

**Rodney Marcelo do Nascimento**

**MOBILIDADE DE OXIGÊNIO INTERSTICIAL EM  
SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> MEDIDA ATRAVÉS DE  
ESPECTROSCOPIA MECÂNICA**

**Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de  
Materiais, Faculdade de Ciências, UNESP,  
Bauru, como requisito para a obtenção do  
título de mestre, sob a orientação do Prof.  
Dr. Carlos Roberto Grandini.**

**Bauru**

**2006**

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO  
UNESP - BAURU**

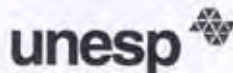
Nascimento, Rodney M.

Mobilidade de oxigênio intersticial em  
SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> medida através de espectroscopia  
mecânica / Rodney M. Nascimento, 2006.  
87 f.

Orientador : Carlos Roberto Grandini.

Dissertação (mestrado) - Universidade  
Estadual Paulista. Faculdade de  
Ciências, Bauru, 2006.

1. Supercondutividade. 2. Mobilidade  
de oxigênio intersticial. 3. Atrito

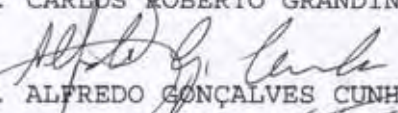


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE BAURU  
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RODNEY MARCELO DO NASCIMENTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de junho do ano de 2006, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro do Prédio da Pós-graduação, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Dr. ALFREDO GONÇALVES CUNHA do(a) Centro de Ciências Exatas / Departamento de Física e Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RODNEY MARCELO DO NASCIMENTO, intitulado "MOBILIDADE DE OXIGÊNIO INTERSTICIAL EM SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> MEDIDA ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA MECÂNICA". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI

  
Prof. Dr. ALFREDO GONÇALVES CUNHA

  
Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

**Às minhas filhas queridas Giovanna e  
Michelli pelo tempo e espaço que nos  
separaram durante o mestrado.**

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão em especial às pessoas que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho, que apoiaram e que estiveram do meu lado durante os dois anos e meio em que me dediquei no projeto.

Ao orientador e coordenador Beto Grandini pela oportunidade, apoio, amizade, parceria e paciência neste tempo de convivência e que sempre procurou proporcionar as melhores condições de trabalho à equipe.

Aos amigos doutorandos Juliana, Luciano e Terlize pelo conhecimento compartilhado e pelo companheirismo nos momentos de concentração e descontração.

À Nádia Grandini pelos conselhos e pelo zelo ano no laboratório de Relaxações Anelásticas em que muitas vezes foi nossa segunda casa.

À equipe de trabalho Renata, Armando, Chico, Marcos, Emerson, Willian e Luciano Monteiro pela troca permanente de idéias.

Aos colegas de mestrado Michele, Beatriz, Jomilson e Sidney pelos momentos tortuosos nos grupos de estudo para cumprir os créditos visando o melhor desempenho acadêmico.

Aos professores Alfredo e Paulo pela colaboração no trabalho, fornecimento de amostras e auxílio à pesquisa.

Às agências de fomento à pesquisa pelo suporte financeiro ao laboratório e mais especificamente ao Programa de Formação Continuada da Secretaria do Estado da Educação que me beneficiou com a bolsa.

À Faculdade de Ciências da UNESP – Bauru por ceder o espaço físico para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus alunos que permitiram difundir conhecimento e que também foram fonte de inspiração para meu aprofundamento nos estudos.

Aos amigos Celso, Marcos e Matheus pelas estimulantes discussões principalmente num balcão de bar e que mesmo distantes, estavam de prontidão nos momentos difíceis.

Aos companheiros Anita e Felipe pelos momentos musicais nas noites que permitiam o descanso mental.

Ao casal Sônia e Wilson que muitas vezes me acolheram como filho.

Aos meus irmãos Fábio e Daniela pela união, apoio e carinho.

Aos meus amados pais Wagner e Cidinha, primeiramente pela VIDA e depois pelo amor e carinho. Todo apoio, compreensão, preocupação, motivação e base foram fatores que superaram a saudade quando não podia visitá-los.

E finalmente à Priscila, razão pela qual este trabalho se iniciou desde o dia que estive ao meu lado “naquela ligação” quando tive que optar entre um mestrado na USP ou na UNESP. Suas constantes visitas ao laboratório enquanto estive confinado nos experimentos e as inúmeras entregas de marmitas aos domingos em que não podia deixar as medidas, provou o quanto estive ao meu lado neste tempo. Seu amor e dedicação foram minha principal fonte de inspiração.

NASCIMENTO, R. M. *Mobilidade de oxigênio intersticial em  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  medida através de Espectroscopia Mecânica*. Bauru, 2006, Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, UNESP.

## RESUMO

Desde a descoberta dos supercondutores com alta  $T_c$ , vários trabalhos têm sido efetuados sobre as diferentes propriedades destes materiais. As cerâmicas  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mostraram que tem suas propriedades supercondutoras fortemente afetadas pela quantidade de oxigênio. Mais recentemente, medidas de relaxações anelásticas em  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  mostraram que a remoção deste elemento pode ser relacionada com dois eventos. Um deles é o decréscimo na mobilidade entre dois planos adjacentes  $\text{CuO}$  e o outro, é o aumento no número de padrões de mobilidade para os octaedros  $\text{CuO}_6$ . Para  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (SBCO), a possibilidade de uma estequiometria de oxigênio variável e sua alta mobilidade nos planos  $\text{CuO}_x$ , dá origem a um diagrama de fases bastante rico. Neste trabalho, são reportadas medidas de espectroscopia anelástica em amostras de SBCO, as quais mostram um pico de relaxação termicamente ativado, que foi atribuído aos saltos de átomos de oxigênio nas posições O1 e O5 da rede.

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

NASCIMENTO, R. M. *Mobility of interstitial oxygen in  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  measured by Mechanical Spectroscopy*. Bauru, 2006, Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, UNESP.

### ABSTRACT

Since the discovery of the high  $T_c$  superconductors, several works have been made about the different properties of these materials.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ceramic showed to have its superconducting properties strongly affected by the oxygen content. More recently, anelastic relaxation measurements in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , showed that the remotion of this element can be related to two events. One is the decrease in mobility between two adjacent CuO planes, and the other is the increase in the number of tilting patterns of the  $\text{CuO}_6$  octahedra. For  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (SBCO), the possibility of variable stoichiometry and the high mobility of oxygen in the  $\text{CuO}_x$  planes gives rise to a rich phase diagram. In this thesis, it is reported anelastic spectroscopy measurements in SBCO samples which shown a thermally activated relaxation peak that was attributed to the jumps of the oxygen atoms in the inter-chains O1 and O5 of the lattice.

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



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Materiais Supercondutores ao longo do tempo.....	13
<b>Figura 2</b> - Formação dos pares de Cooper.....	14
<b>Figura 3</b> - Modelo da estrutura cristalina do SBCO, mostrando a substituição do Y pelo Sm na estrutura cristalina do YBCO.....	18
<b>Figura 4</b> - Modelo de estrutura cristalina do SBCO, mostrando o acoplamento das celas Unitárias.....	19
<b>Figura 5</b> - Temperatura crítica em função da deficiência de oxigênio $\delta$ , em amostras de YBCO.....	20
<b>Figura 6</b> - Comparação de $J_1$ e $J_2$ como função do $\log\omega\tau$ , para um sólido anelástico padrão .....	26
<b>Figura 7</b> - Decaimento livre das vibrações naturais.....	28
<b>Figura 8</b> - Diagrama de forças atuantes em um corpo imerso em um fluido.....	38
<b>Figura 9</b> - Intensidade relativa (I.R.) dos picos de raios X em função do comprimento de onda.....	41
<b>Figura 10</b> - Esquema da difração de raios X para N planos cristalinos.....	42
<b>Figura 11</b> - Difrátômetro de raios X.....	43
<b>Figura 12</b> - Fotografia do difratômetro de raios X utilizado.....	45
<b>Figura 13</b> - Difratoograma de Raios X para amostra SBCO#1, medida como recebida.....	46
<b>Figura 14</b> - Comparação do difratograma de raios X para a amostra de SBCO#2, medida como recebida e após tratamento térmico.....	46
<b>Figura 15</b> - Resultado de MEV na amostra de SBCO#1 com aumento de 500 vezes.....	48
<b>Figura 16</b> - Resultado de MEV na amostra SBCO#1 com aumento de 1500 vezes.....	49
<b>Figura 17</b> - Resultado de MEV na amostra de SBCO#1 com aumento de 5000 vezes.....	49
<b>Figura 18</b> - Resultado de EDS para a amostra SBCO#1.....	51
<b>Figura 19</b> - Modelo do movimento de portadores de carga em um material.....	52
<b>Figura 20</b> - Arranjo experimental para medida de resistividade elétrica através do método das quatro pontas.....	55
<b>Figura 21</b> - Resistência elétrica em função da temperatura para a amostra SBCO#1.....	55
<b>Figura 22</b> - Diagrama do aparato experimental em análises térmicas.....	56

<b>Figura 23</b> – Fotografia do sistema de análises térmicas.....	58
<b>Figura 24</b> - DTA e TG em função da temperatura para SBCO#1.....	59
<b>Figura 25</b> - Diagrama do pêndulo de torção invertido.....	61
<b>Figura 26</b> - Fotografia do sistema de medidas de atrito interno.....	63
<b>Figura 27</b> - Atrito interno e frequência para a amostra SBCO#1, medida com frequência em torno de 40 Hz.....	64
<b>Figura 28</b> - Comparação do atrito interno em diferentes frequências para a amostra SBCO#2.....	65
<b>Figura 29</b> - Comparação dos picos de atrito interno para a amostra de SBCO#2 medida como recebida e após recozimento a vácuo.....	66
<b>Figura 30</b> - Atrito interno e frequência para a amostra SBCO#3, medida com frequência em torno de 15 Hz.....	67
<b>Figura 31</b> - Diagrama esquemático do sistema de tratamentos térmicos e dopagens de amostras.....	68
<b>Figura 32</b> - Fotografia do sistema de tratamentos térmicos e dopagens de amostras.....	69
<b>Figura 33</b> - Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar o tratamento térmico.....	69
<b>Figura 34</b> - Evolução dos elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo durante o tratamento térmico.....	70
<b>Figura 35</b> - Comparação do atrito interno para a amostra SBCO#3 como recebida e tratada termicamente.....	71
<b>Figura 36</b> - Comparação do atrito interno em diferentes frequências para a amostra SBCO#3 após tratamento térmico de 773 K.....	72
<b>Figura 37</b> - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 500 K para a amostra SBCO#3 .....	73
<b>Figura 38</b> - Comparação de medidas de atrito interno após tratamentos térmicos para a amostra SBCO#3.....	74
<b>Figura 39</b> - Pressão de oxigênio em função do tempo durante a dopagem com 0,2 Torr...	75
<b>Figura 40</b> - Comparação de atrito interno após tratamento térmico a 973 K e após dopagem com 0,2 Torr de oxigênio, para a amostra SBCO#3.....	76

<b>Figura 41</b> - Atrito interno para a amostra SBCO#3 após dopagem com 0,2 Torr de oxigênio para diferentes frequências.....	77
<b>Figura 42</b> - Pressão parcial de oxigênio em função do tempo durante a dopagem com 2 Torr.....	77
<b>Figura 43</b> - Comparação do atrito interno para a amostra SBCO#3 após dopagens, medida com frequência de 8 Hz.....	78
<b>Figura 44</b> - Comparação do atrito interno para a amostra SBCO#3 após dopagens, medida com frequência de 15 Hz.....	78
<b>Figura 45</b> - Atrito interno para a amostra SBCO#3, após dopagem com 2 Torr de pressão para diferentes frequências.....	79
<b>Figura 46</b> - Atrito interno para a amostra SBCO#3, após dopagens mostrando a recuperação da intensidade de pico.....	80

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Efeito da simetria do defeito nos valores e eixos principais do tensor

$\lambda^{8,24}$  ..... 34

## SUMÁRIO

I - INTRODUÇÃO .....	12
II - OBJETIVO.....	17
II - O COMPOSTO SUPERCONDUTOR SBCO .....	18
III - FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA MECÂNICA .....	22
III.1 - Conceito de Anelasticidade .....	22
III.2 - Respostas Dinâmicas de um Material Anelástico .....	24
III.3 - Relaxação decorrente de defeitos pontuais .....	30
III.4 - Processo Dinâmico Termicamente Ativado .....	33
IV- CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL.....	37
IV.1 - Medidas de Densidade.....	37
IV.2 - Difração de Raios X .....	39
IV.2.1 - Características dos Raios X .....	39
IV.2.2 - Lei de Bragg .....	41
IV.2.3 - Método do Pó .....	43
IV.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura .....	47
IV.4 - Espectrometria por Dispersão de Energia .....	50
IV.5 - Resistividade Elétrica .....	51
IV.5.1 - Mobilidade Eletrônica .....	51
IV.5.2 - Método das 4 Pontas .....	54
IV.6 - Análises Térmicas .....	56
IV.7 – Sistema de Espectroscopia Mecânica (atrito interno).....	60
V - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	81
VII – REFERÊNCIAS .....	83

## I - INTRODUÇÃO

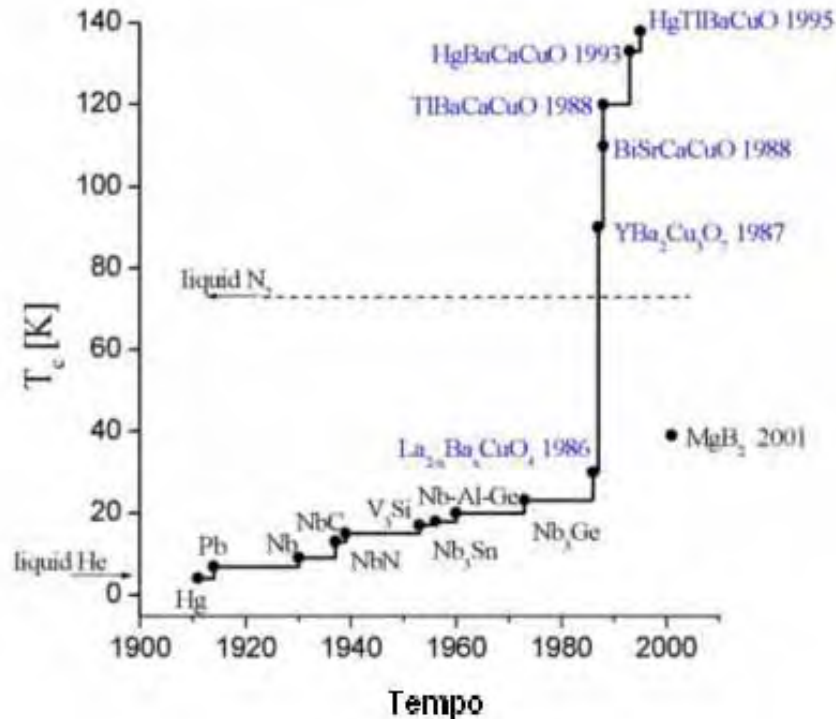
Atualmente, em diversos lugares do mundo, a geração, transmissão e armazenamento de energia elétrica apresentam diversas falhas devido a saturações nas redes. Os colapsos dos sistemas de energia em diversos países são sinais de alerta, que apontam para o redirecionamento do desenvolvimento tecnológico, uma vez que já são expostos alguns limites importantes do sistema de energia convencional, assim como devido às reformas promovidas nos mercados de energia pelo mundo afora.

Fatores como incompetência gerencial e obsolescência tecnológica também contribuem diretamente para os problemas nos sistemas de energia e, no entanto, o aperfeiçoamento do setor e a exploração de outras opções para novos desenvolvimentos além dos incentivos às tecnologias promissoras merecem uma atenção dinâmica por parte dos governos.

A tecnologia capaz de contornar estes problemas é a utilização de dispositivos à base de materiais supercondutores, pois viabiliza o transporte de energia elétrica aumentando a capacidade das linhas de transmissão com diminuição de perdas de maneira significativa.

Um supercondutor é um material que apresenta duas características quando refrigerado a uma temperatura característica, denominado temperatura crítica ( $T_c$ )<sup>1</sup>, a primeira é o fato de não apresentar praticamente nenhuma resistência detectável à passagem da corrente elétrica e a segunda, apresenta um comportamento diamagnético perfeito, ou seja, exclui campos magnéticos externos<sup>2</sup>.

A supercondutividade foi descoberta pelo físico holandês H. Kamerlingh Onnes<sup>1</sup> em 1911, quando percebeu que o mercúrio perdia de forma abrupta a resistividade elétrica ao ser resfriado abaixo de 4 K. Com o desenvolvimento da descrição lógica da mobilidade eletrônica e com o surgimento de novas teorias, o fenômeno da supercondutividade começou a ser estudado em diversos centros de pesquisas em materiais no mundo. A figura 1 mostra a descoberta dos materiais supercondutores com os respectivos valores de temperaturas críticas no decorrer do tempo.

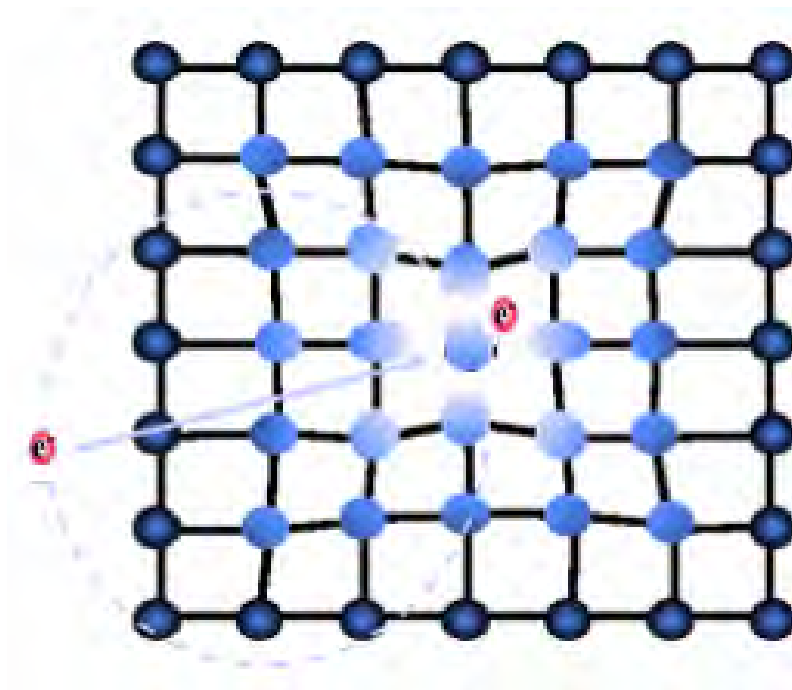


**Figura 1** – Materiais Supercondutores ao longo do tempo<sup>3</sup>.

Em 1987, foi descoberto por P. Chu e M. Kuev Wu<sup>4</sup> um composto cerâmico supercondutor, o YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (YBCO) que apresentava uma temperatura crítica de 77 K, pois até então, o máximo valor da temperatura crítica era 4 K. Mas como explicar a supercondutividade em um material cerâmico uma vez que à temperatura ambiente, este tipo de material é considerado isolante elétrico?

A teoria que melhor se aproxima para uma compreensão é a teoria proposta por J. Bardeen, L.N. Cooper e J.R. Schrieffer baseada na teoria dos Pares de Cooper<sup>5</sup> (BCS). Segundo a teoria, que está fundamentada na interação entre elétrons de condução e fônons da rede, quando um elétron passa pelos íons positivos de uma rede cristalina de um metal, por exemplo, estes são atraídos e movem-se ligeiramente devido à atração eletrostática. Com uma temperatura relativamente baixa, os íons não retornam tão rapidamente para suas posições originais e momentaneamente criam uma região carregada positivamente. Devido às propriedades elásticas da rede, a região que se encontra com uma maior densidade de carga irá se propagar como uma

onda (fônon), portando momento através da rede. Se um segundo elétron passa próximo da região onde se propaga o fônon, este também sofrerá interação eletrostática atrativa conforme mostra a figura 2. Os dois elétrons são limitados eficazmente nesta região e viajam como um par pela rede do íon. Ao viajar como par, eles não são dispersados e encontram pouca resistência na rede.



