



COPPE/UFRJ

REFINAMENTO DE RIETVELD APLICADO A CERÂMICAS
SUPERCONDUTORAS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA DO SISTEMA
Bi-Ca-Sr-Cu-Pb-O

George Gilberto Gomes Junior

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Tsuneharu Ogasawara
Alexander Polasek

Rio de Janeiro
Novembro de 2009

REFINAMENTO DE RIETVELD APLICADO A CERÂMICAS
SUPERCONDUTORAS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA DO SISTEMA
Bi-Ca-Sr-Cu-Pb-O

George Gilberto Gomes Junior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



Prof. Suneharu Ogsawara, D.Sc.



Dr. Alexander Polasek, D.Sc.



Dr. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.



Dr. Hélio Salim de Amorim, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
NOVEMBRO DE 2009

Gomes Junior, George Gilberto

Refinamento de Rietveld Aplicado a Cerâmicas Supercondutoras de Alta Temperatura Crítica do Sistema Bi-Ca-Sr-Cu-Pb-O/ George Gilberto Gomes Junior – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XIII, 133 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Alexander Polasek

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 123-126.

1. Cerâmica Supercondutora de Alta Temperatura Crítica. 2. Refinamento de Rietveld. 3. Sistema Bi-Ca-Sr-Cu-Pb-O. I. Ogasawara, Tsuneharu. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao CEPEL, ao CNPq, à CAPES e à FAPERJ pelo suporte financeiro em termos de Bolsas e Auxílio à Pesquisa, bem como taxas de bancada e outras ajudas correlatas.

Ao professor Tsuneharu Ogasawara, pela orientação e elucidação de dúvidas que foram surgindo durante este aprendizado. Agradeço ao professor Flávio Teixeira da Silva pelo interesse demonstrado desde o início do projeto

Ao Dr. Alexander Polasek pela dedicação e confiança depositada em mim, acreditando na minha capacidade em realizar este trabalho.

Ao professor Hélio Salim de Amorim que desde a graduação se dedica a me passar seus conhecimentos, incentivando-me com total dedicação na minha orientação acadêmica e pelos diversos ensinamentos.

Aos amigos Edilberto e Marta pela companhia diária, ajuda e dedicação em todos os momentos.

Aos amigos do CEPEL: Everton, Rodrigo e Cristiane que acompanharam todo desenvolvimento e dificuldades encontradas nessa dissertação, ajuda fundamental para que fosse possível a conclusão da mesma.

Agradecemos também ao Prof. Luiz Ghivelder, IF-UFRJ, pela análise por susceptibilidade magnética onde se insere esta pesquisa de Mestrado. A Dr. Isabel Pereira Ludka, IG-UFRJ, pela análise por Fluorescência de Raios X.

Em especial gostaria de agradecer a minha mãe Dolores e minha irmã Cláudia pelo apoio constante, principalmente nas horas mais difíceis. E a meu pai George e minha avó Elza (in memoriam) que me ajudaram nessa caminhada e estarão sempre presentes.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

REFINAMENTO DE RIETVELD APLICADO A CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS
DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA DO SISTEMA Bi-Ca-Sr-Cu-Pb-O

George Gilberto Gomes Junior

Novembro/2009

Orientadores: Tsuneharu Ogasawara

Alexander Polasek

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O estudo de formação da fase supercondutora de alta temperatura crítica (Bi, Pb) - 2223 por fusão parcial e recristalização tem como objetivo a melhoria da microestrutura deste material. Para caracterização das fases foi utilizada difração de raios X. Utilizou-se o Método de Rietveld para refinamento das estruturas e quantificação das fases presentes. Analisou-se o pó precursor, onde foram observadas as fases (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi,Pb)-2223, 89% da amostra, Bi₂Sr₂CaCu₂O_y (Bi-2212) e Bi₂Sr₂CuO_z (Bi-2201). O pó precursor foi então tratado termicamente a 820-870°C com adição de 0-20% de pó de prata. Para minimizar a volatilização do chumbo, o material foi colocado em cadinhos de prata tampados. Para se obter uma maior recuperação da fase (Bi, Pb) - 2223, o material foi resfriado lentamente, devido à lenta cinética de formação desta fase. Houve recuperação parcial da fase (Bi, Pb) - 2223. Foram também observadas e quantificadas as fases Bi-2212, Bi-2201, (Sr,Ca)₂CuO₃, Ca₂PbO₄. Conclusões: (a) Mesmo não sendo o método mais indicado, a lâmina de vidro com granulometria de 635 mesh foi que apresentou o menor efeito de textura, o que levou à adoção de padrões 325mesh para a granulometria e o porta amostra de lâmina de vidro. (b) O método de Rietveld mostrou-se bastante bom na análise química de amostras de BSCCO, com diferenças da ordem de 10 a 15% apenas em relação aos resultados fornecidos pela técnica tradicional de fluorescência de raios X (FRX).. (c) O programa DDM revelou-se uma excelente alternativa para o refinamento de estruturas em relação ao FullProf, com o fator R-DDM se destacando favoravelmente pelo fato de não precisar do modelamento da linha de base, o que permite eliminar os erros sistemáticos daí decorrentes. (d) O programa DDM revelou-se eficiente no refinamento de estruturas em amostras de BSCCO contendo fase amorfa, claramente mais eficiente do que o Método de Rietveld Convencional.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

RIETVELD REFINEMENT APPLIED TO HIGH CRITICAL TEMPERATURE CERAMIC
SUPERCONDUCTOR OF THE SYSTEM Bi-Ca-Sr-Cu-Pb-O

George Gilberto Gomes Junior

November/2009

Advisors: Tsuneharu Ogasawara

Alexander Polasek.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The study of the high critical temperature superconducting phase (Bi, Pb)-2223, BSSCO, by means of partial melting and recrystallization has the objective of improving the microstructure of this material. For characterizing the phases it was utilized X-ray diffraction. The Rietveld Method for Refining the structures and quantifying the phases present has been used. It was analyzed the precursor powder where the following phases have been observed: $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, (Bi, Pb) - 2223 89% of the sample; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212); and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ (Bi-2201). The precursor powder was then heat treated at 820-870°C with addition of 0-20 wt% of silver. In order to minimize the lead volatilization, the material was put inside silver crucibles with lid. For better get higher percentages of the (Bi,Pb)-2223 phase, the material was cooled slowly, taking into account the slow formation kinetics of the same phase. There was partial achievement of the desired amount of (Bi,Pb)-2223 phase. The following phases have been observed and quantified : Bi-2212, Bi-2201, $(\text{Cr,Ca})_2\text{CuO}_3$, Ca_2PbO_4 . Conclusions: (a) Even though not being the most indicated, the glass-slide method with use of 635 mesh grain-size material was the method which presented the smallest texture effect, conducting to the adoption of 325 mesh size as the standard grain-size and the glass-slide as the standard sample holder; (b) The Rietveld method proved to be quite good one for chemical analysis of the BSCCO samples, with differences in the range of 10 to 15% relative to those results provided by the traditional x-ray fluorescence analysis (XRF); (c) The DDM program revealed to be an excellent alternative to the structure refinement relative to FullProf, with the R-DDM factor outstanding favorably due to the fact of not requiring the base line modeling, that allowed to get free from systematic errors; (d) The DDM program revealed to be efficient in the structure refinement in BSCCO samples containing amorphous phase, clearly more efficient than the conventional Rietveld Method.

ÍNDICE

Página

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – O Início da Supercondutividade	2
1.2 Propriedades do Estado Supercondutor.....	4
1.3 Efeito Meissner.....	6
1.4 Teoria BCS.....	8
1.5 Equação de London.....	9
1.6 Supercondutores tipo I e tipo II.....	10
1.7 Sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O	12
1.7.1 Processamento de Cerâmicas Supercondutoras do Sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O.....	16
1.8 Novos Supercondutores a Base de Ferro.....	23
2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	25
2.1 Produção de Raios X.....	26
2.2 Absorção de Raios X.....	28
2.3 Fenômeno da Difração de Raios X.....	29
2.3.1 Espalhamento coerente.....	29
2.3.2 Espalhamento de Compton.....	30
2.4 Espalhamento por um Elétron.....	30
2.5 Fator de Espalhamento Atômico.....	33
2.6 Difração de Raios X por Cristais Ideais.....	33
2.7 O Método do pó.....	38
2.8 O Difrátômetro de Policristais	41
2.8.1 Difrátômetro de Bragg-Brentano.....	42
2.8.2 Efeito das fendas sobre a resolução do difratograma.....	44
2.8.3 Erro da divergência axial.....	44
2.9 Método de Rietveld.....	46
2.9.1 Introdução.....	46
2.9.2 A Teoria do Método de Rietveld.....	46
2.9.3 Cálculo da intensidade de cada ponto.....	47
2.9.4 Rugosidade Superficial.....	48
2.9.5 Fator de Escala.....	49
2.9.6 Fator de Estrutura.....	49
2.9.7 Descrição da Linha de Base.....	50

2.9.8 Ajuste do Padrão de Difração Calculado ao Padrão Observado.....	51
2.9.10 Método dos Mínimos Quadrados.....	51
2.9.11 Funções do Perfil de Padrões de Difração.....	52
2.9.12 Função de Assimetria.....	55
2.9.13 Orientação Preferencial.....	55
2.9.14 Indicadores do refinamento - Figuras de Mérito.....	56
2.9.15 Análise Quantitativa de Fases pelo Método de Rietveld.....	57
2.10 Método da Minimização da Diferença da Derivada (DDM).....	60
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1 Produção do Precursor (Bi,PB)-2223.....	63
3.2 Técnicas Experimentais Utilizadas para Caracterização.....	65
3.2.1 Análises Térmica diferencial e termogravimétrica simultâneas.....	65
3.2.2 Análise por Difração de Raios X.....	66
3.2.3 Fluorescência de Raios X.....	68
3.2.4 Medida da resistividade em função da temperatura.....	68
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva.....	71
3.2.6 Susceptibilidade Magnética.....	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1 Síntese do Precursor (Bi,Pb)-2223.....	75
4.1.1 Análise Térmica.....	75
4.1.2 Susceptibilidade Magnética AC e Caracterização elétrica.....	77
4.1.3 Resultados de MEV/EDS do Estudo Preliminar.....	79
4.2 Refinamento de BSCCO.....	84
4.2.1 Refinamento de α -Alumina.....	84
4.2.2 Preparação da amostra para MR.....	87
4.3 Resultados do Exame Preliminar.....	89
4.3.1 Carregamento Frontal.....	90
4.3.2 Refinamento com Carregamento Frontal.....	91
4.3.3 Lâmina de Vidro.....	93
4.3.4 Refinamento com Lâmina de Vidro.....	94
4.3.4 Carregamento lateral.....	97
4.3.5 Refinamento com Carregamento Lateral.....	97
4.4 Refinamento (Bi, Pb)-2223.....	99
4.5 Análise Química por Meio do Método de Rietveld.....	108

4.6 Refinamento de Estruturas utilizando o programa DDM.....	109
4.6.1 Refinamento DDM.....	110
4.7 Refinamento do Precursor (Bi, Pb)-2223 + 6% PbO.....	116
5 CONCLUSÕES.....	121
6. Projeto para Trabalhos Futuros.....	122
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
AnexoA.....	127

ÍNDICE DAS FIGURAS

Páginas

Figura 1-1 Comportamento do Hg e do Cu em baixas temperaturas.....	2
Figura 1-2. Evolução do valor de T_c dos materiais supercondutores.	3
Figura 1-3. Superfície para o estado supercondutor.	5
Figura 1-4. Campo magnético crítico de metais supercondutores.....	5
Figura 1-5. Comportamento do material supercondutor com campo inicial não nulo: (a) condutor no estado normal; (b) estado supercondutor.	7
Figura 1-6. Comportamento do material supercondutor com campo inicial nulo: (a) condutor normal, (b) supercondutor.	8
Figura 1-7. Diagramas de fases dos supercondutores do Tipo 1 e do Tipo II.	11
Figura 1.8 – Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ com $n=1, 2$ e 3	12
Figura 1.9 – Esquema de uma cela unitária de uma fase supercondutora de alta- T_c	13
Figura 1.10 – Imagem de mostrando os dois tipos de crescimento; em (a) tipo borda plano ab e (b) tipo parafuso direção c	14
Figura 1.11 – Representação esquemática da região monofásica d fase 2223.....	14
Figura 1.12 – Representação esquemática da região monofásica.....	15
Figura 1.13 – Relação do crescimento de grão com a temperatura observada através da DRX do plano (115) das fases 2212 e 2223 sinterizadas por 60h.....	17
Figura 1.14 – Dependência da resistência em função da temperatura da amostra Bi-2223 dopada com prata.....	17
Figura 1.15 – DRX da amostra com taxa de $25^\circ\text{C}/\text{h}$ (a) e $100^\circ\text{C}/\text{h}$ (b).....	18
Figura 1.16 – Dependência da resistência em função da temperatura para as diferentes taxas de resfriamento.....	18
Figura 1.17 – Análise de Rietveld da amostra Bi-2223 tratada a 832°C	19
Figura 1.18 – Padrão de DRX das amostras a 860°C	20
Figura 1.19 – Susceptibilidade das amostras com (a) 9nm, (b) 19nm, (c) 58nm, (d) 70nm e (e) 120nm.....	20
Figura 1.20 – Difractograma das amostras (a) coletada e (b) tratada termicamente.....	22
Figura 1.21 – Susceptibilidade magnética da amostra tratada termicamente.....	22
Figura 2-1. Espectro típico de um tubo comercial de raios X.....	27
Figura 2-2. Processo de absorção para raios X.....	28

Figura 2-3. Curva de absorção do bário.....	29
Figura 2-4. Espalhamento de um cristal.....	34
Figura 2-5. Interferência entre raios refletidos em planos atômicos sucessivos.....	38
Figura 2-6. Experimento de Friedrich e Knipping.....	39
Figura 2-7. Câmara de pó para difração de raios X, fabricada pela Philips.....	40
Figura 2-8. Geometria Bragg-Brentano.....	42
Figura 2-9. Arranjo óptico de um difratômetro de raios X com geometria Bragg-Brentano..	43
Figura 3-1. Desenho esquemático do tratamento térmico para preparação da amostra (Bi, Pb)-2223.....	64
Figura 3-2. DTA/TGA, TA Instrumets.....	66
Figura 3-3. Difratômetro PANALYTICAL, X'PERTPRO.....	67
Figura 3-4. Difratômetro de Raios X Shimadzu XRD-6000.....	67
Figura 3.5 – Fluorescência de Raios X Philips modelo PW 2510 Sample.....	68
Figura 3-6. Sistema de refrigeração criogênica. A – bomba de vácuo; B – compressor; C – dedo frio; D – controlador de temperatura e E – nanomultímetro HP34420A.....	70
Figura 3-7. Esquema de como a tensão e a corrente são medidas por meio do método dos quatro pontos.....	70
Figura 3-8. Microscópio Eletrônico de Varredura ZEISS, modelo EVO40.....	71
Figura 4-1. Difratograma de cada ciclo de tratamento térmico para preparação da amostra (Bi, Pb) – 2223.....	76
Figura 4-2. DTA/TGA amostra (Bi, Pb)-2223.....	77
Figura 4-3. Susceptibilidade magnética AC (Bi,Pb)-2223.....	78
Figura 4-4. Dependência da resistência em relação à temperatura mostrando a temperatura crítica de 103K.....	79
Figura 4-5. MEV com aumento de 200x do precursor.....	80
Figura 4-6. EDS da matriz formada pela fase (Bi,Pb)-2223.....	81
Figura 4-7.EDS da fase cinza escuro alongada rica em PbO.....	82
Figura 4-8. EDS da fase cinza escuro arredondada formada pela fase (Sr, Ca) ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁	83
Figura 4-9. Difratograma da α -Alumina.....	85
Figura 4-10. Difratograma do padrão de alumina.....	86
Figura 4-11. Estrutura da alumina, os octaedros de Al ₂ O ₃	87
Figura 4-12. Porta-amostras: (a) lâmina de vidro e (b) Carregamento frontal.....	90
Figura 4-13. Porta-amostra para o carregamento lateral.....	90

Figura 4-14. Difratoograma da amostra 2223 utilizando o carregamento frontal nas granulometrias 325, 400 e 635 malhas Tyler.....	91
Figura 4-15. Difratoograma precursor (a) 325 malhas Tyler, $\chi^2 = 2,68$; (b) 400 malhas Tyler, $\chi^2 = 4,39$; (c) 635 malhas Tyler, $\chi^2 = 4,82$	92
Figura 4-16. Difratoogramas da amostra 2223 utilizando a lâmina de vidro nas granulometrias 325, 400 e 635 malhas Tyler.....	94
Figura 4-17. Difratoograma precursor na lâmina de vidro.....	96
Figura 4-18. Difratoograma do carregamento lateral com granulometria de 635 malhas Tyler.....	97
Figura 4-19. Difratoograma com granulometria de 635 malhas.....	98
Figura 4-20. Difratoograma da amostra (Bi, Pb)-2223.....	99
Figura 4-21. Estrutura BSCCO.....	102
Figura 4.22 – Comparação das estruturas da fase Bi-2223.....	104
Figura 4-23- Difratoograma da amostra (a) macerado e pastilhado para realizar o tratamento térmico e (b) pastilha não macerada.....	107
Figura 4-24- Comparação dos difratogramas do precursor refinado usando os programas (a) DDM e (b) FullProf.....	113
Figura 4-25- DTA/TGA da amostra (Bi,Pb)-2223 adicionado de 6% PbO em massa.....	116
Figura 4-26- Comparação dos difratogramas da amostra (Bi,Pb)-2223 adicionado de 6% PbO em massa, refinado usando os programas (a) DDM e (b) FullProf.....	117
Figura 4-26 - Comparação dos difratogramas da amostra (Bi, Pb) – 2223 adicionado de 6% PbO em massa, refinado usando os programas (a) DDM e (b) FullProf.....	119

ÍNDICDE DAS TABELAS

Páginas

Tabela 1-1- Outros materiais supercondutores com $T_c > 30K$	4
Tabela 1.2 – Novos materiais supercondutores a base de Fe-As.....	24
Tabela 2-1- Comprimentos de onda para os materiais mais utilizados em tubos de raios X.....	20
Tabela 3-1- Valores das massas utilizadas para preparação de 35 gramas da amostra.....	63
Tabela 4-1- Estrutura da alumina obtida no banco de dados do ICSD.....	85
Tabela 4-2. Estrutura da alumina após o refinamento.....	86
Tabela 4-3. Estrutura das fases do sistema BSCCO encontradas na amostra.....	88
Tabela 4-4. Valor de χ^2 para as amostras medidas pelo carregamento frontal.....	93
Tabela 4-5. Parâmetros estruturais refinados.....	100
Tabela 4-6. Porcentagem em massa de fases presentes na amostra (Bi, Pb) – 2223.....	102
Tabela 4-7 – Distâncias interatômicas.....	103
Tabela 4-8 - Proporção em massa das amostras <i>MP</i> e <i>P</i>	105
Tabela 4-9 - Resultado da FRX da amostra.....	108
Tabela 4-10 - Número de íons obtido pelo MR.....	109
Tabela 4-11- Comparação entre FRX e MR para determinar os íons de cada elemento presente.....	109
Tabela 4-12- Parâmetros estruturais refinados pelo programa DDM.....	110
Tabela 4-13- Comparação entre os fatores indicativos do refinamento.....	114
Tabela 4-14- Comparação entre as posições atômicas refinadas pelo FullProf e o DDM.....	114
Tabela 4-15- Comparação entre os fatores indicativos do refinamento.....	118
Tabela 4-16- Resultado do refinamento da amostra (Bi,Pb)-2223 dopado com 6% de PbO em massa.....	118

1 INTRODUÇÃO

A supercondutividade é um campo que abrange diversas áreas e suas aplicações dependem fortemente das características dos materiais supercondutores, tais como pureza, densidade, alinhamento e conectividade dos grãos, etc.. Para isso é fundamental a otimização das técnicas de processamento com o objetivo de se obter amostras com propriedades adequadas.

Peças maciças (bulk) supercondutoras possuem diversas aplicações, podendo-se destacar a utilização em limitadores de corrente de curto circuito, “current leads”, motores, geradores supercondutores e mancais para levitação magnética.

Em escala industrial já existe a fabricação de fios de baixa temperatura crítica à base de NbTi e de Nb₃Sn, bem como de fitas supercondutoras de alta temperatura crítica de Bi – 2223 revestida com prata. Vale ressaltar que o Bi-2223 é o único supercondutor de alta temperatura crítica que já é produzido em larga escala. Essas fitas já alcançam atualmente densidades de corrente crítica J_c acima de 50 kA/cm², a 77 K. Protótipos empregando fitas de Bi-2223 são produzidos para aplicação em cabos de alta tensão, motores, geradores, transformadores e limitadores de corrente de curto circuito. Cabos supercondutores já são usados em certas linhas de transmissão, pois podem transportar correntes de 3 a 9 vezes o valor dos cabos convencionais. Outras inúmeras aplicações práticas utilizam o fenômeno da supercondutividade e podemos citar entre elas os equipamentos de ressonância magnética em medicina, magnetos para aceleradores de partículas e para reatores de fusão nuclear, bem como para armazenamento de energia em campo eletromagnético (SMES).

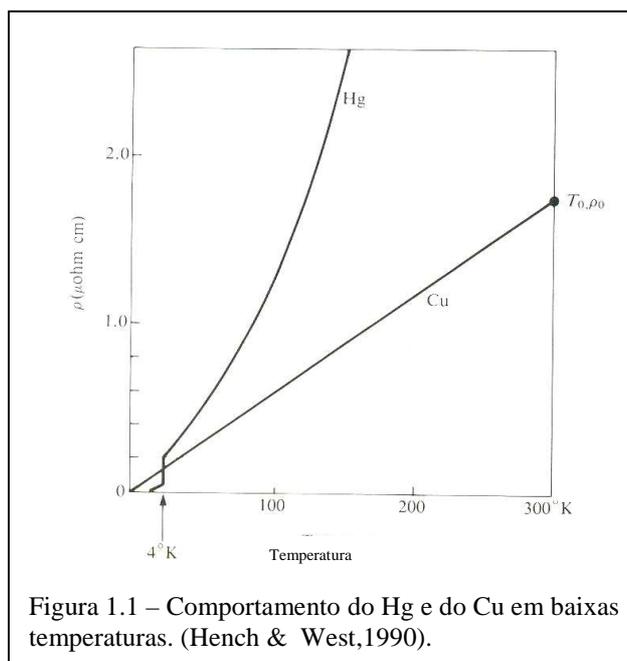
Neste trabalho temos como objetivo estudar a fase supercondutora (Bi, Pb) – 2223, sendo o pó precursor obtido pela reação do estado sólido, com calcinação e sinterização através de tratamentos térmicos, com faixas de temperatura entre 720°C e 855°C, e utilizamos como base desse trabalho a difração de Raios X e o Método de Rietveld, para quantificação das fases presentes e refinamento da estrutura. Para isso foi necessário um estudo inicial sobre as melhores condições de medição, empregando diferentes granulometrias e diferentes porta amostras, pois esse material apresenta um forte efeito de textura devido à morfologia micácea de seus grãos.

1.1 O início da Supercondutividade

Em 1911, o físico holandês Heike Kamerlingh Onnes estudava o comportamento de metais em baixas temperaturas, próximo a 4K (hélio líquido). Quando mercúrio era resfriado à temperatura do hélio líquido, sua resistência caía bruscamente para próximo de zero. Testes semelhantes foram realizados no cobre, mas ele não apresentou nenhuma queda abrupta na resistência, para próximo de zero, em baixas temperaturas (figura 1.1). O cobre apresentou uma dependência linear da resistividade ρ com a temperatura. Dependência esta que pode ser descrita na forma (Hench & West, 1990).

$$\rho = \rho_0 \{1 + \alpha [T - T_0]\} \quad (1.1)$$

onde α é coeficiente linear de temperatura.

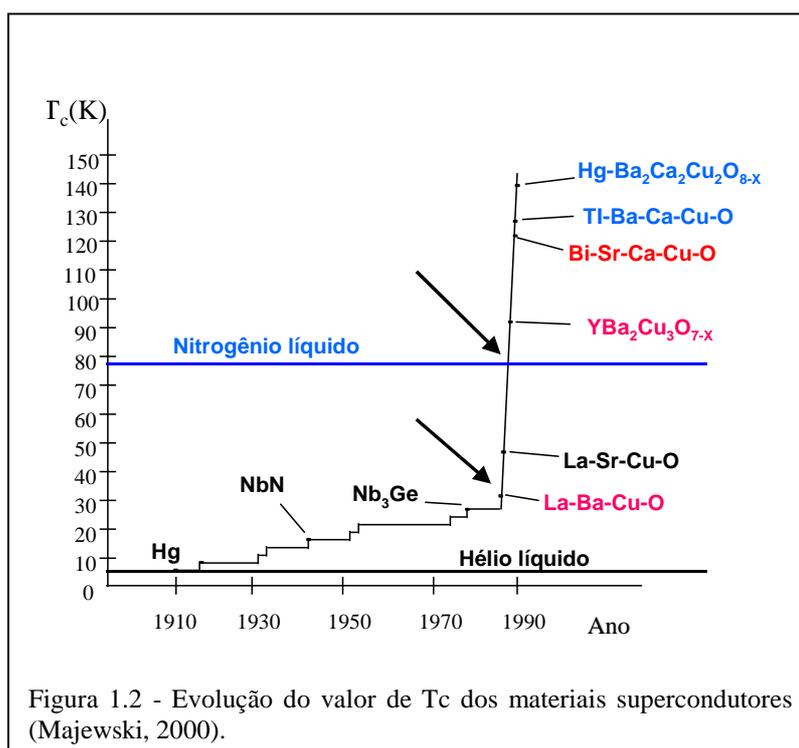


No ano seguinte à descoberta da supercondutividade no mercúrio, Onnes e seus colaboradores verificaram que o estanho e o chumbo também apresentavam esta mesma propriedade com temperaturas críticas de 3,7 e 7,2 K, respectivamente. Estes resultados demonstraram que a supercondutividade não era uma propriedade exclusiva do mercúrio, como chegou a ser sugerido na época.

Diversas pesquisas sobre metais e ligas metálicas foram realizadas, descobrindo-se muitos compostos supercondutores, com destaque para as ligas e compostos

intermetálicos à base de nióbio, como Nb-Ti ($T_c = 9.8$ K) e Nb₃Sn ($T_c = 18.1$ K), os quais são empregados na confecção fios e bobinas para geração de altos campos magnéticos em equipamentos de ressonância magnética, aceleradores de partículas e até em protótipos de reatores de fusão nuclear [www.superconductors.org]. Contudo, estes materiais operam em hélio líquido. Até 1986, o valor recorde de T_c era de 23.2 K, alcançado pelo intermetálico Nb₃Ge. Mas naquele ano, Georg Bednorz e Alex Mueller descobriram a supercondutividade no sistema óxido La-Ba-Cu-O, com temperatura de transição acima de 30K, o que lhes conferiu o prêmio Nobel de física no ano seguinte. Em 1987, Paul Chu e colaboradores descobriram a supercondutividade no sistema cerâmico Y-Ba-Cu-O, com composição nominal Yba₂Cu₃O_{7+δ} e $T_c = 92$ K, temperatura esta acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido, que é de 77K. Esta descoberta foi fundamental para o desenvolvimento de aplicações à base de supercondutores, pois a refrigeração com nitrogênio líquido é muito mais barata do que a refrigeração com hélio líquido, empregado nos supercondutores metálicos anteriores. Tais avanços de 1986 e 1987 inauguraram a era dos supercondutores de alta temperatura crítica. A figura 1.2 mostra a evolução da temperatura crítica desde a descoberta da supercondutividade em 1911.

Em 1988, H. Maeda (Hench & West,1990) descobriu o sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, constatando duas quedas abruptas na resistividade, uma a 80K e outra a 110K, as quais foram posteriormente relacionadas às fases Bi-2212 e Bi-2223, que serão descritas com detalhes mais adiante.



A tabela 1.1 mostra alguns materiais supercondutores de alta temperatura crítica com T_c maior que 30 K. O MgB_2 foi descoberto em 2001, sendo de grande importância atualmente por ser um material de baixo custo e de fabricação menos complexa do que os demais supercondutores de alta temperatura, apesar de sua temperatura crítica ser inferior à temperatura do nitrogênio líquido.

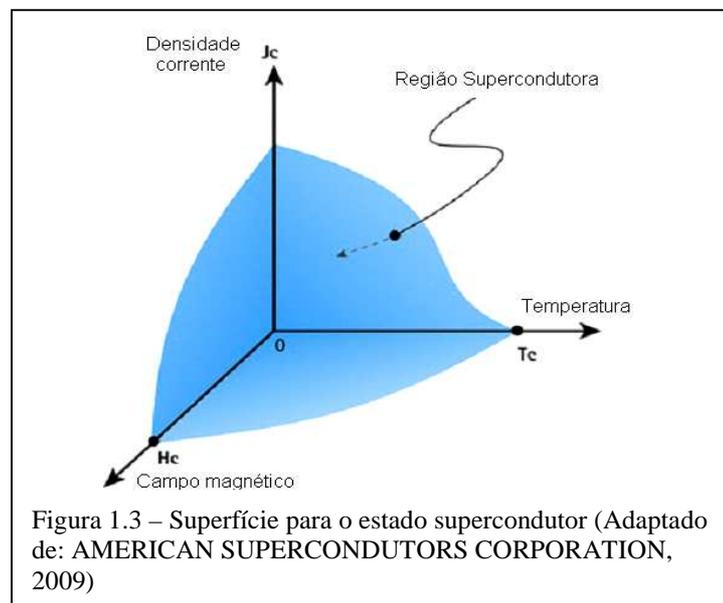
Tabela 1.1 – Outros materiais supercondutores com $T_c > 30K$ (Fosshein, K.,2004)

Composto	T_c (K)
MgB_2	39
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	39
$YBa_2Cu_3O_7$	92
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	< 96 K
$Bi_2SrCa_2Cu_3O_{10}$	110
$Tl_2Ba_2CuO_6$	90
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	110
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125
$TlBa_2CaCu_2O_7$	91
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$	116
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	122
$HgBa_2CuO_4$	95
$HgBa_2CaCu_2O_6$	122
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	133

1.2 Propriedades do Estado Supercondutor

A propriedade mais conhecida de um supercondutor é a inexistência de resistência elétrica em temperaturas abaixo da temperatura crítica, quando o sistema é percorrido por uma corrente contínua. Posteriormente, verificou-se que, além da temperatura crítica, existiam mais dois parâmetros que também limitavam o fenômeno da supercondutividade de um material, que eram a densidade de corrente crítica (J_c) e o campo magnético crítico (H_c), acima dos quais também não se via mais o fenômeno da supercondutividade. A figura 1.3 mostra o estado supercondutor em função dos parâmetros críticos T_c , H_c e J_c .

