**ESTUDO DA MOBILIDADE DE OXIGÊNIO
INTERSTICIAL EM $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ATRAVÉS DE
ESPECTROSCOPIA ANELÁSTICA**

Juliana Maria de Albuquerque Gimenez

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini

USP/IFSC/SBI

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia dos
Materiais, USP - São Carlos, para obtenção do
título de mestre em Ciência e Engenharia dos
Materiais.**

SÃO CARLOS

2004

Gimenez, Juliana Maria de Albuquerque

“Estudo da Mobilidade de Oxigênio Intersticial em $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ através de Espectroscopia Anelástica” / Juliana Maria de Albuquerque Gimenez – São Carlos, 2004

Dissertação (Mestrado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2004 – páginas: 116

Área: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini

1. Oxigênio Intersticial; Espectroscopia Anelástica

1. Título

Universidade de São Paulo

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos, SP • Fone (16) 273-9589 • Fax (16) 273-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JULIANA MARIA DE ALBUQUERQUE GIMENEZ, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28/04/2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini (Orientador e Presidente) – UNESP

Profa. Dra. Odila Florêncio – UFSCar

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez – IFSC/USP

**“A ciência é feita de fatos assim como uma
casa é feita de pedras, mas da mesma forma
que um amontoado de pedras não é uma casa,
um amontoado de fatos não é uma ciência”**

(Henry Poincaré)

AGRADECIMENTOS

Ao orientador e grande amigo Beto Grandini por todos estes anos de convivência, por sua dedicação e apoio desde a época da graduação. Pessoa esta que soube ser orientador, amigo e até mesmo pai nas horas certas.

Ao meu grande amigo Luciano por sua amizade, paciência, companheirismo e também por me agüentar e me ajudar nos momentos mais difíceis. Pelos momentos de descontração e divertimento desde o início da graduação.

As amigas Terlize, Kelly Cristina e Renata, e aos amigos Roberto, Gustavo, Daniel e Tiago, pela amizade e compreensão.

As minhas amigas Zeila, Juliana e Vanessa, pela amizade e lealdade. Amigas verdadeiras, pois nem o tempo, a distância ou as saudades fizeram com que a nossa amizade diminuísse, por me agüentarem e me incentivarem nos momentos mais difíceis.

As amigas Karina, Andrea e Daniela que mesmo distantes sempre estiveram presentes nesta etapa tão importante.

À Taty, Silvia, Gi e Érica pelos momentos que passamos juntas em São Carlos.

À Nene e Ademir, por sempre me tratarem como uma filha, e aos meus primos Priscila, Gustavo, Gilson, Giovanna, Ricardo e Renata, pelo apoio e amizade desde o início da graduação, por sempre me tratarem com muito amor e carinho.

À professora Dayse Iara dos Santos, pelo carinho com que nos auxiliou nesta tese, desde o fornecimento das amostras, até sua imensa paciência na coleta de alguns dados.

À “Mamy” e a “Irmamy”, Nádia e Núbia Grandini, pelos momentos de alegria e bagunça que fizemos no laboratório de relaxações anelásticas.

Ao Marco Viatroski pelos momentos que passamos estudando na biblioteca do IFSC e como não poderia me esquecer pelo bolo no dia do jogo do Brasil. E ao amigo Eduardo Antonelli, pela compreensão, carinho e amizade, além das caronas.

Aos todos meus amigos de gandaia de Botucatu e Bauru, em especial ao Ronaldo Thiago, Luciano, Terlize, Irmã, Daniel e Binão, por me proporcionarem muitos momentos de divertimento e descontração.

À Wladerez por sua imensa boa vontade e dedicação toda vez que precisamos de sua ajuda.

À FAPESP (processo 01/11979-0) pelo suporte financeiro e por acreditarem no nosso projeto.

À USP - São Carlos, em especial ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, por nos cederem espaço para o desenvolvimento deste trabalho.

À UNESP - Bauru, em especial a Faculdade de Ciências, por nos cederem o espaço físico para o desenvolvimento do projeto.

Ao meu irmão João Cláudio pessoa que jamais me negou qualquer ajuda, por seu carinho, apoio e amor, e a minha irmazinha querida Viviane por sua alegria que sempre me contagia, por seu amor e carinho.

E como jamais poderia me esquecer, a razão da minha vida, aos meus pais Neide e Miguel. Agradeço antes de tudo por me darem a VIDA. Pessoas que sempre me amaram sem nada receber em troca, que me apoiaram e me incentivaram em todos os momentos da minha vida, que sempre souberam o verdadeiro significado de ser pai e mãe.

Enfim, a todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente para a elaboração deste projeto, o meu sincero **MUITO OBRIGADA!**

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vi
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
II.1. Descrição do Comportamento Anelástico.....	8
II.2. Sistemas Ressonantes em Vibrações Livres	10
II.3. Modelo Mecânico para um Processo de Relaxação	14
II.4. Funções Respostas Dinâmicas Primárias	16
II.5. Defeitos em Sólidos.	22
II.5.1. Migração dos Defeitos	23
II.6. Conceito do Dipolo Elástico	25
CAPÍTULO III – ÓXIDOS SUPERCONDUTORES	32
III.1. Supercondutividade: Introdução Histórica	33
III.2. O Sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O	37
CAPÍTULO IV – PARTE EXPERIMENTAL.....	39
IV.1. Medidas de Densidade.....	40
IV.2. Difração de Raios X	42
IV.2.1. Lei de Bragg	43
IV.2.2. Método do Pó.....	45
IV.3. Resistividade Elétrica	49
IV.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	52
IV.5. Espectrometria por Dispersão de Energia	56
IV.6. Relaxações Anelásticas	60
IV.6.1. Método das Velocidades.....	64
IV.7. Sistema de Tratamentos Térmicos.....	66
CAPÍTULO V – RESULTADOS	69
V.1. Mobilidade de Oxigênio Intersticial	70
V.2. Transições de Fase Estruturais.....	95
CAPÍTULO VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS	113

GIMENEZ, J.M.A. *Estudo da mobilidade de oxigênio intersticial em $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ através de espectroscopia anelástica*, São Carlos, 2004. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

RESUMO

Desde a descoberta dos supercondutores com alta temperatura crítica, muitos estudos têm sido realizados em torno de suas propriedades físicas, tentando associá-las à supercondutividade. Átomos de oxigênio dissolvidos intersticialmente têm um papel importante na supercondutividade destes materiais, pois são capazes de mover-se com facilidade dentro da rede além de contribuírem na criação de buracos nos planos de CuO_2 . As medidas de atrito interno são ferramentas sensíveis ao estudo de defeitos em sólidos, em particular a mobilidade de oxigênio intersticial. Neste trabalho, foram analisadas amostras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ da maneira como foram recebidas, recozidas e dopadas com diferentes concentrações de oxigênio não estequiométrico. Foram efetuadas medidas de espectroscopia anelástica utilizando um pêndulo de torção invertido tipo Kê, operando com frequência de oscilação de 11 a 30 Hz, num intervalo de temperatura compreendido entre 88 e 700 K, com taxa de aquecimento de 1 K/min e vácuo em torno de 10^{-5} Torr. Foram observadas estruturas de relaxação complexas para as amostras recozidas, que são reversíveis apenas com novos tratamentos de recozimento, atribuídas a possíveis transições de fase estruturais. Para as amostras dopadas com oxigênio, foram observadas estruturas de relaxação que foram atribuídas ao movimento de átomos intersticiais de oxigênio nos planos de BiO. Foi observada também uma relação entre a intensidade dos processos de relaxação e a concentração dos intersticiais presentes nestas amostras.

Palavras-chave: atrito interno, mobilidade de oxigênio intersticial, supercondutividade.

GIMENEZ, J.M.A. *Study of oxygen interstitial mobility in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ by anelastic spectroscopy measurements*, São Carlos, 2004. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

Since the discovery of the high critical temperature superconductors many studies have been carried out intending to associate their physical properties to the superconductivity mechanisms. The oxygen atoms interstitially dissolved in its structure have an important role in the superconductivity of these materials since they have high mobility capable to move through the net contributing to the generation of holes along the CuO_2 plans. The internal friction measurements are a sensitive tool to the study of defects in solids, in particular the mobility of interstitial oxygen. In this work, it had been analyzed samples of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ in the as received condition, annealed and doped with different concentrations of not stoichiometric oxygen. The anelastic spectroscopy measurements were made using a torsional inverted pendulum of the Kê type, operating with oscillation frequency between 11 and 30 Hz, the applied temperatures are in the range between 88 and 700 K, with heating rate about 1 K/min and vacuum better than 10^{-5} Torr. Complex structures of relaxation had been observed for the annealed samples, they are reversible only with new annealing treatments. These structures were attributed to possible structural phase transitions. For the oxygen doped samples, the relaxation structures had been attributed to the mobility of interstitial oxygen atoms in the plans of BiO . On these measurements was also observed a relation between the intensity of the relaxation processes and the concentration of the interstitial oxygen in these samples.

Keywords: internal friction, mobility of interstitial oxygen, superconductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Decaimento livre das vibrações naturais de um sólido anelástico ²³	12
Figura 2 - Modelo dos Três Parâmetros contendo uma “Unidade de Voigt” ²³	14
Figura 3 - Comparação de J_1 e J_2 como função do $\log \omega \tau$, para um sólido anelástico padrão ²³	19
Figura 4 - Estrutura cristalina para a amostra de Bi:Sr:Ca:Cu:O com estequiometrias 2212 ³²	38
Figura 5 - Esquema da difração de raios para N planos cristalinos ³⁷	45
Figura 6 - Esquema de um difratômetro de raios X ³⁶	47
Figura 7 - Difractogramas para a amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ realizada de duas maneiras: após sinterização e após as primeiras corridas de atrito interno em vácuo.....	48
Figura 8 - Movimento tipo zig-zag dos elétrons num material ³⁸	50
Figura 9 - Resistência elétrica em função da temperatura para a amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ realizada de duas maneiras: sinterizada e após as primeiras medidas de atrito interno.....	51
Figura 10 - Diagrama esquemático de um MEV e sua respectiva fotografia ⁴¹	53
Figura 11 - Primeira microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra de BSCCO.....	54
Figura 12 - Segunda microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra de BSCCO.....	55
Figura 13 - Terceira microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra de BSCCO	55
Figura 14 - Primeiro espectro de EDS realizado para a amostra de BSCCO.	57
Figura 15 - Segundo espectro de EDS realizado para a amostra de BSCCO.	58
Figura 16 - Terceiro espectro de EDS realizado para a amostra de BSCCO.	59
Figura 17 - Taxa de aquecimento em função do tempo para a amostra de BSCCO	61
Figura 18 - Diagrama esquemático do Pêndulo de Torção	63
Figura 19 - Diagrama esquemático do sistema de dopagem e tratamento térmico.	68
Figura 20 - Vista do sistema de tratamento térmico e dopagem.....	68
Figura 21 - Atrito interno e frequência em função da temperatura com frequência de oscilação de 31,32 Hz à temperatura ambiente, para a primeira corrida efetuada na amostra de BSCCO como recebida.....	70
Figura 22 - Atrito interno e frequência em função da temperatura com frequência de oscilação de 11,18 Hz, para a segunda corrida efetuada na amostra de BSCCO da maneira como recebida. .	71
Figura 23 - Atrito interno em função da temperatura para as duas corridas efetuadas na amostra de BSCCO como recebida.....	72
Figura 24 - Análise de gases no tubo de quartzo antes de iniciar a primeira dopagem.	73
Figura 25 - Análise de gases em função do tempo durante o aquecimento para o primeiro processo de dopagem.	74
Figura 26 - Taxa de absorção da pressão de oxigênio em função do tempo durante a primeira dopagem...	74

Figura 27 - Atrito interno e frequência em função da temperatura após a primeira dopagem com oxigênio	75
Figura 28 - Análise de gases presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar o segundo processo de dopagem.....	76
Figura 29 - Análise de gases em função do tempo durante o aquecimento para o segundo processo de dopagem	77
Figura 30 - Taxa de absorção da pressão de oxigênio em função do tempo durante a segunda dopagem...	78
Figura 31 - Atrito interno e frequência em função da temperatura efetuado após o segundo processo de dopagem	79
Figura 32 - Análise de gases realizada no tubo de quartzo antes de iniciar o terceiro processo de dopagem	80
Figura 33 - Análise de gases em função do tempo durante o recozimento para a terceira dopagem	81
Figura 34 - Taxa de absorção da pressão de oxigênio em função do tempo para a terceira dopagem	82
Figura 35 – Espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura obtido após a terceira dopagem com oxigênio.....	82
Figura 36 - Análise de gases realizada no tubo de quartzo antes de iniciar a quarta dopagem	84
Figura 37 - Análise de gases em função do tempo durante o recozimento para o quarto processo de dopagem	84
Figura 38 - Taxa de absorção da pressão de oxigênio em função do tempo para a quarta dopagem	85
Figura 39 - Espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura após o quarto processo de recozimento seguido de dopagem.....	86
Figura 40 - Espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura para todas as corridas efetuadas nas amostras de Bi após as dopagens	87
Figura 41 - Distorção das cadeias de BiO devido a difusão dos átomos de oxigênio ¹⁴	89
Figura 42 - Saltos de átomos de oxigênio e possíveis orientações da rede quando uma tensão compressiva é aplicada ao longo do eixo a^{14}	90
Figura 43 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de BSCCO como recebida	91
Figura 44 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de BSCCO após a primeira dopagem	92
Figura 45 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de BSCCO após a segunda dopagem	92
Figura 46 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de BSCCO após a terceira dopagem	93
Figura 47 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de BSCCO após a quarta dopagem	93
Figura 48 - Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar o primeiro processo de recozimento.....	95

Figura 49 - Elementos que saíram da amostra em função do tempo durante o primeiro processo de recozimento	96
Figura 50 - Atrito interno em função da temperatura após o primeiro processo de recozimento durante o aquecimento e o resfriamento da amostra	97
Figura 51 - Atrito interno e frequência em função da temperatura para as duas corridas efetuadas na amostra de BSCCO, após o primeiro processo de recozimento	98
Figura 52 - Análise no tubo de quartzo antes do início do segundo processo de recozimento	99
Figura 53 - Elementos que saíram da amostra em função do tempo durante o segundo processo de recozimento	100
Figura 54 - Atrito interno em função da taxa de aquecimento e resfriamento da temperatura, após o segundo processo de recozimento, sem extrair o background.....	100
Figura 55 - Espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura efetuados para a amostra de BSCCO após o segundo processo de recozimento	101
Figura 56 - Análise no tubo de quartzo antes do início do terceiro processo de recozimento.....	102
Figura 57 - Elementos que saíram da amostra em função do tempo durante o terceiro processo de recozimento	103
Figura 58 - Atrito interno em função da taxa de aquecimento e resfriamento da temperatura para a amostra de BSCCO após o terceiro processo de recozimento.....	104
Figura 59 - Espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura para as duas corridas efetuadas após o terceiro processo de recozimento	104
Figura 60 - Análise no tubo de quartzo antes do início do quarto processo de recozimento	106
Figura 61 - Elementos que saíram da amostra em função do tempo durante o quarto processo de recozimento	106
Figura 62 - Espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura após o quarto processo de recozimento.....	107
Figura 63 - Espectros anelásticos em função da temperatura para os processos de recozimento efetuados a 973 K e 673 K.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais Cupratos Supercondutores ¹⁵	03
Tabela 2 - Efeito da simetria do defeito nos valores e eixos principais do tensor λ	29
Tabela 3 - Parâmetros de relaxação obtidos para os processos observados neste trabalho	94

I – INTRODUÇÃO

O estudo da supercondutividade iniciou-se com o físico holandês Heike Kamerlingh Onnes em 1911, quando pesquisando a resistividade elétrica do mercúrio percebeu que este material perdia de forma completamente abrupta sua resistividade ao ser resfriado abaixo de 4 K. Em seguida diversos estudos foram realizadas nesta área em busca de supercondutores com temperaturas críticas mais elevadas. Os supercondutores com maiores temperaturas críticas conhecidos até o momento são os sistemas baseados em Bi-Sr-Ca-Cu-O com $T_c \cong 110$ K, Tl-Ba-Ca-Cu-O com $T_c \cong 125$ K, e Hg-Ba-Ca-Cu-O com $T_c \cong 135$ K^{1,2}. No entanto, os sistemas baseados em Bi apresentam a vantagem de não serem tão tóxicos quanto os sistemas baseados em tálio ou mercúrio e não apresentam grande sensibilidade à umidade como o apresentado pelos sistemas à base de ítrio²⁻⁶. A tabela 1 mostra uma comparação entre os diversos óxidos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição supercondutora.