**Figura 2** – Formação dos pares de Cooper<sup>6</sup>.

As condições básicas para a formação dos pares de Cooper são que o material deve estar a uma temperatura abaixo da transição supercondutora (o que implica, nesta condição, em um menor número de fônons na rede), a interação elétron-fônon deve ser forte, isto é, deve haver grande número de elétrons abaixo da energia de Fermi, os pares de elétrons devem possuir spin antiparalelos e os pares de elétrons devem possuir momentos lineares de mesmo módulo e sentidos opostos na ausência de campo elétrico.

A teoria BCS explica bem a supercondutividade em materiais supercondutores metálicos, mas quando se trata de materiais supercondutores de alta temperatura crítica, como os óxidos cerâmicos, tanto a teoria BCS como outras existentes, falham, deixando assim uma lacuna aberta. Em função disto, diversos estudos e trabalhos têm sido realizados para melhorar a compreensão dos mecanismos responsáveis pela supercondutividade.



Pesquisas anteriores mostram que o oxigênio intersticial influencia profundamente as propriedades físicas de vários óxidos supercondutores, em particular, criando buracos<sup>4</sup>. Isto foi imediatamente compreendido nos óxidos de YBCO, onde todos os buracos condutores são criados pelos átomos de oxigênio que excedem a estequiometria 6 nos planos  $\text{CuO}_x$ . Acredita-se ainda que a quantidade de buracos criados não depende somente da quantidade de oxigênio intersticial “ $\delta$ ”, mas também de seu ordenamento<sup>7</sup>.

O reordenamento dos átomos de oxigênio deve ocorrer acima da temperatura ambiente, devido a uma mobilidade alta não usual destes átomos. Muitos esforços têm sido feitos para estudar a mobilidade do oxigênio em materiais e dentre as várias técnicas utilizadas, as medidas de Espectroscopia Mecânica também conhecido como Atrito Interno são as mais adequadas, pois permitem a determinação precisa da frequência de saltos de uma espécie atômica independente do modelo utilizado e, se diferentes tipos de saltos atômicos são possíveis, eles podem ser seletivamente discriminados<sup>8</sup>.

O atrito interno é observado quando a introdução de um defeito pontual, como o oxigênio intersticial, produz distorções na rede e cada tipo diferente de intersticial dá origem a um pico no espectro de atrito interno, o qual é observado a uma temperatura distinta e que depende da frequência de medida. Normalmente o atrito interno é determinado pelo decaimento (amortecimento) de oscilações mecânicas livres e é medido em função da temperatura.

Medidas de Espectroscopia Mecânica em  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (LCO) mostraram que a remoção do oxigênio intersticial pode estar relacionado com dois eventos, um deles é o decréscimo na mobilidade entre dois planos adjacentes  $\text{CuO}$  e o outro, é o aumento no número de padrões de mobilidade para os octaedros  $\text{CuO}_6$ <sup>9</sup>.

Nas medidas de Espectroscopia Mecânica um pico no espectro da perda da energia elástica como função da temperatura aparece em temperaturas nas quais um tipo particular de salto atômico ocorre numa taxa igual a  $2\pi$  vezes a frequência de vibração da amostra<sup>10</sup>. O percurso em temperatura do espectro da absorção da energia elástica permite a determinação dos

processos de relaxação que ocorrem numa amostra. A intensidade dos picos está relacionada com a concentração das entidades relaxantes e a posição dos picos é determinada por sua mobilidade<sup>11</sup>.

Neste sentido, a investigação da dinâmica do oxigênio em óxidos supercondutores é de grande importância no que se refere à pesquisa em ciência básica e aplicada.

O composto SBCO, obtido pela substituição do íon Y pelo Sm no muito bem conhecido e estudado YBCO, é potencialmente atrativo para uma melhor compreensão dos mecanismos da supercondutividade em Física e o fato do material apresentar uma temperatura crítica que o classifica como materiais supercondutores de alta temperatura crítica é uma das motivações para seu estudo e aplicações em dispositivos eletrônicos.

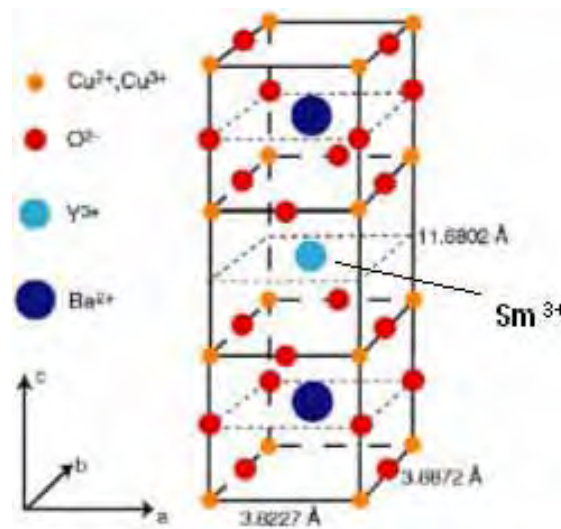
## II – OBJETIVO

Este trabalho teve como principal objetivo o estudo da mobilidade de oxigênio intersticial no composto supercondutor SBCO utilizando a técnica de espectroscopia mecânica. As amostras foram caracterizadas por medidas de densidade, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Resistividade Elétrica e Análise Térmica Diferencial (DTA). Em seguida as amostras de SBCO foram colocadas no pêndulo de torção e foram medidos seus espectros anelásticos em função da temperatura. Posteriormente foram efetuados diversos tratamentos térmicos de recozimento e dopagem com oxigênio.

A dissertação foi estruturada basicamente em quatro partes, sendo que na primeira é apresentada a característica do óxido supercondutor em termos de estrutura cristalina e deficiência de oxigênio; na segunda parte são apresentados alguns fundamentos teóricos sobre relaxação mecânica; na terceira, a parte experimental onde é descrita a caracterização das amostras e na última parte, os resultados experimentais de Espectroscopia Mecânica obtidos assim como suas análises e discussões.

### III - O COMPOSTO SUPERCONDUTOR SBCO

A obtenção do composto SBCO se dá através da substituição do íon Y pelo Sm no composto YBCO, conforme ilustrado na figura 3. O YBCO é um dos materiais supercondutores mais estudados devido ao fato de ter sido o primeiro material descoberto com temperatura crítica acima da temperatura de vaporização do nitrogênio sendo então mais fácil conseguir seu estado supercondutor.

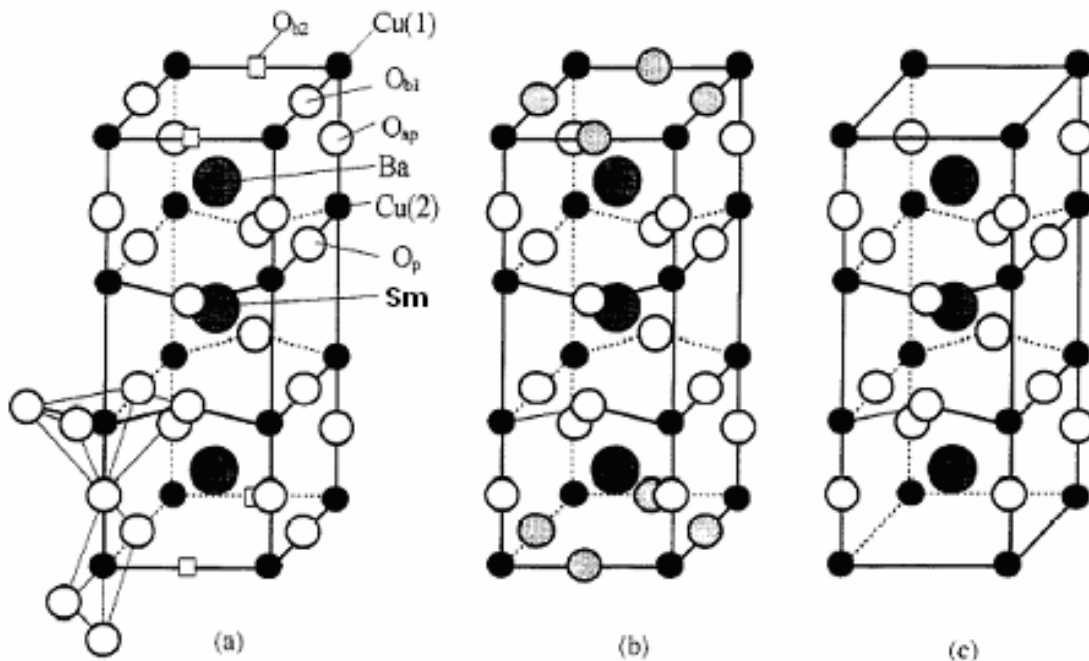


**Figura 3** – Modelo da estrutura cristalina do SBCO, mostrando a substituição do Y pelo Sm na estrutura cristalina do YBCO.

No que se refere à estrutura cristalina, esta é do tipo Perovskita com defeito, onde há o acoplamento de três celas unitárias com deficiência de átomos de oxigênio entre os planos de átomos de cobre e oxigênio conforme ilustrado na figura 4.

Amostras de SBCO já apresentaram temperatura crítica ( $T_c$ ) maior que YBCO<sup>12,13</sup> e uma maior solubilidade do íon terra rara que nos solventes Ba-Cu-O<sup>14</sup>, fazendo que o processo de crescimento seja mais rápido<sup>15</sup>.

Existem diferentes métodos para processamento de materiais cerâmicos supercondutores, mas podemos resumir basicamente em dois tipos: reação no estado sólido e rotas químicas via polímeros. No processo via reação no estado sólido a primeira etapa consiste na mistura de sais de partida como óxidos e carbonatos. O procedimento mais adequado é a moagem por atrito mecânico usando um almofariz e um pilão que transforma partículas grandes em pós químicos. Numa segunda etapa o pó passa por um processo de calcinação onde o objetivo é a eliminação de carbonatos e obter a cristalinidade do material e por último, os grãos são sinterizados em torno de 1400 a 1500 K. O produto final para este tipo de processamento são grãos grandes, pouco homogêneos, pouco reativos e pouco permeáveis.

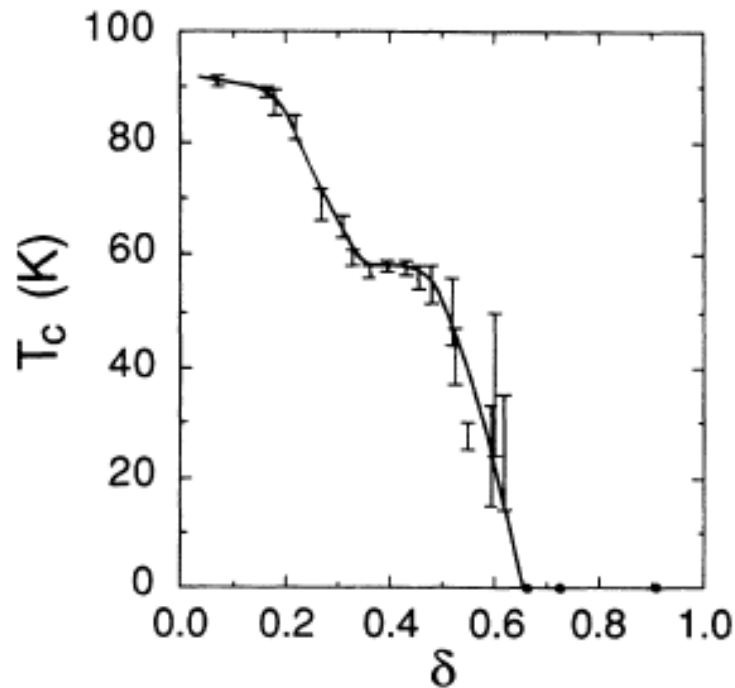


**Figura 4** – Modelo de estrutura cristalina do SBCO, mostrando o acoplamento das celas unitárias<sup>16</sup>.

Já no processo através de rotas químicas, a mistura dos sais é obtida através de uma solução iônica dos sais que são decompostos termicamente em um gel polimérico e posteriormente o carbono é eliminado por pirólise. O produto final para este tipo de

processamento é caracterizado por grãos pequenos, bem homogêneos, muito reativos e muito permeáveis<sup>17</sup>.

A quantidade de oxigênio capaz de penetrar nos grãos e conseqüentemente na estrutura desses materiais cerâmicos depende do método de processamento, onde as variáveis temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento, tempo, pressão e fluxo de oxigênio influenciam diretamente a transição supercondutora conforme pode ser observado na figura 5, que mostra a temperatura crítica  $T_c$  em função da deficiência de oxigênio não estequiométrico  $\delta$  em amostras de YBCO<sup>18</sup>.



**Figura 5** – Temperatura crítica em função da deficiência de oxigênio  $\delta$ , em amostras de YBCO.

As propriedades magnéticas e a densidade de corrente crítica são extremamente dependentes da quantidade de oxigênio inserido em amostras recozidas sob diversas condições de tratamentos térmicos<sup>19</sup>. Além disso, o ordenamento atômico poder acompanhar transições de fase quando ocorrer processos de relaxação devido às condições de preparação das amostras ou

quando as mesmas passam por tratamentos térmicos de recozimento e/ou dopagem em atmosfera controlada de oxigênio<sup>20</sup>.

Medidas de Espectroscopia Mecânica são ferramentas sensíveis no estudo dos defeitos em sólidos, além de promoverem investigações detalhadas dos processos estruturais e cinéticos em escala atômica, particularmente em materiais supercondutores de alta  $T_c$ <sup>21</sup>.

## IV - FUNDAMENTOS DE RELAXAÇÃO MECÂNICA

### IV.1 - Conceito de Anelasticidade

Quando um material é submetido a uma tensão mecânica abaixo do limite elástico, ele deforma-se elasticamente, esta deformação torna-se proporcional à tensão e desaparece quando a tensão é removida. Este comportamento é conhecido como Lei de Hooke. A capacidade que os materiais tem de amortecer ou vibrar é uma função do atraso da causa (tensão) em relação ao efeito (deformação) e está relacionada a anelasticidade da qual o atrito interno é uma manifestação. O atrito interno pode variar significativamente entre diversos materiais e é dependente da microestrutura, tensão mecânica, temperatura e frequência<sup>8</sup>.

Essencialmente, a anelasticidade fornece duas respostas dinâmicas características de um sólido: o módulo de elasticidade (módulo de Young) e a energia mecânica dissipada. A ação de uma tensão mecânica induz o sistema a um novo estado de equilíbrio e este estado não é obtido instantaneamente. Dentro da região do comportamento elástico ideal, a deformação é o resultado de uma pequena elongação da célula unitária e é proporcional à tensão. A relação entre tensão e a deformação é o módulo de elasticidade e é uma característica do material:

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

ou em termos da deformação:  $\varepsilon = J\sigma \quad (2)$

então:  $M = 1/J \quad (3)$

onde: M é o módulo de elasticidade;

J é a flexibilidade do material;

$\sigma$  é a tensão aplicada;

$\varepsilon$  é a deformação sofrida pelo material.



Quanto mais intensas forem as forças de atração entre os átomos, maior é o módulo de elasticidade.

Na forma generalizada, as quantidades  $\sigma$  e  $\epsilon$  são tensores de segunda ordem, enquanto  $M$  e  $J$  são tensores de quarta ordem. Temos então a equação 1 como uma forma simplificada da lei de Hooke.

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, no comportamento citado acima, a condição ii não for satisfeita, isto é, existir uma diferença de fase ou atraso do efeito (deformação) em relação à causa (tensão) o sólido será considerado anelástico. A Lei de Hooke passa então a possuir a variável temporal.

Termodinamicamente isto significa que em resposta a uma mudança nas forças mecânicas externas impostas haverá um intervalo de tempo para o sólido anelástico alcançar seu estado de equilíbrio. O auto-ajuste do sistema em resposta a mudança na variável externa mecânica é conhecido como relaxação mecânica.

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.

Quando existe uma diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo material, há uma perda de energia elástica, que é conhecida como atrito interno<sup>22</sup>.

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 a vibrações externas, ou como o resultado da interação entre distorções locais e vibrações externas aplicadas.

Para as medidas do espectro anelástico foi utilizada a técnica do “Pêndulo de Torção Invertido” onde a deformação é expressa em termos do deslocamento da barra de inércia.

## IV.2 - Respostas Dinâmicas de um Material Anelástico

Nos experimentos dinâmicos, ao ser imposta uma tensão mecânica periódica no tempo, determina-se a fase em que a deformação atrasa-se em relação a esta tensão e o princípio da medida de atrito interno é colocar a amostra para vibrar em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), que causa a dissipação de energia sob a forma de calor. Essa dissipação de energia pode ser medida direta ou indiretamente. Em nossos experimentos, esta dissipação de energia é medida através do decremento logarítmico que, a menos de uma constante, é o próprio atrito interno da amostra<sup>8</sup>.

O elemento anelástico (amostra) e a inércia do sistema são os dois itens relevantes num sistema ressonante, e que pode ser consideravelmente simplificado, por exemplo, quando se tem um fio esticado com um peso colocado em uma das extremidades, possuindo vibrações torsionais. Este é o caso do Pêndulo de Torção, no qual a deformação em qualquer ponto pode ser expressa em termos de um único parâmetro, o deslocamento angular da componente inercial.

Ao impor uma tensão periódica no tempo, podemos escrever matematicamente o sistema em termos de notação complexa:

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (4)$$

onde:  $\sigma_0$  é a amplitude da tensão e  $\omega$  é a frequência angular de vibração com  $\omega = 2\pi f$ .

A linearidade da relação tensão-deformação garante que a deformação é periódica para qualquer frequência, ou seja, se dobrarmos a tensão conseqüentemente dobraremos a deformação, porém, no termo exponencial aparece um ângulo  $\phi$  que representa justamente o atraso da resposta do sistema em relação à causa, ou em outras palavras a defasagem temporal da deformação:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (5)$$

onde:  $\varepsilon_0$  é a amplitude de deformação.

Similarmente:

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) e^{i\omega t} \quad (6)$$

onde:  $\varepsilon_1$  é a amplitude da componente  $\varepsilon$  em fase de tensão;

$\varepsilon_2$  é a amplitude da componente de deformação, fora da fase de tensão.

Para o caso do sólido elástico ideal, temos  $\phi = 0$ , e a razão  $\varepsilon/\sigma$  dá a flexibilidade elástica do material,  $J(\omega)$ . Para o caso do sólido anelástico,  $\phi$  não é zero, então, a razão  $\varepsilon/\sigma$  nos dá uma quantidade complexa chamada flexibilidade complexa,  $J^*$  definida como:

$$J^* = \frac{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2}{\sigma_0} = J_1 - iJ_2 \quad (7)$$

onde:  $J_1$  é a parte real de  $J^*$  e  $J_2$  é a parte imaginária de  $J^*$ .