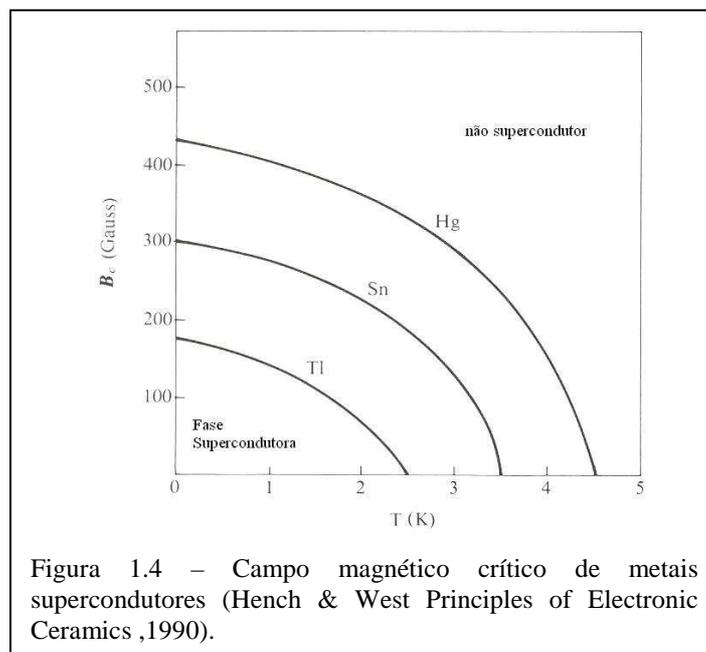
Enquanto a temperatura (T), o campo magnético (H) e a densidade de corrente elétrica (J) estiverem com valores inferiores aos críticos, isto é, no interior da superfície mostrada na figura 1.3, o material permanece no estado supercondutor. Se pelo menos uma dessas condições não for satisfeita, o material transita ao estado não-supercondutor.



O campo magnético crítico pode ser descrito como (Turton, 2000):

$$B_C = B_0 \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right\} \quad (1.2)$$

onde B_0 é uma constante, T é a temperatura e T_c é a temperatura crítica de transição



Além de T_c e B_c , o comportamento supercondutor também depende da corrente elétrica que passa pelo material, ou seja, se a corrente passar de um certo valor, a corrente crítica de transição (I_c), o material deixa de ser supercondutor. Como I_c depende da seção transversal do material, costuma-se empregar a densidade de corrente crítica (J_c), sendo $J_c = I_c / A$, onde A é a área da seção transversal à passagem de corrente.

1.3 Efeito Meissner

Uma melhor compreensão do comportamento dos supercondutores ocorreu em 1933 com os pesquisadores Walter Meissner e Robert Ochsenfeld, ao descobrirem que um material supercondutor repele campos magnéticos de seu núcleo (diamagnetismo perfeito). Logo, a resistividade nula é uma condição necessária, mas não suficiente para um material ser supercondutor, o qual deve também apresentar um efeito diamagnético. O campo magnético dentro de um material é dado por:

$$B_{\text{int}} = B_{\text{ext}} + \mu_0 M \quad (1.3)$$

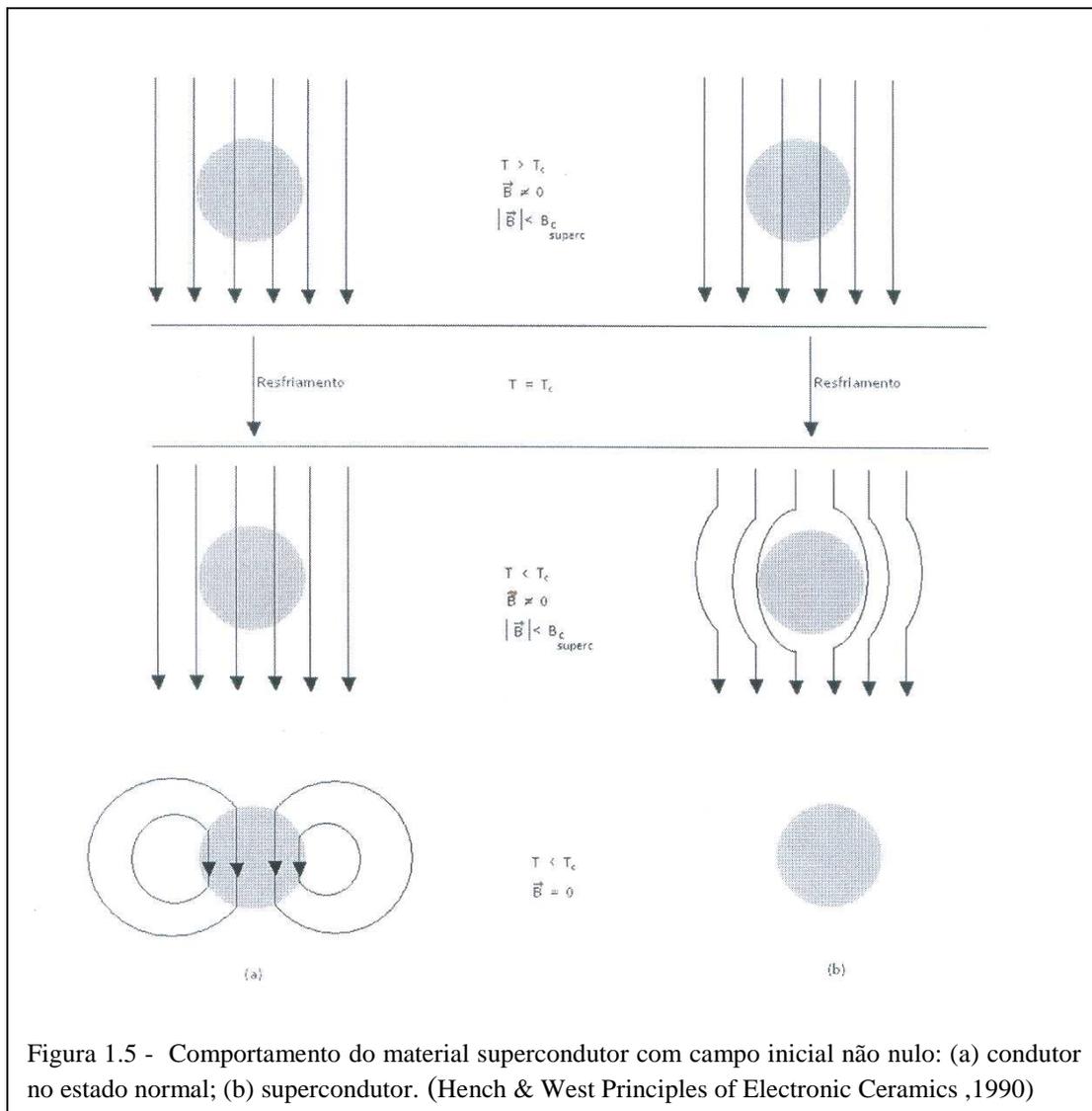
onde M é o momento magnético por unidade de volume. Após a transição para o estado supercondutor, o campo interno será nulo, logo:

$$B_{\text{ext}} = -\mu_0 M \quad (1.4)$$

Portanto, o material se torna um diamagneto perfeito. Este efeito é causado pelo movimento circular dos elétrons perto da superfície do material. A corrente de elétrons gera um campo igual e oposto ao campo externo. A transição do estado supercondutor para o estado normal pode ocorrer ao aplicarmos um campo acima de um determinado valor crítico (campo crítico - B_c) ou pelo aumento da temperatura do material acima de um certo valor (temperatura crítica - T_c).

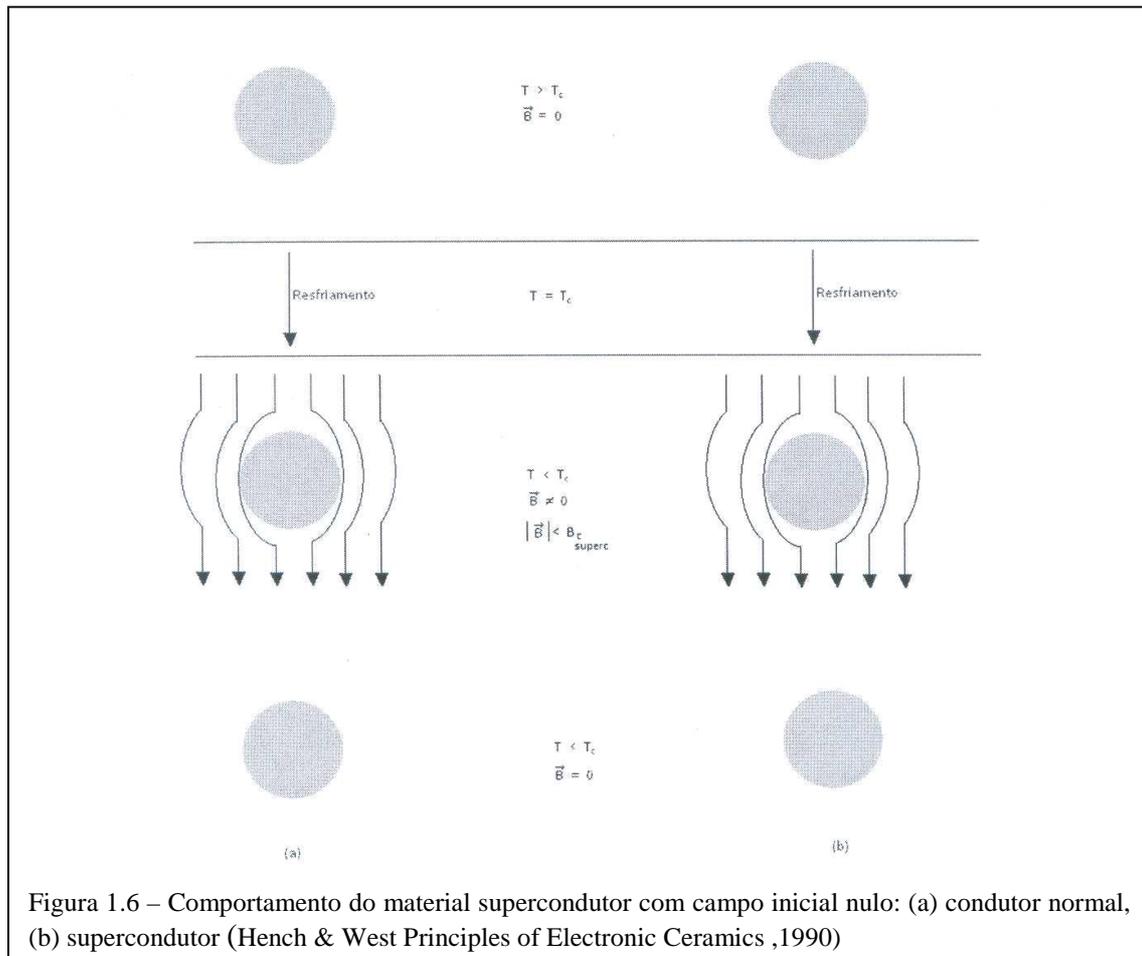
A figura 1.5 mostra que, se aplicarmos um campo magnético fraco a um material supercondutor quando este se encontra no estado normal ($T > T_c$) e realizarmos o resfriamento na presença do campo, observamos uma expulsão abrupta do fluxo

magnético do interior do material quando este transita para o estado supercondutor ($T = T_c$), ao contrário do que acontece com um condutor normal.



Esta propriedade mostra que se a transição ocorrer na presença de um campo magnético, serão induzidas supercorrentes superficiais na amostra que cancelam exatamente a indução magnética \vec{B} no seu interior.

Na figura 1.6, o campo magnético é nulo quando o material se encontra no estado normal ($T > T_c$). Quando a temperatura atinge a temperatura crítica, aplicamos um campo magnético fraco e observamos que as linhas de campo não penetram no material.



Como visto nas figuras 1.5 e 1.6, os materiais supercondutores não se comportam somente como condutores ideais, tendo resistividade zero, mas têm uma propriedade adicional que é a expulsão das linhas de fluxo de campo magnético do seu interior quando este é menor que o seu campo magnético crítico. Esse fenômeno de expulsão das linhas de campo do interior do material supercondutor é chamado de efeito Meissner. Vale observar que a ocorrência de expulsão do campo magnético ($T < T_c$) independe da presença ou ausência de campo magnético no estado inicial do material ($T > T_c$). Deste modo, foi através da descoberta do Efeito Meissner que mostrou-se que a transição entre o estado normal e o estado supercondutor é uma transição termodinâmica.

1.4 Teoria BCS

Uma teoria para o comportamento dos elétrons na fase supercondutora em elementos metálicos foi formulada por John Bardeen, Leon H. Cooper e J. Robert Schrieffer, chamada posteriormente de Teoria BCS (Bardeen, Cooper and Schrieffer, 1957). Essa teoria prevê:

1º) Os portadores de carga são pares de elétrons, denominados pares de Cooper, acoplados por uma interação atrativa mediada pelos modos normais de vibração da rede. Esta interação compete com a repulsão coulombiana entre os elétrons. Quanto maior a interação elétron-fônon, maior a interação atrativa. A distância média entre dois elétrons de um par de Cooper, é dada pelo comprimento de coerência ξ ;

2º) Forma-se um gap de energia $E_g = 2\Delta$ em torno do Nível de Fermi, que é máximo à $T = 0K$ e nulo à $T = T_c$ ($\Delta = 0$). Ao resfriar-se o material, a população de pares de Cooper cresce à medida que a temperatura se aproxima de T_c .

Até o presente, não foi desenvolvida uma teoria satisfatória para descrever o mecanismo de supercondutividade para supercondutores de alta temperatura crítica.

1.5 Equação de London

A condução elétrica no estado normal de um metal pode ser descrita pela Lei de Ohm $j = \sigma E$. Devemos modificar esta equação a fim de descrever a condução no estado supercondutor. No estado supercondutor, a densidade de corrente é diretamente proporcional ao potencial vetor A do campo magnético, onde $B = \nabla \times A$. Portanto:

$$j = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} A \quad (1.5)$$

Esta é a equação de London. Podemos escrevê-la de outro modo tomando-se o rotacional em ambos os membros da equação:

$$\nabla \times j = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} B \quad (1.6)$$

Pelas equações de Maxwell, temos

$$\nabla \times B = \mu_0 j_0 \quad (1.7)$$

sob condições estáticas. Aplicando o rotacional, temos:

$$\nabla \times \nabla \times B = -\nabla^2 B = \mu_0 \nabla \times j_0 \quad (1.8)$$

combinando as equações teremos

$$\nabla^2 B = \frac{B}{\lambda_L^2} \quad (1.9)$$

onde λ_L mede a profundidade de penetração do campo magnético, que é conhecida como profundidade de penetração de London.

O rotacional de j é dado por:

$$\nabla \times j = -\frac{nq^2}{mc} B \quad (1.10)$$

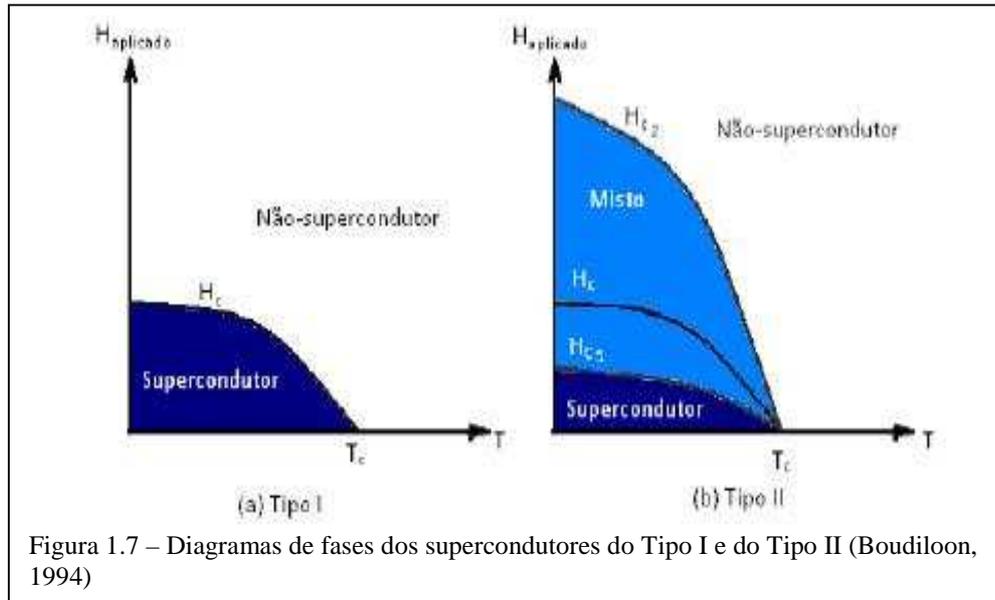
onde $q = 2e$, é a carga do par de elétrons, c é a velocidade da luz e n é a densidade de pares de Cooper. Através das equações 1.8, 1.9 e 1.10 obtemos a profundidade de penetração de London, λ_L , dada por:

$$\lambda_L = \left(mc^2 / 4\pi nq^2 \right)^{1/2} \quad (1.11)$$

1.6 – Supercondutores tipo I e tipo II

Os supercondutores são divididos em tipo I e tipo II. Ambos possuem propriedades térmicas semelhantes na transição da fase normal para a fase supercondutora na ausência de um campo magnético. Porém, o comportamento frente ao efeito Meissner é bem diferente. Em um supercondutor do tipo I, se aplicarmos um campo magnético, inferior ao campo magnético crítico, não ocorre penetração de campo. Se o campo aplicado for superior ao campo magnético crítico do material, ocorre penetração total de campo e o material deixa de ser supercondutor.

O supercondutor do tipo II, na presença de um campo magnético, é caracterizado por dois campos magnéticos críticos. Na região entre os campos críticos H_{c1} e H_{c2} , que são dependentes da temperatura, é estabelecido um estado denominado misto. Neste intervalo ocorre penetração parcial do fluxo magnético no material sem que suas propriedades supercondutoras sejam suprimidas. Acima de H_{c2} , o fluxo penetra completamente e a supercondutividade se anula. A figura 1.7 mostra o diagrama de fases dos materiais supercondutores relacionando o campo magnético aplicado e a temperatura para os materiais do tipo I e II.



Há uma densidade de energia magnética associada à existência de um campo magnético num dado ponto do espaço que é dada por:

$$u_M = \frac{1}{2\mu} B^2 \quad (1.12)$$

em que μ é a permeabilidade do material que ocupa o referido ponto ($\mu = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Tm/A, no vácuo). Assim, a expulsão da indução magnética do interior do material supercondutor pelo efeito Meissner penaliza energeticamente o sistema pela quantidade

$$E_M = \frac{1}{2\mu} B^2 V \quad (1.13)$$

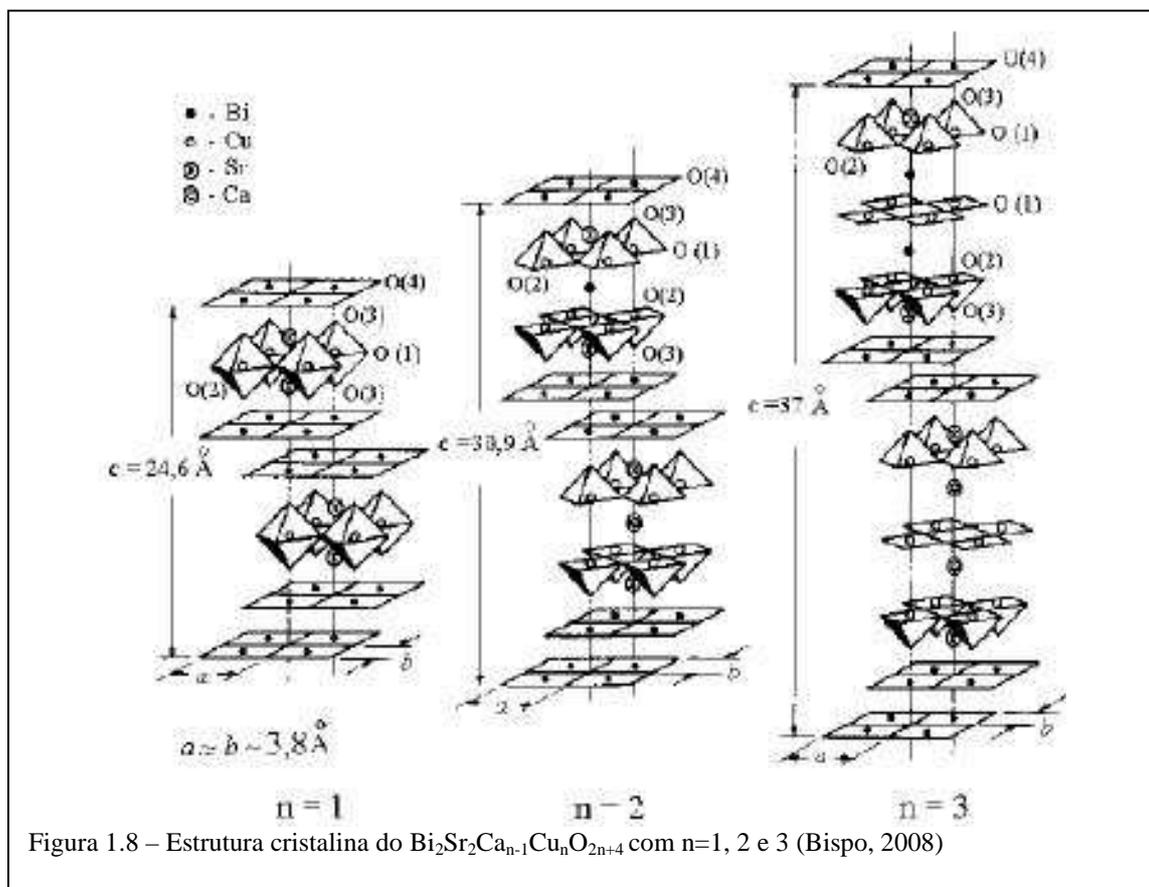
em que V é o volume ocupado pela amostra e B é a indução magnética que existiria neste volume se a amostra não estivesse presente.

Num supercondutor do tipo II este custo energético se torna excessivo quando B ultrapassa o valor crítico inferior B_{c1} . Porém, no estado misto, o sistema se organiza de modo que a amostra fica subdividida em regiões normais e regiões supercondutoras. As regiões normais são formadas por finos filamentos embebidos na matriz supercondutora, os quais atravessam a amostra de um lado a outro. Através destes filamentos, que se distribuem segundo um arranjo ordenado, passa o fluxo magnético quantizado.

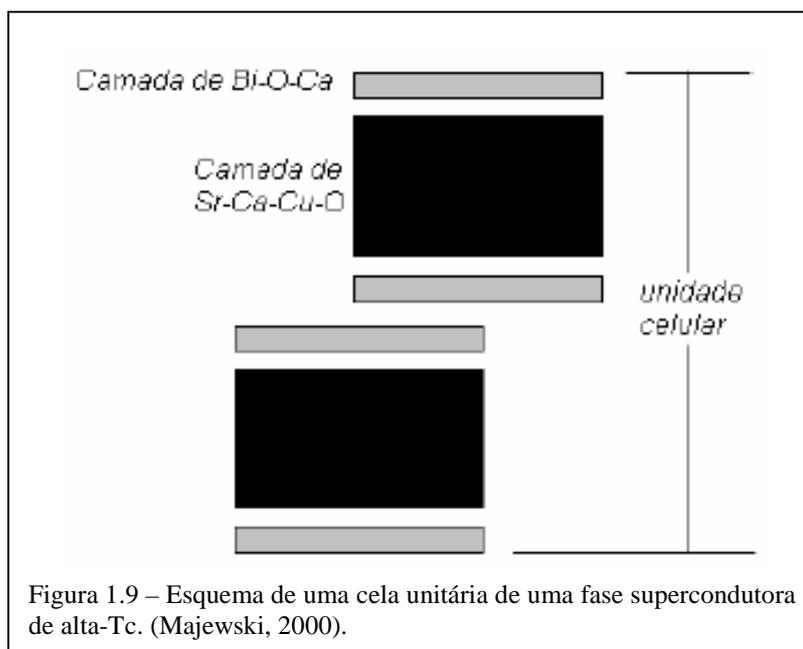
1.7 Sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O

Dentre os diversos sistemas supercondutores, o sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) é de extrema importância, pois apresenta três fase supercondutoras, sendo duas de alta-Tc. As composições dessas três fases foram identificadas como $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ (Bi-2201) com $T_c = 8\text{-}20\text{K}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212), com $T_c = 80\text{-}90\text{K}$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (Bi-2223), com $T_c = 110\text{K}$. Uma fórmula descrita por Peter Majewski (Majewski, 2000) é utilizada para descrever os três sistemas, $\text{Bi}_{2+x+z}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ca}_{n-1-z+y}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$ com $n=1, 2, 3$ representando o número de planos CuO_2 presentes na estrutura. Mostrando que Bi é substituído por Sr Ca, Sr substitui Ca e vice-versa, Cu é ligeiramente deficiente e o oxigênio está em excesso.

O sistema BSCCO apresenta uma estrutura pseudo-tetragonal (ou ortorrômbica com $a \approx b$) com a cela unitária dividida em dois blocos: apresentando um bloco de estrutura tipo perovskita, composta pelo empilhamento de n planos Cu-O_2 intercalados por $n-1$ átomos de cálcio, perpendiculares ao eixo c e dois blocos formados por planos de ligação Bi-O e Sr-O, localizados acima e abaixo do bloco tipo perovskita (figura 1.8).



Contudo, uma modulação é exibida nestas fases na direção cristalográfica do eixo b . O espaçamento da superestrutura é de 4.74 vezes a do parâmetro do eixo- b com grupo espacial $Pcnn$ ou $Pmnn$. Esta superestrutura é formada por uma modulação de duplas camadas de BiO , resultando na alternância das estruturas das duplas camadas de $Bi-O$, figura 1.9.



Devido a diferenças significativas dos eixos a , b e c a cristalização é cerca de 1000 vezes maior no plano a, b que na direção c . Assim o cristal tem uma forma tipo micáceo, exibindo um plano de clivagem paralelo ao plano a, b devido a fraca ligação entre as camadas BiO .

A microestrutura tem um papel importante no transporte de densidade de corrente. Um elevado grau de textura melhora esta característica. O alinhamento dos grãos pode ser produzido por uma deformação mecânica e um posterior tratamento térmico. De acordo com a observação microestrutural, observou-se dois mecanismos de crescimento dos cristais de $Bi - 2223$ durante o tratamento térmico (Li, 1998). O primeiro chamado de crescimento de borda, que corresponde ao crescimento de grãos ao longo de um plano a, b (figura 1.10a). O segundo chamado de crescimento tipo parafuso onde o crescimento ocorre ao longo da direção c (figura 1.11b).

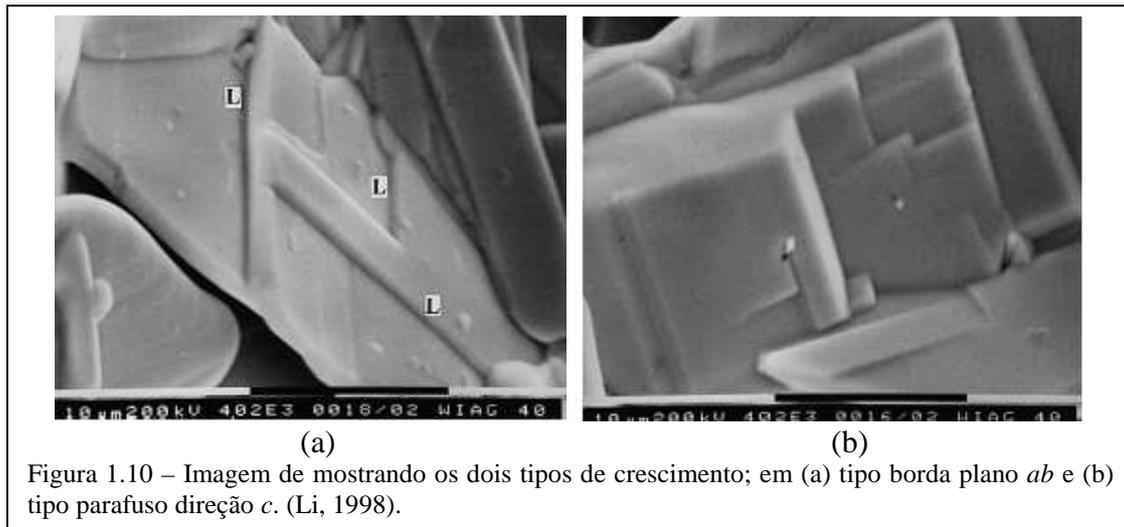


Figura 1.10 – Imagem de mostrando os dois tipos de crescimento; em (a) tipo borda plano ab e (b) tipo parafuso direção c . (Li, 1998).

Desde a descoberta da fase Bi – 2223, diversos autores observaram a dificuldade de formá-la. Um mecanismo que mostrou-se eficiente para a obtenção da fase Bi – 2223 é a substituição parcial de Bi por Pb. Portanto, a solubilidade de Pb em função da temperatura tem de ser analisado a fim de otimizar o processamento da cerâmica supercondutora. A solubilidade de Pb na fase de 2223 foi observada ser significativamente dependente da temperatura. A figura 1.11 apresenta uma representação esquemática três dimensões da região de homogeneidade em relação ao seu Bi e Pb na faixa de temperatura entre 750 °C e 890 °C. Nesta representação da região monofásica tem a forma de um bi-tetraedro deformado.