Desde a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica, muitos estudos têm sido realizados em torno das diferentes propriedades destes materiais, especialmente em torno da temperatura de transição para o estado supercondutor⁷. Alguns aspectos interessantes são: as anomalias na estrutura da rede local e a particularmente alta mobilidade do oxigênio intersticial δ . O segundo aspecto pode ser estudado por medidas de relaxações anelásticas, pois medidas preliminares já efetuadas^{6,8-10} sugerem que algumas anomalias são de natureza dinâmica e, portanto, também dão origem a relaxações anelásticas.

Uma variação na composição química dos cupratos supercondutores pode alterar significativamente algumas de suas propriedades físicas. Conseqüentemente substituições catiônicas e tratamentos térmicos são geralmente usados como ferramentas para modificar as características destes compostos¹¹.

O oxigênio não estequiométrico (intersticial) influencia profundamente as propriedades físicas dos diversos óxidos, em geral criando buracos. Isto foi imediatamente compreendido nos óxidos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (estrutura 123), onde todos os buracos condutores são criados pelos átomos de oxigênio que excedem a estequiometria 6 nos planos de CuO_x . Acredita-se ainda, que a quantidade de buracos criados não depende somente da quantidade de oxigênio intersticial δ , mas também de seu ordenamento¹²⁻¹⁴.

Tabela 1 - Principais Cupratos Supercondutores¹⁵.

	Composições Básicas	Substituições	T _c (K)
	$(ACuO_{3-x})_m^P (AO)_n^{RS}$		
	m = 1		
n = 1	La ₂ CuO ₄	A = Ba, Ca, Sr	37
	La _{2-x} A _x CuO ₄		20 - 40
	Pb ₂ Sr _{2-x} La _x Cu ₂ O ₆		30
n = 2	TlSr ₂ CuO _{5-δ}		traçar
	Tl _{0.8} Pr _{0.2} Sr _{1.6} Pr _{0.4} CuO _{5-δ}		40
	TlBa _{1.2} La _{0.8} CuO _{5-δ}		50
	HgBa ₂ CuO _{4+δ}		94
n = 3	Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆		0 - 90
	Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆		0 - 20
	m = 1.5		
n = 1	Pb _{2-x} Bi _x Sr ₂ Y _{1-y} Ca _y Cu ₃ O ₈		55 - 79
	m = 2		
n = 1	La _{2-x} A _x CaCu ₂ O ₆	A = Ca, Sr	50 - 100
n = 2	TlA ₂ Ca _{1-x} A' _x Cu ₂ O ₇		
	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Sr ₂ CaCu ₂ O ₇	A = Ba, Sr; A' = Nd, Gd, Y	85
	Pb _{0.5} A _{0.5} Sr ₂ Y _{0.5} Ca _{0.5} Cu ₂ O _{7-δ}		59
	HgBa ₂ CaCu ₂ O _{6+δ}	A = Ca, Sr	112 - 127
n = 3	Tl ₂ A ₂ CaCu ₂ O ₈		90 - 118
	Bi _{2-x} Pb _x Sr ₂ Ca _{1-y} Y _y Cu ₂ O ₈		0 - 85
	m = 3		
n = 1	PbBaYSrCu ₃ O ₈	A = Ba, Sr	Traçar
n = 2	TlA ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉		120
	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉		120
	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+δ}		133
n = 3	Tl ₂ A ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	A = Ba, Sr	120 - 125
	(Bi,Pb) ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀		110

Desde a descoberta do sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, acredita-se que estes compostos podem acomodar uma quantidade maior de oxigênio não estequiométrico do que os sistemas baseados em YBCO¹⁶. No entanto, o oxigênio não estequiométrico em cupratos baseados em Bi ainda não foi extensivamente estudado como nas amostras baseadas em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, porém sabe-se que o oxigênio em excesso no BSCCO com estrutura 2212 tem um grande efeito na temperatura crítica e é dependente das substituições catiônicas¹¹.

Quando um material é submetido a uma tensão abaixo do limite elástico, ele deforma-se elasticamente, esta deformação torna-se proporcional à tensão e desaparece quando a tensão é removida. Este comportamento ficou conhecido como Lei de Hooke. A capacidade que os materiais tem de amortecer ou vibrar é uma função do atraso entre a tensão e a deformação e está relacionada a deformações anelásticas, também conhecidas como capacidade de amortecimento e atrito interno¹⁷. O atrito interno pode variar significativamente entre os diversos materiais e é fortemente dependente da microestrutura, tensão mecânica, temperatura ou frequência¹⁷.

Em medidas de espectroscopia anelástica (atrito interno), um processo de relaxação anelástica dá origem a um pico no espectro anelástico em função da temperatura. A intensidade dos picos, está relacionada com a concentração das entidades relaxantes e a posição dos picos é determinada por sua mobilidade¹⁴.

Experimentos de atrito interno são ferramentas sensíveis ao estudo dos defeitos em sólidos, além de promoverem investigações detalhadas dos processos estruturais e cinéticos em escala atômica¹⁸, particularmente em materiais supercondutores de alta T_c .

Após a descoberta dos óxidos supercondutores baseados em La e Y muitos estudos têm sido realizados usando esta técnica. Entretanto, muitos pesquisadores divergem quanto à origem destes picos. As principais divergências estão baseadas no fato destes picos aparecerem próximos à temperatura crítica, mesmo variando-se a frequência ou se estes picos estão associados com a mudança da microestrutura e diretamente relacionados à transição supercondutora¹⁹.

Transformações estruturais de fase são de grande interesse nos supercondutores de alta temperatura crítica, os quais são todos baseados em estruturas relacionadas a perovskita e envolvem os planos de Cu-O¹⁶. Nos supercondutores Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, há uma transição de fase a altas temperaturas, da fase supercondutora com estrutura ortorrômbica, para uma fase não supercondutora, com estrutura monoclinica. Esta transformação de fase é reversível com processos de reoxigenação¹⁶.

A ocorrência de processos de relaxação e seu ordenamento podem acompanhar transições de fase quando as condições de preparação das amostras são alteradas, ou quando estas amostras passam por alguns tratamentos térmicos²⁰.

O papel do oxigênio intersticial em outros supercondutores com alta temperatura crítica, onde os buracos são criados principalmente por substituição de cátions, foi menos estudado. Os compostos de La₂CuO_{4+δ} (estrutura 214) são capazes de acomodar quantidades relativamente altas de oxigênio intersticial, os quais são bastante móveis e contribuem para dopar com buracos os planos CuO₂. Em adição, o oxigênio intersticial em La₂CuO_{4+δ} forma fases ordenadas e possivelmente pares ligados covalentemente, os quais contribuem menos para a dopagem com buracos²¹.

A mobilidade do oxigênio intersticial também foi determinada preliminarmente em $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (estrutura 2212) por técnicas de espectroscopia anelástica^{6,14,22}, resultando numa energia de ativação de 0,9 eV. O possível papel do oxigênio intersticial na determinação das propriedades estruturais e magnéticas dos óxidos 2212 geralmente não é considerada.

Este trabalho apresenta um estudo da influência do oxigênio intersticial (não estequiométrico) em amostras supercondutoras de $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}:\text{O}$, com estequiometria 2212, através de medidas de espectroscopia anelástica. As amostras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ foram analisadas usando a técnica do pêndulo de torção da maneira como foram recebidas (após a sinterização), após diversas dopagens com oxigênio e após alguns tratamentos térmicos de recozimento.

Esta dissertação está estruturada em quatro partes fundamentais: na primeira são apresentados os conceitos básicos da anelasticidade e os processos de relaxações anelásticas; a segunda é composta de uma breve introdução histórica da supercondutividade, seguida do sistema supercondutor estudado; a terceira parte é composta pelas técnicas utilizadas na caracterização da amostra de BSCCO, e na quarta e última parte são apresentados os resultados experimentais obtidos, suas análises e discussões.

II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Quando existe uma diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação sofrida por um certo material, há uma perda de energia elástica, que é conhecida como atrito interno^{23,24}.

Sob o ponto de vista microscópico, o atrito interno pode ser considerado como o resultado do deslocamento relativo entre imperfeições da rede que estão sendo submetidas à vibrações externas, ou como o resultado da interação entre distorções locais e vibrações externas aplicadas.

A teoria formal não inclui as origens físicas ou mecanismos atômicos da anelasticidade, mas abrange a interpretação do comportamento anelástico como manifestação dos processos de relaxação interna.

II.1. Descrição do Comportamento Anelástico

Para uma maior compreensão dos objetivos deste trabalho, é conveniente um rápido entendimento do comportamento anelástico. A descrição da anelasticidade num caminho formal, nos leva a considerar um material elástico ideal que obedece a Lei de Hooke, isto é:

$$\sigma = M\varepsilon \quad (1)$$

ou

$$\varepsilon = J\sigma \quad (2)$$

então:

$$M = 1/J \quad (3)$$

onde: M é o módulo de elasticidade;

J é a flexibilidade do material;

σ é a tensão aplicada;

ε é a deformação sofrida pelo material.

Analisando as equações (1) e (2), observamos que ambas implicam num simples modo de deformação. Existem três condições básicas que definem o comportamento de um sólido elástico ideal:

- i) A deformação para cada nível de tensão aplicada (ou vice versa) tem um único valor de equilíbrio;

- ii) O valor de equilíbrio é conseguido instantaneamente;
- iii) A resposta é linear (se dobrarmos a tensão, dobramos também a deformação, por exemplo).

Se, no comportamento citado acima introduzirmos a dependência do tempo, a resposta será a de um comportamento conhecido como anelástico.

A partir daí, podemos empregar os postulados que definem a anelasticidade:

- i) Para cada tensão existe um único valor de equilíbrio da deformação ou vice-versa;
- ii) O valor de equilíbrio da resposta é conseguido depois de decorrido um certo tempo *;
- iii) A resposta é linear*.

Podemos observar, através dos postulados acima, que a inclusão do tempo como uma variável é requisito obrigatório para a existência da anelasticidade.

Portanto, a anelasticidade pode ser considerada como uma generalização da Lei de Hooke, relacionando tensão e deformação com dependência temporal. É um processo onde uma ou mais variáveis internas se ajustam para um novo estado de equilíbrio. Em geral este auto - ajuste do sistema em relação a uma mudança na variável externa é chamado de relaxação.

* Este postulado significa que tempo é necessário para o equilíbrio de um material anelástico, e este tempo pode variar desde intervalos muito pequenos, até períodos de tempo muito grande.

* Neste caso a linearidade é tomada num sentido geral: se para uma tensão aplicada σ_1 a resposta é ε_1 e para uma tensão σ_2 a resposta é ε_2 , então para uma tensão $(\sigma_1 + \sigma_2)$ aplicada a resposta será $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$.

Quando a variável externa é mecânica como tensão ou deformação, o fenômeno é conhecido como relaxação mecânica ou anelástica.

II.2. Sistemas Ressonantes em Vibrações Livres

Os sistemas ressonantes devem conter fundamentalmente dois elementos básicos: o elemento elástico (o qual também pode ser anelástico) e a inércia. Um exemplo simples deste sistema é um fio fino esticado, com um peso colocado em uma das extremidades, podendo sofrer oscilações torsionais. Neste caso o sistema é conhecido como “Pêndulo de Torção”, onde a deformação em qualquer ponto pode ser expressa em termos de um único parâmetro, o deslocamento angular da barra de inércia.

No caso de um material perfeitamente elástico, o torque atuando na amostra pode ser definido por²³:

$$\xi = G\theta \quad (4)$$

onde: ξ é o torque atuando na amostra, G é módulo torsional, θ é o deslocamento angular.

Porém, para um sólido anelástico o torque pode ser definido por:

$$\xi = G^*\theta \quad (5)$$

onde: G^* é o módulo torsional complexo, tendo uma parte dissipativa.

Podemos então escrever:

$$\xi = G^* \theta = G_0(1 + i \operatorname{tg} \phi) \theta \quad (6)$$

O método mais simples e mais comum para se obter informações sobre as respostas anelásticas dinâmicas envolve medidas de decaimento ou amortecimento de vibrações livres do sistema, o qual, após um torque inicial é isolado de forças externas. Neste caso temos:

$$I \ddot{\theta} + G_0(1 + i \operatorname{tg} \phi) \dot{\theta} = 0 \quad (7)$$

A Figura 1 ilustra o comportamento vibracional de uma amostra durante seu decaimento livre.

A solução da equação (7) a qual descreve vibrações livres na presença do atrito interno pode ser escrita como:

$$\theta = \theta_0 \exp(i \omega^* t) \quad (8)$$

onde:

$$\omega^* = \omega_0 [1 + (i \delta / 2\pi)] \quad (9)$$

ou ainda:

$$\theta = \theta_0 \exp(-\delta f_0 t) \exp(i\omega_0 t) \equiv A(t) \exp(i\omega_0 t) \quad (10)$$

onde: $f_0 = \omega_0/2\pi$ é a frequência

δ é uma constante

$A(t)$ é a amplitude

Figura 1 - Decaimento livre das vibrações naturais de um sólido anelástico²³.

Substituindo a equação (10) na equação (7), separando as partes reais e imaginárias e assumindo valores muito pequenos para δ , encontramos:

$$\omega_0^2 = \frac{G_0}{I} \left[1 - \left(\frac{\delta^2}{4\pi^2} \right) \right] = \frac{G_0}{I} \quad (11)$$

e

$$\delta = \pi\phi \quad (12)$$

Considerando a equação (10) para duas oscilações separadas por N períodos temos:

$$\theta_1 = \theta_0 \exp(-\delta \cdot f_0 t_1) \exp(i\omega_0 t_1) \equiv A_1(t_1) \exp(i\omega_0 t_1) \quad (13)$$

$$\theta_2 = \theta_0 \exp(-\delta \cdot f_0 t_2) \exp(i\omega_0 t_2) \equiv A_2(t_2) \exp(i\omega_0 t_2) \quad (14)$$

Combinando as equações (13) e (14):

$$\exp[-\delta f_0 (t_2 - t_1)] = \frac{A_2}{A_1} \quad (15)$$

Então:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad (16)$$

A quantidade adimensional δ é conhecida como o decremento logaritmo natural da taxa de amplitude (A_n) para duas sucessivas vibrações. Portanto podemos reescrever o atrito interno como:

$$Q^{-1} = \tan \phi \approx \phi \approx \left(\frac{\delta}{\pi} \right) = \frac{1}{N\pi} \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad (17)$$

II.3. Modelo Mecânico para um Processo de Relaxação

Existem vários modelos mecânicos que descrevem o comportamento dos materiais, porém o modelo que melhor descreve o comportamento de um sólido anelástico é o Modelo dos Três Parâmetros^{23,25}. Este modelo mecânico consiste de uma “Unidade de Voigt”, composta de uma mola associada em paralelo com um amortecedor e este conjunto associado em série com outra mola, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 – Modelo dos Três Parâmetros contendo uma “Unidade de Voigt”²³.

