

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Juliana Maria de Albuquerque Gimenez

**ESPECTROSCOPIA MECÂNICA EM RUTENO-CUPRATOS: MOBILIDADE DE
VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO E OXIGÊNIO INTERSTICIAL**

**Bauru
2008**

Juliana Maria de Albuquerque Gimenez

**ESPECTROSCOPIA MECÂNICA EM RUTENO-CUPRATOS: MOBILIDADE DE
VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO E OXIGÊNIO INTERSTICIAL**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista – Curso de Doutorado, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

**Bauru
2008**

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

Gimenez, Juliana Maria de Albuquerque.

Espectroscopia mecânica em ruteno-cupratos :
mobilidade de vacâncias de oxigênio e oxigênio
intersticial / Juliana Maria de Albuquerque
Gimenez , 2008.

123 f. il. (CDROM).

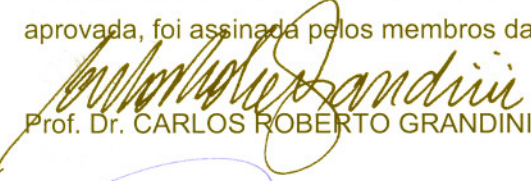
Orientador : Carlos Roberto Grandini.

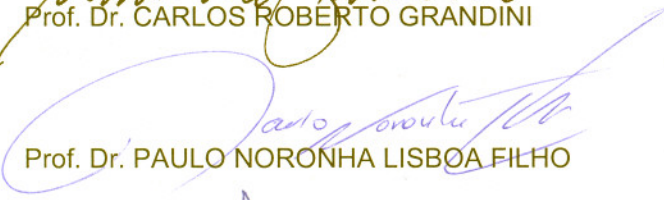
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

1. Ru-1212. 2. Espectroscopia mecânica. 3.
Oxigênio intersticial. 4. Oxigênio - Vacâncias
de. I. Universidade Estadual Paulista. Faculda-
de de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE JULIANA MARIA DE ALBUQUERQUE GIMENEZ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de abril do ano de 2008, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA do(a) Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba, Profa. Dra. ODILA FLORÊNCIO do(a) Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. MARCELO AZEVEDO NEVES do(a) Departamento de Física / Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de JULIANA MARIA DE ALBUQUERQUE GIMENEZ, intitulada "ESPECTROSCOPIA MECÂNICA EM RUTENO-CUPRATOS: MOBILIDADE DE VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO E OXIGÊNIO INTERSTICIAL". Após a exposição, a discente foi arguida 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. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA


Profa. Dra. ODILA FLORÊNCIO


Prof. Dr. MARCELO AZEVEDO NEVES



"O ser humano vivencia a si mesmo, seus pensamentos como algo separado do resto do universo - numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior".

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Mais uma vez ao orientador e amigo Beto Grandini. Por todos estes anos de convivência, pela amizade, compreensão e carinho. Obrigada por ter confiado em mim desde a graduação, saiba que você (mesmo com as brigas) é muito importante em minha vida, que todos os degraus vencidos até agora eu devo a você, que soube o momento de passar a mão na cabeça e o momento de cobrar resultados e atitudes. Será sempre o eterno “papy” científico. Espero sempre tê-lo por perto meu querido MESTRE!

À “Mamy” (Nádia) pela amizade, por todos os conselhos e erguidas de cabeça nos momentos mais difíceis. Por me acolher como uma filha todos estes anos em sua casa e em seu coração. E a “irmamy” (Núbia) por todos os momentos de convivência, adoro você garotinha!

Ao meu adorado amigo, irmão e companheiro Luciano H. Almeida. Lulu você é muito importante em minha vida e espero que distância nenhuma acabe com a nossa amizade de tantos e tantos anos. Obrigada por todo este tempo de amizade, companheirismo, ajuda e cumplicidade dentro e fora do LRA. Estou certa que o meu tempo aqui não teria sido tão maravilhoso sem ter você como amigo.

À minha amiga Terlize, por todos estes anos de amizade e compreensão, pelas caronas, baladas, conversas, enfim, obrigada por fazer parte da minha vida todo este período, sentirei muitas saudades.

À minha doce amiga Renata Abdallah pelo carinho e paciência de todas as manhãs!

A todos os meus companheiros de pós-graduação: Terlize, Lulu, Renata, Armando e Rodney, pela convivência, pelos momentos de incentivo, carinho, amizade, cumplicidade e forças recebidos. Vocês também foram, são e sempre serão meus eternos amigos, sentirei muitas saudades!

À galerinha do LRA e Laboratórios vizinhos: Dalai, Marcos, Luciano M., Samira, Fábio, Cris, Cássio, Maycon, Tiago e Camila por fazerem de todos os momentos, momentos de alegria.

À professora Dayse Iara do Santos, por nos ceder o espaço físico para as medidas de resistividade elétrica, e pela sua amizade desde a graduação.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha, por nunca me negar qualquer tipo de ajuda, por me ajudar em muitos e muitos momentos, obrigada pelo seu profissionalismo, carinho, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo e ao seu aluno Rogério Dobrzanski (UEPG), por sempre me receberem em Ponta Grossa com muito carinho, gentileza e atenção. Obrigada pelo tempo dispensado na preparação das tão complicadas amostras, pelas discussões, mas antes de tudo por terem acreditado neste trabalho.

Ao grupo do Prof. Carlos Paiva (UNESP/Araraquara), a Neide (técnica do laboratório), a Selminha, e em especial ao Márcio Góes, pelo carinho e atenção de sempre, e principalmente pelas análises de Rietveld, as quais sem a sua ajuda jamais seriam possíveis.

Ao programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Unesp/Bauru. Em especial a secretária Djanira que sempre nos atende com aquele sorriso e eficiência únicos, e também a Andressa e a Ana que sempre que possível nos auxiliaram com as datas e prazos.

Ao Willians e ao Carlos, técnicos da faculdade de ciências, por todo o auxílio quando necessário.

À FAPESP (03/12719-8) por acreditarem mais uma vez no que era apenas um projeto. Pelo apoio financeiro recebidos desde a época da graduação e pela formação proporcionada.

As minhas amigas de república e população flutuante: Kelly, Tati Donato, Renata Camargo, Maira, Renata Nogueira, Mara, Renatinha, Carlota, por fazerem das nossas noites momentos de muita alegria, diversão e comilança.

As queridíssimas amigas que a vida me deu: Juliana, Zeila, Mariane, Vanessa, Tatiany Paço e Maira. Amigas de fases e épocas distintas, amigas de muitos e muitos anos. Obrigada por estarem em minha vida em mais este projeto de vida, por me ensinarem a ser (tentar ser) uma pessoa cada vez melhor. Amigas que mesmo muitas vezes ausentes fisicamente, estavam próximas de uma maneira ou de outra em cada uma destas etapas. Vocês são as minhas jóias preciosas, amo muito todas vocês!

Aos meus adorados amigos de SP, Fábio Royce e Adriana, pela imensa amizade de todos estes anos, por me agüentarem em sua casa e em suas vidas, por me ouvirem e me apoiarem em todos estes momentos, amo vocês!

Os meus pais Neide e Miguel e aos meus irmãos, Vivi e João. Antes de tudo por me amarem. Por estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida, por agüentarem meus “bicos” todas as vezes que as coisas não saiam como eu queria, por entenderem a minha ausência em muitos momentos, e por aceitarem as minhas escolhas. Vocês são a minha base, a minha fortaleza, o meu porto seguro, a minha alegria, são as pessoas mais importantes em minha vida, os amo imensamente, obrigada por tudo!

Ao meu namorado Luciano. Amor, você também foi muito importante em toda esta fase da minha vida e não poderia deixar de agradecê-lo. Obrigada pelo apoio, carinho, incentivo e força, recebidos durante todo este período, principalmente nos momentos de dificuldade e desânimo quando muitas vezes pensei em desistir. Minha vida em Bauru só não foi melhor porque você estava muito longe fisicamente. Sem dúvida alguma, você também é um pouco responsável por mais esta conquista, obrigada por tudo, amo-te!

Foram tantas as pessoas que contribuíram para a realização deste projeto que com certeza devo ter esquecido alguém, mil perdões caso esta falha tenha ocorrido. Então, a todos que contribuíram direta ou indiretamente na execução deste trabalho, o meu sincero, **MUITO OBRIGADA!**

GIMENEZ, J. M. A. **Espectroscopia Mecânica em Ruteno-Cupratos: Mobilidade de Vacâncias de Oxigênio e Oxigênio Intersticial**. 2008. 123 f. Tese (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.

RESUMO

Uma nova classe de ruteno-cupratos híbridos como $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Ru-1212) e $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ (Ru-1222) onde Ln = Sm, Eu, Gd, foi sintetizada em 1995. O Ru-1212 é isoestrutural com $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) sendo o Y, Ba e o Cu completamente substituídos por Gd, Sr e Ru respectivamente. Estes materiais têm despertado muito interesse devido a aparente coexistência do ferromagnetismo e a supercondutividade. Apesar da considerável atividade experimental desenvolvida neste composto, o Ru-1212 ainda apresenta vários pontos obscuros, considerando sua preparação e caracterização. O oxigênio não estequiométrico (intersticial) tem sido considerado como uma possível causa para as diferentes propriedades destes materiais. Vacâncias de oxigênio são introduzidas possivelmente nos planos de RuO_2 em amostras de Ru-1212 por recozimentos em vácuo acima de 600 K. Os saltos difusivos de oxigênio intersticial e vacâncias de oxigênio são acompanhados por reorientações da distorção local e podem ser investigadas por medidas de espectroscopia mecânica. Nesta tese as amostras de Ru-1212 foram preparadas por reações de estado sólido, caracterizadas por Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Resistividade Elétrica, Susceptibilidade Magnética e estudada usando medidas de Espectroscopia Mecânica (Pêndulo de Torção). Os resultados mostraram estruturas de relaxação que foram atribuídas à mobilidade de oxigênio intersticial (com energias de ativação de 0,13 e 0,36 eV) e vacâncias de oxigênio (com energias de ativação de 1,1 e 1,9 eV) nos octaedros de RuO_6 .

Palavras-Chave: Ru-1212, espectroscopia mecânica, oxigênio intersticial, vacâncias de oxigênio.

GIMENEZ, J. M. A. **Mechanical Spectroscopy in Rutheno-cuprates: Mobility of Oxygen Vacancies and Interstitial Oxygen.** 2008. 123 f. Tese (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.

ABSTRACT

A new class of ruthenocuprates as $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Ru-1212) and $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ (Ru-1222) where Ln = Sm, Eu, Gd, was synthesized in 1995. The Ru-1212 is isostructural with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) being the Y, Ba and the Cu completely substituted by Gd, Sr and Ru respectively. These materials have attracted much interest due the apparent coexistence of the ferromagnetism and the superconductivity. Despite the considerable experimental developed activity in this composition, the Ru-1212 still presents some obscure points, considering its preparation and characterization. The non stoichiometric (interstitial) oxygen has been considered as a possible cause for properties different in these materials. Oxygen vacancies are possibly introduced in the planes of RuO_2 in samples of Ru-1212 for annealings in vacuum above of 600 K. The diffusive jumps of interstitial oxygen and oxygen vacancy are followed by reorientations of the local distortion and can be investigated by mechanical spectroscopy measurements. In this thesis, the samples of Ru-1212 had been prepared by solid state reactions, characterized for X-Ray Diffraction, Scanning Electronic Microscopy, Electric Resistivity, Magnetic Susceptibility and had been studied using Mechanical Spectroscopy measurement in Torsional Pendulum. The results shown relaxation structures that were attributed to the mobility of interstitial oxygen (with activation energy of 0.36 and 0.13 eV) and vacancies oxygen (with activation energy of 1.1 and 1.9 eV) in the octahedral of RuO_6 .

Keywords: Ru-1212, mechanical spectroscopy, interstitial oxygen, oxygen vacancy.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Evolução dos materiais supercondutores [Colorado, FutureScience, 2007].....	17
Figura 2 -	Exemplos de algumas aplicações de materiais supercondutores. (a) Maglev (b) cabo supercondutor da Pirelli (c) equipamento de ressonância magnética (d) imagem produzida por ressonância magnética.....	20
Figura 3 -	Estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{6+x}$. a) uma cela do $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$ tetragonal, b) uma cela do $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ ortorrômbica. As vacâncias de oxigênio nos planos de CuO_x são indicados por átomos brancos [Adaptado de CORDERO, 2005].....	25
Figura 4 -	Diagrama de fases simplificado para o YBCO [McCORMACK, 1992].....	26
Figura 5 -	Ilustração da estrutura cristalina das amostras de YBCO-123 e Ru-1212 [PICKETT, 2007].....	29
Figura 6 -	Pós estequiométricos de RuO_2 , SrCO_3 , Gd_2O_3 , CuO após pesagem na estequiometria desejada (a) e os pós já misturados sendo macerados (b).....	30
Figura 7 -	Fotografia do forno da UEPG utilizado na preparação das amostras de Ru-1212. Atrás estão os cilindros de nitrogênio e oxigênio utilizados para manter o fluxo de gás durante os tratamentos.....	31
Figura 8 -	Diagrama esquemático da preparação das amostras de Ru-1212.....	32
Figura 9 -	Difratograma para as três amostras de Ru-1212 submetidas a 2, 4 e 6 dias em fluxo de oxigênio durante sua preparação.....	34
Figura 10 -	Gráfico de Rietveld para a amostra de Ru-1212 submetida a dois dias (RD2) em fluxo de oxigênio.....	36
Figura 11 -	Gráfico de Rietveld para a amostra de Ru-1212 submetida a quatro dias (RD4) em fluxo de oxigênio.....	36

Figura 12 - Gráfico de Rietveld para a amostra de Ru-1212 submetida à seis dias em fluxo de oxigênio (RD6).....	37
Figura 13 - MEV para a amostra de Ru-1212, submetida à dois dias de oxigenação.....	39
Figura 14 - MEV para a amostra de Ru-1212, submetida à quatro dias de oxigenação.....	40
Figura 15 - MEV para a amostra de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, submetida à seis dias de oxigenação.....	41
Figura 16 - Espectro de EDS para a amostra de Ru-1212 submetida a dois dias de oxigenação.....	42
Figura 17 - Espectro de EDS para a amostra de Ru-1212 submetida a quatro dias de oxigenação.....	43
Figura 18 - Espectro de EDS para a amostra de Ru-1212 submetida a seis dias de oxigenação.....	44
Figura 19 - Resistividade Elétrica em função da temperatura para a amostra de Ru-1212 tratada por dois dias em fluxo de oxigênio.....	45
Figura 20 - Resistividade Elétrica em função da temperatura para a amostra de Ru-1212 tratada por quatro dias em fluxo de oxigênio.....	46
Figura 21 - Resistividade Elétrica em função da temperatura para a amostra de Ru-1212 tratada por seis dias em fluxo de oxigênio.....	46
Figura 22 - Resistividade Elétrica em função da temperatura para todas as três medidas realizadas na amostra de Ru-1212.....	47
Figura 23 - Magnetização em função da temperatura para a amostra Ru-1212 submetida à dois dias em fluxo de oxigênio durante sua sinterização.....	48
Figura 24 - Magnetização em função da temperatura para a amostra Ru-1212 submetida à quatro dias em fluxo de oxigênio durante sua sinterização.....	49
Figura 25 - Magnetização em função da temperatura para a amostra Ru-1212 submetida à seis dias em fluxo de oxigênio durante sua sinterização.....	49
Figura 26 - Magnetização em função da temperatura para as três amostras de Ru-1212.....	50

Figura 27 -	Decaimento livre das vibrações naturais de um sólido anelástico [NOWICK, 1972].....	56
Figura 28 -	Modelo dos Três Parâmetros contendo uma “Unidade de Voigt” [NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972].....	57
Figura 29 -	Comparação de J_1 e J_2 como função do $\log \omega \tau$, para um sólido anelástico padrão [NOWICK, 1972].....	61
Figura 30 -	Diagrama esquemático e fotografia do Pêndulo de Torção.....	64
Figura 31 -	Diagrama esquemático do sistema de dopagem e tratamento térmico.....	69
Figura 32 -	Fotografia do sistema de dopagem e tratamento térmico.....	70
Figura 33 -	Primeiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3, medido com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente.....	72
Figura 34 -	Segundo espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3, medido com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente.....	72
Figura 35 -	Terceiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para amostra Ru-1212 #3, medida com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente.....	73
Figura 36 -	Espectro de Atrito Interno em função da temperatura para todas as corridas efetuadas na amostra Ru-1212 #3, como recebida, medida com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente.....	73
Figura 37 -	Salto difusivo de átomos intersticiais em x e y, causando uma distorção local de longo alcance também chamada de dipolo elástico λ	74
Figura 38 -	Análise de Fuoss-Kirkwood para o primeiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3....	76
Figura 39 -	Análise de Fuoss-Kirkwood para o segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3....	76
Figura 40 -	Análise de Fuoss-Kirkwood para o terceiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3....	77

Figura 41 -	Vista de um plano RuO_2 com o ápice do octaedro RuO_6 em evidência. Os elipsóides representam os dipolos elásticos associados com as vacâncias de oxigênio [CORDERO, 2003].....	78
Figura 42 -	A mesma vista da figura 41, mas agora o octaedro rotacionado em torno do seu eixo c [CORDERO, 2003].....	79
Figura 43 -	Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar o primeiro tratamento térmico de recozimento.....	81
Figura 44 -	Elementos que saíram do tubo de quartzo em função do tempo durante o primeiro processo de recozimento.....	82
Figura 45 -	Primeiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3, medida com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente, após recozimento a 773 K.....	82
Figura 46 -	Segundo espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3, medida com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente, após recozimento a 773 K.....	83
Figura 47 -	Espectro de Atrito Interno em função da temperatura para duas medidas realizadas na amostra Ru-1212 #3 após recozimento a 773 K.....	83
Figura 48 -	Análise de Fuoss-Kirkwood para o primeiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3 após recozimento a 773 K.....	84
Figura 49 -	Análise de Fuoss-Kirkwood para o segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3 após recozimento a 773 K.....	85
Figura 50 -	Primeiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4, medida com frequência de 33 Hz à temperatura ambiente, após recozimento a 873 K.....	86
Figura 51 -	Segundo espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4, medida com frequência de 33 Hz à temperatura ambiente, após recozimento a	

	873 K.....	87
Figura 52 -	Terceiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4, medida com frequência de 33 Hz à temperatura ambiente, após recozimento a 873 K.....	88
Figura 53 -	Espectro de atrito interno em função da temperatura, com o background extraído, para todas as medidas realizadas na amostra Ru-1212 #4 da maneira como recebida.....	88
Figura 54 -	Análise de Fuoss-Kirkwood do primeiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4.....	89
Figura 55 -	Análise de Fuoss-Kirkwood do segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4....	90
Figura 56 -	Análise de gases do tubo de quartzo antes de iniciar o primeiro tratamento térmico de recozimento para a amostra Ru-1212 #4...	91
Figura 57 -	Elementos que saíram do tubo de quartzo em função do tempo durante o primeiro processo de recozimento para a amostra Ru-1212 #4.....	92
Figura 58 -	Primeiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 773 K, medida com frequência de 36 Hz à temperatura ambiente.....	92
Figura 59 -	Segundo espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 773 K, medida com frequência de 36 Hz à temperatura ambiente.....	93
Figura 60 -	Espectro de atrito interno em função da temperatura, com o “background” extraído, para todas as medidas realizadas na amostra Ru-1212 #4 após o recozimento a 773 K.....	94
Figura 61 -	Análise de Fuoss-Kirkwood do primeiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 recozida a 773 K.....	95
Figura 62 -	Análise de Fuoss-Kirkwood do segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 recozida a 773 K.....	95

Figura 63 -	Análise de gases do tubo de quartzo antes de iniciar o recozimento a 873 K para a amostra #4.....	97
Figura 64 -	Elementos que saíram do tubo em função do tempo durante o primeiro segundo processo de recozimento para a amostra Ru-1212 #4.....	97
Figura 65 -	Primeiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4, após recozimento a 873 K, medida com frequência de 34 Hz a temperatura ambiente.....	98
Figura 66 -	Segundo espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para o Ru-1212 #4, após recozimento a 873 K, medida com frequência de 13 Hz a temperatura ambiente.....	99
Figura 67 -	Espectro de atrito interno em função da temperatura, com o “background” extraído, para todas as medidas realizadas no Ru-1212 #4 após recozimento a 873 K.....	100
Figura 68 -	Análise de Fuoss-Kirkwood para o segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 873 K.....	101
Figura 69 -	Análise de Fuoss-Kirkwood para o segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 873 K.....	101
Figura 70 -	Espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra de Ru-1212, medida da maneira como recebida, após recozimentos a 773 K e após recozimento a 873 K, respectivamente.....	102
Figura 71 -	Análise de gases no tubo de quartzo antes de iniciar a primeira dopagem com oxigênio para a amostra de Ru-1212 #4.....	103
Figura 72 -	Análise de gases em função do tempo durante o aquecimento para o primeiro processo de dopagem realizado na amostra de Ru-1212 #4.....	104
Figura 73 -	Taxa de absorção de oxigênio em função do tempo para a amostra de Ru-1212 #4 durante o primeiro tratamento térmico de dopagem a uma pressão parcial de oxigênio em torno de	

	0,5 Torr.....	104
Figura 74 -	Espectro de Atrito Interno e frequência em função da temperatura para a primeira corrida efetuada no Ru-1212 #4, após dopagem com oxigênio, medida com frequência em torno de 40 Hz.....	105
Figura 75 -	Espectro de Atrito Interno e frequência em função da temperatura para a segunda corrida efetuada no Ru-1212 #4, após dopagem com oxigênio, medida com frequência em torno de 35 Hz.....	105
Figura 76 -	Espectro de atrito interno em função da temperatura, com o “background” extraído, para as duas corridas efetuadas na amostra de Ru-1212 #4 após a primeira dopagem com oxigênio.	106
Figura 77 -	Primeiro espectro de atrito interno para a amostra de Ru-1212 #4 após o primeiro processo de dopagem.....	107
Figura 78 -	Primeiro espectro de atrito interno para a amostra de Ru-1212 #4 após o segundo processo de dopagem.....	107
Figura 79 -	Comparação do atrito interno em função da temperatura para a última medida efetuada após o segundo recozimento e a primeira logo após a dopagem com pressão de oxigênio.....	108

Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Comparação entre as temperaturas de transição supercondutora para alguns cupratos com camadas intermediárias estruturalmente idênticas.....	28
Tabela 2 -	Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld [LARSON, 2001].....	35
Tabela 3 -	Valores finais dos parâmetros de cela unitária, densidade e análise quantitativa para as amostras RD2, RD4 e RD6 obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	37
Tabela 4 -	Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #3 como recebida.....	77
Tabela 5 -	Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #3 após recozimento a 500 °C.....	85
Tabela 6 -	Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #4 como recebida.....	90
Tabela 7 -	Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 500 °C.....	96
Tabela 8 -	Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 600 °C.....	101
Tabela 9 -	Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #4 após dopagem com oxigênio.....	108

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
2.1 - O Sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$	27
2.2 - Preparação das Amostras.....	29
CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	33
3.1 - Medidas de Difração de Raios X.....	33
3.1.1 - Análise de Rietveld.....	34
3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
3.3 - Espectrometria por Dispersão de Energia.....	42
3.4 - Resistividade Elétrica.....	45
3.5 - Susceptibilidade Magnética.....	48
CAPÍTULO 4 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	52
4.1 - Descrição do Comportamento Anelástico.....	52
4.2 - Sistemas Ressonantes em Vibrações Livres.....	54
4.3 - Modelo Mecânico para um Processo de Relaxação.....	57
4.4 - Funções Respostas Dinâmicas Primárias.....	59
4.5 - Espectroscopia Mecânica.....	63
4.5.1. Pêndulo de Torção.....	63
4.5.2. Método das Velocidades.....	66
4.5.3. Sistema de Tratamento Térmico e Dopagem.....	68
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	112
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS	115

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O fenômeno da supercondutividade foi observado pela primeira vez em 1911 pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes, quando pesquisando a resistividade elétrica do mercúrio percebeu que este material perdia de forma completamente abrupta sua resistividade ao ser resfriado abaixo de 4 K. A partir de então começou uma crescente busca por materiais que supercondussem à temperaturas críticas cada vez mais elevadas, porém, acreditava-se nesta época que apenas materiais metálicos pudessem exibir tal fenômeno. As temperaturas críticas dos materiais foram subindo lentamente, até atingir aproximadamente 23 K para o composto intermetálico Nb_3Ge . A Figura 1 mostra a evolução dos materiais supercondutores descobertos em função dos anos.

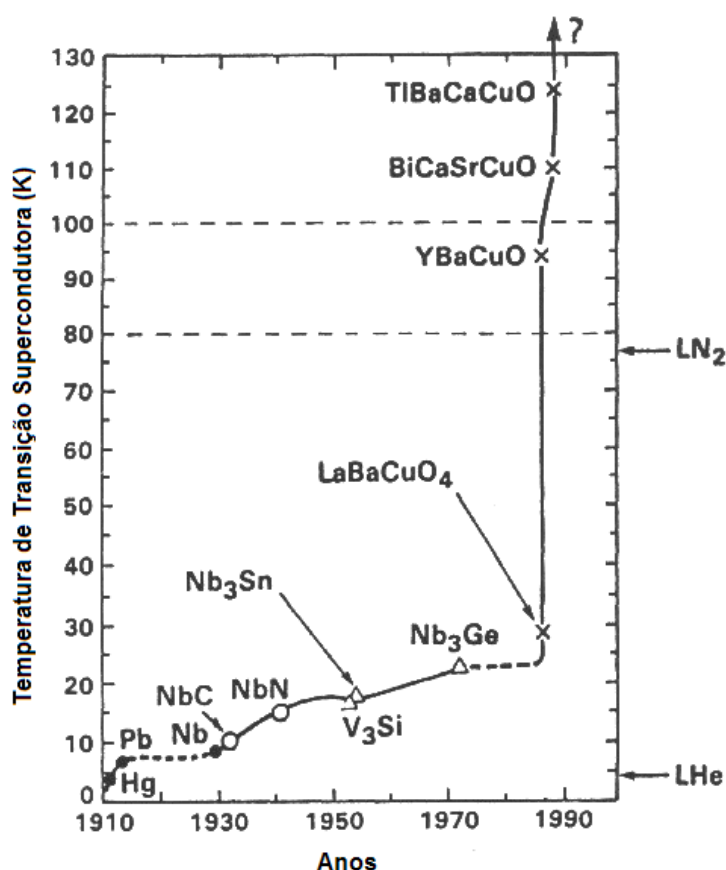


Figura 1 - Evolução dos materiais supercondutores [Colorado, FutureScience, 2007].

Foi apenas em 1987 que Bednorz e Muller descobriram que os materiais cerâmicos tais como os cupratos a base de lantânio e bário apresentavam o fenômeno da supercondutividade com temperatura de transição supercondutora em torno de 30 K [BEDNORZ, 1986]. Em seguida foi descoberto o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, com temperatura crítica de 77 K [WU, 1987], criando um grande entusiasmo junto à comunidade acadêmica, pois sua temperatura crítica estava acima da temperatura do nitrogênio líquido, reduzindo-se assim os custos de operação. Mas como explicar a supercondutividade em um material cerâmico uma vez que à temperatura ambiente, este tipo de material é considerado um 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 (BCS). Esta teoria 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 cargas irá se propagar como uma onda (fônon), portanto movendo-se através da rede. Se um elétron passa próximo da região onde se propaga o fônon, este também sofrerá interação eletrostática atrativa. Os dois elétrons são limitados eficazmente nesta região e viajam como um par pela rede. Ao viajar como par, eles não são dispersados e encontram pouca resistência na rede.

As condições básicas para a formação dos pares de Cooper são que o material deve estar a uma temperatura abaixo da transição supercondutora. A teoria BCS explica bem a supercondutividade em materiais supercondutores metálicos, mas quando se trata de materiais cerâmicos (os de alta temperatura crítica) tanto a teoria BCS como outras existentes falham, deixando-se assim uma lacuna aberta.

Desde a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica, muitos estudos têm sido realizados em torno das diferentes propriedades destes materiais,

especialmente em torno da temperatura de transição para o estado supercondutor [JEZOWSKI, 1990].

Os supercondutores de alta temperatura crítica chamam a atenção de diversos pesquisadores até hoje devido a grande quantidade de aplicações tecnológicas que estes materiais podem exibir, tais como fios, magnetos, motores, reservatórios de energia e até mesmo componentes eletrônicos que desempenhem variadas funções, como detectores, geradores de microondas, entre outras coisas. Existem algumas teorias que tentam explicar o fenômeno da supercondutividade, no entanto, mesmo após tantos anos, não há nenhuma teoria que explique satisfatoriamente porque alguns materiais supercondzem a temperaturas críticas mais elevadas do que outros.

A Figura 2 mostra uma fotografia de algumas aplicações de materiais supercondutores: Maglev, um trem que utiliza uma bobina supercondutora atingindo uma velocidade de aproximadamente 500 km/h; cabo supercondutor desenvolvido em escala comercial pela Pirelli e equipamento de ressonância magnética utilizado para a produção das imagens (esse equipamento utiliza um ímã supercondutor que produz campos magnéticos de até 1 T).

É muito difícil estimar a importância ou a influência dos defeitos ou contornos de grão nas propriedades dos materiais. Mudanças locais na estrutura atômica ou na composição podem alterar drasticamente as propriedades destes materiais. Materiais supercondutores de alta T_c também confirmam esta fechada relação entre os defeitos estruturais (interfaces ou contornos de grão) e as propriedades dos materiais [JORGENSEN, 1991; CHMAISSEM, 1997].

Em 1995 foi descoberta uma nova classe de materiais supercondutores de alta temperatura crítica, os ruteno-cupratos $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ [BAUERNFEIND, 1995]. Estes materiais são caracterizados por uma cela tripla do tipo perovskita, similar a do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, onde o Y e o Ba são substituídos por Gd e Sr respectivamente, e os planos de CuO_2 são separados uns dos outros, não por cadeias de Cu, mas por octaedros de RuO_6 .

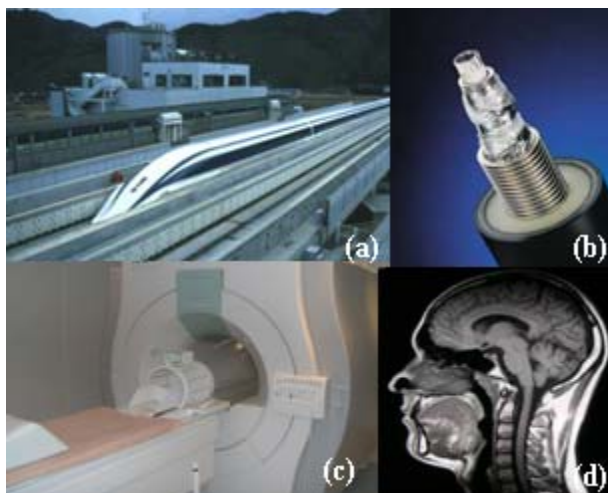


Figura 2 – Exemplos de algumas aplicações de materiais supercondutores. (a) Maglev (b) cabo supercondutor da Pirelli (c) equipamento de ressonância magnética (d) imagem produzida por ressonância magnética.

Alguns anos depois, em 1999, a descoberta da supercondutividade com temperatura de transição supercondutora variando entre $T_c = 0-46$ K (valor este dependente das condições de preparação do material) [BAUERNFEIND, 1995] coexistindo com o ferromagnetismo espacialmente uniforme [BERNHARD, 1999], com temperatura de transição magnética $T_{Curie} = 132$ K nos ruteno-cupratos híbridos $RuSr_2GdCu_2O_8$ (Ru-1212) apresentou um extraordinário desenvolvimento no estudo do magnetismo e da supercondutividade, por serem propriedades antagônicas dos materiais.

Em 1999 Bernhard e colaboradores [BERNHARD, 1999] investigaram a existência do ferromagnetismo (FM) e da supercondutividade (SC) nesta fase, as quais são conhecidas como um fenômeno antagônico da natureza das interações eletromagnéticas spin-carga estabelecidas nestes estados. O Ru-1212 permite principalmente o estudo de vários outros parâmetros que competem entre o magnetismo e a supercondutividade, incluindo o ordenamento antiferromagnético (AF) de ambos os momentos, Gd e Cu, o ordenamento do momento ferromagnético do Ru^{5+} e os pares de Cooper das cargas de ambos planos de CuO_2 e RuO_2 [TALLON, 2000].

Atualmente, sabe-se que as propriedades físicas de qualquer material são fortemente dependentes das condições de preparação. Diferentes estudos [CHMAISSEM, 2000 ; LORENZ, 2001; PRINGLE, 1999] em torno do Ru-1212 têm mostrado que as propriedades físicas e as distorções estruturais são fortemente dependentes das condições de sinterização destes materiais. O $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ainda apresenta diversos pontos obscuros quanto à sua preparação e caracterização, fazendo com que a amostra seja supercondutora ou não dependendo de alguns detalhes durante o processo de preparação [LORENZ, 2001]. É necessário evitar a formação de fases espúrias, tais como o SrRuO_3 e obter uma fase o mais ordenada possível. Para isso, é preciso uma otimização dos processos de síntese, incluindo uma primeira calcinação, um tratamento térmico em nitrogênio [BAUERNFEIND, 1996; BERNHARD, 1999] e vários recozimentos em fluxo de oxigênio [BERNHARD, 1999, CHMAISSEM, 2000].