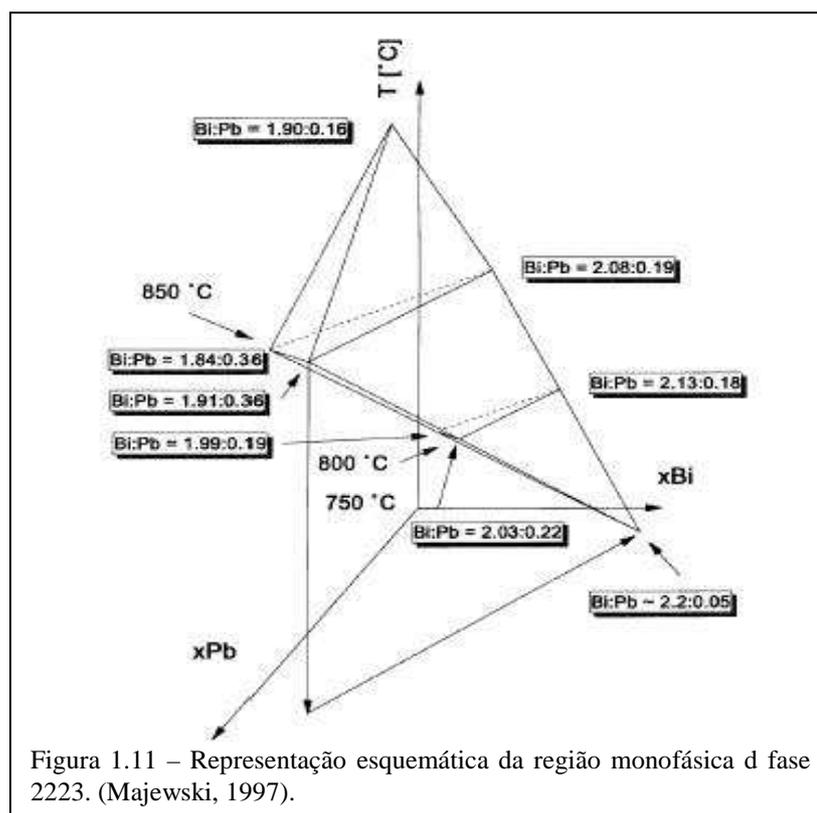
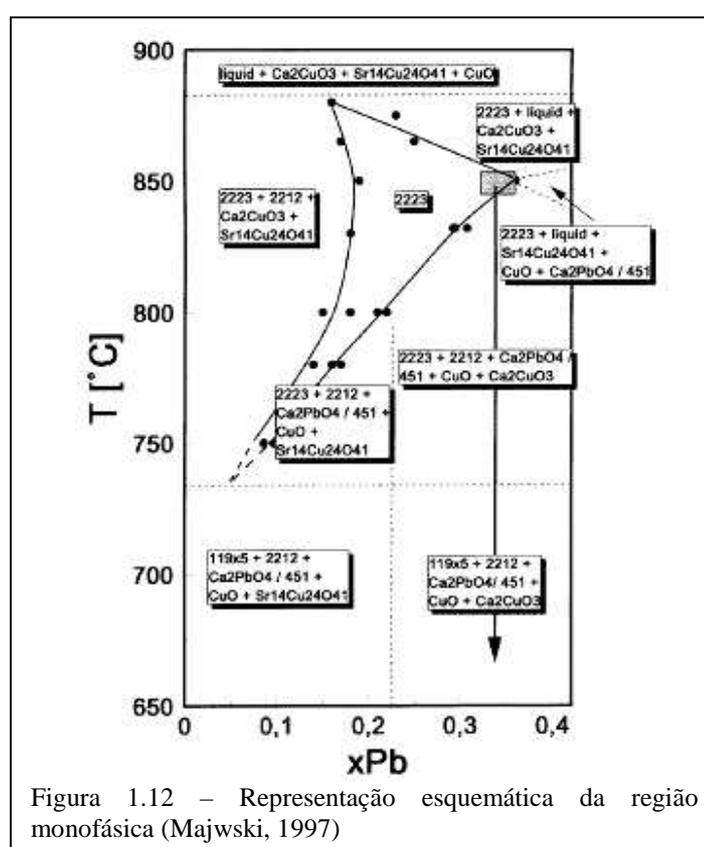


Figura 1.11 – Representação esquemática da região monofásica d fase 2223. (Majewski, 1997).

A figura 1.12 mostra um esquema diagrama temperatura versus concentração, incluindo a região monofásica e a presença de outras cinco fases. A temperatura de 850°C é onde se observa a temperatura máxima de solubilidade do Pb, onde a solubilidade diminui tanto se diminuirmos ou aumentarmos a temperatura. A cerca de 750°C a fase não contém Pb. Ressalta-se que a fase de 2223 ainda é estável em cerca de 750 ° C. No entanto, a esta temperatura não é possível sintetizar a fase nesta temperatura. Em temperaturas abaixo de 750°C a fase de 2223 se decompõe muito lentamente. A variação Pb solubilidade da fase de 2223 é um parâmetro limitador para a formação de fase única 2223.



As setas nas figuras 1.11 e 1.12 indicam o que acontece quando uma amostra de 2223 rica em Pb é sintetizada a 850°C e, em seguida lentamente resfriado. Com este tratamento a composição deixa a região monofásica e transforma-se em um sistema multifásico contendo a fase 2223, com um teor mais baixo Pb, e fases secundárias. Considerando a região monofásica da fase 2223 em relação à variação de Bi:Pb pode-se afirmar que durante o resfriamento do forno a formação de fases secundárias não pode ser evitado. Este fenômeno é devido à dependência da temperatura da solubilidade de

Pb na 2223, o que representa um problema significativo para a preparação de amostras monofásica de Bi - 2223.

1.7.1 Processamento de Cerâmicas Supercondutoras do Sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O

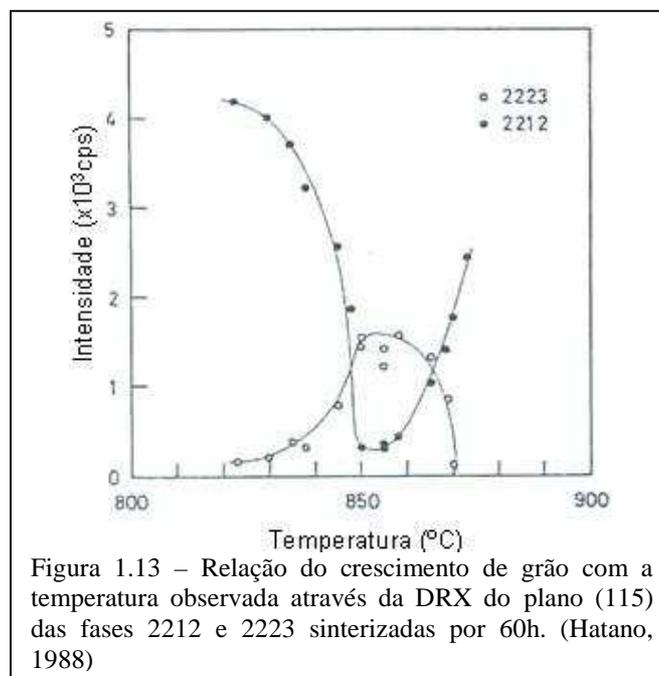
Esse processo consiste na densificação das partículas de um pó compactado, através de tratamentos térmicos. Desde a descoberta do sistema BSCCO observou-se a dificuldade em se obter amostras com alta pureza e alta densidade da fase de mais alta Tc deste sistema, a Bi-2223. Mesmo com a escolha correta da composição inicial da mistura e empregando-se reagentes de alta pureza, observa-se a formação de frações significativas de outras fases, tais como: 2201, 2212, $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ e CuO durante o processo de sinterização.

Altas frações de Bi-2223 foram alcançadas através otimização do tratamento térmico, escolha apropriada da composição de partida e adição de Pb, o que tem se mostrado mais eficiente (Hatano, 1988). Contudo a adição de Pb também pode levar à formação da fase secundária Ca_2PbO_4 .

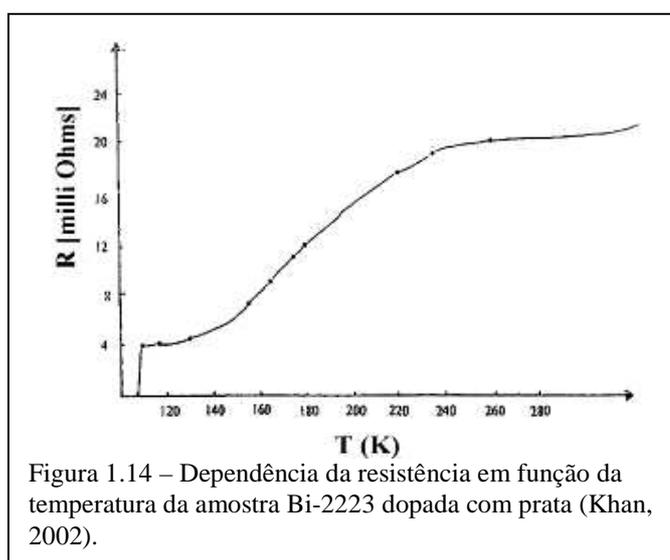
Os pós de partida de alta pureza Bi_2O_3 , PbO, SrCO_3 , CaCO_3 e CuO são misturados em proporções com certos desvios em relação à composição estequiométrica, como por exemplo, $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,1}\text{Ca}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$, pois a composição estequiométrica não situa-se na região monofásica. A mistura é calcinada a 750-800°C por 12-60h, ao ar. Após ser calcinado, o material é então sintetizado à cerca de 850°C por 100-200h ao ar. Em amostras temperadas em nitrogênio líquido, ao final da sinterização, observou-se, por difração de raios X (DRX), a presença das fases 2212, 2201, PbO, Ca_2PbO_4 , $(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ e CuO (Hatano et al, 1988). Com a variação da temperatura de sinterização de 800°C a 869°C, observa-se o crescimento da fase 2223 entre 850 e 855°C (figura 1.13), uma maior formação da fase Ca_2PbO_4 entre 830 e 850°C e acima de 855°C aumento da fase 2212.

A coexistência das fases 2212 e 2223 é explicada por Wahlbeck et al. (Wahlbeck, 1995), pois a fase 2212 pode se considerada como um passo intermediário na síntese da fase 2223. O mecanismo de evolução da fase 2212 em 2223 foi descrita por diferentes mecanismos (Yang et al., 2003). Um mecanismo de nucleação e crescimento

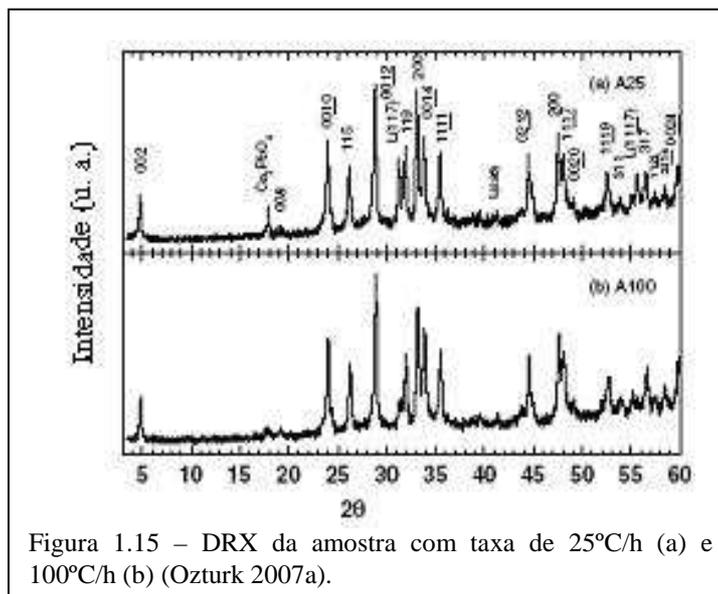
envolvendo uma fase líquida rica em Ca-Cu, no qual ocorre a dissolução da fase 2212 em um líquido e uma subsequente nucleação da fase 2223 e o crescimento dos grãos. Outro mecanismo possível ocorre no estado sólido, onde a fase 2223 pode aparecer como resultado da intercalação de camadas extras de CaCuO_2 na estrutura 2212.



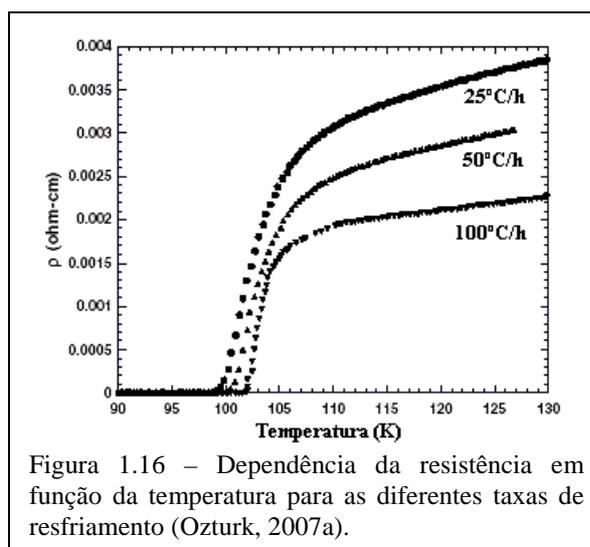
Khan et al. (Khan, 2002) com o objetivo de obter um material com alta densidade de corrente, utilizou diferentes dopantes para a síntese da amostra supercondutora. Utilizando óxidos e carbonatos como materiais de partida, observou-se a formação das fases Bi-2223, Bi-2212 e Bi-2201. Para observar a existência da fase supercondutora mediu-se a dependência da resistência em função da temperatura, onde foi possível observar a transição do estado normal para o estado supercondutor em 110K (figura 1.14).



Com o objetivo de observar o efeito do resfriamento nas propriedades do supercondutor Bi-2223, Ozturk et al. (Ozturk, 2007a) utilizou três taxas de resfriamento (25, 50 e 100°C/h). A difração de Raios X foi utilizada para quantificação das fases presentes (figura 1.15). Com o aumento da taxa de resfriamento podemos observar a diminuição na intensidade dos picos pertencentes as fases Ca_2PbO_4 e Bi-2212.

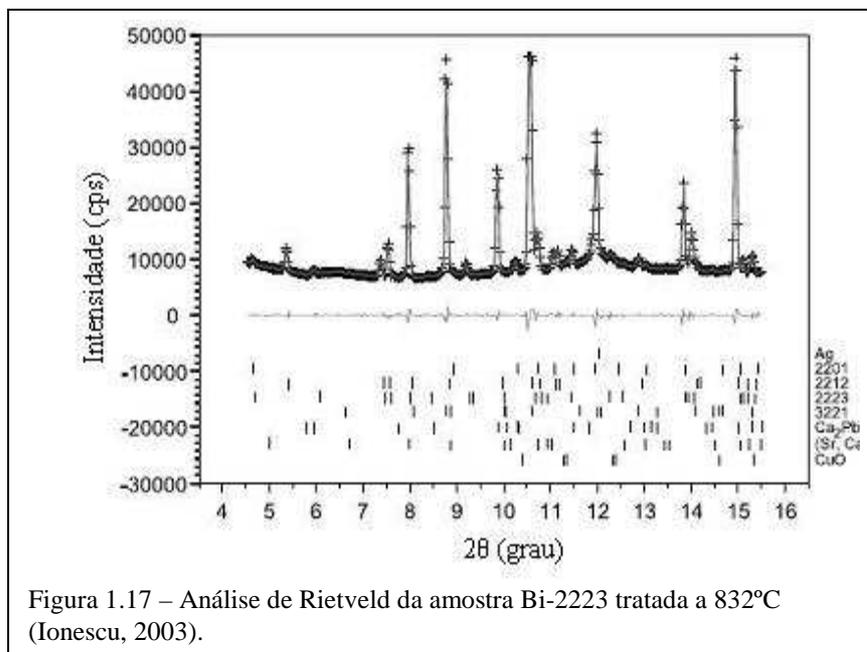


A figura 1.16 nos mostra a dependência da resistência em função da temperatura. Com o aumento da taxa de resfriamento ocorreu uma diminuição na temperatura de transição para o estado supercondutor.



O Método de Rietveld é uma importante técnica para quantificação das fases presentes na amostra. Ionescu et al. (Ionescu, 2003) utilizaram o método de Rietveld para

observar a formação e evolução da fase Bi-2223 em fitas de prata. Foram observadas as fases Bi-2223, Bi-2212, Bi-2201, Ca_2PbO_4 , Bi-3221, $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$, CuO e Ag. Devido a grande quantidade de fases e superposição de picos o MR é uma excelente ferramenta para uma segura quantificação das fases. A figura 1.17 mostra a análise de Rietveld da amostra tratada a 832°C em atmosfera reduzida de oxigênio.



A rota vitro-cerâmica envolve a fusão do material seguida de têmpera, com o objetivo de amorfizar o material. Após essa etapa são realizados sucessivos tratamentos térmicos com o objetivo de promover a nucleação e crescimento de grãos da fase de interesse, para a formação de um material cerâmico cristalino com alta densidade. Esse processamento foi utilizado por Balci et al (Balci, 2001) com o objetivo de se obter um composto com maior homogeneidade e maior densidade. Pós de alta pureza de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 e CuO com a estequiometria desejada são misturados e fundidos a 1150°C por 2h e resfriados rapidamente em uma placa de cobre, obtendo-se um vidro escuro e brilhante de aproximadamente 2mm de espessura. Após sucessivos tratamentos térmicos observou-se a presença das fases 2201, 2212 e CuO . Um novo tratamento a 860°C em diferentes períodos (5, 10, 20 e 60 min) é realizado e em todas as peças há a presença de impurezas, sendo que na amostra tratada por 60 min existe um predomínio da fase 2212 e o desaparecimento da fase 2201 (figura 1.18).

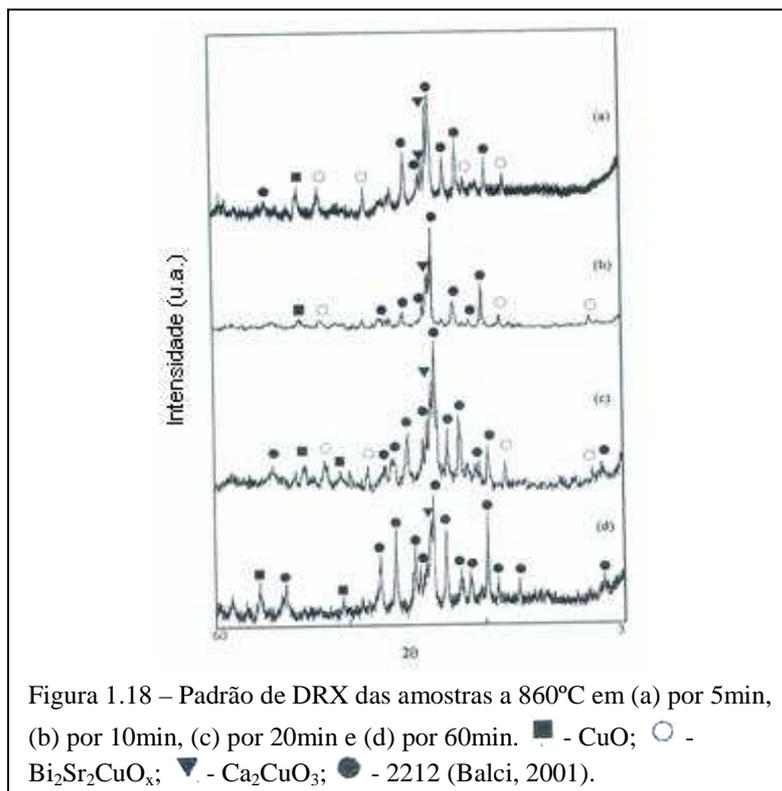


Figura 1.18 – Padrão de DRX das amostras a 860°C em (a) por 5min, (b) por 10min, (c) por 20min e (d) por 60min. ■ - CuO; ○ - Bi₂Sr₂CuO_x; ▼ - Ca₂CuO₃; ● - 2212 (Balci, 2001).

Jin et al. (Jin, 1997), observaram a influencia do tamanho de da fase 2212 na susceptibilidade magnética, utilizando o método de vitro-cerâmica. O vidro amorfo é tratado termicamente em diferentes temperaturas e períodos. O tamanho dos grãos é determinado por DRX, figura 1.19. Com grãos variando de 9nm à 125nm, observamos que para grãos muito pequenos a amostra apresenta um comportamento paramagnético. E o efeito diamagnético é observado à medida que o tamanho de grão aumenta, com uma queda acentuada da susceptibilidade para o grão de 120nm.

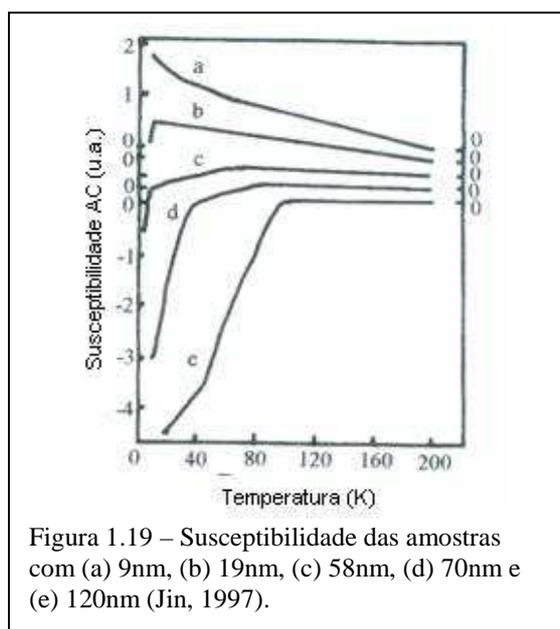


Figura 1.19 – Susceptibilidade das amostras com (a) 9nm, (b) 19nm, (c) 58nm, (d) 70nm e (e) 120nm (Jin, 1997).

Outro método de processamento utilizado para obter materiais mais homogêneos, mais densos e melhores propriedades é a técnica sol-gel. Tampieri et al. (Tampieri, 2000) utilizou a técnica sol-gel para obter a fase Bi-2223 com alta pureza. A partir de nitratos de alta pureza para a produção de um gel, posterior secagem e calcinação observou-se a formação das fases Bi-2223, Bi-2212, Bi-2201, Ca_2PbO_4 e Ca_2CuO_3 .

Sarun et al. (Sarun, 2006) utilizaram como materiais de partida óxidos e carbonatos diluídos em ácido nítrico. A partir dessa solução foi realizada de modo controlado a formação de um gel amorfo. Após a secagem e calcinação observou-se a presença das fases Bi-2223, Bi-2212, Ca_2PbO_4 e CuO.

Spray pyrolysis é outro método utilizado para obter amostras de BSCCO quimicamente mais homogêneas e com partículas submicrométricas (Marinkovik, 2005). Os pós precursores (Hatano, 1988) e prata são misturados em uma solução de nitrato. A concentração nominal corresponde a 100g do pó precursor dissolvido em 1000ml contendo 5 % HNO_2 , água com 2 % de uréia e 20 % de Ag, na forma AgNO_3 . Sendo a solução atomizada usando um atomizador ultra-sônico com frequência de $1.7 \times 10^6 \text{ Hz}$. A decomposição em aerosol é carregada para fora do reator por um fluxo de argônio a 840°C . São feitas análises no material coletado no final do reator e no pó precursor tratado termicamente a 750°C por 1h e a 780°C por 3h. A análise de DRX na amostra coletada indica a formação das fases 2212, 2201, $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, CuO e Ag. Na amostra tratada termicamente estão presentes as fases 2212, Ca_2PbO_4 , $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, CuO e Ag, figura 1.20.

A medida de susceptibilidade magnética da amostra coletada apresenta uma T_c abaixo de 80K. Na figura 1.21 é mostrado a susceptibilidade magnética da amostra tratada termicamente, com $T_c = 109\text{K}$, indicando a presença de uma pequena quantidade da fase 2223, não observada por DRX.

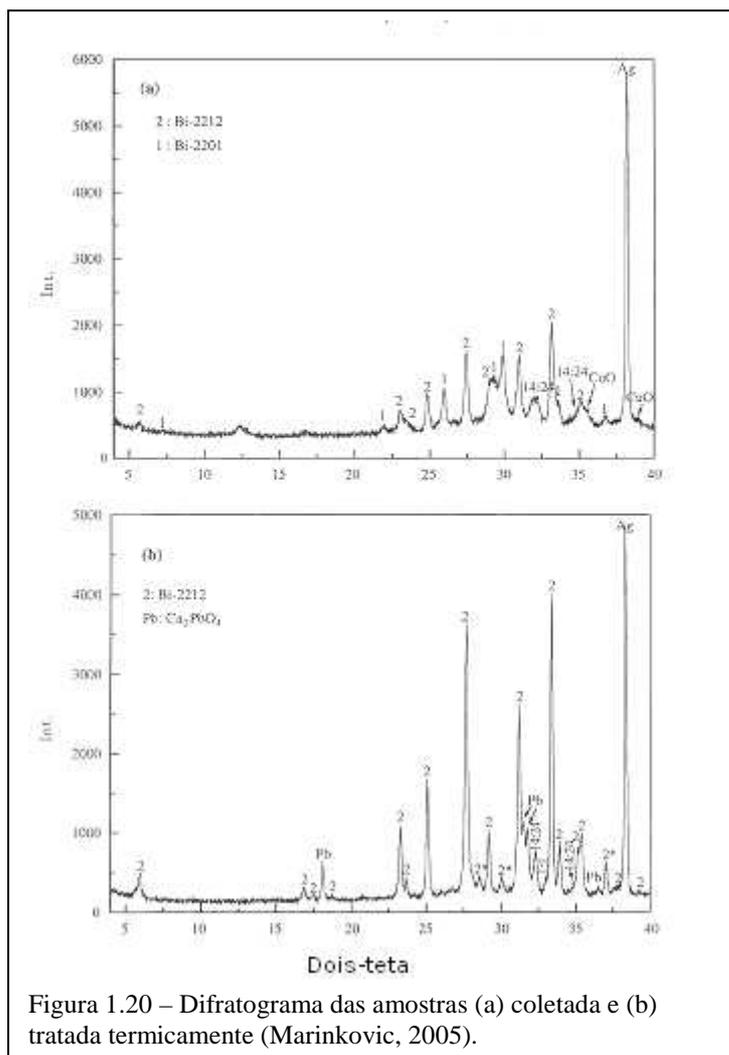


Figura 1.20 – Difratoograma das amostras (a) coletada e (b) tratada termicamente (Marinkovic, 2005).

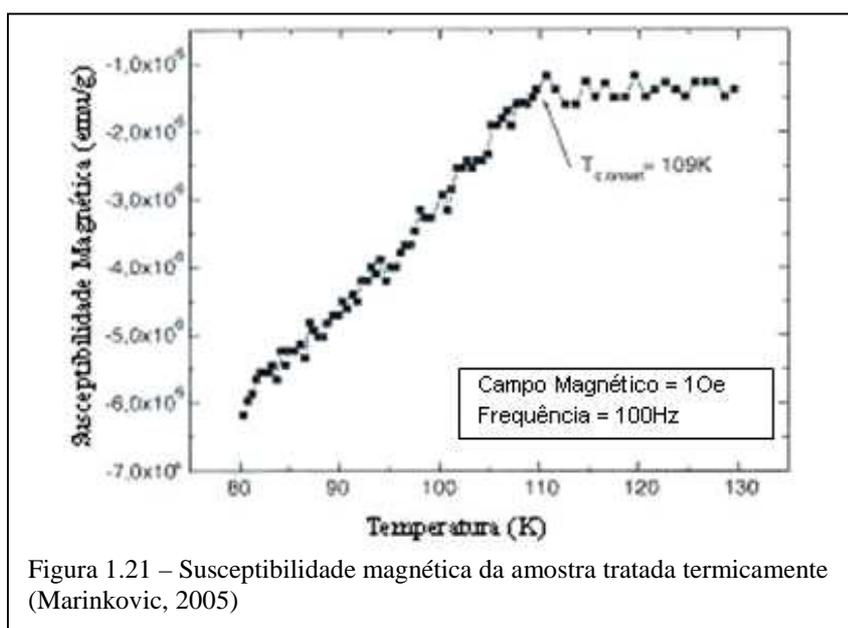


Figura 1.21 – Susceptibilidade magnética da amostra tratada termicamente (Marinkovic, 2005)

Todas as técnicas apresentadas podem ser bem sucedidas para a obtenção das fases Bi-2212 e Bi-2223 do sistema BSCCO. A técnica de DRX é muito eficiente para caracterização e identificação das fases presentes no material. Com isso é possível avaliar eficiência do método para síntese do material supercondutor (Bi, Pb) – 2223. Como vimos o sistema BSCCO se caracteriza por apresentar múltiplas fases, podendo ocorrer com superposição de picos de difração, dificultando a identificação de todas as fases presentes. Para uma melhor identificação das fases supercondutoras devemos observar as reflexões (00l), sendo que a reflexão (002) é a mais utilizada pois não há superposição dos picos para as fases Bi-2223, Bi-2212 e Bi-2201, no intervalo $4,5^\circ < 2\theta < 7,5^\circ$. O Método de Rietveld para refinamento de estrutura torna-se de grande importância, pois além de refinar a estrutura podemos quantificar as fases com mais precisão mesmo ocorrendo a superposição de picos.

1.8 NOVOS SUPERCONDUTORES A BASE DE FERRO

Recentemente novos supercondutores a base de ferro foram descobertos. Este novo tipo de supercondutores baseia-se em uma camadas de ferro e um pnictide (arsênico em geral) e parece mostra-se uma promessa como a próxima geração de supercondutores de alta temperatura. Muito do interesse é porque os novos compostos são muito diferentes do que o cupratos e podem ajudar a conduzir a uma teoria da supercondutora não BCS. Mais recentemente, estes têm sido chamados a ferropnictides. Alguns dos compostos são conhecidos desde 1995 e as suas propriedades condutoras são conhecidas desde 2006. Um subconjunto de ferro baseado em supercondutores com propriedades similares ao oxypnictides, conhecido como o 122 Fe-As, atraiu a atenção em 2008, devido à sua relativa facilidade de síntese. A tabela 1.2 mostra os valores de temperatura crítica de alguns supercondutores a base de Fe-As.