Quando uma tensão σ_0 é aplicada em $t = 0$ no modelo acima, a mola **(a)** deforma-se instantaneamente, enquanto a Unidade de Voigt (mola **(b)** e amortecedor **(c)**) leva um certo tempo para deformar-se completamente, com a flexibilidade passando de um valor não relaxado J_N até um valor relaxado J_R . Assim, podemos definir a flexibilidade devido à Unidade de Voigt como: $\delta J = (J_R - J_N)$. Depois que a tensão σ_0 é removida, a mola **(a)** volta imediatamente à sua

posição inicial enquanto a Unidade de Voight leva um certo tempo para alcançar sua posição de equilíbrio, obtendo-se assim o comportamento de um sólido anelástico ideal.

Considerando-se agora que o amortecedor seja constituído por um líquido viscoso linear, teremos as seguintes relações entre a tensão e deformação:

$$\text{Em (a):} \quad \varepsilon_a = J_N \sigma_a \quad (18)$$

$$\text{Em (b):} \quad \varepsilon_b = \delta J \sigma_b \quad (19)$$

$$\text{Em (c):} \quad \dot{\varepsilon} = \delta J \sigma_c / \tau \quad (20)$$

Mas:

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \varepsilon_b \quad (21)$$

$$\varepsilon_b = \varepsilon_c \quad (22)$$

$$\sigma = \sigma_a = \sigma_b + \sigma_c \quad (23)$$

Combinando as equações acima obtemos:

$$J_R \sigma + \tau J_N \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (24)$$

A equação (24) caracteriza um sólido anelástico no qual apenas um processo de relaxação está presente.

Em nosso caso:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0, & \dot{\sigma} &= 0 & t > 0 \\ \varepsilon &= J_N \sigma & & & t = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

Resolvendo a equação (24) usando as condições da equação (25), obtemos:

$$J(t) = J_N + \delta J \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right] \quad (26)$$

II.4. Funções Respostas Dinâmicas Primárias

Experimentos dinâmicos são comumente usados para se obter informações sobre o comportamento dos materiais em intervalos de tempo muito curtos.

Consideremos uma tensão (ou deformação) periódica no tempo, a qual é imposta ao sistema. O comportamento do sistema é melhor descrito com o auxílio da notação complexa. Então²³:

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (27)$$

onde: σ_0 é a amplitude da tensão e ω é a frequência angular de vibração ($\omega = 2\pi f$).

A linearidade da relação tensão-deformação nos garante que a deformação é periódica para qualquer frequência, podendo ser expressa como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (28)$$

onde: ε_0 é a amplitude de deformação e ϕ é o ângulo pelo qual a deformação atrasa-se em relação a tensão, freqüentemente chamado de ângulo de perda.

Ou então, de maneira similar:

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) e^{i\omega t} \quad (29)$$

onde: ε_1 é a amplitude da componente ε em fase de tensão;

ε_2 é a amplitude da componente de deformação, fora da fase de tensão.

Para o caso da elasticidade ideal $\phi = 0$, a razão ε/σ dá a flexibilidade elástica do material, $J(\omega)$. Para o caso anelástico geralmente ϕ não é zero, então, a razão ε/σ é uma quantidade complexa chamada flexibilidade complexa, J^* .

Definimos então uma flexibilidade complexa, J^* , como a relação entre deformação e tensão para o caso anelástico, isto é:

$$J^* = \frac{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2}{\sigma_0} = J_1 - iJ_2 \quad (30)$$

onde:

$$J_1 = \varepsilon_1 / \sigma_0 \quad (31)$$

$$J_2 = \varepsilon_2 / \sigma_0 \quad (32)$$

onde: J_1 é a parte real de J^* , (algumas vezes chamada de “flexibilidade armazenada”);

J_2 é a parte imaginária de J^* , (algumas vezes chamada de “flexibilidade perdida”).

Substituindo as equações (27) e (29) na equação (24) encontramos:

$$J_R = J_1 + \omega \tau J_2 \quad (33)$$

$$\omega \tau J_1 + J_2 = \omega \tau J_N \quad (34)$$

Resolvendo as equações (33) e (34) para J_1 e J_2 , obtemos:

$$J_1 = J_N + \frac{\delta J}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (35)$$

$$J_2 = \delta J \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (36)$$

As equações (35) e (36) são conhecidas como as equações de Debye. A Figura 3 mostra uma apresentação gráfica das equações (35) e (36).

Figura 3 - Comparação de J_1 e J_2 como função do $\log \omega \tau$, para um sólido anelástico padrão²³.

As curvas do tipo Debye podem ser traçadas de duas maneiras: a primeira variando-se a frequência e mantendo a temperatura do sistema fixa e a segunda, variando-se a temperatura e mantendo-se a frequência do sistema fixa. Esta última possibilidade é muito mais fácil de ser utilizada devido à simplicidade de ser obtida experimentalmente.

Para processos termicamente ativados vale a equação abaixo, conhecida como Lei de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (37)$$

onde: τ é o tempo de relaxação;

τ_0^{-1} é a probabilidade do defeito saltar entre sítios equivalentes;

E é a energia de ativação do processo de relaxação;

k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura.

Como ω é uma constante para uma dada temperatura:

$$\ln(\omega\tau) = \ln(\omega\tau_0) + \frac{E}{kT} \quad (38)$$

Portanto, se traçarmos a curva de J_1 e J_2 como função da temperatura ou como função de $\omega\tau$, as duas curvas serão idênticas a menos de uma constante.

O atrito interno está relacionado com as partes real e imaginária da flexibilidade por²³:

$$Q^{-1} = \tan\phi = \frac{J_2}{J_1} \quad (39)$$

Então:

$$Q^{-1} = \left(\frac{\Delta}{(1+\Delta)^{1/2}} \right) \left(\frac{\omega\tau_r}{1+(\omega\tau_r)^2} \right) \quad (40)$$

onde:

$$\Delta = \delta J / J_N \quad (41)$$

$$\tau_r = \tau(1 + \Delta)^{-1/2} \quad (42)$$

A quantidade adimensional Δ é conhecida como intensidade de relaxação.

Para valores muito pequenos de intensidade da relaxação, τ_r e τ são praticamente indistinguíveis e o atrito interno pode então ser escrito como:

$$Q^{-1} = \Delta \left(\frac{\omega \tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2} \right) \quad \Delta \ll 1 \quad (43)$$

Utilizando a representação de Arrhenius para o tempo de relaxação, o atrito interno será dado por:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{2} \sec h \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (44)$$

onde²⁶:

$$\Delta = \frac{2Q_m^{-1}T_m}{T} \quad \Delta \ll 1 \quad (45)$$

Uma grande parte dos fenômenos de relaxação são causados por diferentes tipos de defeitos na estrutura dos sólidos. Quando consideramos um processo de relaxação, quatro quantidades são fundamentais: a altura do pico, que determina a intensidade de relaxação; a posição do pico na escala de temperatura que determina o tempo de relaxação; a largura do pico

que determina a entalpia de ativação do processo; e a variação da frequência que determina o defeito no módulo de elasticidade.

II.5. Defeitos em Sólidos

A partir de agora discutiremos a origem dos processos físicos de relaxação em termos dos modelos atômicos. Consideraremos processos de relaxação que são originados por imperfeições na rede cristalina dos cristais, entre eles os defeitos pontuais. As medidas de atrito interno podem ser usadas para se obter informações muito úteis sobre imperfeições em sólidos.

Os tipos de defeitos pontuais mais simples são aqueles produzidos num cristal por remoção, substituição ou introdução de átomos por átomos de mesma ou diferentes espécies atômicas, dentro de posições as quais não são normais da rede. Estas operações produzem defeitos os quais são chamados respectivamente por: vacâncias, átomos substitucionais e átomos intersticiais. Estes defeitos podem ser denominados como defeitos pontuais elementares, em contraste aos defeitos compostos ou defeitos complexos os quais podem ser criados pela combinação de dois ou mais defeitos elementares. Do ponto de vista da anelasticidade, defeitos pontuais possuem várias características gerais de importância especial. Primeiro, eles geralmente são móveis e capazes de migrar num cristal. Segundo, estes defeitos distorcem a rede.

Muitos destes defeitos pontuais produzem o comportamento anelástico (do qual o atrito interno é uma manifestação) através de um processo conhecido como reorientação induzida por tensão, que envolve a mudança com o tempo de uma configuração de equilíbrio de defeitos na

ausência de tensão para um novo estado sob a influência de uma tensão aplicada. Quando a tensão é removida, a mudança é revertida e com a passagem do tempo o estado inicial de equilíbrio é restabelecido. No caso onde há um atraso de fase entre a tensão e deformação há uma perda de energia que é o próprio atrito interno.

Outra característica importante dos defeitos pontuais são os parâmetros termodinâmicos os quais servem para definir a concentração de equilíbrio dos tipos de defeitos pontuais já citados. Um dos mais importante é a energia de formação do defeito, mas temos ainda a entalpia de formação Δh_d , e a entropia vibracional ΔS_d do defeito, a qual altera a entropia da rede quando um defeito é inserido²³.

II.5.1. Migração dos Defeitos

O salto dos átomos ou defeitos de um sítio a outro na rede de um cristal podem ser estudados pela teoria da cinética química. Zener²⁵ foi uma das primeiras pessoas a perceber que o problema do movimento dos átomos é muito mais simples do que a maioria das reações químicas. Ele mostrou que a fórmula para a taxa de saltos dos átomos pode ser derivada da mecânica estatística clássica.

O resultado que descreve a taxa com a qual os átomos ou defeitos vencem uma barreira de potencial pode ser expressa na forma²³:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{kT}\right) = \omega_0 \left[\exp\left(\frac{\Delta S^*}{k}\right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta h^*}{kT}\right) \quad (46)$$

onde: ω é a probabilidade de saltos por segundo;

ω_0 frequência média de vibração da rede;

Δg^* é a energia livre de ativação dada por:

$$\Delta g^* = \Delta h^* - T\Delta S^* \quad (47)$$

onde: Δh^* é a entalpia de ativação;

ΔS^* é a entropia de ativação vibracional.

A quantidade Δg^* pode ser interpretada como uma verdadeira energia livre termodinâmica se o trabalho feito leva em questão um átomo da posição mínima a para o estado ativado b .

A equação (46) pode ser comparada com a equação de Arrhenius escrita na forma:

$$\omega = W_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \quad (48)$$

onde: W_0 e Q são constantes.

Se Δh^* e ΔS^* são independentes da temperatura, esta comparação mostra claramente que:

$$W_0 = \omega_0 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{k}\right) \quad (49)$$

onde: $Q = \Delta h^*$.

O processo de ativação serve tanto para o caminho pelo qual uma partícula passa por uma barreira de potencial, como também quando a partícula faz uma transição de um potencial mínimo para outro.

II.6. Conceito do Dipolo Elástico

Quando um defeito pontual é adicionado a uma rede cristalina ele produz distorções locais. Como resultado destas distorções haverá uma interação entre o defeito e a tensão aplicada ao cristal. Esta interação é análoga à interação de um dipolo elétrico com um campo elétrico aplicado, assim, um defeito o qual produz uma distorção local tem sido chamado de dipolo elástico.

A energia de interação é definida como a diferença entre o trabalho feito para criar o dipolo elétrico na presença e na ausência do campo elétrico. Para o caso elástico a energia de interação é dada por²³:

$$U = - \sum_{i,j=1}^n V_{ij} \sigma_{ij} \quad (50)$$

onde: σ_{ij} são os componentes de tensão externa aplicada;

V_{ij} são as componentes de deformação produzida por uma concentração unitária de defeitos (todos na mesma direção).

Uma maneira conveniente de caracterizar o dipolo elástico está contida na equação abaixo a qual descreve uma mudança na deformação de um cristal quando defeitos são introduzidos:

$$\varepsilon_{ij}^d - \varepsilon_{ij}^0 = \sum_{p=1}^{n_d} \lambda_{ij}^{(p)} C_p \quad (51)$$

onde: ε_{ij}^d são os componentes do tensor deformação com os defeitos;

ε_{ij}^0 são os componentes do tensor deformação sem os defeitos;

$\lambda_{ij}^{(p)}$ é a deformação (componente ij) por fração de unidade molar dos defeitos, tendo todas a mesma orientação p ;

p é o índice que denota as possíveis orientações equivalentes do defeito;

C_p é a fração molar de defeitos na orientação.

Esta fração molar de defeitos é dada por:

$$C_p \equiv \frac{N_p}{N_\mu} = v_0 N_p \quad (52)$$

onde: N_p e N_μ são, respectivamente, o número de defeitos na orientação p e o número de moléculas por unidade de volume, e v_0 é o volume molecular.

Como o defeito de nosso interesse pode ter n orientações equivalentes, podemos escrever:

$$\lambda_{ij}^{(p)} \equiv \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial C_p} \quad (53)$$

Se o tensor $\lambda_{ij}^{(p)}$ representa um tensor de deformação, ele deve ser simétrico ($\lambda_{ij}^{(p)} = \lambda_{ji}^{(p)}$) e então pode ser caracterizado por uma deformação elipsoidal com três eixos principais perpendiculares múltiplos. Quando os eixos principais são expressos num sistema de coordenadas, o tensor λ torna-se diagonal da forma:

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (54)$$

A importância das quantidades λ_1 , λ_2 e λ_3 , as quais são chamadas de valores principais, é que elas são independentes da orientação p . Isto permite de fato que todas as orientações dos defeitos sejam cristalograficamente equivalentes.

Para relacionar os componentes $\lambda_{ij}^{(p)}$ aos valores principais λ_m , usamos uma equação padrão para a transformação do tensor de segunda ordem para obter:

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \sum_{m=1}^3 \alpha_{im}^{(p)} \alpha_{jm}^{(p)} \lambda_m \quad (55)$$

onde: m é o índice que varia sobre os três eixos principais; $\alpha_{im}^{(p)}$ é o cosseno diretor entre o eixo i e o m -ésimo eixo principal para o dipolo de orientação p .

Admitindo que cada defeito possua n_d orientações cristalograficamente equivalentes dentro da rede cristalina e sendo n_t o número de tensores λ independentes, podemos fazer as relações como mostra a Tabela 2.

Se a simetria do tensor é igual ou maior do que a simetria do defeito temos: $n_t \leq n_d$. Assim se $n_t = 1$ o campo de tensão age da mesma forma sobre todos os defeitos. Se $n_t > 1$, um campo de tensão arbitrário irá interagir diferentemente com os defeitos tendo diferentes tensores λ , tal que um é energeticamente mais favorável do que outros. Isto dá a redistribuição dos defeitos e a anelasticidade.

Portanto, o critério para a ocorrência da anelasticidade devido aos defeitos pontuais será simplesmente $n_t > 1$, ou seja, relaxações anelásticas podem ser produzidas somente por defeitos cuja simetria seja mais baixa do que a do cristal.

Tabela 2 – Efeito da simetria do defeito nos valores e eixos principais do tensor λ .

Simetria do Defeito	Valores Principais	Eixos Principais	Nº de Componentes λ Independentes	Nº de Tensores
Cúbica	$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$	Arbitrários	1	3
Tetragonal Hexagonal Trigonal	$\lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3$ ou $\lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3$	1º eixo ao longo do maior eixo simétrico ou 3º eixo ao longo do maior eixo simétrico	2	4
Ortorrômico	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	Ao longo dos três eixos simétricos	3	6
Monoclínico	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	Eixo 1 ou 3 ao longo do eixo de simetria	4	12
Triclínica	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	Eixos do cristal não relacionados	6	24

Em todas as situações a concentração molar total de defeitos C_0 deve ser mantida constante:

$$\sum_{p=1}^{nt} C_p = C_0 = \text{constante} \quad (56)$$

Esta equação diz que não pode haver mudanças na concentração molar total dos dipolos elásticos, mas somente que os dipolos de uma orientação podem passar para uma outra orientação. Como todas as orientações do dipolo são cristalograficamente independentes, teremos que na ausência de tensão aplicada a concentração molar média de defeitos na orientação p será dada por:

$$C_p = \frac{C_0}{nt} \text{ para todo } p \quad (57)$$

Consideremos agora o caso onde a tensão é aplicada ao longo de um eixo, como por exemplo, o eixo x_1 . Neste caso, a tensão externa aplicada é σ_{11} e a respectiva deformação sofrida pelo material é ε_{11} . Baseando-se nestas considerações podemos escrever:

$$\varepsilon_{11} = J_N \sigma_{11} + \sum_{p=1}^{nt} \lambda_{11}^p \left[C_p - \left(\frac{C_0}{nt} \right) \right] \quad (58)$$

onde: J_N é a flexibilidade não relaxada.