A estequiometria de oxigênio é considerada como uma possível causa das propriedades não uniformes de amostra para amostra, mas ainda há uma grande variedade de resultados que consideram a influência da preparação na estequiometria de oxigênio [CORDERO, 2003].

Alguns estudos indicam que recozimentos a altas temperaturas em vácuo ou em atmosfera inerte causam uma considerável deficiência de oxigênio [BAUERNFEIND, 1995; LORENZ, 2001; FAINSTEIN, 1999], enquanto outros não encontram nenhuma influência [PRINGLE, 1999, CHMAISSEM, 2000] mesmo acima de 1073 K [HENN, 2000]. Outros estudos propuseram que alguns recozimentos prolongados afetam o ordenamento de cátions [KLAMUT, 2000], o contorno de grão [LORENZ, 2001] ou a microestrutura [TALLON, 2000] destes materiais. A granularidade tem um papel importante [CHMAISSEM, 2000], uma vez que a proximidade dos parâmetros de rede a , b e $c/3$ resultam na formação de pequenos domínios com c em qualquer das três direções equivalentes. Como consequência, alguns autores atribuem esta melhoria nas propriedades supercondutoras fazendo longos recozimentos para aumentar o tamanho dos domínios em vez de mudanças na composição do cátion ou quantidade de oxigênio [McLAUGHLIN, 1999].

Uma variação na composição química dos cupratos supercondutores pode alterar significativamente algumas das suas propriedades físicas. Conseqüentemente substituições catiônicas e tratamentos térmicos são geralmente usados como ferramentas para modificar as características destes compostos [JEAN, 2003].

A formação de vacâncias de oxigênio nos planos RuO_2 e CuO_2 em Ru-1212 pode ter analogia com os planos parcialmente preenchidos CuO_x em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO). Do ponto de vista estrutural, os planos CuO_2 do Ru-1212 correspondem aos planos CuO_2 do YBCO, os quais permanecem estequiométricos, enquanto os planos RuO_2 do Ru-1212 correspondem aos planos CuO_x do YBCO [CHMAISSEM, 2000].

O oxigênio não estequiométrico (intersticial) influencia profundamente as propriedades físicas de vários óxidos, em particular criando buracos. Isto foi imediatamente compreendido nos óxidos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, onde todos os buracos condutores são criados pelos átomos de oxigênio que excedem a estequiometria 6 nos planos CuO_x . Acredita-se ainda que a quantidade de buracos criados não dependa somente da quantidade de oxigênio intersticial δ , mas também de seu ordenamento [VEAL, 1990].

Alguns aspectos interessantes são as anomalias na estrutura da rede local e a particularmente alta mobilidade do oxigênio intersticial. O segundo aspecto pode ser estudado por medidas de espectroscopia mecânica, pois medidas preliminares já efetuadas [CANNELLI, 1997; CORDERO, 1998a; CORDERO, 1998b; GIMENEZ, 2003] sugerem que estas anomalias são de natureza dinâmica e, portanto, dão origem a relaxações anelásticas.

Segundo Cordero e colaboradores [CORDERO, 2003], vacâncias de oxigênio são introduzidas possivelmente nos planos de RuO_2 em amostras de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ por recozimentos em vácuo e temperatura acima de 600 K. Os saltos difusivos das vacâncias de oxigênio são acompanhados por reorientações da distorção local e podem ser investigadas por medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno).

Nos supercondutores de alta temperatura crítica, a T_c está fortemente relacionada ao arranjo local dos átomos de oxigênio. Este fenômeno já foi bem compreendido nos compostos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, no entanto, as vacâncias de oxigênio em RuO_2 ou nos planos de CuO_2 dos Ru -1212 criam uma tensão anisotrópica que reorientam-se à 90° depois do salto difusivo [CORDERO, 2003].

Experimentos de atrito interno são ferramentas sensíveis ao estudo dos defeitos em sólidos [BERRY, 1995], particularmente em materiais supercondutores de alta T_c .

Quando um material é submetido a uma tensão abaixo do limite elástico, ele deforma-se elasticamente, esta deformação torna-se proporcional à tensão e desaparece quando a tensão é removida. Este comportamento ficou conhecido como Lei de Hooke. A capacidade que os materiais têm de amortecer ou vibrar é uma função do atraso entre a tensão e a deformação e está relacionada a deformações anelásticas, também conhecidas como capacidade de amortecimento e atrito interno [SCHALLER, 2001]. O atrito interno pode variar significativamente entre os diversos materiais e é fortemente dependente da microestrutura, tensão mecânica, temperatura ou frequência [SCHALLER, 2001].

Em medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno), um processo de relaxação anelástica dá origem a um pico no espectro anelástico em função da temperatura. A intensidade dos picos está relacionada com a concentração das entidades relaxantes e a posição dos picos é determinada por sua mobilidade [DONZEL, 1995].

A ocorrência de processos de relaxação e seu ordenamento podem acompanhar transições de fase quando as condições de preparação das amostras são alteradas, ou quando estas amostras passam por alguns tratamentos térmicos [ZENG, 1989].

De fato, um pico no espectro da perda de energia elástica como função da temperatura aparece em temperaturas na qual um tipo particular de salto atômico

ocorre numa taxa igual a 2π vezes a frequência de vibração da amostra. A posição dos picos em relação à temperatura no espectro de absorção de energia elástica permite a determinação dos processos de relaxação que ocorrem nos materiais [NOWICK, 1972].

No YBCO os espectros anelásticos são obtidos pelo movimento dos átomos de oxigênio nos planos de CuO_x , os quais são responsáveis pelas dopagens com buracos dentro dos planos supercondutores de CuO_2 . Os níveis de dopagem e conseqüentemente as propriedades supercondutoras são determinadas não somente pela quantidade de oxigênio não estequiométrico δ de alta mobilidade, mas também pelo seu ordenamento. Os vários processos envolvendo o ordenamento e a difusão de oxigênio tem diferentes tempos característicos, que produzirão picos distintos no espectro anelástico. Desta maneira, é possível descrever pelo menos três tipos de saltos de átomos de oxigênio nos planos de CuO_x , com energias de ativação muito diferentes [CORDERO, 2003]:

- i) Ordenamento das camadas de Cu-O na fase ortorrômbica O-I;
- ii) Fragmentos mais escassos nas camadas O-II e fase tetragonal;
- iii) Átomos isolados de oxigênio.

Para os dois primeiros casos é encontrada uma energia de ativação em torno de 1,0 eV, enquanto que para o último caso em torno de 0,11 eV [CORDERO, 2005].

A Figura 3 mostra a estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{6+x}$, e a figura 3a mostra um $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$ ideal, com planos de Cu^{1+} e planos de CuO_2 . Nos estados de oxidação Cu^{2+} , não há cargas móveis, o material é semicondutor e o ordenamento dos spins Cu^{2+} antiferromagnéticos está abaixo de $T_N > 320$ K. Os planos de CuO_x podem acomodar átomos de oxigênio se $x \leq 1$ e a estequiometria pode ser controlada através da temperatura e pressões parciais de oxigênio. A dopagem dos buracos nos planos de CuO_2 é devido a oxidação destes átomos de oxigênio não estequiométricos nos planos de CuO_x e dependem também de seu ordenamento.

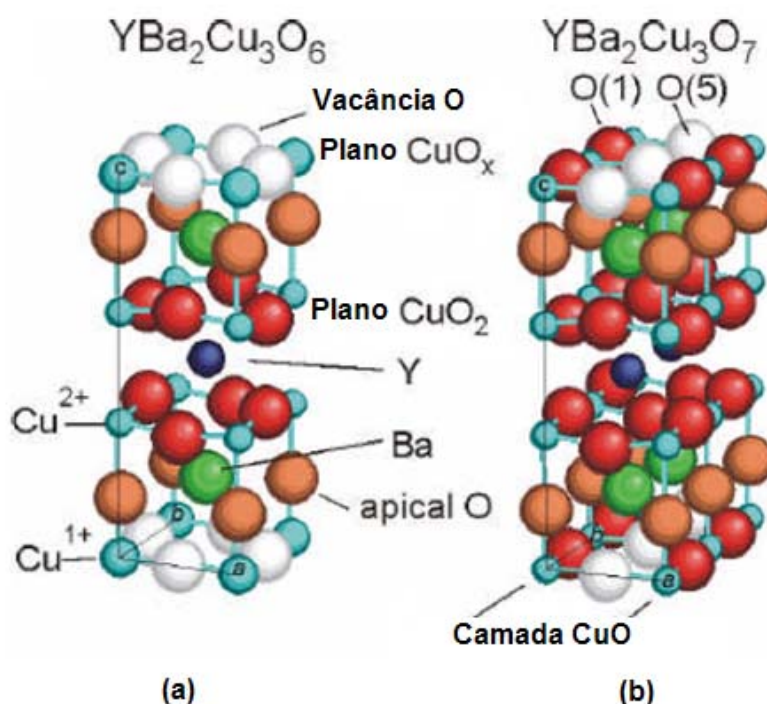


Figura 3 – Estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{6+x}$ a) uma cela do $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$ tetragonal, b) uma cela do $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ ortorrômbica. As vacâncias de oxigênio nos planos de CuO_x são indicados por átomos brancos [Adaptado de CORDERO, 2005].

De fato, os átomos de oxigênio tendem a formar camadas paralelas de Cu-O. A figura 3b mostra duas celas unitárias de uma estrutura ortorrômbica ideal do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com átomos de oxigênio em excesso perfeitamente ordenados nas camadas Cu-O ao longo do eixo b.

A figura 4 apresenta o diagrama de fases para o composto YBCO. Na prática, somente estequiometrias intermediárias são ativadas $0,05 < x < 1$ e o diagrama de fases contém três fases:

- i) A fase ortorrômbica I (O-I) com as camadas Cu-O pertencentes ao eixo b quando $x \cong 1$;
- ii) A fase ortorrômbica II (O-II) com as camadas de Cu-O alternadamente preenchidas e vazias quando $x \sim 0,5$;
- iii) A fase tetragonal $x < 0,3$ para altas temperaturas, onde os fragmentos das camadas de oxigênio são muito curtos, e ambas orientadas nas direções a e b.

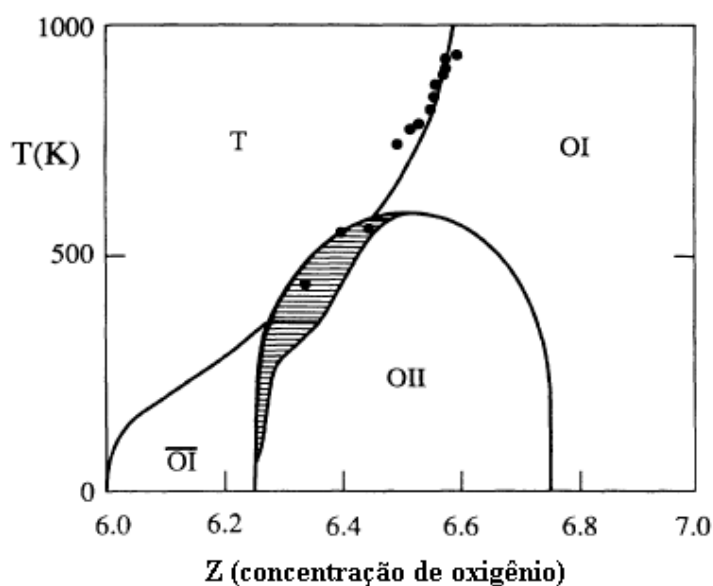


Figura 4 – Diagrama de fases simplificado para o YBCO [McCORMACK, 1992].

Nesta tese será apresentada a preparação de três amostras de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212), produzidas por reação do estado sólido. Estas amostras foram produzidas seguindo o mesmo procedimento, variando-se apenas a última etapa de sinterização em fluxo de oxigênio, permanecendo dois, quatro e seis dias, respectivamente, em fluxo de oxigênio. As amostras de Ru-1212 foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Suscetibilidade Magnética (SM) e Medidas de Transporte. Após a caracterização destas amostras, foi escolhida como amostra padrão a que foi submetida à seis dias em fluxo de oxigênio, porque suas propriedades foram um pouco melhores do que as amostras com dois e quatro dias, e também porque o nosso interesse nesta tese era medir a mobilidade de vacâncias de oxigênio e mobilidade de oxigênio intersticial, sendo portanto mais interessante a amostra submetida a mais dias em fluxo de oxigênio. A amostra submetida à seis dias em fluxo de oxigênio foi colocada no pêndulo de torção e foi estudado seu comportamento anelástico da maneira como recebida e após alguns tratamentos térmicos de recozimento e dopagem com oxigênio.

CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 – O Sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$

Os ruteno-cupratos como $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212) e $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ru-1222) onde Ln = Sm, Eu, Gd foram sinterizados pela primeira vez em 1995 [BAUERNFEIND, 1995]. O Ru-1212 é isoestrutural ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) com Y, Ba e Cu_1 (átomos de cobre nas cadeias) sendo completamente substituídos por Gd, Sr e Ru respectivamente.

Os supercondutores (ferro)magnéticos Ru-1212 são materiais extremamente interessantes, com uma temperatura de transição supercondutora variando de $T_C = 0$ - 46 K (dependendo das condições de preparação e recozimentos), e temperatura de ordenamento magnético, temperatura de Curie, $T_M = 132$ K. A supercondutividade ocorre nas camadas de CuO_2 e o ferromagnetismo acontece nas camadas de RuO_2 . Alguns estudos têm demonstrado que estes materiais não são microscopicamente uniformes, com nenhuma evidência de separação espacial de fase das regiões supercondutoras e magnéticas [LEBEDEV, 2006].

No Ru-1212, um comportamento metálico entre a temperatura ambiente e a temperatura de transição supercondutora pode ser facilmente encontrado através de uma dopagem apropriada. Este resultado é contrário ao encontrado para compostos como Nb-1222 ou (Hg, Pb)-1222, pois estas amostras quando tratadas sob altas pressões de oxigênio mostram um caráter semicondutor, aumentando sua resistividade a baixas temperaturas [TANG, 1990].

Tabela 1 mostra uma comparação das temperaturas de transição supercondutora para alguns cupratos com camadas intermediárias estruturalmente idênticas, os planos de CuO_2 são separados por monocamadas de Ln ou Ca (onde Ln = Sm, Eu, Gd)

Tabela 1 – Comparação entre as temperaturas de transição supercondutora para alguns cupratos com camadas intermediárias estruturalmente idênticas.

	T_c (K)
La₂CaCu₂O₆ [CAVA, 1990]	60
YBa₂Cu₃O₇ [WU, 1987]	90
RuSr₂LnCu₂O₈	(?)
(Hg,Pb)Sr₂(Ca,Y)Cu₂O₆ [TANG, 1990]	100
Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ [MAEDA, 1988]	85
(Pb₂Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₈ [CAVA, 1988]	70

A Figura 5 mostra a estrutura cristalina do YBCO-123 e Ru-1212 para uma melhor comparação. O Ru-1212 possui cela unitária tetragonal em todas as temperaturas [McLAUGHLIN, 1999, McLAUGHLIN, 2000] e foi descrito como um grupo espacial P4/mmm com $a \approx 0,384$ nm, $c \approx 1,155$ nm, levando a ligações T-O-T (tetragonal, ortorrômbica, tetragonal) nas camadas octaédrais. Ligações não muito boas entre os átomos de Cu-O e Ru-O induzem a rotações nos octaedros de RuO₆.

Os compostos de Ru-1212 contém duplas camadas de Cu, com átomos de Gd entre elas, onde os planos de CuO₂ são separados uns dos outros não por cadeias de Cu, mas por octaedros e RuO₆ [HASSEN, 2003]. Os íons de cobre estão no plano basal no meio das pirâmides de oxigênio, as quais são conectadas ao rutênio num emaranhado octaedral. Nos ruteno-cupratos as camadas de RuO₂ são colocadas no lugar das cadeias de CuO dos cupratos de alta T_c (como o YBCO), que atuam como reservatórios de cargas [HASSEN, 2003].

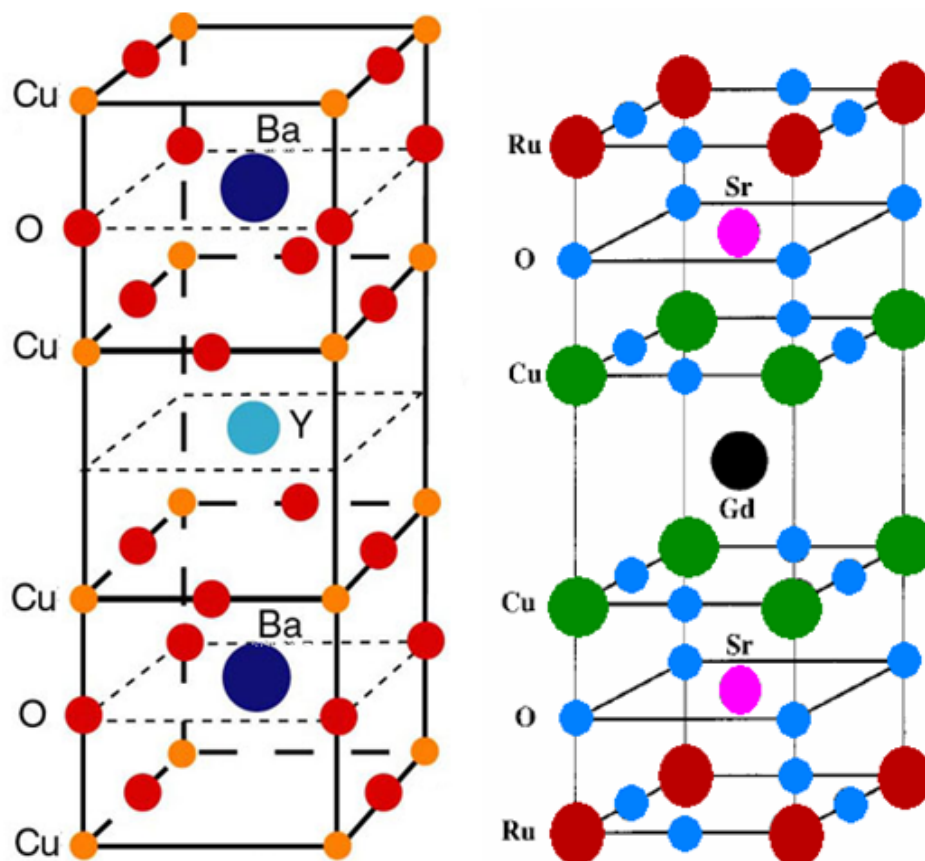


Figura 5 – Ilustração da estrutura cristalina das amostras de YBCO-123 e Ru-1212 [PICKETT, 2007].

2.2 - Preparação das Amostras

As amostras foram produzidas na Universidade Estadual de Ponta Grossa em colaboração com o grupo do Prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo.

As amostras de Ru-1212 foram preparadas por reações em estado sólido, através da mistura estequiométrica dos pós de alta pureza de RuO_2 (99,95 %), SrCO_3 (99,99 %), Gd_2O_3 (99,99 %), CuO (99,99 %), fornecidos pela Aldrich.

Após a pesagem, os pós foram macerados por uma hora. Em seguida a amostra foi colocada num forno, aquecida até 960°C , permanecendo nesta temperatura por 12 h, e resfriada a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta etapa, também chamada de calcinação é importante para liberar o carbono do SrCO_3 indesejável.

A Figura 6 mostra uma fotografia dos pós estequiométricos usados na preparação das amostras de Ru-1212 e outra dos pós sendo macerados. A Figura 7 mostra o forno da UEPG, com um tubo de quartzo conectado ao forno, por onde passa o fluxo dos gases desejados durante a preparação das amostras.

Após a primeira queima, a amostra foi macerada por uma hora, prensada e levada ao forno até 1010 °C, por 24 h, mas agora em fluxo de nitrogênio. Esta segunda queima em fluxo de nitrogênio é importante para não permitir o crescimento de fases secundárias como o SrRuO_3 .

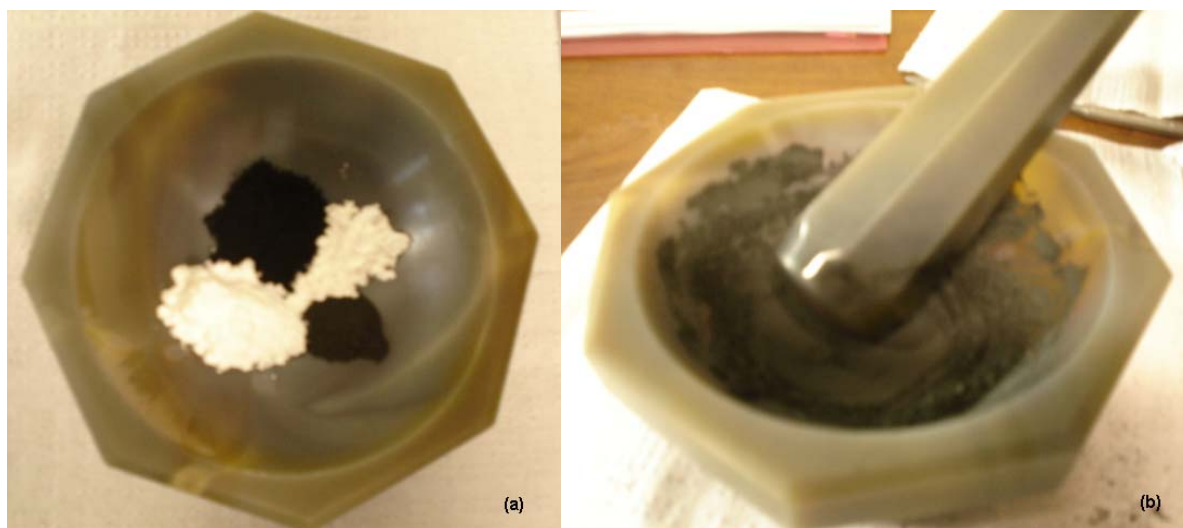


Figura 6 – Pós estequiométricos de RuO_2 , SrCO_3 , Gd_2O_3 , CuO após pesagem na estequiometria desejada (a) e os pós já misturados sendo macerados (b).

Após a segunda queima a amostra foi macerada por mais uma hora, prensada e colocada no forno. Nesta terceira queima a amostra foi aquecida até 1050 °C, por 12 h em fluxo de oxigênio. Em seguida a amostra foi macerada por mais uma hora, prensada e colocada no forno para realizar a quarta queima. Nesta quarta queima a amostra foi aquecida a 1055 °C, em fluxo de oxigênio, permanecendo nesta temperatura por 12 h.

Em seguida foi realizada a quinta e ultima etapa para a produção das amostras de Ru – 1212, etapa esta mais importante para conseguir que a amostra

seja supercondutora. Nesta etapa as amostras foram maceradas por uma hora, prensadas em seus formatos finais e colocadas no forno em fluxo de oxigênio a 1060 °C, mas variando-se agora o tempo de sinterização para dois, quatro e seis dias respectivamente. Foram então produzidas três amostras idênticas, variando-se apenas esta última etapa de sinterização.

A Figura 8 mostra um diagrama esquemático do processo de produção das amostras de Ru-1212.

As três amostras produzidas foram caracterizadas por medidas de difração de raios X e analisadas através do método Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, análise por dispersão de energia, resistividade elétrica e medidas magnéticas.



Figura 7 – Fotografia do forno da UEPG utilizado na preparação das amostras de Ru-1212. Atrás estão os cilindros de nitrogênio e oxigênio utilizados para manter o fluxo de gás durante os tratamentos.

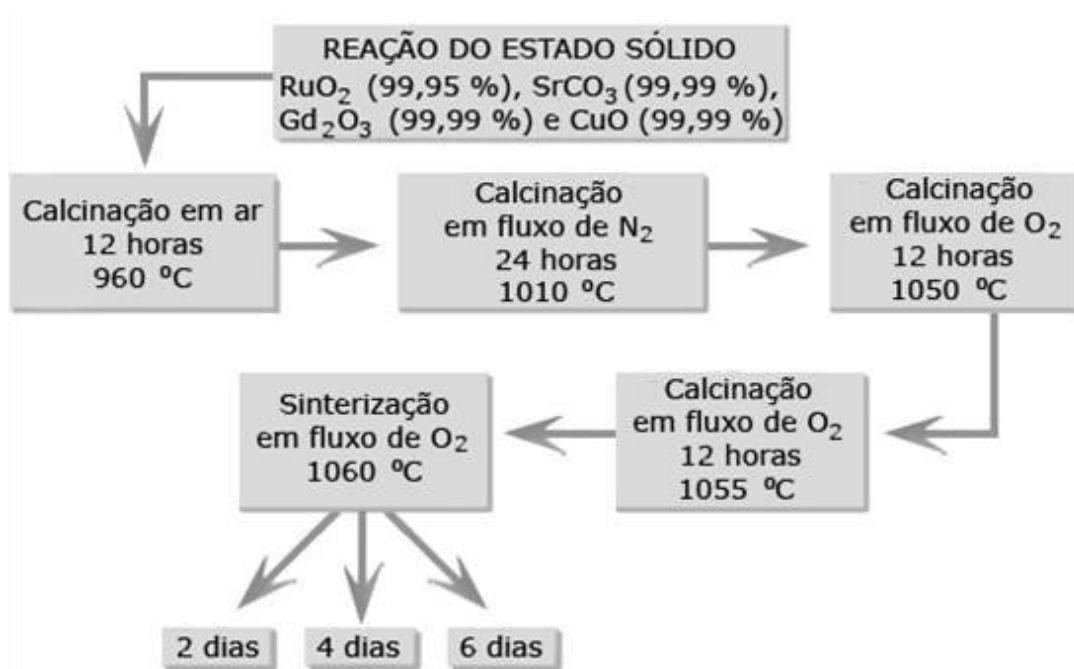


Figura 8 – Diagrama esquemático da preparação das amostras de Ru-1212.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1 - Medidas de Difração de Raios X

As medidas de DRX foram realizadas na UNESP, Campus de Araraquara, através do método do pó. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku® RINT2000 controlado por um microcomputador e os dados foram coletados automaticamente.

Estes dados foram coletados utilizando um modo de varredura passo a passo de 13 a 120° (2 θ), 0,02°, 2,0 s/ponto, radiação de cobre ($\lambda_{k\alpha 1} = 1,5405\text{\AA}$, $\lambda_{k\alpha 2} = 1,5443\text{\AA}$, $I_{k\alpha 1}/I_{k\alpha 2} = 0.5$), fendas de divergência = 0,5 mm e recepção = 0,30 mm, potência no tubo dada por 42 kV x 120 mA.

A Figura 9 mostra o difratograma de raios X obtido para as amostras de Ru-1212 preparadas com dois, quatro e seis dias em fluxo de oxigênio, respectivamente. Os picos foram identificados através do programa ICDD (International Centre for Diffraction Data), fichas: 88-0933, 88-9038, 89-9039 [ICDD, 1997].

Analisando os picos apresentados na Figura 9, pode-se observar que todos os picos correspondentes à fase 1212 encontram-se presentes neste difratograma, não sendo encontrada nenhuma fase secundária indesejada como SrRuO₃, por exemplo, independente da quantidade de dias em que a amostra permaneceu em fluxo de oxigênio na última etapa de sinterização, indicando-se assim a alta pureza da fase 1212 do Ru. Outro motivo pelo qual também não foi possível verificar nenhuma alteração nos picos de DRX foi porque os níveis de oxigenação não alteram a presença dos planos empilhados.

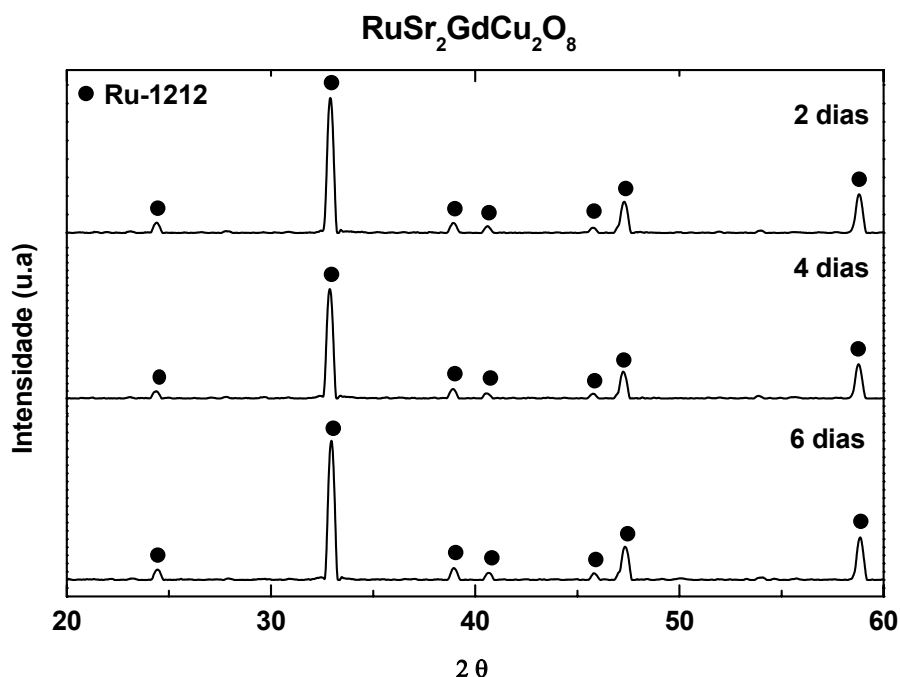


Figura 9 – Difratoograma para as três amostras de Ru-1212 submetidas a 2, 4 e 6 dias em fluxo de oxigênio durante sua preparação.

3.1.1 - Análise de Rietveld

Nos últimos anos o método de Rietveld tem se firmado como uma importante ferramenta para a análise quantitativa de fases. Este é um método de refinamento de estruturas cristalinas que faz uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, obtidos usando o método conhecido por método do pó [RIETVELD, 1969; SANTOS, 2004].

A estrutura cristalina é refinada de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime o melhor possível do difratograma observado [RIETVELD, 1969; SANTOS, 2004].

As análises dos difratogramas utilizados para o refinamento de Rietveld foram realizadas junto ao Instituto de Química, Laboratório Computacional de Análises

Cristalográficas e Cristalinas Departamento de Físico-Química, da UNESP – Campus de Araraquara, coordenado pelo Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos.

Para os cálculos usando o método de Rietveld (MR) foi utilizado o programa *General Structure Analysis System* (GSAS) [LARSON, 2001]. A função usada para o ajuste do perfil foi a pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ), a assimetria da reflexão devido à divergência axial corrigida pelo modelo descrito por Finger [FINGER, 1994] e a anisotropia do alargamento dos picos foi corrigida pelo modelo fenomenológico para a microdeformação descrito por Stephens [STEPHENS, 1998].

Na Tabela 2 estão os índices obtidos ao final do refinamento e na Tabela 3 estão os parâmetros de cela unitária, volume, densidade e os resultados da análise quantitativa de fases para as amostras $\text{Ru}_{0,976}\text{Sr}_{1,968}\text{Gd}_{1,032}\text{Cu}_{2,016}\text{O}_{8,016}$ (RD2), $\text{Ru}_{0,904}\text{Sr}_{2,048}\text{Gd}_{0,952}\text{Cu}_{2,096}\text{O}_{8,016}$ (RD4) e $\text{Ru}_{0,984}\text{Sr}_{1,912}\text{Gd}_{1,088}\text{Cu}_{2,016}\text{O}_{8,016}$ (RD6) obtidos pelo refinamento, para as amostras com dois, quatro e seis dias de oxigenação, respectivamente.

Tabela 2 - Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld [LARSON, 2001].

Índices	RD2	RD4	RD6
R_{wp}	6,22 %	6,19 %	6,85 %
R_F^2	3,53 %	3,50 %	4,06 %
R_F	2,49 %	2,38 %	1,40 %
χ^2	1,52	1,52	1,40

As Figuras 10 a 12 mostram uma comparação entre os difratogramas obtidos experimentalmente e a curva calculada através dos refinamentos de Rietveld para as amostras submetidas a dois, quatro e seis dias de oxigenação em fluxo de oxigênio.