Tabela 1.2 – Novos materiais supercondutores a base de Fe-As.

oxy pnictide	T_c (K)
$\text{LaO}_{0,89} \text{F}_{0,11} \text{FeAs}$	26
$\text{LaO}_{0,9} \text{F}_{0,2} \text{FeAs}$	28,5
$\text{CeFeAsO}_{0,84} \text{F}_{0,16}$	41
$\text{SmFeAsO}_{0,9} \text{F}_{0,1}$	43
$\text{La}_{0,5} \text{Y}_{0,5} \text{FeAsO}_{0,6}$	43,1
$\text{NdFeAsO}_{0,89} \text{F}_{0,11}$	52
$\text{PrFeAsO}_{0,89} \text{F}_{0,11}$	52
$\text{GdFeAsO}_{0,85}$	53,5
$\text{SmFeAsO}_{0,85}$	55

2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, após estudos com raios catódicos. Esta radiação recebeu este nome devido a sua natureza desconhecida. Percebendo que se tratava de algo novo, a radiação passou a ser estudada exaustivamente por ele, e dessa forma descobriu suas principais propriedades, como a propagação em linha reta (daí formar sombras bem delimitadas), alta capacidade de penetração, indiferença a campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas. Tais propriedades, ora aconteciam com a luz, ora com os *raios catódicos*. Tentativas de verificar reflexão, refração ou difração foram feitas, sem sucesso. Assim, Röntgen supôs que era algo diferente de todas as radiações conhecidas, chegando a sugerir que fossem ondas eletromagnéticas longitudinais.

Após o estudo da radiação, Röntgen publicou um trabalho sobre a nova radiação e enviou separatas do artigo para vários cientistas influentes da época, acompanhadas de algumas radiografias.

Sua descoberta espalhou-se muito rapidamente, e a sua principal aplicação, a radiografia, passou a ser utilizada pelos hospitais, e, mais tarde, pelas indústrias em todo o mundo.

Röntgen já havia verificado que ânodos de metais pesados emitiam raios X mais penetrantes que aqueles emitidos por anodos de metais mais leves. Barkla (Barkla, 1911) verificou que havia uma radiação característica para cada metal utilizado como alvo, o que foi explicado pelo modelo atômico de Niels Bohr.

O estudo da difração dos raios X em cristais se deu com von Laue, a partir de 1912, quando este cientista estava discutindo aspectos da propagação da luz em cristais com P. P. Ewald. O modelo teórico para os cristais proposto por Ewald chamou a atenção de von Laue, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Dos experimentos de Röntgen, von Laue sabia que o comprimento de onda dos raios X era dessa ordem. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios X. Experimentos foram feitos para detectar o fenômeno, e em 1912 von Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas

dimensões, von Laue (Friedrich et al., 1912) formulou uma teoria de difração de raios X para estruturas tri-dimensionais (cristais).

2.1 PRODUÇÃO DE RAIOS X

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo de raios catódicos na experiência original de Röntgen) colida com um alvo metálico (anodo).

A radiação é produzida em um tubo de raios X contendo uma fonte de elétrons e dois eletrodos de metal. Uma alta voltagem é mantida através dos eletrodos (~10 kV). Os elétrons são atraídos rapidamente para o anodo ou alvo, em alta velocidade. Os raios X são produzidos no ponto de impacto e irradiados em todas as direções. Se e^\dagger é a carga do elétron ($1,601 \cdot 10^{-19} \text{C}$) e V a voltagem entre os eletrodos, a energia cinética dos elétrons no impacto é dada por:

$$KE = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1)$$

onde m é a massa do elétron e v é a velocidade antes do impacto. Somente cerca de 1% desta energia é transformada em raios X.

Os raios X assim gerados consistem da superposição de diferentes comprimentos de onda, denominado espectro contínuo, cuja intensidade depende da voltagem no tubo. Quando a voltagem no tubo aumenta, a intensidade de todos os comprimentos de onda aumenta correlativamente.

Quando a voltagem no tubo de raios X aumenta até um dado valor (Jenkins and Snyder, 1996), característico do alvo metálico, começa a surgir um espectro de linhas. Estas linhas possuem comprimentos de onda que são característicos do metal de que é constituído o anodo, sendo chamado assim de espectro característico.

[†] Por convenção as variáveis inseridas no texto serão escritas em itálico e os vetores em negrito.

Aumentando-se a voltagem acima da voltagem característica, aumenta-se também a intensidade destas linhas características relativamente ao espectro contínuo, sem alteração do comprimento de onda. Na figura 2.1 podemos observar o espectro típico de um tubo comercial de raios X. Na tabela 2.1 listamos os comprimentos de onda das linhas características para os materiais mais empregados em tubos comerciais de raios X.

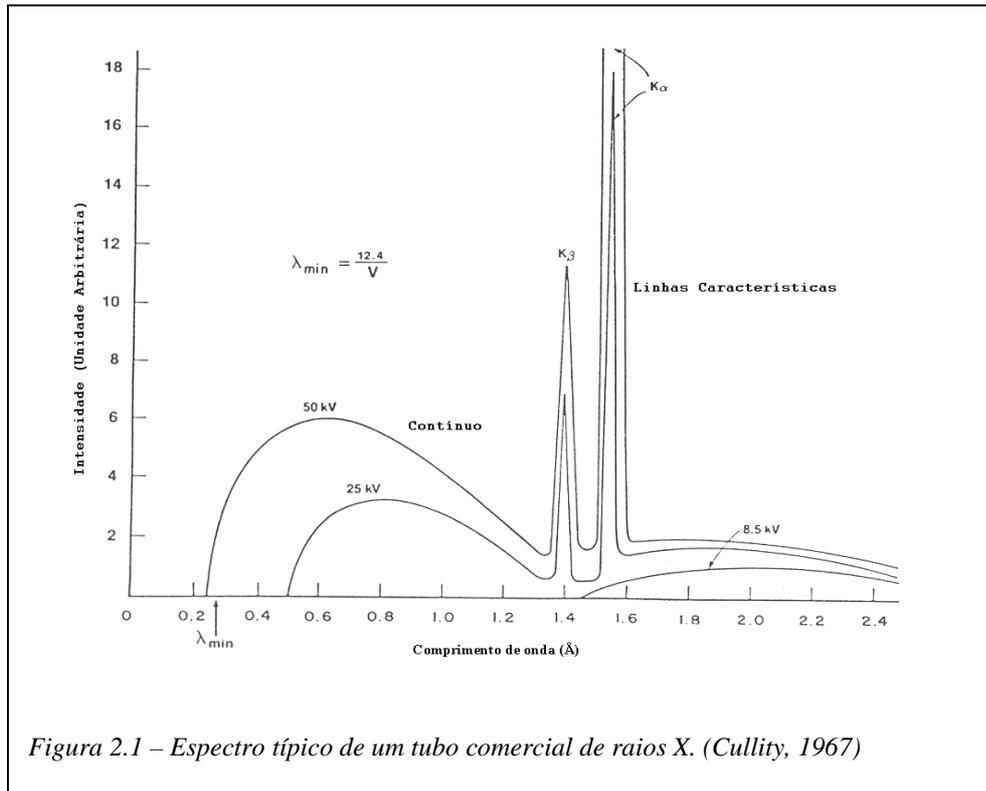


Tabela 2.1 - Comprimentos de onda para os materiais mais utilizados em tubos de raios X (Cullity, 1967).

Elemento	$k_{\alpha 1}(\text{Å})$	$k_{\alpha 2}(\text{Å})$	$k_{\alpha}(\text{Å})$	$k_{\beta}(\text{Å})$
Cr	2.28970	2.29351	2.29092	2.08480
Fe	1.93604	1.93991	1.93728	1.74346
Co	1.78896	1.79285	1.79021	1.60815
Cu	1.54056	1.54439	1.54178	1.39221
Mo	0.70930	0.71359	0.71069	0.63228

2.2 ABSORÇÃO DE RAIOS X

Quando um feixe monocromático de raios X, de comprimento de onda λ e intensidade I_0 , atinge um absorvedor, um número de processos pode acontecer. Uma certa parcela da intensidade da radiação pode passar pelo absorvedor. A intensidade transmitida $I(\lambda)$ é descrita como:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-\frac{\mu}{\rho} \rho t\right] \quad (2.2)$$

Onde μ/ρ é o *coeficiente de atenuação mássica* do absorvedor para o comprimento de onda λ , ρ é a densidade do material do absorvedor e t é a espessura (Klug and Alexander, 1972).

O valor do coeficiente de atenuação mássica é uma função da absorção fotoelétrica f_τ e do espalhamento f_σ :

$$\frac{\mu}{\rho} = f_\tau + f_\sigma \quad (2.3)$$

f_σ contém contribuição do espalhamento coerente e incoerente.

Em geral, f_τ é maior que f_σ de tal forma que $\mu/\rho \approx f_\tau$, por essa razão, o coeficiente de atenuação é geralmente conhecido simplesmente como *coeficiente de absorção*.

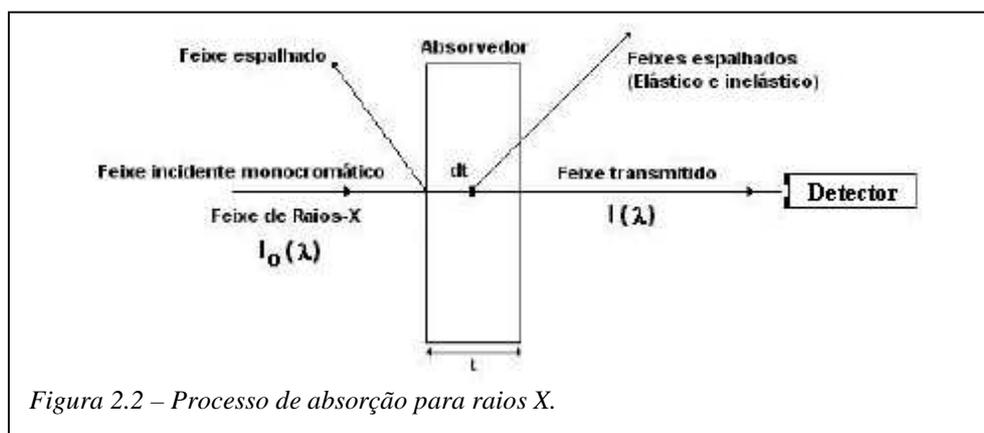


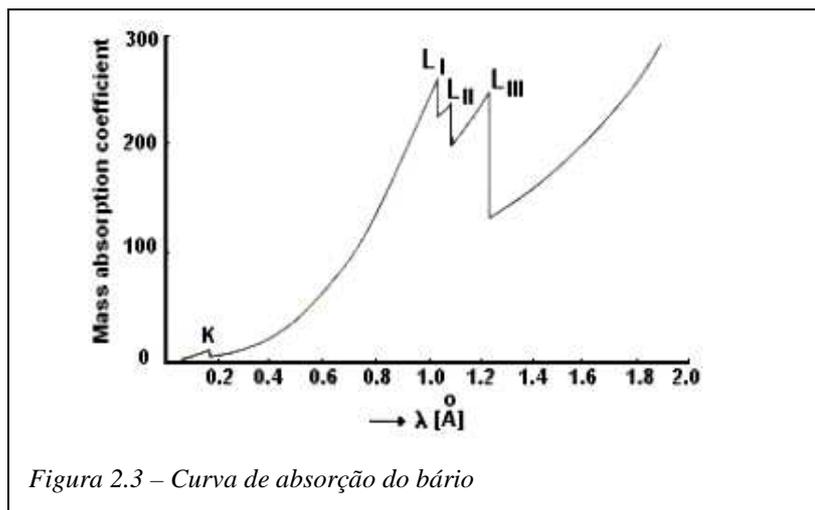
Figura 2.2 – Processo de absorção para raios X.

O coeficiente de atenuação mássica não depende do estado físico da matéria (i.e. sólido, líquido ou gás) e depende somente do comprimento de onda da radiação incidente. A dependência com o comprimento de onda é aproximadamente proporcional ao cubo de λ .

Uma relação empírica,

$$\frac{\mu}{\rho} \approx kZ^4 \lambda^3 \quad (2.4)$$

conhecida como lei de Bragg-Pierce, onde Z é o número atômico e k uma constante empírica que é diferente para cada borda de absorção como mostra a figura 2.3.



2.3 FENÔMENO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O espalhamento e a conseqüente difração de raios X pela matéria é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raios X pelos elétrons dos átomos. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente.

2.3.1 Espalhamento coerente

Espalhamento coerente, ou espalhamento elástico, pode ser visto como decorrente de uma perfeita colisão elástica entre um fóton e um elétron. O fóton muda a direção após a colisão com o elétron, porém não há transferência de energia para o elétron. O resultado deste espalhamento elástico é que o fóton possui uma nova direção, mas continua com a mesma fase e mesma energia que do fóton incidente.

2.3.2 Espalhamento Compton

Durante o processo de colisão pode acontecer do fóton de raios X perder uma parte de sua energia, especialmente quando o elétron for fracamente ligado ao núcleo (Jenkins and Snyder, 1996). Neste caso o espalhamento é dito incoerente, e o comprimento de onda do fóton espalhado pode ser maior que o comprimento de onda do fóton incidente. Parte da energia do fóton incidente é absorvida pelo elétron, e o átomo torna-se ionizado. A energia do fóton original é parcialmente convertida em energia cinética dos fotoelétrons, e parte é re-emitida em fótons de raios X de menor energia.

Não é só a energia que é perdida, a fase do feixe incidente, numa linguagem ondulatória, é diferente da do feixe espalhado, por isso o espalhamento é dito incoerente. Desde que os fótons modificados são emitidos em direções arbitrárias, muitos poucos irão chegar ao detector e, portanto, esta também é uma fonte de absorção. O espalhamento Compton diminui em importância na medida em que o número atômico do átomo espalhador aumenta.

No espalhamento incoerente a colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo).

2.4 Espalhamento por um Elétron

Consideremos inicialmente que temos um elétron de carga e e massa m mantido na origem por uma pequena força restauradora. Uma onda plana de raios X monocromática pode ser representada pelo campo elétrico incidente (Jackson, 1975):

$$\vec{E}_0 \exp(i\omega_0 t - 2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \quad (2.5)$$

\mathbf{E}_0 é a amplitude do vetor campo elétrico incidente, \mathbf{k}_0 é o vetor de onda da onda incidente, enquanto que $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, onde ν_0 é a frequência. Vamos assumir por simplicidade que a frequência natural do elétron é pequena comparada com a frequência do campo elétrico incidente de raios X.

A força de interação do elétron, posicionado na origem do sistema de coordenadas, com o campo elétrico da onda incidente, é expresso por:

$$-eE_0 \exp(i\omega_0 t) \quad (2.6)$$

Desde que a força restauradora seja pequena, a força imprimida no elétron será igual a:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE_0 \exp(i\omega_0 t) \quad (2.7)$$

Onde x é o deslocamento médio do elétron. A solução da equação diferencial do movimento é:

$$\vec{x} = \frac{e}{m\omega_0^2} \vec{E}_0 \exp(i\omega_0 t) \quad (2.8)$$

O momento de dipolo elétrico do elétron é $\mathbf{p} = -e.\mathbf{x}$, ou seja:

$$\vec{p} = -e.\vec{x} = \vec{p}_e \exp(i\omega_0 t) \quad (2.9)$$

$$\vec{p}_e = \frac{-e}{m\omega_0^2} \vec{E}_0 \quad (2.10)$$

A polarizabilidade α_e é por definição o momento de dipolo induzido por um campo unitário.

$$\alpha_e = -\frac{e}{m\omega_0^2} \quad (2.11)$$

De acordo com a teoria eletromagnética, um dipolo oscilante produz um campo eletromagnético. Os campos magnético (H_e) e elétrico (E_e) produzido por esse dipolo, para grandes distâncias comparadas com o comprimento de onda, são dados por:

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{R},t) = \hat{\mathbf{u}} \times \mathbf{p} \cdot (\omega_0^2/c^2 \cdot R^2) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \quad (2.12)$$

$$\mathbf{E}_e(\mathbf{R},t) = \mathbf{H} \times \hat{\mathbf{u}} \quad (2.13)$$

$$\hat{\mathbf{u}} = \mathbf{R} / R. \quad \text{e} \quad \mathbf{k} = \hat{\mathbf{u}} / \lambda$$

onde: $\mathbf{R} = R \cdot \hat{\mathbf{u}}$ é o raio vetor do dipolo até o ponto de observação. Essas equações representam ondas esféricas originadas pelo dipolo. A intensidade no ponto de observação \mathbf{R} é dado por:

$$I_e = \frac{c}{8\pi} |\bar{\mathbf{E}}_e|^2 \quad (2.14)$$

Enquanto que a intensidade da onda incidente é:

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} |\bar{\mathbf{E}}_0|^2 \quad (2.15)$$

Ou seja,

$$I_e = \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \sin \varphi \right)^2 I_0 \quad (2.16)$$

onde φ é o ângulo formado entre o vetor posição do ponto de observação e o vetor campo elétrico da onda incidente, \mathbf{E}_0 . Se a onda é não polarizada o angulo torna-se indeterminado e o termo $\sin^2 \varphi$ deve se trocado pelo seu valor médio, ou seja:

$$\langle \sin^2 \varphi \rangle = \frac{1 - \cos^2(2\theta)}{2} \quad (2.17)$$

onde 2θ é o ângulo de espalhamento, ou seja, o ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção do feixe espalhado. Portanto, a intensidade da onda espalhada resulta na familiar fórmula do *espalhamento de Thompson*:

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) \quad (2.18)$$

Onde o segundo parêntesis na expressão anterior é o *fator de polarização* da onda espalhada por um elétron (Cullity, 1967). Essa expressão nos mostra que a intensidade de espalhamento por um único elétron é independente da frequência de raios X.

2.5 Fator de Espalhamento Atômico

Denotemos o fator de espalhamento atômico como a razão entre as amplitudes da onda espalhada por um átomo E_a e da onda espalhada por elétron isolado E_e :

$$f = E_a / E_e$$

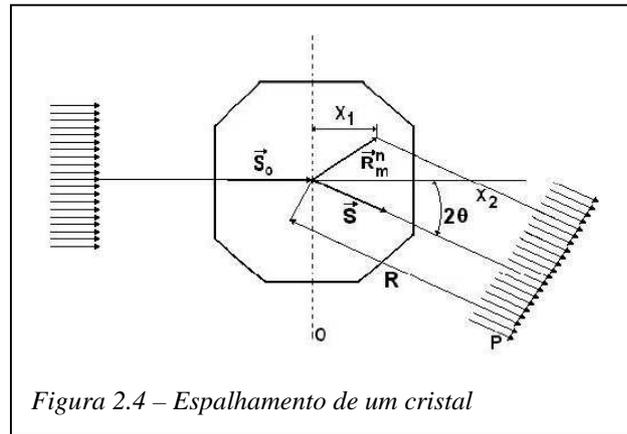
Quando os elétrons espalham em fase, uns com os outros, o valor que f assume é igual ao número atômico Z , que corresponde ao número de elétrons no átomo.

2.6 Difração de Raios X por Cristais Ideais

Vamos considerar um pequeno cristal estruturalmente perfeito. A posição de qualquer átomo no cristal é dada por um vetor posição, que tenha uma origem em comum, dado por:

$$\vec{R}_m^n = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c} + \vec{r}_n \quad (2.19)$$

Onde m_1 , m_2 e m_3 são números inteiros e \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} são as translações fundamentais do reticulado cristalino. Assim, $m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c}$ é o vetor posição da origem da m -ésima célula e \mathbf{r}_n é o vetor posição do n -ésimo átomo dentro da célula unitária (Warren, 1990).



Suponha que o feixe incidente de raios X, monocromático, tenha um comprimento de onda λ e forme uma onda plana na origem do cristal. Esta onda atinge um átomo, na extremidade do vetor \vec{R}_m^n , após percorrer a distância x_1 . O valor do campo elétrico neste ponto é:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[2\pi i\left(\frac{c}{\lambda}t - \frac{1}{\lambda}x_1\right)\right] \quad (2.20)$$

Onde \vec{E}_0 é a amplitude do campo elétrico do feixe incidente.

O n -ésimo átomo da m -ésima cela espalha a onda incidente. Considerando um cristal muito pequeno, podemos adotar uma aproximação de onda plana, que consiste em considerar que o ponto de observação é equidistante de todos os pontos do cristal. No ponto P, a uma distância x_2 do átomo que está sendo considerado, o campo elétrico da onda espalhada é dada por:

$$E_P^{n,m} = f_n e^2 \frac{E_0}{mc^2 R} \exp\left[2\pi i\left(\frac{c}{\lambda}t - \frac{1}{\lambda}(x_1 + x_2)\right)\right] \quad (2.21)$$

Onde $x_1 + x_2$ pode ser obtido geometricamente como,

$$x_1 + x_2 = \left|\vec{R}\right| - \vec{R}_m^n \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \quad (2.22)$$

logo o campo elétrico no ponto P fica sendo,

$$E_p^{n,m} = f_n e^2 \frac{E_0}{mc^2 R} \exp \left[2\pi i \left(\frac{c}{\lambda} t - \frac{1}{\lambda} \left(|\vec{R}| - \vec{R}_m^n \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right) \right) \right] \quad (2.23)$$

Esta é a expressão para o campo elétrico no ponto P e no tempo t , espalhado por um átomo. Podemos obter a contribuição de todo o cristal somando a contribuição de cada um dos N átomos da m -ésima cela unitária e em seqüência somarmos a contribuição de todas as celas unitárias que compõem o cristal. Vamos considerar um cristal com a forma de um paralelepípedo de arestas $N_1 \cdot \mathbf{a}$, $N_2 \cdot \mathbf{b}$ e $N_3 \cdot \mathbf{c}$.

$$E_p = \frac{E_0 \cdot e^2}{m \cdot c^2 \cdot R} \exp \left[2\pi i \left(\frac{c}{\lambda} t - \frac{R}{\lambda} \right) \right] \cdot \sum_n f_n \cdot \exp \left((2\pi i / \lambda) \cdot \vec{r}_n \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right) \times \dots$$

$$\sum_{m_1=0}^{N_1-1} \exp(2\pi i / \lambda) \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot m_1 \vec{a} \times \dots$$

$$\times \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \exp(2\pi i / \lambda) \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot m_2 \vec{b} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} \exp(2\pi i / \lambda) \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot m_3 \vec{c} \quad (2.24)$$

O somatório em n na expressão acima resulta numa quantidade comum a todas as celas e depende da distribuição dos átomos e é denominado *fator de estrutura* (F),

$$F = \sum_n f_n \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_n}{\lambda} \right] \quad (2.25)$$

Como a intensidade no ponto P é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico, podemos obter depois de alguns desenvolvimentos algébricos (Warren, 1990),

$$I_p = I_e F^2 \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_1 \vec{a}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{a}} \times \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_2 \vec{b}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{b}} \times \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_3 \vec{c}}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{c}} \quad (2.26)$$

onde

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

é a intensidade espalhada por um único elétron.

A função $\text{sen}^2(M.x)/\text{sen}(x)$, para M muito grande, assume valores muito pequenos para qualquer x , exceto para $x = q.\pi$ onde q é qualquer inteiro, incluindo o zero. Nestes pontos e seu valor é máximo e igual a M^2 . Assim podemos concluir que a intensidade da radiação difratada pelo cristal só assume valores significativos quando as três contribuições das funções $\text{sen}^2(M.x)/\text{sen}(x)$ assumem valores máximos, simultaneamente, isto é quando,

$$(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0).\mathbf{a} = h.\lambda$$

$$(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0).\mathbf{b} = k.\lambda$$

$$(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0).\mathbf{c} = l.\lambda$$

onde h, k e l são inteiros. Essas equações foram derivadas originalmente por Laue (Friedrich et al., 1912) e são conhecidas como *equação de Laue*.

Na direção \mathbf{S} , solução das equações de Laue formam-se máximos de interferência construtiva cuja intensidade fica sendo:

$$I_p = I_e F^2 M^2 \quad (2.27)$$

Onde M é o total de células unitárias no cristal:

$$M = M_1.M_2.M_3 \quad (2.28)$$

Podemos notar que a intensidade é proporcional ao quadrado do número total de células unitárias no cristal e da magnitude do *fator de estrutura* ao quadrado. A intensidade do feixe difratado pode ser usada para determinar a magnitude do fator de estrutura, que depende do arranjo atômico dentro da célula unitária.

Quando as três equações de Laue são satisfeitas, o vetor $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) / \lambda$ coincide com um vetor da rede recíproca \mathbf{H}_{hkl} , isto é,

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda = \vec{H}_{hkl} \quad (2.29)$$

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.30)$$

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} ; \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} ; \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.31)$$

\mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* são vetores primitivos do reticulado recíproco (Ashcroft and Mermin, 1976).

Como sabemos, uma das propriedades fundamentais do reticulado recíproco é dada pela relação,

$$H_{hkl} = 1/d_{hkl} \quad (2.32)$$

isto é, o módulo do vetor do reticulado recíproco é igual ao inverso da distância interplanar da família de planos cristalográficos de índices de Miller h,k e l.

O vetor do n-ésimo átomo dentro da célula unitária pode ser definido:

$$\vec{r}_n = x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c} \quad (2.33)$$

Onde x_n , y_n e z_n são as coordenadas fracionárias dos átomos em relação à origem da célula unitária e \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} são os eixos cristalinos.

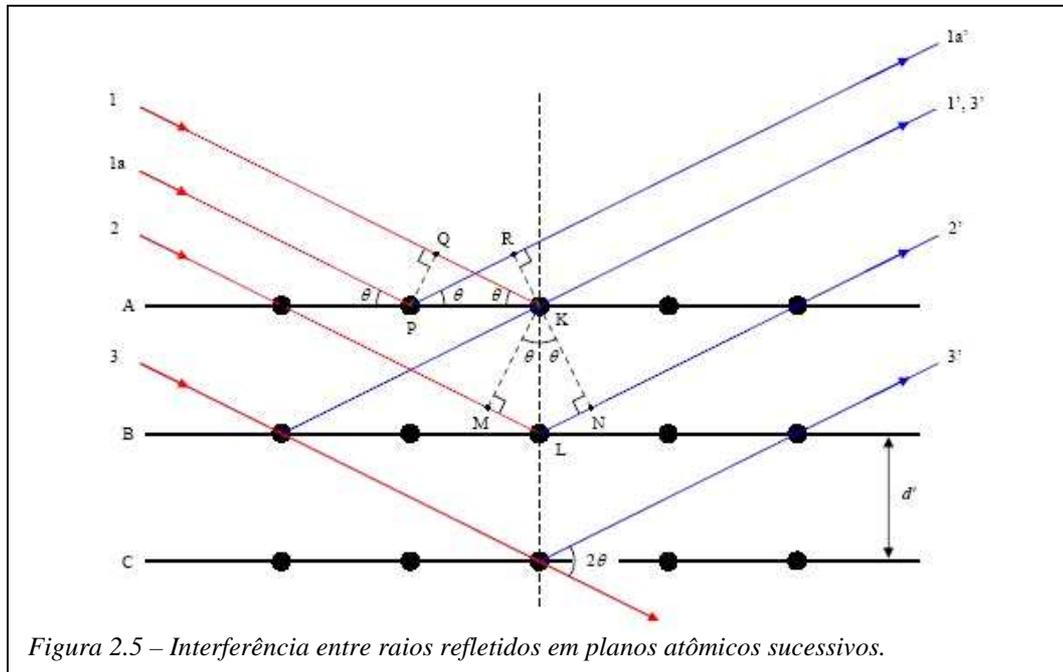
Substituindo as expressões 2.29, 2.30, 2.31 e 2.33 na equação 2.25, obtemos:

$$F_{hkl} = \sum_n^N f_n [2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (2.34)$$

Esta expressão mostra que a magnitude do fator de estrutura depende somente da disposição relativa dos N átomos na célula unitária e de seus respectivos fatores de espalhamento f_n .

Uma forma alternativa de prever a formação dos máximos de interferência construtiva foi apresentada, pouco tempo depois da apresentação do trabalho de von Laue, por W. L. Bragg (Bragg, 1913). Podemos ver um cristal como um empilhamento de planos atômicos que podem refletir os raios X. Quando um feixe colimado de raios X incide sobre um cristal,

ocorre a reflexão dos raios em planos atômicos paralelos sucessivos. Os raios refletidos sofrem interferência como indica a figura 2.5 mostrada abaixo:



Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada abaixo (onde θ é o ângulo de incidência):

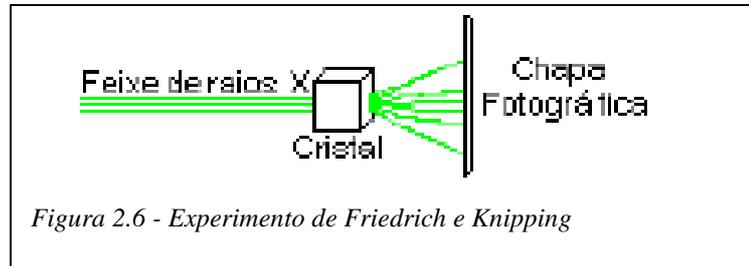
$$2d \operatorname{sen}\theta = n \cdot \lambda \quad (2.35)$$

Ou seja, a diferença de caminho ótico entre dois raios é um número inteiro n de comprimentos de onda. Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg. Na figura 2.5, as linhas horizontais representam os planos cristalinos e as setas representam os raios X incidentes e refletidos. Quando a condição $\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$ é obedecida, há um pico de intensidade. Pode-se mostrar que a Lei de Bragg é completamente equivalente às três equações de Laue (Cullity, 1967).