O primeiro termo da equação representa a deformação elástica, enquanto que o segundo termo representa a deformação anelástica. Esta equação mostra que a deformação depende da tensão e do estado momentâneo de ordem da amostra, incluindo-se ainda a dependência do tempo.

Assim, introduzindo o conceito de dipolo elástico e utilizando um tratamento termodinâmico adequado, ou seja, utilizando-se a função de Gibbs por unidade de volume obtemos:

$$dg = -\varepsilon d\sigma - SdT - \sum_p \Delta p dC_p \quad (59)$$

onde: S é a entropia por unidade de volume;

$\Delta p = -\frac{\partial g}{\partial C_p}$ são as quantidades conhecidas como afinidades.

Os valores de equilíbrio da concentração molar de defeitos C_p , para uma dada tensão e temperatura são obtidos empregando-se a estatística de Maxwell - Boltzmann²⁷. Então:

$$J - J_N = \delta J = \frac{C_0 \nu_0}{n_t k T} \left[\sum_{p=1}^{n_t} \left(\lambda_{11}^{(p)} \right)^2 - \frac{1}{n_t} \left(\sum_{p=1}^{n_t} \lambda_{11}^{(p)} \right)^2 \right] \quad (60)$$

Através desta equação pode-se ver que δJ é proporcional à concentração molar de defeitos C_0 .

III – ÓXIDOS SUPERCONDUTORES

O fenômeno de supercondutividade ocorre quando a uma certa temperatura um determinado material apresenta resistividade praticamente nula, ou seja, atinge valores de resistência elétrica muito baixas, impossíveis de serem medidas. Para um material tornar-se supercondutor ele depende de algumas variáveis como: temperatura, campo magnético e densidade de corrente, e estas variáveis não podem exceder determinados valores críticos.

Quando um material superconduz, transporta corrente elétrica sem nenhuma perda de energia, no entanto, para que continue transportando corrente sem perdas é necessário que uma corrente máxima atravesse o material supercondutor. Se um supercondutor é submetido a uma corrente muito alta, ele voltará ao seu estado resistivo normal mesmo estando abaixo da sua temperatura de transição supercondutora. O valor da densidade de corrente (J_c) é uma função da temperatura.

Por outro lado, quando uma corrente elétrica passa por um fio, ela gera um campo magnético ao seu redor. Se este campo magnético também ultrapassar um certo valor, este material retornará ao seu estado normal. O campo magnético também é característico de cada material e depende da temperatura.

III.1. Supercondutividade: Introdução Histórica

O primeiro supercondutor foi descoberto por Kamerlingh Onnes em 1911^{28,29}, quando pesquisando metais a temperaturas muito baixas, descobriu que a resistividade elétrica do mercúrio caía abruptamente a zero a 4,2 K. Este fenômeno ficou conhecido como supercondutividade. Mais tarde Onnes descobriu que um campo magnético forte restabelece a resistividade das amostras, não suportando então uma corrente suficientemente forte. Até então poucos foram os materiais que apresentavam o fenômeno de supercondutividade. Em 1913 foi descoberto que o chumbo supercondizia a $T_c \sim 7,2$ K e só em 1930 foi descoberto uma maior temperatura crítica dos metais puros, como a do nióbio com $T_c \sim 9,2$ K²⁸. Depois destas descobertas muitas pesquisas foram realizadas em metais e ligas metálicas em busca de temperaturas críticas mais elevadas.

Em 1933 Meissner e Ochsenfeld²⁹ descobriram outra propriedade do estado supercondutor: o diamagnetismo perfeito. Neste efeito as linhas de campo magnético são expulsas do interior da matéria no estado supercondutor. Se o campo magnético aplicado for relativamente pequeno o material será supercondutor, caso contrário o campo externo penetra no interior do material e acaba destruindo a supercondutividade.

Em 1934, seguindo a descoberta do efeito Meissner, F. e H. London²⁹ propuseram um modelo simples de dois níveis. O modelo de London explica o efeito Meissner e prediz a profundidade de penetração λ , que é um comprimento característico da penetração do fluxo magnético estático dentro de um supercondutor.

Em 1950 Vitaly Ginzburg e Lev Landau²⁹ propuseram uma teoria fenomenológica (também conhecida como teoria macroscópica) da supercondutividade. Eles investigaram as mais interessantes propriedades características dos materiais supercondutores aplicando a teoria de Ginzburg - Landau.

Em 1957 Alexei Abrikosov²⁹ estudou os compostos supercondutores quando submetidos a campos magnéticos externos e descobriu que os supercondutores podiam ser divididos em dois tipos: os supercondutores Tipo I e Tipo II. Os supercondutores Tipo I são os elementos puros, como os que foram descobertos inicialmente, e geralmente são condutores à temperatura ambiente. Nestes materiais o estado supercondutor é subitamente destruído quando o campo magnético a que ele se encontra submetido ultrapasse o valor de H_c . Já os supercondutores do Tipo II abrangem a maioria dos novos supercondutores. Estes materiais quando submetidos a campos magnéticos comportam-se de maneira a perder sua condutividade mais gradualmente. Ao ultrapassar o campo H_{c1} , o material passa para o estado misto, no qual o estado normal e o supercondutor coexistem em regiões diferentes do material, até que, atingindo o campo H_{c2} , o material se converte todo ao estado normal.

Em 1957 John Bardeen, Leon Cooper e Rober Srieffer²⁹ propuseram uma teoria microscópica completa da supercondutividade que é usualmente conhecida como teoria BCS. A base desta teoria é a interação de um gás de elétrons de condução com ondas elásticas da rede de

um cristal. Cooper e seus colegas supuseram a existência de pares de elétrons (pares de Cooper), que se deslocam ao longo da rede num material supercondutor³⁰. Eles imaginaram que para dois elétrons, que normalmente se repelem, ficassem juntos, era necessário que uma força muito forte atuasse entre eles dentro do supercondutor. A causa desta atração foi explicada através do conceito de fônons. O modelo sugere que quando um elétron passa pelos íons da rede carregados positivamente, ela se distorce emitindo fônons. Com isso cargas positivas acabam se acumulando em torno deste elétron, fazendo com que ele se torne altamente atrativo para outra carga negativa. Desta forma, antes que a rede retorne à sua posição inicial, um outro elétron se liga formando uma interação elétron-fônon-elétron. Enquanto o supercondutor estiver resfriado a temperaturas muito baixas, os pares de Cooper permanecem intactos, uma vez que o movimento molecular é reduzido. Ao aquecermos o supercondutor, as vibrações da rede tornam-se violentas e quebram os pares de Cooper. Para cada material existe um limite máximo de vibração da rede que os pares de Cooper podem suportar sem romper. Por isso cada material possui uma temperatura crítica.

Em 1962 Brian Josephson²⁹ postulou um fascinante efeito de tunelamento que poderia ocorrer quando uma fina camada isolante conduzisse uma supercorrente. Este efeito foi confirmado em um ano e o efeito ficou conhecido como efeito Josephson.

A descoberta dos supercondutores cerâmicos deu-se em 1986 por Georg Bednorz e Klaus Alex Müller²⁹, que trabalhavam num laboratório da IBM em Rüschlikon. Eles descobriram o estado supercondutor em amostras de LaBaCuO com $T_c \sim 30$ K.

Em 1987 um grupo de pesquisadores do Alabama e Houston, coordenado por K. Wu e Paul Chu²⁹, descobriram a supercondutividade em $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ com $T_c \sim 92$ K. Esta foi uma descoberta muito importante, pois foi o primeiro composto a apresentar uma transição

supercondutora acima da temperatura do nitrogênio líquido. Somente em 1988, os óxidos supercondutores a base de Bi e Tl foram descobertos com $T_c \sim 110$ e $T_c \sim 125$ K respectivamente.

Desde então, muitas pesquisas têm sido realizadas em busca de novos materiais que apresentem uma temperatura de transição supercondutora mais elevadas. Este é um trabalho árduo e incansável de muitos pesquisadores em todo mundo, no entanto, ainda não se tem um modelo teórico para explicar satisfatoriamente porque alguns materiais cerâmicos supercondzem a temperaturas mais elevadas do que outros.

As temperaturas críticas variam muito de um material para outro. A Tabela 3 mostra alguns materiais e suas respectivas temperaturas críticas.

Tabela 3 – Temperaturas críticas de alguns supercondutores metálicos, intermetálicos e cerâmicos³¹.

Metais	T_c (K)	Compostos		Compostos	
		Intermetálicos	T_c (K)	Cerâmicos	T_c (K)
Nióbio	9,15	Nb ₃ Ge	23,20	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	122
Vanádio	5,30	Nb ₃ Sn	21,00	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	90
Tântalo	4,48	Nb ₃ Al	17,50	Ba _{1-x} K _x BiO _{3-y}	30
Titânio	0,39	NbTi	9,50		
Estanho	3,72				

III.2. O Sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O

A descoberta dos compostos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ e $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ com temperatura de transição supercondutora acima de 100 K foi de grande interesse a muitos pesquisadores. Estes compostos tem vários números de planos de Cu - O e são descritos por uma fórmula geral $\text{A}_2\text{Ca}_{n-1}\text{B}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ onde A = Bi (Tl) e B = Sr (Ba). A temperatura de transição T_c depende do número de planos de Cu - O e tem valores de 10, 85 e 110 K para os compostos baseados em Bi com $n = 1, 2, 3$ respectivamente^{5,29}.

Os óxidos supercondutores estudados são baseados em Bi, com estequiometria 2212, com temperatura crítica de $T_c \sim 80$ K. Estas amostras, além das cerâmicas baseadas em mercúrio, são as de mais alta temperatura crítica conhecidas até o momento, e ainda apresentam algumas vantagens como a baixa sensibilidade à umidade e ao oxigênio não estequiométrico, além de não serem tóxicas como os sistemas à base de tálio³⁻⁶.

Segundo Babaei et al¹⁶, a variação de oxigênio contido e a distribuição dos átomos de oxigênio nos sítios da rede influencia fortemente as propriedades físicas e estruturais (inclusive a condutividade elétrica) dos supercondutores de alta temperatura crítica e muitos outros óxidos metálicos.

Uma cela unitária básica dos compostos de Bi-2212 têm uma simetria pseudo-tetragonal, com parâmetros de rede de $a = b = 5,4 \text{ \AA}$ e $c = 30,7 \text{ \AA}$, e contém quatro fórmulas unitárias por cela unitária. Os planos atômicos normais para c são empilhados na sequência:

Estes planos podem ser divididos em dois tipos de camadas. A primeira é uma série de camadas na sequência de $\text{SrO} / \text{CuO}_2 / \text{Ca} / \text{CuO}_2 / \text{SrO}$, os quais tem uma estrutura do tipo perovskita. Esta estrutura que contem os planos de CuO_2 , é encontrada em muitos materiais de alta temperatura crítica e acredita-se que estes sejam os planos nos quais as supercorrentes viajam. A segunda estrutura é um sanduíche de $\text{SrO} / (\text{BiO})_2 / \text{SrO}$ que tem uma estrutura como a do NaCl . Aqui, os planos de $(\text{BiO})_2$ atuam como reservatório de cargas. A Figura 4 mostra duas estruturas cristalinas do composto de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

Figura 4 – Estrutura cristalina para a amostra de $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}:\text{O}$ com estequiometrias 2212^{32} .

IV – PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de BSCCO foram preparadas no Laboratório de Materiais Supercondutores do Departamento de Física da Faculdade de Ciências, UNESP – Bauru, pela Prof^a. Dr^a. Dayse Iara dos Santos, usando o método convencional de mistura de óxidos/carbonatos, consistindo da reação do estado sólido de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 e Cu_2O . Os produtos químicos foram misturados e moídos num moinho de bolas, em álcool isopropílico, seguido de secagem e calcinação. Este processo foi realizado em três ciclos de 16 h, aquecendo acima de 1063 K. O pó calcinado foi conformado em barras retangulares de 33,75 x 6,85 x 3,2 mm, e em seguida sinterizado acima de 1115 K por 110 h em ar.

Para caracterizar a amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ foram efetuadas medidas de densidade, difração de raios X (DRX), resistividade elétrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e

espectrometria por dispersão de energia (EDS), nas amostra como recebidas e em seguida foram realizadas medidas de atrito interno em função da temperatura e frequência. Na segunda etapa a amostra passou por diversos tratamentos de dopagem em diferentes pressões de oxigênio, e após cada tratamento térmico foi medido seu espectro anelástico em função da temperatura.

IV.1. Medidas de Densidade

O interesse em se obter a densidade dos óxidos cerâmicos envolvidos neste projeto é que através destas medidas podemos estimar a porosidade das amostras utilizadas.

O método utilizado para a determinação da densidade das amostras está baseado no *Princípio de Arquimedes*^{33,34}, que decorre das Leis de Newton, quando consideramos um objeto em repouso, imerso em um fluido.

A massa do fluido deslocado é $\rho_l V$, então o seu peso será $\rho_l g V$, definindo-se assim o empuxo E sobre qualquer objeto imerso numa solução. O peso de um objeto genérico é dado por mg .

Quando um objeto é imerso num fluido, no equilíbrio, o peso P_l do fluido é igual ao empuxo E , porém o peso real ou total deste objeto será:

$$P_t = P_l + E \quad (61)$$

Substituindo os valores de P_t , P_l e E e rearranjando as equações, encontramos que:

$$m_{ar} = m_l + \rho_l V \quad (62)$$

Lembrando que V é o volume deslocado quando o objeto é imerso num fluido, podemos concluir que este volume V nada mais é do que:

$$V = \frac{m_{ar}}{\rho_m} \quad (63)$$

Substituindo a equação (63) em (62) temos:

$$\rho_m = \frac{m_{ar}}{(m_{ar} - m_l)} \rho_l \quad (64)$$

A equação acima nos dá o valor da densidade de qualquer objeto, usando apenas a massa deste objeto quando medida no ar e quando imerso num fluido, e sabendo a densidade do fluido utilizado.

Para a obtenção das massas, foi utilizado um "kit para medida de densidade" e uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation³⁴.

O fluido usado nas medidas foi álcool isopropílico em função de não haver risco de contaminação nem de reação com as amostras.

Para o cálculo da porosidade temos que:

$$\text{Porosidade total} = \frac{\text{densidade teor.} - \text{densidade exper.}}{\text{densidade teor.}} \times 100 \quad (65)$$

A amostra foi pesada diversas vezes numa balança analítica ao ar, e em seguida submersa em álcool. A densidade do álcool isopropílico, fornecida pelo fabricante, é $\rho_{\text{álcool}} = 0,792 \text{ g/cm}^3$. A densidade da amostra foi obtida com o auxílio da equação (64).

Assim:

$$\rho = (6,19 \pm 0,01) \text{ g/cm}^3$$

Sabendo-se que a densidade teórica do $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ³⁵ é $6,452 \text{ g/cm}^3$ e usando a equação (65) encontramos que a porosidade da amostra é aproximadamente 4%.

IV.2. Difração de Raios X (DRX)

Os raios X, assim chamados por sua natureza desconhecida, foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Roentgen³⁶. Hoje em dia sabemos que os raios X são radiações eletromagnéticas com propriedades típicas como: polarização, interferência e difração, porém com comprimentos de onda muito curtos. Os raios X usados em difração têm comprimento de

onda em torno de 0,5 - 2,5 Å, enquanto que um comprimento de onda visível, como o da luz, é em torno de 6000 Å.

