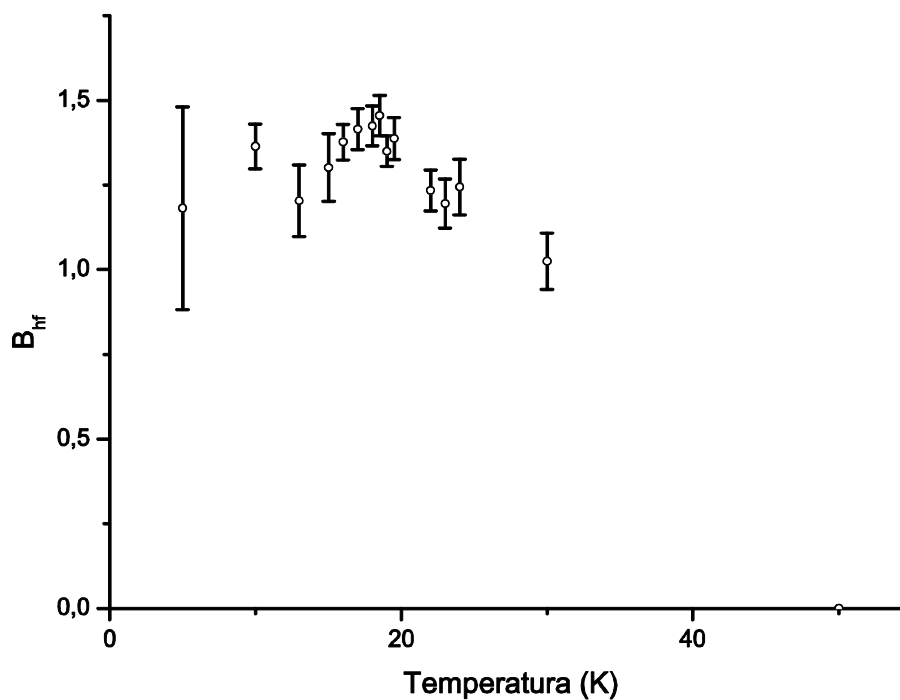
Gráfico 8- Espectros Mössbauer a diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2014.

Com base nos espectros ajustados com este modelo apresentamos o gráfico 9 os valores do campo magnético hiperfino em função da temperatura.

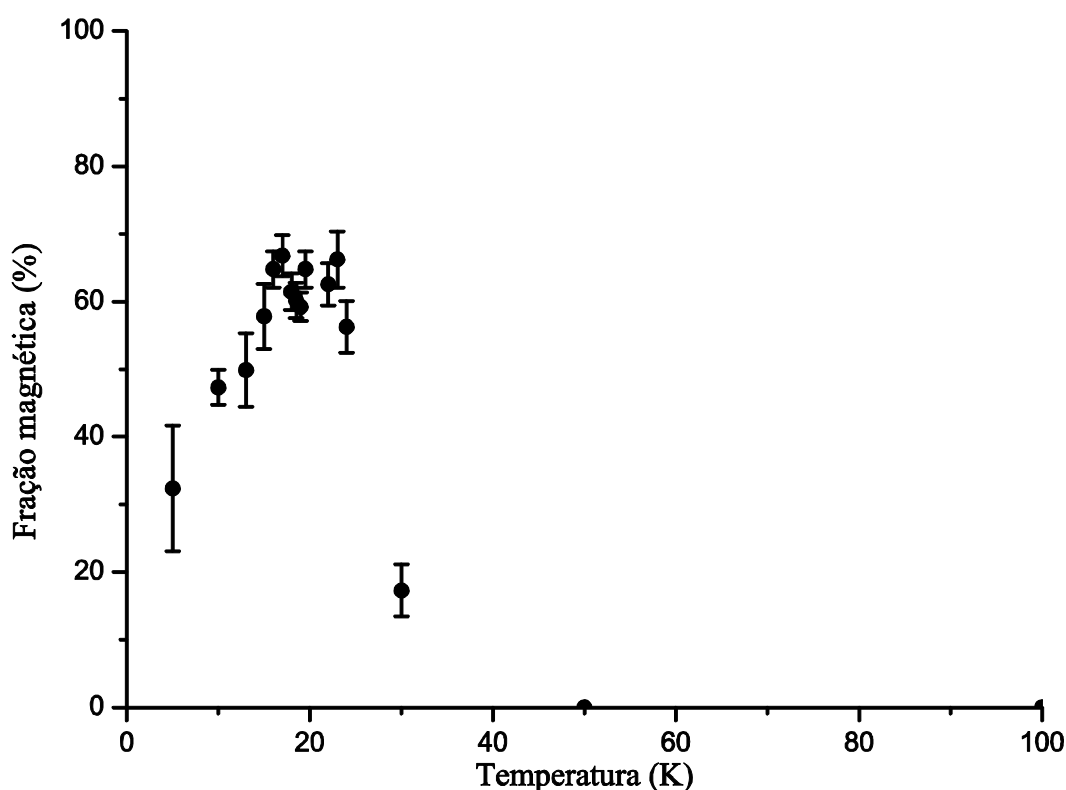
Gráfico 9 - Campo magnético hiperfino em função da temperatura para o ajuste com dois sítios.



Fonte: O autor, 2014.

O comportamento do campo magnético hiperfino tomando o ajuste dos espectros Mössbauer com dois sítios é similar ao comportamento apresentado no modelo anterior. Neste modelo vemos que claramente que o valor do campo magnético hiperfino atinge o seu valor máximo no entorno da temperatura de transição supercondutora (18 K) (54) este resultado será discutido mais adiante. Outro comportamento que pode ser levantado com este ajuste é justamente a proporção entre as partes magnéticas e não magnéticas, e isto pode ser observado no gráfico abaixo.

Gráfico 10- Fração magnética da amostra em função da temperatura.



Fonte: O autor, 2014.

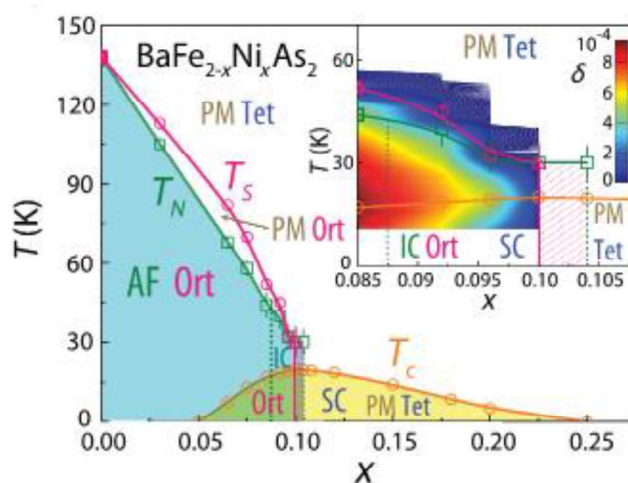
A fração magnética tem um comportamento diferente do comportamento do campo magnético hiperfino, ele atinge um valor máximo e tende a se manter constante em torno de 65% até o surgimento do regime supercondutor da amostra. No início da fase supercondutora a fração magnética decai atingindo 35% em 5 K, que é coerente com os 30% encontrados no espectro ajustado com dois sítios da medida também a 5 K com o campo externo de 5 T. Cada um dos pontos dos gráficos 9 e 10 foi obtido por um ajuste dos espectros de Mössbauer. Os espectros com os ajustes de dois sítios se encontram no

gráfico 8 (Os outros gráficos referentes ao ajuste de dois sítios se encontram no Apêndice B).