2.7 O Método do Pó

Em 1912, os físicos experimentais W. Friedrich e Knipping montaram um experimento para testar a hipótese de Laue de que se os raios X tivessem uma natureza ondulatória estes poderiam ser difratados por cristais. O experimento consistia em fazer um feixe de raios X colimado incidir sobre um cristal. Chapas fotográficas foram arranjadas para detectarem a

presença dos feixes difratados. Na figura 3.6 temos uma representação esquemática do arranjo experimental:



Verificando a chapa fotográfica, observaram que se formava um padrão de difração. Havendo difração, estava provada a natureza ondulatória dos raios X.

Se levarmos em conta a lei de Bragg, constatamos que a formação de um padrão interferométrico na experiência de Friedrich e Knipping foi consequência do emprego de radiação policromática ou radiação com um contínuo de comprimento de ondas. Como o cristal estava fixo, os ângulos de incidência sobre os diferentes planos cristalográficos estavam também fixos. Assim, para que a condição $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$ seja satisfeita, o comprimento de onda é ajustado, isto é, uma componente da radiação policromática é selecionada para cada família de planos do cristal. Vários feixes de interferência construtiva se formam por reflexões em diferentes famílias de planos, cada qual com um comprimento de onda estabelecido pela Lei de Bragg. Podemos dizer, que seria virtualmente impossível que Friedrich e Knipping tivessem observado um feixe difratado se por ventura tivessem utilizado radiação monocromática.

Para observarmos feixes de raios X difratados por cristais é necessário um arranjo experimental que de alguma forma viabilize a condição expressa pela lei de Bragg. Existem vários métodos que empregam radiação monocromática. Vamos nos restringir a discutir o método que constitui o tema do nosso trabalho, o método de policristais ou simplesmente método do pó.

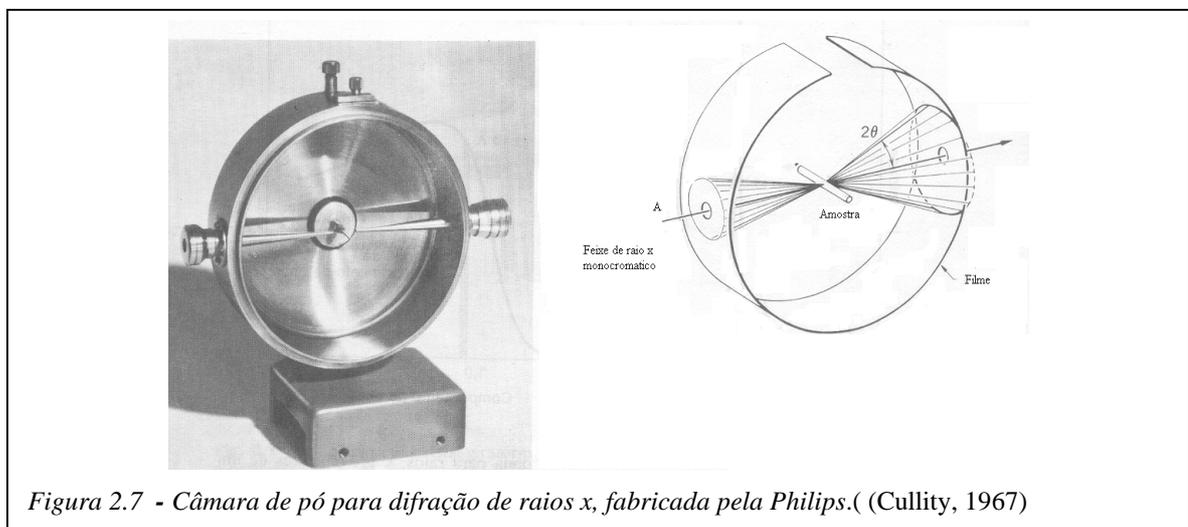
O método do pó consiste em moer o cristal que se deseja analisar, reduzido a um pó muito fino, com um enorme número de pequenos cristais, chamados de cristalitos, da ordem de 10^{-3} cm ou menor (Warren, 1990), com orientação completamente aleatória em relação ao feixe incidente monocromático de raios X. A radiação monocromática necessária para o método é usualmente o dubleto $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, utilizando-se para isso filtros que absorvem os comprimentos de onda $K\beta$, com o auxílio de um cristal monocromador, no caso do difratômetro.

Para os vários planos (hkl), com espaçamento d_{hkl} , existem muitos cristalitos na amostra exposta ao feixe de raios X, orientados corretamente segundo ângulos θ que obedecem a equação de Bragg.

Em uma câmara de pó, introduzida por Debye e Scherrer (1916) e Hull (1919), o feixe incidente entra através de um colimador A que tem mais ou menos 1 mm de diâmetro. O feixe monocromático incide sobre a amostra policristalina contida em um capilar, de um material amorfo e pouco absorvedor. A quantidade de cristalitos permite a formação de feixes difratados pela família de planos (hkl) em varias direções, desde que obedecem à lei de Bragg.

Diferentes famílias de planos geram diferentes cones que passam a ser registrados sob a forma de anéis concêntricos, denominados anéis de Debye (Cullity, 1967), em filmes fotográficos planos. Entretanto, o filme plano limita os valores de 2θ a serem fotografados. A técnica mais adequada consiste em colocar o filme ao redor da amostra, registrando arcos simétricos desses círculos concêntricos. O esquema da câmara de pó é ilustrado na figura 2.7. O cone de difração corresponde a 4θ e o ângulo formado pelo prolongamento do feixe incidente e o feixe difratado 2θ . A distância S (em mm) no filme entre os arcos corresponde ao ângulo 4θ e a partir da medida dessa distância, podemos calcular os espaçamentos interplanares utilizando a equação de Bragg.

As câmaras de pó vêm sendo substituídas nos laboratórios por difratômetros de raios X, devido à rapidez nos resultados obtidos e a maior facilidade na preparação da amostras. Porém as câmaras ainda são utilizadas, em casos mais restritos como para uma quantidade muito pequena de amostra ou para estudos detalhados exigindo maior exatidão nos dados obtidos.



Em alguns casos, pode-se também utilizar o difratômetro nos casos citados. O difratômetro caracteriza-se por utilizar um contador para varrer os ângulos 2θ , em substituição ao filme fotográfico. O arranjo geométrico de um difratômetro é parafocal e tem como finalidade aumentar a intensidade da radiação difratada. Associada ao detector há um conjunto de equipamentos eletrônicos para que o sinal captado pelo detector seja analisado e discriminado para ser registrado no difratograma. Este assunto será tratado com mais detalhe na próxima seção, onde falaremos do difratômetro de pó Bragg-Brentano, as técnicas de monocromatização do feixe e a eletrônica de detecção.

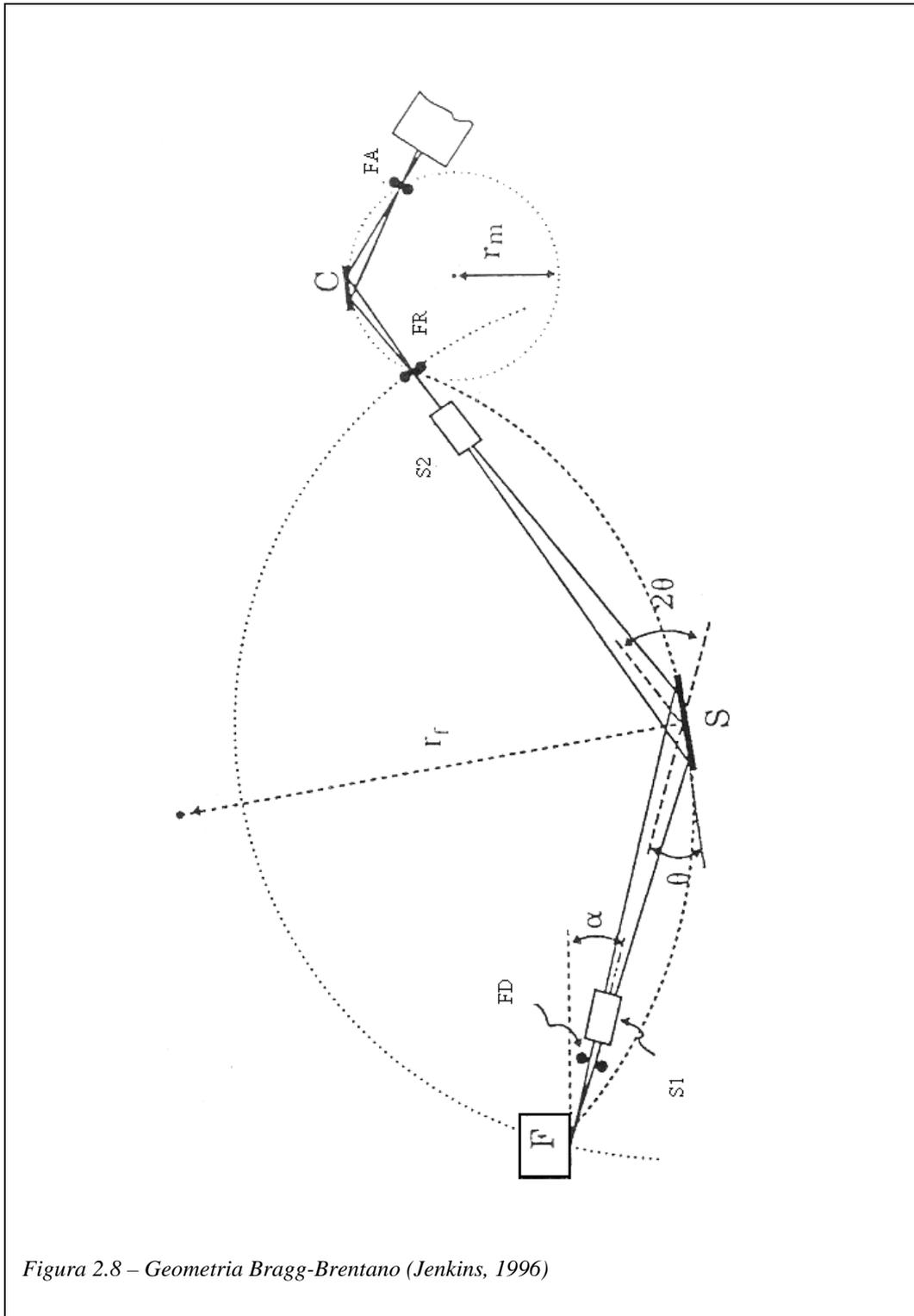
2.8 O Difratômetro de Policristais

2.8.1 Difratômetro Bragg-Brentano

A principal característica dos difratômetros Bragg-Brentano é o da focalização (Cullity, 1967). A radiação é gerada por um feixe de elétrons (keV) focalizado sobre uma fina área retangular no ânodo, de comprimento típico de $\sim 10\text{mm}$ e largura típica de $\sim 1\text{mm}$, situada na cabeça do tubo de raios X (Formoso et al., 1984). Essa radiação escapa por janelas de Berílio, sob ângulos pequenos. Assim, essas fontes são basicamente fontes lineares de radiação X e os feixes assim produzidos são fundamentalmente divergentes.

Embora sejam produzidos muitos difratômetros de pó, a maioria utiliza a geometria de parafofocalização Bragg-Brentano. O equipamento pode ser produzido na configuração horizontal ou vertical $\theta:2\theta$ ou em uma configuração vertical $\theta:\theta$. Os sistemas verticais $\theta:\theta$ e $\theta:2\theta$ são geralmente mais vantajosos para manusear amostras de pó a temperatura ambiente (Jenkins and Snyder, 1996), mas o sistema horizontal oferece a possibilidade de utilizar acessórios para trabalhar com amostras fora da temperatura ambiente. Uma visão do arranjo geométrico é mostrado na figura 2.8. Um feixe divergente de radiação, proveniente da linha de foco (F) do tubo de raios X passa primeiro através de uma fenda divergente (FD), para então passar através de um sistema de chapas paralelas de colimadores, o *colimador Soller* (S1), para em seguida incidir sobre a amostra (S) formando um ângulo θ . O raio difratado deixa a amostra num ângulo 2θ em relação ao feixe incidente (e θ para a superfície da amostra), passa através de um segundo colimador Soller (S2), passa através de uma fenda de recepção (FR), para chegar ao detector.

A monocromatização da radiação empregada pode ser obtida introduzindo-se um cristal monocromador (C), que pode ser colocada entre a fenda de recepção e o detector. A vantagem do monocromador no feixe difratado está em se poder suprimir a radiação fluorescente que se forma na amostra, contribuindo para a redução da radiação de fundo (*background*).



2.8.2 Efeito das fendas sobre a resolução do difratograma

A radiação que atinge a amostra ou o suporte da amostra pode ser difratada, espalhada, ou produzir fluorescência secundária. Embora a intensidade do feixe seja de suma importância na medida da difração de pó, a facilidade de interpretação do difratograma resultante é invariavelmente dependente da resolução e da razão sinal – ruído (*background*). Um fator que influencia diretamente no *background* e na resolução das linhas é a escolha correta da fenda de divergência e da fenda de recepção.

A escolha das diferentes fendas de recepção influencia na forma do pico e na sua intensidade, para uma resolução parcial do duplete $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. Ao escolher uma fenda de recepção de 0.1mm, com um feixe com a mesma largura, permite-se que todo fóton difratado passe por ela. A escolha de uma fenda mais estreita, de 0.05mm, terá uma melhora na resolução entre $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, porém com uma queda na intensidade do feixe pela metade. Utilizando uma fenda de 0.2mm, toda radiação passará pela fenda, ocasionando uma maior intensidade, porém com uma baixa resolução em relação a $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$.

A função da fenda de divergência é a de limitar a divergência vertical do feixe de raios X que incide sobre a superfície da amostra, evitando que o porta amostra seja irradiado. Um cuidado especial deve ser tomado quando iniciamos a varredura em baixos ângulos, pois tanto a amostra como o porta amostra podem ser irradiados pelo feixe, o que causa o aumento da intensidade do *background*.

Por outro lado o emprego de fendas de divergência de grande abertura angular afeta indiretamente a resolução do difratograma. Este efeito está associado ao fato de que os porta amostras tipicamente utilizados em difratômetros de pó serem na forma de placas planas. O emprego de placas planas acarreta que parte da amostra iluminada pelo feixe de raios X situa-se fora do círculo de focalização. Rigorosamente, uma placa plana apenas tangencia o círculo de focalização. Este fato se traduz numa perda de foco que é tanto maior quanto maior for o ângulo determinado pela fenda de divergência. Por sua vez, como em ótica geral, a perda de foco se traduz em perda de resolução.

2.8.3 Erro da divergência axial

O erro da divergência axial é devido a divergência do feixe de raios X ao longo do eixo do difratômetro, no plano da amostra. Esta divergência ocorre porque uma fonte de raios X estendida é usada. A linha focal (F) de um tubo selado de raios X é tipicamente de 10mm à 12mm.

A fenda divergente não limita a divergência do feixe no plano da amostra. Esta divergência axial é controlada pelo colimador S1, consistindo de finas folhas de Mo de comprimento e espaçamento fixos, entre a fonte e a fenda divergente. Um segundo colimador S2 é geralmente colocado entre a amostra e a fenda de recepção FR, ou entre a fenda de recepção e o detector, produzindo um alargamento da assimetria do perfil de difração em baixas direções 2θ . A divergência axial introduz um deslocamento negativo nos picos de difração até 90^0 (em 2θ), e progressivamente, um deslocamento positivo além de 90^0 . A forma do erro da divergência axial é dado por:

$$\Delta 2\theta = -h^2(K_1 \cot 2\theta + K_2 \operatorname{cosec} 2\theta) / 3R^2 \quad (2.36)$$

Onde h é a largura axial da amostra, R é o raio do círculo do goniômetro, K_1 e K_2 são constantes determinadas pelas características específicas do colimador.

Os colimadores Soller, S_1 e S_2 , subtendem tipicamente um ângulo de $\pm 2.5^0$ e removem em muito a divergência axial. Um cristal monocromador irá também reduzir a divergência axial. Por estas razões, a configuração de alguns equipamentos emprega um monocromador e não um segundo colimador Soller. O efeito da divergência axial será tanto menor quanto menor for o espaçamento das lâminas no bloco colimador ou quanto maior o comprimento do colimador. O aumento da colimação também reduz significativamente a intensidade da radiação.

Removendo-se o colimador axial a intensidade dos raios X aumenta, aumentando também o background e introduzindo assimetrias adicionais no perfil difratado. Em certos equipamentos utilizam-se colimadores Soller menores e mais longos, reduzindo a divergência axial a $\pm 1^0$, tornando a linha de difração mais simétrica, mas com uma considerável perda na intensidade. Embora uma combinação de outros efeitos produza assimetrias no perfil das linhas de difração - com o problema aumentado em baixos ângulos - a divergência axial é o que contribui mais para este efeito.

2.9 MÉTODO DE RIETVELD

2.9.1 Introdução

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural escolhido. O padrão calculado é obtido pela introdução direta das informações sobre simetria do grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas e posições de ocupação dos átomos. O padrão calculado, ao se ajustar ao padrão observado, fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

Para o refinamento pelo método de Rietveld são necessárias medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ e um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal.

O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como determinação de tamanho de cristalitos e microdeformações.

2.9.2 A Teoria do Método de Rietveld

A teoria do método de Rietveld foi desenvolvida em 1969 para o refinamento de estruturas a partir de dados obtidos de um feixe de nêutrons (Rietveld, 1969). Rietveld aplicou um modelo analítico para o cálculo da intensidade da linha difratada e forma do perfil:

$$y_i = I_k \exp\left[-b_k(2\theta_i - 2\theta_k)^2\right] \quad (2.37)$$

onde :

$$I_k = \frac{tS_k^2 j_k L_k 2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \quad b_k = \frac{4 \ln 2}{H_k^2}$$

y_i é a intensidade no i -ésimo ponto devido à k -ésima linha; t = largura do passo do detector;

$S_k^2 = F_k^2 + J_k^2$ é o fator de estrutura nuclear e magnético; j_k é a multiplicidade da k-ésima reflexão; L_k é o fator de Lorentz; $2\theta_k$ é o ângulo de Bragg calculado; $2\theta_i$ é o ângulo do i-ésimo ponto no padrão e H_k é a intensidade da largura à meia altura da reflexão.

A função de perfil é uma função gaussiana com área integrada, I_k , calculada a partir da estrutura. A forma gaussiana da função de perfil aproxima corretamente a reflexão observada. As posições das linhas são fixadas pelos parâmetros de rede.

O alargamento das linhas do perfil de difração de nêutrons como função do ângulo de espalhamento e dos colimadores do feixe foi analisado previamente por Caglioti. Rietveld incorporou este resultado na descrição da função de perfil:

$$H_k = U \tan^2\theta_k + V \tan\theta_k + W \quad (2.38)$$

A dependência angular da largura é, portanto, função dos parâmetros U , V e W .

A teoria descrita foi adaptada para aplicação em difração de raios X, modificando-se a função de perfil e adicionando-se outras correções.

2.9.3 Cálculo da intensidade de cada ponto

A função minimizada durante o processo de refinamento do padrão de difração pelo MR é o Resíduo, S_y , que é definido como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (2.39)$$

onde $w_i = 1/y_{oi}$, y_{oi} como o i-ésimo ponto medido do difratograma, e y_{ci} a intensidade calculada para esse ponto, durante o refinamento de Rietveld. No entanto, devemos considerar que a superposição de picos é muito comum, de modo que é incluída uma somatória que envolve a soma sobre todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto (Young, 1993). A presença de mais de uma fase pode acontecer e a intensidade neste ponto será devida à contribuição de picos superpostos pertencentes a todas elas.

A equação usada para o cálculo da intensidade no método de Rietveld é:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (2.40)$$

onde ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade¹ superficial no ponto i , S_{ϕ} é o fator de escala, $J_{h\phi}$ é a multiplicidade da reflexão h , $J_{h\phi}$ é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura, $P_{h\phi}$ é a função para corrigir a orientação preferencial, y_{bi} a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo ponto, $G_{h\phi i}$ e $a_{h\phi i}$ são respectivamente os valores da função de perfil e da função assimetria no i -ésimo ponto. A função perfil G é utilizada para modelar o pico de difração no método de Rietveld. A intensidade do pico é distribuída sob essa função, que deve ser normalizada, isto é, a integral entre $-\infty$ e $+\infty$ deve ser igual a 1, para que a intensidade integrada dos picos ($L_p|F|^2$) não seja alterada por fatores não intrínsecos às características do material.

O alargamento causado pelo instrumento tem a forma de uma função de Voigt, convolução de Gauss com Lorentz (Butkov, 1973), porém com alterações causadas pela divergência axial que causa uma assimetria acentuada do pico a baixos ângulos. As características físicas do material, como tamanho de cristalito e microdeformações, também produzem um pico com a forma de Voigt. Na equação 2.40 estamos considerando que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade nesse ponto.

A equação 2.40 contém os parâmetros variáveis necessários para o ajuste do padrão de difração observado. Os dados coletados a serem refinados pelo método de Rietveld são registrados de forma digitalizada. Os valores das intensidades numéricas, y_i , são registrados por um detector acoplado ao difratômetro, um a um, de acordo com o incremento (passos) i , escolhido para o padrão.

2.9.4 Rugosidade Superficial

A amostra a ser utilizada em experimentos de difração deve ter superfície plana, de modo que a superfície intercepte todo o feixe incidente, formando ângulos iguais entre a

¹ A rugosidade superficial deve ser tratada como uma característica da amostra, e não da fase, devendo então ficar fora de todas as somatórias.

radiação incidente e radiação espalhada. Entretanto, na prática a amostra pode conter pequenas irregularidades. O efeito destas irregularidades é a redução da intensidade espalhada para todos os ângulos de espalhamento de modo que a superfície irradiada total não é efetiva. O efeito da rugosidade de superfície é um efeito de absorção específico que reduz a intensidade mais em ângulos baixos do que em ângulos altos.

Para amostras com rugosidade de superfície alta, observa-se um decréscimo das intensidades dependente do ângulo, causado por microabsorção dos raios X. Os parâmetros térmicos obtidos durante o refinamento podem ser afetados por este efeito, resultando em valores negativos. A introdução de um modelo para rugosidade de superfície pode melhorar os parâmetros térmicos obtidos a partir de dados de raios X.

2.9.5 Fator de Escala

O fator de escala da fase Φ é dado por:

$$S_{\phi} = C \frac{\sigma_{\phi} N_{c\phi}^2 \nu}{\rho_{\phi}} \quad (2.41)$$

onde C é uma constante que depende das condições experimentais, ρ e Φ , são respectivamente, as densidades real e teórica da amostra, ν é o volume da amostra atingido pelos raios X e $N_{c\phi}$ é o volume da cela unitária da fase Φ .

2.9.6 Fator de Estrutura

O fator de estrutura é descrito por:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1} N_n f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \exp(-M_n) \quad (2.42)$$

onde f_n é o fator de espalhamento para o átomo n ; h, k, l são os índices de Miller; x_n, y_n, z_n são as coordenadas de posição do átomo n ; N_n é o sítio de ocupação dividido pela multiplicidade do sítio e M_n é o parâmetro de vibração térmica dado por:

$$M_n = 8\pi^2 \bar{u}_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (2.43)$$

u_s^2 é o desvio médio quadrático do deslocamento térmico do n-ésimo átomo paralelo ao vetor de difração.

2.9.7 Descrição da Linha de Base

A linha de base é consequência de vários fatores, como fluorescência da amostra, ruído do detector, espalhamento por difusão térmica na amostra, fases amorfas na amostra, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios X no ar, fendas do difratômetro e espalhamento no porta amostra. Um dos métodos para se estimar a linha de base é utilizar uma função que deve considerar possíveis contribuições de componentes amorfos e do espalhamento por difusão térmica. Para isso utilizamos um polinômio de 5ª ordem:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (2.44)$$

onde os coeficientes do polinômio B_m são parâmetros ajustáveis e $BKPOS$ é a origem do polinômio.

O grau de curvatura da radiação de fundo calculada pode ser aumentado com o aumento da ordem do polinômio.

Quando a forma do pico é bem definida, a radiação pode ser ajustada mesmo nos padrões mais complexos. Entretanto, se o padrão não tiver boa resolução os parâmetros da radiação de fundo tenderão a se correlacionar com outros parâmetros, particularmente os fatores de temperatura. A correlação leva a uma subestimação dos valores de desvio padrão para os fatores de temperatura.

Uma outra maneira de descrever a linha de base, quando esta for muito complexa ou quando o ajuste polinomial não conseguir descrevê-la corretamente, é utilizar uma interpolação linear entre estes pontos. Este método consiste em selecionar o máximo possível de pontos da linha de base para que a mesma seja descrita o mais corretamente possível.

Há outros métodos como a subtração da linha de base do perfil difratado (von der Linden and Dose, 1999) ou estimado (David and Sivia, 2001). Riello (Riello and Fagherazzi, 1995) propôs uma modelagem em bases físicas da linha de base, levando em conta as contribuições dos espalhamentos do ar, incoerente e difuso. Efeitos de fluorescência foram desprezados,

pois sua contribuição pode ser eliminada (ou reduzida) pelo uso de monocromadores. Pelo modelo de Riello, a linha de base é descrita como:

$$y_i^{bk} = K^{inc} I_i^{inc} + K^{dis} [1 - \exp(-ks_i^2)] I_i^{coe} + Y_i^{ar} \quad (2.45)$$

onde K^{inc} é o fator de escala para o espalhamento incoerente, K^{dis} é o fator de escala do espalhamento difuso, I_i^{inc} é o espalhamento incoerente do i -ésimo passo, I_i^{coe} o espalhamento coerente do i -ésimo passo corrigido o fator de polarização, k é o parâmetro de desordem global usado na descrição do espalhamento difuso devido a vibração térmica e Y^{ar} representa a contribuição do espalhamento do ar.

2.9.8 Ajuste do Padrão de Difração Calculado ao Padrão Observado

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados. Este método apresenta algumas vantagens como rapidez de resolução e determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento. Entretanto, devido a grande correlação das variáveis envolvidas, o método pode levar a divergência dos valores durante os ciclos do refinamento.

Outro fator que deve ser considerado cuidadosamente durante o ajuste é a forma do perfil dos picos de difração. O ajuste da forma do perfil dos picos para os padrões de difração de raios X é difícil devido à forte assimetria e dependência angular da forma. Estas características são geradas pela combinação dos efeitos instrumentais e da amostra.

2.9.10 Método dos Mínimos Quadrados

A aproximação entre os padrões, calculado e observado, é feita pelo método de mínimos quadrados. A função a ser minimizada durante o refinamento do padrão de difração é o Resíduo, S_y , equação 2.39.

A minimização por mínimos quadrados envolve um conjunto de equações que contém as derivadas das intensidades calculadas, y_{ic} , em relação aos parâmetros ajustáveis. As equações

são resolvidas por inversão de matriz com elementos M_{jk} (FullProf). Os elementos da matriz normal são dados por :

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (2.46)$$

onde x_j e x_k representam os parâmetros ajustáveis.

Os procedimentos de aproximação por mínimos quadrados levam a criação e inversão de uma matriz $m \times m$, onde m é o número de parâmetros refinados. A função residual não é uma função linear, a solução deve ser encontrada através de um procedimento iterativo que considere as modificações infinitesimais, Δx_k :

$$\Delta x_k = \sum_j M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (2.47)$$

As modificações são aplicadas aos parâmetros iniciais, aproximando o modelo a cada ciclo do refinamento. O modelo inicial deve ser o mais próximo possível da realidade devido à relação não linear entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades. O desvio padrão para o j -ésimo parâmetro ajustado é dado por :

$$\sigma_j = \left[M_{jj}^{-1} \frac{\sum w_i (y_{0i} - y_{ci})^2}{N - P + C} \right] \quad (2.48)$$

M_{jj}^{-1} é o elemento diagonal da inversa da matriz normal, N é o número de observações, P é o número de parâmetros ajustados, e C é o número de vínculos impostos.

A minimização por mínimos quadrados gera os parâmetros necessários para a avaliação do refinamento.

2.9.11 Funções do Perfil de Padrões de Difração

O alargamento causado pelo instrumento tem a forma de uma função de Voigt, convolução de Gauss com Lorentz (Butkov, 1973), porém com alterações causadas pela divergência axial, que causa uma assimetria acentuada do pico a baixos ângulos. As características físicas do material, como tamanho de cristalito e microdeformações, também produzem um pico com a

forma de Voigt. Nessa equação, estamos considerando que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade nesse ponto.

Algumas das funções perfil simétricas mais utilizadas são:

1 – Gaussiana (G)

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp\left[C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2\right] \quad (2.49)$$

$$C_0 = 4 \ln 2$$

2 – Lorentziana (L)

$$\frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \frac{1}{\left[1 + C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2\right]} \quad (2.50)$$

$$C_1 = 4$$

3 – Pseudo-Voigt (pV)

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (2.51)$$

$$pV = \eta \frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \frac{1}{\left[1 + C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2\right]} + (1 - \eta) \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp\left[C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2\right] \quad (2.52)$$

onde o parâmetro η pode ser ajustado mediante uma função linear de 2θ através das variáveis refináveis NA e NB .

$$\eta = NA + NB$$

4 – Pearson VII

$$\frac{C_2}{H_k} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1)(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2 \right]^m \quad (2.52)$$

onde $m = NA + NB/2\theta + NC/(2\theta)^2$, NA , NB e NC são os parâmetros a refinar.

5 – Thompson-Cox-Hasting pseudo Voigt Modificada

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.53)$$

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3$$

$$q = \Gamma_L / \Gamma$$

$$\Gamma = \left(\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5 \right)^{0.2} = H_k$$

$$A = 2.69269$$

$$B = 2.42843$$

$$C = 4.47163$$

$$D = 0.07842$$

$$\Gamma_G = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \cos^2 \theta \right)^{1/2}$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta$$

Quando o ajuste não é adequado, os fatores de ocupação e os parâmetros térmicos são fortemente afetados, enquanto que os parâmetros de posição são menos afetados pela escolha da função de perfil.

Nas funções descritas acima, H_k representa a largura total a meia altura (FWMH) para a k -ésima reflexão, que pode ser descrita como:

$$FWMH^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.54)$$

Onde U , V , W são os parâmetros a refinar. Os valores de U , V e W para uma dada amostra dependem da configuração instrumental e da função do perfil escolhida.