Substituindo as equações (4) e (6) na equação (7) encontramos:

$$J_R = J_1 + \omega\tau J_2 \quad (8)$$

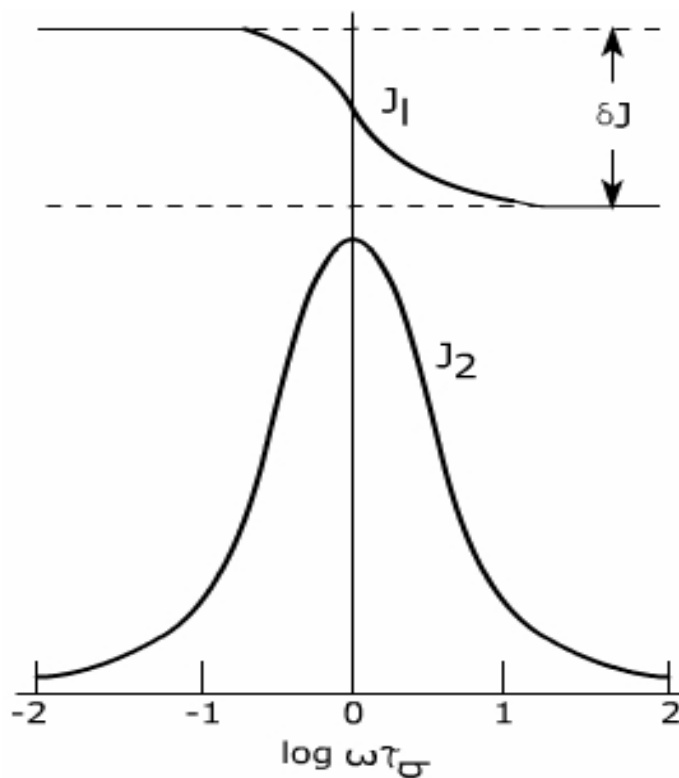
$$\omega\tau J_1 + J_2 = \omega\tau J_N \quad (9)$$

Resolvendo as equações (8) e (9) para  $J_1$  e  $J_2$ , obtemos:

$$J_1 = J_N + \frac{\delta J}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (10)$$

$$J_2 = \delta J \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (11)$$

As equações (10) e (11) são conhecidas como as equações de Debye. A Figura 6 mostra uma representação gráfica destas equações.



**Figura 6** - Comparação de  $J_1$  e  $J_2$  como função do  $\log \omega\tau$ , para um sólido anelástico padrão<sup>8</sup>.

As quantidades  $J_1$  e  $J_2$  estão relacionadas no sistema dinâmico com a energia armazenada e a energia perdida respectivamente. As curvas do tipo Debye são traçadas de duas maneiras: a

primeira variando-se a frequência e mantendo a temperatura constante e a segunda, variando-se a temperatura e mantendo-se a frequência constante, porém experimentalmente, é difícil de se obter uma variação de frequência grande ao passo que a possibilidade de conseguir uma variação relativamente grande da temperatura é muito mais simples.

No caso de um material perfeitamente elástico, o torque que atua na mostra é definido como:

$$\xi = G\theta \quad (12)$$

onde:  $\xi$  é o torque atuando na amostra,  $G$  é módulo torsional,  $\theta$  é o deslocamento angular.

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

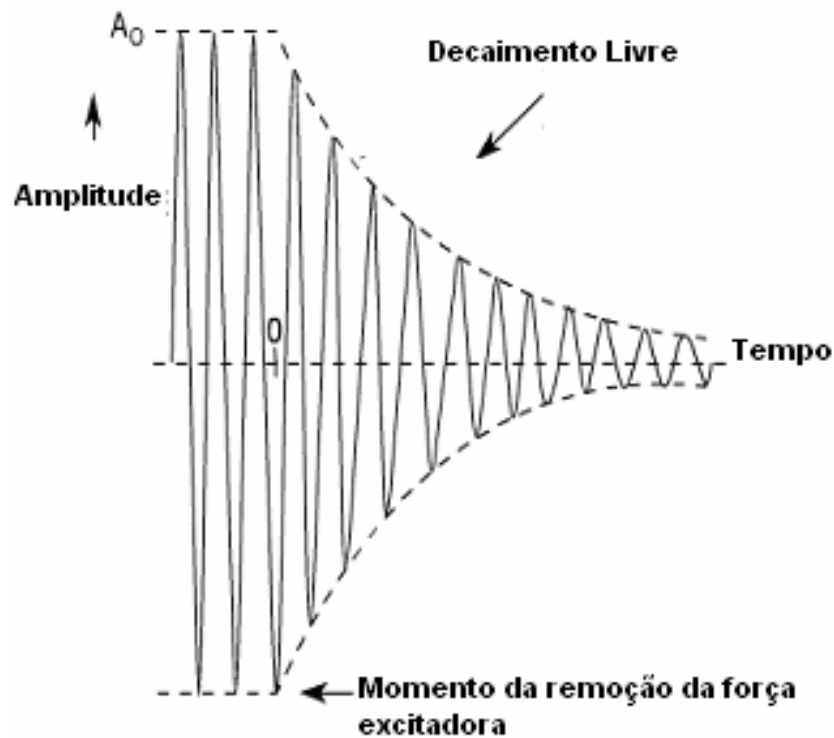
$$\xi = G^*\theta \quad (13)$$

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

O decaimento das vibrações livres do sistema durante uma medida nos dá informações sobre as respostas anelásticas dinâmicas envolvidas. O amortecimento das vibrações após o torque inicial ser isolado de forças externas é:

$$I\ddot{\theta} + G_0(1 + itg\phi)\theta = 0 \quad (14)$$

A Figura 7 ilustra o comportamento vibracional de uma amostra durante seu decaimento livre.



**Figura 7** - Decaimento livre das vibrações naturais<sup>8</sup>.

A equação matemática que descreve as vibrações livres na presença do atrito interno pode ser escrita como:

$$\theta = \theta_0 \exp(i\omega^* t) \quad (15)$$

onde:

$$\omega^* = \omega_0 [1 + (i\delta / 2\pi)] \quad (16)$$

ou ainda:

$$\theta = \theta_0 \exp(-\delta f_0 t) \exp(i\omega_0 t) \equiv A(t) \exp(i\omega_0 t) \quad (17)$$

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

$\delta$  é uma constante;

$A(t)$  é a amplitude.

Substituindo a equação (17) na equação (14), separando as partes reais e imaginárias e assumindo valores muito pequenos para  $\delta$ , encontramos:

$$\omega_0^2 = \frac{G_0}{I} \left[ 1 - \left( \frac{\delta^2}{4\pi^2} \right) \right] = \frac{G_0}{I} \quad (18)$$

e

$$\delta = \pi\phi \quad (19)$$

Considerando a equação (18) para duas oscilações separadas por  $N$  períodos temos:

$$\theta_1 = \theta_0 \exp(-\delta \cdot f_0 t_1) \exp(i\omega_0 t_1) \equiv A_1(t_1) \exp(i\omega_0 t_1) \quad (20)$$

$$\theta_2 = \theta_0 \exp(-\delta \cdot f_0 t_2) \exp(i\omega_0 t_2) \equiv A_2(t_2) \exp(i\omega_0 t_2) \quad (21)$$

Combinando as equações (20) e (21):

$$\exp[-\delta f_0 (t_2 - t_1)] = \frac{A_2}{A_1} \quad (22)$$

Então:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left( \frac{A_1}{A_2} \right) \quad (23)$$

A quantidade adimensional  $\delta$  representa o decremento logaritmo natural da amplitude ( $A_n$ ) para duas vibrações separadas por  $N$  períodos. Portanto podemos reescrever o atrito interno como:

$$Q^{-1} = \text{tg} \phi \approx \phi \approx \left( \frac{\delta}{\pi} \right) = \frac{1}{N\pi} \ln \left( \frac{A_1}{A_2} \right) \quad (24)$$

### IV.3 - Relaxação decorrente de defeitos pontuais

Defeitos pontuais em sólidos cristalinos provenientes de impurezas ou até mesmo defeitos intrínsecos podem estar presentes de forma individuais ou sob a forma de pequenos agregados atômicos, os chamados “clusters” e causam um comportamento anelástico padrão quando estiverem sob a ação de uma tensão. Experimentalmente, a primeira investigação deste tipo de comportamento foi realizada por Snoek (1939), que deu seu nome para o efeito da relaxação devido à reorientação de impurezas intersticiais em metais com estrutura cúbica de corpo centrado<sup>23</sup>.

Em consequência da diferença na distância entre o átomo intersticial da impureza e seus átomos vizinhos mais próximos da rede, quando uma tensão mecânica é aplicada no material, um campo de tensão é induzido em torno de cada átomo intersticial que possuem posições definidas em uma cela unitária com número de defeitos  $N_p$ , onde  $p = 1, 2, 3$  que denota uma das orientações equivalentes do defeito.

Na ausência de tensões internas ou tensões externas aplicadas, todas as posições intersticiais são equivalentes e se as condições de equilíbrio energético forem permitidas, as posições serão ocupadas igualmente.

Uma tensão aplicada influencia as variáveis internas que estão relacionadas com a concentração de defeitos pontuais. Esta relação caracteriza o processo da anelasticidade.



A fração molar de defeitos é dada por:

$$C_p \equiv \frac{N_p}{N_\mu} = v_0 N_p \quad (25)$$

onde:  $N_\mu$  representa o número de átomos por unidade de volume e  $v_0$  é o volume da cela unitária.

Distorções elásticas locais produzidas pela introdução de um defeito resultam na interação entre o defeito e a tensão aplicada no material. Esta interação é análoga à interação de um dipolo elétrico com um campo elétrico aplicado e conseqüentemente é chamado de dipolo elástico.

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:

$$\varepsilon_{ij}^d - \varepsilon_{ij}^0 = \sum_{p=1}^{n_d} \lambda_{ij}^{(p)} C_p \quad (26)$$

onde:  $\varepsilon_{ij}^d$  representa as componentes do tensor deformação com os defeitos;

$\varepsilon_{ij}^0$  representa as componentes do tensor deformação sem os defeitos;

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

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

$$\sum_{p=1}^{n_t} C_p = C_0 = \text{constante} \quad (27)$$

Não é possível haver mudanças na concentração molar total dos dipolos elásticos, porém, os dipolos de uma orientação podem passar para uma outra orientação. Como todas as orientações do dipolo na cela são independentes, teremos que na ausência de tensão aplicada à concentração molar média de defeitos na orientação  $p$  será dada por:

$$C_p = \frac{C_0}{nt} \quad (28)$$

Ao analisarmos um defeito, este pode ter  $n$  orientações equivalentes e em função disso é possível definir o tensor de segunda ordem que caracteriza o dipolo elástico e suas componentes podem ser expressas como:

$$\lambda_{ij}^{(p)} \equiv \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial C_p} \quad (29)$$

Para tanto, a quantidade  $\lambda_{ij}^{(p)}$  é a deformação por unidade de fração molar dos defeitos para uma mesma orientação  $p$ . A interação de um defeito com um campo de tensão é determinada pelo tensor  $\lambda$  e conseqüentemente dois defeitos que forem diferentes em termo da orientação são distinguíveis em termos de seus comportamentos sob tensão.

Admitindo que cada defeito possua  $p$  orientações equivalentes dentro da estrutura cristalina e sendo  $N$  o número de tensores  $\lambda$  independentes, podemos fazer as relações como mostra a Tabela 1.

Simetria do Defeito	Valores Principais	Eixos Principais	Nº de Componentes $\lambda$ Independentes
Cúbica	$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$	Arbitrários	1
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
Ortorrômbico	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	Ao longo dos três eixos simétricos	3
Monoclínico	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	Eixo 1 ou 3 ao longo do eixo de simetria	4
Triclínica	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	Eixos do cristal não relacionados	6

**Tabela 1** – Efeito da simetria do defeito nos valores e eixos principais do tensor  $\lambda$ <sup>8,24</sup>.

Um campo de tensão arbitrário pode interagir diferentemente com os defeitos tendo diferentes tensores  $\lambda$ , tal que um é energeticamente mais favorável do que outros. Isto dá a redistribuição dos defeitos pontuais e a anelasticidade devido a esses defeitos ocorrerá quando  $N > 1$ , ou seja, o atrito interno pode ser produzido somente por defeitos cuja simetria seja mais baixa do que a do cristal.

#### IV.4 - Processo Dinâmico Termicamente Ativado

Os átomos que compõem uma estrutura cristalina ficam estáticos somente no zero absoluto (0 K). Em temperatura ambiente (300 K) os átomos permanecem em posições definidas com uma certa energia e com vibrações na rede. Com o aumento da temperatura, as vibrações térmicas aumentam e dispersam os átomos em torno da posição de menor energia. Dependendo

do valor da temperatura, o átomo pode saltar de sua posição original no reticulado e muitos dos movimentos atômicos no interior de um material envolvem defeitos pontuais. O mecanismo intersticial move átomos entre átomos vizinhos da estrutura cristalina.

É necessário conhecer a probabilidade dos átomos possuírem mais energia que um dado valor específico para mudar de posição e para isso deve vencer uma “barreira de energia”. A energia requerida é denominada energia de ativação<sup>25</sup>.

Em casos onde uma resposta dinâmica é em função da temperatura, a taxa de relaxação relaciona-se com a probabilidade do átomo de se movimentar entre sítios equivalentes e é expressa por uma equação conhecida como Lei de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (30)$$

onde:  $\tau$  é o tempo de relaxação;

$\tau_0^{-1}$  é a probabilidade do átomo saltar;

$E$  é a energia de ativação do processo de relaxação;

$k$  é a constante de Boltzmann;

$T$  é a temperatura.

É possível então, tratar as equações de Debye como função da temperatura. Considerando  $\omega$  constante para uma dada temperatura:

$$\ln(\omega\tau) = \ln(\omega\tau_0) + \frac{E}{kT} \quad (31)$$

Sendo  $\omega$  uma constante para uma dada temperatura, a condição básica para ocorrência do pico associado ao processo de relaxação é:

$$\tau\omega = 1 \quad (32)$$

Substituindo a equação de Arrhenius na condição de ocorrência do pico de relaxação (eq. 4) e aplicando o logaritmo conforme a equação 31, obtemos:

$$\ln f = -\ln \pi \tau_0 - \left( \frac{E}{kT} \right) \quad (33)$$

O atrito interno e a frequência em função da temperatura medidos nas proximidades do pico podem ser usados para obter informações importantes sobre difusividade atômica, energia de ativação, a formação de diferentes defeitos pontuais e seu reordenamento ocasionado pelo efeito de uma tensão mecânica aplicada externamente.

Portanto, se traçarmos a curva de  $J_1$  e  $J_2$  (eq. 10 e 11) 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 por<sup>8</sup>:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \phi = \frac{J_2}{J_1} \quad (34)$$

Então:

$$Q^{-1} = \left( \frac{\Delta}{(1 + \Delta)^{1/2}} \right) \left( \frac{\omega \tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2} \right) \quad (35)$$

onde:

$$\Delta = \delta J / J_N \quad (36)$$

$$\tau_r = \tau (1 + \Delta)^{-1/2} \quad (37)$$

A quantidade adimensional  $\Delta$  é denominada intensidade de relaxação.

Para valores pequenos de intensidade da relaxação,  $\tau_r$  e  $\tau$  são praticamente indistinguíveis e o atrito interno pode então ser escrito como<sup>26</sup>:

$$Q^{-1} = \Delta \left( \frac{\omega \tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2} \right) \quad \Delta \ll 1 \quad (38)$$

Representando o atrito interno através da Lei de Arrhenius para o tempo de relaxação, podemos escrever a eq. (38) como:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{2} \operatorname{sech} \left[ \frac{E}{k} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (39)$$

onde:

$$\Delta = \frac{2Q_m^{-1}T_m}{T} \quad \Delta \ll 1 \quad (40)$$

## V - CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas neste trabalho constituem policristais e foram preparadas na Universidade Federal do Espírito Santos (UFES). O processo de preparação da amostra envolveu basicamente quatro etapas: a mistura dos pós, a calcinação, o recozimento intermediário em atmosfera de oxigênio e o recozimento final.

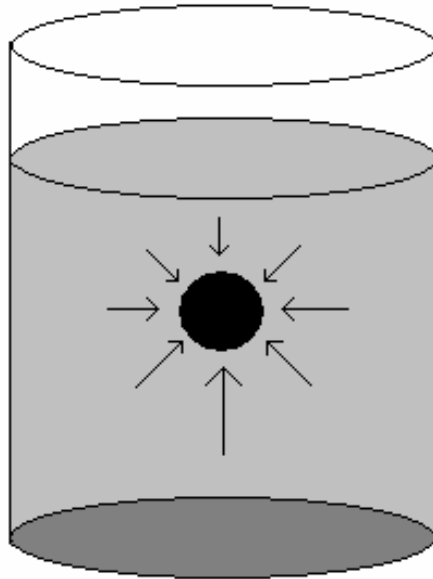
A mistura dos pós se deu através dos óxidos  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{CuO}$ , numa proporção molar de 0,5:2:3. Essa mistura foi moída por atrito mecânico resultando num pó cerâmico amorfo e posteriormente calcinado em uma primeira etapa a uma temperatura média de 1123 K, com o objetivo de eliminar carbonatos. Numa segunda etapa, a calcinação foi em torno de 1293 K para obtenção da cristalinidade do material.

Os pós resultantes foram homogeneizados em uma almofariz de ágata e pastilhados com 0,5 GPa numa matriz retangular ( $40 \times 5 \times 4 \text{ mm}^3$ ). As amostras foram sinterizadas quatro vezes com homogeneizações intermediárias. Os ciclos térmicos foram efetuados com taxa de aquecimento de 300 K/h até 1293 K, permanecendo nesta temperatura por 24 horas e depois trazidas à temperatura ambiente numa taxa de  $-60 \text{ K/h}$ .

Primeiro foram recebidas duas amostras denominadas SBCO#1 e SBCO#2. Após aproximadamente 8 meses foi recebida uma terceira amostra denominada SBCO#3.

### V.1 - Medidas de Densidade

Quando mergulhamos um material qualquer em um líquido, verificamos que este exerce sobre o material, uma força de sustentação, isto é, uma força dirigida para cima, que tenta impedir que o corpo afunde no líquido. Esta força vertical para cima é conhecida como Empuxo. O líquido exerce forças de pressão em toda a superfície do material e como a pressão aumenta com a profundidade, as forças exercidas na parte inferior do corpo, são maiores do que as forças exercidas na parte superior e se distribuem da maneira representada na figura 8.



**Figura 8** – Diagrama de forças atuantes em um corpo imerso em um fluido.

No século III a.C., o filósofo, matemático e físico Arquimedes, descobriu como calcular o Empuxo que atua em corpos mergulhados em líquidos e suas conclusões foram expressas pelo conhecido Princípio de Arquimedes: “O valor do Empuxo que atua em um corpo mergulhado em um líquido é igual ao peso do líquido deslocado pelo corpo”<sup>27</sup>.

Pelo princípio de Arquimedes temos que:

$$E = m_l g \quad (41)$$

onde :  $m_l$  é a massa do líquido deslocado e  $g$  a aceleração da gravidade.

Sendo  $\rho_l$  a densidade do líquido e  $V_l$  o volume do líquido deslocado, então:

$$E = \rho_l g V_l \quad (42)$$

Em um estado de equilíbrio hidrostático, o Empuxo  $E$  é igual ao peso do líquido deslocado  $P_l$  e o peso total do objeto é:



$$P_t = P_l + E \quad (43)$$

Então:

$$m_{ar}g = m_l g + \rho_l g V \quad (44)$$

onde:  $m_{ar}$  é a massa medida no ar e  $m_l$  é a massa medida num determinado líquido.

Como :

$$V = \frac{m_{ar}}{\rho_m} \quad (45)$$

Combinando as equações 44 e 45 obtemos:

$$m_{ar} = m_l + \rho_l \frac{m_{ar}}{\rho_m} \quad (46)$$

Conhecendo a massa do objeto medido no ar e imersa no líquido e a densidade do líquido que foi utilizado pode-se determinar a densidade do material. Para a medida de densidade do SBCO foi utilizada uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation e como líquido álcool isopropílico ( $\rho_l = 0,79 \text{ g/cm}^3$ ), foi encontrado o valor de de  $6,24 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ .

## V.2 - Difração de Raios X

### V.2.1 – Características dos Raios X

As diferentes radiações do espectro eletromagnético resultam em diferentes efeitos quando interagem com a matéria. Para as frequências correspondentes às ondas de rádio, por exemplo, o corpo humano é transparente. Já as frequências nas faixas das microondas,

infravermelhas e luz visível são absorvidas com maior intensidade. O ultravioleta emitido pelo sol é absorvido por uma fina camada da pele. Na região de raios X, o corpo humano torna-se transparente novamente uma vez que, a maioria dos mecanismos de absorção são fracos e somente pequena fração da radiação é absorvida (osso).