4.3 Discussão com base no diagrama de fase

O foco do trabalho é na observação de magnetismo em uma amostra supercondutora, como já foi brevemente discutido, que existência de campos magnéticos aniquilava a supercondutividade, e esta nova gama de compostos podemos observar a uma coexistência entre magnetismo e supercondutividade. Uma amostra da coexistência entre magnetismo e supercondutividade esta explicita no diagrama de fase da família de compostos $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ (53) obtido de experimentos de espalhamento de nêutrons e de raios-X. Neste diagrama os símbolos PM Tet, PM Ort, AF Ort, e IC Ort representam paramagnético tetragonal, paramagnético ortorrômbico, fases comensuradas AF ortorrômbico, e fases não-comensuradas AF ortorrômbico, respectivamente. As fases estruturais AF Ort, IC Ort, e PM Tet são claramente observadas na supercondutividade (SC). Podemos observar no diagrama do gráfico 10 que a amostra estudada com dopagem de 9,2% de Ni se encontra dentro da fase supercondutora, esta dopagem é particularmente interessante porque está no limite de uma transição estrutural de ortorrômbica para tetragonal.

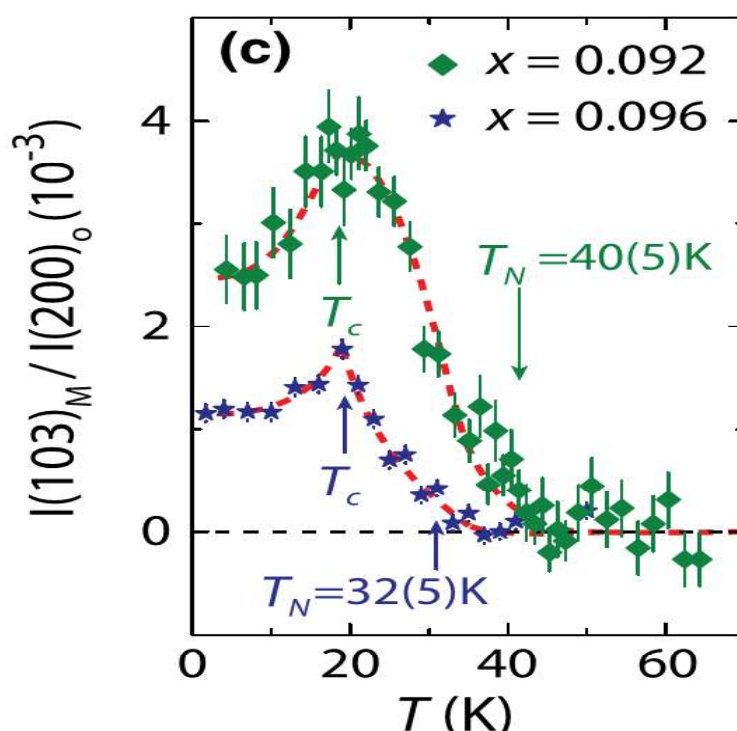
Gráfico 11 - Diagrama de fase do composto $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ em função da concentração do dopante Ni.



Fonte: XINGYE, 2013, p. 2.

Com o estudo feito neste capítulo, notamos uma supressão do campo magnético hiperfino do composto entre as temperaturas de 18,5 K e 18 K. Este intervalo de temperatura onde o campo magnético hiperfino começa a ser suprimido seria a temperatura onde surge a fase supercondutora, e ao ser comparado com dados de um artigo do grupo de pesquisa que preparou a amostra (54), a temperatura onde surge a fase supercondutora nos arredores de 18,2 K (estimativa feita com base no gráfico 12). Então a temperatura de transição supercondutora T_c encontrada através da espectroscopia de Mössbauer é de $18,5 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$ e a temperatura de transição magnética T_N com a espectroscopia Mössbauer é de $40 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$. Essas duas temperaturas encontradas neste trabalho são consistentes ao serem comparadas com as temperaturas de Neel encontradas nos experimentos de espalhamento de nêutrons nas de amostras $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ com $x = 0,092; 0,096$. No gráfico 12 podemos ver com mais clareza as temperaturas citadas.

Gráfico 12 - Temperaturas de transição magnética (T_N)



Legenda: As temperaturas foram obtidas em experimentos de espalhamento de nêutrons nas de amostras $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ com $x = 0,092; 0,096$ realizados laboratório de espalhamento de nêutrons, do Instituto Paul Scherrer na Suíça

Fonte: XINGYE, 2013, p.2,

Com base nestes resultados fica evidente que existe uma coexistência competitiva entre a supercondutividade e o magnetismo de modo que o surgimento da fase supercondutora afeta os momentos magnéticos do ferro acompanhado de um decréscimo da fração magnética o que pode indicar que o mecanismo que controla a supercondutividade neste composto esteja diretamente ligado ao magnetismo que a amostra apresenta, tornando este composto um supercondutor não convencional, não mediado por interação elétron-fônon.

CONCLUSÃO

A espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe por ser uma técnica local resultou numa ferramenta eficiente para estudar a coexistência de magnetismo e supercondutividade na amostra de $\text{BaFe}_{1,902}\text{Ni}_{0,098}\text{As}_2$ justamente pelo fato deste composto ter um isótopo Mössbauer na sua estrutura.

A medida Mössbauer com campo magnético aplicado sugeriu que o modelo de ajuste com dois sítios é mais consistente para realizar o estudo do comportamento do campo magnético hiperfino a diferentes temperaturas.

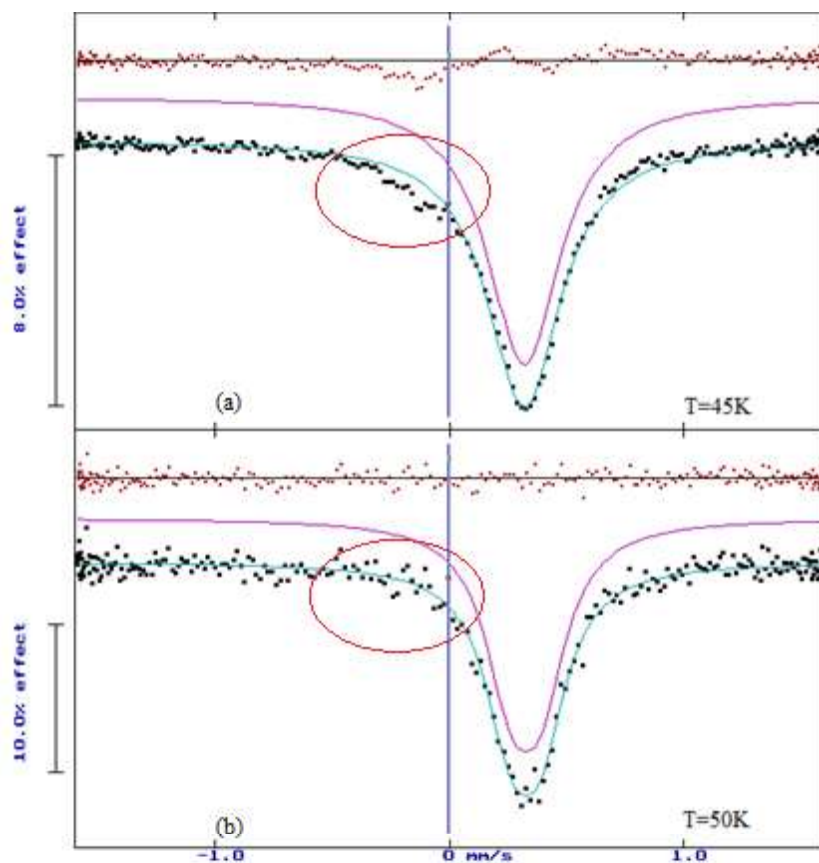
Das análises do comportamento do campo magnético hiperfino para várias temperaturas, foi possível extrair as duas temperaturas de transição; a temperatura de transição magnética aproximadamente a 40 K e a temperatura de transição supercondutora aproximadamente a 18 K. Ambas as temperaturas encontradas com o uso da técnica de espectroscopia Mössbauer são compatíveis com as temperaturas de Neel encontradas nas medidas de espalhamento de neutrons.