As medidas de DRX são utilizadas em muitas aplicações tecnológicas e científicas, tendo também um grande interesse teórico por fornecer informações sobre as energias dos elétrons nas sub-camadas dos átomos, sendo uma ferramenta importante para a investigação da estrutura da matéria. Esta técnica começou sendo usada apenas para revelar a estrutura de cristais, entretanto, hoje é usada não apenas para determinação de estruturas, mas também para análise química, medidas de tensão, estudo do equilíbrio de fase, medida do tamanho de partículas e determinação da orientação de um cristal ou de um conjunto de orientações de um agregado policristalino.

IV.2.1. Lei de Bragg

A Lei de Bragg nos permite estudar estruturas cristalinas através da difração de fótons nêutrons e elétrons. A difração depende da estrutura cristalina e do comprimento de onda³⁰. Quando o comprimento de onda da radiação é comparável ou menor do que o parâmetro da rede, pode-se encontrar feixes difratados em direções muito diferentes da direção incidente.

W. L. Bragg apresenta uma explicação muito simples, porém muito convincente, para os feixes difratados num cristal.

A Figura 5 ilustra um esquema dos raios X chocando-se contra um grupo de planos atômicos com índices (hkl) e com um ângulo θ entre o feixe incidente e os planos atômicos. A distância entre os planos é d_{hkl} , também chamada de espaçamento interatômico. Também na Figura 5 considerando-se somente os feixes 1 e 2, percebe-se que o feixe 2 tem que viajar uma distância ABC a mais do que o feixe 1. Se os feixes iniciam em fase, então a distância ABC fará com que o feixe 2 esteja defasado em relação à 1 após a reflexão. Uma interferência construtiva ocorrerá quando as duas ondas refletirem em fase, ou quando $ABC = 1\lambda$ ou 2λ ou 3λ , ou de forma mais geral ³⁷:

$$n\lambda = ABC \quad (66)$$

onde: n é um número inteiro positivo;

λ é o comprimento de onda.

Novamente observando a Figura 5, percebe-se que $AB = d\sin\theta$, ou $ABC = 2d\sin\theta$, assim a condição para que a difração ocorra será:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (67)$$

A equação acima relaciona o espaçamento interatômico entre os planos de um cristal e o ângulo com a qual estes planos difratam os raios X para um comprimento de onda particular. Usualmente é conveniente dividir ambos os lados da equação por n e definir d/n como d_{hkl} , obtendo-se assim:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Figura 5 – Esquema da difração de raios X para N planos cristalinos³⁷.

IV.2.2. Método do Pó

Este método é muito usado no estudo de amostras policristalinas, nele a amostra é reduzida a pequenas partículas, são moídas, de modo que cada partícula seja um pequeno cristal orientado aleatoriamente. Em seguida o pó é colocado num difratômetro de raios X onde o comprimento de onda dos raios X é fixado, e o ângulo de incidência do feixe passa a ser variável. A Figura 6 ilustra o funcionamento de um difratômetro de raios X³⁶.

Numa câmara de difração, a intensidade do feixe difratado é medida através de uma quantidade escura produzida num filme fotográfico. Uma análise do filme num microfotômetro é necessária para converter esta quantidade escura em intensidade dos raios X.

No difratômetro, a intensidade dos feixes difratados é medida diretamente, pois produz a ionização de um gás ou uma fluorescência num sólido. Um quanta incidente numa amostra pode ejetar elétrons dos átomos e então convertê-los em íons positivos. Se a emissão dos raios X passa por uma câmara contendo um gás e dois eletrodos, um positivo e outro negativo, os elétrons ejetados irão para o eletrodo positivo (o ânodo) e os íons positivos para o eletrodo negativo (o cátodo). Há uma corrente externa conectando o ânodo ao cátodo. Esta corrente pode ser usada, para o surgimento de muitos pulsos, resultantes de uma ionização causada por uma única interação quântica de raios X.

Através de num circuito externo, o número de pulsos de corrente produzidos por unidade de tempo podem ser contados. Este número de pulsos é diretamente proporcional à intensidade de emissão dos raios X que interagem com o gás na câmara.

A amostra é colocada em C, sob um prato plano, suportado por uma mesa H, que pode sofrer uma rotação sobre o eixo O, perpendicular ao plano do desenho.

Os raios X partem de uma fonte e são difratados pela amostra formando uma emissão difratada convergente, cujo contador foca a luz em F e aciona o contador G. A e B são luzes especiais que definem a colimação incidente e os feixes difratados. As luzes receptadas e o contador são suportados por uma carga E, cujo caminho pode sofrer uma rotação sobre o eixo x, e cuja posição angular 2θ pode ser lida numa escala graduada K. O contador pode ser

movimentado a uma velocidade angular constante sobre o eixo do difratômetro ou mover-se por metade da posição angular desejada.

Figura 6 - Esquema de um difratômetro de raios X³⁶.

Em nosso caso, as medidas foram efetuadas automaticamente controladas por um microcomputador. O contador foi colocado em uma posição 2θ inicial e foi efetuada em uma varredura com velocidade angular constante até um valor final de 2θ . O resultado final é uma curva da intensidade em função da distância angular 2θ .

O difratograma foi determinado de duas maneiras: a primeira para a amostra sinterizada (como recebida) e a segunda, depois dos aquecimentos em vácuo durante as medidas de atrito interno.

O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku D/Max- 2100/PC (radiação CuK_α) controlado por um microcomputador e os dados são coletados automaticamente.

O interesse nestas medidas é verificar se a amostra sofreu alguma alteração estrutural com os diversos aquecimentos em alto vácuo.

Figura 7 – Difrátogramas para a amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ realizada de duas maneiras: após sinterização e após as primeiras corridas de atrito interno em vácuo.

Podemos observar através da Figura 7 que todas as fases correspondentes a estrutura 2212 do BSCCO estão presentes³⁸. Podemos notar também que não houve uma alteração estrutural significativa nos difratogramas para a amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ com os aquecimentos em vácuo, pois todos os picos continuam presentes nas mesmas posições.

IV.3. Resistividade Elétrica

Cargas elétricas podem movimentar-se sob a ação de campos elétricos e magnéticos em diversos ambientes. Microscopicamente, a corrente elétrica consiste num fluido de elétrons movendo-se ao longo de uma estrutura cristalina. A rede cristalina forma obstáculos e cada vez que um elétron aproxima-se de um desses obstáculos da rede, seu movimento é desviado, algumas vezes retroativamente. Esse movimento tipo zig-zag é ilustrado na Figura 8³⁹.

Entre os vários fatores que afetam o movimento eletrônico num condutor, a temperatura é um dos mais importantes. Um dos efeitos da temperatura é fazer vibrar a rede cristalina, de modo que os obstáculos ilustrados na Figura 8 estejam constantemente mudando de lugar. À medida que a temperatura aumenta, vibrações são introduzidas, de modo que desordens localizadas impedem mais efetivamente o movimento eletrônico.

Segundo a Lei de Ohm, quando uma corrente atravessa uma material ela origina uma diferença de potencial, isto é³⁰:

$$U = R.I \quad (69)$$

onde: U é a voltagem;

I é a corrente;

R é a resistência.

Figura 8 - Movimento tipo zig-zag dos elétrons num material³⁹.

A resistência R é característica do tamanho, forma e propriedades dos materiais que compõem um circuito. Podemos então definir resistência como³⁰:

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma A} \quad (70)$$

onde: ρ é a resistividade, l é o comprimento da amostra, A é a área da seção transversa, σ é a condutividade elétrica do material.

A equação (70) mostra que a resistência de um condutor é diretamente proporcional ao seu comprimento, e inversamente proporcional à sua seção reta. A constante de proporcionalidade, ρ , varia com a temperatura conforme a relação empírica³⁰:

$$\rho - \rho_0 = \alpha \rho_0 (T - T_0) \quad (71)$$

onde: ρ_0 é a resistividade medida na temperatura T_0 , e α é o coeficiente de temperatura da resistividade.

A técnica utilizada para as medidas de resistividade elétrica foi o método do quatro terminais, usando uma corrente de aproximadamente 7 mA num criostato de ciclo fechado (SCC Displex – APD Cryogenics).

A Figura 9 mostra as curvas de resistência elétrica em função da temperatura, também realizadas de duas maneiras: uma para a amostra sinterizada (como recebida) e outra após os sucessivos aquecimentos em vácuo durante as medidas de espectroscopia anelástica.

Figura 9 – Resistência elétrica em função da temperatura para a amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ realizada de duas maneiras: sinterizada e após as primeiras medidas de atrito interno.

Pela Figura 9, observamos que a princípio não houve uma mudança muito grande na temperatura crítica das amostras com os aquecimentos em vácuo. A temperatura crítica desta

amostra está em torno de 80 K, apresentando uma boa concordância com os valores encontrados na literatura.

IV.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em pouco mais de 30 anos o microscópio eletrônico revolucionou os conhecimentos de muitos pesquisadores sobre o comportamento e as propriedades dos mais diversos materiais. Como exemplo podemos citar o papel das discordâncias nos processos de deformação plástica, a comprovação dos mecanismos de endurecimento por precipitação de partículas submicroscópicas, a importância dos defeitos cristalinos para o desempenho de materiais eletrônicos, ou ainda, a capacidade de ver e analisar detalhes morfológicos com dimensões de nanômetros⁴⁰.

O MEV normalmente é usado para observações em amostras espessas, e sua utilização está diretamente relacionada à sua capacidade de alta resolução, a grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tri-dimensional. O MEV utiliza elétrons de baixa energia para se obter informações topológicas e alta energia quando se deseja obter informações sobre o número atômico ou orientação, além disso o MEV também possibilita a obtenção de informações químicas^{40,41}.

Basicamente o MEV é um aparelho que faz incidir um feixe fino de elétrons de alta energia que incide num determinado ponto da superfície da amostra alvo. Parte do feixe incidido

na amostra é refletido e coletado por um detector que recolhe os sinais eletrônicos emitidos e os convertem em imagem. Quando o feixe é incidido na amostra, há uma interação entre este feixe e a superfície da amostra e uma das conseqüências é a produção de raios X que fornecem a composição química elementar de um determinado ponto ou de uma região da superfície, possibilitando assim a identificação de praticamente qualquer elemento presente na amostra^{31,40,41}.

A Figura 10 mostra um diagrama esquemático de um MEV e sua respectiva fotografia⁴².

Figura 10 - Diagrama esquemático de um MEV e sua respectiva fotografia⁴².

Basicamente, o canhão de elétrons produz um feixe de elétrons numa coluna em vácuo, que em seguida é focado e dirigido de modo a incidir numa pequena área da amostra, também chamado de alvo. As bobinas de varredura permitem que o feixe percorra uma pequena região da superfície do amostra. Os elétrons retrodifundidos de pequeno ângulo interagem com as saliências da superfície da amostra, dando origem a elétrons secundários, que provocam um sinal eletrônico e em seguida originam as imagens com uma profundidade de campo de até cerca de 300 vezes maior a de um microscópio ótico³¹.

As Figuras 11, 12 e 13 mostram as análises topográficas realizadas num MEV em três regiões aleatórias para a amostra de BSCCO.

As análises de MEV foram efetuadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O equipamento utilizado nas medidas foi um Stereoscan 440 da LEICA.

Figura 11 – Primeira microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra de BSCCO.

Nas micrografias apresentadas pelas Figuras 11, 12 e 13 em três regiões aleatórias da amostra de BSCCO, verifica-se a presença de estruturas lamelares bem homogêneas, que são características dos cupratos supercondutores baseados em Bi^{43} .

Figura 12 – Segunda microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra de BSCCO.

Figura 13 – Terceira microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra de BSCCO.

IV.5. Espectrometria por Dispersão de Energia

Há dois tipos de espectrometria utilizados por raios X: os que são por dispersão de energia (EDS) e por dispersão de comprimento de onda (WDS)⁴⁰.

O espectrômetro EDS trabalha sobre o princípio de que a energia de um fóton E está relacionada com a frequência de onda eletromagnética ν , pela relação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck. A equação de Moseley, $\sqrt{\nu} \propto Z - C$, pode então ser formulada em termos de energia $\sqrt{E/h} = Z - C$, onde C é uma constante, e portanto a medida de energia de um fóton identifica o elemento considerado⁴⁰.

Fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios X atingem o detetor do EDS quase que simultaneamente e o processo de medida deve ser rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. Os pulsos de voltagens são transferidos a um analisador multicanal, que possui da ordem de 1000 canais, cada um correspondendo a uma faixa de voltagem. Quando um pulso de voltagem atinge o detetor, ele é alocado ao canal apropriado ao seu valor e o analisador armazena todo o espectro, que pode ser obtido em segundos ou minutos⁴⁰.

As análises de EDS apresentadas pelas Figuras 14, 15 e 16, correspondem as regiões apresentadas nas análises realizadas no MEV. Estas medidas foram realizadas para verificar os elementos químicos presentes na amostra e se a quantidade destes elementos variavam de uma região para outra da amostra.

As medidas de EDS também foram realizadas no CCDM da UFSCar, e o equipamento utilizado foi um LINK EXL II da OXFORD.

MEM1: amostra#2-Bi2Sr2CaCu2O8+g - C

Livetime = 100 s

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
O Ka	.48	.56	5	1739	532	1.00	3.78
SrLa	1.74	1.84	6	16772	3314	1.00	23.60
BiMa	2.36	2.46	6	22403	5018	1.00	35.73
CaKa	3.62	3.74	7	6523	1714	1.00	12.20
CuKa	7.94	8.12	10	8852	3467	1.00	24.69

Figura 14 - Primeiro espectro de EDS realizado para a amostra de BSCCO.

MEM1: amostra#2-Bi2Sr2CaCu2O8+g - L1

Livetime = 100 s

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
O Ka	.48	.56	5	1758	616	1.00	4.71
SrLa	1.74	1.84	6	13439	2990	1.00	22.90
BiMa	2.36	2.46	6	18096	4176	1.00	31.98
CaKa	3.62	3.74	7	5129	1496	1.00	11.46
CuKa	7.94	8.12	10	9354	3779	1.00	28.94

Figura 15 - Segundo espectro de EDS realizado para a amostra de BSCCO.

MEM1: amostra#2-Bi2Sr2CaCu2O8+g - C

Livetime = 100 s

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
O Ka	.48	.56	5	1739	532	1.00	3.78
SrLa	1.74	1.84	6	16772	3314	1.00	23.60
BiMa	2.36	2.46	6	22403	5018	1.00	35.73
CaKa	3.62	3.74	7	6523	1714	1.00	12.20
CuKa	7.94	8.12	10	8852	3467	1.00	24.69

Figura 16 - Terceiro espectro de EDS realizado para a amostra de BSCCO.

IV.6. Relaxações Anelásticas

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas no estudo de relaxações anelásticas, cada qual adequada para um tipo de imperfeição. Por exemplo: utiliza-se a alta frequência (Pulso-Eco Ultrassônico) para se obter informações a respeito de linhas de discordância ou defeitos pontuais e baixa frequência (Pêndulo de Torção) para investigar intersticiais presentes nas amostras⁴⁴. A vantagem do Pêndulo de Torção em relação a outras técnicas é a facilidade que se tem em variar a temperatura, permitindo assim um estudo com maior versatilidade dos fenômenos de relaxação.

Para a coleta dos dados experimentais foi utilizado um pêndulo de torção invertido, do tipo Ke^{44,45}, que pode operar com temperaturas compreendidas entre 77 e 700 K, taxa de aquecimento em torno de 1,0 K/min, frequência de oscilação entre 1,0 e 40,0 Hz e vácuo da ordem de 10^{-5} Torr. A Figura 17 mostra um resultado experimental da taxa de aquecimento em função do tempo para a amostra de BSCCO.

A Figura 18 mostra um diagrama do pêndulo de torção com seus componentes.