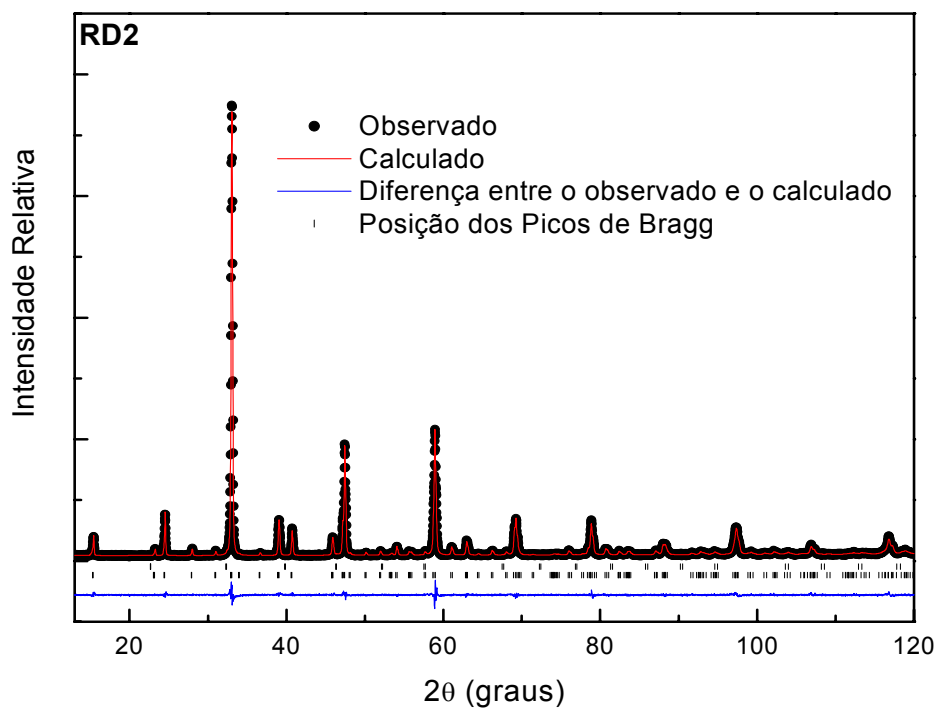


Figura 10 - Gráfico de Rietveld para a amostra de Ru-1212 submetida à dois dias (RD2) em fluxo de oxigênio.

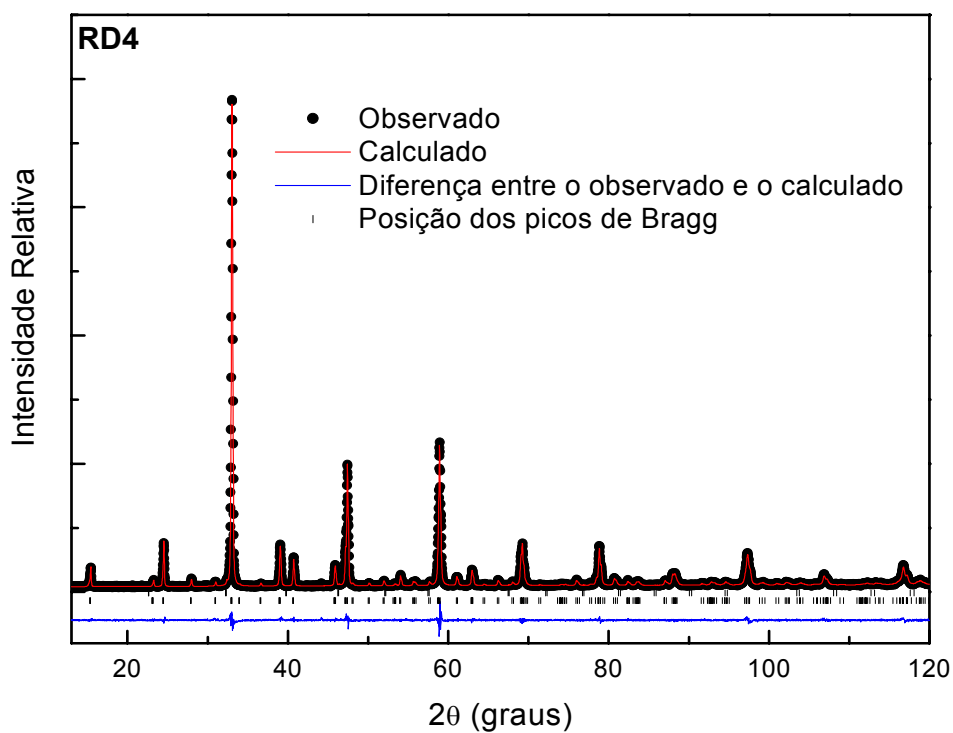


Figura 11 - Gráfico de Rietveld para a amostra de Ru-1212 submetida à quatro dias (RD4) em fluxo de oxigênio.

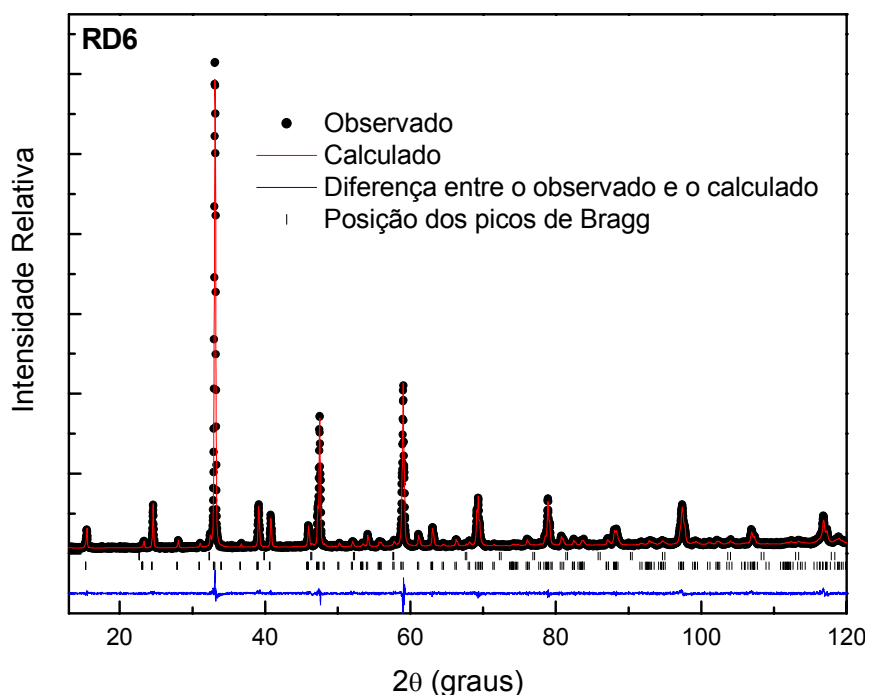


Figura 12 - Gráfico de Rietveld para a amostra de Ru-1212 submetida à seis dias em fluxo de oxigênio (RD6).

Através dos refinamentos obtidos pelo método de Rietveld foi possível calcular alguns parâmetros da estrutura cristalográfica das amostras de Ru-1212 submetidas a dois, quatro e seis dias em fluxo de oxigênio. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos durante o refinamento.

Tabela 3 - Valores finais dos parâmetros de cela unitária, densidade e análise quantitativa para as amostras RD2, RD4 e RD6 obtidos pelo refinamento de Rietveld.

	RD2	RD4	RD6
a = b (Å)	3,8384(4)	3,83893(3)	3,8384(4)
c (Å)	11,5711(2)	11,5683(2)	11,5711(2)
V(Å³)	170,482(5)	170,488(4)	170,482(5)
d (g/cm³)	6,720	6,646	6,720
% em massa (RSGC)	99,76(1)	99,625(1)	98,67(7)
% em massa (SrRuO₃)	0,23(3)	0,37(3)	1,4(6)

Comparando-se os valores obtidos através do Método de Rietveld, com os resultados encontrados na literatura [McLAUGHLIN, 1999, McLAUGHLIN, 2000], pode-se verificar que os resultados obtidos estão muito coerentes com os obtidos anteriormente, indicando a alta qualidade da amostra preparada.

Analizando os resultados obtidos para as amostras submetidas a dois (RD2), quatro (RD4) e seis (RD6) dias em fluxo de oxigênio pode-se observar que os valores obtidos para os parâmetros de rede, volume, densidade da cela unitária e porcentagem em massa de RuSrGdCu são muito próximos. A diferença mais notável entre estes resultados é a porcentagem em massa de SrRuO₃. Pode-se verificar que com o aumento do tempo em fluxo de oxigênio, de dois para quatro e em seguida seis dias, a porcentagem em massa de SrRuO₃ aumentou de 0,23 % (com um erro experimental de 0,03 %) para 1,4 % (com um erro de 0,6 %). O crescimento desta fase é indesejável porque valores elevados podem acabar com as características supercondutoras das amostras de Ru-1212. No entanto, através das medidas magnéticas, apresentadas a seguir, podemos concluir que a quantidade máxima encontrada de 1,4 % para o SrRuO₃ não foi suficiente para destruir as propriedades supercondutoras destes materiais.

3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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

As Figuras de 13 a 15 mostram as análises topográficas realizadas por MEV utilizando a superfície fraturada das amostras de Ru-1212, para 2, 4 e 6 dias de recozimento em fluxo de oxigênio durante sua preparação. As micrografias foram ampliadas em 2000, 5000 e 10000 vezes em relação ao seu tamanho original.

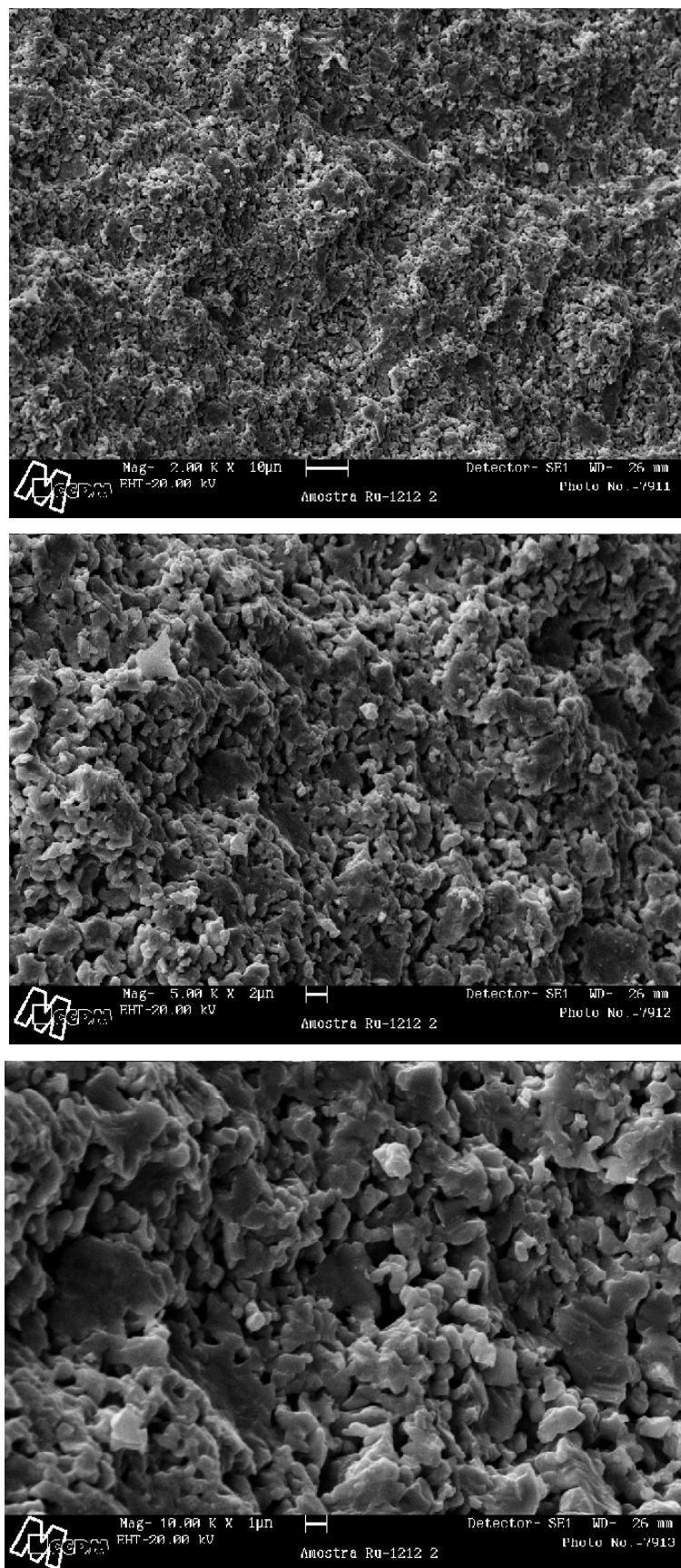


Figura 13 – MEV para a amostra de Ru-1212, submetida à dois dias de oxigenação.

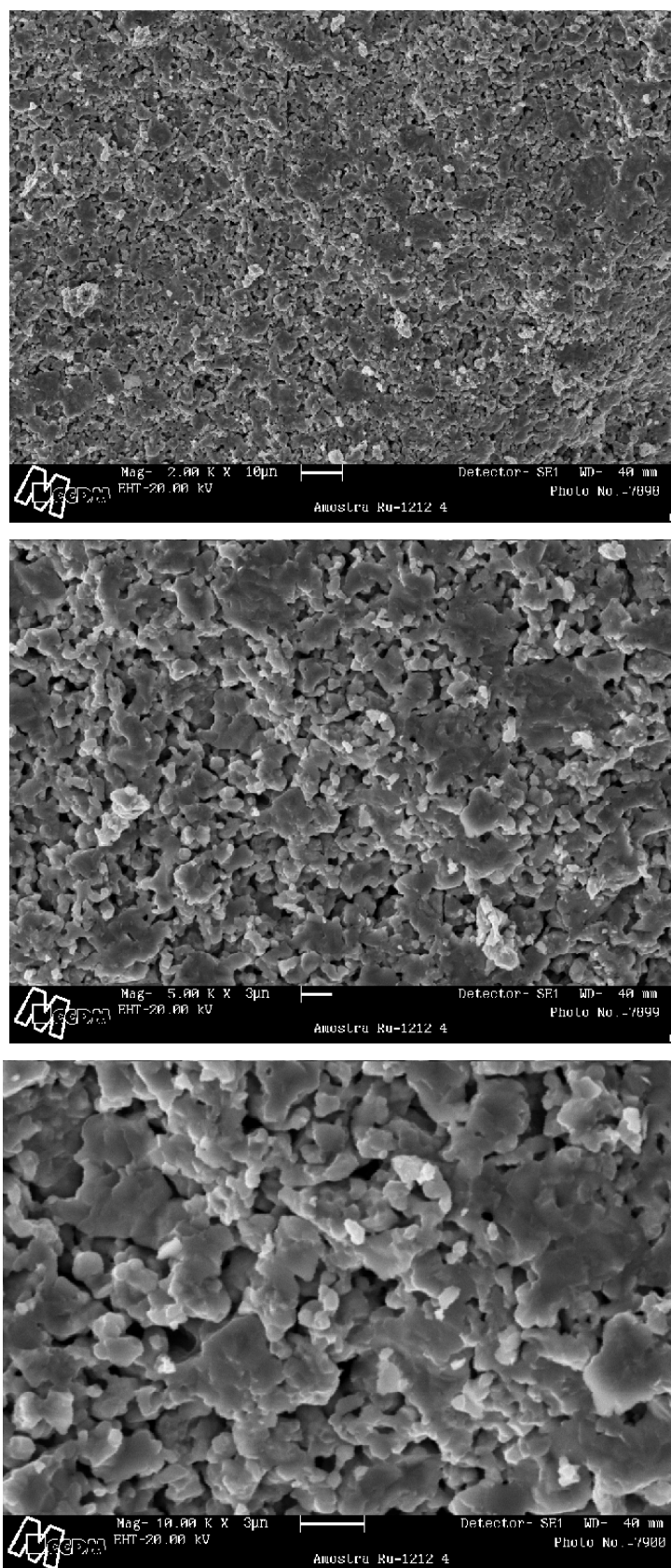


Figura 14 – MEV para a amostra de Ru-1212, submetida à quatro dias de oxigenação.

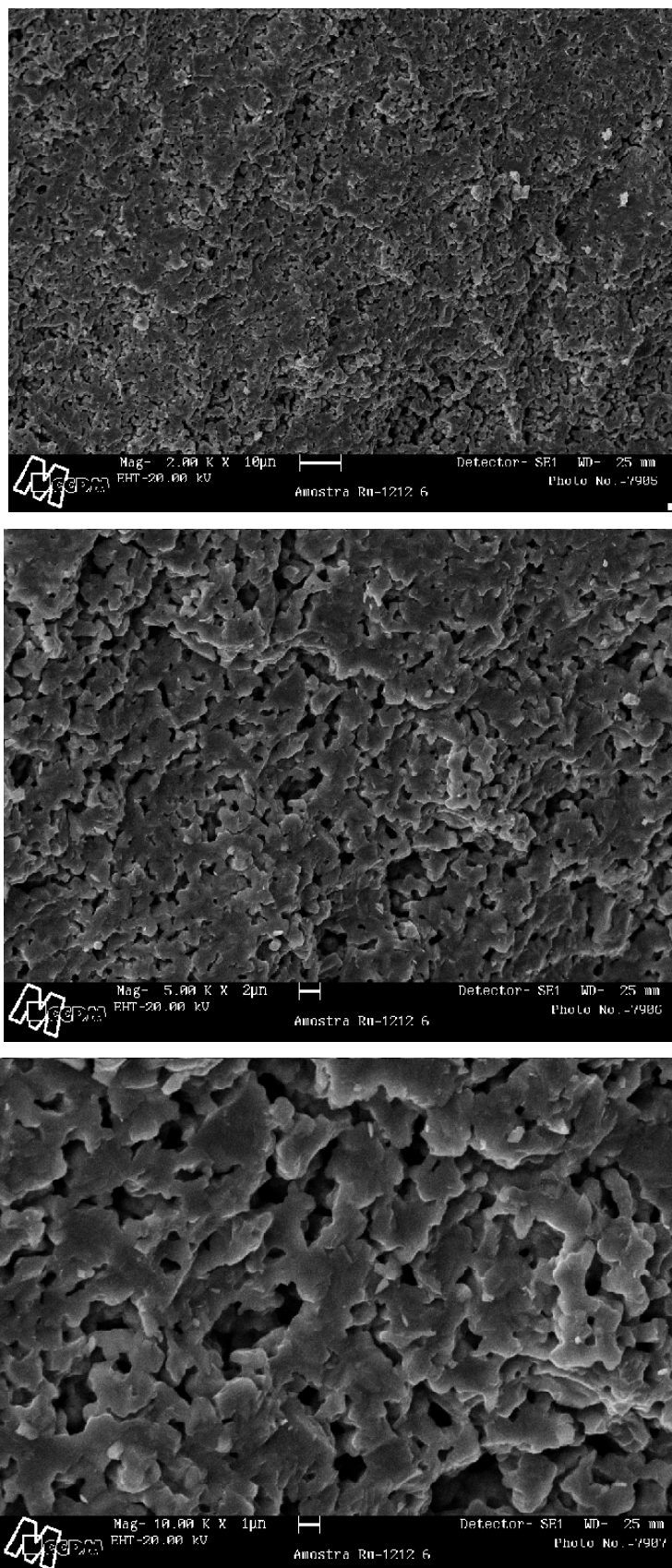


Figura 15 – MEV para a amostra de RuSr₂GdCu₂O₈, submetida à seis dias de oxigenação.

Pode-se observar através destas figuras, uma morfologia granular típica das amostras de Ru-1212 com os grãos bem homogêneos e arredondados [MASINI, 2002].

3.3 - Espectrometria por Dispersão de Energia

As medidas de Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) são apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18, e correspondem às topografias encontradas nas microscopias (MEV) mostradas anteriormente. Este estudo foi realizado para verificar quais os elementos químicos presentes no Ru-1212. Este experimento foi realizada no CCDM da UFSCar e o equipamento utilizado foi um LINK EXL II da OXFORD.

MEM1: Ru1212 2							
Live time = 100 s							
WINDOW	START	END	WIDTH	GROSS	NET	EFF.	%AGE
ABEL	keV	keV	CHANS	INTEGRAL	INTEGRAL	FACTOR	TOTAL
Ka	-.12	.60	37	3056	1743	1.00	5.07
Mo	.78	1.02	13	7328	4852	1.00	14.12
Cr	1.66	1.92	14	17411	11020	1.00	32.07
Fe	2.40	2.70	16	10578	3690	1.00	10.74
Co	5.84	6.26	22	8578	5905	1.00	17.18
Ni	7.78	8.26	25	9038	6413	1.00	18.66
Cu	13.78	14.46	35	1812	745	1.00	2.17

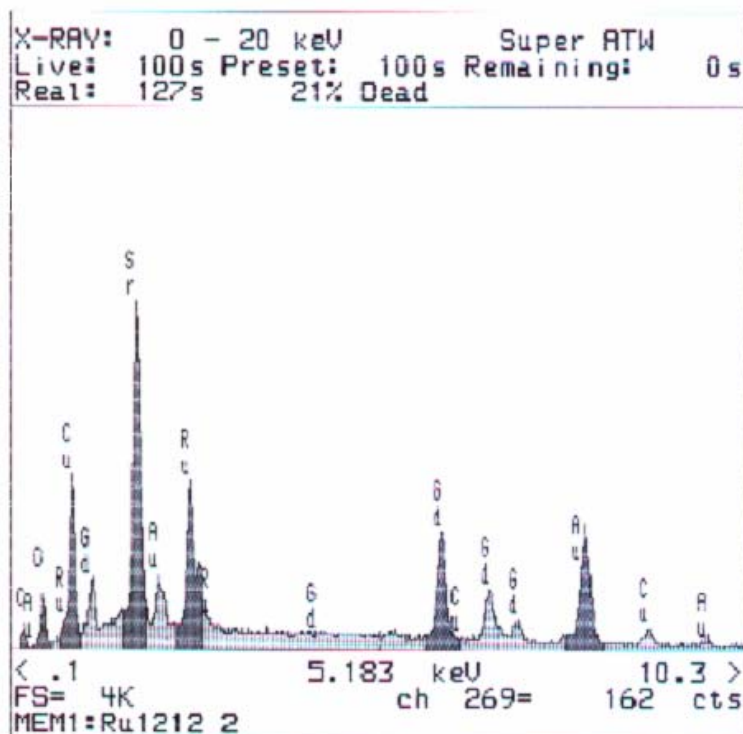


Figura 16 - Espectro de EDS para a amostra de Ru-1212 submetida a dois dias de oxigenação.

MEM1: Ru1212 6
Livetime = 100 s

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
O Ka	-.12	.60	37	1351	776	1.00	3.86
GdMz	.78	1.02	13	2728	1773	1.00	8.80
SrLa	1.66	1.92	14	8204	5257	1.00	26.09
RuLa	2.40	2.70	16	5313	1961	1.00	9.73
GdLa	5.84	6.26	22	6747	4459	1.00	22.13
CuKa	7.78	8.26	25	7434	5047	1.00	25.04
SrKa	13.78	14.46	35	1649	879	1.00	4.36

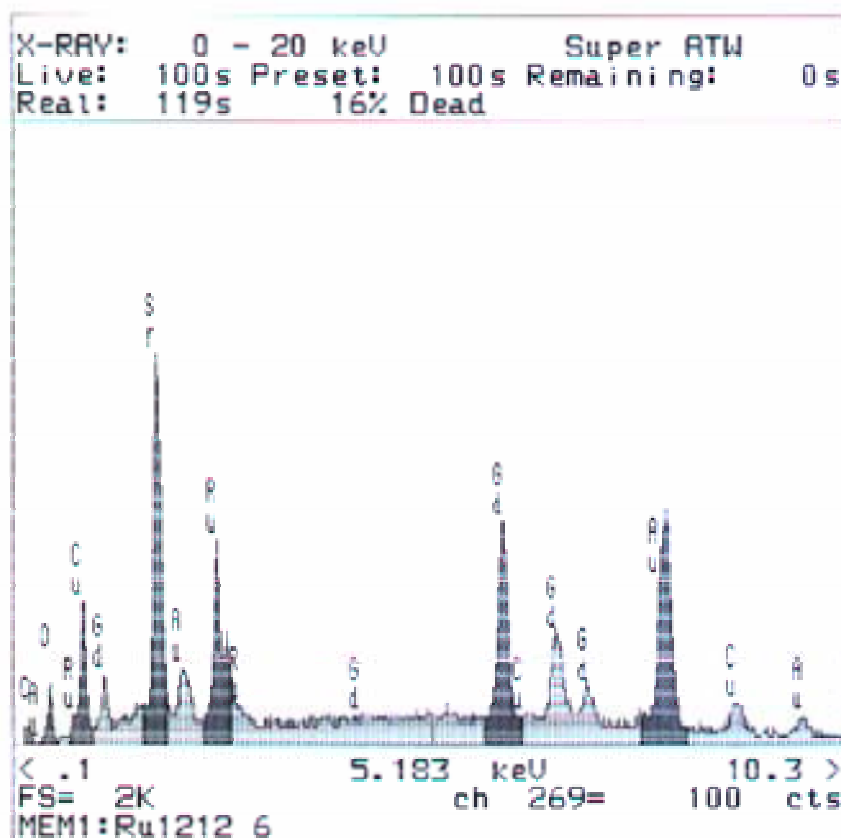


Figura 18 - Espectro de EDS para a amostra de Ru-1212 submetida a seis dias de oxigenação.

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam as análises por EDS para as amostras de Ru-1212 nas regiões do MEV mostradas anteriormente. Pode-se observar a presença de rutênio, estrôncio, gadolínio, cobre e oxigênio que são os elementos constituintes destas amostras.

3.4 - Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas através do método das quatro pontas, usando uma corrente de aproximadamente 7 mA em um criostato de ciclo fechado (SCC Displex – APD Cryogenics), na UNESP, Campus de Bauru.

As Figuras 19 a 21 mostram as medidas de resistência normalizada a 300 K em função da temperatura para as três amostras de Ru-1212 tratadas em fluxo de oxigênio por dois, quatro e seis dias, respectivamente, durante sua preparação. A Figura 22 mostra uma comparação de todas as medidas de resistividade realizadas nesta amostra para uma melhor visualização dos resultados obtidos.

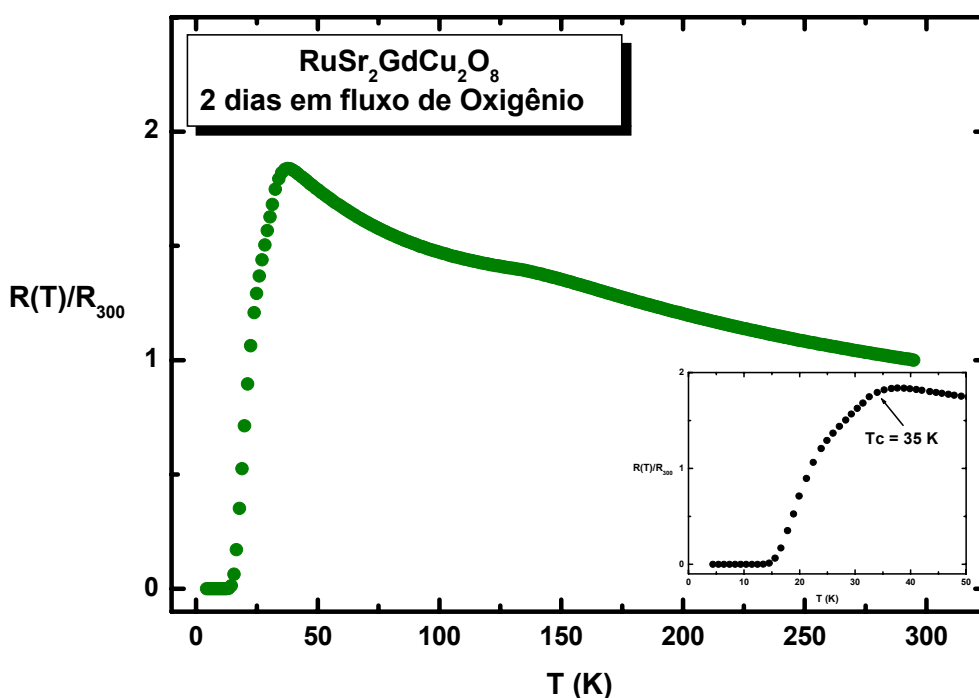


Figura 19 – Resistividade Elétrica em função da temperatura para a amostra de Ru-1212 tratada por dois dias em fluxo de oxigênio.

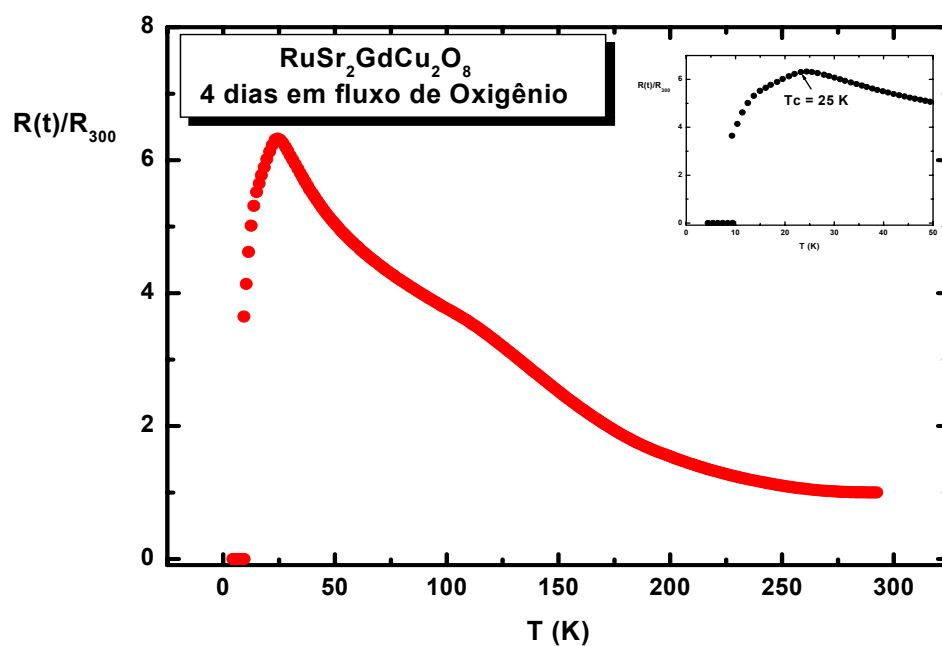


Figura 20 – Resistividade Elétrica em função da temperatura para a amostra de Ru-1212 tratada por quatro dias em fluxo de oxigênio.

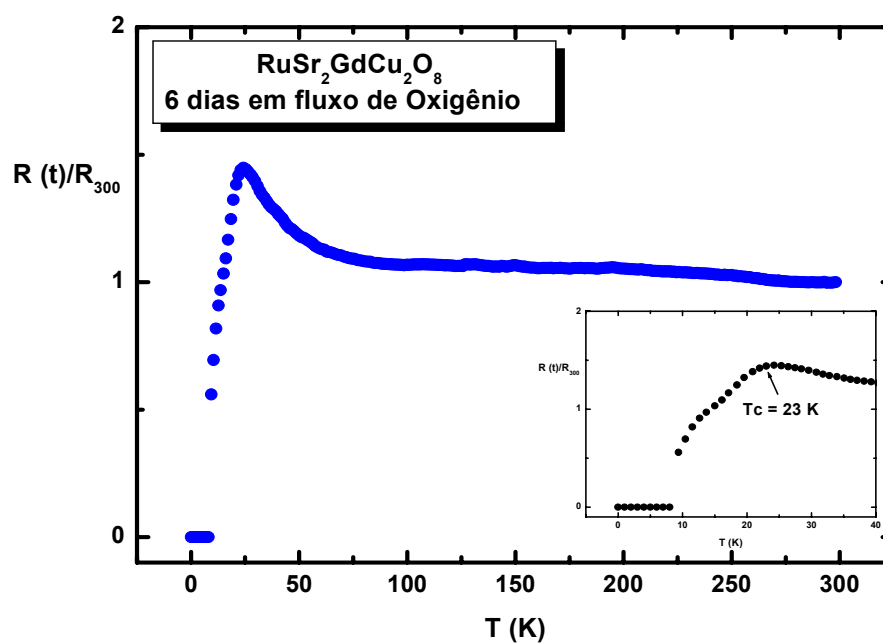


Figura 21 – Resistividade Elétrica em função da temperatura para a amostra de Ru-1212 tratada por seis dias em fluxo de oxigênio.

Por intermédio das Figuras de 19 a 21 foi encontrado que o “onset” da temperatura de transição supercondutora é 35, 26 e 23 K para as amostras tratadas por dois, quatro e seis dias em fluxo de oxigênio, respectivamente.

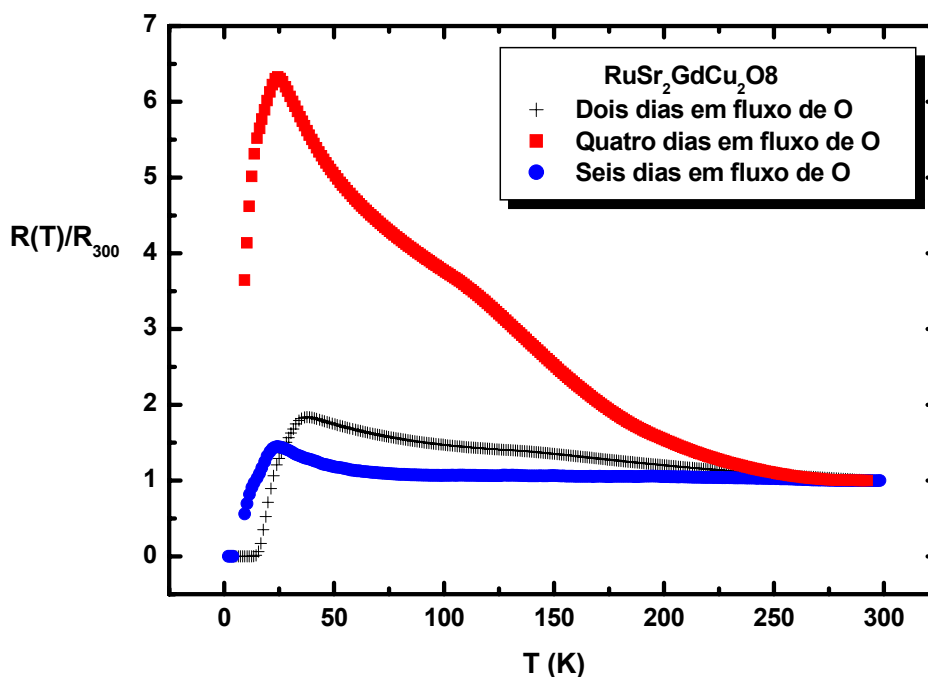


Figura 22 – Resistividade Elétrica em função da temperatura para todas as três medidas realizadas na amostra de Ru-1212.