O valor máximo do campo magnético hiperfino é de 1,45 Tesla e a queda acontece a partir da temperatura de transição supercondutora, isto indica que existe uma competição entre a supercondutividade e o magnetismo, pois o início da fase supercondutora perturba os momentos magnéticos do ferro de modo que o campo magnético hiperfino decai e isso vem acompanhado de um decréscimo da fração magnética da amostra.

Os valores dos parâmetros hiperfinos de alargamento de linha e deslocamento isomérico são muito próximos por tanto não indicam que exista uma separação de fases. Finalmente, existe uma justificativa do porque não foram usados todos os espectros Mössbauer ajustados com o modelo de dois sítios medidos à temperaturas acima de 30 K, pois algumas medidas ficaram com estatísticas muito distintas por terem sido feitas em outro momento. Essa diferença da estatística pode ser atribuída ao fato da posição do detector não ser a mesma nas duas baterias de medidas e ainda por outros motivos explicados a seguir. Essa diferença da estatística em si não altera os resultados encontrados para o modelo de um sítio, pois o comportamento que difere entre as duas baterias de medidas é ignorado pelo modelo de um sítio, mas ao usar o modelo de dois sítios levava

a resultados não coerentes, e por isso não foram usados no modelo de dois sítios. Essa diferença pode ser observada no gráfico a seguir.

Gráfico 13 - Espectros Mössbauer a temperatura de 50K e 45K. Os círculos vermelhos mostram diferença entre ambos.



Fonte: O autor, 2014.

Como podemos observar no gráfico 13 a qualidade das medidas do gráfico (a) é muito melhor que a apresentada em (b). Mas o gráfico (a) possui um comportamento que não é mantido em (b), e está circulado em vermelho. O circulado no gráfico 13 (a) pode ser, algum resíduo no detector ou problema nos equipamentos. Pois mesmo a qualidade da medida de (b) sendo inferior a qualidade da medida de (a), a medida em (b) não apresenta nenhum indício que melhorando a estatística irá apresentar o mesmo comportamento. Por tanto, a repetição dessas medidas nas temperaturas acima de 30K cuidando todos os detalhes citados é uma sugestão para trabalhos vindouros.

REFERÊNCIAS

- 1 VAN DELFT, D.; KES, P. The discovery of superconductivity. **Physics Today**, [s. l.], v. 63, n. 9, p. 38-43, set. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3490499>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 2 MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. **Die Naturwissenschaften**, [s. l.], v. 21, n. 44, p. 787-788, nov. 1933. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/bf01504252>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 3 LONDON, F.; LONDON, H. The electromagnetic equations of the supraconductor. **Proceedings of The Royal Society Of London. Series A - Mathematical And Physical Sciences**, [s. l.], v. 149, n. 866, p. 71-88, mar. 1935. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1935.0048>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 4 GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the theory of superconductivity. **Collected Papers of L. D. Landau**, [s. l.], p. 546-568, 1965. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-010586-4.50078-x> . Acesso em: 24 set. 2024.
- 5 CHU, C. W. The evolution of HTS: tc-experiment perspectives. **International Journal Of Modern Physics B**, [s. l.], v. 24, n. 2021, p. 4102-4149, ago. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1142/s0217979210056463>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 6 WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q.; CHU, C. W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 58, n. 9, p. 908-910, mar. 1987. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.58.908>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 7 SCHILLING, A.; CANTONI, M.; GUO, J. D.; OTT, H. R. Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system. **Nature**, [s. l.], v. 363, n. 6424, p. 56-58, may 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/363056a0>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 8 MAPLE, M. B.; FISCHER, O. **Superconductivity in ternary compounds II: superconductivity in ternary compounds ii**. [S. l.]: Springer, 1982. 308 p.
- 9 EISAKI, H.; TAKAGI, H.; CAVA, R. J.; BATLOGG, B.; KRAJEWSKI, J. J.; PECK, W. F.; MIZUHASHI, K.; LEE, J. O.; UCHIDA, S. Competition between magnetism and superconductivity in rare-earth nickel boride carbides. **Physical Review B**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 647-650, jul. 1994. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.50.647>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 10 MUÑOZ PÉREZ, S. **Preparação e caracterização estrutural, microestrutural e estudo das propriedades magnéticas e de transporte de cerâmicas do tipo EuRuO₃**. 2005. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.
- 11 FELNER, I.; YARON, U.; ASAF, U.; KRÖNER, T.; BREIT, V. Oxygen dependence of the magnetic anomalies in: math xmlns. **Physical Review B**, [s. l.], v.

- 49, n. 10, p. 6903-6912, mar. 1994. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.49.6903>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 12 BAUERNFEIND, L.; WIDDER, W.; BRAUN, H. F. Ruthenium-based layered cuprates $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ and $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ln Sm, Eu and Gd). **Physica C: Superconductivity**, [s. l.], v. 254, n. 1-2, p. 151-158, nov. 1995. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534\(95\)00574-9](http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534(95)00574-9). Acesso em: 24 set. 2024.
- 13 JOHNSTON, D. C. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. **Advances In Physics**, [s. l.], v. 59, n. 6, p. 803-1061, out. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2010.513480>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 14 JOHRENDT, D. Structure–property relationships of iron arsenide superconductors. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 36, p. 13726, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm12318a>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 15 KIM, M. G.; FERNANDES, R. M.; KREYSSIG, A.; KIM, J. W.; THALER, A.; BUD'KO, S. L.; CANFIELD, P. C.; MCQUEENEY, R. J.; SCHMALIAN, J.; GOLDMAN, A. I. Character of the structural and magnetic phase transitions in the parent and electron-doped BaFe: math xmlns. **Physical Review B**, [s. l.], v. 83, n. 13, p. 1-10, abr. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.83.134522>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 16 ROTUNDU, C. R.; BIRGENEAU, R. J. First- and second-order magnetic and structural transitions in BaFe: math xmlns. **Physical Review B**, [s. l.], v. 84, n. 9, p. 1-4, set. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.84.092501>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 17 LUIZ, A. M. **Aplicações da supercondutividade**. São Paulo: Edgard Blucher, 1992. 222 p.
- 18 KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 594 p.
- 19 TINKHAM, M. **Introduction to superconductivity**. [S. l.]: Dover Publications, 2004. 454 p.
- 22 KAMIHARA, Y.; HIRAMATSU, H.; HIRANO, M.; KAWAMURA, R.; YANAGI, H.; KAMIYA, T.; HOSONO, H. Iron-based layered superconductor: LaOFeP . **Journal Of The American Chemical Society**, [s. l.], v. 128, n. 31, p. 10012-10013, jul. 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja> Acesso em: 24 set. 2024. 063355c. Acesso em: 24 set. 2024.
- 23 WATANABE, T.; YANAGI, H.; KAMIYA, T.; KAMIHARA, Y.; HIRAMATSU, H.; HIRANO, M.; HOSONO, H. Nickel-based oxyphosphide superconductor with a layered crystal structure, LaNiOP . **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 46, n. 19, p. 7719-7721, ago. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ic701200e>. Acesso em: 24 set. 2024.