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Röntgen. Ele descobriu que uma radiação penetrante era obtida quando elétrons em alta velocidade eram subitamente freados. A natureza da radiação foi objeto de discussões por muitos anos, sendo esta a razão para o nome de radiação X ou raios X<sup>28</sup>.

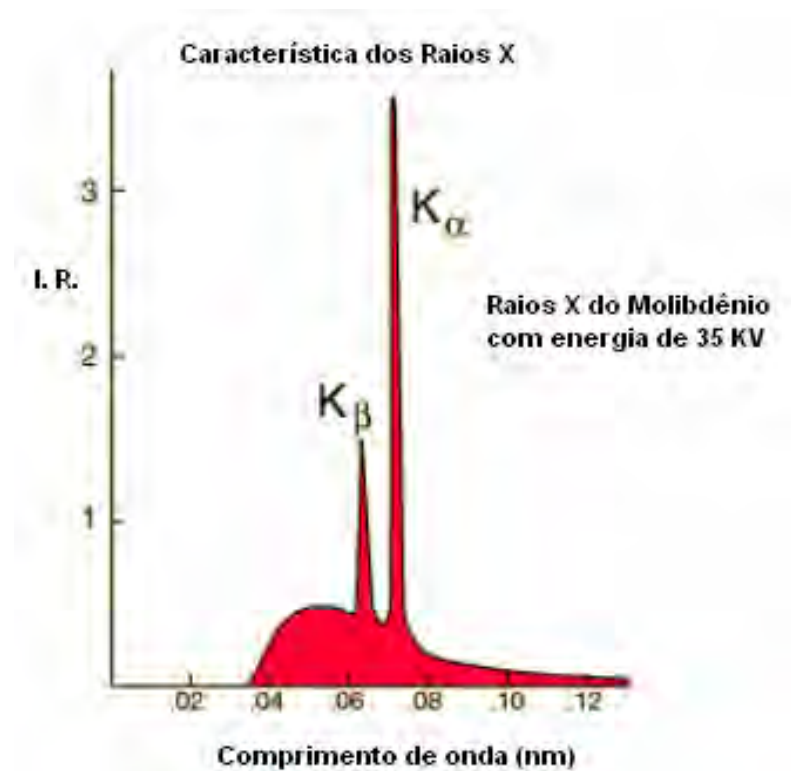
Hoje em dia sabemos que os raios X são radiações eletromagnéticas com propriedades típicas como polarização, interferência e difração, porém com comprimentos de onda muito curtos. Cada porção do espectro eletromagnético tem energias quantizadas apropriadas para excitação de determinados tipos de processos físicos.

A produção de raios X envolve tipicamente o bombardeio de alvos metálicos em um tubo de raios, onde os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial de dezenas ou centenas de quilovolts. Esse bombardeio de elétrons faz com que elétrons das camadas mais internas do metal sejam ejetados. As vacâncias (buracos) que se formam nesse processo são preenchidas pelos elétrons que decaem de níveis mais elevados, emitindo raios X com frequências associadas com a diferença entre os níveis atômicos envolvidos no processo. As frequências características de raios X podem ser analisadas a partir do modelo de Bohr.

Os raios X possuem comprimentos de onda que são da ordem de  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ) e são emitidos a partir de elementos pesados quando seus elétrons sofrem transições entre os níveis atômicos de menor energia. São utilizados para estudar estruturas cristalinas pelo método da Difração de Raios X (DRX). 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.

A emissão característica de raios X que apresenta dois picos finos, como ilustrado na figura 9, ocorre quando são produzidas vacâncias no nível  $n = 1$  ou camada K do átomo e os elétrons decaem do nível superior através do gap. Os raios X produzidos pelas transições dos níveis  $n = 2$  para  $n = 1$  são denominados de K-alfa, no caso de transições a partir do nível  $n = 3$  são chamadas de K-beta<sup>29</sup>.



**Figura 9** - Intensidade relativa (I.R.) dos picos de raios X em função do comprimento de onda<sup>29</sup>.

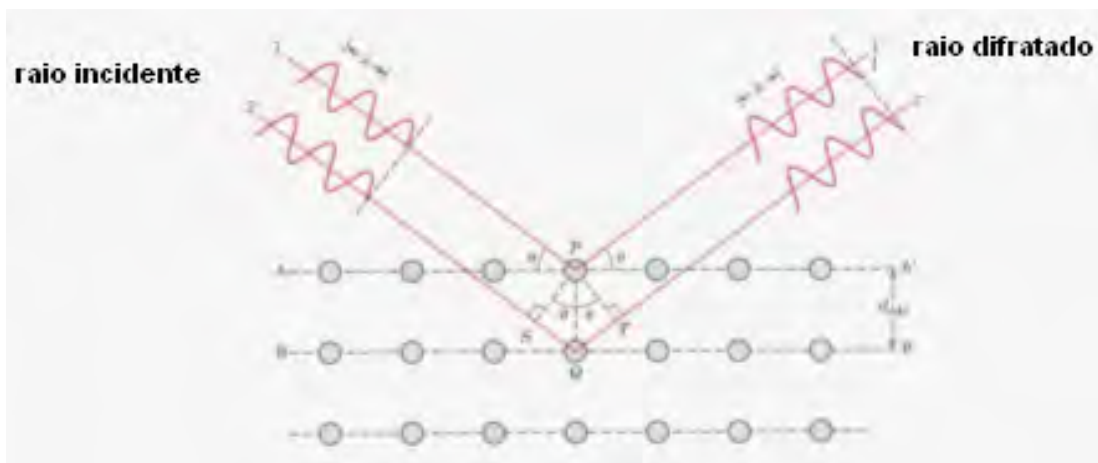
### V.2.2 - Lei de Bragg

Quando os raios X interagem com a rede cristalina de um material ocorre o espalhamento das ondas incidentes com diferentes intensidades, conforme as seguintes condições: o ângulo de

incidência é igual ao ângulo de espalhamento e a diferença da distância percorrida pela onda é igual a um número inteiro de comprimento de onda.

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 onda. 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.

A Figura 10 ilustra um esquema dos raios X chocando-se contra um grupo de planos atômicos com índices (hkl) e com um ângulo  $\theta$  entre o feixe incidente e os planos atômicos. A distância entre os planos  $d_{hkl}$ , é também chamada de espaçamento interatômico.



**Figura 10** – Esquema da difração de raios X para N planos cristalinos<sup>30</sup>.

O espalhamento e a conseqüente difração de raios X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raios X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não mantém a fase nem a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada. Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja estabelecida a seguinte condição<sup>31</sup>:

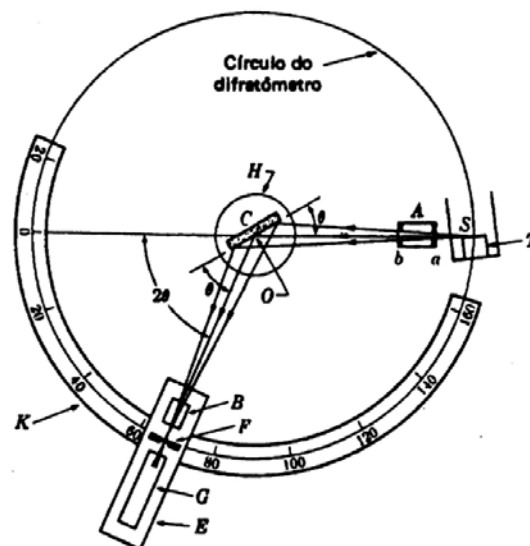
$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (47)$$

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 e  $\theta$  é o ângulo de incidência. Usualmente é conveniente dividir ambos os lado da equação por  $n$  e definir  $d/n$  como  $d_{hkl}$ , obtendo-se assim:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (48)$$

### V.2.3 -Método do Pó

O método do pó é muito usado no estudo de amostras policristalinas. Nele, a amostra é reduzida a pequenas partículas, 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 11 ilustra o funcionamento de um difratômetro de raios X<sup>28</sup>.



**Figura 11** – Difratômetro de raios X.

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.

Através de um 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 aparatos 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  $2\theta$  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.

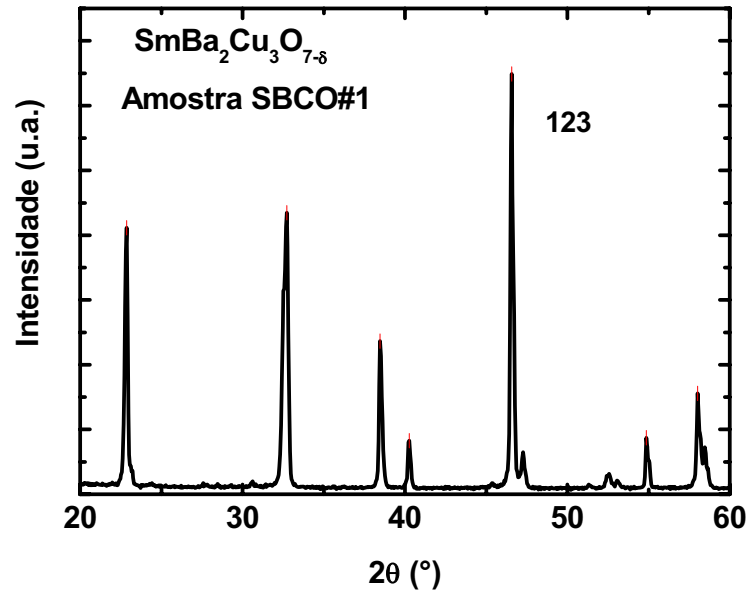
Em nosso caso, as medidas foram efetuadas automaticamente, controladas por um microcomputador. O contador foi colocado em uma posição  $2\theta$  inicial e foi efetuada em uma varredura com velocidade angular constante até um valor final de  $2\theta$ . O resultado final é uma curva da intensidade em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

As medidas de difração foram realizadas na Central de Laboratórios da Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku D/Max- 2100/PC (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) controlado por um microcomputador e os dados foram coletados automaticamente. A figura 12 mostra uma fotografia do equipamento.

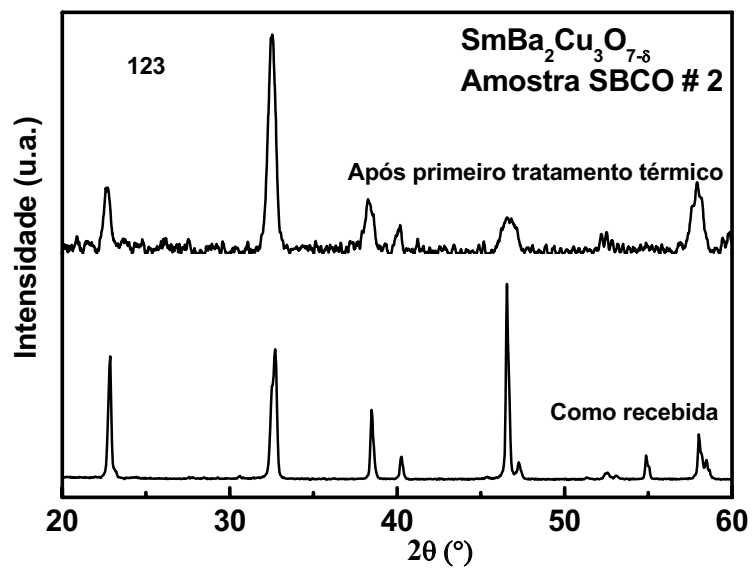


**Figura 12** – Fotografia do difratômetro de raios X utilizado.

A Figura 13 mostra o difratograma de raios X para a amostra de SBCO#1, medida como recebida e a figura 14 mostra o difratograma para a amostra SBCO#2 medida da maneira como recebida e após um primeiro recozimento a 773 K. Em todos os difratogramas observa-se apenas uma fase presente no material, mesmo após o recozimento indicando que não ocorreram mudanças estruturais significativas com o recozimento<sup>32</sup>.



**Figura 13** - Difratoograma de raios X para amostra SBCO#1, medida como recebida.



**Figura 14** - Comparação do difratograma de raios X para a amostra de SBCO#2, medida como recebida e após tratamento térmico.



### V.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A evidência da existência os átomos é, na sua maior parte, de natureza indireta. Atualmente existem métodos para propiciar a observação direta de seu comportamento. Esses métodos são a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a microscopia de Varredura de Campo Iônico (MVCI) e a Microscopia de Varredura por Tunelamento que se baseiam em princípios diferentes, mas possuem um significado comum<sup>33</sup>.

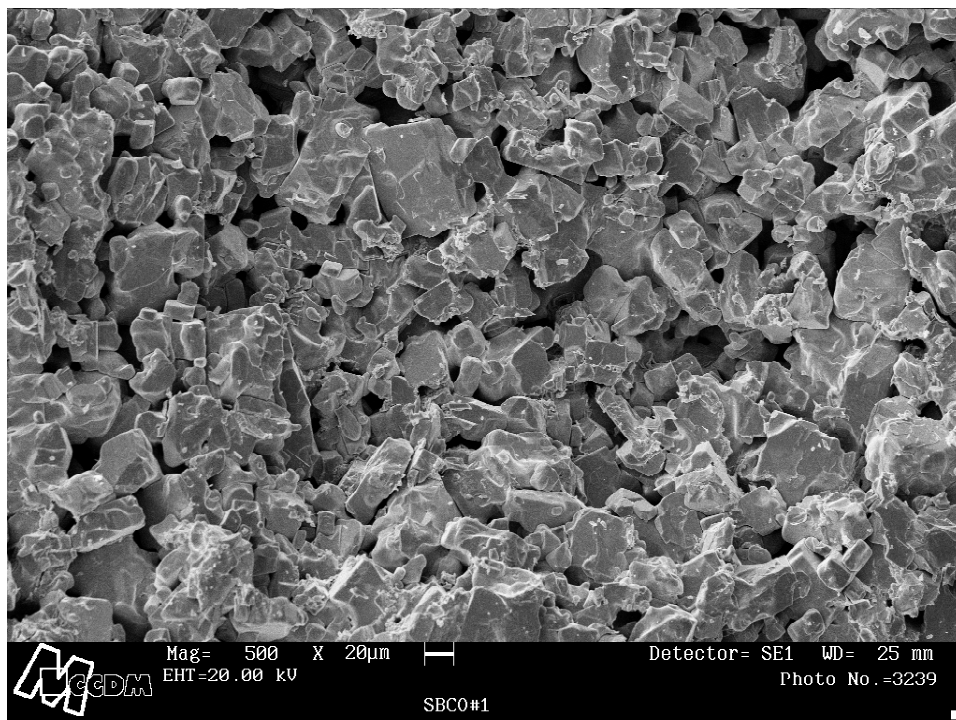
O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) talvez seja o mais simples dos microscópios no quesito simplicidade e facilidade na preparação das amostras, no entanto, nem todas sobrevivem a um feixe de elétrons e algumas amostras precisam de uma película de ouro e não funcionam ao ar ou em solução.

Seu princípio de funcionamento está fundamentado em dois feixes de elétrons que são usados simultaneamente, um colidindo com a amostra a ser examinada e o outro colide com tubo de raios catódicos visto pelo operador. Como um resultado do impacto do feixe incidente na amostra uma variedade de emissões de fótons e elétrons são produzidas O sinal escolhido é coletado, detectado, amplificado e usado para modular o brilho do segundo feixe de elétrons até que um grande sinal coletado produza um ponto fraco. Os dois feixes estão fazendo a varredura simultaneamente até que para cada ponto varrido na amostra exista um ponto correspondente no tubo de raios catódicos. Tipicamente, os feixes varrem padrões quadrados na amostra de tubos de raios catódicos. A imagem que aparece na tela representa as características da superfície da amostra. A superfície deve ou não ser polida e atacada, mas deve ser eletricamente condutiva.

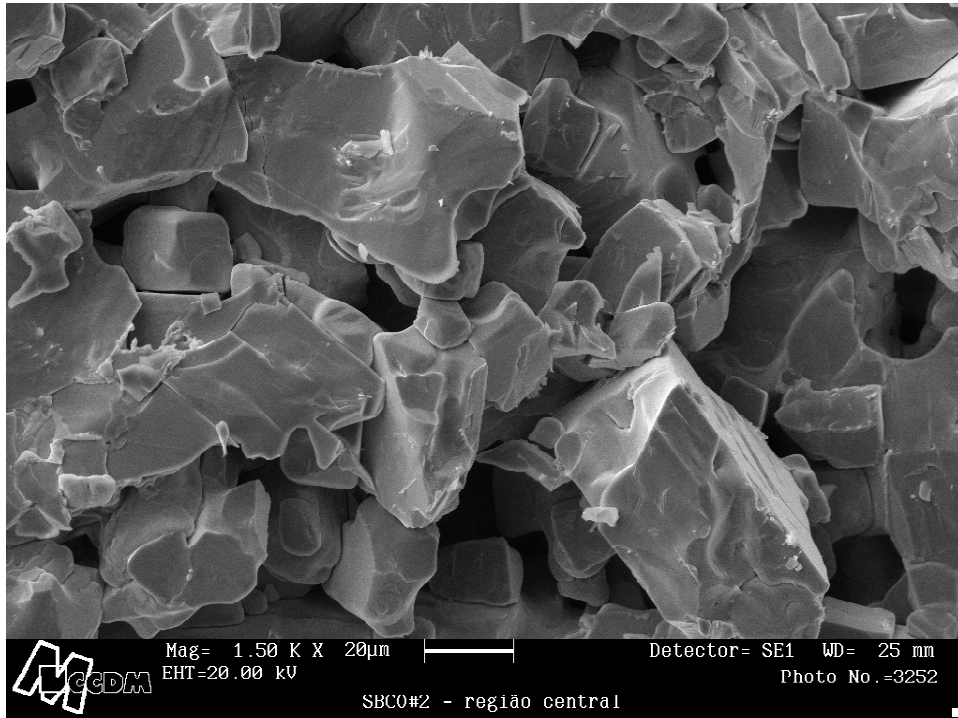
Para este trabalho, uma vez que à temperatura ambiente o material possui comportamento isolante, foi necessário revestir a amostra com um condutor metálico muito fino.

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Foi utilizado o equipamento Stereoscam 440 da Leica.

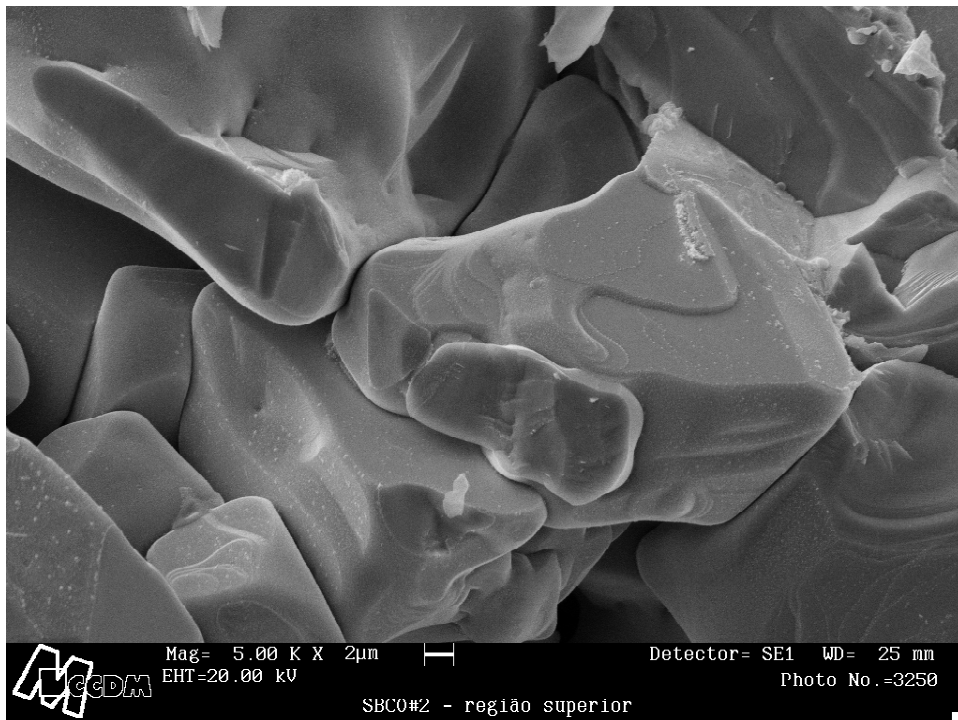
As figuras 15 a 17 mostram os resultados da MEV para a amostra SBCO#1, realizadas com diferentes graus de resolução. As amostras SBCO#2 e SBCO#3 possuem morfologia semelhante à apresentada aqui. Pode-se observar que a amostra possui alta porosidade e a presença de grãos grandes, homogêneos e arredondados, característicos deste tipo de material produzido por reações no estado sólido<sup>32</sup>.