Analisando a Figura 22 observa-se uma alteração significativa nas propriedades supercondutoras das três amostras produzidas por reação do estado sólido. As amostras de Ru-1212 apresentaram uma diminuição na sua temperatura de transição supercondutora com o aumento dos dias na qual ficaram expostas em fluxo de oxigênio.

A amostra submetida à quatro dias em fluxo de oxigênio apresenta um caráter semicondutor. Lorenz e colaboradores atribuem este caráter semicondutor à qualidade dos contornos de grão [LORENZ, 2001].

3.5 - Susceptibilidade Magnética

As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP) pelos professores Dr. Alcione Roberto Jurelo e Dr. Renato Figueiredo Jardim, usando um magnetometro SQUID da Quantum Design.

As Figuras de 23 a 25 mostram, respectivamente, as medidas de magnetização em função da temperatura para as amostras de Ru – 1212 em pó, com dois, quatro e seis dias em fluxo de oxigênio. Foi medido o comportamento das amostras de Ru-1212 num intervalo de temperatura entre 4 - 300 K com a aplicação de um campo magnético de 5 Oe, em ambas situações, resfriando sem campo magnético (ZFC) e com campo magnético (FC).

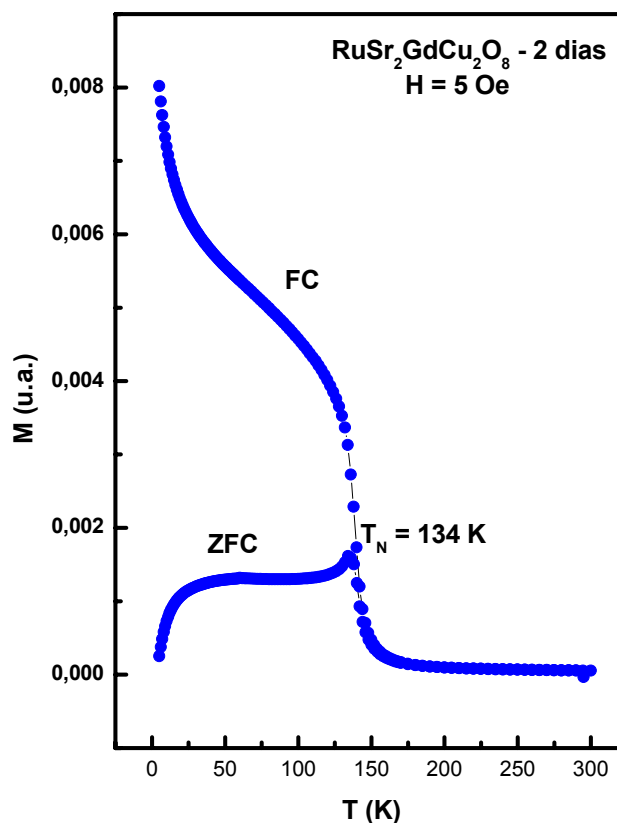


Figura 23 - Magnetização em função da temperatura para a amostra Ru-1212 submetida à dois dias em fluxo de oxigênio durante sua sinterização.

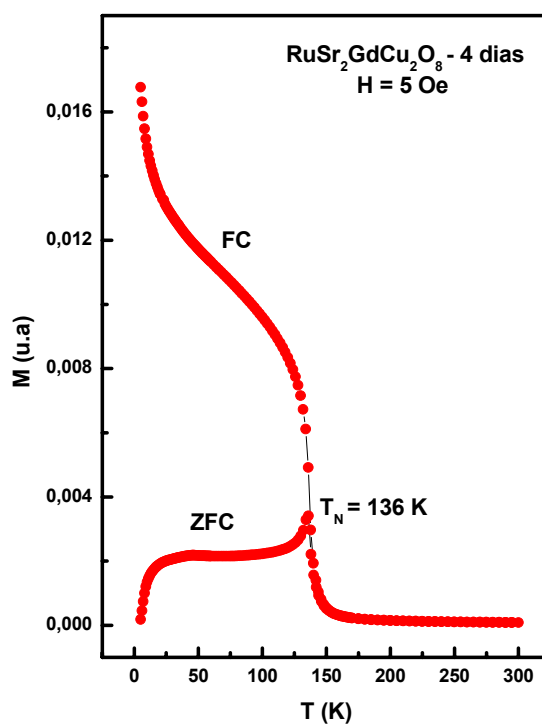


Figura 24 - Magnetização em função da temperatura para a amostra Ru-1212 submetida à quatro dias em fluxo de oxigênio durante sua sinterização.

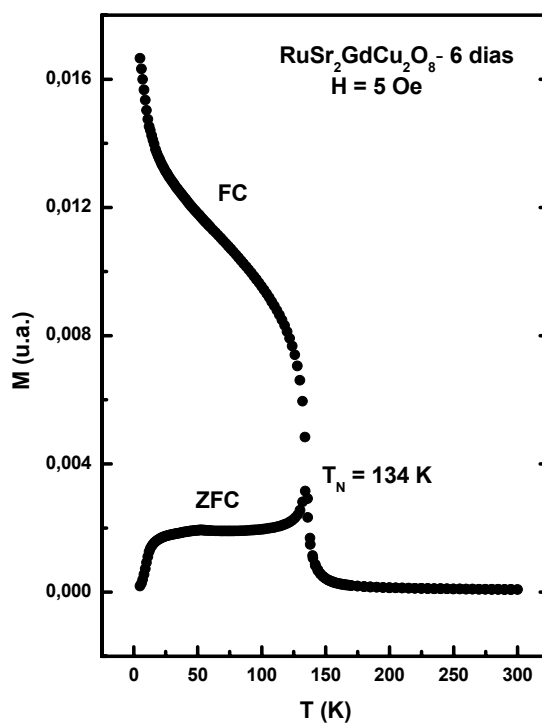


Figura 25 - Magnetização em função da temperatura para a amostra Ru-1212 submetida à seis dias em fluxo de oxigênio durante sua sinterização.

Por intermédio das Figuras 23 a 25 pode-se observar que as amostras apresentam uma transição magnética $T_M \sim 135$ K. Estes resultados comprovam a boa qualidade das amostras produzidas, pois estudos anteriores dizem que a transição de Curie ocorre a 132 K, enquanto que a transição supercondutora encontra-se entre 0-46 K dependendo das condições de preparação das amostras [McLAUGHLIN, 1999].

A figura 26 mostra uma comparação das três medidas de magnetização em função da temperatura, realizadas para as amostras de Ru-1212, para uma melhor visualização dos resultados obtidos.

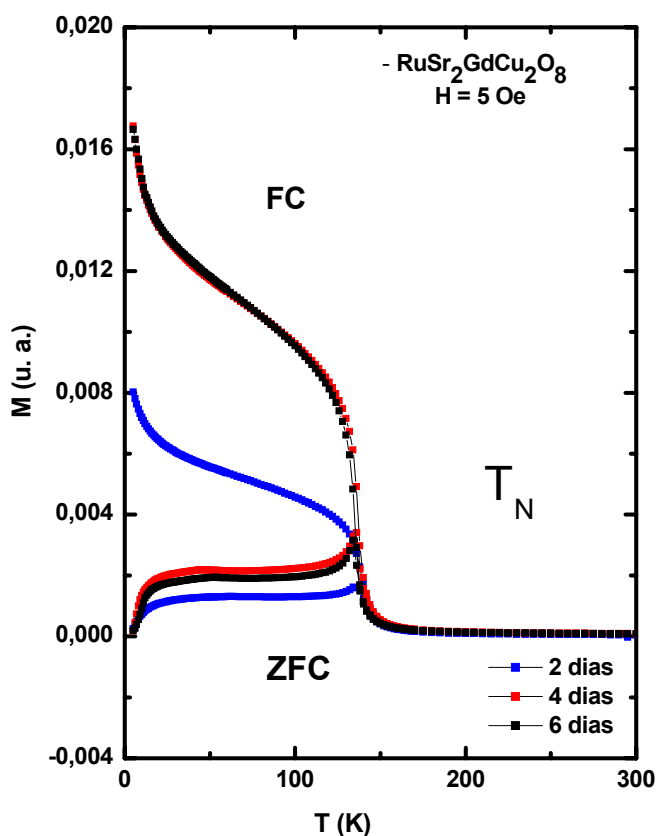


Figura 26 - Magnetização em função da temperatura para as três amostras de Ru-1212.

Após a caracterização realizada para as três amostras de Ru-1212, foi escolhida uma amostra para os estudos de espectroscopia mecânica. A amostra escolhida foi a que permaneceu seis dias em fluxo de oxigênio. Nas medidas de

raios X, as três amostras apresentaram todas as fases correspondentes à estrutura 2212 do ruteno-cupratos. A quantidade de fase espúria (SrRuO_3) nas amostras de Ru-1212 pode acabar com suas propriedades supercondutoras, entretanto, através das análises de Rietveld, a maior quantidade encontrada foi 1,4 % para a amostra submetida a seis dias em fluxo de oxigênio, no entanto por intermédio das medidas de resistividade elétrica e magnetização ficou claro que tal quantidade não foi suficiente para destruir a supercondutividade do material. A amostra submetida a quatro dias em fluxo de oxigênio foi descartada por apresentar um alto caráter semiconductor, restando as amostras submetidas a dois e a seis dias em fluxo de oxigênio.

Neste trabalho, o principal objetivo foi estudar a mobilidade de oxigênio intersticial, e por isso, a amostra submetida à seis dias em fluxo de oxigênio seria a mais interessante, pois teria a probabilidade de conter mais oxigênio intersticial do que as amostras submetidas a um menor tempo em fluxo de oxigênio. Por estes motivos a amostra escolhida para os experimentos de espectroscopia mecânica foi a amostra submetida a seis dias em fluxo de oxigênio.

As outras etapas da caracterização foram importantes para verificar a qualidade das amostras preparadas, no entanto não houve uma diferença significativa entre os resultados obtidos. Massini e colaboradores [MASSINI, 2002] também não encontraram diferenças marcantes nestas medidas utilizadas para caracterizar as amostras de Ru-1212.

CAPÍTULO 4 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Quando existe uma diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação sofrida por um certo material, há uma perda de energia elástica, que é conhecida como atrito interno [NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972].

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

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

4.1 - Descrição do Comportamento Anelástico

Para uma maior compreensão dos objetivos deste trabalho, é conveniente um rápido entendimento do comportamento anelástico. Para descrever formalmente a anelasticidade, é necessário considerar um material elástico ideal que obedece a Lei de Hooke, isto é:

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

ou

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

$$\text{então:} \quad M = 1/J \quad (3)$$

onde: M é o módulo de elasticidade;

J é a flexibilidade do material;

σ é a tensão aplicada;

ε é a deformação sofrida pelo material.

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

- i) A deformação para cada nível de tensão aplicada (ou vice versa) tem um único valor de equilíbrio;
- ii) O valor de equilíbrio é conseguido instantaneamente;
- iii) A resposta é linear (se dobrarmos a tensão, dobramos também a deformação, por exemplo).

Se, no comportamento citado acima for introduzida uma dependência temporal, a resposta será a de um comportamento conhecido como anelástico.

A partir daí, pode-se empregar os postulados que definem a anelasticidade [NOWICK, 1972]:

- 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*.

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

Portanto, a anelasticidade pode ser considerada como uma generalização da Lei de Hooke, relacionando tensão e deformação com dependência temporal. É um processo onde uma ou mais variáveis internas se ajustam para um novo estado de

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

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

equilíbrio. Em geral este auto - ajuste do sistema, em relação a uma mudança na variável externa, é chamado de relaxação.

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

4.2 - Sistemas Ressonantes em Vibrações Livres

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

No caso de um material perfeitamente elástico, o torque atuando na amostra pode ser definido por [NOWICK, 1972]:

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

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

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

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

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

Pode-se então escrever:

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

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

$$I \ddot{\theta} + G_0(1 + itg\phi)\theta = 0 \quad (7)$$

A Figura 27 ilustra o comportamento vibracional de uma amostra durante seu decaimento livre. Sendo que o $t = 0$ refere-se ao instante de tempo em que se remove a tensão aplicada no sistema.

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

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

onde:

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

ou ainda:

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

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

δ é uma constante

$A(t)$ é a amplitude

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

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

e

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

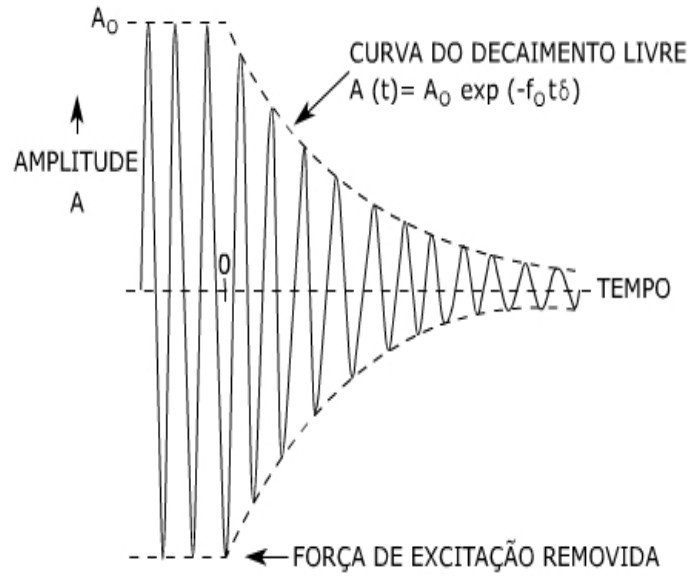


Figura 27 - Decaimento livre das vibrações naturais de um sólido anelástico [NOWICK, 1972].

Considerando a equação (10) para duas oscilações separadas por N períodos obtem-se:

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

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

Combinando as equações (13) e (14):

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

Então:

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

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

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

4.3 - Modelo Mecânico para um Processo de Relaxação

Existem vários modelos mecânicos que descrevem o comportamento dos materiais, porém o modelo que melhor descreve o comportamento de um sólido anelástico é o Modelo dos Três Parâmetros [NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972]. Este modelo mecânico consiste de uma “Unidade de Voigt”, composta de uma mola associada em paralelo com um amortecedor e este conjunto associado em série com outra mola, conforme ilustra a Figura 28.

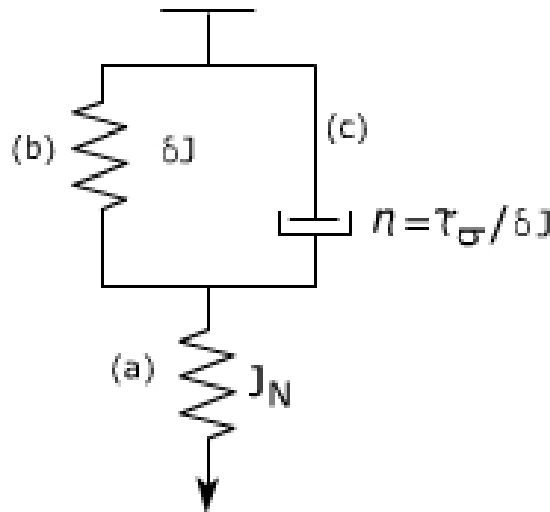


Figura 28 - Modelo dos Três Parâmetros contendo uma “Unidade de Voigt” [NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972].

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

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

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

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

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

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

Mas:

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

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

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

Combinando as equações acima obtem-se:

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

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

No caso do Pêndulo de Torção:

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

Resolvendo a equação (24) usando as condições da equação (25), obtem-se:

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

4.4 - Funções Respostas Dinâmicas Primárias

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

Considerando uma tensão (ou deformação) periódica no tempo, a qual é imposta ao sistema, o comportamento do sistema é melhor descrito com o auxílio da notação complexa. Então [NOWICK, 1972]:

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

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

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

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

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

Ou então, de maneira similar:

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

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

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

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

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

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

com:

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

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

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

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

Substituindo as equações (27) e (29) na equação (24) encontra-se:

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

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

Resolvendo as equações (33) e (34) para J_1 e J_2 , obtem-se:

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

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

As equações (35) e (36) são conhecidas como as equações de Debye. A Figura 29 mostra uma representação gráfica das equações (35) e (36).

As curvas do tipo Debye podem ser traçadas de duas maneiras: a primeira variando-se a frequência e mantendo a temperatura do sistema fixa e a segunda, variando-se a temperatura e mantendo-se a frequência do sistema fixa. Esta última

possibilidade é muito mais fácil de ser utilizada devido à simplicidade de ser obtida experimentalmente.

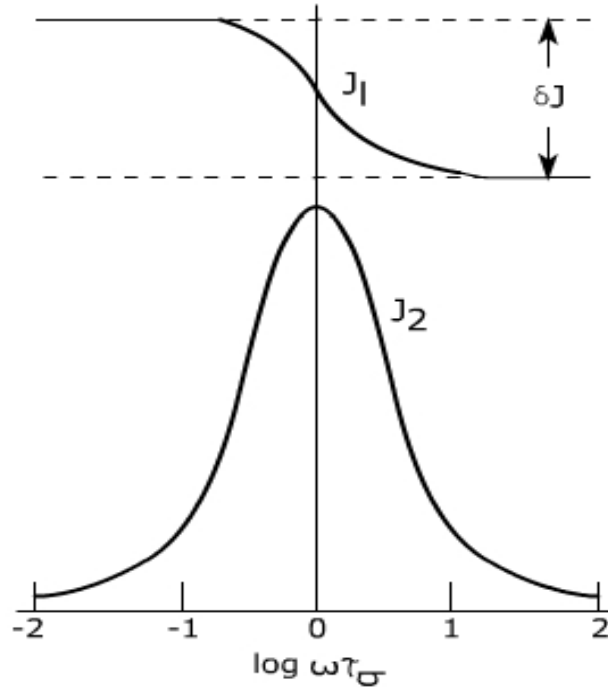


Figura 29 - Comparação de J_1 e J_2 como função do $\log \omega \tau$, para um sólido anelástico padrão [NOWICK, 1972].

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

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

onde: τ é o tempo de relaxação;

τ_0 é o tempo de relaxação fundamental;

E é a energia de ativação do processo de relaxação;

k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura.

Como ω é uma constante para uma dada temperatura:

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

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

O atrito interno está relacionado com as partes real e imaginária da flexibilidade por [NOWICK, 1972]:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \phi = J_2 / J_1 \quad (39)$$

Então:

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

onde:

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

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

A quantidade adimensional Δ é conhecida como intensidade de relaxação.

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

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

Utilizando a representação de Arrhenius para o tempo de relaxação, o atrito interno será dado por [WELLER, 1981]:

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

Onde:

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

Uma grande parte dos fenômenos de relaxação são causados por diferentes tipos de defeitos na estrutura dos sólidos. Quando um processo de relaxação é considerado, quatro quantidades são fundamentais: a altura do pico, que determina a intensidade de relaxação; a posição do pico na escala de temperatura que determina o tempo de relaxação; a largura do pico que determina a entalpia de ativação do processo e a variação da frequência que determina o defeito no módulo de elasticidade.

4.5 – Espectroscopia Mecânica

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas no estudo de relaxações anelásticas, cada qual adequada para um tipo de imperfeição. Por exemplo: utiliza-se a alta frequência (Pulso-Eco Ultrassônico) para se obter informações a respeito de linhas de discordância ou defeitos pontuais, frequência intermediária (vibrações flexurais) e baixa frequência (Pêndulo de Torção) para investigar intersticiais presentes nas amostras [GRANDINI, 1988; GRANDINI, 2003]. A vantagem do Pêndulo de Torção em relação a outras técnicas é a facilidade que se tem em variar a temperatura, permitindo assim um estudo com maior versatilidade dos fenômenos de relaxação.

4.5.1. Pêndulo de Torção

Para a coleta dos dados experimentais foi utilizado um pêndulo de torção invertido, do tipo Kê [KÊ, 1947; GRANDINI, 1988], que pode operar com temperaturas compreendidas entre 77 e 700 K, taxa de aquecimento em torno de 1,0 K/mim, frequência de oscilação entre 1,0 e 40,0 Hz e vácuo da ordem de 10^{-5} Torr.

A Figura 30 mostra um diagrama do pêndulo de torção com seus componentes.

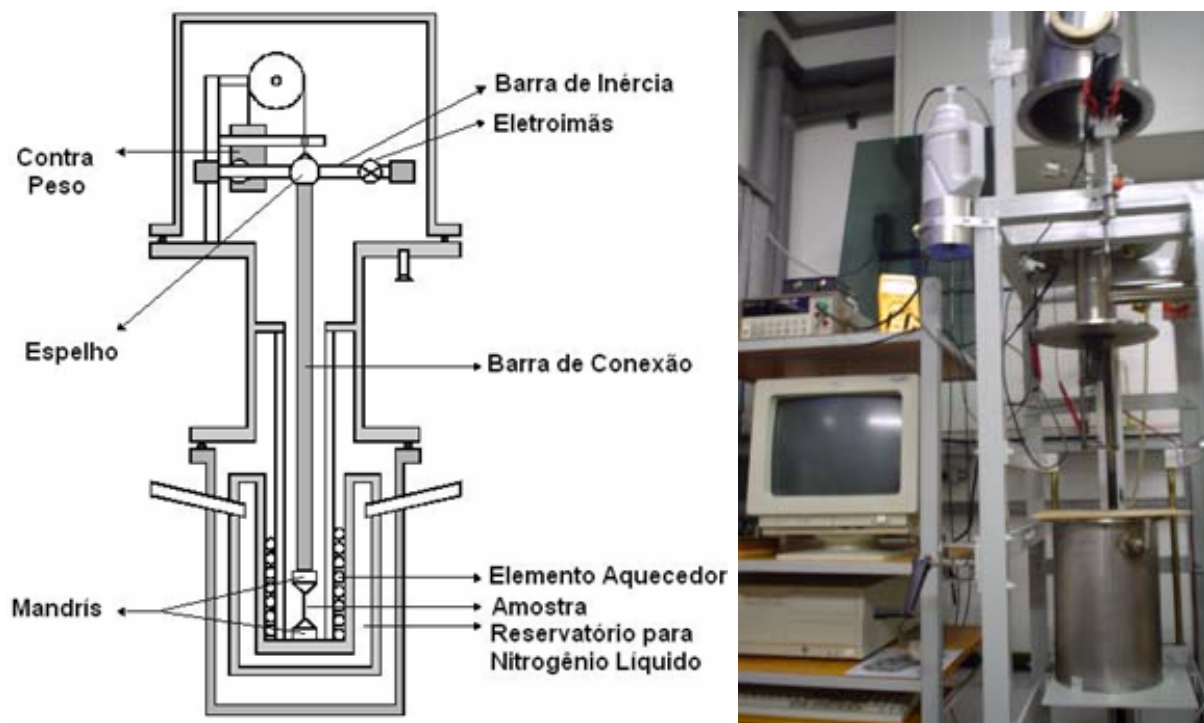


Figura 30 - Diagrama esquemático e fotografia do Pêndulo de Torção.

A amostra é colocada na parte inferior do pêndulo e fixada em suas extremidades por dois mandris, um preso à parte inferior do pêndulo e outro preso à uma extremidade da haste. A barra de conexão liga a amostra com a barra de inércia. Na barra de inércia podem ser colocados dois blocos de aço inoxidável, simetricamente fixados de cada lado da barra, podendo desta maneira variar o peso e a posição dos blocos para assim variar o momento de inércia e obter diferentes frequências de oscilação no pêndulo. Nesta mesma haste encontram-se dois eletroímãs que quando acionados por uma corrente externa, dão o torque inicial, ou o deslocamento inicial ao pêndulo. Centrado na barra de inércia existe um espelho, onde se incide o feixe de luz de um laser de He-Ne, o qual é refletido por um anteparo até chegar aos fotodiodos, responsáveis pela coleta das medidas de tempo de oscilação, que estão conectados a um microcomputador, obtendo o atrito interno usando o método das velocidades [GRANDINI, 2002].

A parte superior do pêndulo é coberta por uma campânula de aço inoxidável para que se possa efetuar vácuo no sistema e nesta mesma campânula existe uma janela de vidro para que o feixe de luz refletido atinja o anteparo contendo os fotodiodos. Na parte central do pêndulo há uma camisa de aço inoxidável com duas entradas, uma para o vácuo e outra para 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 utiliza-se um forno de resistência cuja potência é ajustada através de um auto-transformador regulável. Para abaixar a temperatura usa-se nitrogênio líquido. A variação de temperatura é obtida acionando-se o elemento aquecedor. A temperatura da amostra é medida através de um termopar de cobre-constantan com referência no gelo (colocado na sua parte central), juntamente com um multímetro digital HP3401A.

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

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

Os dados são coletados automaticamente por um microcomputador, utilizando o método das velocidades, que consiste na medida da velocidade de oscilação do feixe de laser He-Ne refletido pelo espelho colocado na parte central do pêndulo, quando passa pelos dois fotodiodos posicionados num anteparo, e separados por uma distância de 1,00 cm. Como o movimento do pêndulo é harmônico amortecido, em torno da posição de equilíbrio, a velocidade instantânea do feixe é muito próxima à 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, pode-se obter a velocidade média do feixe e conseqüentemente, sua velocidade

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

Uma interface acionada por um microcomputador 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.

4.5.2. Método das Velocidades

Um oscilador harmônico simples com amortecimento é descrito por [NOWICK, 1972]:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2k \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0 \quad (61)$$

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

Quando $x = 0$ em $t = 0$, a solução da equação (61) é dada na seguinte forma:

$$x = Ae^{-kt} \sin \omega t \quad (62)$$

onde:

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{k^2}{\omega_0^2} \right)^{1/2} \quad (63)$$

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

Em $x = 0$, $\dot{x} = \omega A e^{-kt}$. Medindo $\dot{x}_0$ a $t = 0$, e $\dot{x}_n$ a $t = n$ temos:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{v_0}{v_n} \right) \quad (64)$$

Se o tempo para atravessar a distância 0 a S_1 são t_0 e t_n , onde S_1 é a distância de um fotodiodo a outro, então, usando as velocidades médias na distância acima, a equação (64), torna-se da forma [MORTON, 1963]:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{t_n}{t_0} \right) \quad (65)$$

Uma boa aproximação quando δ é muito pequeno é:

$$\delta = \frac{1}{N} \frac{t_n - t_0}{\frac{1}{2}(t_n + t_0)} \equiv \frac{1}{N} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \quad (66)$$

onde: Δt é o intervalo de tempo entre t_n e t_0 ;

$\bar{t}$ é o tempo médio entre t_n e t_0 .

Uma condição utilizada para verificar a possibilidade de utilização deste método é que os valores de t_n/t_0 estejam acima de 1.5, uma condição que é sempre satisfeita na prática.

A condição sobre a qual a média da velocidade entre $x = 0$ e $x = S_1$ deve ser usada ao invés da velocidade instantânea a $x = 0$ é obtida retornando as equações (62) e (63), a qual leva a:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{\sin \omega t_N}{\sin \omega t_0} \right) \quad (67)$$

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

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

$$\delta = \frac{1}{N} \frac{\Delta t}{t} \left(1 - \frac{\omega^2}{3} t^{-2} + \dots \right) \quad (68)$$

Usando estas condições acima, raramente encontra-se um valor com erro maior que 3 %.

4.5.3. Sistema de Tratamento Térmico e Dopagem

A Figura 31 mostra um diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico do Laboratório de Relaxações Anelásticas, da Universidade Estadual Paulista, UNESP, Campus de Bauru. Este sistema permite que sejam efetuados tratamentos de recozimento e dopagem tanto de materiais metálicos como óxidos, etc. O forno atinge uma temperatura máxima de 1200 °C e as amostras podem ser dopadas com diversas concentrações de oxigênio e nitrogênio.

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

Quando o vácuo atingir 10^{-9} Torr no medidor M2 é realizada uma análise da atmosfera dentro do tubo. Em seguida o forno é inserido e define-se a taxa de aquecimento (conhecido como rampa), o tempo e a temperatura final a qual a

amostra será mantida (também conhecido como patamar). Na seqüência, define-se a taxa em que a amostra deve ser resfriada. Para dopar as amostras, o tubo de quartzo é aquecido até uma determinada temperatura, os gases desejados são introduzidos e então é definida a taxa de resfriamento. Todos esses processos, recozimento e dopagem, são acompanhados por um analisador de gás residual (RGA), que é controlado via microcomputador, verificando quais são os elementos que eventualmente saíram da amostra durante os processos citados acima.

A Figura 32 mostra uma fotografia do sistema de tratamento térmico.

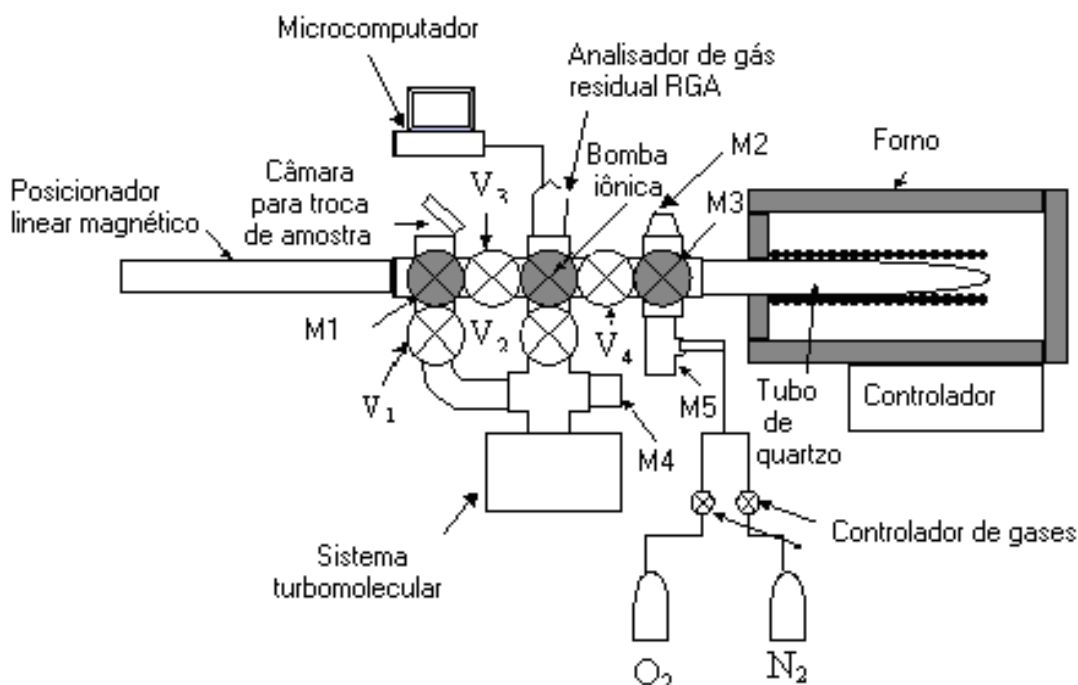


Figura 31 – Diagrama esquemático do sistema de dopagem e tratamento térmico.



Figura 32 – Fotografia do sistema de dopagem e tratamento térmico.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma maior facilidade na identificação das amostras utilizadas, será adotada a seguinte nomenclatura:

- ✚ Ru-1212 #3: amostra submetida à seis dias em fluxo de oxigênio;
- ✚ Ru-1212 #4: segunda amostra, submetida à seis dias em fluxo de oxigênio.

As amostras de ruteno-cupratros foram medidas primeiramente da maneira como preparadas. As Figuras 33 a 35 mostram os espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura para as primeiras corridas de espectroscopia mecânica, com frequência de oscilação de aproximadamente 37 Hz à temperatura ambiente, e a Figura 36 mostra uma comparação entre estas medidas.

Por intermédio da Figura 33 observa-se a presença de um processo anelástico em torno de 230 K que desaparece com os sucessivos aquecimentos em vácuo (Figuras 34 e 35) durante as medidas de espectroscopia mecânica.

Comparando todos os processos obtidos para a amostra Ru-1212 #3, como recebida (Figura 36) pode se observar que para a primeira corrida de atrito interno há a presença de dois processos de relaxação, um mais intenso em torno de 240 K e um segundo processo bem menos intenso em torno de 460 K. No entanto, os resultados obtidos após a segunda corrida mostram que o primeiro processo de relaxação obtido anteriormente praticamente desaparece enquanto que o processo à temperatura mais elevada torna-se mais claro e também mais intenso.