- 24 KAMIHARA, Y.; WATANABE, T.; HIRANO, M.; HOSONO, H. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K. **Journal Of The American Chemical Society**, [s. l.], v. 130, n. 11, p. 3296-3297, fev. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja800073m>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 25 CHEN, G. F.; LI, Z.; WU, D.; LI, G.; HU, W. Z.; DONG, J.; ZHENG, P.; LUO, J. L.; WANG, N. L. Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered: math xmlns. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 100, n. 24, p. 1-4, jun. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.100.247002>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 26 REN, Z. A.; YANG, J.; LU, W.; YI, W.; CHE, G. C.; DONG, X. L.; SUN, L. L.; ZHAO, Z. X. Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound $\text{Pr}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. **Materials Research Innovations**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 105-106, set. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1179/143307508x333686>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 27 ZHI-AN, R.; WEI, L.; JIE, Y. Superconductivity at 55K in iron-based f-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. **Chinese Physics Letters**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 2215-2216, jan. 2008.
- 28 ZHAO, J.; HUANG, Q.; LACRUZ, C.; LI, S.; LYNN, J. W.; CHEN, Y.; GREEN, M. A.; CHEN, G. F.; LI, G.; LI, Z. Structural and magnetic phase diagram of $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and its relation to high-temperature superconductivity. **Nature Materials**, [s. l.], v. 7, n. 12, p. 953-959, out. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2315>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 29 ROTTER, M.; TEGEL, M.; JOHRENDT, D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide: math xmlns. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 101, n. 10, p. 1-4, set. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.101.107006>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 30 TAPP, J. H.; TANG, Z.; BING, L. V.; SASMAL, K.; LORENZ, B.; CHU, P. C. W.; GULOY, A. M. LiFeAs : an intrinsic FeAs-based superconductor with. **Physical Review B**, [s. l.], v. 78, n. 6, p. 1-4, ago. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.78.060505>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 31 WANG, C.; WANG, X. C.; GAO, W. B. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 133, n. 148, p. 1-13, 2008.
- 32 MIZUGUCHI, Y.; TOMIOKA, F.; TSUDA, S.; YAMAGUCHI, T.; TAKANO, Y. Superconductivity at 27K in tetragonal FeSe under high pressure. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 93, n. 15, p. 1-3, out. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3000616>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 33 BOERI, L.; DOLGOV, O. V.; GOLUBOV, A. A. Is: math xmlns. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 101, n. 2, p. 1-4, jul. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.101.026403>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 34 HAULE, K.; SHIM, J. H.; KOTLIAR, G. Correlated electronic structure of: math xmlns. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 100, n. 22, p. 1-4, 2 jun. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.100.226402>. Acesso em: 24 set. 2024.

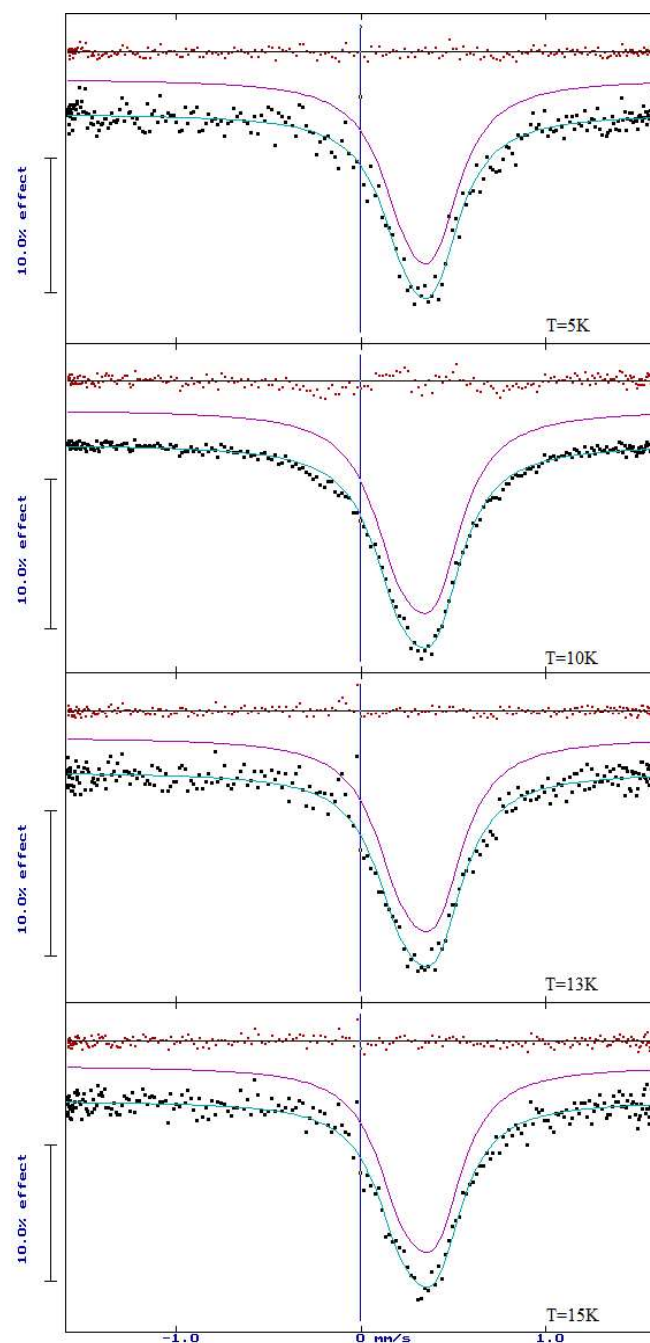
- 35 FULDE, P. Electron correlations in molecules and solids. **Progress of Theoretical Physics Supplement**, [s. l.], v. 80, p. 47-61, 1984. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1143/ptps.80.47>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 36 HOZOI, L.; FULDE, P. Correlated electrons in Fe-As compounds: a quantum chemical perspective. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 102, n. 13, p. 1-4, abr. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.102.136405>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 37 GILLET, J. **High-temperature superconductivity in a family of iron pnictide materials**. 2011. 155 f. Tese (Doutorado) – Department of Physics, University of Cambridge, Cambridge, 2011.
- 38 CLOGSTON, A. M. Upper limit for the critical field in hard superconductors. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 266-267, set. 1962. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.9.266>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 39 WERTHAMER, N. R.; HELFAND, E.; HOHENBERG, P. C. temperature and purity dependence of the superconducting critical field,; math xmlns. **Physical Review**, [s.l.], v. 147, n. 1, p. 295-302, jul. 1966. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.147.295>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 41 RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. **Physical Review**, [s. l.], v. 96, n. 1, p. 99-102, out. 1954. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.96.99>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 42 RIBLET, G.; WINZER, K. Vanishing of superconductivity below a second transition temperature in (La_{1-x}Ce_x) Al₂ alloys due to the kondo effect. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 9, n. 19, p. 1663-1665, out. 1971. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(71\)90336-x](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(71)90336-x). Acesso em: 24 set. 2024.
- 43 MÜLLER-HARTMANN, E.; ZITTARTZ, J. Kondo effect in superconductors. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 26, n. 8, p. 428-432, fev. 1971. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.26.428>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 44 FULDE, P.; MAKI, K. theory of superconductors containing magnetic impurities. **Physical Review**, [s. l.], v. 141, n. 1, p. 275-280, jan. 1966. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.141.275>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 45 DECROUX, M.; FISCHER, E. O. Critical fields of ternary molybdenum chalcogenides. In: MAPLE, M .B.; FISCHER, O. (Eds.). **Superconductivity in ternary compounds II: superconductivity and magnetism**. Berlin: Springer, 1982. Topics in Current Physics, 34. P. 57-96.
- 46 BALTENSBERGER, W.; STRÄSSLER, S. Superconductivity in antiferromagnets. **Physik Der Kondensierten Materie**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 20-26, dez. 1962. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/bf02422322>. Acesso em: 24 set. 2024.

- 47 LONG, G. J.; GRANDJEAN, F. **Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science**: volume 2. [S. l.]: Springer, 1993.
- 48 MÖSSBAUER, B. W. F. Spectroscopy. **Journal of molecular structure**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 138-139, jul. 1972. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(72\)87039-x](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(72)87039-x). Acesso em: 24 set. 2024.
- 49 MUNÉVAR, J. **Estudos de magnetismo e supercondutividade em pnitideos de Fe através de técnicas de sonda local**. 2013. Tese (Doutorado) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2013.
- 50 BRAND, R. A. **Normos-90**: Mössbauer fitting program package-users guide. [S. l.]: Wissenschaftlih Elektronik GmbH, 1994.
- 51 CHEN, Y.; LU, X.; WANG, M.; LUO, H.; LI, S. Systematic growth of BaFe₂-xNixAs₂ large crystals. **Superconductor science and technology**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 065004, mar. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-2048/24/6/065004>. Acesso em: 24 set. 2024.
- 52 LU, X.; GRETARSSON, H.; ZHANG, R.; LIU, X.; LUO, H.; TIAN, W.; LAVER, M.; YAMANI, Z.; KIM, Y.-J.; NEVIDOMSKYY, A. H. Avoided quantum criticality and magnetoelastic coupling in: math xmlns. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 110, n. 25, p. 1-5, jun. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.110.257001>. Acesso em: 24 set. 2024.