**Figura 15** - Resultado de MEV para a amostra de SBCO#1 com aumento de 500 vezes.



**Figura 16** - Resultado de MEV para a amostra SBCO#1 com aumento de 1500 vezes.



**Figura 17** - Resultado de MEV para a amostra de SBCO#1 com aumento de 5000 vezes.

#### V.4 - Espectrometria por Dispersão de Energia

Com o objetivo de verificar a composição química da amostra, foi realizada uma medida de Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) para a amostra SBCO#1.

O princípio de funcionamento de um espectrômetro EDS é baseado na energia de um fóton e na frequência da onda eletromagnética através da relação  $E = h\nu$  em que  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da onda eletromagnética. O conceito de fóton é usado em todo o espectro eletromagnético e se este penetrar em uma superfície de um material metálico, atinge um elétron e transfere a este elétron toda a sua energia. Esse elétron, para abandonar o metal, deve realizar determinado trabalho cujo valor é uma constante característica de cada material <sup>5</sup>.

Nas medidas de EDS, o detector do instrumento é atingido quase que simultaneamente por fótons com energias correspondentes a todo o espectro eletromagnético na faixa dos raios X sendo então possível 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 correspondente a uma faixa de voltagem. Quando um pulso de voltagem atinge o detector, ele é alocado ao canal apropriado ao seu valor e o analisador armazena todo o espectro, que pode ser obtido em segundos ou minutos<sup>33</sup>.

Sendo o material cerâmico isolante na temperatura ambiente, foi necessário cobrir a superfície com uma camada de ouro para estabelecer o contato elétrico.

A figura 18 mostra o resultado de EDS para a amostra SBCO#1. Pode-se observar a presença de todos os elementos que compõem o material. Pode-se observar ainda que não há presença significativa de impurezas no material. As amostras SBCO#2 e SBCO#3 mostram comportamentos semelhantes ao apresentado aqui.

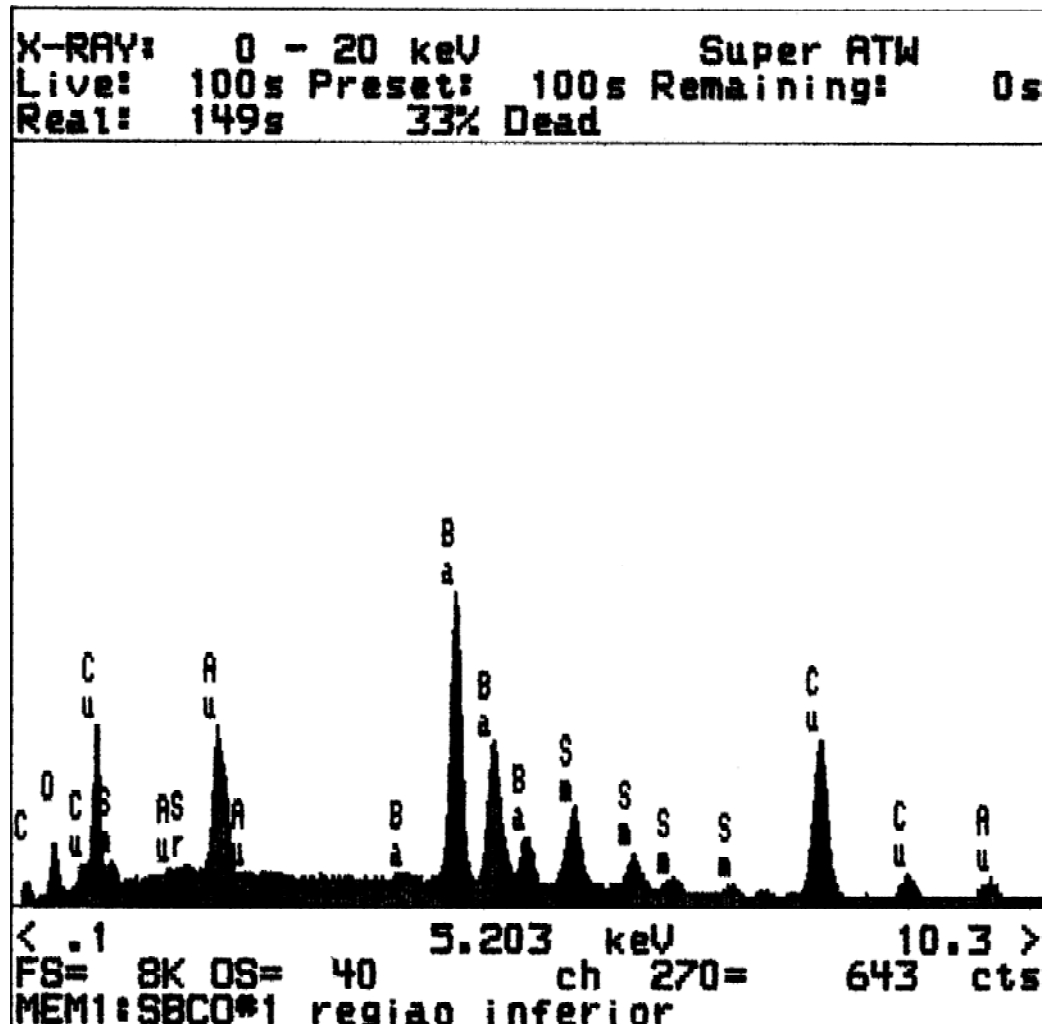


Figura 18 - Resultado de EDS para a amostra SBCO#1.

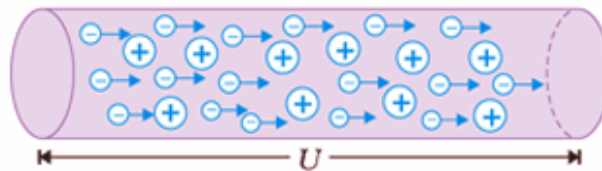
## V.5 - Resistividade Elétrica

### V.5.1 - Mobilidade Eletrônica

Quando iniciamos estudos sobre eletricidade em condutores metálicos, temos contato com três propriedades fundamentais: corrente elétrica, resistência elétrica e potencial elétrico. O termo corrente elétrica está associado a um fluxo de carga através do condutor. No caso dos condutores metálicos, este fluxo de carga está associado diretamente ao transporte de elétrons que são transferidos de um ponto de maior potencial elétrico para um de menor potencial. Ao atravessar

um determinado material, a corrente de elétrons sofre resistência ao seu movimento e cada material apresenta uma resistência diferenciada<sup>34</sup>.

A resistência elétrica é uma medida de oposição ao movimento dos portadores de carga, ou seja, a resistência elétrica representa a dificuldade que os portadores de carga encontram para se movimentarem através de um condutor, conforme ilustra a figura 19. Quanto maior a mobilidade dos portadores de carga, menor a resistência elétrica do condutor.



**Figura 19** - Modelo do movimento de portadores de carga em um material.

Ao moverem-se através de um condutor, alguns elétrons colidem com outros átomos da rede, com átomos extras ou com defeitos na rede. Elétrons ao redor dos átomos nos sólidos acabam impedindo o crescimento da corrente.

Há uma simples relação entre a voltagem aplicada  $V$  e a corrente  $I$ , chamada lei de Ohm. Estas quantidades fundamentais estão relacionadas entre si pelo que conhecemos como Lei de Ohm, expressada matematicamente por:

$$V = IR \quad (49)$$

onde:  $R$  representa a resistência do material através do qual a corrente está passando. O valor de  $R$  é influenciado pela configuração da amostra.

Esta expressão nos diz que o fluxo de elétrons em um condutor ( $I$ ) é diretamente proporcional à diferença de potencial aplicada. A constante de proporcionalidade entre as duas quantidades será a resistência elétrica do material. Em outras palavras, para um condutor

metálico, sob o efeito de uma diferença de potencial, quanto menor a resistência elétrica do material, maior será a corrente circulando através do mesmo e vice-versa. Quando 1 A de corrente flui através de um material que apresenta uma resistência de 1  $\Omega$  temos uma diferença de potencial de 1 V.

Das três propriedades mencionadas acima, a resistência é a única que preserva as características elétricas do material e conseqüentemente pode ser utilizada como uma propriedade apropriada para classificar diferentes materiais como bons e maus condutores de eletricidade. Uma outra propriedade que pode ser empregada para classificar estas mesmas propriedades elétricas de materiais é a condutância elétrica. Esta propriedade corresponde única e exclusivamente ao inverso da resistência e pode ser entendida fisicamente como a facilidade com que um determinado material permite a condução de corrente elétrica.

A resistividade ( $\rho$ ) é independente da geometria da amostra, mas está relacionada a R através da expressão:

$$\rho = \frac{AR}{L} \quad (50)$$

onde:  $L$  representa a distância entre dois pontos onde é medida a voltagem e  $A$  é a área de seção reta perpendicular à direção da corrente. A partir da Lei de Ohm, temos:

$$V = I \left( \frac{L}{A} \right) \rho \quad (51)$$

Atualmente verifica-se que a condução elétrica ocorre pela migração, de elétrons ou íons, em distâncias da ordem do tamanho dos cristais. Geralmente predomina a condução por um ou outro carregador, mas em alguns materiais inorgânicos observa-se a condução eletrônica e iônica simultaneamente.

Num material supercondutor, em uma certa temperatura característica denominada temperatura crítica ( $T_c$ ), o material apresenta resistividade elétrica praticamente nula, ou seja, atinge valores de resistência elétrica muito baixas, impossíveis de serem detectados. 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<sup>35,36</sup>.

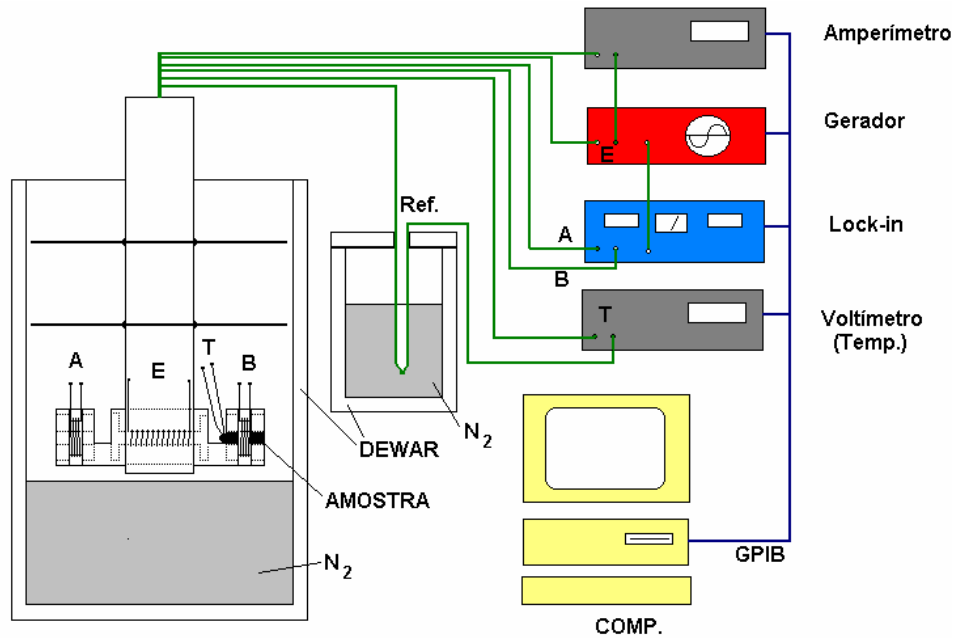
#### (a) V.5.2 – Método das 4 Pontas

O método mais utilizado para caracterização elétrica de materiais é o método das quatro pontas, pois ele é mais eficaz para determinar condutividade elétrica em materiais que possuem alta resistência elétrica nos contatos amostra-terminais. Nesse método, duas das quatro pontas servem para transportar a corrente elétrica e as outras duas para monitorar a tensão<sup>37</sup>. Embora as duas pontas que transportam a corrente ainda possuam resistências elétricas associadas com a propagação da corrente e com os contatos, o mesmo não ocorre nas outras duas pontas, pois nestas, a tensão é medida com um potenciômetro (o qual não extrai corrente) ou com um voltímetro de alta impedância (que extrai muita pouca corrente). Assim, as resistências remanescentes são muito pequenas e podem ser desprezadas no cálculo da resistividade elétrica. A amostra já fechada no invólucro de cobre é imersa lentamente em uma garrafa térmica com  $N_2$  líquido até atingir 77 K. O sistema é deixado em repouso para que o  $N_2$  evapore e aqueça lentamente e o computador faz a leitura a cada 0,5 K através dos canais do amplificador lock-in no modo diferencial A-B com sinal de sincronismo da fonte geradora. A figura 20 mostra uma ilustração do arranjo experimental para a medida de resistividade elétrica utilizando o método das quatro pontas. Neste trabalho, a medida foram realizada utilizando um sistema de resistividade AC Quatro Pontas com frequência de 72 Hz e corrente de 100  $\mu A$ .

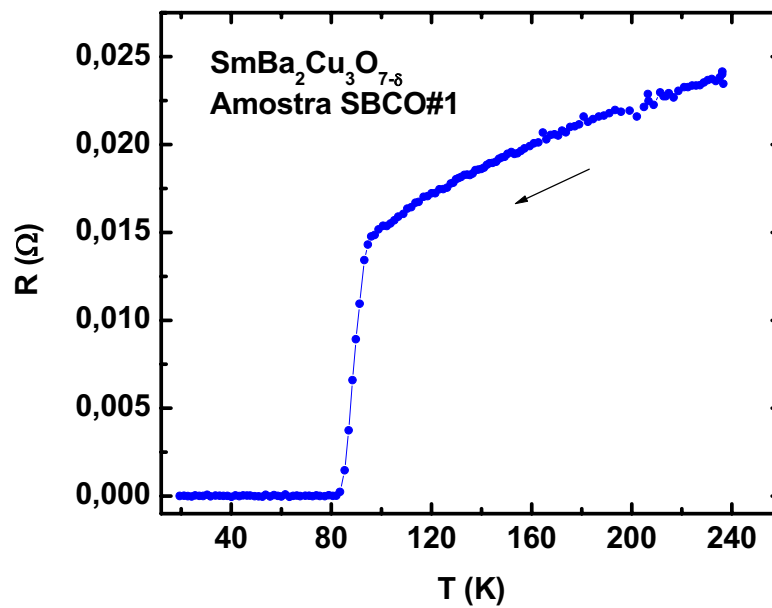
A figura 21 apresenta uma medida de resistência elétrica para a amostra SBCO#1, mostrando a queda abrupta da resistência elétrica, caracterizando assim o comportamento supercondutor da amostra. É possível observar que a  $T_c$  de o set do material está em torno de 90 K que inclui o mesmo na categoria de materiais supercondutores de alta temperatura crítica.



Este resultado está de acordo com vários outros observados na literatura<sup>16,32</sup>. As outras duas amostras apresentam resultado idêntico ao apresentado na figura 21.



**Figura 20** - Arranjo experimental para medição de resistividade elétrica através do método das quatro pontas<sup>37</sup>.



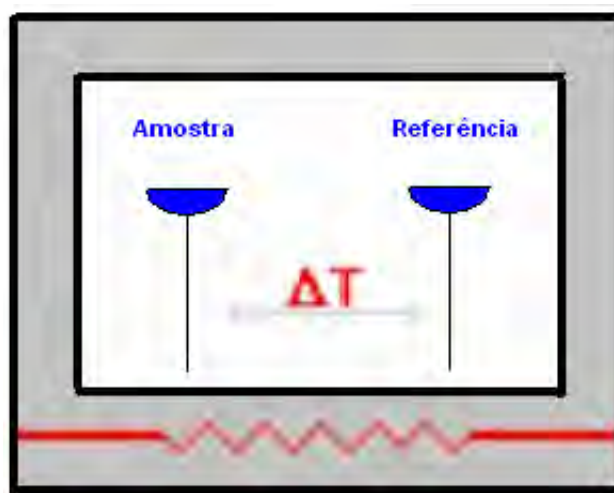
**Figura 21** - Resistência elétrica em função da temperatura para a amostra SBCO#1.

## V.6 - Análises Térmicas

A análise térmica é definida como um grupo de métodos pelos quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, uma mistura e/ou um reagente são medidas como função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra está sujeita a um programa de temperatura controlada. O programa pode consistir em aquecer ou resfriar (dinâmico), ou manter a temperatura constante (isotérmica), ou qualquer seqüência destes.

Os métodos térmicos são técnicas de multicomponentes e incluem termogravimetria (TG), análise diferencial térmica (DTA) e calorimetria diferencial de varredura. Estes métodos são de grande utilidade para o controle da qualidade e aplicações de investigação sobre produtos industriais como cerâmicas, polímeros, produtos farmacêuticos, metais e ligas<sup>38</sup>.

A figura 22 mostra o diagrama do compartimento de DTA no qual são colocados dois cadinhos (da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)), e dois sensores de temperatura (um sensor de cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.



**Figura 22** - Diagrama do aparato experimental em análises térmicas.

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura. A referência usada é um cadinho vazio.

Ao longo do programa de aquecimento, a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Supercondutores da UNESP, Campus de Bauru onde foi utilizado um equipamento de Termo-Análise Simultâneo da Netzsch, iniciando as medidas com temperatura de 300 K, indo até 1473 K com taxa de aquecimento de 10 K/min. A figura 23 mostra uma fotografia do equipamento.

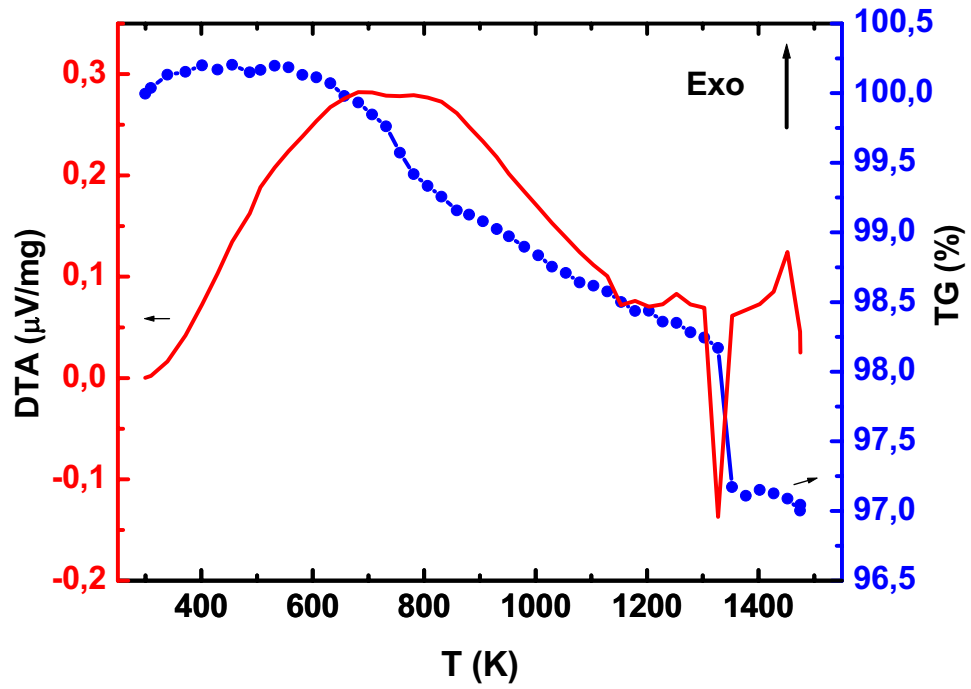
Esta análise teve como principal objetivo estabelecer os tratamentos térmicos mais adequados para o material estudado.