As funções de perfil de reflexão incluem os efeitos das características instrumentais e das características da amostra que causam aberrações como a transparência, deslocamento da amostra, alargamento dos perfis de reflexão devido a tamanho de cristalitos e microdeformação (TCHZ). Os resultados obtidos no refinamento para os efeitos instrumentais podem ser avaliados pela geometria utilizada. Os efeitos gerados pela amostra, entretanto, podem exigir uma avaliação microestrutural mais detalhada. Um material monofásico pode conter duas distribuições diferentes de tamanhos de cristalito (ou microdeformação ou outra característica da amostra que altere o alargamento do perfil) ocorrendo sobreposição de um perfil largo e um perfil mais estreito na posição de cada reflexão de Bragg no padrão de difração.

2.9.12 Função de Assimetria

A função de assimetria (a_{ik}) está relacionada com a assimetria do pico de difração devido às aberrações instrumentais e características físicas da amostra, dada por:

$$a_{ik} = 1 - \frac{A(\sin a l \Delta 2\theta)(\Delta 2\theta)}{\tan \theta_k} \quad (2.55)$$

onde A é o parâmetro de assimetria que também é ajustado no refinamento pelo método dos mínimos quadrados e $\Delta 2\theta = 2\theta_i - 2\theta_k$

2.9.13 Orientação Preferencial

A orientação preferencial é a tendência dos cristalitos em apresentarem um ou mais planos orientados em uma determinada direção ao invés de assumirem uma distribuição aleatória. Quando uma amostra em pó ao ser compactada, ou depositada, em um porta amostra, os cristais tendem a se orientar para faces de um plano, produzindo uma perturbação nos resultados estruturais, pois as intensidades difratadas serão mais intensas. As funções utilizadas para corrigir este efeito são:

A função de Rietveld-Toraya descrita por:

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_h^2) \quad (2.56)$$

e a função de March-Dollase

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \left[(G_1 \cos \alpha_h)^2 + \frac{\text{sen}^2 \alpha_h}{G_1} \right]^{-3/2} \quad (2.57)$$

onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e α_h é o ângulo formado entre os planos hkl e o vetor da orientação preferencial.

2.9.14 Indicadores do refinamento - Figuras de Mérito

Um refinamento chegou ao seu fim quando os parâmetros não variam mais e a função minimizada atingiu um valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem informações para o prosseguimento do refinamento, ou para encerrá-lo. Esses índices são o R ponderado (R_{wp}), o S e o R_{BRAGG} .

O R_{wp} é definido como:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_j w_i (y_{oi} - y_j)^2}{\sum_j w_i y_{oi}^2} \right)^{1/2} \quad (2.58)$$

Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. Se estiver aumentando, um ou vários parâmetros estão divergindo do valor real, ou seja, estão se afastando do valor que o mínimo e o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada. O parâmetro S é definido como:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.59)$$

Onde R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . O valor de S deve estar próximo de 1.0 ao final do refinamento. R_{exp} é dado por:

$$R_{exp} = 100 \left[(N - P) / \sum w_j (y_{oi})^2 \right]^{1/2} \quad (2.60)$$

Sendo N o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento, e P é o número de parâmetros refinados.

Todos esses índices fornecem subsídios para se julgar a qualidade do refinamento. Entretanto, nenhum deles está relacionado com a estrutura do cristalino e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{BRAGG} , que é descrito como:

$$R_{BRAGG} = 100 \left[\left(\sum (I_{k(obs)} - I_{k(cal)}) \right) / \left(\sum I_{k(obs)} \right) \right] \quad (2.61)$$

onde I_k é a intensidade atribuída à k -ésima reflexão de Bragg ao final do refinamento. $I_{k(obs)}$ não é realmente observado, é a intensidade integrada atribuída a reflexão de Bragg (hkl) obtida a partir de:

$$I_{k(obs)} = \sum_j w_j J_k Lp_k |F_k|^2 \frac{y_{i(obs)}}{y_{i(calc)}} \quad (2.62)$$

2.9.15 Análise Quantitativa de Fases pelo Método de Rietveld

A teoria envolvida na descrição da análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld é semelhante às teorias aplicadas nas análises por métodos tradicionais.

O método consiste no ajuste do padrão de difração experimental com os perfis calculados e radiação de fundo, obtendo-se a informação quantitativa de fases através dos fatores de escala para cada fase na mistura.

A intensidade de uma linha de difração hkl de uma fase α é dada por:

$$I_{\alpha,hkl} = \frac{K_{\alpha,hkl} X_{\alpha}}{\rho_{\alpha} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_m} \quad (2.63)$$

onde :

X_α é a fração em peso da fase α ; ρ_α é a densidade da fase α ; $(\mu/\rho)_m$ é o coeficiente de absorção de massa da mistura e $K_{\alpha,hkl}$ é uma constante para uma dada estrutura cristalina α e conjunto de condições experimentais:

$$K_{\alpha,hkl} = \frac{I_0 \lambda^3 e^4}{32\pi r m_e^2 c^4} \frac{M [F_{i\alpha}]^2}{2V_\alpha^2} \frac{(1 + \cos^2 2\theta) \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{(\sin^2 \theta \cos \theta)} \quad (2.64)$$

I_0 é a intensidade do feixe incidente; r é o raio do difratômetro (distância da amostra ao detector); λ é o comprimento de onda da radiação X; c é a velocidade da luz; e é a carga do elétron; m_e é a massa do elétron; M é a multiplicidade da reflexão i ; V_α é o volume da célula unitária da fase α e $F_{i\alpha}$ é o fator de estrutura para a reflexão i , que relaciona a intensidade a estrutura cristalina.

O termo $\frac{(1 + \cos^2 2\theta) \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{(\sin^2 \theta \cos \theta)}$ refere-se às as correções da polarização de Lorentz.

A constante $K_{\alpha,hkl}$ da equação 2.64 pode ser dividida em dois termos . O primeiro termo :

$$K = \frac{I_0 \lambda^3 e^4}{32\pi r m_e^2 c^4} \quad (2.65)$$

depende das condições experimentais e é independente dos efeitos de ângulo e da amostra.

O segundo termo:

$$R_{\alpha,hkl} = \frac{M [F_{i\alpha}]^2}{2V_\alpha^2} \frac{(1 + \cos^2 2\theta) \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{(\sin^2 \theta \cos \theta)} \quad (2.66)$$

A equação 2.63 pode ser escrita em termos de (2.64) e (2.65):

$$I_{hkl} = K \left(\frac{1}{2\mu} \right) R_{hkl} \quad (2.67)$$

Em uma mistura, a intensidade da reflexão hkl da fase α é :

$$I_{\alpha,hkl} = C_\alpha K \left(\frac{1}{2\mu_m} \right) R_{\alpha,hkl} \quad (2.68)$$

onde C_α é o volume da fase α e μ_m é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Em termos da fração em peso, W_α , a equação 2.68 pode ser escrita :

$$I_{\alpha,hkl} = \frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} K \frac{\rho_m}{2\mu_m} R_{\alpha,hkl} \quad (2.69)$$

A intensidade em um dado passo é determinada pela equação :

$$y_i(c) = S \sum L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{ib}(c) \quad (2.70)$$

O fator de escala , S , que determina o ajuste das intensidades, pode ser escrito :

$$S = \frac{K}{V^2 \mu} \quad (2.71)$$

onde V é o volume da célula unitária e μ é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Para uma mistura multifásica a equação 2.20 pode ser reescrita em função das p fases contidas na mistura:

$$y_i(c) = \sum S \sum J_{kp} L_{kp} |F_{kp}|^2 \phi_{ikp} + y_{ib} \quad (2.72)$$

Reescrevendo a equação 2.71 em termos das frações em peso e do coeficiente de absorção linear da mistura :

$$S_{\alpha} = \frac{W_{\alpha} K}{\rho_{\alpha} V_{\alpha}^2 \mu^*} \quad (2.73)$$

onde:

μ^* é o coeficiente de absorção linear da amostra; W_{α} é a fração em peso da fase α ; ρ_{α} e V_{α} são a densidade e o volume da célula unitária da fase α .

Portanto, na análise por Rietveld os fatores de escala contém a informação necessária sobre a fração em peso de cada fase. Para uma mistura bifásica:

$$W_{\alpha} = W_{\alpha} / (W_{\alpha} + W_{\beta}) \quad (2.74)$$

A equação (2.74) pode ser resolvida para as frações das fases α e β , resultando em uma equação para a fração em peso da fase α em termos da informação do fator de escala:

$$W_{\alpha} = \frac{S_{\alpha} \rho_{\alpha} V_{\alpha}^2}{(S_{\alpha} \rho_{\alpha} V_{\alpha}^2 + S_{\beta} \rho_{\beta} V_{\beta}^2)} \quad (2.75)$$

As frações em peso são facilmente determinadas, desde que os fatores de escala sejam refinados no programa e as densidades sejam avaliadas pelo volume e conteúdo da célula unitária.

A fração em peso do i -ésimo componente de uma mistura de n fases pode ser obtida a partir da equação:

$$W_i = \frac{S_i \rho_i V_i^2}{\sum S_j \rho_j V_j^2} \quad (2.76)$$

Um segundo procedimento que pode ser aplicado ao método de Rietveld é a adição de uma fração em peso conhecida, de um material padrão, como Silício ou Alumina, por exemplo. Um parâmetro adicional C pode ser obtido do padrão, sendo W_α um valor conhecido:

$$C = S_\alpha \rho_\alpha / W_\alpha = K(\rho_m / 2\mu_m) \quad (2.77)$$

Este parâmetro pode ser utilizado para determinar a fração em peso de outras fases da mistura.

A fração em peso da fase β :

$$W_\beta = S_\beta \rho_\beta V_\beta^2 / C \quad (2.78)$$

S_β é um parâmetro refinável, ρ_β pode ser calculado da composição e parâmetros de célula da fase β e C é determinada através do padrão. Este método é análogo aos métodos tradicionais de análise quantitativa.

A fração em peso de um componente amorfo pode ser determinada por este método se o perfil do componente amorfo puder ser ajustado pelo polinômio de Rietveld para a radiação de fundo. A diferença entre a soma das frações em peso dos componentes cristalinos e a unidade é a fração em peso total dos componentes amorfos.

2.10 Método da Minimização da Diferença da Derivada (DDM)

O método de refinamento de estrutura desenvolvido por Leonid Solovyov (Solovyov, 2004), toma como base a minimização da diferença da derivada do perfil completo de difração. Esta é uma alternativa interessante ao método de Rietveld, pois não é necessária a modelagem da linha de base, o que reduz os erros sistemáticos causados por uma inadequada forma de descrevê-la. A dificuldade em descrever a linha de base descrita acima torna este método muito interessante no uso em materiais contendo uma grande quantidade de fase

amorfa. Este programa foi desenvolvido a partir do programa DBWS-9006 com algumas modificações e correções. Nele está implementado tanto o método de Rietveld convencional como o DDM, com todas as rotinas para utilização em difração de Nêutrons e raios X, método LeBail, análise quantitativa de fases e análise microestrutural. Um diferencial neste programa é a possibilidade de calcular as distâncias interatômicas.

A função de minimização pode ser descrita como:

$$\sum \left\{ w \left[\frac{\partial}{\partial \theta} (I_0 - I_c) \right]^2 + w^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} (I_0 - I_c) \right]^2 + \dots + w^k \left[\frac{\partial^k}{\partial \theta^k} (I_0 - I_c) \right]^2 \right\} \quad (2.79)$$

onde I_0 e I_c são as intensidades observada e calculada, θ é o ângulo de difração, w é o peso. Aplicando o formalismo de Savitzky-Golay (Savitzky and Golay, 1964) para o cálculo da derivada, escrevemos a função de minimização como:

$$MF = \sum_{i=m+1}^{N-m} \sum_k w_i^k \left(\sum_{j=-m}^m c_j^k \Delta_{i+j} \right)^2 \quad (2.80)$$

onde c_j^k são os coeficientes para a derivada de ordem k com o intervalo de convolução $[-m, m]$, N é o número de pontos no perfil e Δ é a diferença $I_0 - I_c$. A variável de estrutura e os parâmetros do perfil v_r são refinados resolvendo a equação:

$$\sum_{i=m+1}^{N-m} \sum_k w_i^k \left(\sum_{j=-m}^m c_j^k \Delta_{i+j} \right) \left[\sum_{j=-m}^m c_j^k \frac{\partial I_{c,i+j}}{\partial v_r} \right] = 0 \quad (2.81)$$

Onde:

$$w_i^k = \left[\sum_{j=-m}^m (c_j^k)^2 (\sigma_{i+j})^2 \right]^{-1}$$

σ_i é a variância no perfil da intensidade observada I_{oi} .

As figuras de mérito para o DDM podem ser calculadas analogamente ao refinamento de Rietveld convencional. Com os indicadores do refinamento definidos como:

$$R - DDM = 50 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^2 \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left[\sum_{j=-m}^m s_j^k (Y_{O_{i+j}} - Y_{C_{i+j}}) \right]^2}{\sum_{k=2}^2 \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left[\sum_{j=-m}^m s_j^k Y_{O_{i+j}} \right]^2} + \frac{\sum_{i=m+1}^{N-m} w_i \left[Y_{O_i} - \sum_{j=-m}^m s_j^0 Y_{O_{i+j}} \right]^2}{\sum_{i=m+1}^{N-m} w_i Y_{O_i}^2}} \quad (2.82)$$

$$DDM - R_w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^2 \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left[\sum_{j=-m}^m s_j^k (Y_{O_{i+j}} - Y_{C_{i+j}}) \right]^2}{\sum_{k=2}^2 \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left[\sum_{j=-m}^m s_j^k Y_{O_{i+j}} \right]^2}} \quad (2.83)$$

$$DDM - R_{\text{exp}} = 100 \sqrt{\frac{2(N - P + C)}{\sum_{k=2}^2 \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left[\sum_{j=-m}^m s_j^k Y_{O_{i+j}} \right]^2}} \quad (2.84)$$

onde N é o número de pontos utilizados no refinamento, P é o número de parâmetros refinados, e C é o número total de vínculos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção da amostra (Bi, Pb) – 2223

No presente trabalho empregamos a composição nominal $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,32}\text{Sr}_{1,84}\text{Ca}_{1,97}\text{Cu}_3\text{O}_x$. Para produzir a amostra misturamos óxidos e carbonatos de alta pureza (Alfa Aesar, 99,99%), Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO na estequiometria desejada 1,84 : 0,32 : 1,84 : 1,97: 3, respectivamente. A tabela 3.1 contém os valores de massa de cada reagente necessário para preparar 35g do precursor.

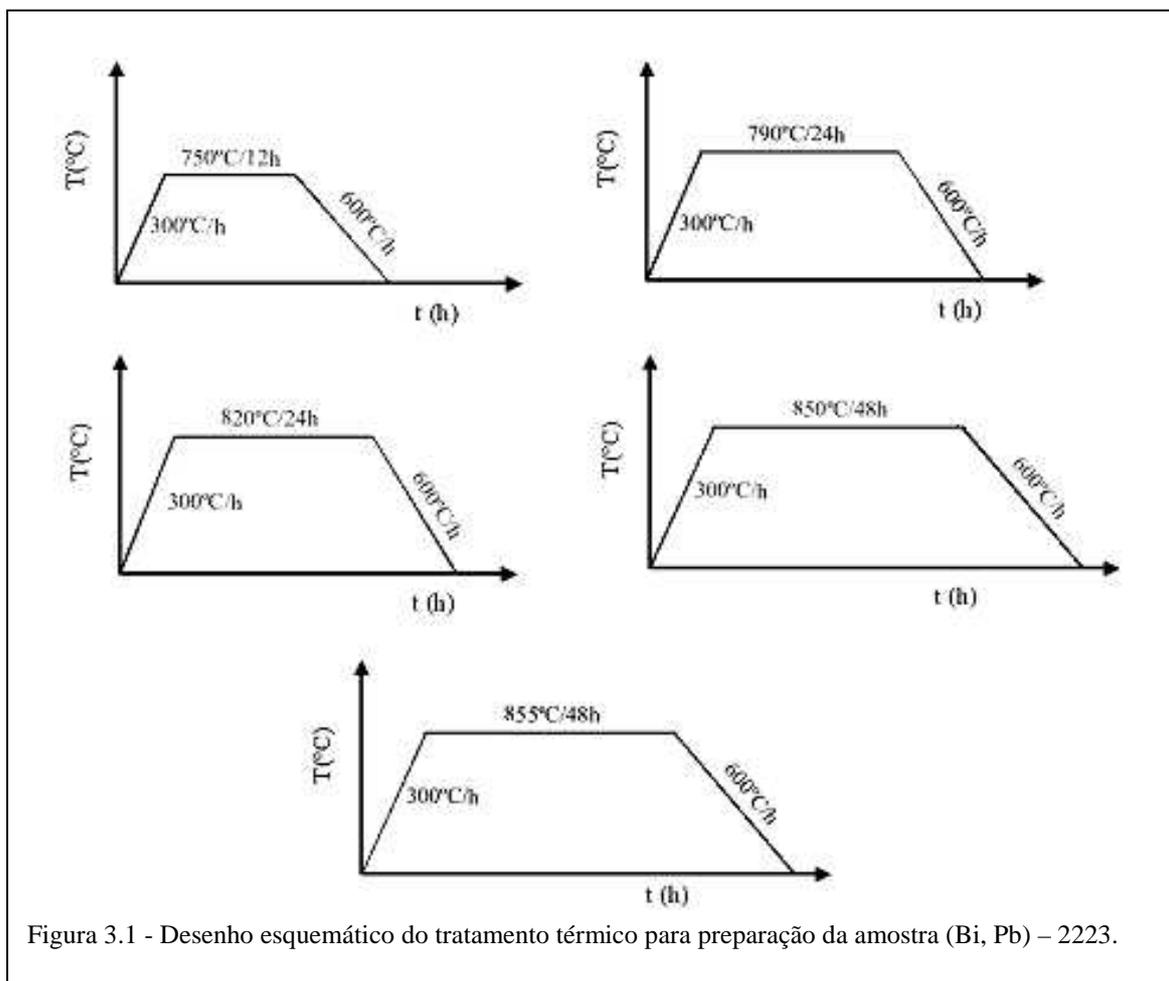
Tabela 3.1 – Valores das massas utilizadas para preparação de 35 gramas.

Óxidos e carbonatos	Peso Molar (g/mol)	Elementos	Massa Total (g)	Massa Necessária (g)
Bi_2O_3	465,9590	$\text{Bi}_{1,84}$	428,6822	12,4249
PbO	223,2094	$\text{Pb}_{0,32}$	71,4270	2,0702
SrCO_3	147,6299	$\text{Sr}_{1,84}$	271,6390	7,8732
CaCO_3	100,0870	$\text{Ca}_{1,97}$	197,1719	5,7148
CuO	79,5457	Cu_3	238,6371	6,9166
Total			1207,5573	34,9997

Após a pesagem de cada reagente, os pós foram misturados e homogeneizados em um gral de ágata e levados ao forno para uma série de tratamentos térmicos, a fim de promover a formação da fase (Bi,Pb) – 2223. Cada tratamento térmico consiste em um aquecimento com taxa de $300^\circ\text{C}/\text{min}$, até atingir a temperatura de patamar T_p , onde irá permanecer por um determinado tempo t_p . Em seguida, o material é resfriado até a temperatura ambiente a uma taxa de $600^\circ\text{C}/\text{min}$. O desenho esquemático da rota de tratamento térmico para obtenção da fase de interesse pode ser observado da figura 3.1.

O primeiro ciclo de tratamento térmico consiste em um aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura de patamar de 750°C ($T_p = 750^\circ\text{C}$), com uma taxa de $300^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo nesta temperatura por 12h ($t_p = 12\text{h}$). O material foi então resfriado até temperatura ambiente a uma taxa de $600^\circ\text{C}/\text{min}$. Após o resfriamento, o material foi macerado e tratado novamente, com as mesmas taxas de aquecimento e resfriamento, com temperatura de patamar $T_p = 790^\circ$ por 24h.

Terminado este ciclo, o material foi macerado e levado ao forno novamente, aquecido a temperatura $T_p = 820^\circ\text{C}$ por 24h. Após o término deste ciclo, o material é novamente macerado e colocado no forno com temperatura de patamar $T_p = 850^\circ\text{C}$ por 48h, repetindo-se as mesmas taxas de aquecimento e resfriamento.



Após este último ciclo, o material é macerado, prensado uniaxialmente na forma de pastilhas e levado ao forno para um novo tratamento com temperatura de patamar $T_p = 855^\circ\text{C}$ por 48h, seguindo-se resfriamento até a temperatura ambiente. Esta última etapa do tratamento foi repetida mais de uma vez, com o objetivo de obter a maior fração possível da fase Bi – 2223. O material resultante desta foi denominado pó precursor. As amostras obtidas ao término de cada ciclo de tratamento foram analisadas por difração de raios X usando um difratômetro de policristais SHIMADZU, modelo XRD-6000, com a varredura no intervalo de 3° a 65° (2θ), passo de $0.04^\circ(2\theta)$ e tempo de contagem de 1s.

A quantificação da fase Bi – 2223 presente na amostra foi realizada através do Método de Rietveld utilizando-se o programa FullProf (Rodríguez-Carvajal, 2001)

3.2 Técnicas Experimentais Utilizadas para Caracterização

3.2.1 Análises térmica diferencial e termogravimétrica simultâneas

A utilização desta técnica possibilita caracterizar o comportamento térmico do material, observando-se as temperaturas de fusão e recristalização das fases presentes nas amostras em condições controladas.

Foram realizadas análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TGA) para encontrar a temperatura de fusão peritética de cada amostra preparada, possibilitando encontrar a faixa de temperaturas onde ocorre a decomposição do material líquidas e fases sólidas. O resfriamento sob condições controladas possibilitou observar o comportamento de recristalização das fases e encontrar a temperatura para que ocorra uma maior recristalização (recuperação) da fase Bi – 2223.

Com a medida simultânea do TGA com DTA foi possível comparar a perda de massa do material com os picos endotérmicos e exotérmicos, possibilitando uma maior compreensão das reações que estão ocorrendo na amostra, principalmente em relação às perdas de chumbo e oxigênio.

Neste trabalho utilizamos o DTA/TGA simultâneo da *TA Instruments*, modelo DTA100, figura 3.2, instalado no CEPEL. Todas as análises foram realizadas utilizando-se uma taxa de aquecimento de 300°C/h com fluxo de ar (50ml/s), da temperatura inicial de 25°C até 950°C, e resfriamento subsequente a 25°C. Em cada medição colocou-se cerca de $23 \pm 0,1$ mg de pó precursor em cadinhos de alumina.



Figura 3.2 – DTA/TGA, TA Instruments

3.2.2 Análise por Difração de Raios X

A análise por difração de raios X possibilita a identificação das estruturas cristalinas presentes na amostra. Inicialmente, utilizamos o difratômetro PANALYTICAL, modelo X'PERT-PRO, figura 3.3, instalado no CEPTEL. Por motivos técnicos, durante o desenvolvimento desta dissertação passamos a usar o difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000, figura 3.4, instalado no Laboratório de Difração de Raios X e Histeresimetria Magnética, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ. O intervalo de varredura usado nas medidas foi de 3° - 65° (2θ) com passo de 0.04° .



Figura 3.3 – Difratorômetro PANALYTICAL, X'PERT PRO.



Figura 3.4 – Difratorômetro de Raios X Shimadzu XRD-6000

3.2.3 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite uma análise qualitativa, possibilitando a identificação dos elementos presentes na amostra, e também análise quantitativa para estabelecer a proporção de cada elemento presente no material. A fluorescência de raios X consiste na exposição da amostra a uma fonte de radiação X de elevada energia para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Os elétrons arrancados situam-se nos níveis mais internos K ou L. O espectro de energia correspondente às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$, que são únicas para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

Para as análises de fluorescência de raios X utilizamos o equipamento Philips PW2510 Sample Changer (figura 3.5), instalado no Laboratório de Fluorescência de Raios X, no Departamento de Geologia, Instituto de Geociências – UFRJ.



Figura 3.5 – Fluorescência de Raios X Philips modelo PW 2510 Sample Changer.

3.2.4 Medida da resistência em função da temperatura

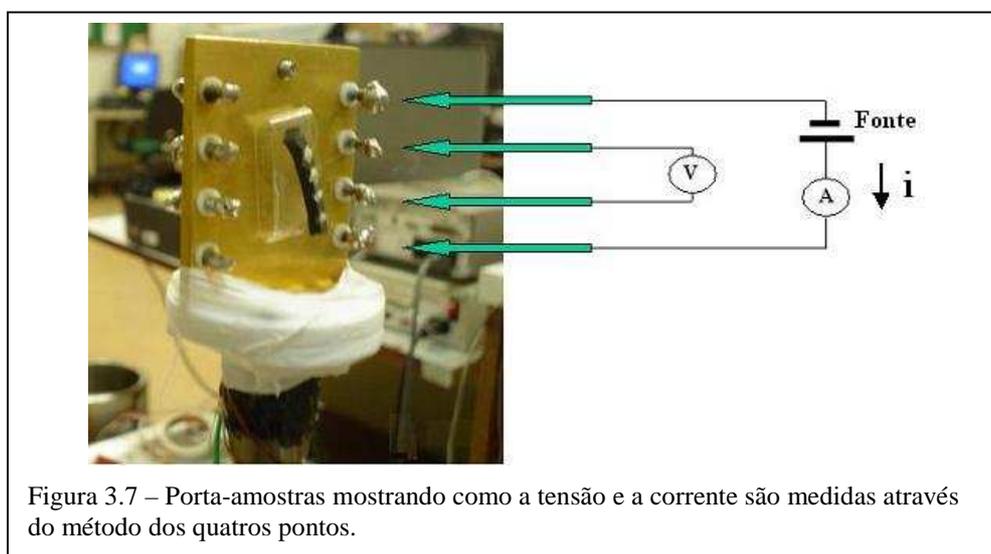
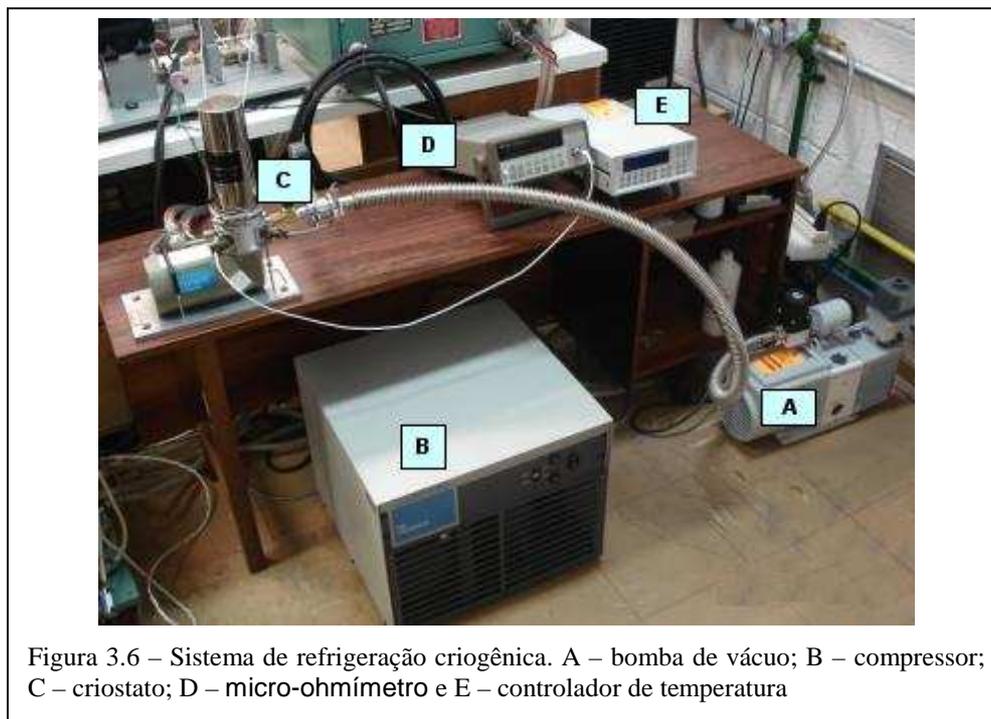
A medição da resistência em função da temperatura permite determinar a temperatura de transição (T_c) do estado normal para o estado supercondutor, onde a

resistividade cai a zero. O sistema utiliza um criostato de ciclo fechado (cryocooler) JANIS CCS-250, com ciclos de compressão e expansão de gás hélio (figura 3.6), capaz de operar na faixa de 10-300 K. A temperatura é monitorada por um controlador de temperatura Lakeshore 331S, sendo medida através de dois sensores de diodo de silício posicionados em dois pontos do porta-amostras e calibrados pelo fabricante. O porta-amostras fica situado sobre um dedo-frio de cobre, no interior do criostato. Em todas as medições a diferença entre as temperaturas medidas pelos dois sensores era da ordem de 0,1 K. Antes da ligação do compressor de hélio, o criostato era evacuado com o auxílio de uma bomba mecânica até que se obtivesse vácuo da ordem de 10^{-3} mbar.

A resistência da amostra é medida por um micro-ohmímetro/nanovoltímetro HP34420A. Esta medição está baseada no método das quatro pontas CC, que consiste em injetar uma corrente contínua através dos terminais mais externos da amostra e nos terminais internos é medida a diferença de potencial (figura 3.6). Conforme a resistência do material vai diminuindo, a diferença de potencial também diminui, porém o fluxo de corrente continua atravessando a amostra com a mesma intensidade, e assim, a resistência pode ser calculada através da Lei de Ohm, onde o valor da resistência que atravessa o material pode ser obtido dividindo-se o valor da diferença de potencial pela corrente que atravessa a amostra.

A amostra é conectada aos terminais do porta-amostras (figura 3.7) através de fios de cobre. Tinta prata foi empregada para efetuar os contatos entre os fios de cobre e as amostras cerâmicas.

O sistema acima descrito é conectado a um computador para controle e aquisição de dados através de um programa em LabView, específico para este sistema.