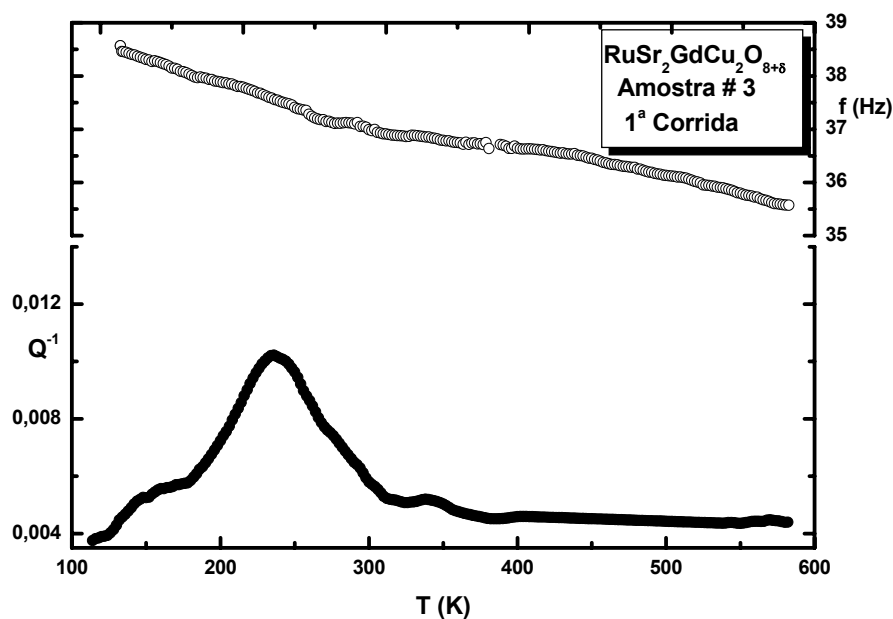


Figura 33 - Primeiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3, medido com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente.

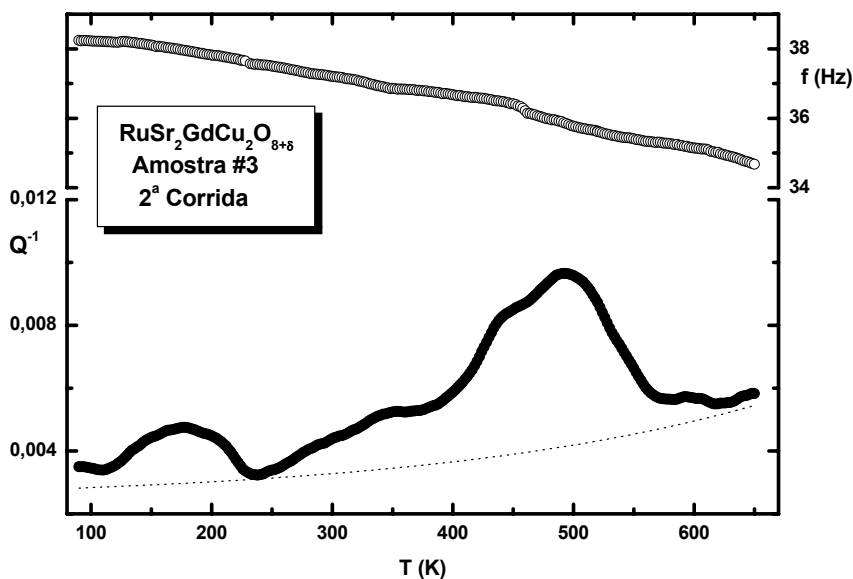


Figura 34 – Segundo espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3, medido com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente.

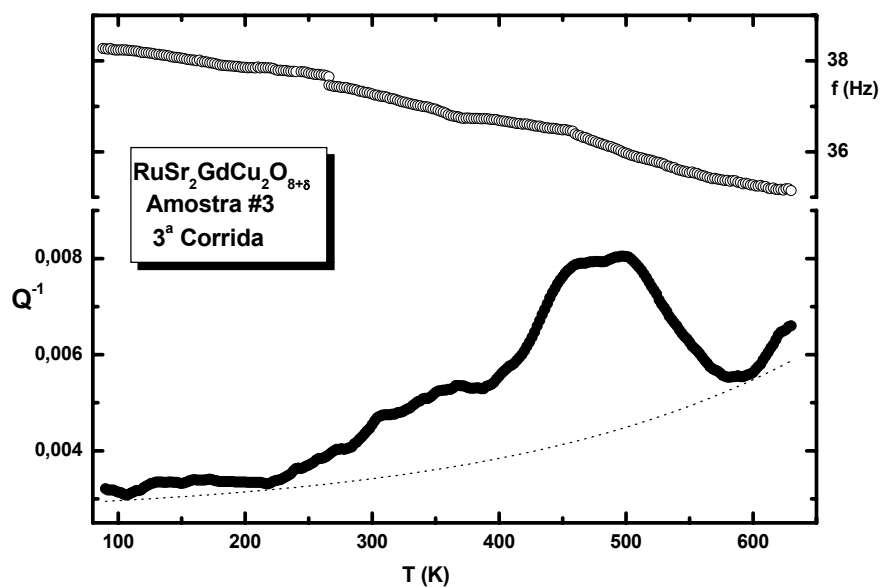


Figura 35 – Terceiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para amostra Ru-1212 #3, medida com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente.

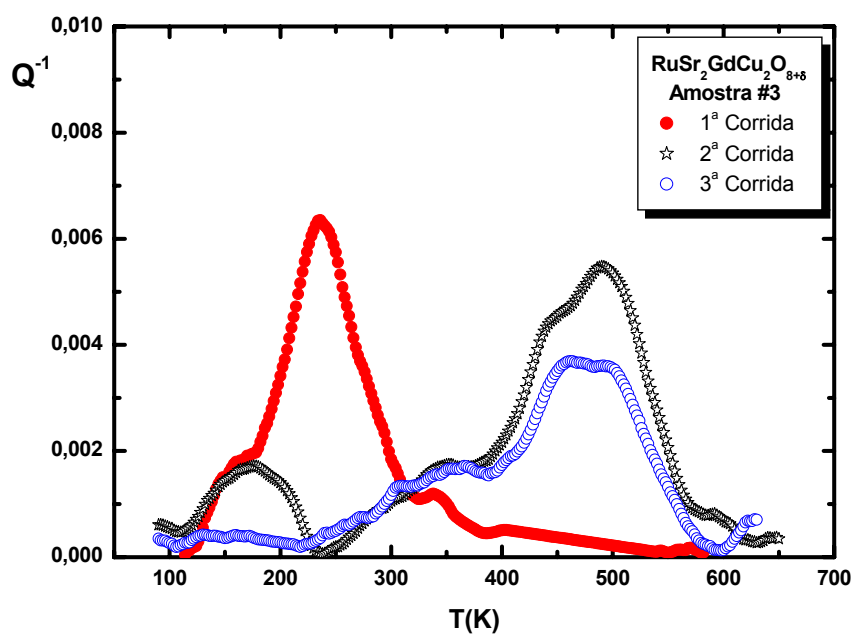


Figura 36 – Espectro de Atrito Interno em função da temperatura para todas as corridas efetuadas na amostra Ru-1212 #3, como recebida, medida com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente.

Vários tipos de defeitos introduzem distorções na rede. Tais distorções podem ser muito complicadas, envolvendo a formação de diferentes ligações. Entretanto, o que é importante para a anelasticidade é somente o estado macroscópico da amostra (comprimento, ângulo de torção, etc) os quais são a soma das componentes de longo alcance das distorções para todos os defeitos, supostamente uniformemente distribuídos. A componente de longo alcance da deformação devido ao defeito é denominado dipolo elástico, por analogia com os dipolos elétricos e magnéticos nas relaxações dielétricas e magnéticas.

Um átomo intersticial pode difundir-se com um tempo médio de saltos entre sítios de dois tipos, onde cada salto causa uma reorientação de 90° em relação aos átomos dos vizinhos mais próximos e uma distorção de longo alcance o qual é chamada de dipolo elástico λ . A Figura 37 mostra um diagrama de um defeito com diferentes estados possíveis.

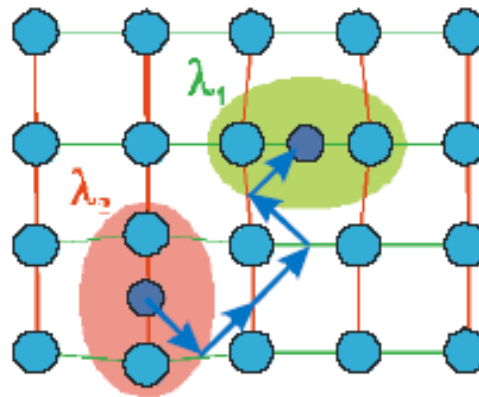


Figura 37 – Salto difusivo de átomos intersticiais em x e y, causando uma distorção local de longo alcance também chamada de dipolo elástico λ .

Em um processo de relaxação elementar, tal como o salto de átomos de oxigênio intersticial (ou vacâncias de oxigênio), com taxa τ^{-1} , as entidades relaxantes contribuem para a intensidade de relaxação de acordo com a expressão:

$$\Delta = \frac{cv_0(\lambda^{(2)} - \lambda^{(1)})}{2kT} \quad (69)$$

onde: $\lambda^{(i)}$ é o dipolo elástico do defeito na configuração i ;

$c\lambda^{(i)}$ é a tensão elástica devido a distribuição homogênea dos defeitos com concentração molar c , em todas as configurações ith ;

v_o é o volume molecular;

k é a constante de Boltzmann

A contribuição de um processo de relaxação para o espectro anelástico pode ser obtida através da expressão [NOWICK, 1972]:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{(\omega\tau)^\alpha}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (70)$$

onde: Δ é a intensidade de relaxação e é fortemente dependente da concentração das entidades relaxantes (oxigênio intersticial, por exemplo),

τ é o tempo de relaxação e $\omega=2\pi f$ é a frequência.

O parâmetro de Fuoss-Kirkwood α é igual a 1 para relaxação de Debye pura (eq. 43) enquanto alarga o pico quando é menor que a unidade.

As Figuras 38 a 40 mostram os espectros anelásticos obtidos para a amostra Ru-1212 #3 (mostrados nas Figuras 33 a 35), decompostos em termos e seus processos de relaxação constituintes, utilizando a equação 70.

Foram identificados cinco processos de relaxação, denominados P1, P2, P3, P4 e P5, como serão discutidos a seguir. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de relaxação para os processos identificados na amostra Ru- 1212 #3.

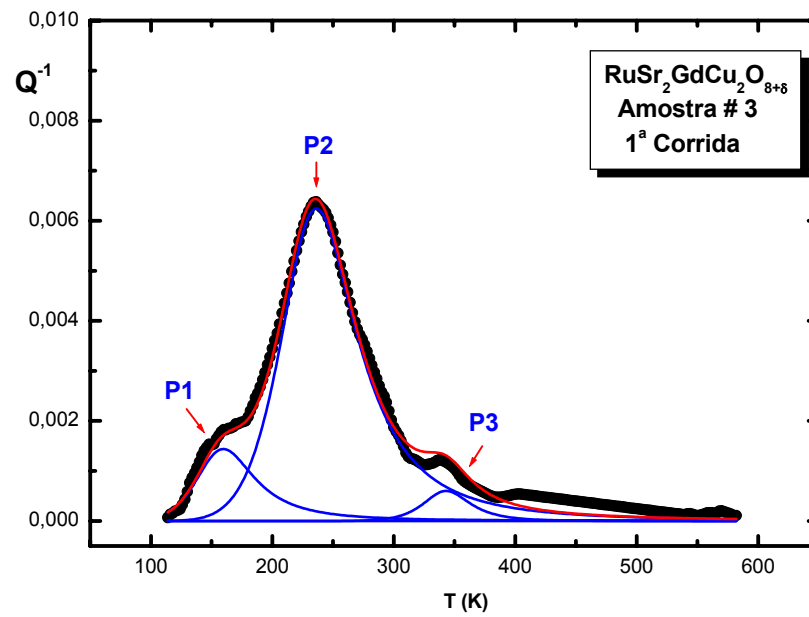


Figura 38 – Análise de Fuoss-Kirkwood para o primeiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3.

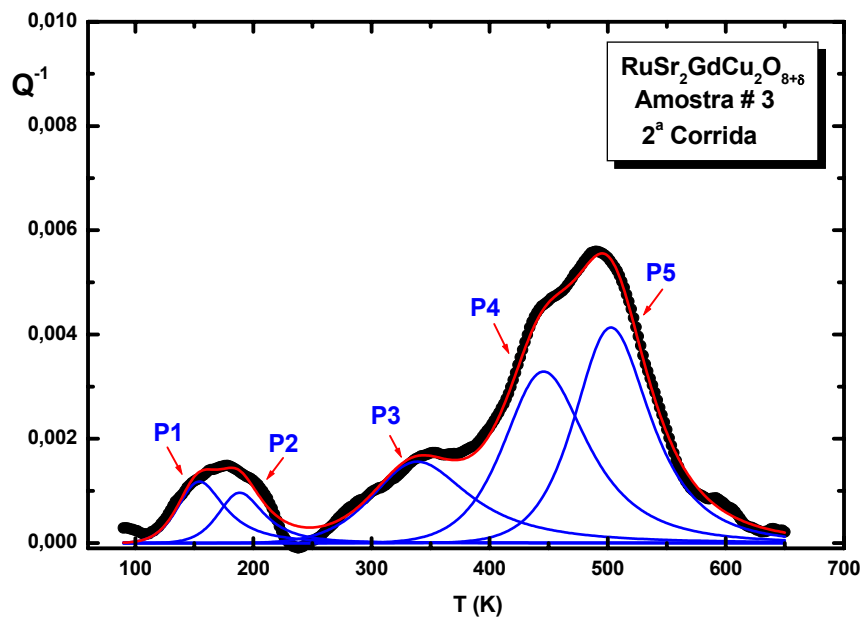


Figura 39 – Análise de Fuoss-Kirkwood para o segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3.

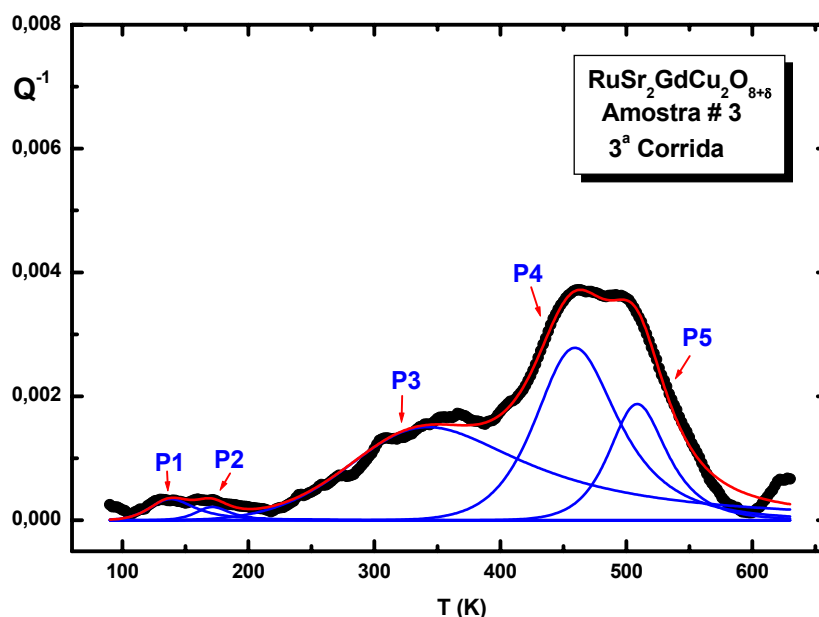


Figura 40 – Análise de Fuoss-Kirkwood para o terceiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3.

Tabela 4 – Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #3 como recebida.

Condição	P ₁			P ₂			P ₃			P ₄			P ₅		
	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α
#3 – 1ª Corrida	162	0,13	0,8	239	0,36	0,5	343	0,5	0,7	-	-	-	-	-	-
#3 – 2ª Corrida	156	0,13	0,9	190	0,36	0,5	342	0,51	0,52	447	1,1	0,5	505	1,9	0,4
#3 – 3ª Corrida	140	0,13	0,8	172	0,36	0,54	354	0,4	0,4	461	1,12	0,6	509	1,9	0,57

Através das análises realizadas na amostra Ru-1212 #3 (da maneira como recebida) pode-se observar a presença de dois processos anelásticos na região de mais baixa temperatura, denominados P1 e P2, e três processos na região de mais alta temperatura denominados P3, P4 e P5.

Nas sucessivas corridas de atrito interno em função da temperatura observa-se que os primeiros processos têm uma diminuição significativa em sua intensidade, até desaparecer após a terceira corrida, enquanto que outros processos em temperaturas mais elevadas tornam-se mais claros e intensos com as sucessivas medidas de atrito interno.

Considerando a relaxação de átomos de oxigênio (ou vacâncias de oxigênio) nos planos RuO_2 ou CuO_2 , e negligenciando a pequena rotação do octaedro RuO_6 em torno do seu eixo c , existem somente duas orientações do dipolo elástico, dependendo se os átomos de oxigênio (ou vacâncias de oxigênio) possuem vizinhos mais próximos aos átomos de Ru ou Cu pertencentes as direções y e x (correspondentes aos sítios O(1) e O(5) do YBCO) [FONTAINE, 1990].

A Figura 41 mostra uma projeção de um octaedro não rotacionado no plano ab com dois possíveis tipos de vacâncias de oxigênio (chamadas de Vo), as direções a e b foram escolhidas segundo Chmaissem e colaboradores [CHMAISSEM, 2000] enquanto as direções x e y estão a 45° , paralelos as ligações de Ru-O.

A deformação é um tensor de segunda ordem e pode ser representada como um elipsóide, com o eixo principal representando os desvios de comprimento em relação aos referenciais das esferas não deformadas. Os elipsóides mostrados na Figura 41 representam contrações em torno de Vo (vacâncias de oxigênio), mais evidentemente ao longo das direções próximos aos átomos vizinhos de Ru.

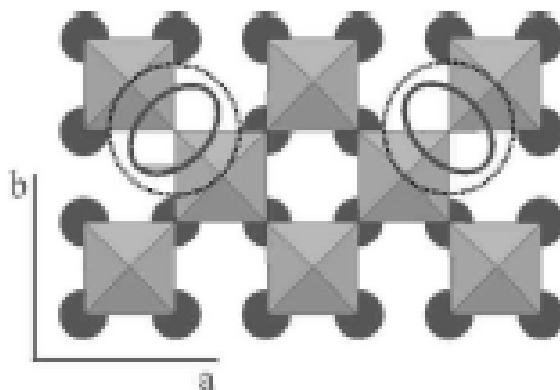


Figura 41 – Vista de um plano RuO_2 com o ápice do octaedro RuO_6 em evidência. Os elipsóides representam os dipolos elásticos associados com as vacâncias de oxigênio [CORDERO, 2003].

A Figura 42 inclui as rotações dos octaedros, no entanto, a simetria dos dipolos elásticos permanecem inalteradas [CORDERO, 2003]. Isto pode ser visto por intermédio de um plano de espelhos passando através de Vo (vacâncias de oxigênio), os quais ainda são perpendiculares às direções x e y .

A formação de vacâncias de oxigênio nos planos RuO_2 e possivelmente nos planos de CuO_2 em Ru – 1212 seria análoga ao preenchimento parcial dos planos de CuO_x no sistema YBCO. Do ponto de vista estrutural, os planos CuO_2 do YBCO permanecem estequiométricos, enquanto que os planos RuO_2 do Ru-1212 correspondem aos planos CuO_x do YBCO [CHMAISSEM, 2000].

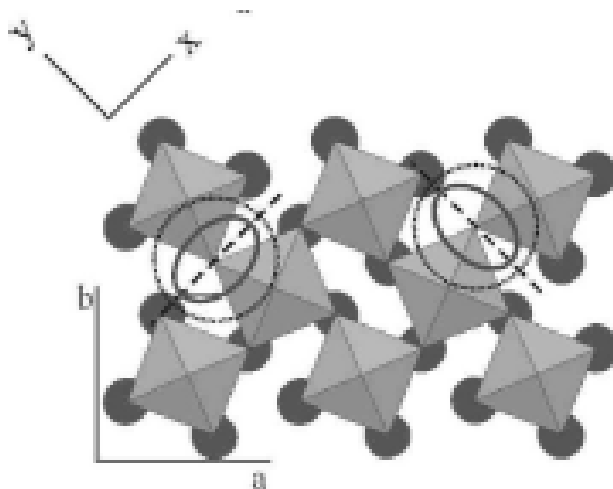


Figura 42 – A mesma vista da Figura 41, mas agora o octaedro rotacionado em torno do seu eixo c [CORDERO, 2003].

Baseado na analogia estrutural citada acima, pode-se supor que as vacâncias de oxigênio formam-se principalmente nos planos RuO_2 . É também plausível que tais planos possam acomodar vacâncias de oxigênio do ponto de vista da mistura de valências de Ru no Ru – 1212 [LIU, 2001] e no Ru – 1222 [WILLIAMS, 2002]. Em outros compostos, a estequiometria de oxigênio parece afetar a valência do Ru, reforçando novamente a hipótese das vacâncias de oxigênio nos planos de Ru.

A amostra medida da maneira como recebida deve apresentar oxigênio em excesso dissolvido intersticialmente em sua rede cristalina já que permaneceu seis dias em fluxo de oxigênio. De fato, a presença deste oxigênio em excesso pode ser confirmada através dos processos anelásticos obtidos na região de mais baixa temperatura. Com os sucessivos aquecimentos em vácuo, durante as medidas de espectroscopia mecânica, parte deste oxigênio intersticial é retirado da amostra, podendo também ocorrer a retirada de oxigênio estequiométrico, e com isso criar-se vacâncias nas amostras de Ru-1212.

Neste sentido, é bastante razoável que os picos P1 e P2 sejam associados à mobilidade de oxigênio intersticial em excesso dissolvido nas amostras de Ru-1212. O pico P1, com menor energia de ativação (0,13 eV) e maior intensidade, está sendo associado ao movimento de átomos isolados de oxigênio nos planos RuO_2 , enquanto o pico P2, com maior energia de ativação (0,36 eV) e menor intensidade em função da dificuldade da formação de “clusters” de oxigênio, está sendo associado ao movimento de pares de oxigênio nos planos RuO_2 .

Já os picos P4 e P5 estão sendo associados ao movimento de vacâncias de oxigênio, pois com os sucessivos aquecimentos em vácuo vacâncias de oxigênio são introduzidas nas amostras de Ru-1212, dando origem a processos anelásticos, na região de temperaturas mais elevadas. Os picos em torno de 465 K com energia de ativação de 1,1 eV são atribuídos ao movimento de vacâncias isoladas de oxigênio, enquanto que o picos em torno de 500 K com energia de ativação de 1,9 eV são devido a mobilidade de pares de vacâncias em torno dos octaedros de RuO_6 .

Após as primeiras medidas de atrito interno em função da temperatura a amostra de Ru-1212 foi submetida a um recozimento para retirar principalmente o oxigênio em excesso.

Os tratamentos térmicos de recozimento e dopagem foram realizados no Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP, Campus de Bauru.

Neste primeiro tratamento térmico de recozimento, a amostra foi colocada no tubo de quartzo e deixada em vácuo de um dia para outro. No dia seguinte, foi realizada uma análise de gases no tubo, para saber quais elementos estavam presentes em sua atmosfera e em seguida iniciar o tratamento.

Este recozimento consistiu das seguintes etapas: a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 K/min até atingir a temperatura de 773 K, mantida a esta temperatura por 2 h e em seguida resfriada rapidamente até a temperatura ambiente com água.

A Figura 43 mostra a análise de gases realizada no tubo de quartzo antes de iniciar o primeiro recozimento, e a Figura 44 mostra os elementos que saíram do tubo de quartzo/amostra durante o primeiro processo de recozimento.

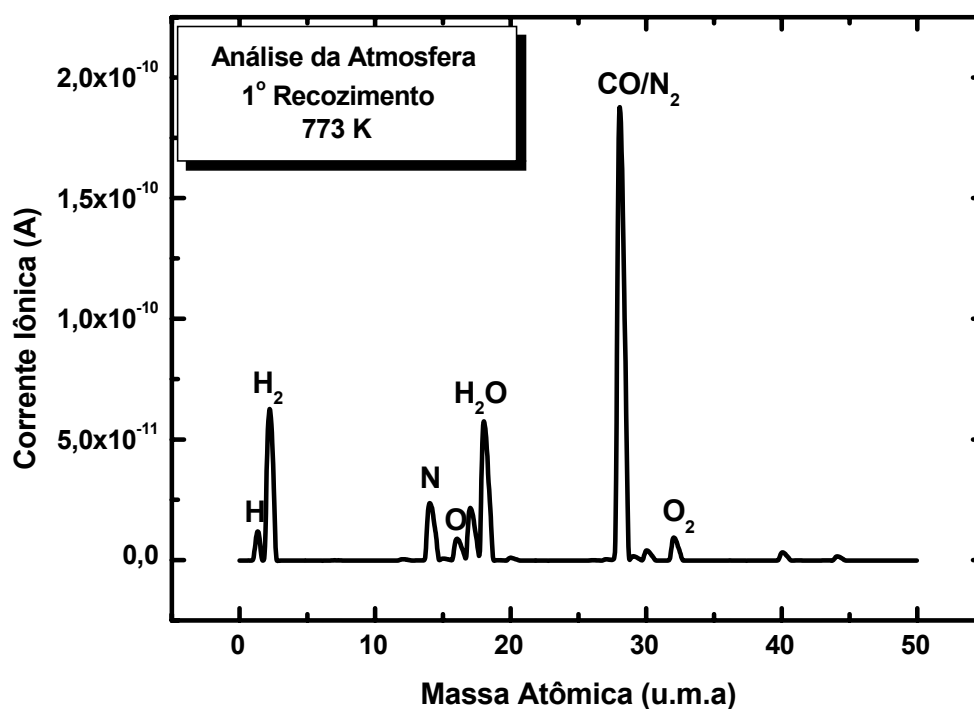


Figura 43 - Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar o primeiro tratamento térmico de recozimento.

Por intermédio da Figura 44 observa-se que durante o recozimento a 773 K os gases que saíram da amostra durante seu aquecimento foram: H_2O , CO_2 , CO/N_2 e em quantidade bem menor N . Não se observa saída significativa de oxigênio atômico ou molecular.

Em seguida a amostra foi colocada no pêndulo de torção e foi medido seu espectro anelástico, apresentados pelas Figuras 45 e 46. A Figura 47 mostra dois espectros anelásticos obtidos após o recozimento a 773 K para uma melhor comparação dos processos obtidos.

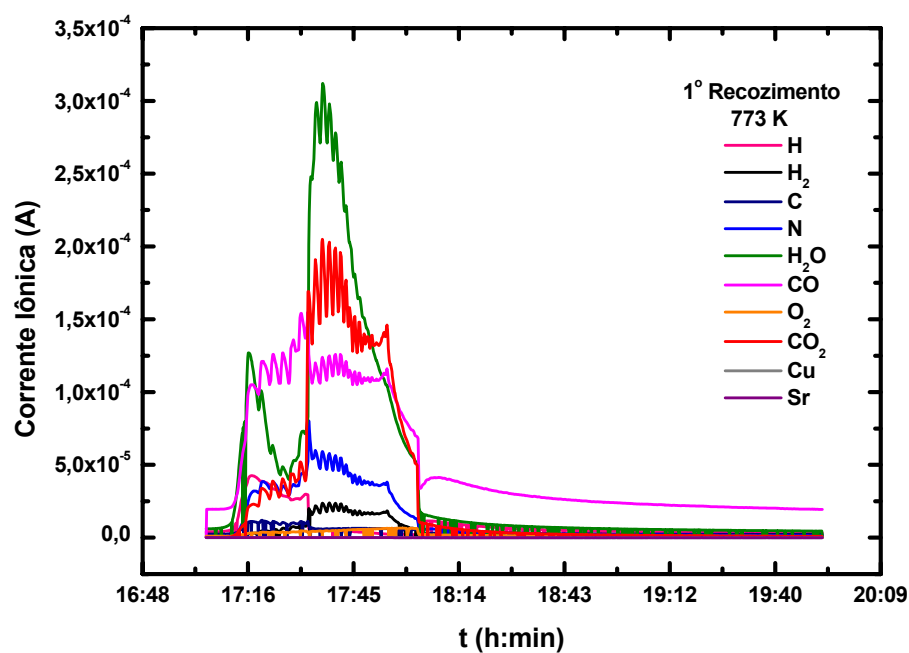


Figura 44 – Elementos que saíram do tubo de quartzo em função do tempo durante o primeiro processo de recozimento.

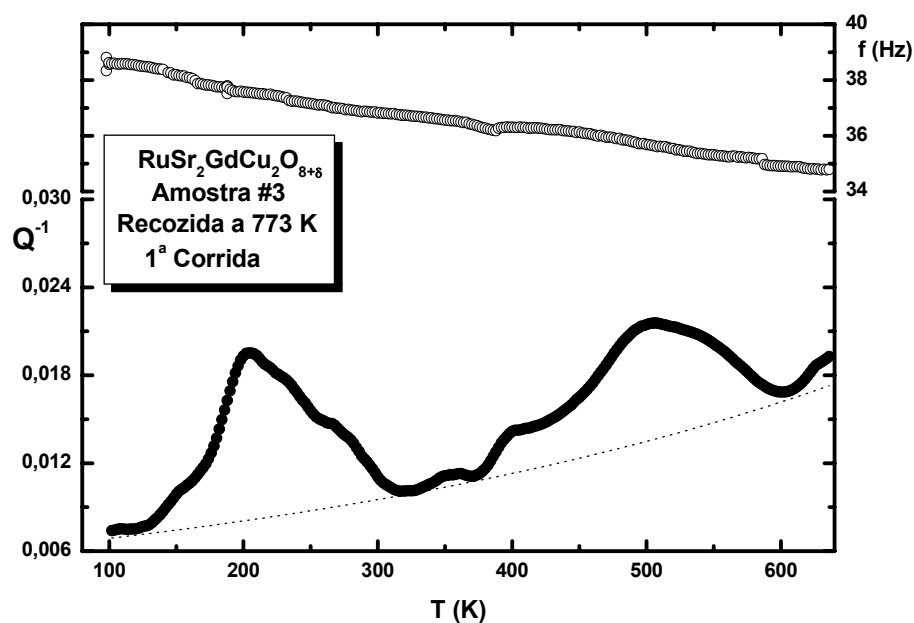


Figura 45 – Primeiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3, medida com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente, após recozimento a 773 K.

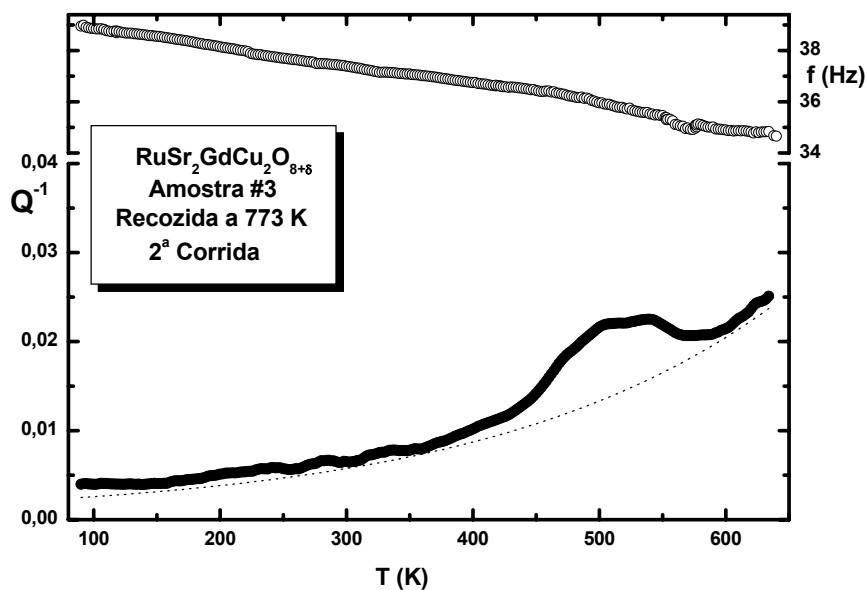


Figura 46 – Segundo espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3, medida com frequência de 37 Hz à temperatura ambiente, após recozimento a 773 K.

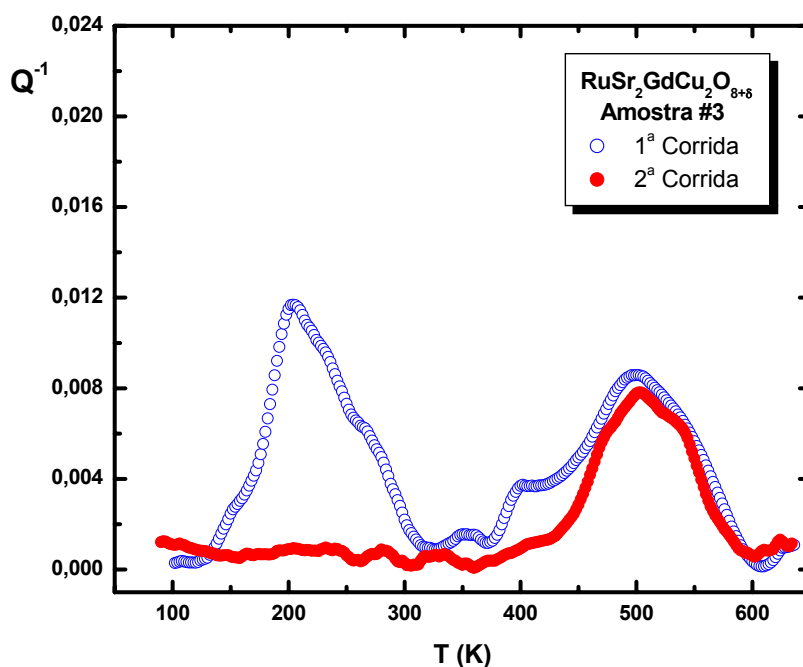


Figura 47 – Espectro de Atrito Interno em função da temperatura para duas medidas realizadas na amostra Ru-1212 #3 após recozimento a 773 K.