A amostra é colocada na parte inferior do pêndulo e fixada em suas extremidades por dois mandris, um preso a parte inferior do pêndulo e outro preso a uma extremidade da haste. A barra de conexão liga a amostra com a barra de inércia. Na barra de inércia podem ser colocados dois blocos de aço inoxidável, simetricamente colocados de cada lado da barra, podendo desta maneira variar o peso e a posição dos blocos para assim variarmos o momento de inércia e obtermos diferentes frequências de oscilação no pêndulo. Nesta mesma haste encontram-se dois

eletroímãs que quando acionados por uma corrente externa, darão o torque inicial, ou o deslocamento inicial ao pêndulo. Centrado na barra de inércia existe um espelho, onde fazemos incidir o feixe de luz de um laser de He-Ne, o qual é refletido por um anteparo até chegar aos fototransistores, responsáveis pela coleta das medidas de tempo de oscilação, que estão conectados a um microcomputador, obtendo o atrito interno usando o método das velocidades^{46,47}.

Figura 17 – Taxa de aquecimento em função do tempo para a amostra de BSCCO.

A parte superior do pêndulo é coberta por uma campânula de aço inoxidável para que se possa fazer vácuo no sistema e nesta mesma campânula existe uma janela de vidro para que o feixe de luz refletido atinja o anteparo contendo os fototransistores. Na parte central do pêndulo há uma camisa de aço inoxidável com duas entradas, uma para vácuo e outra para quando desejamos realizar medidas em atmosferas controladas. Ao redor da amostra existe um elemento aquecedor e em torno do mesmo um reservatório para nitrogênio líquido. Para variar a

temperatura da amostra utilizamos um forno de resistência cuja potência é ajustada através de um auto-transformador regulável. Para abaixar a temperatura usa-se nitrogênio líquido. A variação de temperatura é obtida acionando-se o elemento aquecedor. A temperatura da amostra é medida através de um termopar de cobre-constantan com referência no gelo (colocado na sua parte central), juntamente com um multímetro digital HP3401A.

Para evitar a contaminação da amostra, estas medidas são efetuadas em vácuo melhor que 10^{-5} Torr, sendo este vácuo obtido através de um sistema composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

A amostra é colocada a vibrar em seu estado fundamental (vibrações livres), que causam a dissipação de energia sob a forma de calor, devido à existência do atrito interno. Esta dissipação de energia pode ser medida direta ou indiretamente. No caso do Pêndulo de Torção, esta dissipação de energia por ciclo é medida através do decremento logarítmico, que é a menos de uma constante, o próprio atrito interno da amostra (eq. 16 e 17).

Os dados são coletados automaticamente por um microcomputador, utilizando o método das velocidades, que consiste na medida da velocidade de oscilação do feixe de laser He-Ne refletido pelo espelho colocado na parte central do pêndulo, quando passa pelos dois fototransistores posicionados num anteparo, e separados por uma distância de 2,5 cm. Como o movimento do pêndulo é harmônico amortecido, em torno da posição de equilíbrio a velocidade instantânea do feixe é muito próxima da sua velocidade média. Portanto, conhecendo-se a distância entre os dois fototransistores e medindo o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor a outro, podemos calcular a velocidade média do feixe e como consequência, sua

velocidade instantânea máxima. A velocidade instantânea máxima do feixe está relacionada com a amplitude de oscilação do pêndulo. Assim, a razão entre as amplitudes está na mesma razão direta das velocidades instantâneas máximas. Podemos então avaliar o decremento logarítmico e conseqüentemente, o atrito interno através de medidas sucessivas das razões entre velocidades instantâneas máximas.

Uma interface acionada por um microcomputador nos permite medir rapidamente o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor a outro. Este método é muito rápido e nos permite coletar dados a cada meio grau de variação de temperatura, independentemente da magnitude do atrito interno.

Figura 18 - Diagrama esquemático do Pêndulo de Torção.

IV.6.1. Método das Velocidades

Um oscilador harmônico simples com amortecimento é descrito por:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2k \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0 \quad (72)$$

onde: k representa o amortecimento; ω_0 é 2π vezes a frequência natural sem o amortecimento.

Quando $x = 0$ a $t = 0$, a solução da equação (72) é dada na seguinte forma:

$$x = Ae^{-kt} \operatorname{sen} \omega t \quad (73)$$

onde:

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{k^2}{\omega_0^2} \right)^{1/2} \quad (74)$$

O decremento logarítmico é dado por²³:

$$\delta = k\tau = \pi/Q \quad (75)$$

$$\delta = Q^{-1} = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{A_0}{A_N} \right) \quad (76)$$

onde: τ é o período, e Q^{-1} é o atrito interno, usualmente determinado pelo número de oscilações N

para a amplitude decair de A_0 para A_N .

O decremento logarítmico δ pode também ser obtido da medida de velocidade a um deslocamento zero, ao invés do deslocamento a velocidade zero.

Em $x = 0$, $v = \dot{x} = \omega A e^{-kt}$. Medindo v_0 a $t = 0$, e v_n a $t = n\tau$ temos:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{v_0}{v_n} \right) \quad (77)$$

Se o tempo para atravessar a distância 0 a S_1 são t_0 e t_n , onde S_1 é a distância de um fototransistor a outro, então, usando as velocidades médias na distância acima, a equação (77), torna-se da forma⁴⁸:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{t_n}{t_0} \right) \quad (78)$$

Uma boa aproximação quando δ é muito pequeno é:

$$\delta = \frac{1}{n} \frac{t_n - t_0}{\frac{1}{2}(t_n + t_0)} \equiv \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \quad (79)$$

Uma condição utilizada para verificar a possibilidade de utilização deste método é que os valores de t_n/t_0 estejam acima de 1,5, uma condição que é sempre satisfeita na prática.

A condição acima a qual é uma média da velocidade entre $x = 0$ e $x = S_1$ pode ser usada ao invés da velocidade atual de $x = 0$ é obtida retornando as equações (73) e (74), a qual nos leva:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{\sin \omega t_n}{\sin \omega t_0} \right) \quad (80)$$

negligenciando o fator $1/(1+\Delta t/n\tau)$.

Expandindo em termos de Δt e $\bar{t}$:

$$\delta = \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \left(1 - \frac{\omega^2}{3} \bar{t}^2 + \dots \right) \quad (81)$$

Usando estas condições acima, raramente teremos um erro maior do que 3 %.

IV.7. Sistema de Tratamento Térmico e Dopagem

A Figura 19 mostra um diagrama esquemático do sistema de tratamentos térmicos do Laboratório de Relaxações Anelásticas, da Universidade Estadual Paulista, UNESP, Campus de

Bauru. Este sistema permite que sejam efetuados tratamentos de recozimento e dopagem tanto de materiais metálicos como óxidos, etc. O forno atinge uma temperatura máxima de 1200 °C e as amostras podem ser dopadas com diversas concentrações de oxigênio e nitrogênio.

A amostra é colocada num posicionador linear magnético através da câmara de troca de amostras. Enquanto isso, com as válvulas V_1 e V_3 fechadas e V_2 e V_4 abertas, faz-se alto vácuo no tubo de quartzo, através de um sistema turbomolecular. Quando o vácuo no sensor M4 atingir 10^{-6} Torr, a válvula V_2 é fechada e a válvula V_1 é aberta, fazendo alto vácuo no posicionador linear e na câmara para a troca de amostras. Quando o vácuo atingir 10^{-6} Torr, a válvula V_1 é fechada e abre-se a válvula V_3 . Então, através do posicionador linear, a amostra é colocada no tubo de quartzo. Com a amostra no tubo, o posicionador linear é retornado ao lugar de origem, a válvula V_3 é fechada, e em seguida a válvula V_2 é aberta para que a bomba continue fazendo vácuo no tubo de quartzo. Em seguida a bomba iônica é ligada. A válvula V_4 só será aberta quando um processo de dopagem com nitrogênio ou oxigênio for realizado.

Quando o vácuo atingir 10^{-9} Torr no medidor M2 é feita uma análise da atmosfera dentro do tubo. Em seguida inserimos o forno, definimos uma taxa de aquecimento (conhecido como rampa), o tempo e a temperatura a qual queremos que a amostra permaneça (também conhecido como patamar), e em seguida a taxa em que a amostra deve ser resfriada. Para dopar as amostras, aquecemos o tubo até uma determinada temperatura, introduzimos os gases desejados e então definimos uma taxa de resfriamento. Todos esses processos, recozimento e dopagem, são acompanhados por um analisador de gás residual (RGA), que é controlado via microcomputador, verificando quais são os elementos que eventualmente saíram da amostra durante os processos citados acima.

A Figura 20 mostra uma fotografia do sistema de tratamento térmico e dopagem de amostras descritos acima.

Figura 19 – Diagrama esquemático do sistema de dopagem e tratamento térmico.

Figura 20 – Vista do sistema de tratamento térmico e dopagem.

V – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo foi dividido em duas seções, na primeira serão apresentadas as medidas de atrito interno em função da temperatura efetuadas na amostra como recebida e os dados relativos aos processos de dopagem em atmosfera de oxigênio com as respectivas medidas de atrito interno.

Na segunda seção são apresentados os dados relativos aos tratamentos térmicos de recozimento e suas respectivas medidas de atrito interno em função da temperatura. Antes de iniciar as dopagens foram realizados alguns tratamentos térmicos de recozimento nas amostras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ para verificar se os picos observados na região de 330 K nas amostras como recebidas eram de fato devido à mobilidade do oxigênio não estequiométrico (intersticial). O objetivo deste tratamento foi fazer com que os átomos de oxigênio intersticiais fossem retirados das amostras de BSCCO, e também aliviar possíveis tensões internas e superficiais da amostra.

As medidas de atrito interno foram realizadas utilizando um pêndulo de torção invertido tipo Kê, operando com uma frequência de oscilação entre 10 e 40 Hz, temperatura compreendida entre 88 e 650 K, com taxa de aquecimento de 1 K/min, e vácuo da ordem de 10^{-5} Torr.

V.1. Mobilidade de Oxigênio Intersticial

Inicialmente a amostra foi medida da maneira como foi recebida. As Figuras 21 e 22 mostram os espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura para as primeiras corridas efetuadas na amostra de BSCCO, efetuadas com frequência de oscilação de 31 e 11 Hz respectivamente.

Figura 21 – Atrito interno e frequência em função da temperatura com frequência de oscilação de 31,32 Hz à temperatura ambiente, para a primeira corrida efetuada na amostra de BSCCO como recebida.

Figura 22 – Atrito interno e frequência em função da temperatura com frequência de oscilação de 11,18 Hz, para a segunda corrida efetuada na amostra de BSCCO da maneira como recebida.

Através da Figura 21 pode-se observar pelo menos dois processos de relaxação, um na região de baixa temperatura, em torno de 150 K, e outro, um pouco mais intenso do que o primeiro em torno de 390 K. Por intermédio das Figuras 21 e 22 pode-se perceber também, que após 500 K a curva de atrito interno em função da temperatura tem um crescimento considerável com o aumento da temperatura, o que sugere a presença de outro processo de relaxação acima desta temperatura.

A Figura 23 mostra os dois espectros anelásticos em função da temperatura obtidos para a amostra de Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} da maneira como foi recebida.

Figura 23 – Atrito interno em função da temperatura para as duas corridas efetuadas na amostra de BSCCO como recebida.

Através da Figura 23 percebe-se ainda que com os sucessivos aquecimentos em vácuo há uma diminuição na intensidade do processo de relaxação principal, sugerindo que a intensidade dos picos está relacionada com a quantidade de oxigênio não estequiométrico presente nestas amostras⁶.

Com o objetivo de investigar tal comportamento, a amostra foi submetida a diversos processos de dopagem com diferentes pressões parciais de oxigênio.

Antes de iniciar os processos de dopagem e para garantir um estado inicial de equilíbrio foram realizadas análises da atmosfera do tubo de quartzo para se conhecer quais elementos estavam presentes nesta atmosfera. A Figura 24 mostra os elementos presentes no tubo de quartzo

antes de iniciar o primeiro tratamento. Durante o tratamento, a evolução destes elementos foi acompanhada por um RGA.

Neste primeiro tratamento a amostra foi aquecida até 973 K a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, em vácuo da ordem de 10^{-9} Torr. Em seguida o bombeamento foi fechado e a amostra permaneceu nesta temperatura por 30 min onde foi adicionado uma pressão parcial de 0,014 Torr de oxigênio. Em seguida a amostra foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente com água. A Figura 25 mostra a evolução dos elementos que saíram durante o aquecimento até 973 K. A Figura 26 mostra a evolução temporal da absorção de oxigênio pela amostra.

Figura 24 – Análise de gases no tubo de quartzo antes de iniciar a primeira dopagem.

Figura 25 – Análise de gases em função do tempo durante o aquecimento para o primeiro processo de dopagem.

Figura 26 – Taxa de absorção da pressão de oxigênio em função do tempo durante a primeira dopagem.

Em seguida a amostra foi montada no pêndulo de torção e foi obtido seu espectro anelástico em função da temperatura na condição de máxima frequência. Nesta situação, a medida acontece como o Momento de Inércia intrínscico do pêndulo, isto é, sem a introdução de massas na barra de inércia. A amostra foi aquecida até 700 K, a uma taxa de aquecimento em torno de 1 K/min e vácuo da ordem de 10^{-5} Torr.

A Figura 27 mostra o espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a primeira corrida efetuada na amostra de BSCCO após a primeira dopagem com oxigênio. Através desta figura pode-se observar pelo menos um processo de relaxação bem intenso, em torno de 340 K.

Figura 27 – Atrito interno e frequência em função da temperatura após a primeira dopagem com oxigênio.

Após esta primeira série de medidas a amostra foi submetida a um novo processo de dopagem com oxigênio. Este processo consistiu em aquecer a amostra até 973 K, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min com vácuo em torno de 10^{-9} Torr. Em seguida o bombeamento foi fechado e a amostra permaneceu nesta temperatura por 30 min a uma pressão parcial de 0,01 Torr de oxigênio. A amostra foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente com água.

A Figura 28 mostra a análise de gases realizada antes de iniciar a segunda dopagem da amostra de BSCCO. A Figura 29 mostra os elementos que saíram da amostra durante o aquecimento e a Figura 30 a evolução temporal da absorção de oxigênio pela amostra.

Figura 28 – Análise de gases presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar o segundo processo de dopagem.

Analisando o gráfico apresentado pela Figura 28, nota-se em havia muita água presente no tubo de quartzo. Na Figura 29 percebe-se que o vapor d'água foi o que saiu em maior quantidade, reforçando a informação anterior. Pode-se observar ainda, que o nível de impurezas na atmosfera quando se iniciou a dopagem era praticamente nulo. Pela Figura 30, pode-se estimar que a amostra absorveu $\Delta p = 0,0015$ Torr de oxigênio durante a dopagem.

Figura 29 – Análise de gases em função do tempo durante o aquecimento para o segundo processo de dopagem.

Após o término da segunda dopagem a amostra foi retirada do sistema de tratamento térmico e em seguida montada no pêndulo de torção na condição de máxima frequência.

A Figura 31 mostra o espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra de BSCCO após o segundo processo de dopagem.

Figura 30 - Taxa de absorção da pressão de oxigênio em função do tempo durante a segunda dopagem.

No espectro apresentado pela Figura 31 percebe-se um processo de relaxação em torno de 160 K, outro bem mais intenso em torno de 350 K e outro em torno de 620 K.

Comparando o espectro anelástico acima com o apresentado pela Figura 27, notamos que o processo de relaxação em torno de 350 K teve um aumento considerável na sua intensidade da primeira para a segunda dopagem. Durante a primeira dopagem foi absorvido $\Delta p \sim 0,002$ Torr de oxigênio, e na segunda $\Delta p \sim 0,0015$ Torr. No entanto, como não foi efetuado um recozimento antes de iniciar a segunda dopagem com oxigênio, a amostra acabou ficando com um Δp de oxigênio intersticial maior do que os 0,0015 Torr absorvidos na segunda dopagem, explicando-se assim o aumento na intensidade. Num processo de relaxação anelástica a intensidade de pico está

diretamente relacionada com a quantidade de entidades relaxantes. Em nosso caso, a única variação apresentada ocorreu na quantidade de oxigênio, reforçando nossa suposição inicial de que o processo de relaxação estaria relacionado ao oxigênio intersticial.

Figura 31 – Atrito interno e frequência em função da temperatura efetuado após o segundo processo de dopagem.