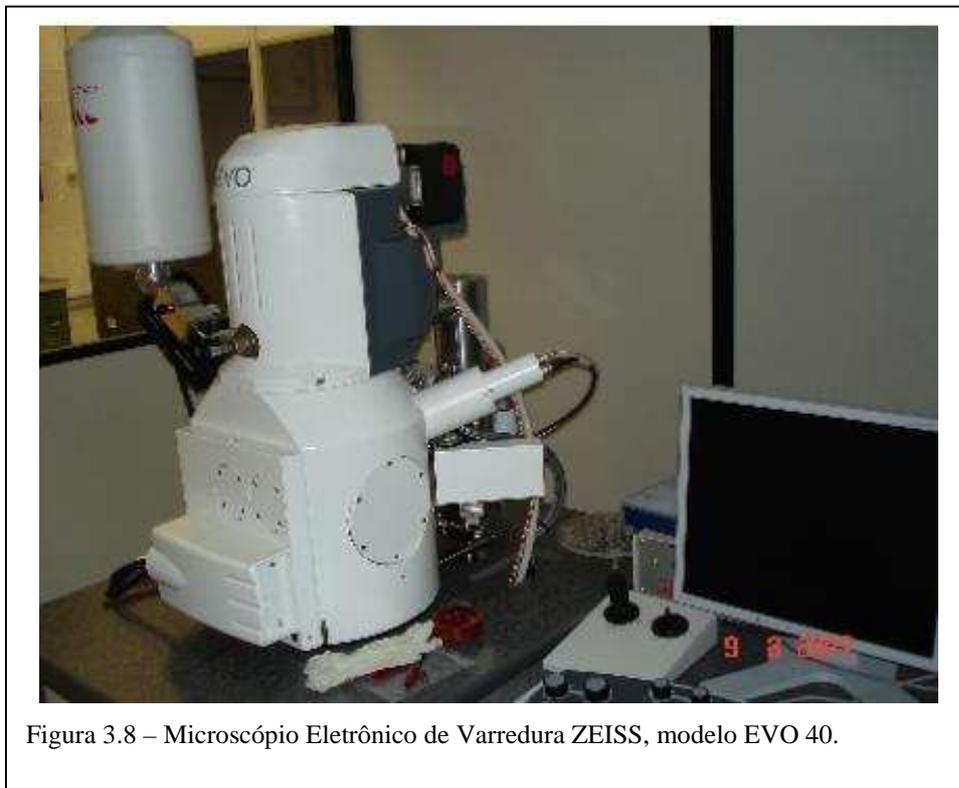


3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura é uma importante técnica, pois nos permite verificar a microestrutura do material, alcançando aumentos superiores aos da microscopia óptica. A finalidade da utilização do MEV no presente trabalho foi de analisar a microestrutura do material, podendo investigar, como o material está se comportando com os diferentes tratamentos térmicos a que foi submetido.

A utilização da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) nos permite realizar uma análise semi-quantitativa de cada elemento químico presente em nosso material.

Para a realização das análises de MEV/EDS foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da ZEISS, modelo EVO 40, figura 3.8, instalado no CEPEL.



3.2.6 Susceptibilidade Magnética

A medição de susceptibilidade magnética permite medir a T_c , avaliar a transição do estado normal para o estado supercondutor. Através desta técnica, observamos se o material apresenta ou não o efeito Meissner, que é um dos requisitos para que o material seja supercondutor, juntamente com a resistividade CC nula. Trata-se de um método indutivo, em que um pequeno campo magnético AC é superposto ao campo uniforme que magnetiza a amostra causando uma variação temporal do momento magnético. Materiais na presença de um campo magnético se comportam de acordo com as propriedades de seus átomos e moléculas individuais bem como das interações entre estes. Essas propriedades magnéticas do material podem ser relacionadas à magnetização M , sendo esta definida por:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum \vec{m}_i^p \quad (3.1)$$

onde ΔV é um pequeno volume e m_i é o momento magnético do átomo de índice i .

Os vetores campo magnético, indução magnética e magnetização são relacionados por, quando escritos no sistema internacional:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.2)$$

onde M é a indução magnética e H é o campo magnético. Entretanto B e M se relacionam com H da forma:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \text{ e } \vec{M} = \vec{\chi} \vec{H} \quad (3.3)$$

A partir dessa relação podemos escrever o tensor permeabilidade magnética, $\vec{\mu}$, como sendo:

$$\vec{\mu} = \mu_0 (1 + \vec{\chi}) \quad (3.4)$$

onde $\vec{\chi}$ o tensor susceptibilidade magnética e μ_0 é a permeabilidade no vácuo.

Podemos escrever a permeabilidade e a susceptibilidade diferenciais em função de H na forma:

$$\mu = \mu(H) = \frac{\partial B}{\partial H} \quad (3.5)$$

$$\chi = \chi(H) = \frac{\partial M}{\partial H}$$

(3.6)

É importante considerar H como a superposição de dois campos colineares, $H = H_0 + h$. Expandindo $B(H)$ em torno de H_0 temos:

$$B(H) = B_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n B}{\partial H^n} \right)_{H_0} (H - H_0)^n \quad (3.7)$$

A permeabilidade diferencial pode ser reescrita da forma:

$$\mu = \frac{\partial B}{\partial H} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{\partial^n B}{\partial H^n} \right)_{H_0} (H - H_0)^{n-1} \quad (3.8)$$

Assumindo que $h \ll H_0$ podemos considerar apenas o termo de primeira ordem, isto é:

$$\mu(H_0) = \left(\frac{\partial B}{\partial H} \right)_{H_0} = \left(\frac{\partial B(H_0)}{\partial h} \right)_{h_0} \quad (3.9)$$

A suscetibilidade magnética diferencial pode ser definida de maneira análoga. Logo:

$$\chi(H_0) = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H_0} = \left(\frac{\partial M(H_0)}{\partial h} \right)_{h_0} \quad (3.10)$$

No caso em que h é um campo AC superposto ao campo DC, o atraso da magnetização em relação ao campo, que normalmente é desconsiderado em problemas estacionários, neste caso deve ser considerado. Se o campo aplicado é da forma:

$$H(t) = H_0 + h_0 \cos wt \quad (3.11)$$

a magnetização pode ser escrita como:

$$M(t) = M_0 + m_0 \cos(wt - \Phi) \quad (3.12)$$

sendo que M_0 é o valor da magnetização para um campo DC e Φ o atraso \vec{M} de em relação a \vec{H} . Tais equações estão escritas na forma escalar, pois consideramos \vec{H}_0 e \vec{h} paralelos.

Ou seja, $M(t)$ tem uma componente em fase com h e outra em fase com $\frac{\partial h}{\partial t}$. Usando a notação complexa para escrever de forma mais apropriado essas equações, temos que:

$$h(t) = h_0 e^{-j\omega t} \quad \text{e} \quad M = M_0 + m_0 e^{-j(\omega t + \phi)} \quad (3.13)$$

sendo assim a suscetibilidade magnética diferencial pode ser escrita como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M}{\partial h} = \frac{m_0}{h_0} e^{j\phi} = \chi' + j\chi'' \quad (3.14)$$

Tanto χ' quanto χ'' dependem da frequência ω . A dependência de χ' com ω é chamada dispersão paramagnética e χ'' é proporcional à energia absorvida pelo material.

As medidas de susceptibilidade magnética AC foram realizadas no Instituto de Física – UFRJ, no Laboratório de Baixas Temperaturas, utilizando o material na forma de pó, com massa na ordem de 50mg.

O equipamento utilizado foi o um susceptômetro comercial da Quantum Design (“Magnetic Property Measurement System”, Modelo MPMS-5S), com intervalo de temperatura de 10 à 120K \pm 0.1K.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese (Bi, Pb) – 2223

Inicialmente é necessário lembrar que a amostra (Bi, Pb) – 2223 significa o produto da seguinte série de tratamentos térmicos e mecânicos a que a mistura de pós de partida é submetida: aquecimento desde a temperatura ambiente até $T_p = 750^\circ\text{C}$ na taxa de $600^\circ\text{C}/\text{minuto}$, patamar de 12h ($t_p = 12\text{h}$), resfriamento até à temperatura ambiente, macerado e novamente aquecido a $600^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até $T_p = 790^\circ\text{C}$ onde permaneceu durante 24h e depois foi resfriado até a temperatura ambiente, novamente macerado e aquecido até $T_p = 820^\circ\text{C}$ onde ficou durante 24h, resfriado e macerado, colocado no forno a $T_p = 850^\circ\text{C}$ onde foi mantido durante 48h, resfriado e macerado, aquecido até $T_p = 855^\circ\text{C}$ onde ficou durante 48h, resfriado, mais de uma vez reaquecido até 855°C onde permaneceu durante 48h seguido de resfriamento final até à temperatura ambiente, na expectativa de obtenção de máxima fração possível da fase (Bi, P)-2223.

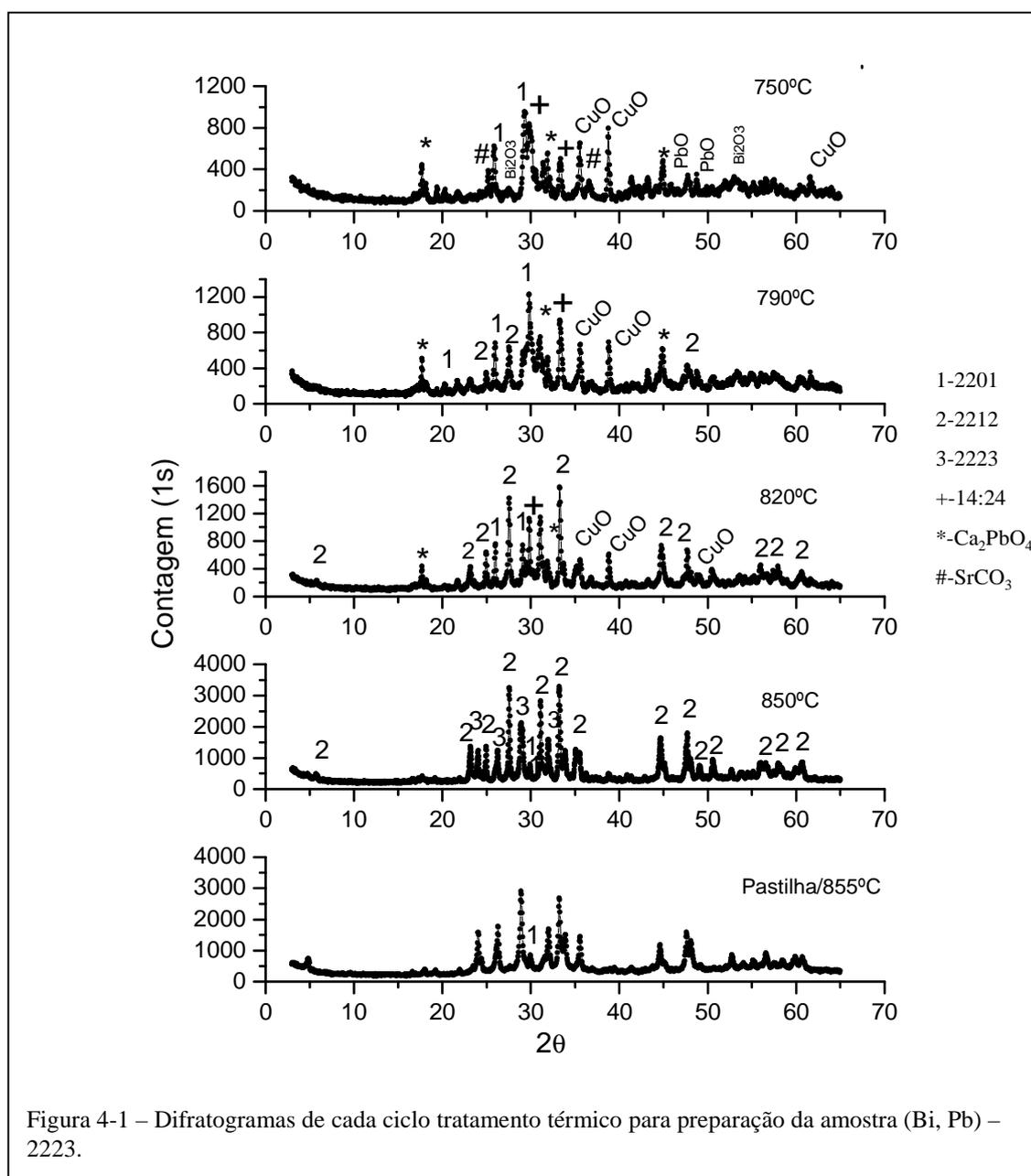
A evolução do material em cada ciclo de tratamento térmico e mecânico foram analisados por difração de raios X e a figura 4-1 mostra os difratogramas do material após cada ciclo de tratamento. O refinamento destes difratogramas permitirá chegar a uma conclusão válida sobre o efeito dos ciclos sobre a estrutura e as fases presentes no material.

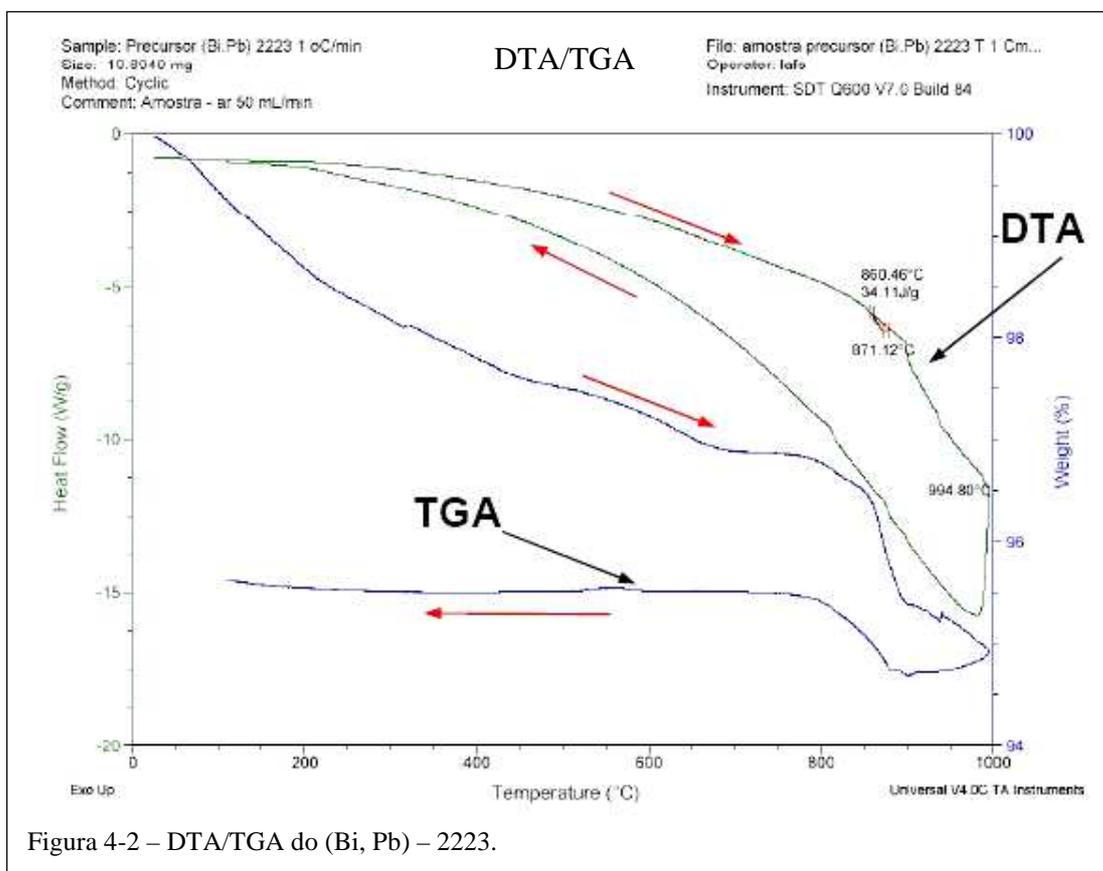
Antes, porém, é tecnicamente recomendável a consideração das técnicas de caracterização que permitem a obtenção do máximo possível de informações sobre o material (Bi, Pb) – 2223, tais como a temperatura de transição do estado normal para o estado supercondutor, a microestrutura e a presença de outras fases no material.

4.1.1 Análise Térmica

A análise térmica foi feita com aquecimento a $1^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até 1000°C , seguido resfriamento a $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$. Na figura 4-2 pode-se identificar somente o intervalo de fusão entre $860 \pm 1^\circ\text{C}$ até $871 \pm 1^\circ\text{C}$. Esta endoterma deve corresponder à fusão peritética da fase Bi-2223 conforme observado por outros autores. Aparentemente há três picos exotérmicos na curva de resfriamento, que podem corresponder à recristalização das fases do sistema BSCCO: 2201, 2212 e 2223. Neves et al. (Neves, 2001) observaram a presença destes picos de recristalização. A curva de

TGA mostra uma perda de massa de aproximadamente $4,5 \pm 0,5\%$ do total causada provavelmente pela volatilização de água (umidade), volatilização do chumbo e perda de oxigênio. Observa-se que a perda de massa é mais acentuada a partir da fusão peritética, onde ocorre maior perda de oxigênio e chumbo. Durante o resfriamento lento há alguma recuperação de massa que pode ser atribuída à reabsorção de oxigênio. Como a perda de chumbo ocorre a partir do início da fusão peritética e como a massa atômica do chumbo é muito superior à do oxigênio, pode-se estimar grosseiramente que a perda de chumbo é da ordem de 1,5 % em peso. Marinkovic et al. (Marinkovic, 2006) estimaram uma perda de chumbo da ordem de 1,6%.

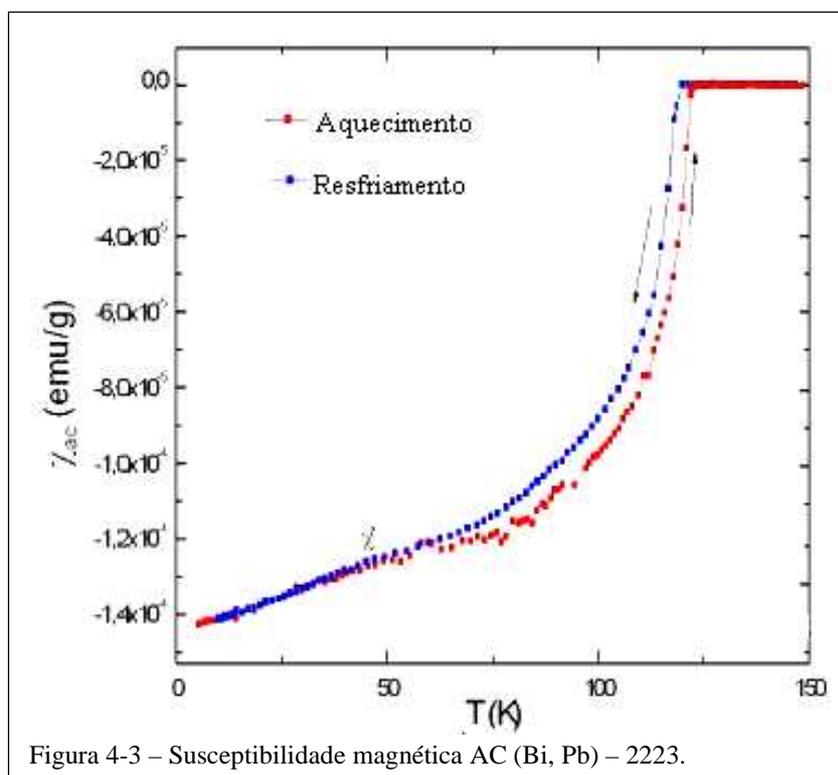




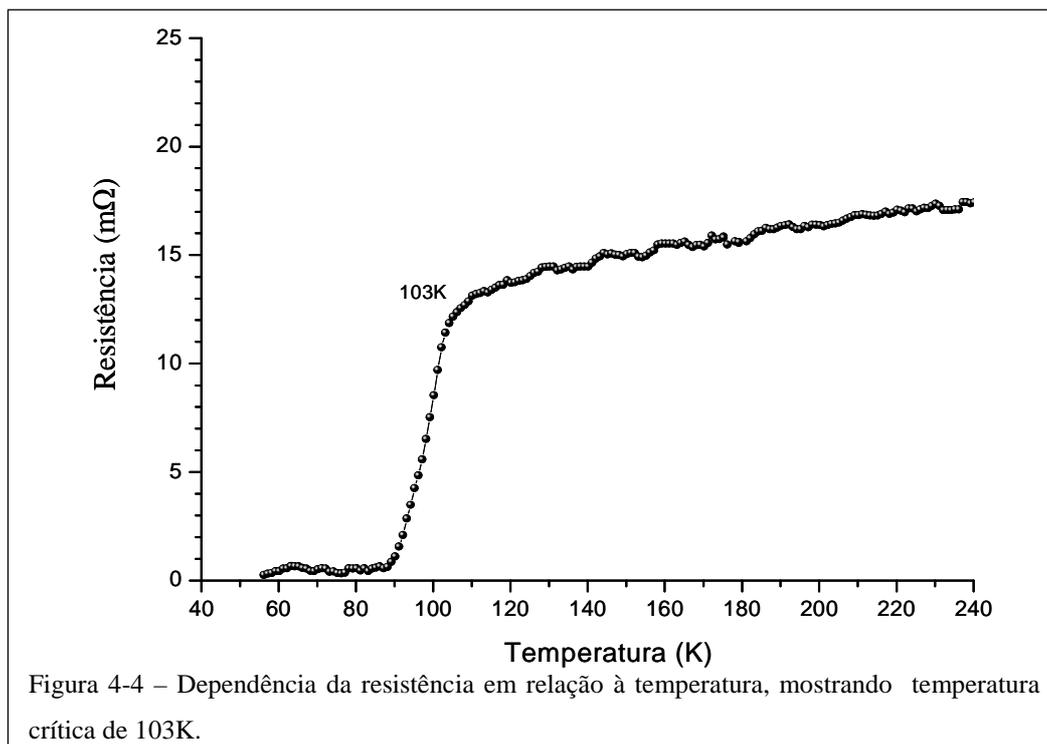
4.1.2 Susceptibilidade Magnética AC e Caracterização elétrica

Para verificarmos se a amostra (Bi, Pb) – 2223 e a sua temperatura de transição do estado normal para o estado supercondutor empregamos medições de susceptibilidade ac e de resistividade através da técnica dos quatro pontos.

Na figura 4-3 observamos a existência de uma queda abrupta da susceptibilidade em 106K, que confirma a amostra (Bi, Pb) – 2223 como supercondutora. Este resultado está de acordo com a literatura, que mostra que geralmente a fase 2223 apresenta $T_c = 105\text{-}110\text{K}$ (Majewski, 2000). As curvas de resfriamento e de aquecimento concordam razoavelmente apresentando histerese relativamente baixa.



A medida da resistência pela técnica dos quatro pontos nos mostra a dependência da resistência elétrica em função da temperatura. Podemos determinar a temperatura de transição, pois quando a temperatura está abaixo da temperatura crítica a resistência elétrica dentro do material cai a zero. Esta é uma técnica interessante, pois o sistema de medida está localizado no Laboratório de Supercondutividade do CEPTEL, o que nos possibilita determinar a temperatura crítica logo após a preparação do material e a identificação da fase de interesse pela difração de raios X. Na figura 4-4, podemos observar a curva $R \times T$ para a amostra (Bi, Pb) – 2223, nos mostrando a temperatura crítica em torno de 103K, valor este razoavelmente próximo ao apresentado pela análise de susceptibilidade magnética (fig. 4-3). Vale observar que a amostra analisada por susceptibilidade magnética não foi a mesma submetida à medição de $R \times T$.



4.1.3 Resultados de MEV/EDS do Estudo Preliminar

Com base nos resultados obtidos pelo MEV/EDS é possível observar a formação de uma matriz acinzentada (figura 4-5), que através do EDS apresenta grande possibilidade de ser a fase (Bi, Pb) – 2223, já que pelo DRX ela se apresenta como fase principal. Partes da matriz também podem conter a fase Bi – 2212, pois esta não se distingue da Bi-2223 por contraste. Outra região também com coloração cinza escuro e de forma arredondada contém fases Ca-Cu-O, como a $(\text{Sr, Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, não identificada através da difração de raios X.

Nas figuras 4-6, 4-7 e 4-8 estão as análises obtidas pelo EDS feitas em cada uma das regiões marcadas acima.

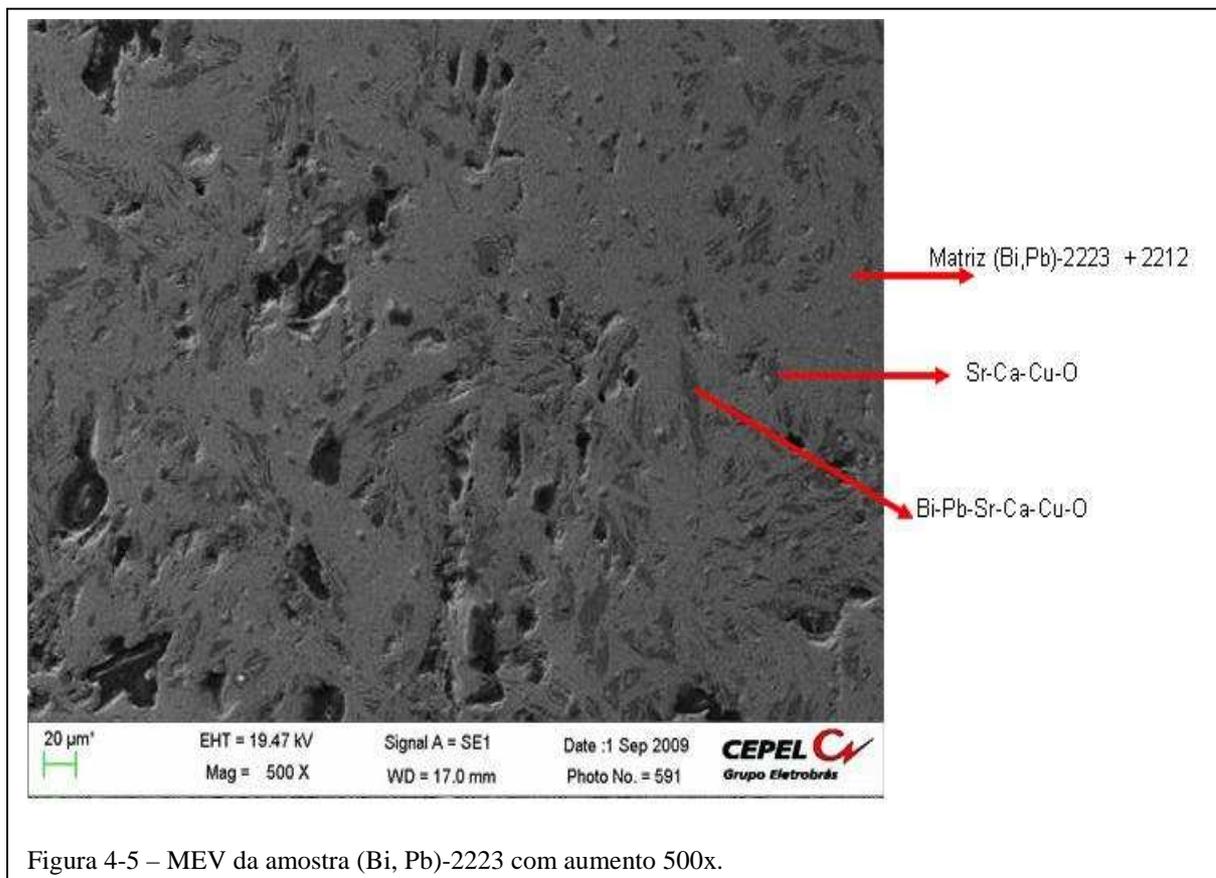
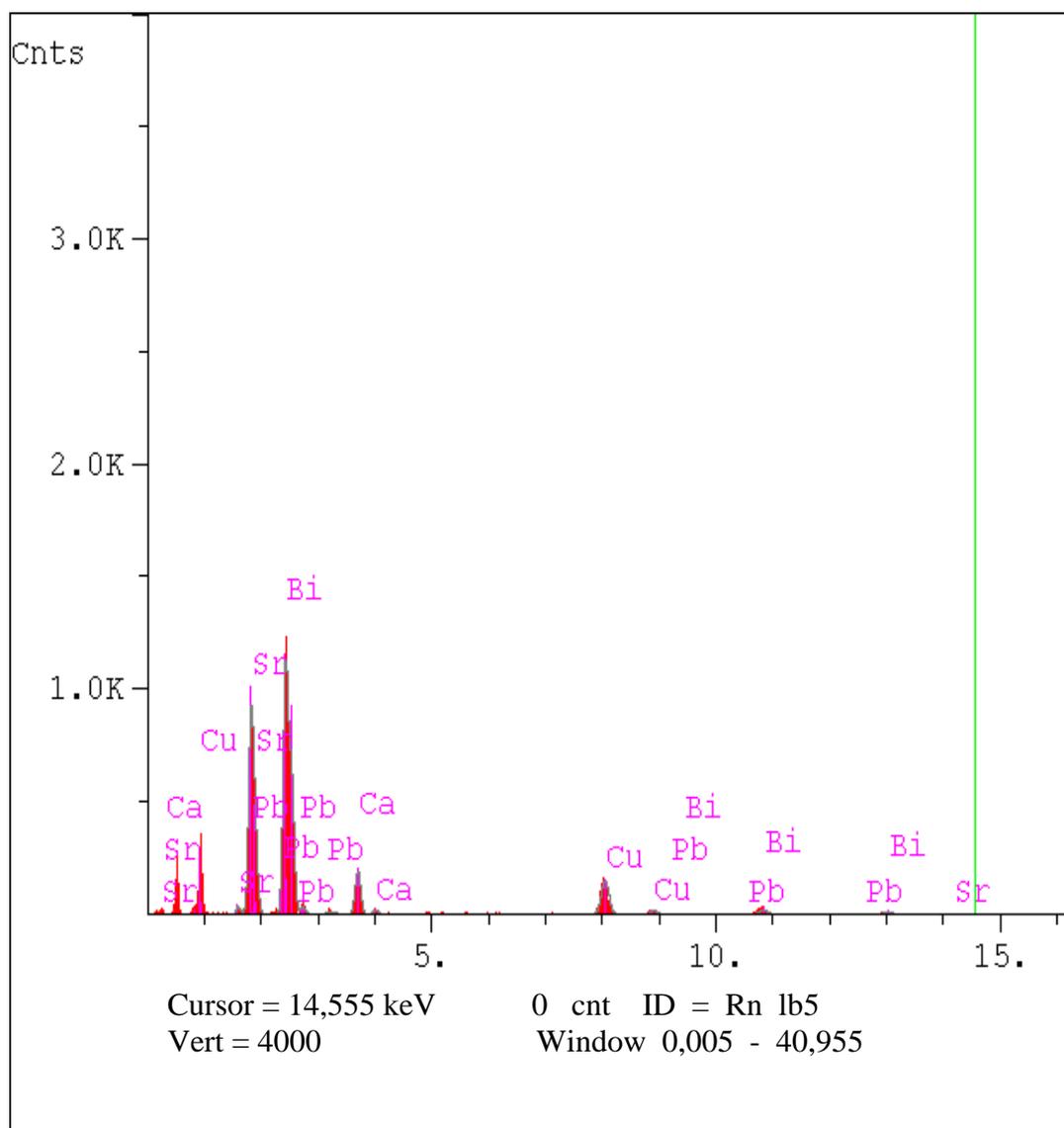
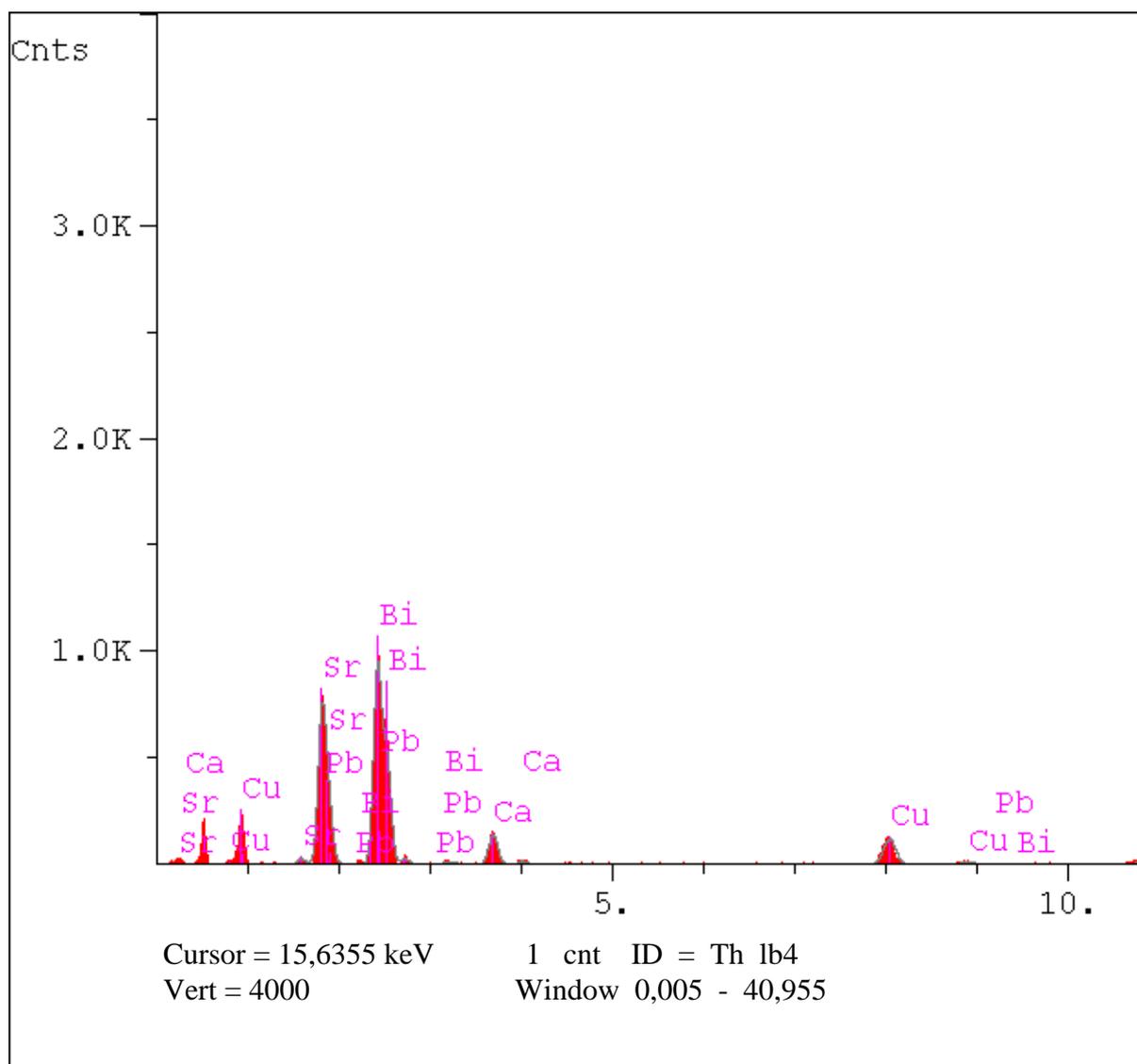