Por intermédio da Figura 47, observa-se que o primeiro processo em baixa temperatura aparece apenas para a primeira corrida de atrito interno e desaparece na segunda corrida, reforçando a hipótese anterior que este processo seja devido a oxigênio intersticial em excesso. No entanto, ainda para este processo em baixa temperatura pode-se observar que sua intensidade aumentou em relação à amostra como recebida. Supomos que este aumento provavelmente está relacionado com o oxigênio que estava nos contornos de grão, que ao serem aquecidos durante o recozimento realizado a 773 K tiveram energia suficiente para migrarem do contorno de grão ao interior do grão, e em consequência dar origem a processos anelásticos no espectro de atrito interno.

Os processos nas regiões de alta temperatura também sofreram um aumento na sua intensidade, e continuam aumentando com os sucessos aquecimentos em vácuo.

As Figuras 48 e 49 mostram os espectros anelásticos obtidos para a amostra Ru-1212 #3 após recozimento a 773 K (apresentados nas Figuras 45 e 46), decompostos em termos e seus processos de relaxação constituintes, utilizando a equação 70.

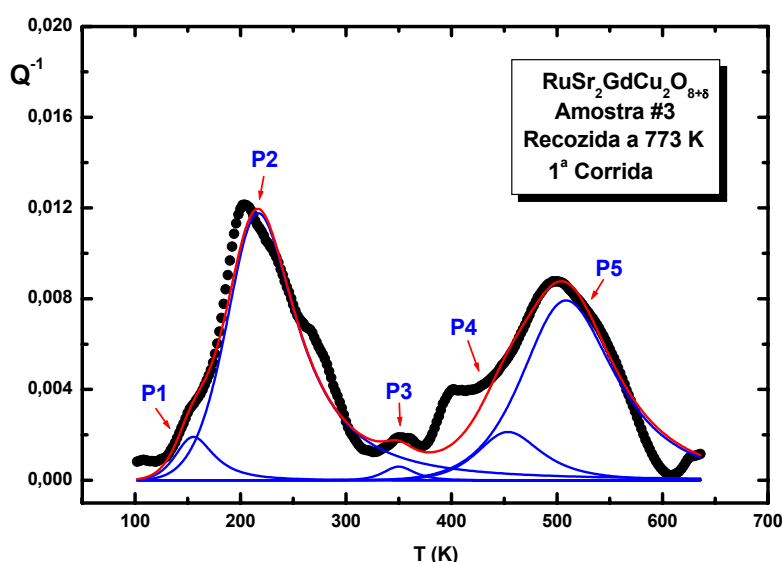


Figura 48 – Análise de Fuoss-Kirkwood para o primeiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3 após recozimento a 773 K.

Foram identificados três processos de relaxação após o recozimento a 773 K. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de relaxação para os processos encontrados para a amostra de Ru-1212 após recozimento a 773 K.

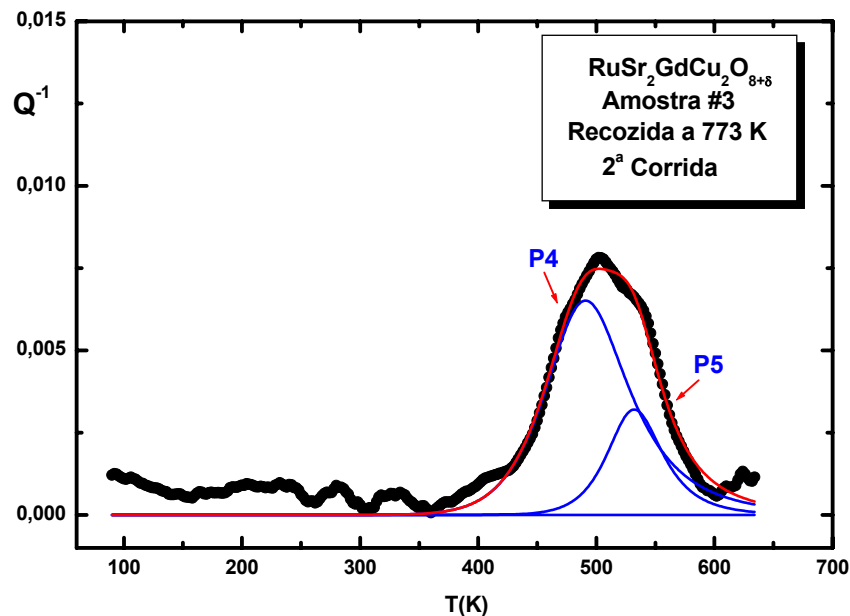


Figura 49 – Análise de Fuoss-Kirkwood para o segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #3 após recozimento a 773 K.

Tabela 5 – Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #3 após recozimento a 773 K.

Condição	P ₁			P ₂			P ₃			P ₄			P ₅		
	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α
#3 – 1ª Corrida	156	0,13	0,9	221	0,36	0,4	350	0,5	0,7	465	1,1	0,6	511	1,9	0,4
#3 – 2ª Corrida	-	-	-	-	-	-	-	-	-	492	1,1	0,6	532	1,9	0,57

Comparando-se os resultados apresentados na Tabela 5 com os da Tabela 4 observa-se que o pico P1 atribuído ao movimento de átomos de oxigênio intersticial, teve um ligeiro aumento em sua temperatura, mas com os mesmos valores de energia de ativação. Já os processos a temperaturas mais elevadas aparecem nas mesmas temperaturas para a amostra medida da maneira como recebida. Observa-

se, entretanto, que após a primeira corrida apenas o segundo pico encontra-se presente, mantendo sua intensidade de relaxação.

Após estas medidas de espectroscopia mecânica, a amostra de Ru-1212 #3 foi recozida a 873 K, mas ao tentar colocar no pêndulo de torção a amostra fraturou e partiu-se de tal maneira que não foi possível continuar. As próximas medidas referem-se à amostra Ru-1212 #4 como definido no início do capítulo.

As Figuras 50 a 52 mostram os espectros de atrito interno e frequência para a amostra Ru-1212 #4 medida como recebida.

No espectro obtido através da Figura 50 observa-se pelo menos três processos claros de relaxação, um em baixa temperatura em torno de 215 K, um em temperatura intermediária em torno de 315 K, e outro na região de alta temperatura, em torno de 466 K.

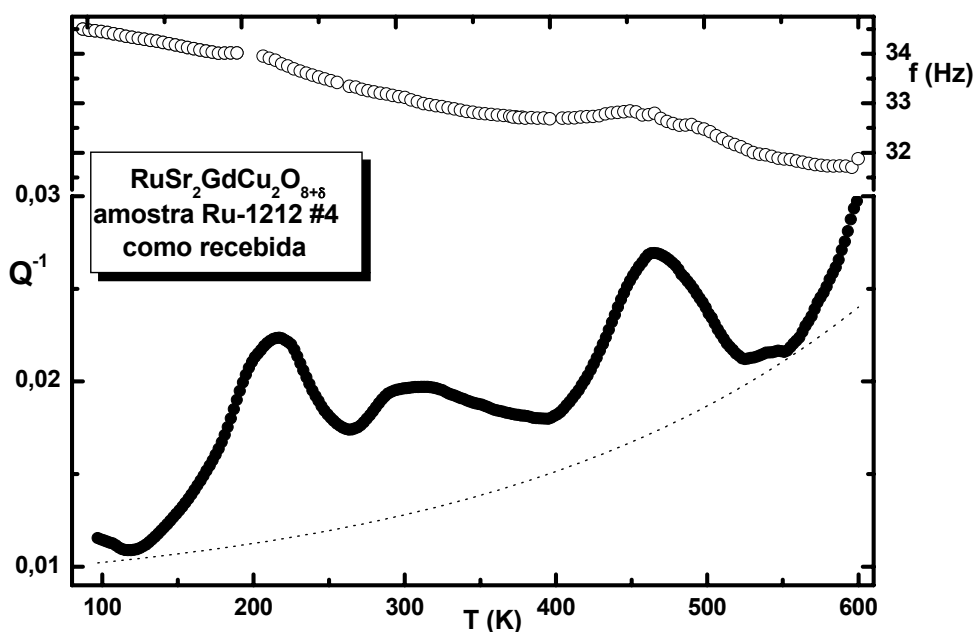


Figura 50 – Primeiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4, medida com frequência de 33 Hz à temperatura ambiente.

Após o primeiro aquecimento em vácuo até 700 K no segundo espectro anelástico mostrado na Figura 51, fica claro que o pico de baixa temperatura continua presente em torno de 210 K, mas os processos na região intermediária e de alta temperatura não aparecem mais tão claramente. Já no espectro obtido após um segundo aquecimento em vácuo até 700 K, apresentado pela Figura 52, nenhum dos três processos obtidos inicialmente estão presentes.

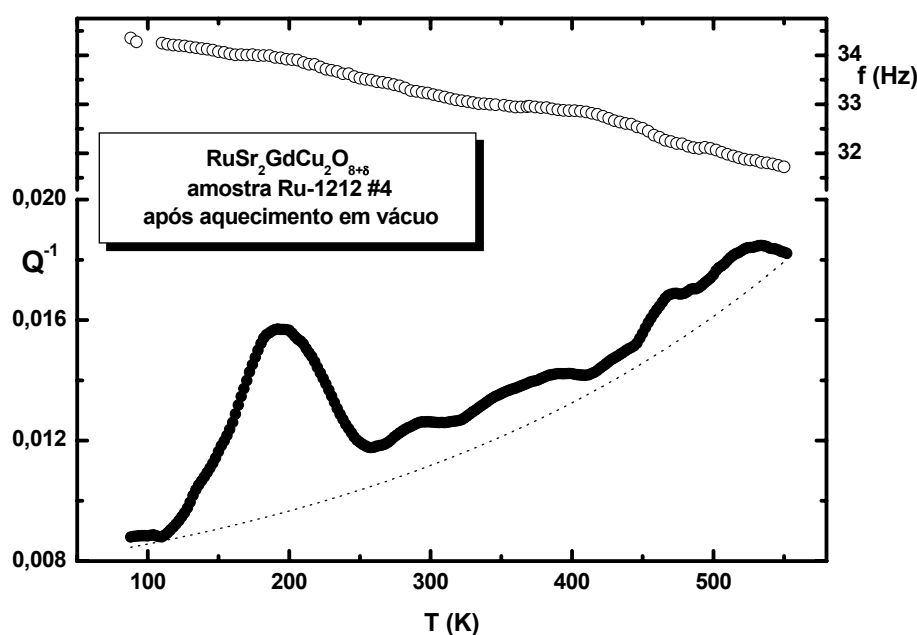


Figura 51 – Segundo espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4, medida com frequência de 33 Hz a temperatura ambiente.

A Figura 53 mostra o espectro anelástico em função da temperatura para todas as corridas efetuadas na amostra de Ru-1212 #4 da maneira como recebida e com o “background” extraído para uma melhor visualização dos espectros obtidos.

Por intermédio da Figura 53 fica evidente que todos os três processos encontrados diminuem com os aquecimentos em vácuo realizados durante cada medida de espectroscopia mecânica, pois como as medidas são realizadas até 700 K em vácuo, os átomos de oxigênio intersticial podem ser retirados do Ru-1212 (diminuindo a intensidade dos processos em baixa temperatura) e também migrar

para as regiões onde existem vacâncias (diminuindo a intensidade dos processos em temperaturas mais elevadas devido ao movimento de vacâncias).

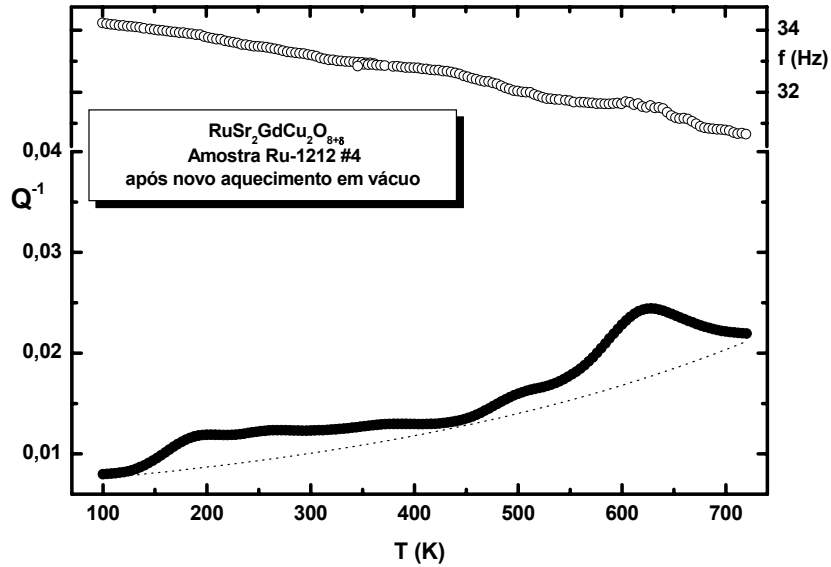


Figura 52 – Terceiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4, medida com frequência de 33 Hz à temperatura ambiente.

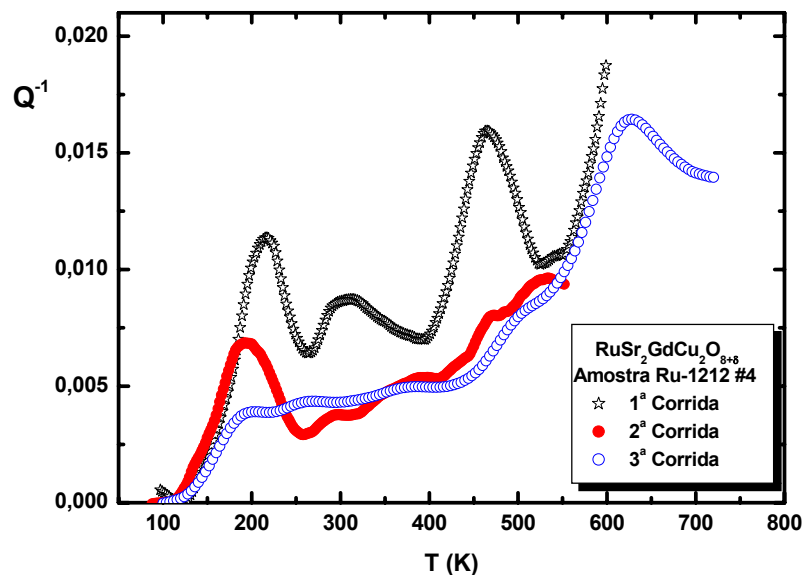


Figura 53 – Espectro de atrito interno em função da temperatura, com o background extraído, para todas as medidas realizadas na amostra Ru-1212 #4 da maneira como recebida.

As Figuras 54 a 56 mostram os espectros anelásticos obtidos para a amostra Ru-1212 #4 (mostrados nas Figuras 50 a 52), decompostos em termos e seus processos de relaxação constituintes, utilizando a equação 70. Foram identificados os mesmos cinco processos de relaxação observados anteriormente. A Tabela 6 apresenta os parâmetros de relaxação para os processos identificados acima.

No espectro mostrado na Figura 54 observa-se pelo menos três processos claros de relaxação, um em baixa temperatura em torno de 215 K, um em temperatura intermediária em torno de 315 K, e outro na região de alta temperatura, em torno de 466 K

Após o primeiro aquecimento em vácuo até 700 K, no espectro anelástico mostrado na Figura 55, fica claro que o pico de baixa temperatura continua presente em torno de 210 K, diminuindo a sua intensidade, enquanto que os processos na região intermediária e de alta temperatura não aparecem mais tão claramente.

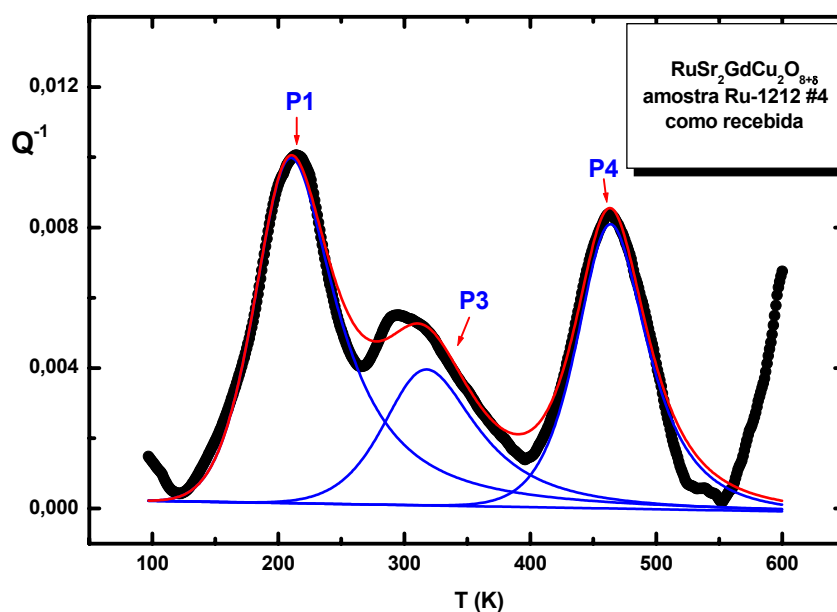


Figura 54 – Análise de Fuoss-Kirkwood do primeiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4.

Para a amostra Ru-1212 #4 observa-se que todos os processos tem a sua intensidade reduzida com os sucessivos aquecimentos em vácuo durante as

medidas de espectroscopia mecânica, e que os valores obtidos para as energias de ativação destes processos e o fator de alargamentos são os mesmo apresentados para a amostra Ru-1212 #3.

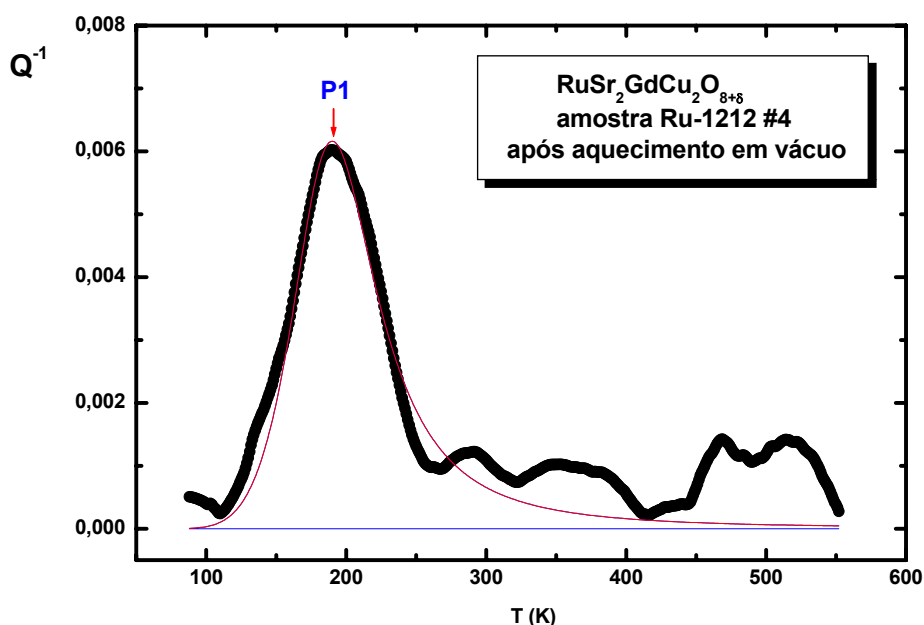


Figura 55 – Análise de Fuoss-Kirkwood do segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4.

Tabela 6 – Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #4 como recebida.

Condição	P ₁			P ₂			P ₃			P ₄			P ₅		
	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α
#4 – 1ª Corrida	214	0,13	1	-	-	-	321	0,5	0,53	465	1,1	0,67	-	-	-
#4 – 2ª Corrida	193	0,13	0,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Com o objetivo de compreender melhor cada um dos processos obtidos, iniciou-se uma série de tratamentos térmicos de recozimento para verificar a influência do tempo e da temperatura de sinterização nas amostras de Ru-1212.

Neste primeiro tratamento, a amostra foi aquecida até 773 K, com uma taxa de aquecimento de 10 K /min, permanecendo a esta temperatura por 30 min e vácuo da ordem de 10^{-8} Torr.

A Figura 56 mostra a análise dos gases presentes no tubo de quartzo, antes de iniciar o tratamento térmico de recozimento, e a Figura 57 mostra os gases que saíram enquanto a amostra era aquecida em vácuo.

Por intermédio da Figura 56, pode-se observar a presença de H_2O , H_2 , H , CO/N_2 e O em maior quantidade e CO_2 e O_2 em menor quantidade. No recozimento realizado até 773 K observa-se que saiu uma quantidade significativa de H_2O , CO_2 e em menor quantidade O e C . Depois que o tratamento térmico terminou a amostra foi resfriada a temperatura ambiente em água.

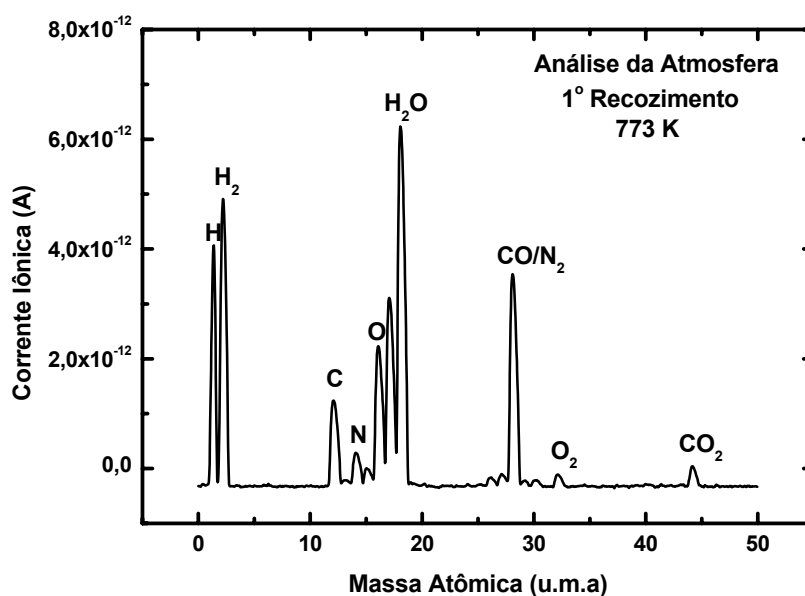


Figura 56 – Análise de gases do tubo de quartzo antes de iniciar o primeiro tratamento térmico de recozimento para a amostra Ru-1212 #4.

Após o recozimento a 773 K, a amostra foi colocada no pêndulo de torção e em seguida foi medido seu espectro mecânico em função da temperatura. As Figuras 58 e 59 mostram os espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura para as medidas efetuadas na amostra de Ru-1212 #4 após um recozimento a 773 K.

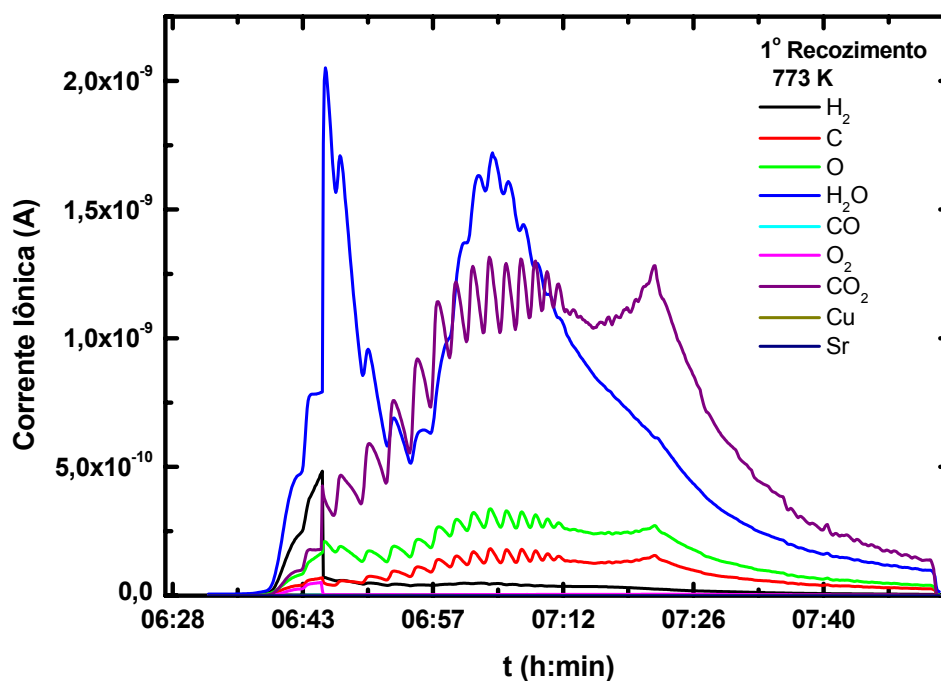


Figura 57 - Elementos que saíram do tubo de quartzo em função do tempo durante o primeiro processo de recozimento para a amostra Ru-1212 #4.

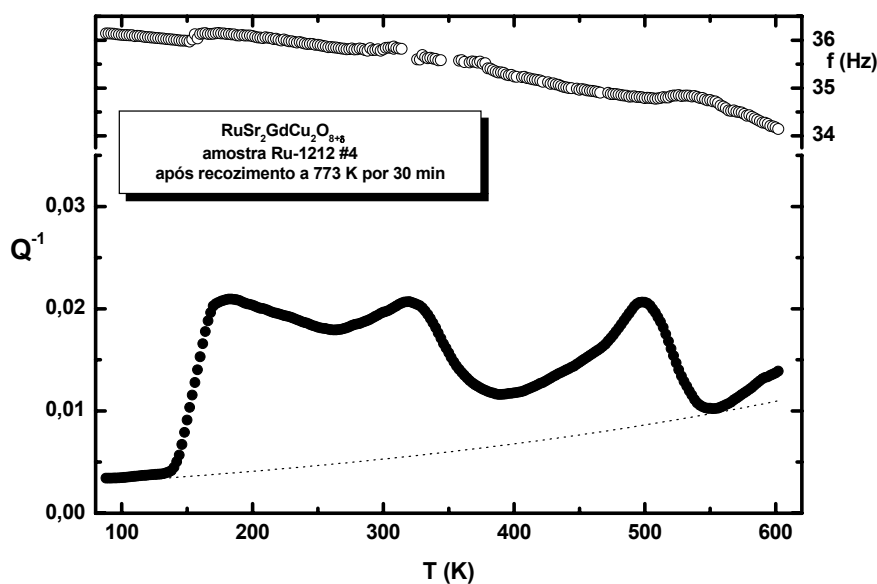


Figura 58 – Primeiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 773 K, medida com frequência de 36 Hz à temperatura ambiente.

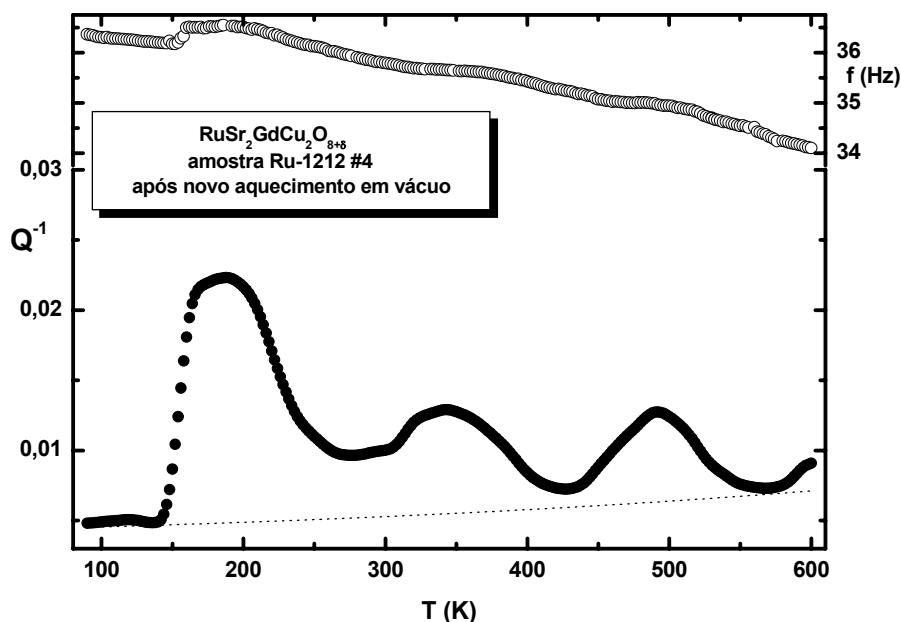


Figura 59 - Segundo espectro de atrito interno e freqüência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 773 K, medida com freqüência de 36 Hz a temperatura ambiente.

A Figura 60 mostra os dados de espectroscopia mecânica em função da temperatura para as duas medidas realizadas na amostra de Ru-1212 após o recozimento a 773 K, com o “background” extraído.

Pode-se observar por intermédio da Figura 58 que após o primeiro recozimento a 773 K, a amostra continuou apresentando os três processos de relaxação iniciais, obtidos na amostra como recebida, no entanto, os de baixa temperatura são tão intensos que acabaram se superpondo, indicando uma saturação no oxigênio intersticial em excesso.

Em seguida, a amostra ficou praticamente uma noite toda em vácuo a uma temperatura em torno de 673 K. Observa-se através desta segunda corrida (apresentada pela Figura 59) que os processos que ocorrem em temperaturas mais baixas ficaram bem mais definidos, e o segundo e o terceiro pico tiveram uma diminuição significativa em sua intensidade.

Por intermédio da Figura 60 fica evidente a diminuição dos processos em temperatura intermediária e alta temperatura, obtidos com as sucessivas medidas de espectroscopia mecânica em vácuo. A amostra ficou um longo período a 700 K (ou seja, um recozimento prolongado) e os picos relacionados com os pares de oxigênio tiveram energia suficiente para migrarem para as vacâncias, diminuindo-se assim os processos relacionados à mobilidade dos pares de oxigênio e os processos relacionados às vacâncias de oxigênio.

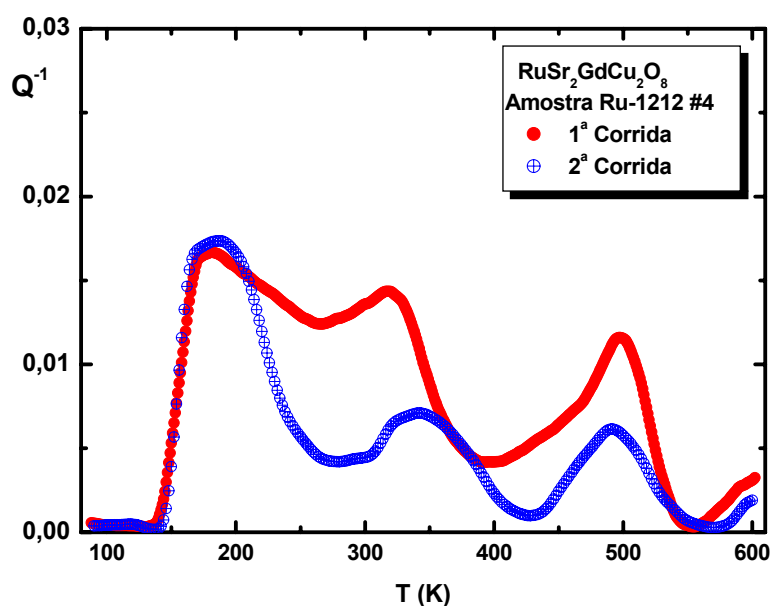


Figura 60 – Espectro de atrito interno em função da temperatura, com o “background” extraído, para todas as medidas realizadas na amostra Ru-1212 #4 após o recozimento a 773 K.

As Figuras 61 a 62 mostram os espectros anelásticos obtidos para a amostra Ru-1212 #4 recozidas a 773 K (mostrados nas Figuras 58 e 59), decompostos em termos e seus processos de relaxação constituintes, utilizando a equação 70. Foram identificados os cinco processos de relaxação observados anteriormente. A Tabela 7 apresenta os parâmetros de relaxação para os processos identificados acima.