A figura 24 mostra a análise térmica (DTA e TG) realizada para a amostra de SBCO#1, onde o sentido endotérmico é voltado para baixo. Pode-se observar um processo exotérmico próximo dos 673 K onde as impurezas que ainda presentes na amostra estão sendo eliminadas. Entre 773 K e 1153 K, aproximadamente, observa-se um processo endotérmico com a respectiva perda de massa em grande parte, devido à perda de oxigênio presente na amostra. Após este intervalo, processos endo/exotérmicos são observados possivelmente em função de transições de fases estruturais do material e após 1300 K, a amostra começa a se fundir. As amostras SBCO#2 e SBCO#3 mostraram comportamento análogo ao apresentado até aqui.

Estabeleceu-se então, tratamentos térmicos de até 1073 K para garantir que não ocorressem mudanças estruturais no material.



**Figura 23** – Fotografia do sistema de análises térmicas.



**Figura 24** - DTA e TG em função da temperatura para SBCO#1.

## V.7– Sistema de Espectroscopia Mecânica (Atrito Interno)

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 atômica. Dos instrumentos utilizados para investigação do fenômeno da anelasticidade, o pêndulo de torção invertido é o mais adequado por causa da facilidade no manuseio e na obtenção da variação de temperatura. Nesta técnica, a amostra é colocada a vibrar em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), que causa a dissipação de energia sob a forma de calor, devido à existência de atrito interno<sup>39</sup>.

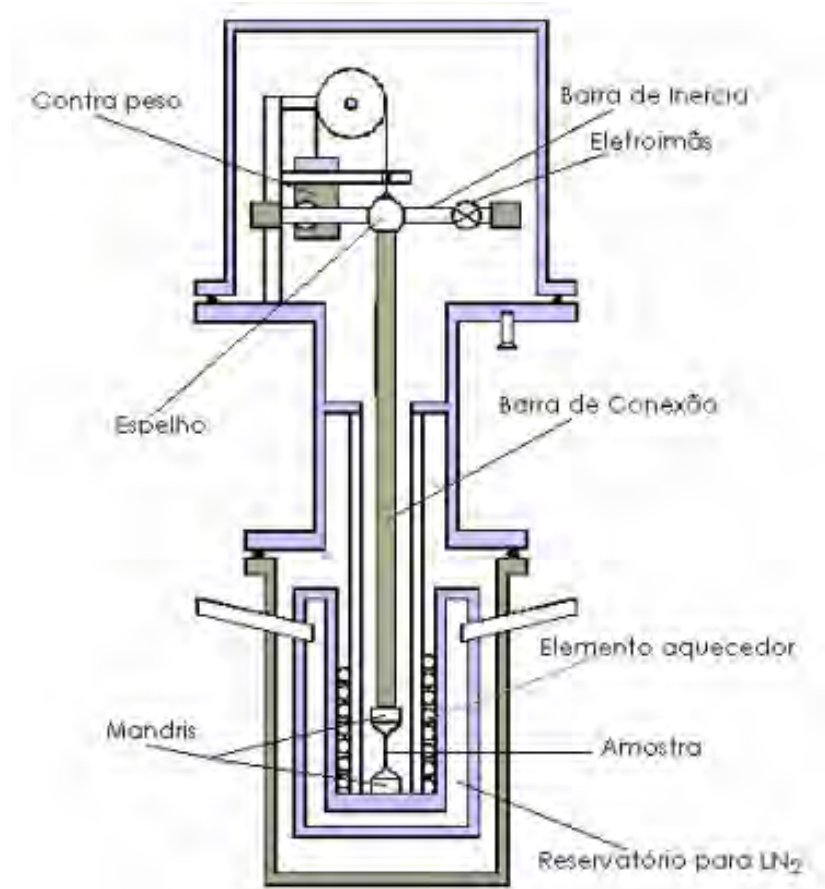
No Pêndulo de Torção, esta dissipação de energia por ciclo é medida através do decremento logarítmico das vibrações livres que é, a menos de uma constante, o próprio atrito interno da amostra<sup>8</sup>:

$$Q^{-1} = \frac{1}{N\pi} \ln\left(\frac{A_0}{A_N}\right) \quad (52)$$

onde: N é o número de oscilações durante o qual a amplitude decresce de  $A_0$  para  $A_n$ .

As medidas foram efetuadas utilizando um pêndulo de torção invertido, 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.

O pêndulo é constituído de forma que a massa de inércia (que determina essencialmente a frequência) está situada acima da amostra, suspensa por um fio inextensível com momento de inércia desprezível. A amostra é colocada na parte inferior do pêndulo, fixada pelas extremidades através de dois mandris, um preso ao corpo do pêndulo e outro preso a extremidade da haste ligada à barra de inércia. Dois pequenos blocos de ferro, um de cada lado da barra, os quais juntamente com dois eletroímãs acionados por uma fonte de corrente elétrica externa vão dar o deslocamento inicial ao sistema tirando a amostra do equilíbrio. O nome Pêndulo de Torção Invertido vem justamente do fato da amostra estar presa na parte inferior e o sistema oscilar na parte superior. A figura 25 mostra um diagrama do pêndulo de torção com seus componentes<sup>39</sup>.



**Figura 25** - Diagrama do pêndulo de torção invertido.

No centro da barra de inércia existe um espelho, onde um feixe de luz de um laser de He-Ne incide e é refletido para um anteparo onde estão os sensores óticos compostos de fotodiodos, que estão conectados a um microcomputador responsável pela coleta das medidas de tempo de oscilação, obtendo o atrito interno usando o método das velocidades<sup>39</sup>.

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 atinja o espelho e seja refletido para os fotodiodos. 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 autotransformador 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 parte central da amostra), juntamente com um multímetro digital HP3401A.

Como o movimento do pêndulo é o movimento de um oscilador 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 fotodiodos e medindo o tempo que o feixe leva para ir de um fotodiodo 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<sup>40</sup>.

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 fotodiodos posicionados num anteparo, e separados por uma distância de 1,00 cm. A figura 26 mostra uma fotografia do sistema de medidas de espectroscopia mecânica.

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

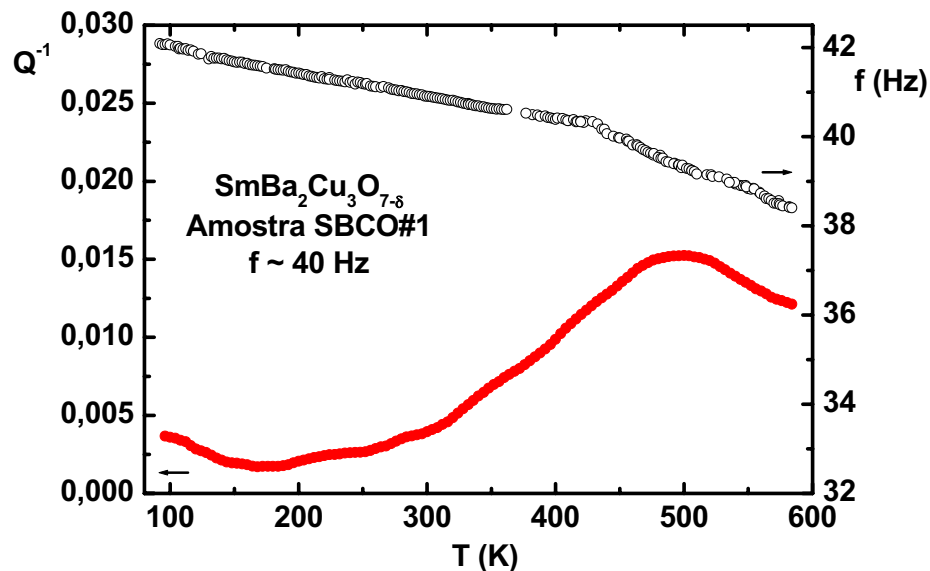




**Figura 26** - Fotografia do sistema de medidas de atrito interno.

## VI - RESULTADOS E DISCUSSÕES

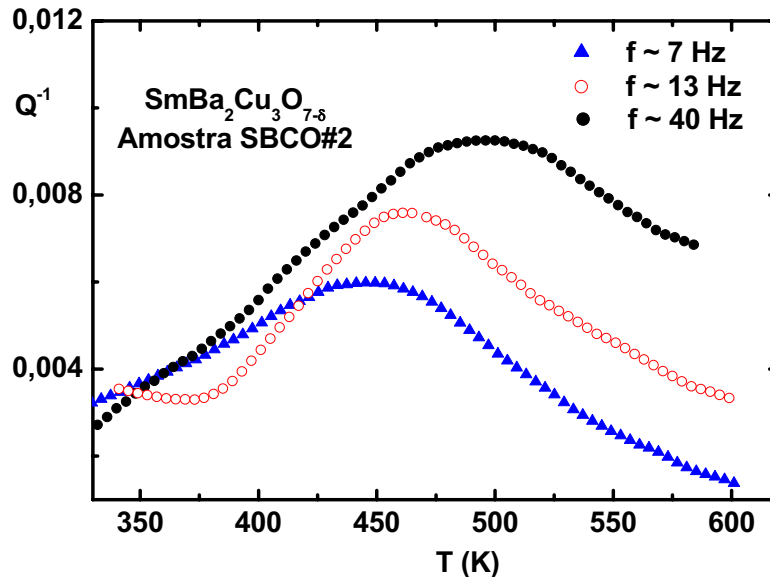
A figura 27 mostra o espectro de atrito interno para a amostra SBCO#1, medida em vácuo com frequência de aproximadamente 40 Hz. Pode-se observar uma estrutura de relaxação (pico) entre 400 e 600 K e um correspondente “degrau” no módulo torsional (frequência), associado ao pico, que é o comportamento característico de um processo de relaxação do tipo Debye. Esta estrutura de relaxação foi atribuída aos saltos de átomos de oxigênio entre as posições O1 e O5 da rede e estes saltos envolvem uma reorientação de 90° no dipolo elástico, semelhante ao observado em amostras de YBCO<sup>41</sup>



**Figura 27** - Atrito interno e frequência para a amostra SBCO#1, medida com frequência em torno de 40 Hz.

Para comprovar a suposição acima, foram efetuadas medidas em uma segunda amostra, SBCO#2. A figura 28 mostra o espectro de atrito interno para esta amostra, medido com outras duas frequências e analisado somente na região de temperatura em que ocorreu o processo. Pode-se observar a mesma fenomenologia observada anteriormente, porém, há um deslocamento

do pico para a região de temperatura mais alta com o aumento da frequência, caracterizando o processo de relaxação como termicamente ativado<sup>42</sup>.

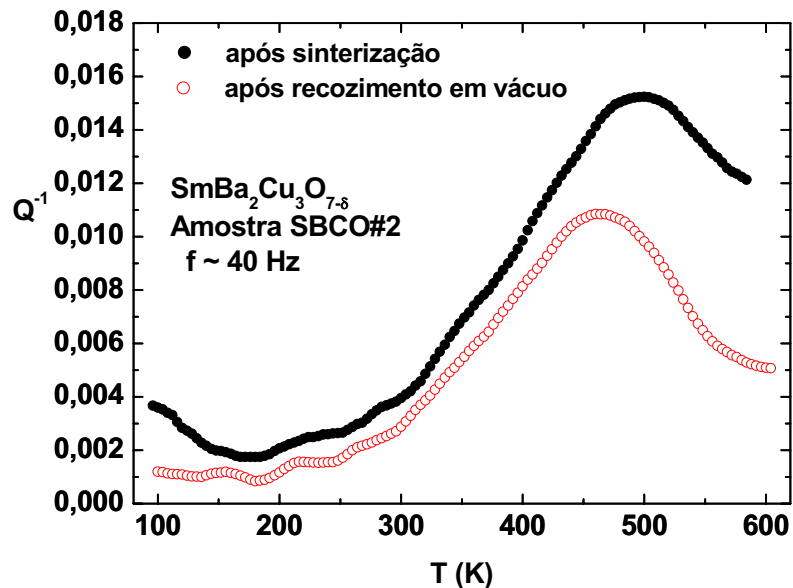


**Figura 28** - Comparação do atrito interno em diferentes frequências para a amostra SBCO #2.

Posteriormente, a amostra foi submetida a um recozimento em vácuo. Este tratamento teve como objetivo reduzir a concentração de oxigênio intersticial presente no material. A figura 29 mostra o resultado destas medidas.

Num processo de relaxação do tipo Debye, a intensidade do pico está diretamente relacionada com a concentração das entidades relaxantes<sup>8</sup>. Neste caso, a redução na intensidade do pico está sendo relacionada com a quantidade de oxigênio intersticial perdida durante o aquecimento em vácuo, reforçando ainda mais a suposição inicial que o processo de relaxação observado seja devido a oxigênio intersticial<sup>41</sup>.

A figura 30 mostra o espectro de relaxação mecânica para a amostra SBCO#3, medida como foi preparada, com frequência de aproximadamente 15 Hz, onde verificamos a presença da mesma estrutura de relaxação em torno de 500 K, assim como o degrau na frequência.



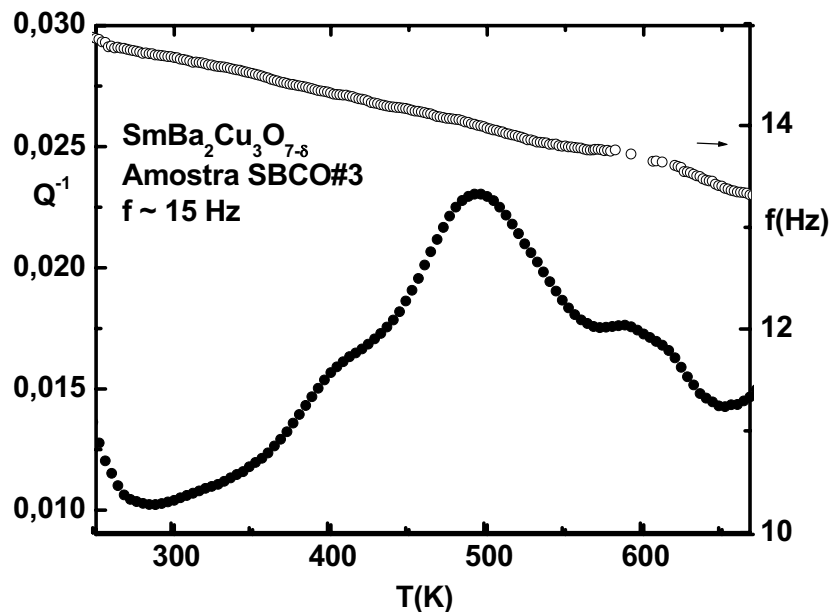
**Figura 29** - Comparação dos picos de atrito interno para a amostra de SBCO#2 medida como recebida e após recozimento a vácuo.

Nota-se, porém, neste resultado, a evidência de outros processos de relaxação mecânica com pelo menos três estruturas de relaxação. Processos distintos de relaxação podem ser esperados nesse material devido a diferentes estados de agregação de oxigênio e que pode contribuir para saltos de átomos isolados, em pares ou em clusters e ainda desordenadamente em fragmentos da rede ou ordenadamente em posições definidas na rede como nos sítios O1 e O5<sup>43</sup>.

Se existe mais de um processo de relaxação, o comportamento do espectro anelástico é de certa forma um pouco mais complexo uma vez que interações de defeitos alargam os picos com a distribuição do tempo de relaxação e desta forma, o espectro anelástico é uma superposição de vários picos de Debye.

Como este espectro foi obtido na amostra após ser sinterizada (como recebida), o resultado nos leva a identificar o material como relativamente desordenado, com poucos átomos de oxigênio livres e também formando clusters, ou presentes em pequenos fragmentos da rede. Esta condição, no entanto, pode ser alterada fazendo com que estes átomos se tornem livres e

isolados e juntem-se a outros fragmentos da rede pré-existent. Uma forma de se conseguir isto é através de vibrações térmicas na rede com tratamentos térmicos definidos.

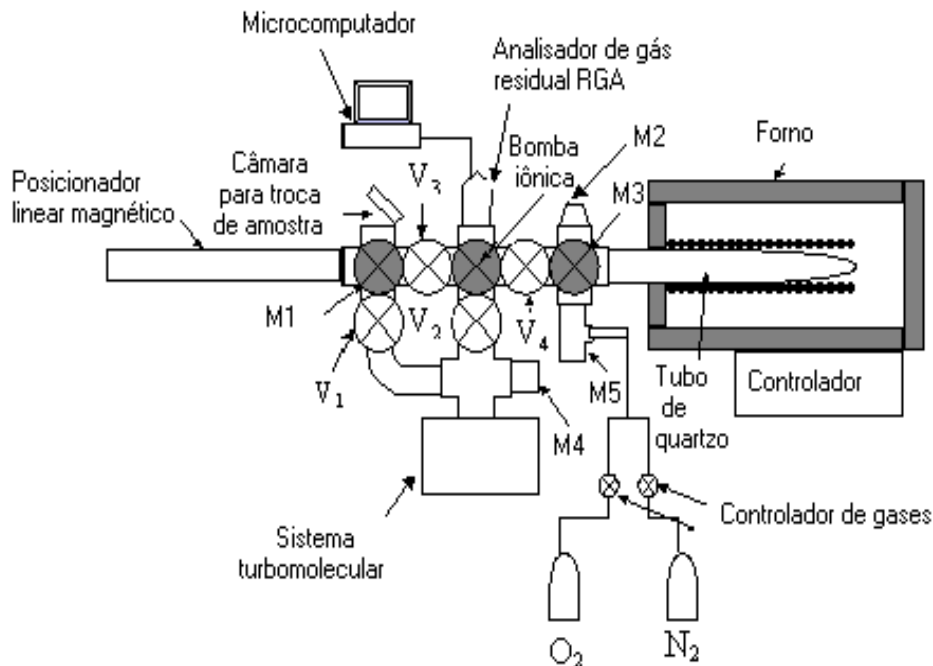


**Figura 30** - Atrito interno e frequência para a amostra SBCO#3, medida com frequência em torno de 15 Hz.

A mobilidade de átomos de oxigênio é distinta de acordo com a condição estrutural do material, mas de fato, se reduz drasticamente quando o oxigênio forma clusters, exigindo assim uma energia maior para saltar. O movimento atômico para as novas posições ocorrerá então, se a temperatura for suficiente para fornecer a energia necessária para retirar o átomo de sua nova condição no reticulado. Isto sugere uma nova possibilidade de estudos mais quantitativos nas análises do espectro anelástico sobre a mobilidade atômica do oxigênio.

Com o objetivo de variar a quantidade de oxigênio intersticial no material, a amostra foi submetida a tratamentos térmicos e dopagens com oxigênio, com temperaturas e pressões pré-estabelecidas. O sistema utilizado para esta finalidade atinge uma temperatura máxima de 1470 K e as amostras podem ser dopadas com diversas quantidades de oxigênio. As figuras 31 e 32

mostram um diagrama do sistema para tratamentos térmicos e dopagens das amostras e a fotografia do sistema.