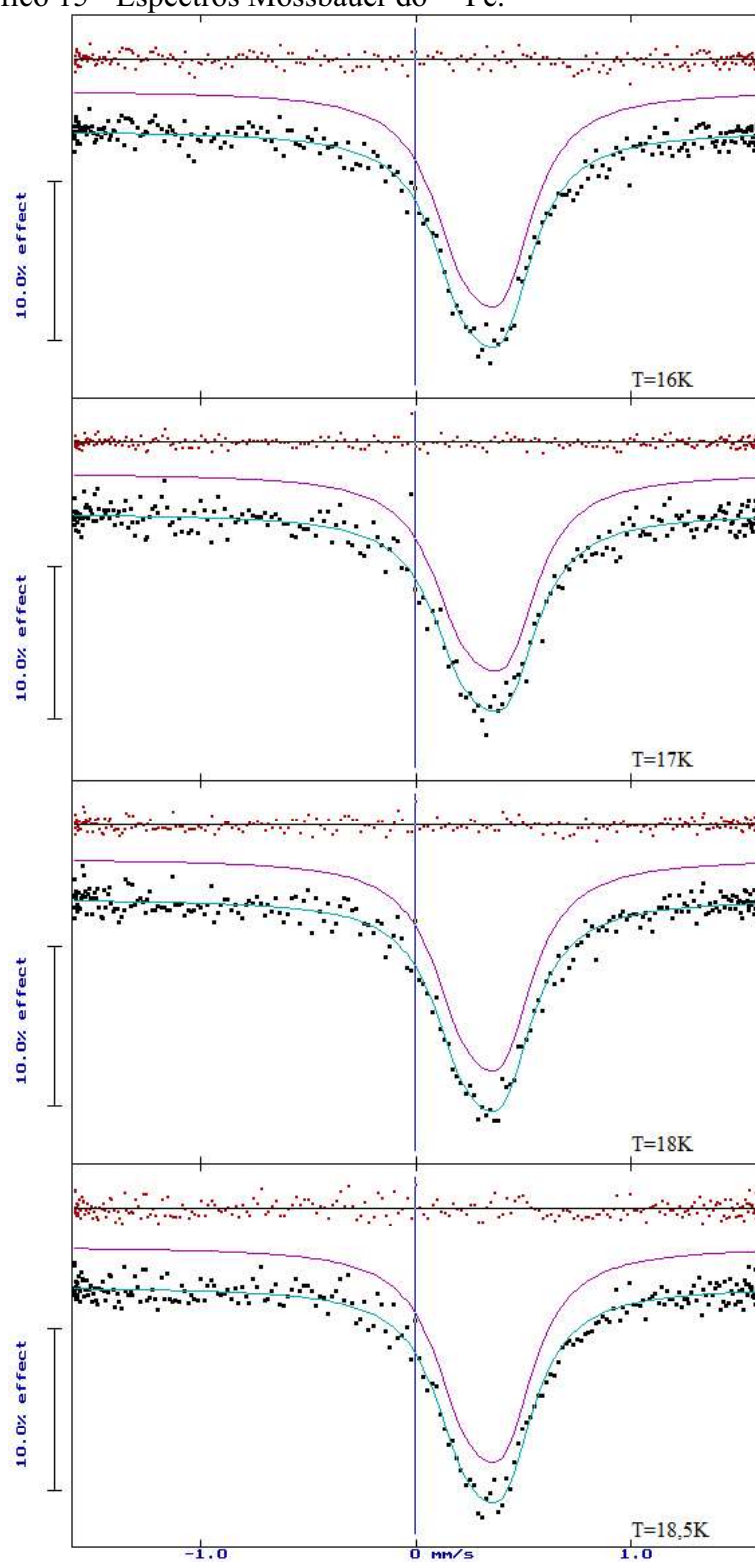
APÊNDICE A Gráficos do ajuste de um sítio

A seguir será apresentado os gráficos de todos os ajustes de um sítio feitos neste trabalho.

Gráfico 14 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .

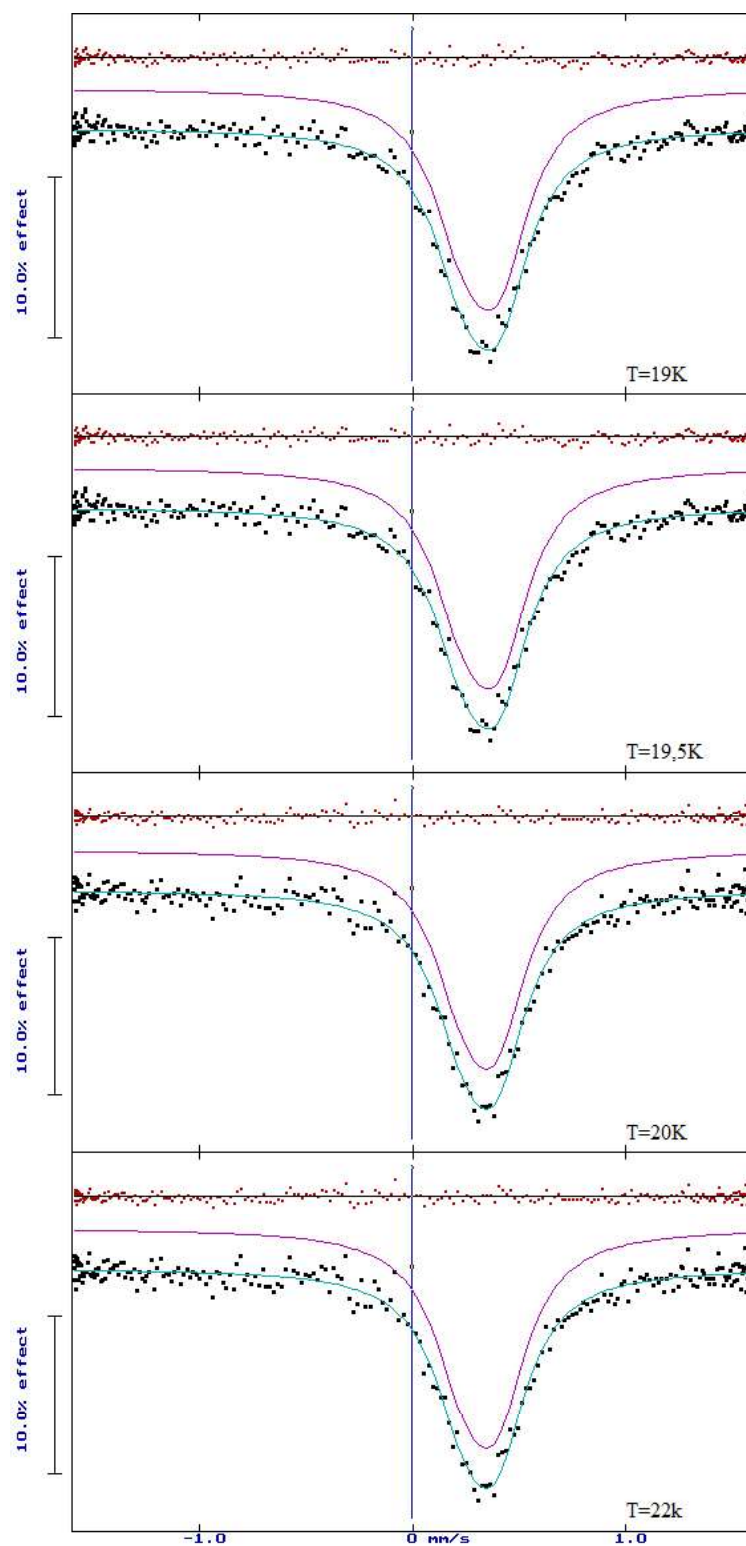


Legenda: Ajustados com um sítio a temperaturas de 5 K, 10 K, 13 K e 15 K.
Fonte: O autor ,2014.