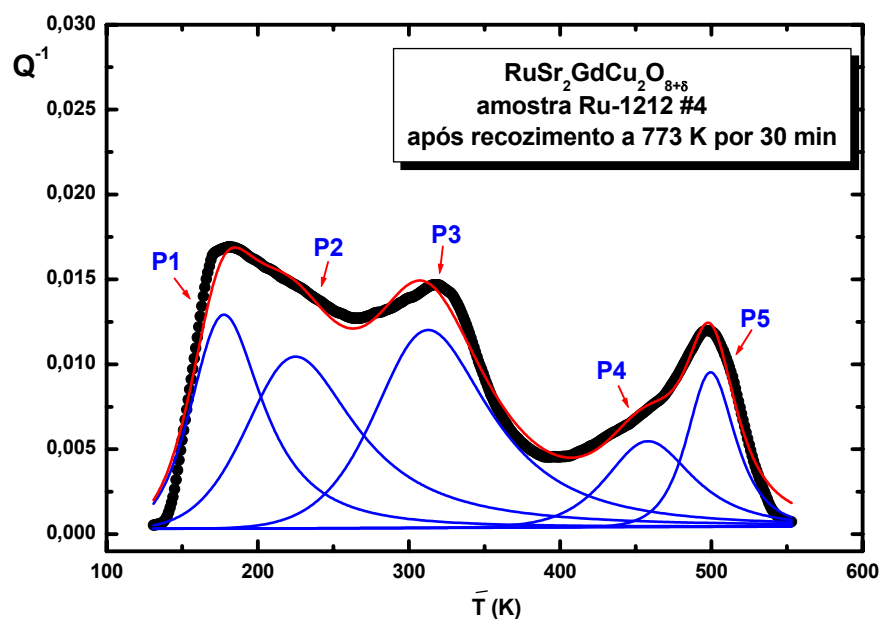


Figura 61 – Análise de Fuoss-Kirkwood do primeiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 recozida a 773 K.

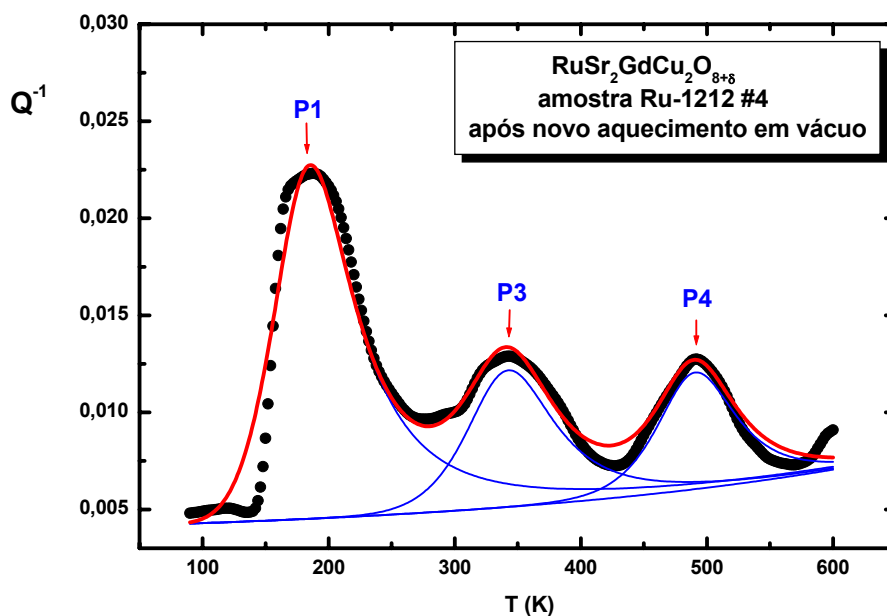


Figura 62 – Análise de Fuoss-Kirkwood do segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 recozida a 773 K.

Tabela 7 – Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 773 K.

Condição	P ₁			P ₂			P ₃			P ₄			P ₅		
	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α
#4 – 1ª Corrida	180	0,13	1	229	0,36	0,4	316	0,5	0,5	459	1,1	0,65	500	1,9	0,8
#4 – 2ª Corrida	190	0,13	0,8	-	-	-	345	0,36	0,91	492	1,2	0,54	-	-	-

Analisando os resultados mostrados nas Figuras 61, 62 e na Tabela 8 verifica-se que para a primeira corrida após recozimento a 773 K os cinco processos encontram-se presentes na amostra de Ru-1212 #4, com parâmetros de relaxação muito próximos dos obtidos anteriormente. A amostra passou uma noite (12 h) a quase 673 K, medindo-se seu espectro anelástico em seguida. Percebe-se que os processos P2 e P5 não encontram presentes na segunda corrida. Como tais processos estão relacionados com a mobilidade de pares de oxigênio intersticial e vacância, respectivamente, há uma indicação da migração de oxigênio intersticial em excesso para as vacâncias de oxigênio, reduzindo-se assim sua intensidade.

A amostra de Ru-1212 passou por um segundo recozimento, agora a 873 K. Neste segundo processo a amostra foi aquecida até 873 K, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, permanecendo nesta temperatura por 30 min e em seguida resfriada em água. Durante este processo a amostra foi submetida a um vácuo em torno de 10^{-8} Torr.

A Figura 63 mostra a análise de gases presentes no tubo de quartzo antes de iniciarmos o tratamento. Nota-se através desta figura a presença de H₂O, CO/N₂, O e H₂ em maior quantidade, e C, N, O₂ e CO₂ em menor quantidade. A Figura 64 mostra a análise de gases durante o tratamento térmico de recozimento. Por intermédio desta figura nota-se que durante o tratamento térmico houve uma maior saída de H₂O e CO₂, e em menor quantidade O e C.

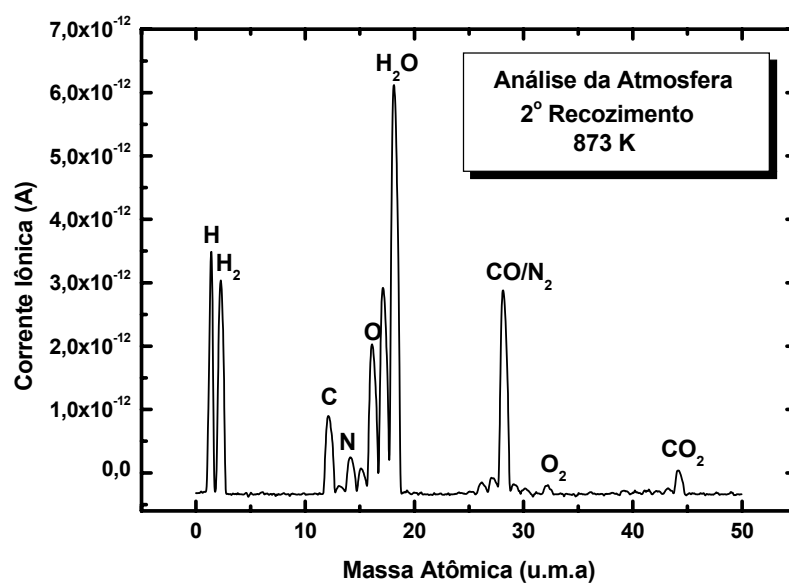


Figura 63 – Análise de gases do tubo de quartzo antes de iniciar o recozimento a 873 K para a amostra #4.

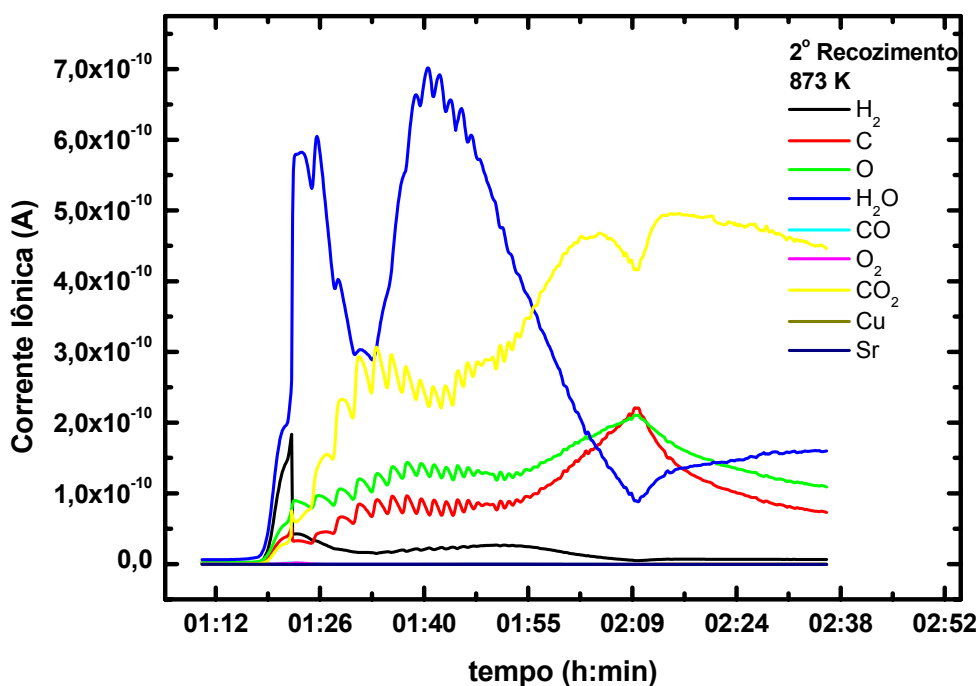


Figura 64 – Elementos que saíram do tubo em função do tempo durante o primeiro segundo processo de recozimento para a amostra Ru-1212 #4.

Após o segundo recozimento a amostra foi colocada no pêndulo de torção e foi medido seu espectro mecânico.

As Figuras 65 e 66 mostram os espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra de Ru-1212 #4 após o recozimento a 873 K. Todas as condições do primeiro tratamento foram mantidas, variando-se apenas a temperatura do patamar.

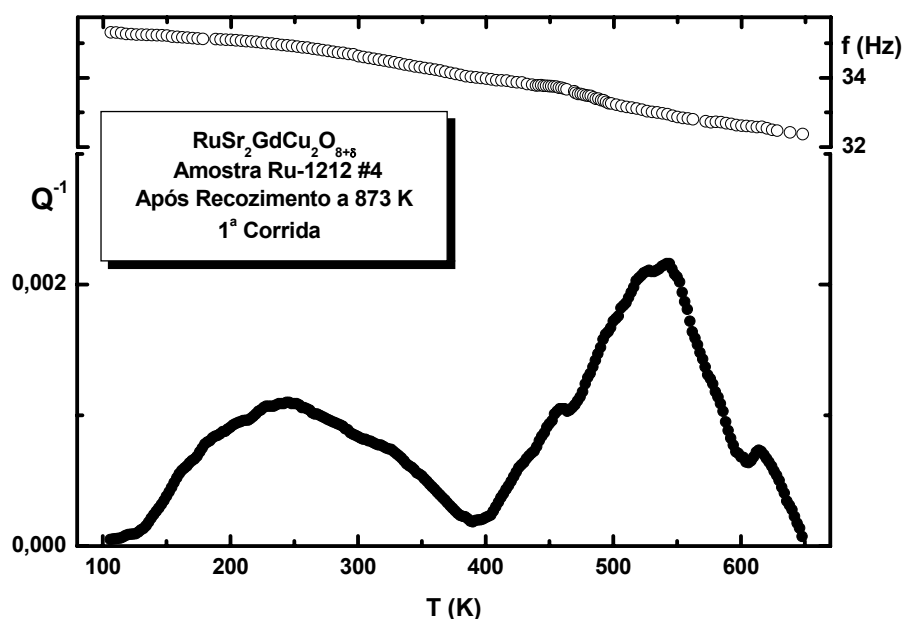


Figura 65 – Primeiro espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4, após recozimento a 873 K, medida com frequência de 34 Hz à temperatura ambiente.

Observa-se por intermédio da Figura 65 a presença de todos os processos encontrados anteriormente, no entanto, a intensidade de todos estes processos diminuíram significativamente após o recozimento a 873 K. Em um segundo aquecimento em vácuo, apresentado pela Figura 66, observa-se que o processo à baixas temperatura, atribuídos à mobilidade de oxigênio intersticial na rede cristalina do Ru-1212 praticamente desaparece, enquanto que o processo a temperatura mais elevada, tem um aumento significativo em sua intensidade, reforçando as hipóteses levantadas anteriormente para estes processos.

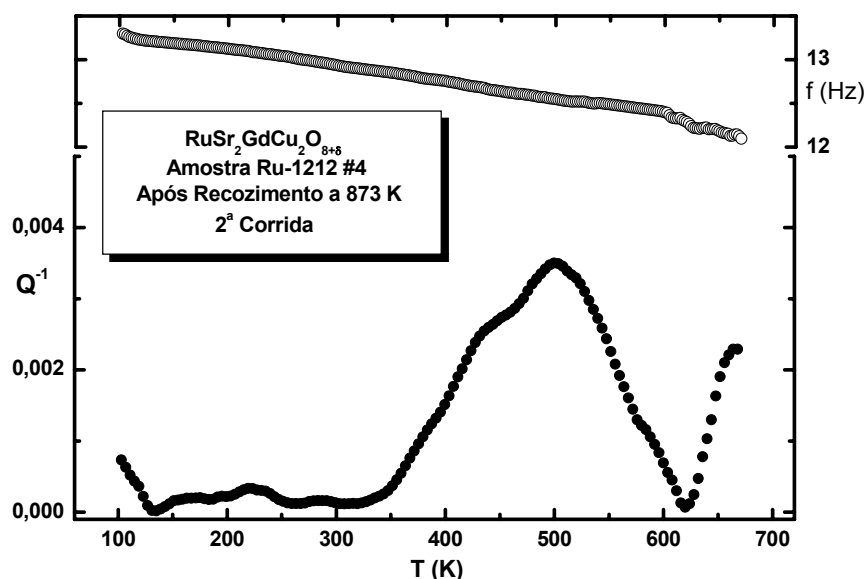


Figura 66 – Segundo espectro de atrito interno e frequência em função da temperatura para o Ru-1212 #4, após recozimento à 873 K, medida com frequência de 13 Hz à temperatura ambiente.

A Figura 67 mostra os dados de espectroscopia anelástica em função da temperatura para todas as medidas realizadas na amostra de Ru-1212 após o recozimento a 873 K, com o “background” extraído.

Por intermédio da Figura 67 observa-se que os três processos anelásticos obtidos anteriormente continuam presentes em uma primeira corrida de atrito interno e frequência em função da temperatura. No entanto, para as corridas subsequentes os processos em mais altas temperaturas tornam-se mais intensos e mais definidos, enquanto os de mais baixa temperatura diminuem consideravelmente.

As Figura 68 e 69 mostram os espectros anelásticos obtidos para a amostra Ru-1212 #4 recozidas a 873 K (mostrados nas Figura 65 e 66), decompostos em termos e seus processos de relaxação constituintes, utilizando a equação 70. Foram identificados os mesmos cinco processos de relaxação observados anteriormente. A Tabela 8 apresenta os parâmetros de relaxação para os processos identificados acima.

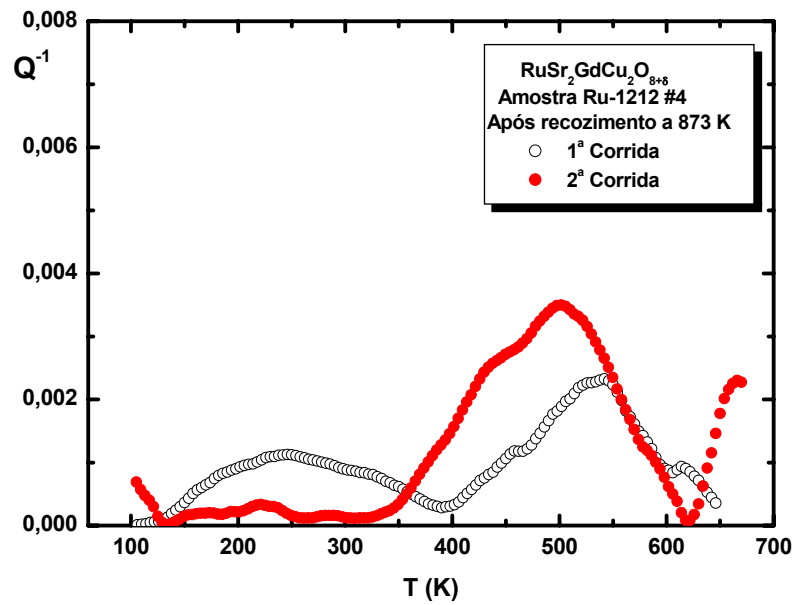


Figura 67 – Espectro de atrito interno em função da temperatura, com o “background” extraído, para todas as medidas realizadas no Ru-1212 #4 após recozimento a 873 K.

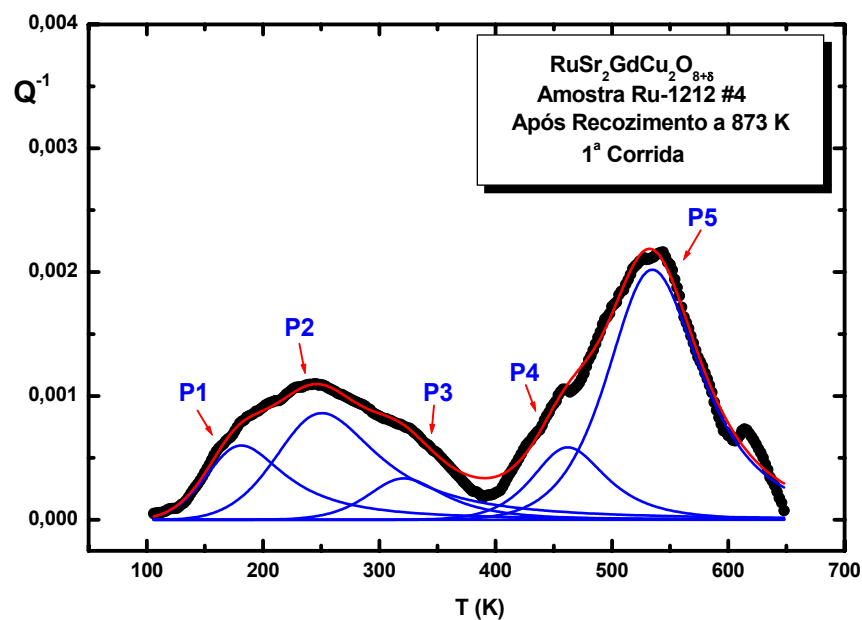


Figura 68 - Análise de Fuoss-Kirkwood para o primeiro espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 873 K.

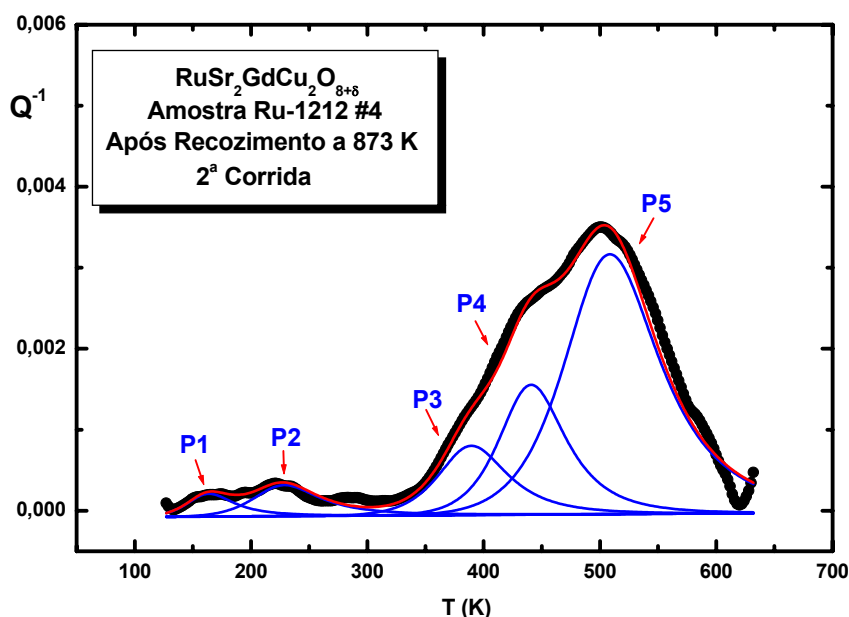


Figura 69 - Análise de Fuoss-Kirkwood para o segundo espectro de Atrito Interno em função da temperatura para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 873 K.

Tabela 8 – Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #4 após recozimento a 873 K.

Condição	P ₁			P ₂			P ₃			P ₄			P ₅		
	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α
#4 – 1ª Corrida	186	0,13	0,71	257	0,36	0,4	323	0,5	0,6	463	1,1	0,6	537	1,9	0,36
#4 – 2ª Corrida	165	0,13	1	231	0,36	0,5	391	0,5	0,8	442	1,1	0,6	511	1,9	0,3

Observa-se por intermédio da Tabela 9 que todos os processos anelásticos encontram-se presentes de uma medida a outra, no entanto, tais processos tiveram um deslocamento da escala de temperatura em relação às medidas realizadas logo após o recozimento a 873 K. Este fato acontece porque tais processos seguem a Lei de Arrhenius, ou seja, são termicamente ativados e deslocam-se para regiões de mais altas temperaturas com o aumento da frequência. Nos processos na região de mais baixa temperatura pode-se verificar, por intermédio das curvas de espectroscopia mecânica, que sua intensidade de relaxação tende a zero,

significando que a amostra não possui entidades relaxantes (oxigênio intersticial) que dá origem a processos anelásticos nesta região de temperatura.

A Figura 70 mostra uma comparação de todas as curvas de atrito interno (primeira corrida), em função da temperatura, obtidas para amostra de Ru-1212 #4 da maneira como recebida, após o primeiro e o segundo tratamentos térmicos de recozimento realizados a 773 K e 873 K respectivamente.

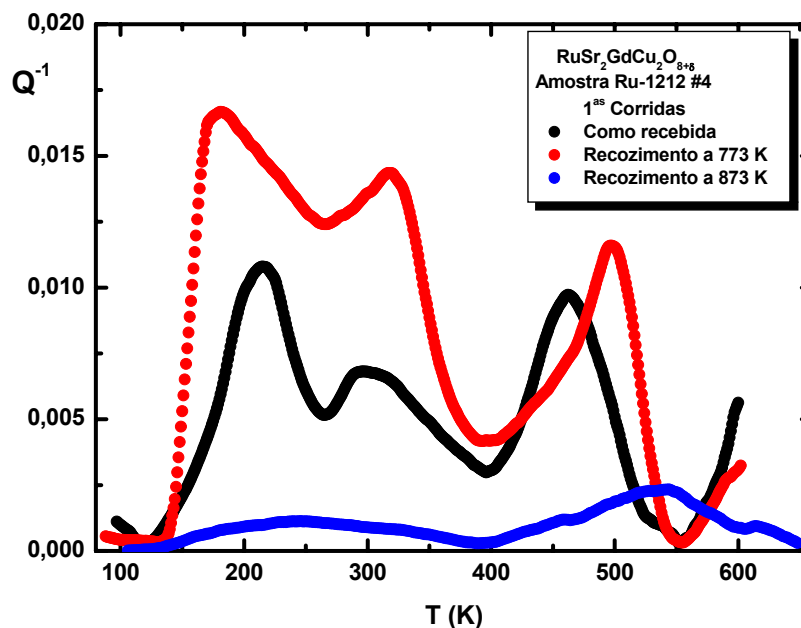


Figura 70 - Espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra de Ru-1212, medida da maneira como recebida, após recozimentos a 773 K e após recozimento a 873 K, respectivamente.

Pode-se verificar por intermédio da Figura 70 que para a amostra medida como recebida foram observados três processos anelásticos, definidos como: região de baixa, média e alta temperatura respectivamente. Depois que a amostra passou pelo primeiro tratamento térmico de recozimento a 773 K, verifica-se que os mesmos processos obtidos anteriormente encontram-se presentes e que a intensidade destes processos aumentou consideravelmente principalmente para os dois na região de mais baixa temperatura. Este aumento pode ser atribuído ao oxigênio que estava dissolvido nos contornos de grão e com a energia recebida, migrou para a região do intra-grão, dando origem então a processos anelásticos. A partir do segundo

recozimento, realizado a 873 K, observa-se que todos os três processos continuam presentes, mas que as intensidades relativas às medidas anteriores sofreram uma diminuição.

Após os dois recozimentos, a amostra de Ru-1212 #4 foi dopada com oxigênio, para se tentar obter a condição inicial.

A Figura 71 mostra a análise de gases presentes no tubo de quartzo antes de iniciar a dopagem. Por intermédio da Figura 71 observa-se presença de elementos como: H, H₂, C, O, H₂O e CO₂.

Neste tratamento de dopagem a amostra foi aquecida até 973 K, com uma taxa de aquecimento de 10 K/min e vácuo da ordem de 10⁻⁸ Torr. Assim que a amostra atingiu a temperatura do patamar, o sistema de vácuo foi fechado e foi introduzida uma pressão parcial de oxigênio de aproximadamente 0,5 Torr e deixado a esta temperatura por 40 min.

A Figura 72 mostra os gases que saíram do tubo enquanto a amostra era aquecida até 973 K.

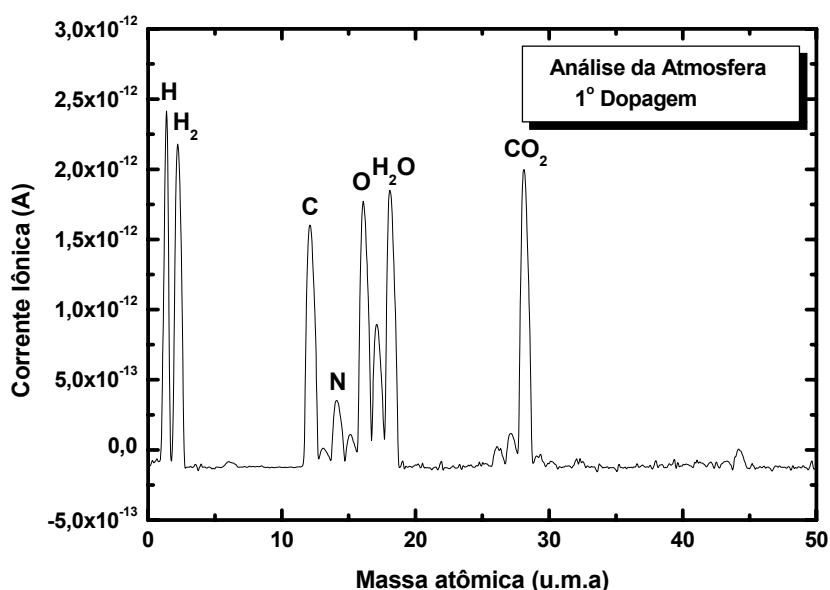


Figura 71 – Análise de gases no tubo de quartzo antes de iniciar a primeira dopagem com oxigênio para a amostra de Ru-1212 #4.

A Figura 73 mostra a taxa de absorção de oxigênio para a amostra de Ru – 1212 #4 em função do tempo, durante o tratamento térmico de dopagem com oxigênio.

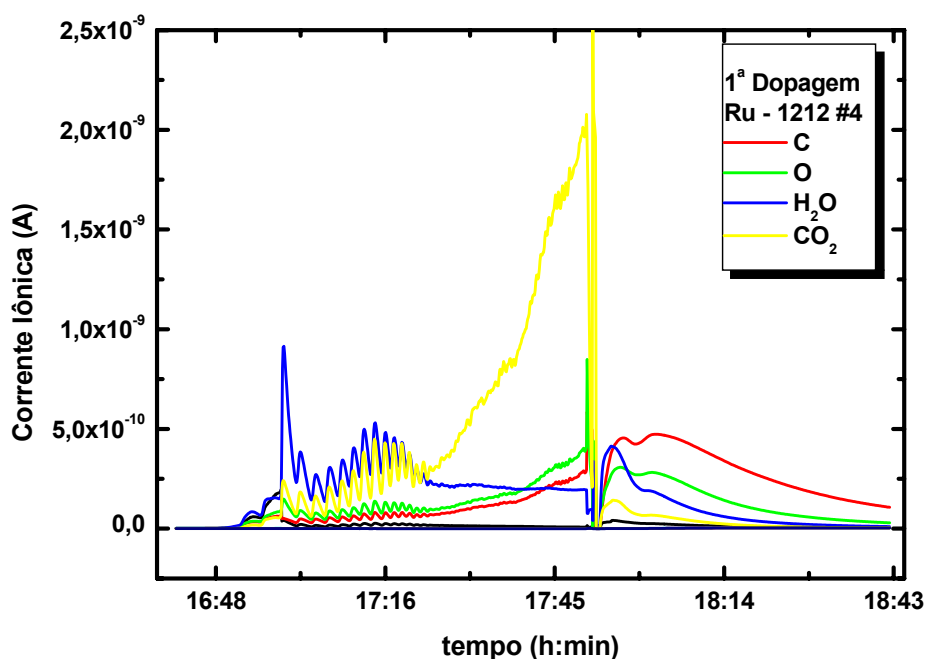


Figura 72 – Análise de gases em função do tempo durante o aquecimento para o primeiro processo de dopagem realizado na amostra de Ru-1212 #4.

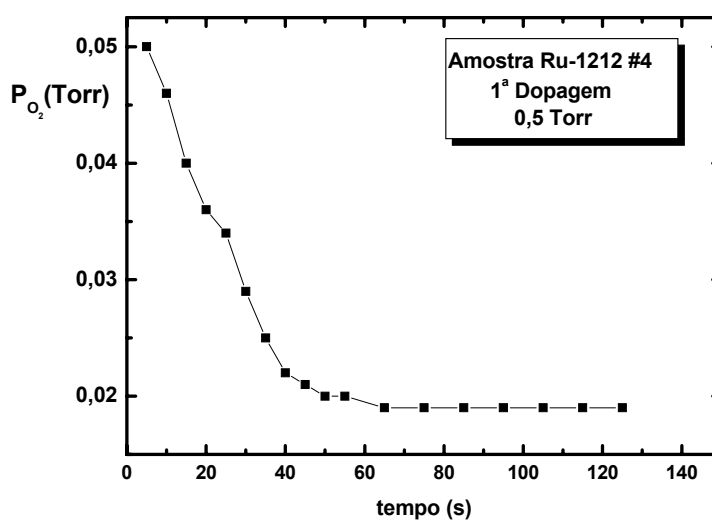


Figura 73 – Taxa de absorção de oxigênio em função do tempo para a amostra de Ru-1212 #4 durante o primeiro tratamento térmico de dopagem a uma pressão parcial de oxigênio em torno de 0,5 Torr.

Após o primeiro tratamento de dopagem a amostra foi colocada no pêndulo de torção. As Figuras 74 e 75 mostram os primeiros espectros anelásticos obtidos para a amostra de Ru-1212 #4 após a dopagem.

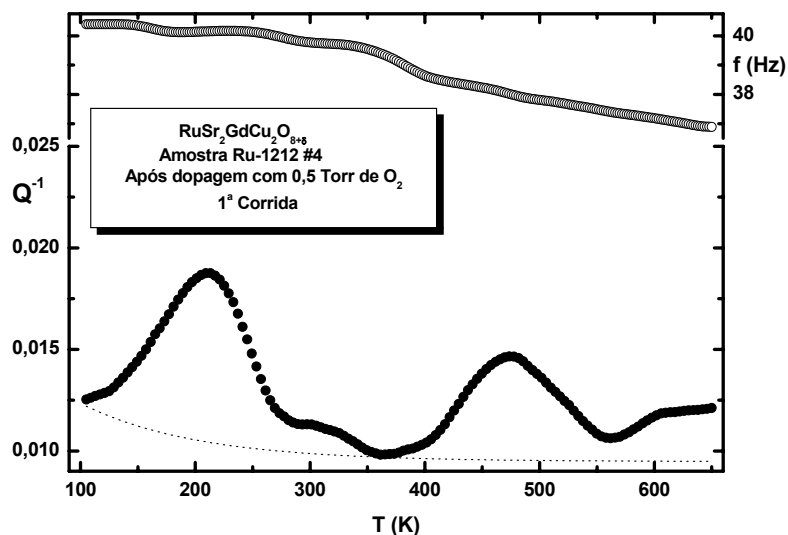


Figura 74 – Espectro de Atrito Interno e frequência em função da temperatura para a primeira corrida efetuada no Ru-1212 #4, após dopagem com oxigênio, medida com frequência em torno de 40 Hz.

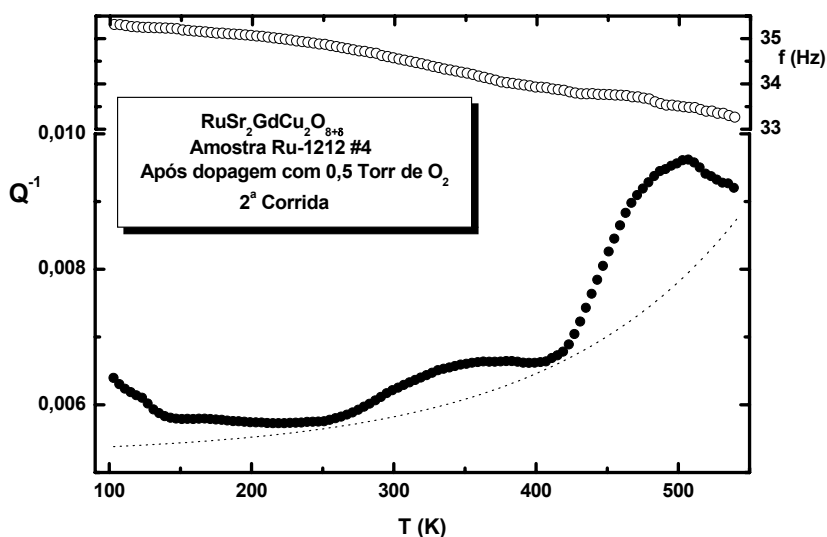


Figura 75 – Espectro de Atrito Interno e frequência em função da temperatura para a segunda corrida efetuada no Ru-1212 #4, após dopagem com oxigênio, medida com frequência em torno de 35 Hz.

