

## ESTUDO DA MOBILIDADE DE OXIGÊNIO INTERSTICIAL EM ÓXIDOS

**2212.** Marcos Ribeiro da Silva, Juliana Maria de Albuquerque, Carlos Roberto Grandini. Licenciatura em Física - Departamento de Física - Faculdade de Ciências - UNESP - Campus de Bauru.

Em 1911 a supercondutividade foi descoberta no mercúrio (Hg) por Heike Kamerlingh Onnes. Este elemento a uma dada temperatura apresenta queda abrupta da resistividade elétrica, e esta temperatura é chamada temperatura crítica [1]. Quando um supercondutor é resfriado abaixo da temperatura crítica ( $T_c$ ) e imerso num campo magnético de baixa intensidade, o fluxo magnético que o atravessa é expelido do seu interior, por este motivo dizemos que os supercondutores são materiais diamagnéticos perfeitos e este fenômeno associado a supercondutividade é chamado efeito Meissner [2]. Desde então, iniciou-se uma série de trabalhos com o intuito de obter materiais que possuíam temperaturas críticas cada vez mais próximas da temperatura ambiente.

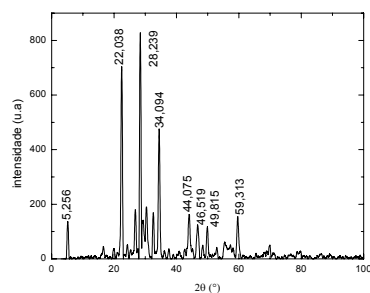
Um grande salto neste sentido foi a descoberta dos óxidos supercondutores a base de Bismuto. Este composto possui três séries homólogas com a seguinte fórmula empírica:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-n}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ , com  $n=1,2,3$  [3]. As temperaturas críticas ( $T_c$ ) de cada composto não estequiométrico variam de acordo com o número  $n$ , sendo que para o composto com  $n=2$  (BSCCO-2212) a temperatura crítica esta em torno de 85 K [4]. Acredita-se que o BSCCO-2212 possui uma faixa menor de oxigênio não estequiométrico que o seu antecessor e muito bem conhecido  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO). Este fato possibilita estudos mais precisos da dependência de oxigênio com a temperatura e a pressão parcial de oxigênio neste sistema [5]. A dependência de  $T_c$  com o oxigênio foi somente relatada para o BSCCO com estequiometria 2212 [6]. A temperatura crítica ( $T_c$ ), para o BSCCO-2212 varia entre 60 e 94 K, e depende da composição química da fase, ou seja, é uma função da concentração de oxigênio, cálcio e bismuto do composto além de diminuir com o aumento do índice de oxigênio [7]. É sabido ainda, que a variação da quantidade de oxigênio e a distribuição dos átomos de oxigênio nos sítios da rede influenciam as propriedades físicas e estruturais dos supercondutores de alta temperatura crítica e muitos óxidos metálicos [8]. A cela unitária do BSCCO-2212 possui uma simetria pseudo tetragonal com parâmetros de rede  $a=b=5,4 \text{ \AA}$  e  $c=30,74 \text{ \AA}$ , e contém quatro fórmulas unitárias por cela unitária [9]. Os planos atômicos normais a  $c$  empilhados estão na sequência:  $(\text{BiO})_2 / \text{SrO} / \text{CuO}_2 / \text{Ca} / \text{CuO}_2 / \text{SrO} / (\text{BiO})_2 / \text{SrO} / \text{CuO}_2 / \text{Ca} / \text{CuO}_2 / \text{SrO} / (\text{BiO})_2$ .

Atrito interno é a denominação empregada para aqueles processos que possibilitam a transformação da energia mecânica de vibração de um corpo sólido em energia térmica, ou seja, calor. Este processo se manifesta através do amortecimento das vibrações, ou seja, através do decréscimo da amplitude de vibração, com o tempo. Isto esta associado a fenômenos anelásticos, acrescentando à deformação elástica uma parcela dependente do tempo, por este motivo medidas de atrito interno são obtidas através de espectroscopia anelástica [10]. Estes processos irreversíveis causam uma nova configuração na matriz, ocorrendo rearranjos térmico, magnético elétrico e atômico, sendo os dois últimos de principal interesse no estudo da mobilidade de oxigênio intersticial em óxidos como o BSCCO-2212. A aplicação de tensões causará um rearranjo dos átomos dissolvidos intersticialmente, átomos dissolvidos substitucionalmente, vacâncias, linhas de discordância e contornos de grão [10]. O tamanho efetivo do átomo, ou íon, de gás dissolvido e ocupando um lugar intersticial dependerá fundamentalmente da ligação química ou interação química, e de defeitos eletrônicos, sendo este, portanto variável par cada composto. De qualquer

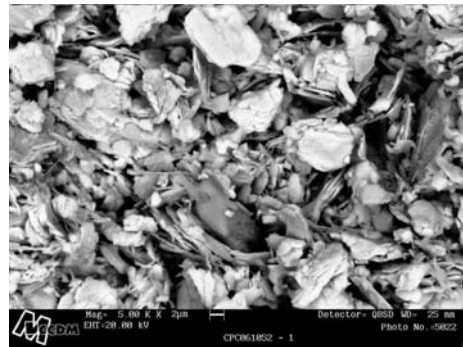
modo a introdução de átomos intersticiais relativamente grandes, como no caso de O, N e C, causará uma sensível distorção na rede cristalina, tendo como consequência a dilatação da rede [10].