Gráfico 15 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .

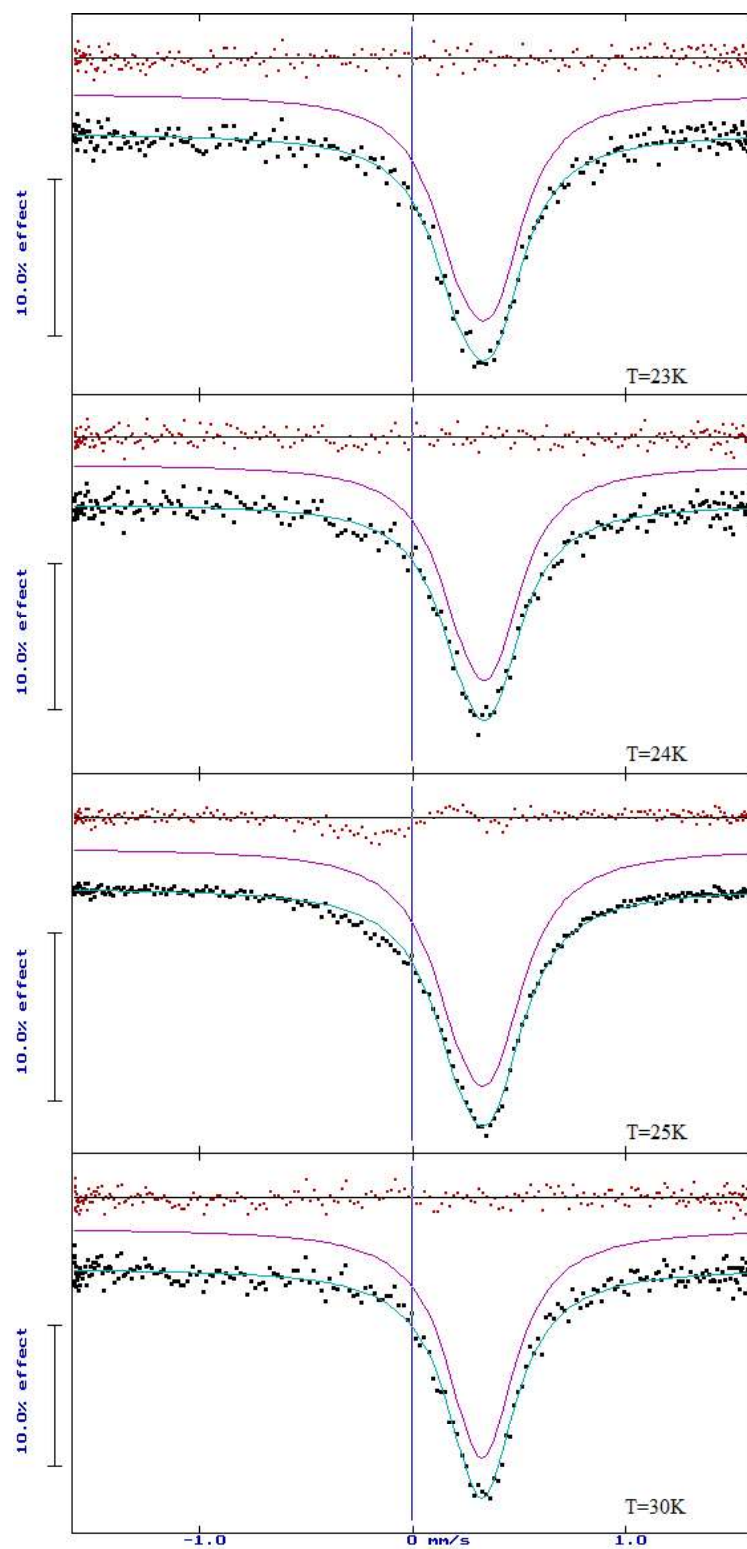
Legenda: Ajustados com um sítio a temperaturas de 16 K, 17 K, 18 K e 18,5 K.
 Fonte: O autor, 2014.

Gráfico 16 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .



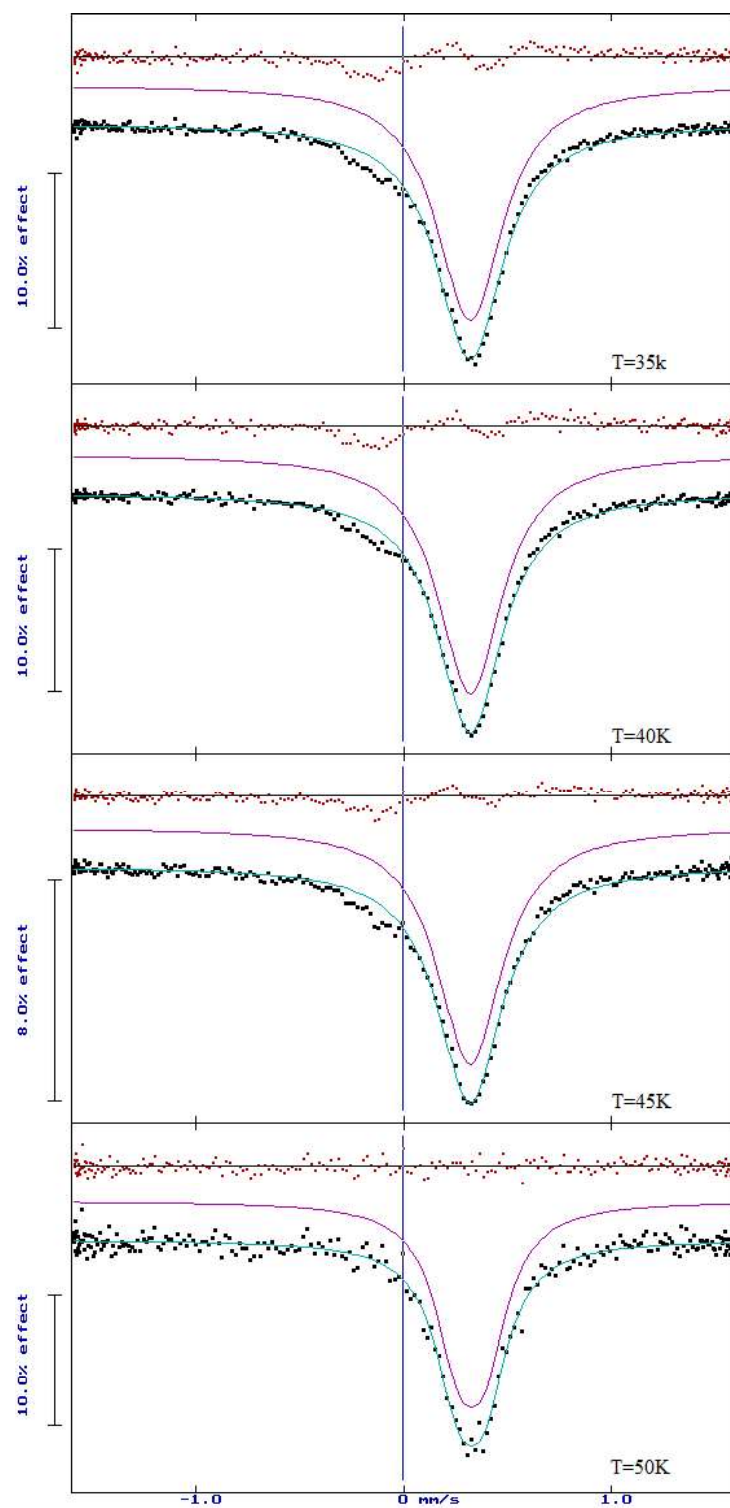
Legenda: Ajustados com um sítio para as temperaturas de 19 K, 19,5 K, 20 K e 22 K.
 Fonte: O autor, 2014.