Pode-se observar por intermédio da Figura 74 a presença de um processo anelástico em baixa temperatura, ~ 200 K, um segundo pico com uma intensidade muito baixa em torno de 300 K, e um terceiro processo em temperatura mais elevadas, os chamados de alta temperatura, em torno de 470 K.

A Figura 76 mostra estes dois espectros de atrito interno em função da temperatura, sobrepostos para uma melhor interpretação dos resultados obtidos.

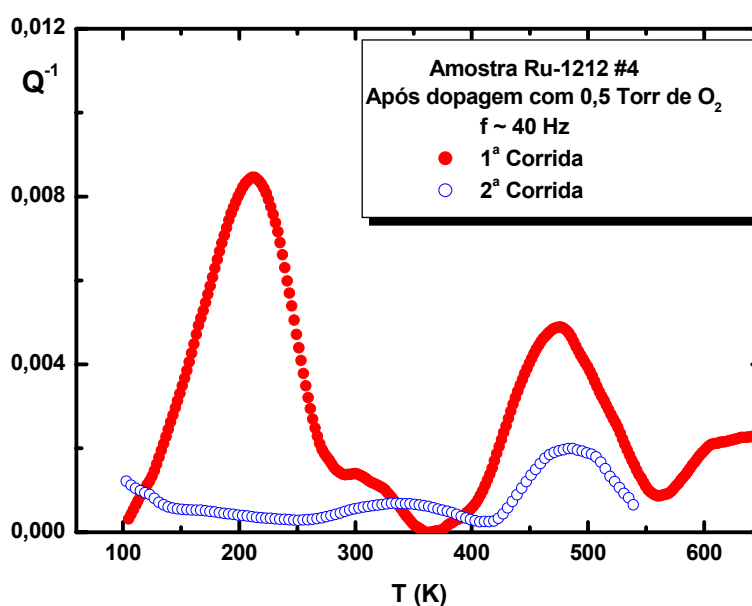


Figura 76 – Espectro de atrito interno em função da temperatura, com o “background” extraído, para as duas corridas efetuadas na amostra de Ru-1212 #4 após a primeira dopagem com oxigênio.

Comparando os dois espectros de atrito interno em função da temperatura apresentados pela Figura 76 para a amostra de Ru – 1212 após a primeira dopagem, observa-se que o primeiro processo anelástico praticamente desaparece com o primeiro aquecimento em vácuo e o pico de mais alta temperatura apesar de continuar presente tem sua intensidade diminuída em comparação à primeira corrida de atrito interno após a dopagem.

As Figuras 77 e 78 mostram os espectros anelásticos obtidos para a amostra Ru-1212 #4 dopadas com oxigênio (mostrados nas figuras 74 e 75), decompostos em termos de seus processos de relaxação constituintes, utilizando a equação 70.

Foram identificados cinco processos de relaxação. A Tabela 9 apresenta os parâmetros de relaxação para os processos identificados acima.

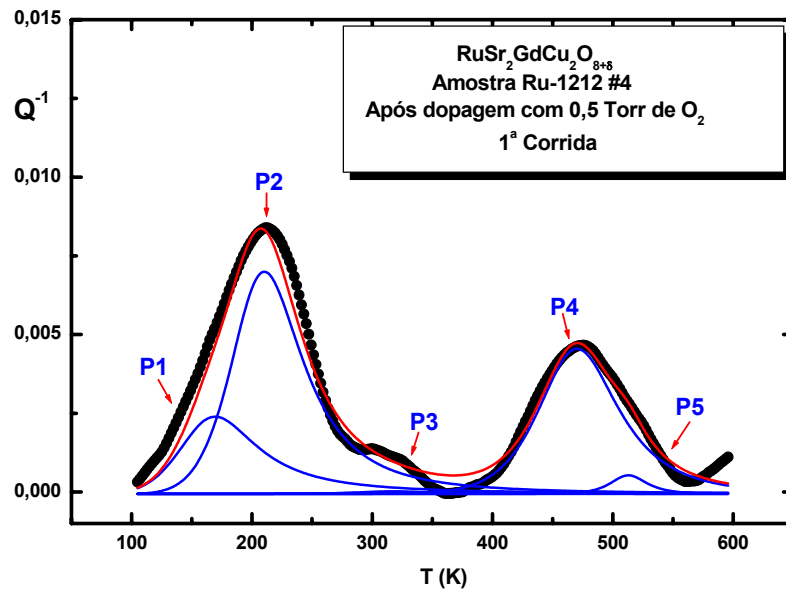


Figura 77 - Primeiro espectro de atrito interno para a amostra de Ru-1212 #4 após o primeiro processo de dopagem.

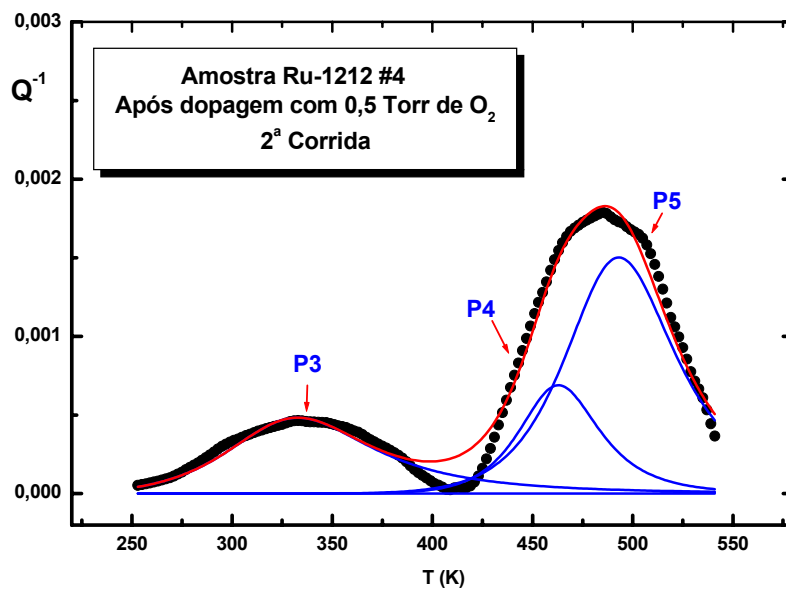


Figura 78 - Primeiro espectro de atrito interno para a amostra de Ru-1212 #4 após o segundo processo de dopagem

É possível observar claramente que após a dopagem com oxigênio todos os processos anelásticos obtidos entre 88 e 700 K tiveram um aumento considerável em sua intensidade, diminuindo sua intensidade após um aquecimento em vácuo durante as medidas de espectroscopia mecânica.

Tabela 9 – Parâmetros de Relaxação para a amostra Ru-1212 #4 após dopagem com oxigênio.

Condição	P ₁			P ₂			P ₃			P ₄			P ₅		
	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α	T (K)	E (eV)	α
#4 – 1 ^a Corrida	174	0,13	0,7	213	0,36	0,45	319	0,5	0,6	472	1,1	0,6	513	1,9	0,7
#4 – 2 ^a Corrida	-	-	-	-	-	-	335	0,5	0,6	463	1,1	0,7	493	1,9	0,5

A Figura 79 mostra um gráfico de atrito interno em função da temperatura para duas corridas efetuadas na amostra de Ru-1212 #4, uma corrida relativa à última medida realizada antes do tratamento térmico de dopagem e a primeira logo após o tratamento de dopagem.

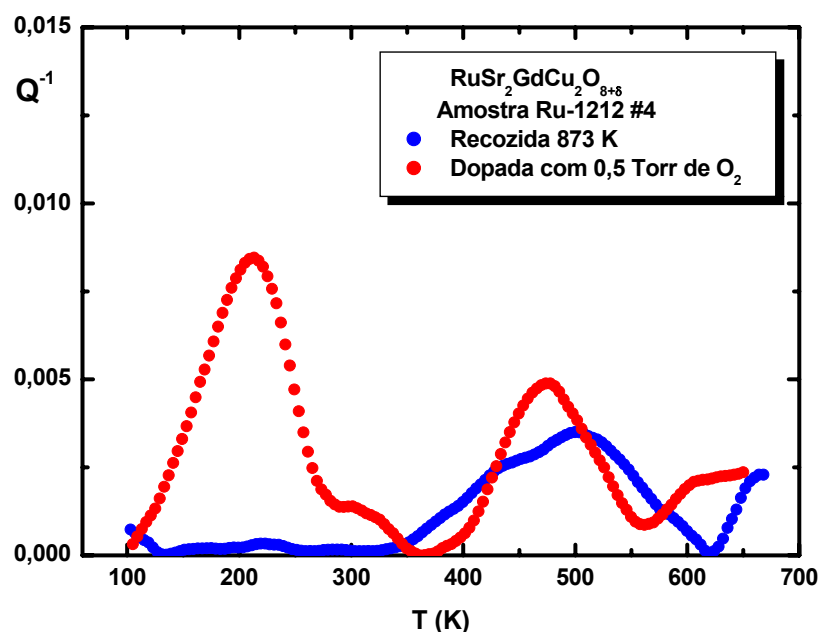


Figura 79 – Comparação do atrito interno em função da temperatura para a última medida efetuada após o segundo recozimento e a primeira logo após a dopagem com pressão de oxigênio.

Por intermédio da Figura 79 podemos observar que com a dopagem da amostra de Ru-1212 #4, com uma pressão parcial de oxigênio em torno de 0,5 Torr, o primeiro processo anelástico tem um aumento de intensidade significativo, enquanto que o de mais alta temperatura não tem um aumento de intensidade tão alto quando comparado com a medida anterior.

No óxidos supercondutores do tipo 123, uma das propriedades mais notáveis dos planos de CuO_x é a alta mobilidade dos átomos de oxigênio, e por vários caminhos diferentes. Como foi visto anteriormente, esta técnica de espectroscopia mecânica permite uma investigação microscópica do movimento atômico difusivo dos átomos de oxigênio.

Quando átomos isolados de oxigênio saltam do sítio O(1) para o sítio O(2) no plano de CuO_x , a tensão local associada reorienta-se em 90° de acordo com a direção dos átomos vizinhos de Cu mudando de b para a . Por outro lado, as energias elásticas dos átomos nos sítios O(1) e O(5) são diretamente afetadas pela orientação da tensão ao longo do eixo a ou b . Quando uma tensão, alternando com a frequência angular ω é aplicada a amostra, as populações de átomos de oxigênio no sítio O(1) e O(5) seguem a perturbação para o equilíbrio térmico, contribuindo para o coeficiente de perda de energia elástica Q^{-1} [NOWICK, 1972] com:

$$Q^{-1} = M \nu_0 (\Delta\lambda)^2 \frac{c}{kT} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (71)$$

Onde: c é a concentração molar dos átomos de oxigênio isolados;

τ é o tempo de relaxação para saltar entre dois sítios;

$\Delta\lambda$ é a conseqüente mudança da distorção local;

M é o módulo elástico;

ν_0 é o volume molecular.

A relaxação anelástica acima, com o salto de átomos intersticiais entre sítios não equivalentes pela aplicação de uma tensão é conhecido como efeito Snoek [NOWICK, 1972]. O caso de átomos de oxigênio dentro ou fora das cadeias é

essencialmente o mesmo, com algumas complicações da não equivalência entre dois saltos.

Muitas pesquisas foram realizadas em torno destes materiais (RBCO-123). Os processos de baixa temperatura foram encontrados com energia de ativação de 0,11 eV para os saltos de átomos isolados de oxigênio [CANNELLI, 1988, 1994]. Já para os processos em temperaturas mais elevadas [XIE, 1989] foi encontrada uma energia de ativação de 1,1 eV devido aos saltos dos átomos de oxigênio de O(1)-O(5) para as vacâncias em O(1) na fase ortorrômbica O-I (todas as camadas de Cu-O preenchidas).

Por intermédio dos resultados apresentados acima foram encontrados cinco processos de relaxação para as amostras de Ru-1212, chamados de P1, P2, P3, P4 e P5.

Os processos de baixa temperatura (P1 e P2) foram relacionados à mobilidade de oxigênio intersticial entre os sítios O(1) e O(5), com energias de ativação de 0,13 e 0,36 eV para átomos isolados e pares de oxigênio, respectivamente, valores estes muito próximos dos encontrados por Cannelli [CANNELLI, 1988; CANNELLI, 1994]. Um outro fator que reforça esta proposta é o fato deste processo volta a aparecer intenso quando a amostra é dopada com oxigênio intersticial

Já processos em temperaturas mais elevadas, com energias de ativação de 1,1 e 1,9 eV foram atribuídos à mobilidade das vacâncias de oxigênio dentro da rede cristalina do Ru - 1212. Cordero e colaboradores [CORDERO, 2003], estudaram que as vacâncias de oxigênio são introduzidas nos planos de RuO_2 e possivelmente nos planos de CuO_2 por recozimentos acima de 600 K, e que os saltos difusivos destas vacâncias são acompanhados por uma reorientação da distorção local, com energia de ativação em torno de 1,4 eV. Os processos encontrados estão em acordo com os encontrados por Cordero e colaboradores, pois suas medidas foram realizadas usando um sistema de vibração flexural, com frequências em kHz, enquanto que as realizadas em Bauru foram com um pêndulo de torção, com frequência de oscilação em Hz.

Tais processos seguem a Lei de Arrhenius $\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$, e deslocam-se para regiões de maior temperatura com o aumento da frequência de oscilação do sistema.

Já o processo de relaxação associado ao pico P3 parece estar relacionado com o movimento ordenado dos octaedros RuO_6 , semelhante ao observado por Cordero e colaboradores [CORDERO, 1998b] em amostras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, porém, uma análise mais profunda precisa ser realizada.

CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram produzidas três amostras de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, com dois, quatro e seis dias de oxigenação, respectivamente. Estas amostras foram preparadas por reação do estado sólido e caracterizadas através de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética.

Através das medidas de raios X constatou-se que todas as fases correspondentes à estequiometria 1212 dos ruteno-cupratos estão presentes nos difratogramas. Os dados de Rietveld mostram uma baixa quantidade de fase espúria, no máximo 1,4 % para a amostra que permaneceu seis dias em fluxo de oxigênio. Sabe-se que o crescimento de fases espúrias podem inibir o crescimento da fase supercondutoras destes materiais, no entanto, pode-se constatar através das medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade que tal porcentagem não foi suficiente para destruir uma das principais propriedades que atraíram a atenção de diversos pesquisadores.

Pelas medidas de resistividade elétrica e suscetibilidade magnética constatou-se que a amostra apresenta uma temperatura de Curie em torno de 132 K e uma temperatura de transição para o estado supercondutor em torno de 30 K. Estes valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura por outros pesquisadores.

Após a toda caracterização citada acima foi escolhida apenas uma amostra para o estudo das entidades relaxantes presentes nestes materiais usando técnicas de espectroscopia mecânica. As três amostras apresentaram boas propriedades, no entanto, a amostra escolhida para as medidas de atrito interno foi a que permaneceu seis dias em fluxo de oxigênio, pois como o interesse era estudar mobilidade de oxigênio intersticial, esta seria a mais indicada para o estudo em questão.

Nas medidas de espectroscopia mecânica, realizadas entre 88 e 700 K, foram encontrados três processos básicos que foram decompostos, revelando um espectro com seus picos constituintes chamados de P1, P2, P3, P4 e P5.

Os processos de baixa temperatura foram atribuídos à mobilidade de oxigênio intersticial dissolvidos nas amostras de Ru-1212, com energias de ativação de 0,13 e 0,36 eV associados ao movimento de átomos isolados de oxigênio e pares de átomos de oxigênio na rede cristalina do Ru-1212, respectivamente. Os processos de relaxação na região de alta temperatura foram atribuídos ao movimento das vacâncias de oxigênio, com energias de ativação de 1,1 e 1,9 eV, associados ao movimento de vacâncias de oxigênio e pares de vacâncias de oxigênio nos octaedros de RuO_6 .

O processo de relaxação associado ao pico P3 parece estar relacionado com o movimento ordenado dos octaedros RuO_6 , porém, uma análise mais profunda precisa ser realizada.

Prosseguimento do Trabalho

Como prosseguimento do trabalho seria importante realizar mais dopagens nas amostras de Ru-1212 e verificar a influencia da presença de oxigênio intersticial cada vez maior nos processos de baixa e alta temperatura e também nas medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética. Sabe-se que as propriedades supercondutoras destes materiais estão diretamente relacionadas com a quantidade de oxigênio, por isso seria interessante um maior aprofundamento.

É necessário também um aprofundamento maior em torno do processo denominado P3. Este processo parece estar relacionado com o movimento ordenado dos octaedros RuO_6 , mas um estudo mais detalhado com diferentes pressões parciais de oxigênio se faz necessário.

Trabalhos Publicados em Periódicos

-  Juliana M.A. Gimenez, Carlos R. Grandini; Alcione R. Jurelo. ***Synthesis and Characterization of Ruteno-Cuprates by Solid State Reactions***, Submetido ao Materials Science Forum.

-  Juliana M.A. Gimenez, Carlos R. Grandini; Alcione R. Jurelo. ***Mobilidade de Vacâncias de oxigênio em ruteno-cupratos***, submetido à Revista Brasileira de Vácuo.

-  GIMENEZ, J. M. A.; GRANDINI, C. R.; GOES, M. S.; JURELO, A. R. ***Anelastic Characterization and Superconducting Properties of $RuSr_2GdCu_2O_{8+y}$*** , aceito ao Journal of the Spanish Ceramics and Glass Society.

-  GRANDINI, C. R.; GIMENEZ, J. M. A.; SILVA, M. R.; NASCIMENTO, R. M. ***Oxygen Diffusion in Superconducting Oxides***, Defect and Diffusion Forum, v. 273, p. 266-270, 2008.

-  GIMENEZ, J. M. A.; GRANDINI, C. R.; GOES, M. S.; JURELO, A. R.; DOBRAZANSKI, R. ***Effect of Thermal Treatment under Oxygen Atmosphere on the Superconducting Properties of $RuSr_2GdCu_2O_8$*** . Materials Science Forum, v. 530, p. 550-556, 2006.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS

- ✚ ARTINI, C.; CARNASCIALI, M.M.; COSTA, G.A.; FERRETTI, M.; CIMBERLE, M.R.; PUTTI, M.; MASINI, R. (2002) Synthesis and characterization of superconducting $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. **Physica C**, v. 377, p. 431-436.
- ✚ BAUERNFEIND, L.; WIDDER, W.; BRAUN, H. F. (1995) Ruthenium-based layered cuprates $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ and $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ln=Sm, Eu and Gd). **Physica C**, v. 254, p. 151-158.
- ✚ BAUERNFEIND, L.; WIDDER, W.; BRAUN, H. F. (1996) Superconductors consisting of CuO_2 and RuO_2 layers, **Journal of Low Temperature Physics**. v. 105, p. 1605-1610.
- ✚ BEDNORZ, J. G., MULLER, K. A. (1986) Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Physica B: Condensed Matter**, v. 64, p. 189-193.
- ✚ BERNHARD, C.; TALLON, J.L.; NIEDERMAYER, Ch.; BLASIUS, Th.; GOLNIK, A.; BRÜCHER, E.; KREMER, R.K.; NOAKES, D.R.; STRONACK, C.E.; ASNALDO, E.J. (1999) Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ studied by muon spin rotation and dc magnetization. **Physical Review B**, v. 59, p. 14099-14107.
- ✚ BERRY, B. S. (1995) Retrospective on relaxation research. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 55, p. 1479-1486.
- ✚ BRAUN, H.F.; BAUERNFEIND, L.; KORF, O.; PAPAGEORGIOU, T.P. **Rutheno and Rutheno – Cuprate Materials: Teory and Experiments**, Springer, Berlin, 2002.

- ✚ BRENSCHEIDT, F.; SEIDEL, D.; WIPF, H. (1994) Elastic aftereffect study of the ferroelastic tetragonal—orthorhombic phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. **Journal Alloys Compounds**, v. 211, p. 264-269.
- ✚ BROWN, M.E. **Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications**, University Press, Cambridge, 1988.
- ✚ CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; CORDERO, F. (1988) New anelastic relaxation effect in Y-Ba-Cu-O at low temperature: A Snoek-type peak due to oxygen diffusion. **Physical Review B**, v. 38, p. 7200-7202.
- ✚ CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; CORDERO, F.; FERRETTI, M.; TREQUATTRINI, F. (1991) Fast oxygen mobility in tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by anelastic relaxation measurements. **Solid State Communications**, v. 77, p. 429-431.
- ✚ CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; CORDERO, F.; TREQUATTRINI, F. (1992) Dynamics of oxygen and phase transitions in the 123 ceramic superconductors by anelastic relaxation measurements. **Superconductor Science Technology**, v. 5, p. 247-257.
- ✚ CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; CORDERO, F.; PIRACCINI, N.; TREQUATTRINI, F.; FERRETTI, M. (1994) Mobility and aggregation of oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in the low-concentration limit. **Physical Review B**, v. 50, p. 16679-16683.
- ✚ CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; TREQUATTRINI, F.; GRANDINI, C.R.; FERRETTI, M. (1997) Thermally activated dynamics in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: tilts of the CuO_6 octahedra and interstitial O. **Physica C**, v. 282, p. 1457-1458.
- ✚ CAVA, R.J.; BATLOGG, B.; KRAJEWSKI, J.J.; RUPP, L.W.; SCHNEEMEYER, T.; SIEGRIST, T.; VAN DOVER, R.B.; MARSH, P.; PECK, W.F.; GALLAGHER, P.K.; GLARUM, S.H.; MARSHALL, J.H.; FARROW, R.C.; WASZCZAK, J.V.; HULL, R.; TREVOR, P. (1988) Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides. **Nature**, v. 336, p. 211-214.

- ✚ CAVA, R.J.; SANTORO, A.; KRAJEWSKI, J.J.; FLEMING, R.M.; WASZCZAK, J.V.; PECK, W.F.; MARSH, P. (1990). The crystal structure of the $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_{6\pm\delta}$ superconductor. **Physica C**, v. 172, p. 138-142.
- ✚ CHMAISSEM, O.; GUPTASARMA, P.; WELP, U.; HINKS, D. G.; JORGENSEN, J. D. (1997) Effect of Re substitution on the defect structure, and superconducting properties of $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 2, 3, 4$) **Physica C**, v. 292, p. 305-314.
- ✚ CHMAISSEM, O.; JORGENSEN, J.D.; SHAKED, H.; DOLLAR, P.; TALLON, J.L. (2000) Crystal and magnetic structure of ferromagnetic superconducting $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. **Physical Review B**, v. 61, p. 6401-6407.
- ✚ Colorado Futurescience. Disponível em <http://www.futurescience.com/manual/scchart.gif>. Acesso dia 20 de agosto de 2007.
- ✚ CORDERO, F.; GRANDINI, C.R.; CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; TREQUATTRINI, F.; FERRETTI, M. (1998a) Thermally activated dynamics of the tilts of the CuO_6 octahedra, hopping of interstitial O, and possible instability towards the LTT phase in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. **Physical Review B**, v. 57, p. 8580-8589.
- ✚ CORDERO, F.; GRANDINI, C. R.; CANTELLI, R. (1998b) Structure, mobility and clustering of interstitial O in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ in the limit of small δ . **Physica C**, v. 305, p. 251-261.
- ✚ CORDERO, F.; FERRETTI, M.; CIMBERLE, M.R.; MASINI, R. (2003) Formation and mobility of oxygen vacancies in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. **Physical Review B**, v. 67, p. 144519-144526.
- ✚ CORDERO, F. **Anelastic Spectroscopy Studies of High-Tc Superconductors**, 2005. 168 f. Tese (Doutor) – University Tusukuba.

- ✚ DE BATIST, R. **Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids**, North Holland American Elsevier, 1972.
- ✚ DONZEL, L.; MI, Y.; SCHALLER, R. (1995) Oxygen dependence of the mechanical spectrum of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ in the temperature range 80–600 K **Physica C**, v. 250, p. 75-81.
- ✚ FAINSTEIN, A.; WINKLER, E.; BUTERA, A. TALLON, J.L. (1999) Magnetic interactions and magnon gap in the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. **Physical Review B**, v. 60, p. 12597-12600.
- ✚ FINGER, L.W.; COX, D.E.; JEPHCOAT. (1994) A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892-900.
- ✚ FONTAINE, D.; CEDER, G.; ASTA, M. (1990) Low-temperature long-range oxygen order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. **Nature**, v. 343, 544-546.
- ✚ GIMENEZ, J.M.A.; ALMEIDA, L.H.; GRANDINI, C.R.; SOUZA, F.L., SANTOS, D.I. (2003) Oxygen Mobility in Bi:Sr:Ca:Cu:O Ceramic Measured using Anelastic Relaxation Methods. **Materials Science Forum**, v. 416, p. 584-590.
- ✚ GRANDINI, C. R. **Estudo do multi-espectro de relaxação anelástica devido à defeitos intersticiais em ligas de Nb-Zr e Nb-Ti**. 1988. 114 f. Dissertação (Mestrado em “Física Básica”) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- ✚ GRANDINI, C. R. **Relaxações anelásticas em $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$: Dinâmica termicamente ativada das rotações dos octaedros CuO_6 , instabilidades na fase LTT e reorientações induzidas por tensão de oxigênio Intersticial**. 2002. 88 f. Tese (Livre-Docente) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru.

- ✚ HASSEN, A.; HEMBERGER, J.; LOIDL, A.; KRIMMEL, A. (2003) Structural, transport and magnetic properties of $\text{Ru}_{1-x}\text{M}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (M=Ti and Rh for $0 \leq x \leq 0.2$) **Physica C**, v. 400, p. 71-80.
- ✚ HENN, R.W.; FRIEDRICH, H.; AWANA, V.P.S.; GMELIN, E. (2000) Effect of argon and oxygen annealing on the ferromagnetic ordering of the Ru moments in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, **Physica C**, v. 341, p. 457-458.
- ✚ ICDD, International Centre for Diffraction Data, 1997.
- ✚ JEAN, F.; COLLIN, G.; ANDRIEUX, M.; BLANCHARD, N.; FORGET, A.; ROUSSEAU, S; MARUCCO, J. F. (2003) Oxygen excess in Bi-2212: study of a Pb-substituted compound. **Physica C**, v. 384, p. 345-350.
- ✚ JEZOWSKI, A. (1990) Thermal conductivity of Bi-based high- T_c superconductors in the vicinity of superconducting transition. **Solid State Communications**, v. 75, p. 779-783.
- ✚ JORGENSEN, J. D.; HINKS, D. G.; RADAELLI, P. G.; SHIYOU, P.; LIGHT-FOOT, P.; DABROWSKI, B.; SEGRE, C. U.; HUNTER, B. A. (1991) Defects, defect ordering, structural coherence and superconductivity in the 123 copper oxides. **Physica C**, v.185, p. 184-189.
- ✚ KÊ, T. S. (1947) Observation of self-trapping of an optical beam due to the photorefractive effect. **Physical Review**, v. 71, p. 533-536.
- ✚ KLAMUT, P.W.; DABROWSKI, M.; MAXWELL, M.; MAIS, J.; CHMAISSEM, O.; KRUK, R.; KMIEC, R.; KIMBALL, C.W. (2000) Magnetic and superconducting properties of $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$; the effect of synthesis, **Physica C**, v. 341, p. 455-456.
- ✚ LARSON. A. C.; VON DREELE. R. B. GSAS – **General Structure Analysis System**. Los Alamos National Laboratory, United States, 2001.

- ✚ LEBEDEV, O.I.; VAN TENDELOO, G.; ATTFIELD, J.P.; MCLAUGHLIN, A.C. (2006) Defect structure of ferromagnetic superconducting $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. **Physical Review B**, v. 73, p. 224524-224533.
- ✚ LIU, R.S.; JANG, L.-Y.; HUNG, H.-H.; TALLON, J.L. (2001) Determination of Ru valence from x-ray absorption near-edge structure in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ -type superconductors. **Physical Review B**, v. 63, p. 212507-212511.
- ✚ LORENZ, B.; MENG, R.L.; CMAIDALKA, J.; WANG, Y.S.; LENZI, J.; XUE, Y.Y.; CHU, C.W. (2001) Synthesis, characterization and physical properties of the superconducting ferromagnet $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. **Physica C**, v. 363, p. 251-259.
- ✚ MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKOTOMI, M.; ASANO, T. (1988) A new high T_c oxide superconductor without rare earth element. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 27, p. L209-L210.
- ✚ MASINI, R.; ARTINI, C.; CIMBERLE, M.R.; COSTA, G.A.; CARNASCIALI, M.; FERRETTI, M. **Rutheno and Rutheno-Cuprate Materials: Theory and Experiments**, Springer, Berlin, 2002.
- ✚ MATVEEV, A.T.; KULAKOV, A.; MALJUK, A.; LIN, C.T.; HABERMEIER, H.-U. (2003) Phase stability limit of $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ at various partial oxygen pressures **Physica C**, v. 400, p. 53-58.
- ✚ McCORMACK, R.; FONTAINE, D.; CEDER, G. (1992) Oxygen configurations and their effect on charge transfer in off-stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. **Physical Review B**, v. 45, p. 12976-12987.
- ✚ McLAUGHLIN, A.C.; ZHOU, W.; ATTFIELD, J.P.; FITCH, A.N.; TALLON, J.L. (1999) Structure and microstructure of the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. **Physical Review B**, v. 60, p. 7512-7516.

- ✚ McLAUGHLIN, A.C.; ATTFIELD, J.P.; TALLON, J.L. (2000) A variable temperature structural study of the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. **The International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, p. 95-99.
- ✚ MORTON, M. E.; LOTT, S. A.; STAINSBY, D. F. (1963) Measurement of internal friction by velocity observations of torsional oscillations. **Journal of Scientific Instruments**, v. 40, p. 441-443.
- ✚ NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, Academic Press, New York, 1972.
- ✚ PICKETT, W. E. Página pessoal, disponível em <http://yclept.ucdavis.edu/pics/Ru1212.jpg>. Acesso dia 10 de julho de 2007.
- ✚ PRINGLE, D.J.; TALLON, J.L.; WALKER, B.G.; TRODAHL, H.J. (1999) Oxygen isotope effects on the critical and Curie temperatures and Raman modes in the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. **Physical Review B**, v. 59, p. 11679-11682.
- ✚ REIF, F. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, MacGraw-Hill, 1984.
- ✚ RIETVELD, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71.
- ✚ SANTOS, C.O.P. **Curso Caracterização de Materiais pelo Método de Rietveld com Dados de Difração por Policristais**, Módulo 3d, Araraquara, 2004.
- ✚ SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. (2001) Mechanical Spectroscopy Q^{-1} . **Materials Science Forum**, v. 366, p. 178.
- ✚ SEIDEL, D.; HORNES, A.; WIPF, H. (1992) Quasi-Static Anelastic Study of Oxygen Diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. **Europhysics Letters**, v. 18, p. 307-312.

- ✚ STEPHENS. P. (1999) Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**. v. 32, p. 281-289.

- ✚ TALLON, J.L.; LORAM, J.W.; WILLIAMS, G.V.M.; BERNHARD, C. (2000) Heat capacity and transport studies of the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. **Physical Review B**, v. 61, p. 6471-6474.

- ✚ TANG, K.; XU, X; QIAN, Y.; CHEN, Z.; YANG, L.;ZHANG, Y. (1990) Anomalies of thermal expansion in Ag diffusion doped BiPbSrCaCuO superconductors. **Physica C**, v. 249, p. 133-138.

- ✚ TANG, K.; QIAN, Y.; CHEN, Z.; YANG, L.; WANG, L.; ZHANG, Y. (1995) $(\text{Hg}, \text{Mo})\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$. A new series of mercury-based high- T_c superconductor. **Physica C**, v. 242, p. 216-220.

- ✚ VEAL, B. W.; YOU, H.; PAULIKAS, A. P., SHI, H.; FANG, Y.; DOWNEY, J. W. (1990) Time-dependent superconducting behavior of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: Possible annealing of oxygen vacancies at 300 K. **Physical Review B**, v. 42, p. 4770-4773.

- ✚ XIE, X.M.; CHEN, T.G.; WU, Z.L. (1989) Oxygen diffusion in the superconducting oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. **Physical Review B**, v. 40, p. 4549-4556.

- ✚ ZENG, W. G.; ZHANG, J. X.; LIN, G. M.; DU, C. L. (1989) Internal friction study of high T_c BSCCO ceramic superconductor within the temperature range 88–623 K **Solid State Communications**, v. 70, p. 333-335.

- ✚ WELLER, M.; LI, G. Y.; ZHANG, J. X.; KÊ, T. S. (1981) Accurate determination of activation enthalpies associated with the stress-induced migration of Oxygen or Nitrogen in Tantalum and Niobium. **Acta Metallurgica**, v. 29, p. 1047-1054.

- ✚ WENDLANDI, WM.M, **Thermal Analysis**, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1986.



- ✚ WILLIAMS, G.V.M.; JANG, L.-Y.; LIU, R.S. (2002) Ru valence in $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ as measured by x-ray-absorption near-edge spectroscopy. **Physical Review B**, v. 65, p. 064508-06413.
- ✚ WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P.H.; MENG, R. L.; FAO, L.; HUANG, Z. J.; QANG, Y. Q.; CHU, C. W. (1987) Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letter**, v. 58, p. 908-910.