A inserção de oxigênio intersticial em óxidos supercondutores se mostra um recurso essencial para a caracterização destes compostos e o estudo estrutural da supercondutividade relacionada aos possíveis planos atômicos que transportam as supercorrentes por estes materiais. Neste sentido, este trabalho mostra um estudo da presença de oxigênio não estequiométrico (intersticial), em amostras de BSCCO-2212 através de medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno), utilizando a técnica do Pêndulo de Torção.

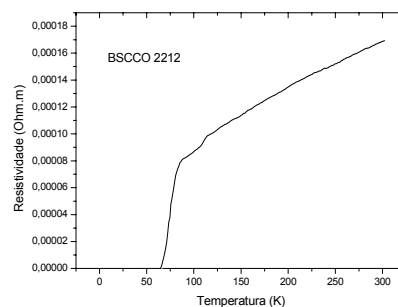
As amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas no Laboratório de Materiais Supercondutores da UNESP de Bauru. A amostra foi preparada de forma convencional, através de reações do estado sólido, pela mistura estequiométrica de óxidos. Após a preparação, as amostras foram submetidas a medidas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e resistividade elétrica, com intuito de caracterizá-las. Os resultados são apresentados nas figuras de 1 a 3, respectivamente. A boa qualidade da amostra preparada é garantida por estes resultados, pois comparando o espectro de DRX com fichas cristalográficas, apenas os picos característicos da fase 2212 estão presentes, o que mostra que a amostra não possui fases espúrias; através da micrografia apresentada, pode-se verificar a presença de estruturas lamelares bem homogêneas, que são características dos cupratos supercondutores a base de Bi e a resistividade elétrica mostra uma transição aguda, com temperatura crítica bem próximo de apresentado na literatura, 87 K.



**Fig. 1** - Espectro de DRX para a amostra BSCCO-2211, medido após sua preparação.



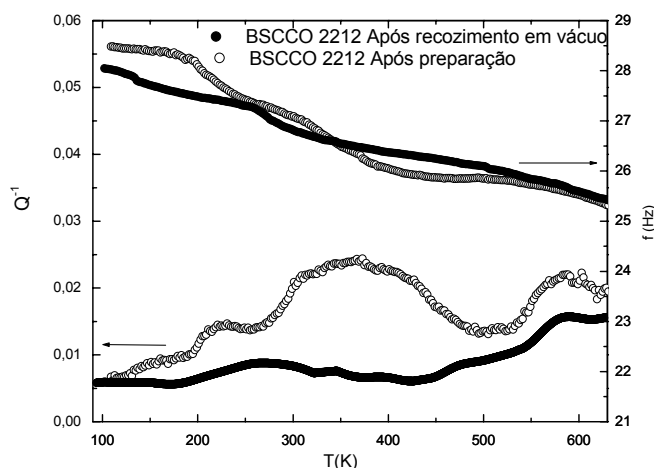
**Fig. 2** - MEV para a amostra BSCCO-2212, medida após sua preparação.



**Fig. 3** - Resistividade elétrica para a amostra BSCCO-2212, medida após sua preparação.

As medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno) foram executadas no Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP - Bauru. A técnica utilizada foi a de baixa frequência usando um Pêndulo de Torção, operando numa faixa de temperatura entre 80 e 700 K, com frequência de aproximadamente 27 Hz, taxa de aquecimento de aproximadamente 1 K/min e vácuo da ordem de  $10^{-5}$  mbar.

A Fig. 4 mostra um espectro de atrito interno para a amostra BSCCO-2212, medida logo após sua preparação e após um recozimento em vácuo. Podemos observar três picos em torno de 250, 400 e 650 K, que diminuem sua intensidade com o recozimento em vácuo. Tais picos são característicos de processos de relaxação, pois podemos observar um degrau na curva de frequência relacionado com cada pico. Estes picos estão sendo atribuídos à mobilidade de oxigênio intersticial, pois a diminuição na intensidade se deve à retirada de oxigênio da amostra durante o aquecimento em vácuo.



**Fig. 4** - Atrito interno em função da temperatura e frequência como função da temperatura para a amostra BSCCO-2211, medidos após sua preparação e após recozimento em vácuo, com frequência de aproximadamente 27 Hz.

Como prosseguimento do trabalho serão efetuadas novas amostras de BSCCO-2212 e realizadas novas medidas de espectroscopia mecânica, com intuito de elucidar a natureza dos processos de relaxação responsáveis pelos picos observados, além de uma análise teórica dos espectros, através da decomposição em picos elementares, para determinarmos os parâmetros quantitativos das estruturas de relaxação observadas.

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

## Referências Bibliográficas

1. ONNES, H.K. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, Nos. 119, 120, 122 (1911).
2. GIMENEZ, J.M.A. *Dissertação de Mestrado*, USP, São Carlos, 2004.

3. MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKUTOMI, M.T.; ASANO, T.; *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 209.
5. MICHEL, C.; HERVIEU, M.; BOREL, M.; GRANDIN, A.; DESLANDS, F.; PROVOST, J.; RABENAU, B. *Z. Phys. B* 68 (1987) 421.
6. HORICHI, S.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E. *Bismuth-Based High Temperature Superconductors*, Marcel Dekker, New York, 1996.
7. SHIMOYAMA, J. et al., *Physica C* 185-189 (1991) 931.
8. MARBACH, G.; STOZA, S.; KLEE, M., *Physica C* 161 (1989) 111.
9. BABEL, M., *Physica C* 289 (2002) 391.
10. BOCK, J. et al. In: *Advances in Superconductivity III*, Springer-Verlag, Sendai, Tokyo, 1991, p. 797.
11. MIRANDA, P.E.V.; RODRIGUES, J. *Gases em metais e ligas*. 1a Edição, Rio de Janeiro: Editora EDC, 1994.