Gráfico 17 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .



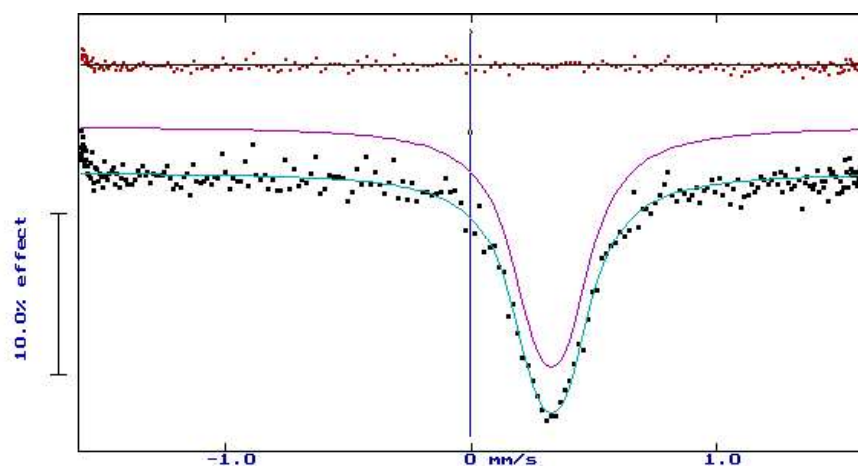
Legenda: Ajustados com um sítio para as temperaturas de 23 K, 24 K, 25 K e 30 K.
 Fonte: O autor, 2014.

Gráfico 18 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .



Legenda: ajustados com um sítio para as temperaturas de 35 K, 40 K, 45 K e 50 K.
 Fonte: O autor, 2014.

Gráfico 19 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe .



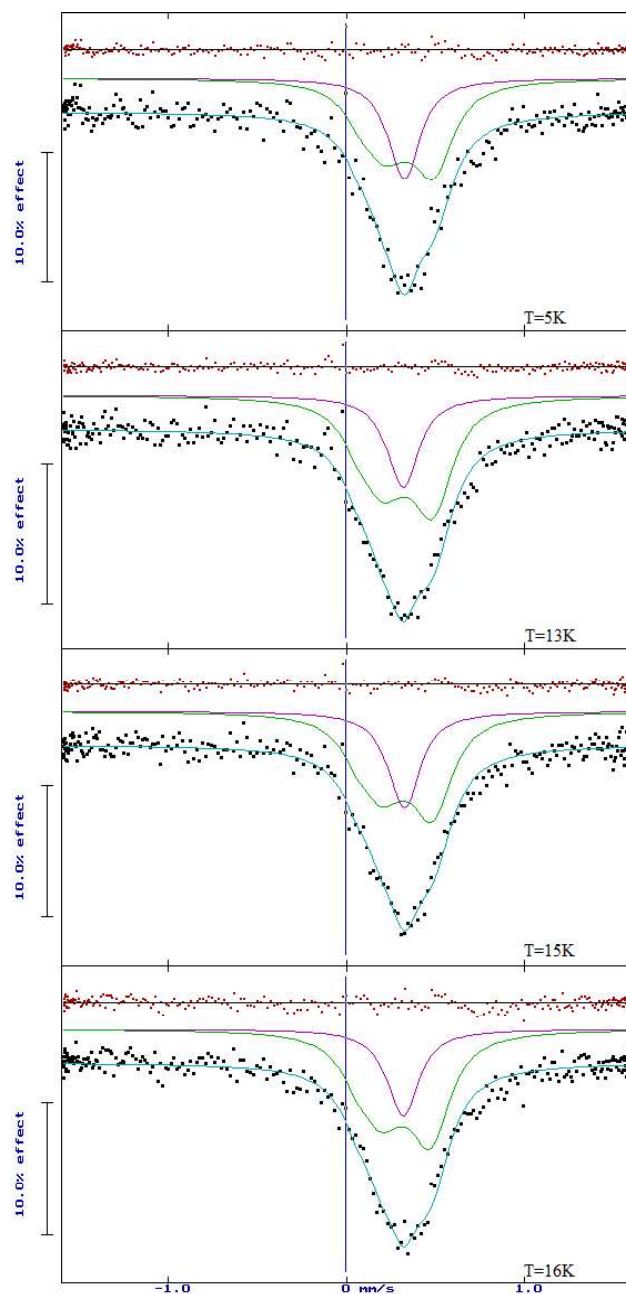
Legenda: Ajustado com o modelo de um sítio na temperatura de 100 K

Fonte: O autor, 2014.

APÊNDICE B Gráficos do ajuste de dois sítios

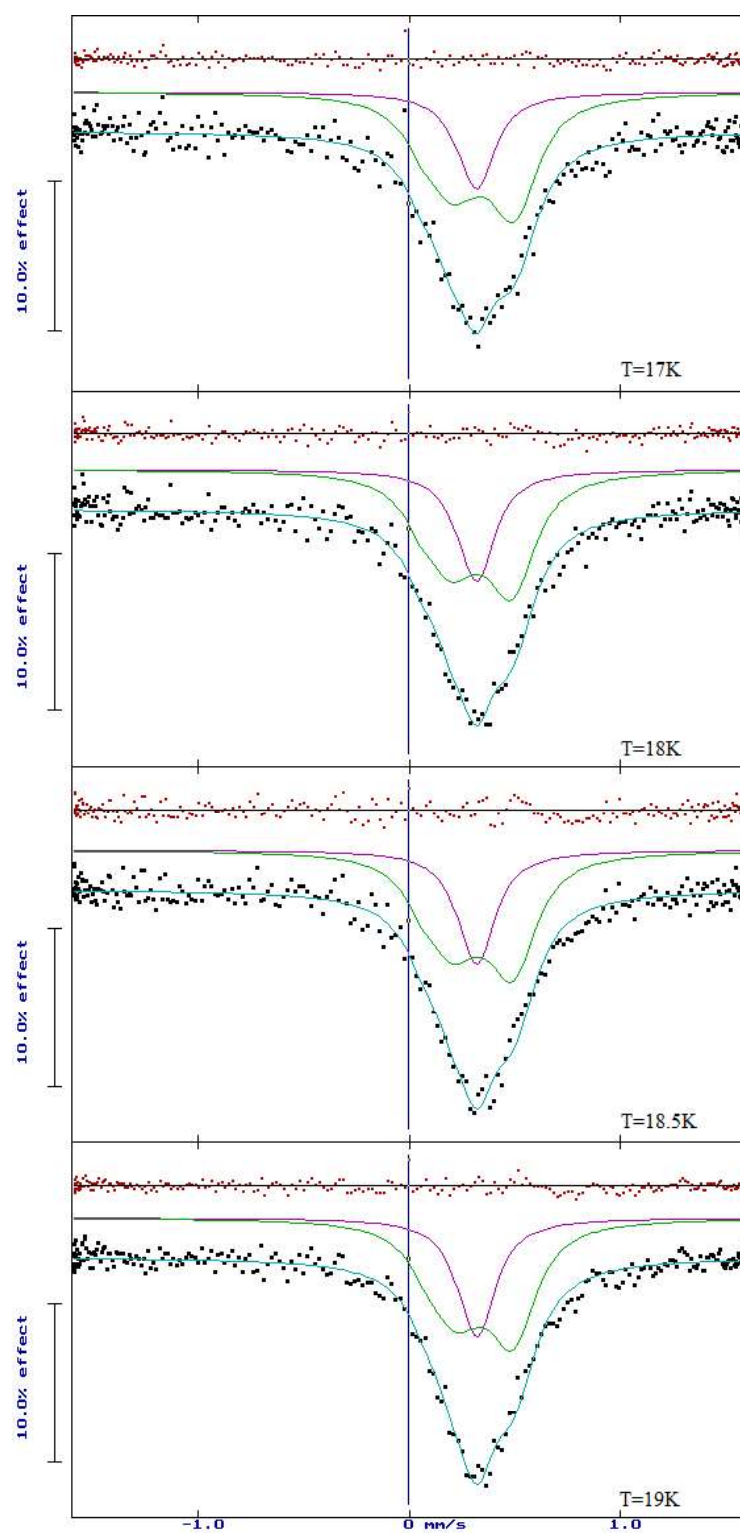
A seguir será apresentado os gráficos de todos os ajustes de dois sítio feitos neste trabalho.