As Figuras 32, 33 e 34 apresentam as análises e resultados obtidos durante o terceiro processo de dopagem. Neste terceiro processo optamos por realizar um recozimento seguido de dopagem para que a maior parte de oxigênio colocada em tratamento anteriores fossem retiradas durante o recozimento e em seguida dopada.

A amostra foi então aquecida até 973 K a uma taxa de 10 K/min, ficando nesta temperatura por 120 min em vácuo da ordem de 10^{-9} Torr. O bombeamento foi fechado e foi introduzida uma pressão de 0,012 Torr e mantido nesta situação por 30 min. Em seguida a amostra foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente com água.

Figura 32 – Análise de gases realizada no tubo de quartzo antes de iniciar o terceiro processo de dopagem.

Através da Figura 32 percebe-se que o elemento presente em maior quantidade no tubo de quartzo antes de iniciar o tratamento continua sendo água e conforme mostrado na Figura 33 há a sua evaporação praticamente completa. Através da Figura 34 pode-se verificar que durante a terceira dopagem a amostra absorveu 0,00085 Torr de oxigênio.

Figura 33 - Análise de gases em função do tempo durante o recozimento para a terceira dopagem.

Após o terceiro processo de dopagem a amostra foi montada no pêndulo de torção na condição de máxima frequência. A Figura 35 mostra seu espectro anelástico em função da temperatura.

Por intermédio da Figura 35 percebe-se uma diminuição muito significativa na intensidade do processo presente em torno de 360 K, muito provavelmente devido ao recozimento efetuado antes de iniciar a terceira dopagem na amostra. Foi introduzido uma pressão de oxigênio de 0,012 Torr, mas efetivamente absorvido apenas $\Delta p \sim 0,00085$ Torr.

Figura 34 – Taxa de absorção da pressão de oxigênio em função do tempo para a terceira dopagem.

Figura 35 – Espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura obtido após a terceira dopagem com oxigênio.

A seguir serão apresentados os resultados do ultimo tratamento realizado na amostra de BSCCO. Novamente foi efetuado um recozimento seguido de dopagem. A amostra foi aquecida até 973 K, a uma taxa de 10 K/min, por 120 min, em vácuo da ordem de 10^{-9} Torr. Em seguida o bombeamento foi fechado e foi introduzida uma pressão de 0,0515 Torr de oxigênio por 30 min. Após estes 30 min a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente com água.

A Figura 36 mostra a análise da atmosfera presente no tubo de quartzo antes de iniciar a quarta dopagem e a Figura 37 mostra a evolução temporal dos elementos que saíram da amostra durante o aquecimento em vácuo. A Figura 38 mostra a taxa de absorção da pressão de oxigênio em função da temperatura durante o quarto e último processo de dopagem.

Através da Figura 36 percebe-se a presença de água em maior quantidade que evapora completamente durante o tratamento.

Figura 36 – Análise de gases realizada no tubo de quartzo antes de iniciar a quarta dopagem.

Figura 37 – Análise de gases em função do tempo durante o recozimento para o quarto processo de dopagem.

Figura 38 – Taxa de absorção da pressão de oxigênio em função do tempo para a quarta dopagem.

Pela Figura 38 pode-se estimar que durante a quarta dopagem a amostra absorveu 0,0026 Torr de oxigênio.

Após o término da dopagem a amostra foi montada na condição de máxima frequência no pêndulo de torção e foi medido seu espectro anelástico. A Figura 39 mostra este espectro em função da temperatura.

Através da Figura 39 notamos que o pico de baixa temperatura, em torno de 160 K, tem o mesmo comportamento do apresentado pela Figura 31. O processo mais intenso aparece, agora a uma temperatura um pouco mais elevada, em torno de 415 K, e com uma intensidade extremamente mais elevada.

Figura 39 – Espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura após o quarto processo de recozimento seguido de dopagem.

A Figura 40 mostra todos os espectros anelásticos obtidos até agora para uma melhor comparação das intensidades e de suas respectivas temperaturas, mostrando claramente que este pico é associado à oxigênio, pois sua intensidade aumenta à medida em que se aumenta a quantidade de oxigênio.

Em amostras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ vários picos de perda de energia elástica (atrito interno) foram observados em diversas regiões de temperatura. Entre eles, destacamos aqueles observados em 35 K⁴⁹, 150 K^{14,19,49-51}, 225 K⁵¹ e 285 K⁵¹ e 450 K¹⁴ com frequências em torno de kHz, e em 403 K e 563 K²⁰ para frequências em torno de Hz. No entanto, os picos em 35 K, 225 K e 285 K são instáveis e nem sempre observados.

Figura 40 – Espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura para todas as corridas efetuadas nas amostras de Bi após as dopagens.

Em 1989, Zeng et al.²⁰ realizaram medidas de atrito interno em cerâmicas supercondutoras baseadas em Bi, numa temperatura compreendida entre 88 e 623 K, as amostras utilizadas tiveram diferentes temperaturas de sinterização durante seu processamento. As medidas foram realizadas num pêndulo de torção invertido. Foram encontrados dois processos, um em 403 K e outro em 563 K, fortemente dependentes da frequência. O segundo pico tem um aumento considerável de sua intensidade quando a frequência é aumentada, indicando a ocorrência de um processo de relaxação. Eles concluíram que estes dois processos de relaxação são devido a transições de fase nas amostras de BSCCO.

Jiaju et al.¹⁹, em 1990, realizaram medidas de atrito interno em função da temperatura em amostras de BSCCO com estequiometria 2:2:1:2 preparadas sobre as mesmas composições e mesmas temperaturas de sinterização, variando apenas as taxas de resfriamento. A técnica utilizada foi a do decaimento livre de uma barra ressonante, com frequência em torno de kHz. Eles observaram um pico em torno de 150 K, com energia de ativação de 0,27 eV que foi atribuído a relaxações eletrônicas.

Em 1991 Rodríguez et al.⁴⁹ observaram picos de atrito interno em baixa temperatura nas amostras supercondutoras de Bi com diferentes tamanhos de grãos, decorrente do método utilizado na produção das amostras. A técnica utilizada por eles foi a da barra vibrante, na faixa de kHz. As medidas foram realizadas a diferentes frequências de oscilação e foram encontrados dois processos, um em torno de 35 K e outro em 150 K, sendo que o primeiro não corresponde a um processo termicamente ativado. No entanto Rodríguez et al. deixaram em aberto qualquer explicação sobre a origem destes processos.

Depois de quase quatro anos Donzel et al.¹⁴ publicaram um trabalho onde foi estudada a dependência do oxigênio nas amostras de BSCCO e encontraram dois processos, um em 150 K e outro em 450 K, para diferentes frequências de oscilação, com energias de ativação de 0,29 eV e 0,9 eV respectivamente. A técnica utilizada por Donzel et al. nas medidas de espectroscopia anelástica foi a da barra vibrante, com frequências em torno de kHz. Os picos observados foram relacionados ao oxigênio contido intersticialmente nas amostras, o pico de 150 K foi atribuído ao saltos dos buracos nas camadas de CuO₂, e os presentes a 450 K foram associados a difusão dos átomos de oxigênio nas camadas BiO.

Gimenez et al. observaram um processo de relaxação térmicamente ativado em torno de 210 K⁶ e 350 K⁵², medido com frequência na faixa de Hz, que foram associado à mobilidade de oxigênio intersticial entre as cadeias de BiO.

Vamos dividir os picos observados neste trabalho em três regiões: baixa temperatura, temperatura intermediária e alta temperatura.

O processo de relaxação encontrado por nós na região de temperatura intermediária, entre 338 K e 414 K, medidos com frequência da ordem de Hz, são os mesmos encontrados por Zeng et al.²⁰ e por Donzel et al.¹⁴, com uma diferença, foi observado com frequência na faixa de kHz.

Átomos de oxigênio adicionais, ou seja, $\delta > 0$ são encontrados nas cadeias BiO em posições intersticiais entre dois átomos de Bi¹⁴. O oxigênio adicional pode ser encontrado nas posições intersticiais interna ou externa das cadeias entre dois átomos de bismuto, em ambos os casos criando uma distorção da rede local como mostra a figura 41.

Figura 41 – Distorção das cadeias de BiO devido a difusão dos átomos de oxigênio¹⁴.

Na ausência de qualquer tensão, ou seja no equilíbrio, os sítios nas direções a e b são equivalentes. No entanto, quando uma tensão externa é aplicada ao longo da direção a , por exemplo, os sítios intersticiais na direção b (O_B) são energeticamente mais favoráveis do que os na direção a (O_A), devido à compressão exercida pela tensão na rede ao longo do eixo a .

Quando é aplicada uma tensão nas cadeias externas, os átomos saltam do sítio O_A para o sítio O_B , ou quando nas inter-cadeias o átomo sai do sítio O_A e empurra o átomos “centrais” para o sítio O_B , há uma reorientação da distorção local, a qual é um mecanismo de relaxação anelástica e dá origem a picos no espectro de atrito interno.

A Figura 42 mostra um exemplo dos possíveis saltos dos átomos adicionais de oxigênio e reorientações da distorção da rede quando uma tensão compressiva é aplicada ao longo do eixo a .

Figura 42 – Saltos de átomos de oxigênio e possíveis orientações da rede quando uma tensão compressiva é aplicada ao longo do eixo a ¹⁴.

A contribuição de um processo de relaxação para o espectro anelástico pode ser obtida através da expressão²³:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{(\omega\tau)^{\alpha}}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (82)$$

Na expressão acima, Δ é a intensidade de relaxação e é fortemente dependente da concentração das entidades relaxantes (oxigênio intersticial) e τ é o tempo de relaxação. O parâmetro de Fuoss-Kirkwood α é igual a 1 para relaxação de Debye pura, enquanto alarga o pico quando é maior que a unidade.

Os resultados obtidos na região de temperatura intermediária foram então analisados usando a teoria de Fuoss-Kirkwood (eq. 82) e os resultados obtidos com esta análise são mostrados nas figuras 43 a 47.

Através das análises apresentadas nas figuras 43 a 47, pode-se observar uma boa concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica ajustada. Foi identificado um processo de relaxação principal, localizado em 374 K, com energia de ativação de 0,9 eV e fator de alargamento de 0,25, o que significa ser quatro vezes mais largo do que um pico puro de Debye.

Figura 43 – Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de BSCCO como recebida.

Figura 44 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de BSCCO após a primeira dopagem.

Figura 45 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de BSCCO após a segunda dopagem.

Figura 46 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de BSCCO após a terceira dopagem.

Figura 47 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de BSCCO após a quarta dopagem.

A Tabela 3 apresenta as temperaturas de cada processo, com seus valores respectivos de intensidade de relaxação e frequência.

Tabela 3 – Parâmetros de relaxação obtidos para os processos observados neste trabalho.

	T_p (K)	$Q^{-1}_{\text{máx}}$	f_{Tamb} (Hz)	E (eV)	α
Como Recebida	374	0,0018	31,32	0,9	0,25
1ª Dopagem	346	0,0133	38,7	0,9	0,3
2ª Dopagem	358	0,0218	37,4	0,9	0,25
3ª Dopagem	372	0,0037	37,5	0,9	0,5
4ª Dopagem	373	0,021	39,82	0,9	0,25

Analisando a tabela acima, percebe-se o processo está relacionado com a quantidade de oxigênio dissolvido intersticialmente. Nosso foco principal foi no pico com temperatura compreendida entre 350 K e 425 K, pois é o pico relacionado com a mobilidade de oxigênio intersticial. Assim, este processo de relaxação está relacionado com a difusão de curto alcance dos átomos de oxigênio adicionais nas cadeias de BiO e são fortemente dependentes da quantidade deste oxigênio não estequiométrico dissolvido intersticialmente nas amostras.

Os outros dois picos necessitam de um trabalho de pesquisa adicional, pois são instáveis, aparecendo apenas em algumas medidas. Tais processos provavelmente estão associados à relaxações de polarons⁹ e deverão ser objeto de investigações futuras.

V.2. Transições de Fase Estruturais

Antes de serem iniciados os tratamentos térmicos de recozimento, foi realizada uma análise de gases na atmosfera do tubo de quartzo. Em seguida, o processo de recozimento foi iniciado consistindo das seguintes etapas: a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 K/min até atingir uma temperatura de 973 K, mantida a esta temperatura por 3 h e em seguida resfriada até a temperatura ambiente em água.

A Figura 48 mostra a análise de gases realizada no tubo de quartzo antes de iniciar o tratamento térmico. A Figura 49 mostra a evolução dos elementos que saíram da amostra durante o primeiro processo de recozimento.

Figura 48 – Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar o primeiro processo de recozimento.

Figura 49 – Elementos que saíram da amostra em função do tempo durante o primeiro processo de recozimento.

Após este processo de recozimento a amostra permaneceu por dois dias em uma estufa a 373 K e em seguida foi colocada no pêndulo de torção.

A Figura 50 mostra o espectro de atrito interno em função da temperatura para a amostra de BSCCO durante o aquecimento e o resfriamento, após o primeiro processo de recozimento. Pelos pontos experimentais de atrito interno em função da temperatura da descida fica claro que o processo de relaxação obtido durante o aquecimento desaparece durante o resfriamento.

Através da Figura 50, observa-se um processo de relaxação em torno de 250 K e outro bem mais intenso em torno de 520 K. O pico de baixa temperatura está numa região (de temperatura) onde normalmente há uma maior mobilidade dos átomos de oxigênio intersticial⁶, no entanto, o pico de alta temperatura não era esperado.

Figura 50 – Atrito interno em função da temperatura após o primeiro processo de recozimento durante o aquecimento e o resfriamento da amostra.

Foi então realizada uma segunda corrida, mantendo-se as mesmas condições iniciais da primeira corrida.

A Figura 51 mostra os dois espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura efetuados para amostra de BSCCO após o primeiro recozimento.

Pode-se observar através da figura 51 que após o aquecimento em vácuo até 700 K, efetuado durante a primeira corrida de atrito interno, todos os processos de relaxação desaparecem.

Figura 51 - Atrito interno e frequência em função da temperatura para as duas corridas efetuadas na amostra de BSCCO, após o primeiro processo de recozimento.

Um segundo processo de recozimento foi então realizado seguindo os mesmos procedimentos já descritos acima, a amostra foi aquecida até 973 K a uma taxa de 10 K/min, permanecendo a esta temperatura por 3 h, e em seguida resfriada até a temperatura ambiente em água.

A Figura 52 apresenta a análise realizada no tubo de quartzo, antes do início do segundo processo de recozimento.

Figura 52 – Análise no tubo de quartzo antes do início do segundo processo de recozimento.

A Figura 53 apresenta os elementos que saíram da amostra durante o segundo processo de recozimento.

A Figura 54 apresenta o espectro de atrito interno em função da temperatura para a amostra de BSCCO durante o aquecimento e o resfriamento e a Figura 55 mostra todos os espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura efetuados para a amostra de BSCCO após o segundo processo de recozimento.

Figura 53 - Elementos que saíram da amostra em função do tempo durante o segundo processo de recozimento.

Figura 54 - Atrito interno em função da taxa de aquecimento e resfriamento da temperatura, após o segundo processo de recozimento, sem extrair o background.

Figura 55 – Espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura efetuados para a amostra de BSCCO após o segundo processo de recozimento.

Podemos observar através da Figura 54 a presença de uma estrutura de relaxação bem intensa em torno de 420 K, que não volta a se repetir durante o resfriamento da temperatura.

No entanto comparando-se os resultados obtidos para os espectros anelásticos obtidos no primeiro e no segundo recozimento, notamos que a temperatura e o alargamento do pico diferem-se consideravelmente. No entanto, fica claro a partir dos resultados mostrados da Figura 55, que após a primeira corrida de atrito interno até 700 K em vácuo, o pico de atrito interno tem uma diminuição significativa de sua intensidade e tornam a repetir-se após os processos de recozimento a 973 K.