**Figura 31** - Diagrama esquemático do sistema de tratamentos térmicos e dopagens de amostras.

A amostra é colocada no tubo de quartzo por intermédio de um posicionador linear magnético, através da câmara de troca de amostras. Faz-se então, vácuo no tubo de quartzo, utilizando um sistema de bombas mecânico, turbo molecular e iônica. O vácuo pode atingir até  $10^{-9}$  Torr, assim como é possível realizar uma análise da atmosfera dentro do tubo. Tanto os tratamentos térmicos de recozimento como os de 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.

As figuras 33 e 34 mostram uma análise da atmosfera presente no tubo de quartzo antes do primeiro tratamento térmico.



Figura 32 – Fotografia do sistema de tratamentos térmicos e dopagens de amostras.

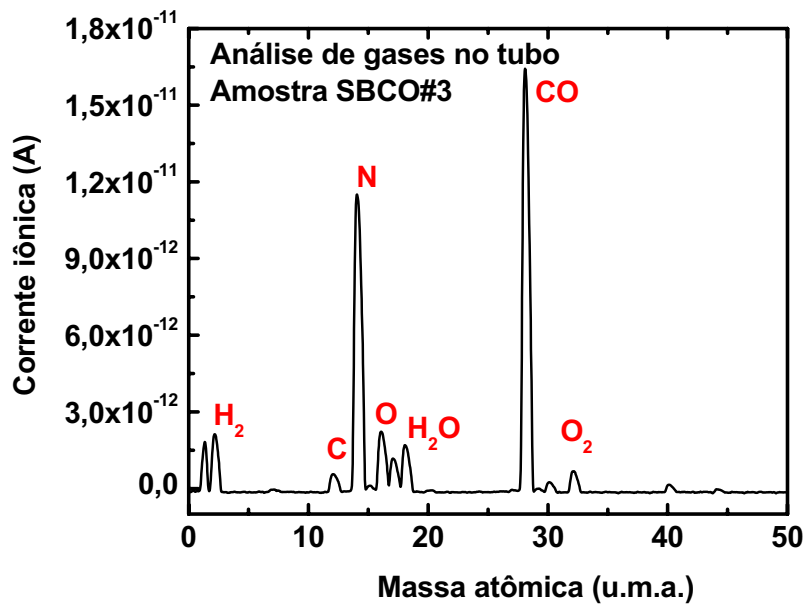
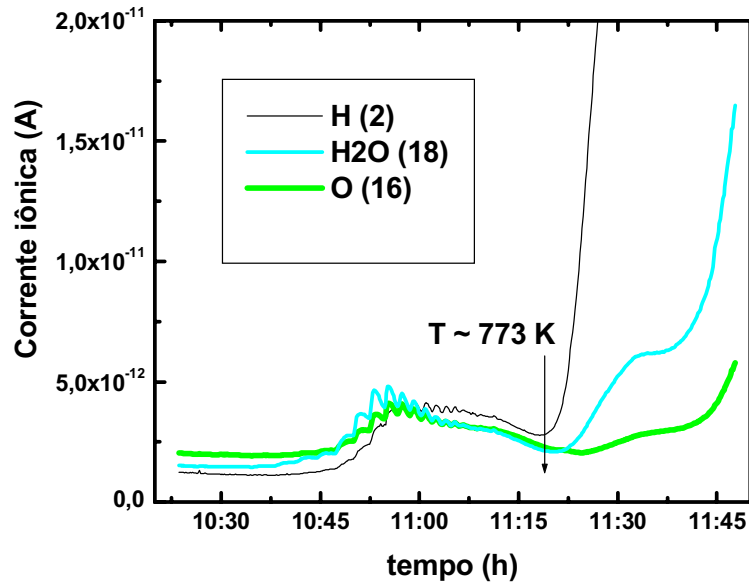


Figura 33 - Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar o tratamento térmico.



**Figura 34** – Elementos que saíram da amostra em função do tempo.

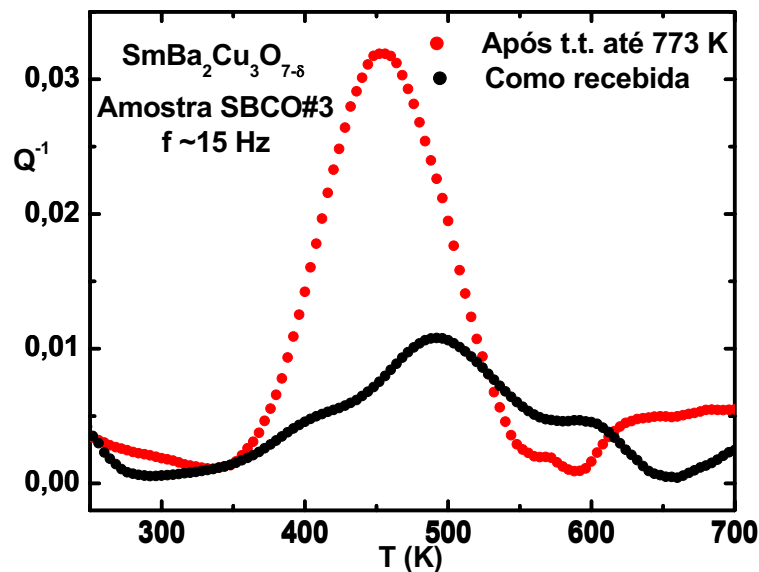
Numa primeira etapa de recozimento para a amostra SBCO#3 estabeleceu-se um tratamento térmico com taxa de aquecimento de 10 K/min e patamar de 2 horas a uma temperatura de 773 K. Após o recozimento foi medido o espectro anelástico da amostra cujo resultado é apresentado na figura 35, fazendo uma comparação com o espectro obtido antes do recozimento.

Esperava-se que para este tratamento a amostra já perdesse boa parte de oxigênio e o pico se reduzisse, porém, ocorreu um aumento significativo na intensidade do pico, conforme pode ser observado na figura 35.

Como o aumento do pico não pode ser devido à absorção de oxigênio, uma vez que, tanto o tratamento térmico como a medida de Espectroscopia Mecânica, que atingiu valores de temperatura próximos de 700 K, foram realizadas em vácuo, a hipótese mais provável é que esse efeito seja atribuído à incorporação de átomos de oxigênio intergranular presentes na amostra e o aquecimento propiciou a entrada destes átomos em posições intragranulares na rede, permitindo assim uma homogeneização em termos de agregados atômicos e uma nova ordenação atômica



com maior mobilidade. Prova disto é o fato de não ser possível observar as outras estruturas de relaxação, relacionadas aos clusters atômicos, por exemplo, que foram observadas na amostra após ser preparada.



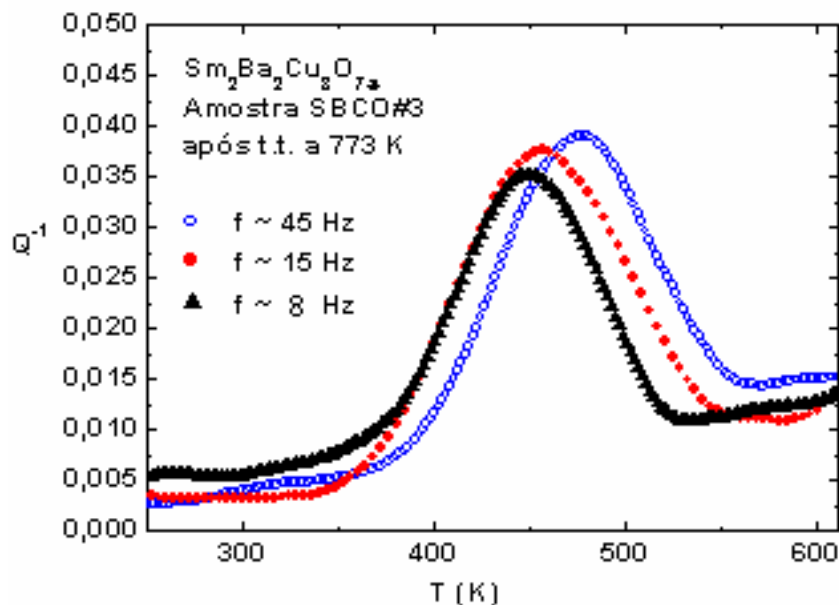
**Figura 35** - Comparação do atrito interno para a amostra SBCO#3 como recebida e tratada termicamente.

O processo de homogeneização deve ser interpretado de tal forma que, embora haja a mesma probabilidade de um átomo individual se mover em qualquer direção, o gradiente de concentração favorece o movimento preferencial de alguns átomos e isto ocorre através de uma vibração térmica característica na rede que produz um diferencial de concentração no movimento e aumenta a uniformidade e a distribuição ao acaso na estrutura<sup>44</sup>.

O material então, nesta nova condição, favoreceu o processo de relaxação devido aos saltos de oxigênio intersticial O1 e O5 (pico maior) em que uma grande maioria de átomos ocupou as posições intersticiais existentes.

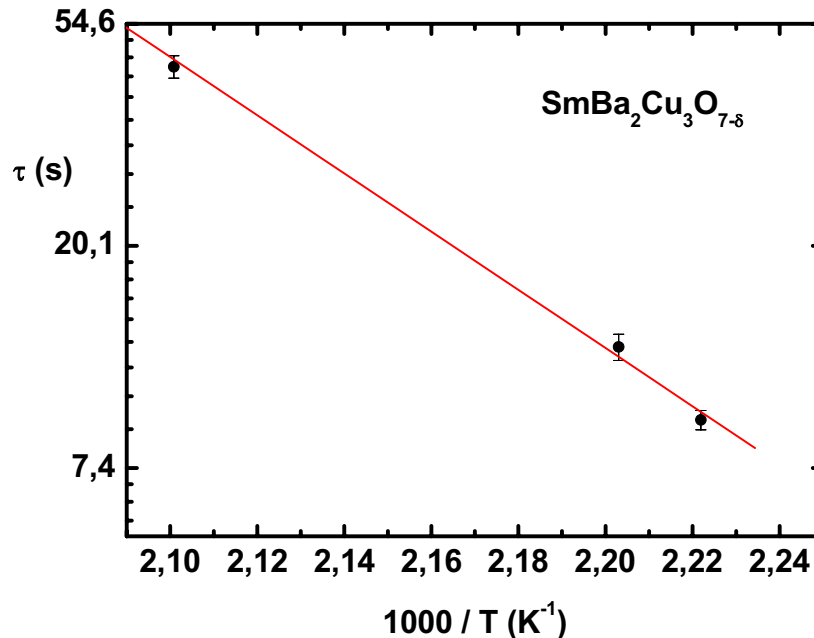
A amostra foi então submetida novamente a medidas de atrito interno com diferentes frequências para verificação do processo dinâmico termicamente ativado. A figura 36 mostra os espectros que apresentam um deslocamento do pico para região de alta temperatura com o aumento da frequência, indicando que o processo de relaxação é termicamente ativado.

Se o pico de atrito interno é governado por um único processo de relaxação, o  $Q^{-1}$  pode ser representado por um pico de Debye (eq. 36). Para um processo termicamente ativado, como mostram os resultados, o tempo de relaxação pode ser obtido usando a Lei de Arrhenius já discutida na seção III.4.



**Figura 36** - Comparação do atrito interno em diferentes frequências para a amostra SBCO#3 após tratamento térmico de 773 K.

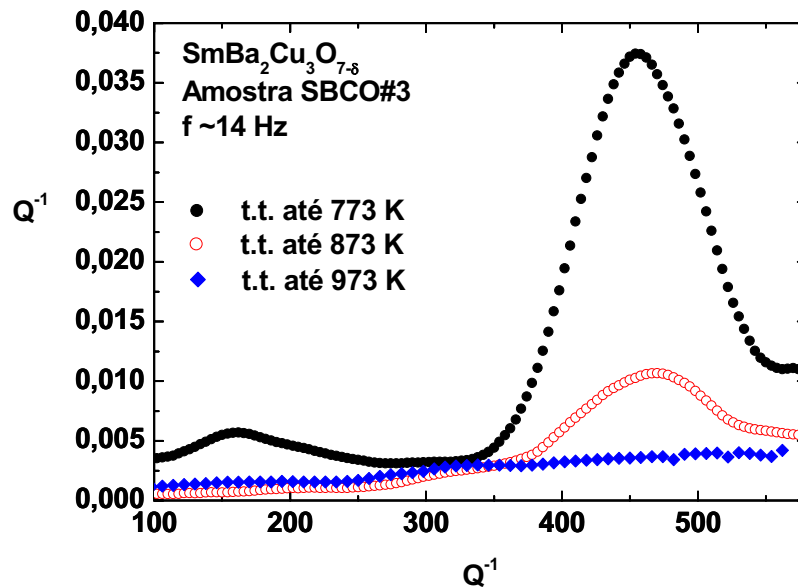
A figura 37 apresenta o logaritmo da frequência como função da temperatura do pico, para o processo de relaxação observado na figura 36. Fazendo-se uma regressão linear, obteve-se a energia de ativação do processo com valor de  $(1.55 \pm 0.03)$  eV<sup>45</sup> e a probabilidade de saltos atômicos de  $7 \times 10^{-15}$ . Estes resultados são bem próximos do valor obtido para a mobilidade de oxigênio intersticial entre as posições O1 e O5 em YBCO<sup>23</sup>.



**Figura 37** - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 500 K para a amostra SBCO#3.

A difusão de longo alcance do oxigênio é muito rápida quando ocorre na direção perpendicular, via saltos O1 e O5 no plano CuO e obviamente, a energia de ativação varia de forma significativa quando, dentro de uma estrutura de relaxação, existirem outros processos e os valores estimados de coeficiente de difusão de oxigênio também irá variar devido principalmente a complexidade intrínseca de ordenação de oxigênio. O resultado obtido então na verdade é uma energia de ativação média para a difusão de longo alcance do oxigênio.

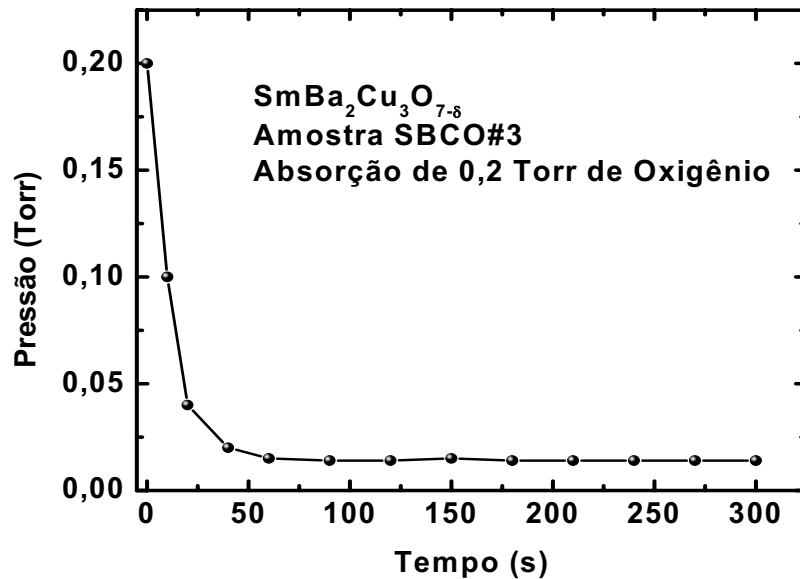
Após a série de medidas com a amostra tratada a 773 K, esta passou por outros tratamentos térmicos de recozimento a 883 K e 973 K sendo realizadas medidas de atrito interno após cada tratamento térmico. A figura 38 mostra estas medidas onde é claramente observada uma redução na altura do pico, o que confirma a hipótese de que o pico esteja realmente relacionado com a quantidade de oxigênio intersticial, pois estes tratamentos em vácuo retiram o oxigênio em excesso da rede.



**Figura 38** - Comparação de medidas de atrito interno após tratamentos térmicos para a amostra SBCO#3<sup>45</sup>.

A princípio, o objetivo era realizar uma série de tratamentos térmicos até 1073 K, de acordo com as análises termogravimétricas, porém, após o recozimento a 973 K o pico de atrito interno desapareceu, ou seja, foi retirado todo oxigênio intersticial em excesso (ou grande parte dele), responsável pela estrutura de relaxação em 450 K.

Para confirmar as hipóteses levantadas anteriormente, foi decidido então, tentar recuperar o pico através da incorporação de oxigênio intersticial no material. Assim, foi realizado um tratamento com dopagem com oxigênio a uma temperatura de 873 K com patamar de 2 horas e pressão parcial de oxigênio de 0,2 Torr. A figura 39 mostra a taxa de absorção de oxigênio durante a dopagem medindo a pressão de oxigênio no tubo em função do tempo.

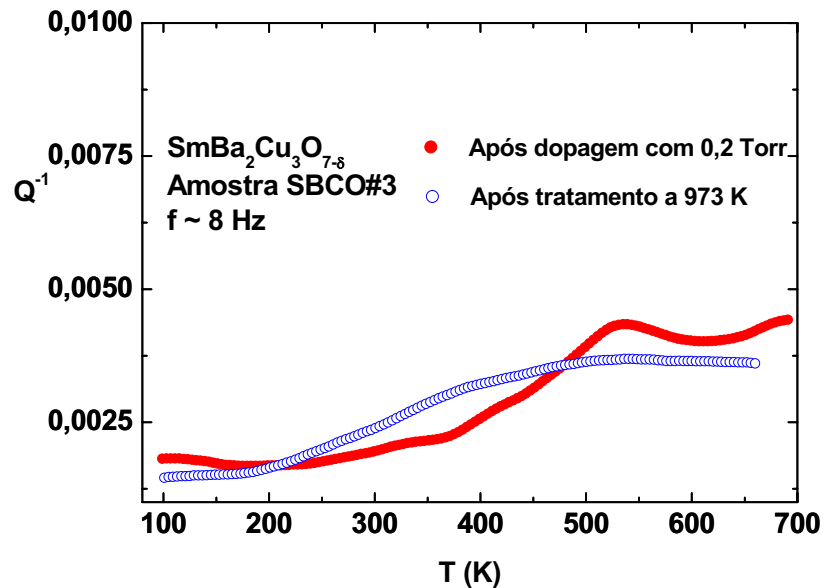


**Figura 39** – Pressão de oxigênio em função do tempo durante a dopagem com 0,2 Torr.

Após a dopagem, a amostra foi submetida novamente a medidas de atrito interno e seu espectro foi comparado com a medida realizada após o último tratamento térmico conforme mostra a figura 40.

Comparando os resultados é muito difícil verificar alguma alteração significativa, mas ao analisar em detalhe a curva obtida após a dopagem observa-se uma pequena recuperação do pico conforme pode ser visto na figura 41.

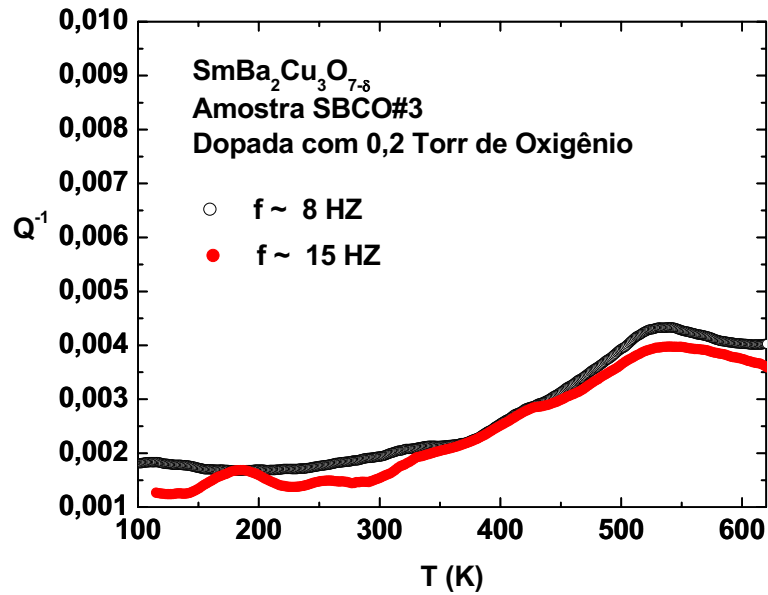
Fundamentado na idéia de que a incorporação de oxigênio através da dopagem pode recuperar a intensidade do pico, resolveu-se então repetir o processo de dopagem aumentando a pressão de oxigênio para 2 Torr, mantendo-se as mesmas condições de temperatura e tempo. A figura 42 mostra a taxa de absorção de oxigênio durante esta nova dopagem.