Gráfico 20- Espectros Mössbauer do ^{57}Fe



Legenda: ajustados com dois sítios para as temperaturas de 5 K, 13 K, 15 K e 16 K.

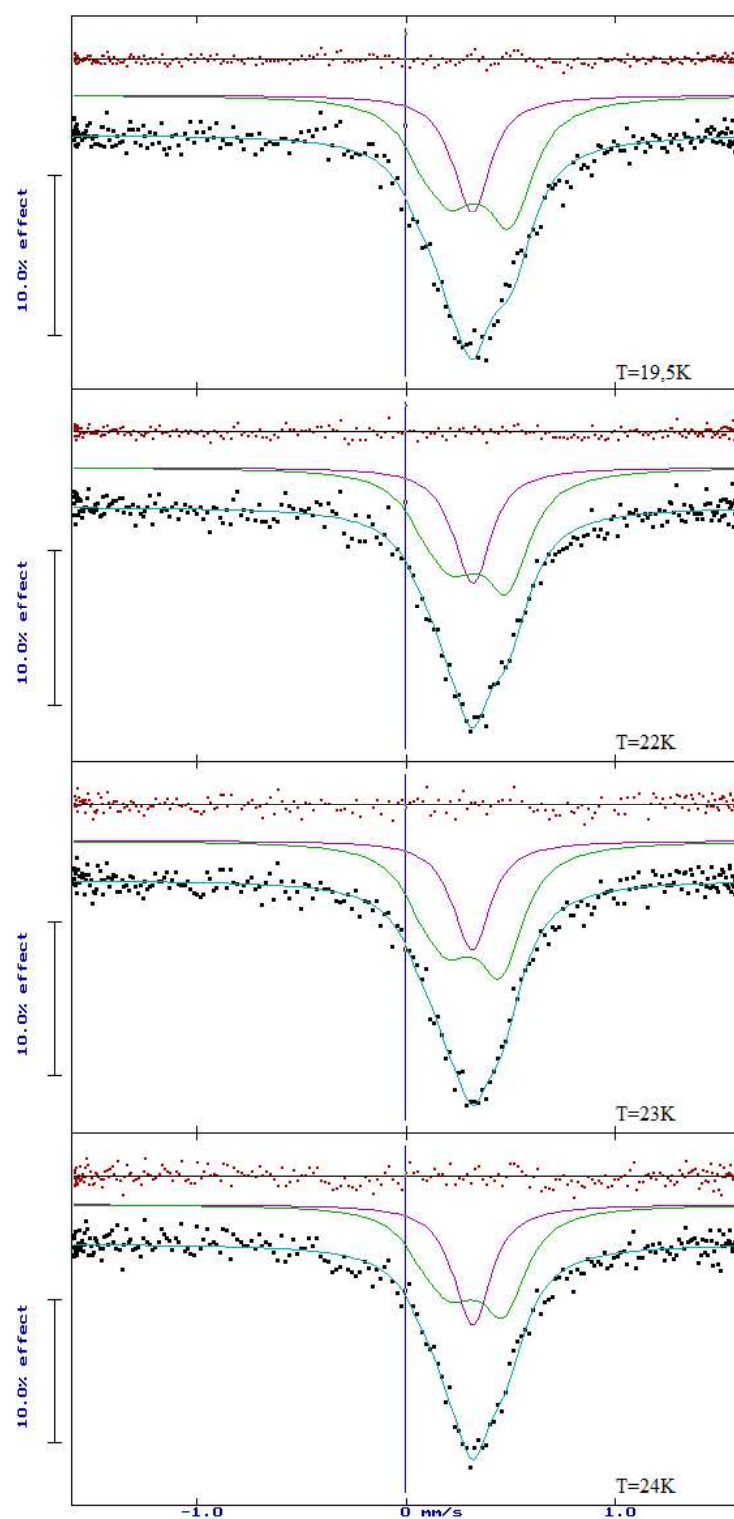
Fonte: O autor, 2014.

Gráfico 21 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe 

Legenda: Ajustados com dois sítios para as temperaturas de 17 K, 18 K, 18,5 K e 19 K.

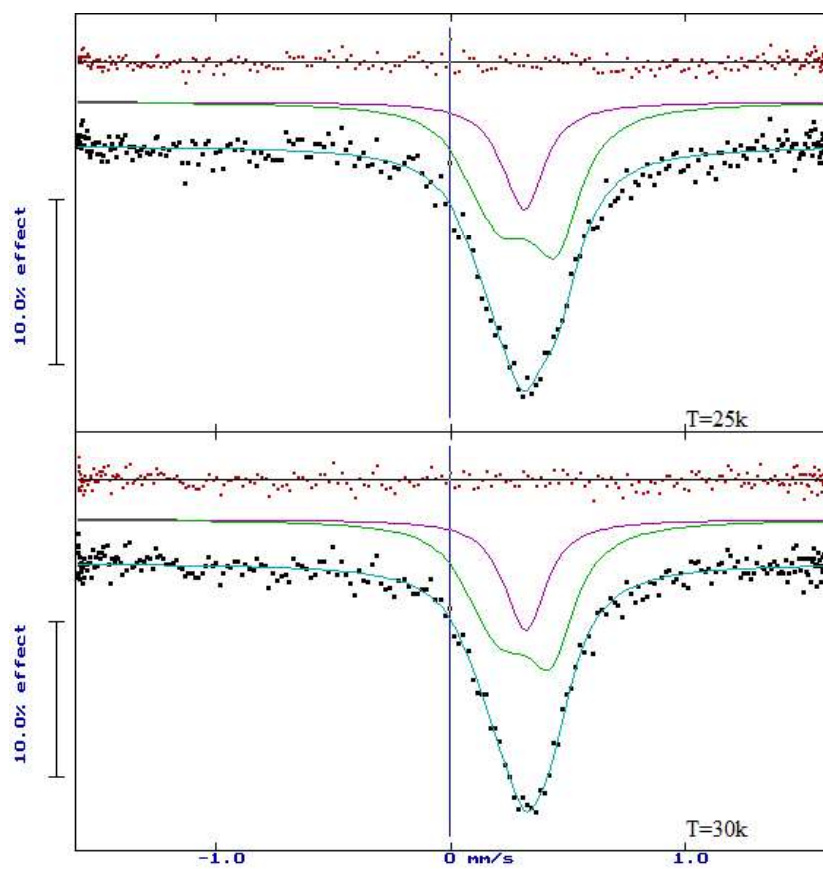
Fonte: O autor, 2014.

Gráfico 22 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe .



Legenda: Ajustados com dois sítios para as temperaturas de 19,5 K, 22 K, 23 K e 24 K.

Fonte: O autor, 2014.

Gráfico 23 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe 

Legenda: Ajustados com dois sítios para as temperaturas de 25 K e 30 K.
 Fonte: O autor, 2014.