Após dois recozimentos a 973 K a temperatura do patamar foi alterada, para verificar se a temperatura de recozimento poderia influenciar na temperatura, no alargamento e na intensidade dos picos.

Neste terceiro processo a amostra foi aquecida a 673 K, a uma taxa de 10 K/min, permanecendo por três horas a esta temperatura e em seguida foi resfriada até a temperatura ambiente com água.

A Figura 56 mostra os elementos que estavam presentes no tubo de quartzo antes de iniciarmos o terceiro processo de recozimento, e a Figura 57 mostra os elementos que saíram da amostra durante o de recozimento.

Figura 56 – Análise no tubo de quartzo antes do início do terceiro processo de recozimento.

Figura 57 - Elementos que saíram da amostra em função do tempo durante o terceiro processo de recozimento.

Através da Figura 57 observa-se que novamente foi água que saiu em maior quantidade da amostra durante o terceiro processo de recozimento.

Após o terceiro processo de recozimento a amostra foi colocada no pêndulo de torção. A Figura 58 mostra a primeira corrida de atrito interno em função da temperatura durante o aquecimento e o resfriamento da amostra, e a Figura 59, mostra todos os espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura efetuados após o terceiro recozimento.

Figura 58 – Atrito interno em função da taxa de aquecimento e resfriamento da temperatura para a amostra de BSCCO após o terceiro processo de recozimento.

Figura 59 – Espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura para as duas corridas efetuadas após o terceiro processo de recozimento.

A Figura 58 apresenta um espectro de relaxação bem intenso em torno de 440 K, no entanto, assim como nos resultados obtidos para os recozimentos efetuados a 973 K, os picos de relaxação não reaparecem durante o resfriamento após o primeiro aquecimento até 700 K. Comparando os espectros de relaxação apresentados na figura 59 percebe-se que o pico praticamente desaparece. No entanto, quando a escala da intensidade de relaxação é alterada percebe-se que todos os processos apresentados inicialmente continuam presentes.

Para uma maior confiabilidade dos resultados de atrito interno obtidos depois do terceiro processo de recozimento, resolvemos repetir o terceiro recozimento. A amostra foi aquecida até 673 K, por 3 h e resfriada em água

A Figura 60 apresenta a análise da atmosfera do tubo de quartzo antes do início do quarto tratamento térmico de recozimento realizado na amostra de BSCCO e a Figura 61 apresenta os elementos que saíram da amostra durante o quarto recozimento. Novamente observa-se que a água continua saindo em maior quantidade.

Após este quarto processo de recozimento a amostra foi colocada no pêndulo de torção na condição de máxima frequência, seguindo os procedimentos já citados.

Os espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura para as duas corridas efetuadas na amostra de BSCCO são apresentados na figura 62.

Figura 60 – Análise no tubo de quartzo antes do início do quarto processo de recozimento.

Figura 61 - Elementos que saíram da amostra em função do tempo durante o quarto processo de recozimento.

Figura 62 - Espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura após o quarto processo de recozimento.

Os espectros de atrito interno mostrados na Figura 62 apresentam uma estrutura de relaxação intensa em torno de 400 K, e após um aquecimento até 700 K efetuado durante a primeira corrida de atrito interno em função da temperatura este processo praticamente desaparece. Estas corridas foram iniciadas a 300 K, porque havia suspeita de que estes processos de relaxação pudessem ter alguma relação com os processos de resfriamento com nitrogênio líquido antes de iniciar as medidas de atrito interno. No entanto ficou claro que este processo existe independentemente da temperatura inicial de medidas estando portanto relacionado ao aquecimento em vácuo durante os processos de recozimento. A Figura 63 mostra todos os espectros de atrito interno em função da temperatura obtidos durante os tratamentos de recozimento.

Figura 63 - Espectros anelásticos em função da temperatura para os processos de recozimento efetuados a 973 K e 673 K.

Fazendo uma análise dos espectros apresentados na Figura 63, percebemos que durante o primeiro recozimento efetuado a 973 K a amostra apresentou uma estrutura de relaxação bastante clara em torno de 520 K. Para um segundo recozimento efetuado a mesma temperatura de 973 K, a amostra apresentou dois processos de relaxação, tendo um pico mais intenso em torno de 420 K. No entanto quando a amostra foi recozida a 673 K notamos estruturas de relaxação bem mais intensas do que quando recozidas a 973 K, e com temperatura de pico 432 K e 400 K para o terceiro e quarto processo de recozimento, respectivamente.

Nos supercondutores $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ocorre uma transformação estrutural da fase ortorrômbica supercondutora, para a fase monoclinica não supercondutora (transformação O-M). Estas transformações são muito sensíveis a dopagens substitucionais dos planos de CuO_2 e sítios adjacentes, sugerindo que estas transformações sejam devido a presença dos duplos planos de CuO_2 nas amostras de BSCCO-2212. Segundo Yang et al.⁵³ estas transformações de fase são reversíveis e ocorrem quando a amostra é recozida a temperaturas entre 350 – 400 °C. Outra consideração importante feita por Yang et al., é que estas transformações dependem fortemente da quantidade de oxigênio contido nas amostras.

Acredita-se que os picos presentes para os recozimentos realizados a 673 K e 973 K sejam devido a estas transformações estruturais de fase O-M e que esta transformação de fase seja reversível e fortemente dependente da quantidade de oxigênio⁵⁴, porém, novas medidas devem ser efetuadas para que se possa compreender os mecanismos associados à esta transição estrutural.

VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram realizadas medidas de raios DRX, resistividade elétrica, microscopia eletrônica de varredura, EDS e espectroscopia anelástica em amostras de BSCCO com estequiometria 2212 da maneira como foram preparadas e após seguidos tratamentos térmicos de recozimento e dopagem com oxigênio.

As primeiras medidas de atrito interno foram realizadas na amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ como recebida, e em seguida foram realizados alguns tratamentos térmicos de dopagem com diversas pressões de oxigênio. Dos picos observados nos espectros obtidos durante as medidas de atrito interno, destacamos os encontrados entre 350 e 425 K atribuídos ao movimento dos átomos de oxigênio intersticial nas cadeias de BiO.

Os outros picos observados nas amostras de BSCCO com estequiometria 2212 são difíceis de serem conectados a algum processo de relaxação devido a não reprodutibilidade e a grande falta de informações destes processos.

Numa terceira etapa a amostra de BSCCO foi submetida a diversos tratamentos térmicos de recozimento seguida das respectivas medidas de espectroscopia anelástica. Foram encontrados estruturas de relaxação complexas que foram atribuídas a transições de fases estruturais reversíveis apenas com novos tratamentos de recozimento.

O estudo da mobilidade de oxigênio intersticial através de relaxações anelásticas em BSCCO ainda é um assunto bastante aberto, e existe um número muito reduzido de trabalhos sobre este assunto e muitos deles com uma discussão bastante pobre de seus resultados. Como sugestão para trabalhos futuros, deixamos a continuação da dopagem com oxigênio, para verificar os outros processos que nem sempre tornam-se presentes; aprofundar-se mais nos efeitos dos processos de recozimento nestas amostras, além de dopá-la com nitrogênio para verificar seu comportamento anelástico. O interessante seria ter uma amostra grande, para que após cada um destes processos de dopagem e recozimento fossem realizadas medidas de resistividade elétrica, suscetibilidade magnética e raios X para uma caracterização completa deste material.

Esta dissertação resultou em 14 trabalhos publicados em anais de evento, sendo 11 trabalhos resumidos e 3 trabalhos expandidos, 1 trabalho já publicado em revista científica, e um aceito para publicação no Physica C. Os trabalhos foram: *Oxygen Mobility and Phase Transition in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Measured by Anelastic Spectroscopy*, Aceito para publicação no Physica C

e Oxygen Mobility in Bi:Sr:Ca:Cu:O Ceramic Measured using Anelastic Relaxation Methods.

Publicado na Materials Science Forum, v.416, p.584 - 590, 2003.

VII - REFERÊNCIAS

- [1] POOLE Jr., C. P; DATTA, T.; FARACH, H. A. **Copper Oxide Superconductors**, John Wiley & Sons, United States, 1988.
- [2] POOLE Jr., C.P.; FARACH, H.A.; CRESWICK, R.J. **Superconductivity**, Academic Press, Califórnia, 1995.
- [3] SUZUKI, T.; TUMOTO, K.; MAMIYA, M.; HASEGAWA, M.; TAKEI, H. **Physica C**, v. 301, p. 173, 1998.
- [4] CAILLARD, R.; GARNIER, V.; DESGARDIN, G. **Physica C**, v. 340, p. 101, 2000.
- [5] RUBO, E. A. A. **Métodos de processamento de sinterização alternativos para obtenção de pastilhas de (Bi, Pb) – Sr – Ca – Cu – O**. 1994. 80 f. Tese (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [6] GIMENEZ, J. M. A.; ALMEIDA, L. H.; GRANDINI, C. R.; SOUZA, F. L., SANTOS, D. I. **Materials Science Forum**, v. 416-418, p. 584, 2003.
- [7] JEZOWSKI, A. **Solid State Communications**, v. 75, p. 779, 1990.

- [8] CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; TREQUATTRINI, F.; GRANDINI, C. R.; FERRETTI, M. **Physica C**, v. 282-287, p. 1457, 1997.
- [9] CORDERO, F.; GRANDINI, C. R.; CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; TREQUATTRINI, F.; FERRETTI, M. **Physical Review B**, v. 57, p. 8580, 1998.
- [10] CORDERO, F.; GRANDINI, C. R.; CANTELLI, R. **Physica C**, v. 305, p. 251, 1998.
- [11] JEAN, F.; COLLIN, G.; ANDRIEUX, M.; BLANCHARD, N.; FORGET, A.; ROUSSEAU, S.; MARUCCO, J. F. **Physica C**, v. 384, p. 345, 2003.
- [12] VEAL, B. W.; YOU, H.; PAULIKAS, A. P.; SHI, H.; FANG, Y.; DOWNEY, J. W. **Physical Review B**, v. 42, p. 4770, 1990.
- [13] CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; CORDERO, F.; TREQUATTRINI, F. **Supercond. Sci. Tech.**, v. 5, p. 247, 1992.
- [14] DONZEL, L.; MI, Y.; SCHALLER, R. **Physica C**, v. 250, p. 75, 1995.
- [15] AGARWAL, S. K.; NARLIKAR, A. V. **Prog. Crystal Growth and Charact**, v. 28, p. 219 - 274, 1994.
- [16] BABAEI, M.P.; ROSS, D. K.; GORGIEV, P. A.; KHOSHNEVISAN, B.; YAZDANI, A. **Physica C**, v. 391, p. 289, 2003.
- [17] SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. **Materials Science Forum**, Trans. Tech. Publications, v. 366, 2001.
- [18] BERRY, B. S. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 55, p. 1479, 1995.
- [19] JIAJU, D.; YUPING, S.; JIANYI, J.; FANCHUN, Z.; HUANQING, Y. **Physical Review B**, v. 41, p. 6679, 1990.
- [20] ZENG, W. G.; ZHANG, J. X.; LIN, G. M.; DU, C. L. **Solid State Communications**, v. 70, p. 333, 1989.
- [21] GRANDINI, C. R. **Relaxações anelásticas em $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$: Dinâmica termicamente ativada das rotações dos octaedros CuO_6 , instabilidade na fase LTT e reorientações induzidas por tensão de oxigênio intersticial**. 2002. 88 f. Tese (Livre- Docente) – Departamento de Física da Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade de Estadual Paulista, Bauru.
- [22] CHOU, F. C.; JOHNSTON, D. C. **Physical Review B**, v. 54, p. 572, 1996.
- [23] NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, Academic Press, New York, 1972.

- [24] DE BATIST, R. **Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids**, North Holland American Elsevier, 1972.
- [25] ZENER, B.S. **Elasticity and Anelasticity of Metals**, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [26] WELLER, M.; LI, G. Y.; ZHANG, J. X.; KÊ, T. S. **Acta Metallurgica**, v. 29, p. 1047, 1981.
- [27] REIF, F. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, MacGraw-Hill, 1984.
- [28] CYROT M.; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High - T_c Materials**, World Scientific, Londres, 1992.
- [29] PLAKIDA, N. M. **High – Temperature Superconductivity**, Springer, Germany, 1995.
- [30] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, Seventh Edition, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [31] SMITH, W. **Ciência e Engenharia dos Materiais**, terceira edição, McGraw Hill, Portugal, 1998.
- [32] Disponível em: http://people.ccmr.cornell.edu/~jcdavis/stm/background/BSCCOhalf_small.jpg. Acesso em 20 de março de 2004, e <<http://homepage.ruhr-uni-bochum.de/wolfgang.schmahl/schmahl/bcco/structures.gif>>. Acesso em 16 de março, 2004.
- [33] KELLER, F J.; GETTYS, W. E.; SKOVE, M. J.; **Física**, v. 1, 1997
- [34] Instruction Manual, Density Determination Kit, Ohaus Corporation.
- [35] LIDE, D. R. **HandBook of Chemistry and Physics**, CRC Press, 80^a Edition, 1999 – 2000.
- [36] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Second Edition, Addison-Wesley, Reading, 1978.
- [37] SNYDER, R. L. **X-Ray Diffraction** In Materials Science and Technology: a comprehensive treatment, VCH, New York 1992.
- [38] MATHEIS, D.P.; SNYDER, R.L. **Powder Diffraction**, v. 5, n. 1, 1990.
- [39] INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Disponível em: <<http://www.if.ufrgs.br/~cas/fis142/cap6/cap6.htm>>. Acesso em 24 de jul. 2003.
- [40] KESTENBACH, H-J; BOTTA FILHO, W.J. **Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura**, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Brasil, 1994.
- [41] JOY, D.C. Scanning Electron Microscopy. In: **Materials Science and Tecnology**, v. 2 A, parte 1, VCH, New York, 1992.

- [42] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. Disponível em: <<http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/DiegoSa.pdf>>. Acesso em: 15/01/2004.
- [43] MIMOUNI, M.; MOSBAH, M. F.; AMIRA, A.; KEZZOULA, F.; HAOUAM, A.; BOUABELLOU, A.; **Physica B**, v. 321, p. 287, 2002.
- [44] GRANDINI, C. R. **Estudo do multi-espectro de realaxação anelástica devido à defeitos intersticiais em ligas de Nb-Zr e Nb-Ti**. 1988. 114 f. Tese (Mestrado em “Física Básica”) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [45] KÊ, T. S. **Phys. Rev.** v. 71, p. 533, 1947.
- [46] GRANDINI, C. R.; OLIVEIRA, A. R. G.; SCALVI, R. M. F.; FLORÊNCIO, O.; TEJIMA, H.; JORDÃO, J. A. R. **Revista Brasileira de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 10, p. 133, 1995.
- [47] GRANDINI, C. R. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 21, p. 138, 2002.
- [48] MORTON, M. E.; LOTT, S. A.; STAINSBY, D. F. **J. Sci. Instrum.**, v. 40, p. 441, 1963.
- [49] RODRIGUEZ, E.; LUZURIAGA, J.; REGUEIRO, M.N.; FAINSTEIN, C. **Solid State Communications**, v. 77, p. 777, 1991.
- [50] JACOBSEN, R.L.; TRITT, T.M.; EHRLICH, A.C; GILLESPIE, D.J.; **Physical Review B**, v. 47, p. 8312, 1993.
- [51] NES, O.M.; FOSSHEIM, K.; MOTOHIRA, N.; KITAZAWA, K. **Physica C**, v. 185, p. 1391, 1991.
- [52] GIMENEZ, J.M.A.; GRANDINI, C.R.; SANTOS, D.I. **Accepted to Physica C**, 2004.
- [53] YANG, G.; SHANG, P.; JONES, I. P.; ABELL, J. S.; GOUGH, C. E. **Physica C**, v. 260, p. 103, 1996.
- [54] YANG, G.; SHANG, P.; JONES, I. P.; ABELL, J. S.; GOUGH, C. E. **Physical Review B**, v. 48, p. 16873, 1993.