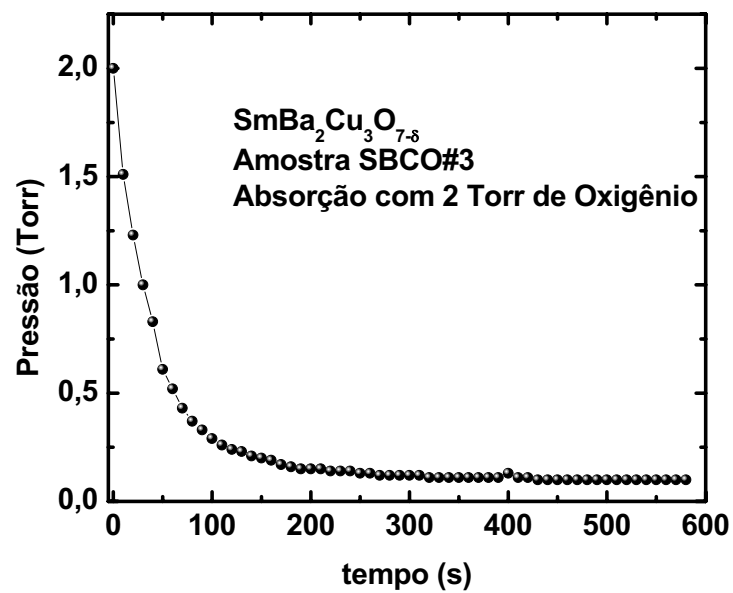
**Figura 40** – Comparação de atrito interno após tratamento térmico a 973 K e após dopagem com 0,2 Torr de oxigênio, para a amostra SBCO#3.

As figuras 43 e 44 mostram uma comparação dos espectros de atrito interno para as dopagens com 0,2 e 2,0 Torr medidos com frequência de 8 e 15 Hz. Observa-se claramente que com essa nova dopagem o pico recupera-se em intensidade, o que significa que uma boa quantidade de oxigênio incorporou-se nas posições intersticiais.

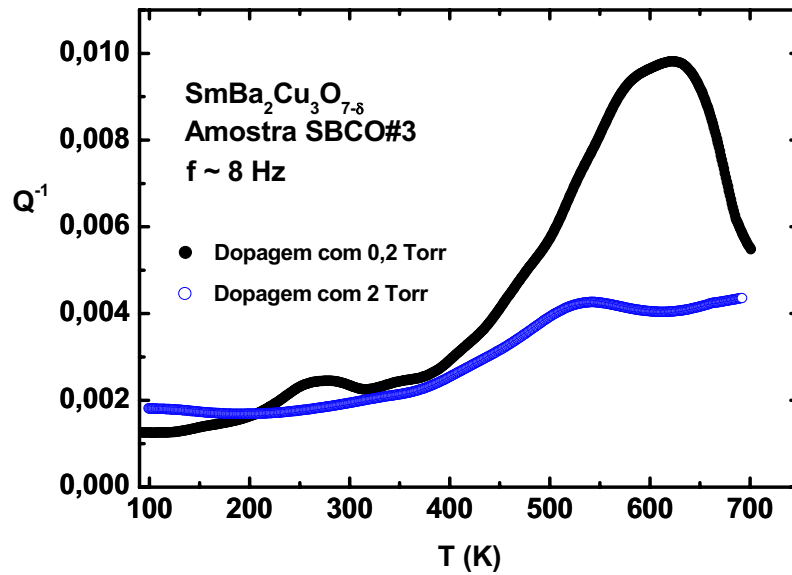
Mais uma vez, nota-se que o processo é termicamente ativado, com o pico deslocando-se para a região de alta temperatura com o aumento da frequência conforme mostra a figura 45. Observa-se, porém, que desta vez o pico se deslocou para uma temperatura próxima de 600 K e não mais 500 K e esse caráter é compatível com a contribuição de várias espécies relaxantes que favoreceram o deslocamento implicando então no fato de que o processo de relaxação em questão pode não ser realmente um processo simples e sim uma composição de vários processos de relaxação como já discutido anteriormente<sup>46</sup>.



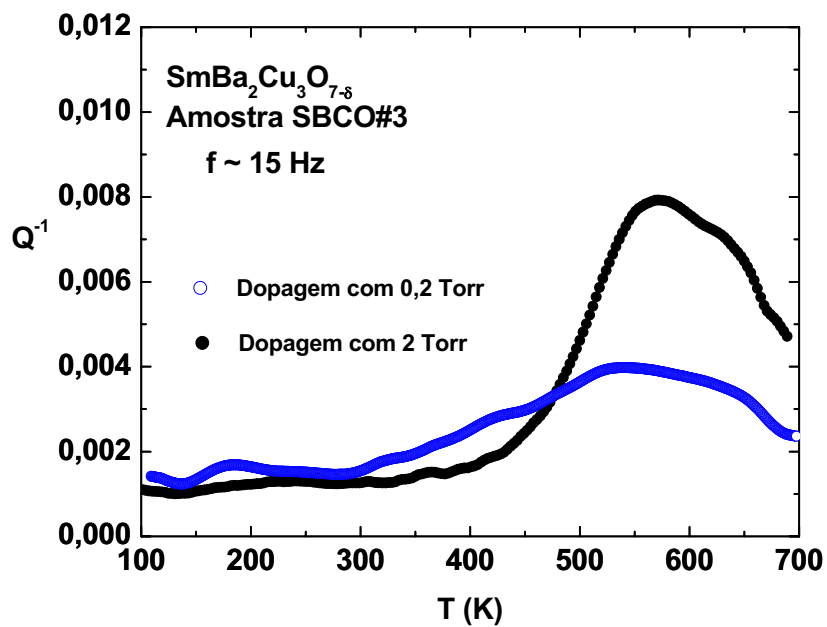
**Figura 41** – Atrito interno para a amostra SBCO#3 após dopagem com 0,2 Torr de oxigênio para diferentes frequências.



**Figura 42** - Pressão parcial de oxigênio em função do tempo durante a dopagem com 2 Torr.



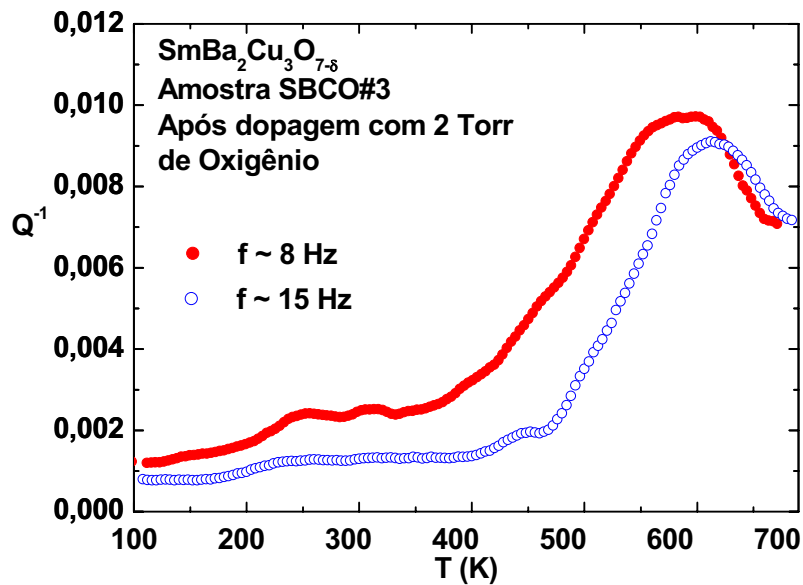
**Figura 43** - Comparação do atrito interno para a amostra SBCO#3 após dopagens, medida com frequência de 8 Hz.



**Figura 44** - Comparação do atrito interno para a amostra SBCO#3 após dopagens, medida com frequência de 15 Hz.



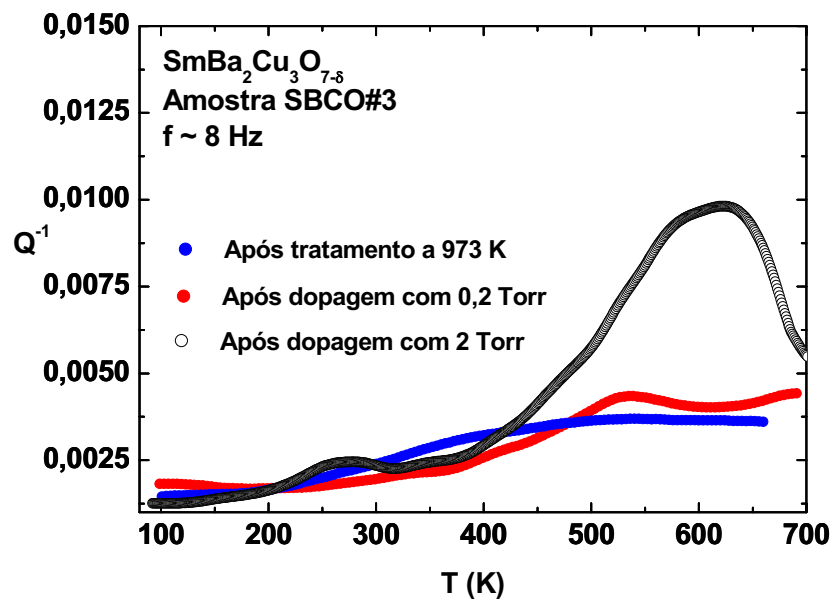
Os tratamentos térmicos com dopagens de oxigênio permitiram a incorporação de oxigênio no material onde foi comprovada a recuperação (mesmo que parcial) do pico além da comprovação através da análise atmosférica do tubo mostrando a absorção de oxigênio pelo material.



**Figura 45** - Atrito interno para a amostra SBCO#3, após dopagem com 2 Torr para diferentes frequências.

É importante observar que as grandezas temperatura de patamar, taxa de aquecimento e resfriamento e tempo foram mantidos constantes durante tratamentos de recozimento com intervalos grandes de temperatura e só dopamos com duas quantidades de oxigênio. Em função disto, não foi permitida uma análise mais quantitativa dos dados e mesmo porque não era o objetivo do trabalho. É possível prever que, ao se efetuar um tratamento térmico variando as outras grandezas com intervalos de temperatura e pressão menores, os outros processos de relaxação que não estejam associados somente com mobilidade de oxigênio intersticial e sim com a contribuição de outras espécies relaxantes como o movimento de clusters atômicos que favorecem uma ou outra estrutura de relaxação, possa ser identificado mais facilmente.

A figura 46 mostra a recuperação do pico de atrito interno com a incorporação de oxigênio através do tratamento térmico com dopagem e que conclui a idéia geral do trabalho de que a estrutura de relaxação entre 400 e 600 K é devido a oxigênio intersticial que ocupa as posições O1 e O5 nos planos basais CuO.



**Figura 46** – Atrito interno para a amostra SBCO#3, após dopagens mostrando a recuperação da intensidade de pico.

Obviamente, a análise dos mecanismos da mobilidade atômica nos processos de relaxação tratados neste trabalho deve ser acompanhada de uma análise estrutural detalhada e relacionada com a variação da altura e posição do pico em função da estequiometria do oxigênio a qual é alterada com os tratamentos térmicos e que será objeto de uma continuidade deste trabalho.

De acordo com a estequiometria, a concentração de oxigênio localizada nos sítios são redistribuídas no material e a ordenação atômica nos sítios O1 e O5, após ser imposta a tensão mecânica, implica na diferença de energia potencial entre estes sítios como resultado da estrutura ortorrômbica com  $a \neq b$  (figura 3).

## VII - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram realizadas Medidas de Densidade, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS), Resistividade Elétrica e Análises Térmicas em amostras de SBCO da maneira como foram preparadas e depois de seguidos ciclos de tratamentos térmicos de recozimento e dopagem com oxigênio, objetivando caracterizar as amostras. Os resultados mostraram que as amostras possuíam porosidade relativamente alta, grãos arredondados e que apenas a fase 123 estava presente. As amostras são supercondutoras e possuem  $T_c$  em torno de 90 K.

Nas medidas de Espectroscopia Mecânica, foram observados picos de relaxação termicamente ativados em torno de 450 K, cuja intensidade diminui ou aumenta com a diminuição ou aumento da concentração de oxigênio intersticial presente na amostra. Estes picos possuem energia de ativação em torno de 1,0 eV e tempo de relaxação em torno de  $10^{-15}$  s, caracterizando a mobilidade de átomos intersticiais.

Este processo de relaxação foi atribuído ao movimento de átomos de oxigênio entre dois sítios equivalentes, no caso as posições O1 e O5 da rede 123, como observado em YBCO e o deslocamento do pico é influenciado diretamente pela mobilidade atômica.

Foi verificado também que outros processos de relaxação devido a diferentes estados de agregação de oxigênio podem estar envolvidos representando saltos de átomos isolados, aos pares ou em clusters de ordem superior e ainda desordenadamente em fragmentos da rede.

Os efeitos devido à granularidade, que é alterada com tratamentos térmicos, influenciam a incorporação do oxigênio na rede e conseqüentemente a mobilidade atômica uma vez que a amostra é um policristal formado por material intergranular e material intragranular com monodomínio cristalino.

Se analisar os ligeiros deslocamentos nas posições dos picos após cada tratamento, pode se verificar que a diferença de concentração do oxigênio intersticial influencia diretamente a

mobilidade atômica e conseqüentemente seriam obtidos valores diferenciados da energia de ativação média. As condições de tratamentos térmicos podem favorecer um ou outro processo e um estudo quantitativo através de uma análise mais refinada com intervalos menores de tratamentos e variação de outros parâmetros físicos pode ser capaz de identificar mais precisamente tais processos.

Como o estudo da mobilidade atômica em óxidos através de Espectroscopia Mecânica é um tema bastante aberto, este trabalho em amostras supercondutoras de SBCO deixa como proposta o estudo destes outros processos de relaxação envolvidos com a continuação das dopagens com oxigênio e aprofundamento nas análises de recozimento acompanhadas por análises estruturais para cada ciclo de tratamento térmico e para cada medida de Espectroscopia Mecânica, assim como um acompanhamento melhor das medidas de resistividade elétrica e suscetibilidade magnética o que não foi objetivo principal do trabalho.

Pelo fato do material apresentar temperatura crítica em torno de 90 K, caracterizando-o como um material supercondutor de alta temperatura crítica, seu estudo torna-se referência para melhorar a compreensão do fenômeno da supercondutividade assim como para possíveis aplicações tecnológicas num breve futuro.

## VIII - REFERÊNCIAS

- [1] ONNES, H. K. **Commum Phys. Lab.**, v.12, p. 120, 1911.
- [2] MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. **Naturwissenschaft**, v. 21, p. 787, 1933.
- [3] Disponível em <http://www.seara.ufc.br/especiais/fisica/supercondutividade/supercondutividade.htm>, acesso em 04/08/05.
- [4] POOLE, C. P. **Superconductivity**, Academic Press, California, 1995.
- [5] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica. Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, v. único, Editora Campus, 1979.
- [6] Disponível em <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis01043/20032/Fabiano/supercondutores.htm>, acesso em 08/09/05.
- [7] VEAL, B. W. et al. **Physical Review B**, v. 42, p. 4770, 1990.
- [8] NOWICK, A.S.; BERRY, B.S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, Academic Press, New York, 1972.
- [9] GRANDINI, C.R. **Relaxações Anelásticas em  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ : Dinâmica termicamente ativada das rotações dos octaedros  $\text{CuO}_6$ , instabilidade na fase LTT e reorientações induzidas por tensão de oxigênio intersticial**. 2002. Tese (livre-Docente) Departamento de Física da Faculdade de Ciências de Bauru, UNESP, Bauru.
- [10] SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. **Materials Science Forum**, Trans. Tech. Publications, v. 366, 2001.

- [11] DONZEL, L.; Mi, Y.; SHALLER, R. **Physica C**, v 55, p. 1479, 1995.
- [12] MURAKAMI, M. et al. **Jap. Journal Appl. Phys**, v. 33, p. 715, 1999.
- [13] YOO, S.I. et al. **Appl. Phys. Lett**, v. 65, p. 633, 1994.
- [14] KLAUNS, C.H. et al. **Physica B**, v. 96, p. 207, 1994.
- [15] YAO, X. et al. **Physica C**, v. 412, p. 90, 2004.
- [16] SKAKLE, J.M.S. **Materials Science and Engineering**, v. 23, p. 1-40, 1998.
- [17] OCHSENKUHN, M.; PETROPOULOU, I. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 127, p. 122, 2002.
- [18] JORGENSEN, J.D. et al. **Physical Review B**, v. 41, p. 4, 1990.
- [19] CHIKUMOTO, N. et al. **Physica C** v. 278, p. 187, 1997.
- [20] BERRY, B. S. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 55, p. 1479, 1995.
- [21] ZENG, W. G. et al. **Solid State Communications**, v. 70, p. 333, 1989.
- [22] DE BATIST, R. **Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids**, North Holland American Elsevier, 1972.
- [23] CAHN, R.W. et al. **Materials Science na Technology**, v. 2B, E. Lifshin, 1993.
- [24] NIEMEYER, T.C. **Estudo da interação do oxigênio intersticial com matriz metálica em ligas de Nb – 0,3%pTi**. 2003. Dissertação (mestrado). USP.

- [25] VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciência dos Materiais**, Editora Edgard Blucher, 1970.
- [26] WELLER, M.; LI, G. Y.; ZHANG, J. X.; KÊ, T. S. **Acta Metallurgica**, v. 29, p. 1047, 1981.
- [27] MÁXIMO, A.; ALVARENGA, B. **Curso de Física**, v. 1, Editora Scipione, 2006
- [28] CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Second Edition, Addison-Wesley, Reading, 1978.
- [29] Disponível em <http://www.seara.ufc.br/especiais/fisica/raiosx>, acesso em 13/02/05.
- [30] SNYDER, R.L. **X-Ray Diffraction In Materials Science and Technology: a comprehensive treatment**, VCH, New York, 1992.
- [31] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, Seventh Edition, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [32] NANDA K.K et al. **Journal of Superconductivity**, v. 11, n. 6. 1998.
- [33] GIMENEZ, J.M.A. **Estudo da Mobilidade de Oxigênio Intersticial em  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$  através de Espectroscopia Mecânica**. 2004. Dissertação (Mestrado). USP.
- [34] GASPAR, A. **Física 3**, Livros Técnicos e Científicos, Ed. Ática, 2002.
- [35] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**, Editora Wiley, Utah, 2005.
- [36] HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de Física 3**, Rio de Janeiro, 1991
- [37] MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA. Disponível em [www.chemkeys.com/](http://www.chemkeys.com/), acesso em 02 /03/ 2005.

- [38] IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica**, 1997, Apostila Didática, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
- [39] GRANDINI, C.R. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 21, p. 138, 2002.
- [40] MORTON, S.A. et al. **Journal of Scientific Instruments**, v. 40, p. 441, 1963.
- [41] GRANDINI, C.R. et al. **Physica C**, v. 408, p. 741, 2004.
- [42] NASCIMENTO, R.M. et al. **Cerâmica**, v. 51, p. 265, 2005.
- [43] CANELLI, G. et al. **Superconductivity Science Technology**, v. 5, p.247, 1992.
- [44] CANNELLI,G. et al, **Physical Review B**, v. 50, n 22, 1994.
- [45] NASCIMENTO, R.M. et al. **Materials Science and Engineering A**, 2006.
- [46]CANELLI, G. et al. **Solid State Communications**, v. 77, p. 333, 1991.