Figura 4-5 – MEV da amostra (Bi, Pb)-2223 com aumento 500x.



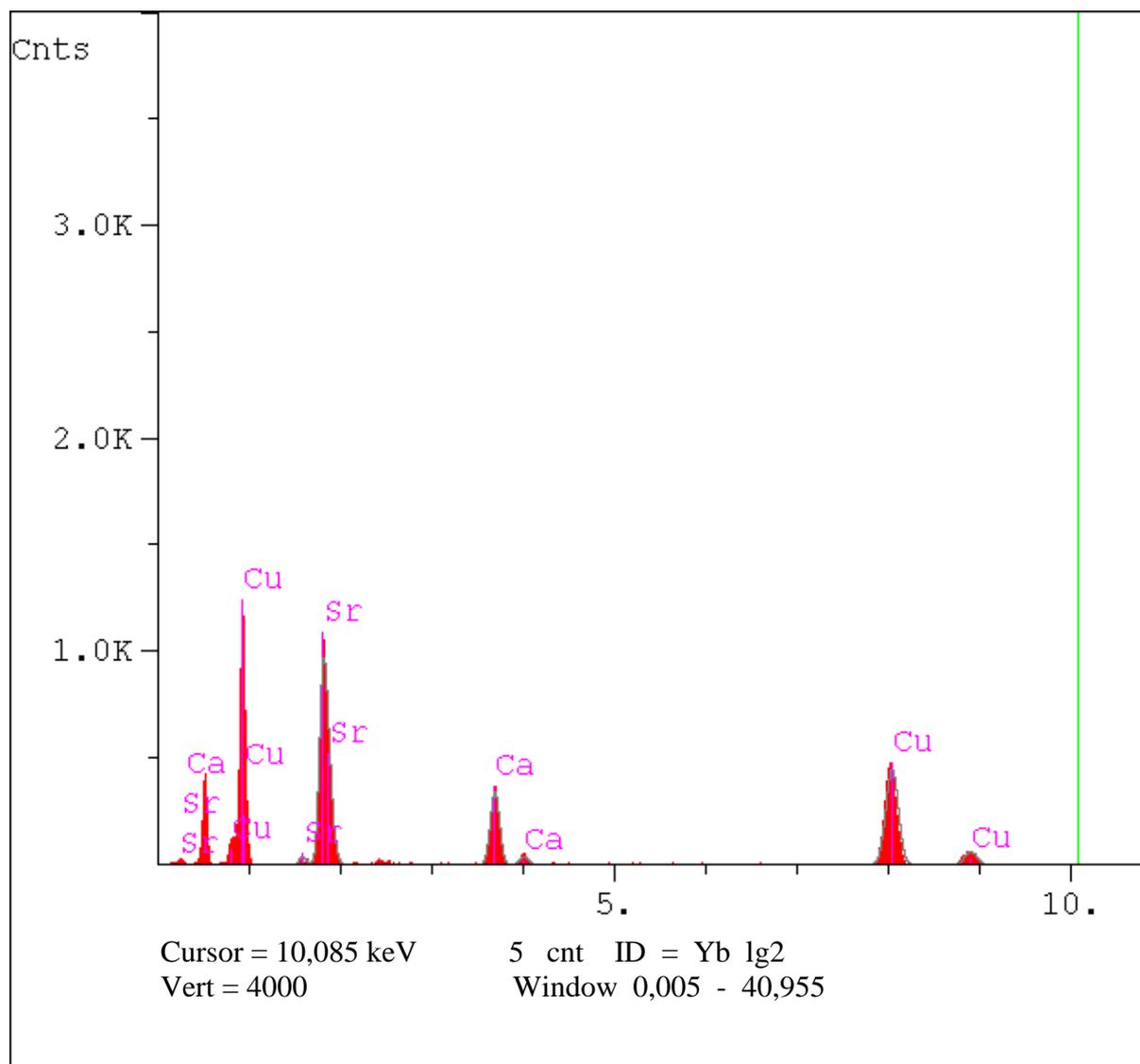
Elt.	Line	Atomic %	Conc	Units	
Ca	Ka	13,832	5,423	wt.%	
Cu	Ka	28,516	17,725	wt.%	
Sr	La	34,507	29,575	wt.%	
Pb	La	2,131	4,320	wt.%	
Bi	La	21,014	42,957	wt.%	
		100,000	100,000	wt.%	Total

Figura 4-6 – EDS da matriz formada pela fase (Bi, Pb) – 2223; wt% = % em peso.



Elt.	Line	Atomic %	Conc	Units	
Ca	Ka	12,514	4,794	wt.%	
Cu	Ka	27,622	16,777	wt.%	
Sr	La	35,451	29,690	wt.%	
Pb	La	1,330	2,634	wt.%	
Bi	La	23,083	46,106	wt.%	
		100,000	100,000	wt.%	Total

Figura 4-7 – EDS da fase cinza escuro alongada wt% = % em peso.



Elt.	Line	Atomic %	Conc	Units	
Ca	Ka	14,957	8,986	wt.%	
Cu	Ka	57,318	54,599	wt.%	
Sr	La	27,725	36,415	wt.%	
		100,000	100,000	wt.%	Total

Figura 4-8 – EDS da fase cinza escuro arredondada formada pela fase Sr-Ca-Cu-O;
wt% = % em peso.

4.2 Refinamento BSCCO

Devido à complexidade do sistema BSCCO, torna-se muito difícil a identificação de todas as fases presentes. Nesse trabalho, como uma primeira aproximação, estamos considerando apenas as fases principais, 2223, 2212 e 2201. Sendo assim, estamos desprezando a contribuição de possíveis fases secundárias residuais. Para o refinamento o único fator de ocupação a ser refinado será Ca-Bi. Nessa primeira simplificação não estamos considerando as possíveis substituições de Bi nos sítios do Sr e Ca e as substituições mutuas de Sr-Ca, e a deficiência de Cu (Majewski, 2000).

4.2.1 Refinamento α -Alumina

Antes de iniciar o refinamento da cerâmica supercondutora decidiu-se observar o comportamento do equipamento com uma amostra padrão de alumina (Al_2O_3). Amostras policristalinas de alumina são muito usadas como padrões para a calibração de goniômetros, pois podem ser obtidas em grãos muito finos (a amostra utilizada neste trabalho tem granulometria de $1\mu\text{m}$), de alta pureza e sem hábitos poliédricos, o que minimiza efeitos de textura. Porém, a alumina padrão apresenta baixa absorção de raios X o que pode gerar pequenos deslocamentos nos picos difratados devido ao efeito de transparência.

Os cristais de alumina são geralmente prismáticos, embora possam, algumas vezes, apresentar-se arredondados, à semelhança de pequenos barris, em que é freqüente a presença de estriações horizontais profundas. Sua estrutura é trigonal, descrita em uma cela hexagonal, formando cristais hexagonais perfeitos ou em granulometrias de diversas configurações, ora grossas, ora finas. A estrutura se caracteriza por cátions Al^{3+} em coordenação octaédrica com o oxigênio, com os octaedros ligados pelas arestas. Para a coleta de dados da alumina utilizou-se um passo de $0,02^\circ$ (2θ) e varredura de 15° a 90° (2θ), com tempo de contagem de 2 segundos. Foi empregada radiação $\text{Cu K}\alpha$ e fendas de divergência e recepção de 1° e $0,3\text{mm}$, respectivamente. A figura 4-9 mostra o difratograma da alumina.

O modelo estrutural de partida com as informações da estrutura da alumina foi obtido no banco de dados do ICSD, ficha #25778, disponibilizado por meio do Portal CAPES. Na tabela 4-1 pode-se observar as informações sobre a estrutura da alumina. Durante o refinamento, o único parâmetro mantido constante foi o fator de ocupação.

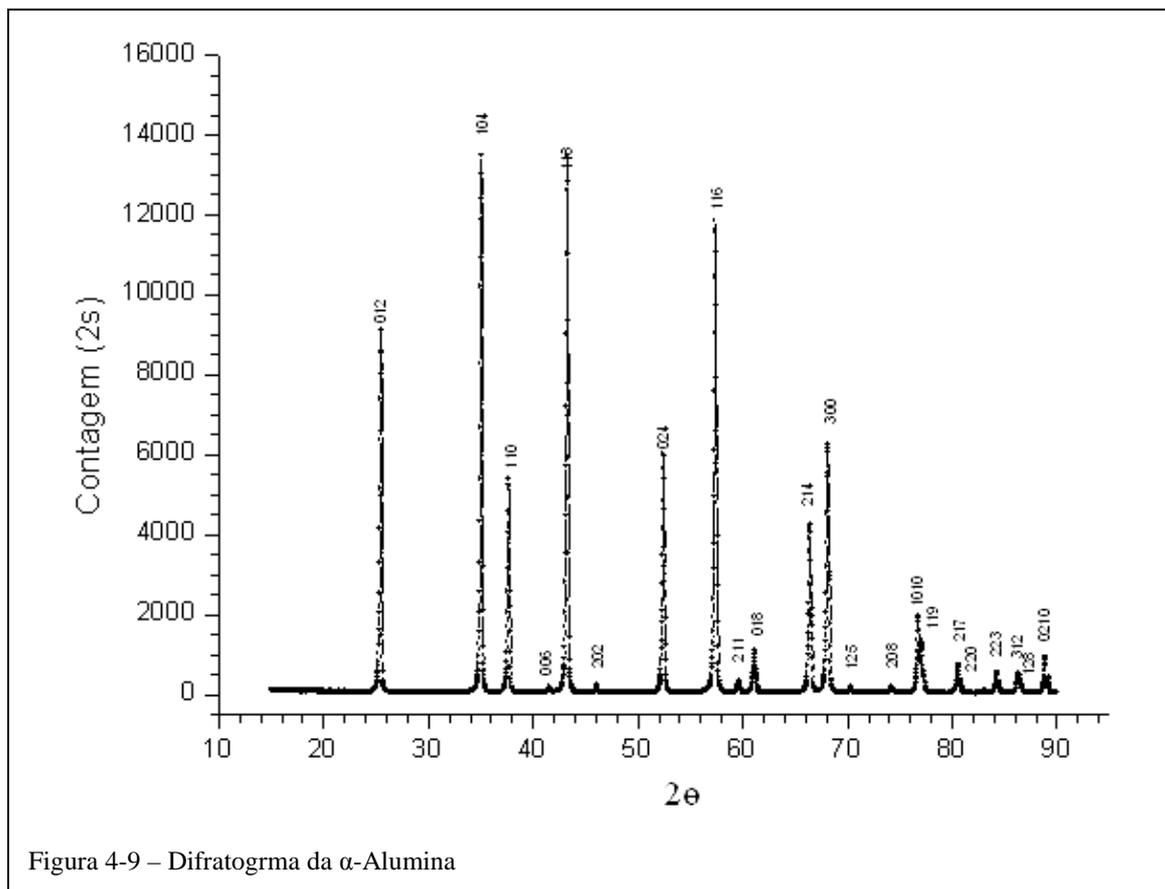


Tabela 4-1 – Estrutura da alumina obtida no banco de dados do ICSD

Alumina (Al_2O_3) Grupo Espacial $R\bar{3}c$;

$a = b = 4,7589\text{\AA}$; $c = 12,991\text{\AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Átomo	símbolo de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(\AA^2)	Oc
Al	12c	0	0	0,35216	0,320	1
O	18e	0,30624	0	0,25	0,755	1

A tabela 4-2 apresenta os valores das posições dos átomos e dos parâmetros de rede após o refinamento. A figura 4-10 mostra o difratograma final após o refinamento e a figura 4-11 a estrutura da alumina.

Tabela 4-2 – Estrutura da alumina após o refinamento

Alumina (Al_2O_3) Grupo Espacial $R\bar{3}c$;

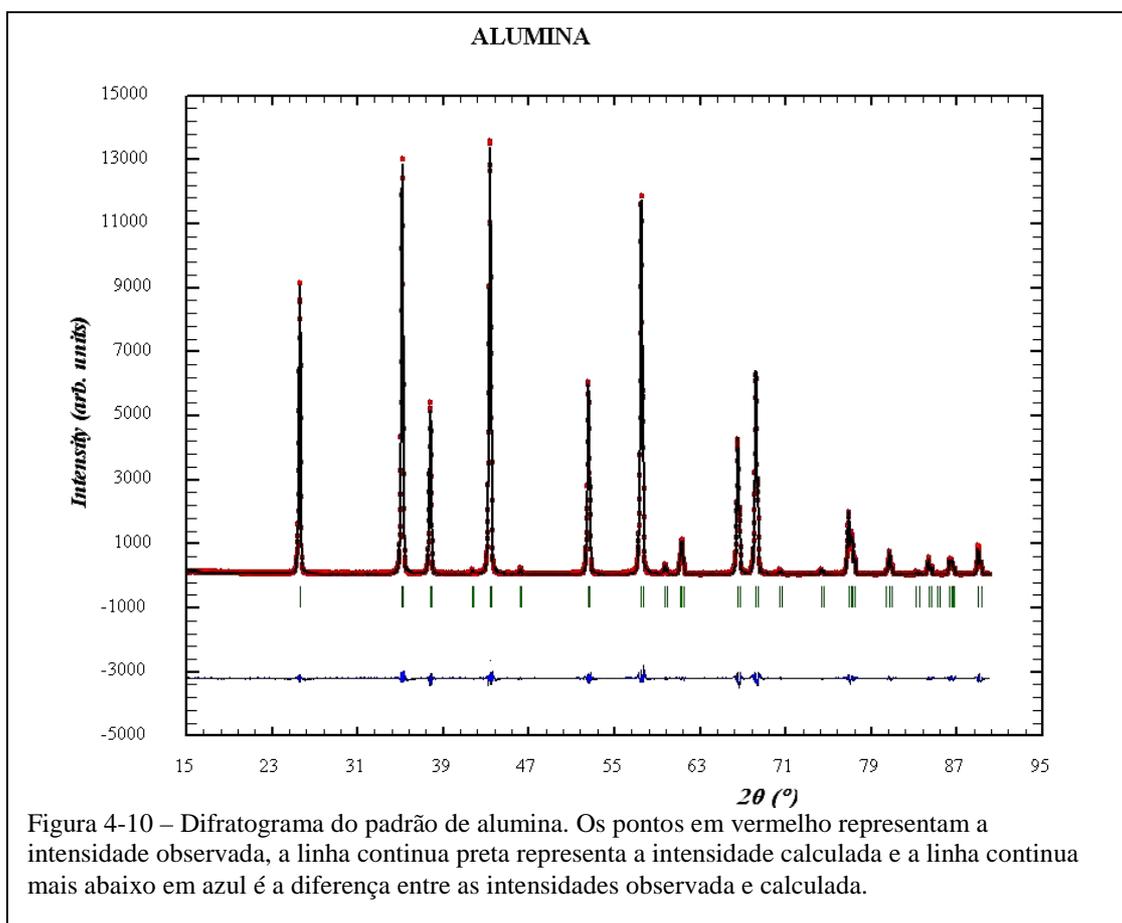
$a = b = 4,761(6)\text{\AA}$; $c = 12,997(4)\text{\AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

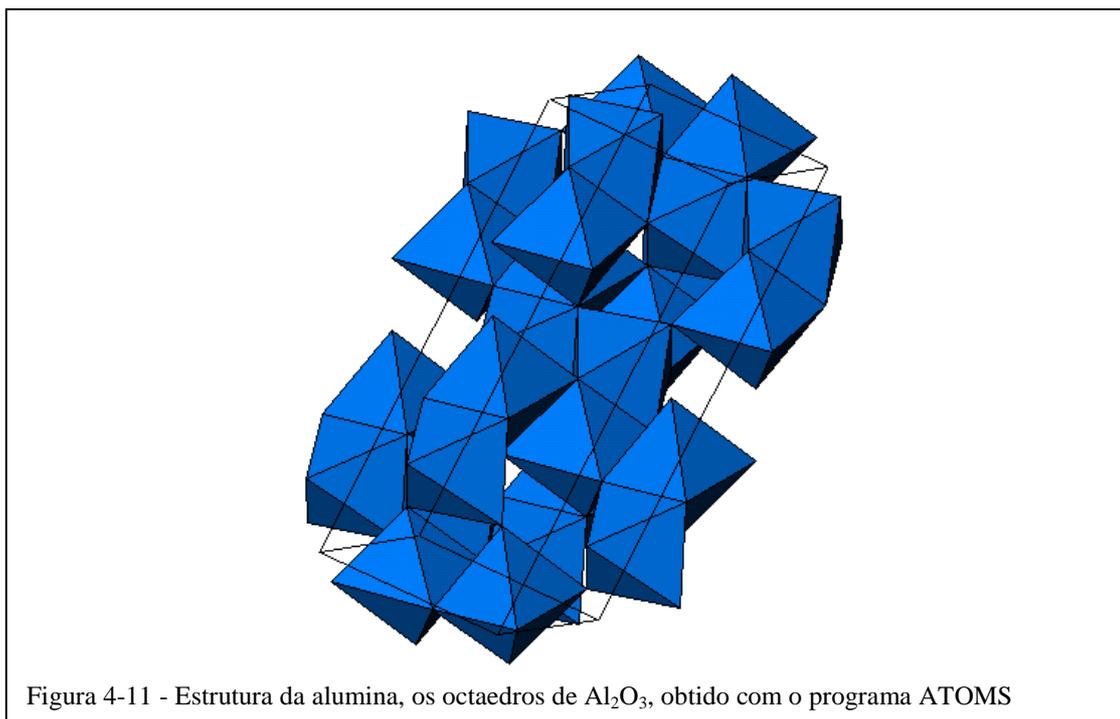
Função Perfil: Pseudo-Voigt

R-wp = 10,0% ; R-p = 12,7% ; R-exp = 6,16% ; $\chi^2 = 1,63$

Fator-R de Bragg = 5,43 %

Átomo	símbolo de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(\AA^2)	Oc
Al	12c	0	0	0.35201(4)	0.320	1
O	18e	0.30683(5)	0	0.25	0.755	1





Com base no bom refinamento obtido para o padrão de α -Alumina, podemos concluir que o difratômetro Shimadzu está em condições de realizamos os refinamento de estrutura da amostra de (Bi, Pb) – 2223.

4.2.2 Preparação da amostra para MR

O refinamento das estruturas cristalinas utilizando o MR requer alguns cuidados na obtenção do difratograma. O passo do detector ($\Delta 2\theta$) deve ser pequeno, entre $0,02^\circ$ e $0,01^\circ$ (Casagrande and Blanco, 2004), o tempo de contagem deve ser o suficiente para que se tenha um alto número de contagens, a amostra deve possuir uma quantidade suficiente para que os raios X sejam absorvidos e refletidos sem que o porta-amostra seja atingido e a amostra deve apresentar uma granulometria fina para que o máximo possível dos planos sejam irradiados, garantindo a obtenção de um bom espectro de DRX (Klug e Alexander, 1972).

Os primeiros refinamentos foram dos dados obtidos utilizando diferentes porta-amostras e diferentes granulometrias a fim de verificar em qual condição seria conseguida a melhor descrição do efeito de textura nos difratogramas. A identificação

das fases presentes foi realizada utilizando o programa X'Pert HighScore, da PANALYTICAL. Foram identificadas as fases (Bi, Pb) – 2223, Bi – 2212 e Bi – 2201. O início do refinamento, após a identificação das fases presentes, requer a determinação do modelo inicial da estrutura a ser refinada. As informações sobre as estruturas das três fases foram obtidas no banco de dados do ICSD, fichas #091970 ((Bi, Pb) – 2223), #065862 (Bi – 2212) e #067426 (Bi – 2201). A tabela 4-3 mostra as informações estruturais de cada uma das fases, o que nos possibilita montagem do arquivo PCR para início do refinamento.

Tabela 4-3 – Estrutura das fases do sistema BSCCO encontradas na amostra (Bi, Pb) - 2223.

(Bi, Pb) – 2223, Grupo Espacial A2aa;

a = 5,4020 Å; b = 5,4190 Å; c = 36,9570 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Átomo	símbolo de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	Oc
Bi1	8d	0,04400	0,20900	0,04280	1,9	0,85
Pb1	8d	0,04400	0,20900	0,04280	1,9	0,15
Sr1	8d	0,50000	0,25000	0,11560	0,9	1
Cu1	8d	0,00000	0,25000	0,16040	0,9	1
Ca1	8d	0,50000	0,25000	0,20780	0,9	0,85
Bi2	8d	0,50000	0,25000	0,20780	0,9	0,15
Cu2	4c	0,00000	0,25000	0,25000	0,9	1
O1	8d	0,25000	0,00000	0,25980	0,9	1
O2	8d	0,25000	0,00000	0,16100	0,9	1
O3	8d	0,25000	0,50000	0,16200	0,9	1
O4	8d	0,00000	0,25000	0,09490	0,9	1
O5	8d	0,48800	0,17600	0,04220	1,9	1

Bi – 2212, Grupo Espacial Amaa;

a = 5,4230 Å; b = 5,3760 Å; c = 30,7200 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Átomo	símbolo de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	Oc
Bi1	8l	0,00000	0,23800	0,44630	1,9	1
Sr1	8l	0,00000	0,75005	0,35780	0,9	1
Ca1	4f	0,00000	0,75000	0,25000	0,9	1

Cu1	8l	0,00000	0,25005	0,30170	0,9	1
O1	8h	0,25000	0,00000	0,31990	0,9	1
O2	8h	0,25000	0,50000	0,29150	0,9	1
O3	8l	0,00000	0,59000	0,45100	0,9	1
O4	16m	0,14600	0,83200	0,42800	1,9	0,344
O5	8l	0,00000	0,36700	0,38090	0,9	0,85

Bi – 2201, Grupo Espacial Amaa;

a = 5,3620 Å; b = 5,3740 Å; c = 24,62200 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Átomo	símbolo de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	Oc
Bi1	8l	0,00000	0,22758	0,06600	1,9	1
Sr1	8l	0,50000	0,24790	0,17900	0,9	1
Cu1	4e	0,50000	0,75000	0,25000	0,9	1
O1	8h	0,75000	0,50000	0,24600	0,9	1
O2	8l	0,00000	0,22600	0,14500	0,9	1
O3	8l	0,50000	0,33400	0,06400	1,9	1

4.3 Resultados do Exame Preliminar

Um estudo inicial na amostra (Bi, Pb) – 2223 sintetizada no Laboratório de Supercondutividade do CEPTEL foi realizado, utilizando diferentes porta amostras e granulometrias, com o objetivo de observar o comportamento dos picos de difração. O BSCCO apresenta um efeito de orientação preferencial do plano 001 (Hatano et al., 1988), enquanto a identificação correta da estrutura requer a escolha do melhor modelo estrutural para a realização do refinamento, minimizando o efeito de textura. A finalidade desse estudo preliminar foi encontrar as melhores condições para coleta dos dados, minimizando o efeito de textura, para que fosse possível descrever corretamente as intensidades dos picos de difração. Para isso foram testados três porta amostras diferentes, que foram denominados como “carregamento frontal”, “lâmina de vidro” (figura 4-12) e “carregamento lateral” (figura 4-13), e três granulometrias diferentes, obtidas com peneiras de 325, 400 e 635 malhas Tyler. Os porta amostras de carregamento frontal e lateral são os mais indicados para realizar estudos de refinamento, pois utilizam uma maior quantidade de amostra, o que garante que toda a

radiação será absorvida pelo material e não deixando que o porta-amostra seja atingido. É importante deixar a amostra bem plana em relação à superfície do porta-amostra, fazendo com que o coeficiente de absorção seja independente do ângulo (Cullity, 1967). A lâmina de vidro é utilizada quando não há material suficiente para preencher a cavidade do porta-amostra de carregamento lateral ou frontal. Geralmente, o material não fica uniformemente distribuído na superfície do vidro, o que pode causar um efeito de absorção variando com o ângulo.

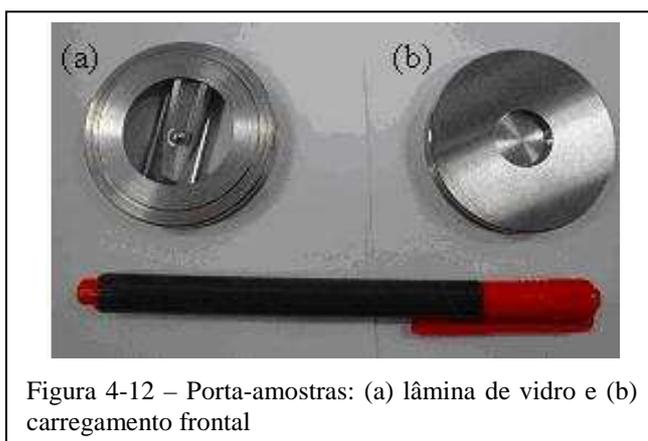


Figura 4-12 – Porta-amostras: (a) lâmina de vidro e (b) carregamento frontal

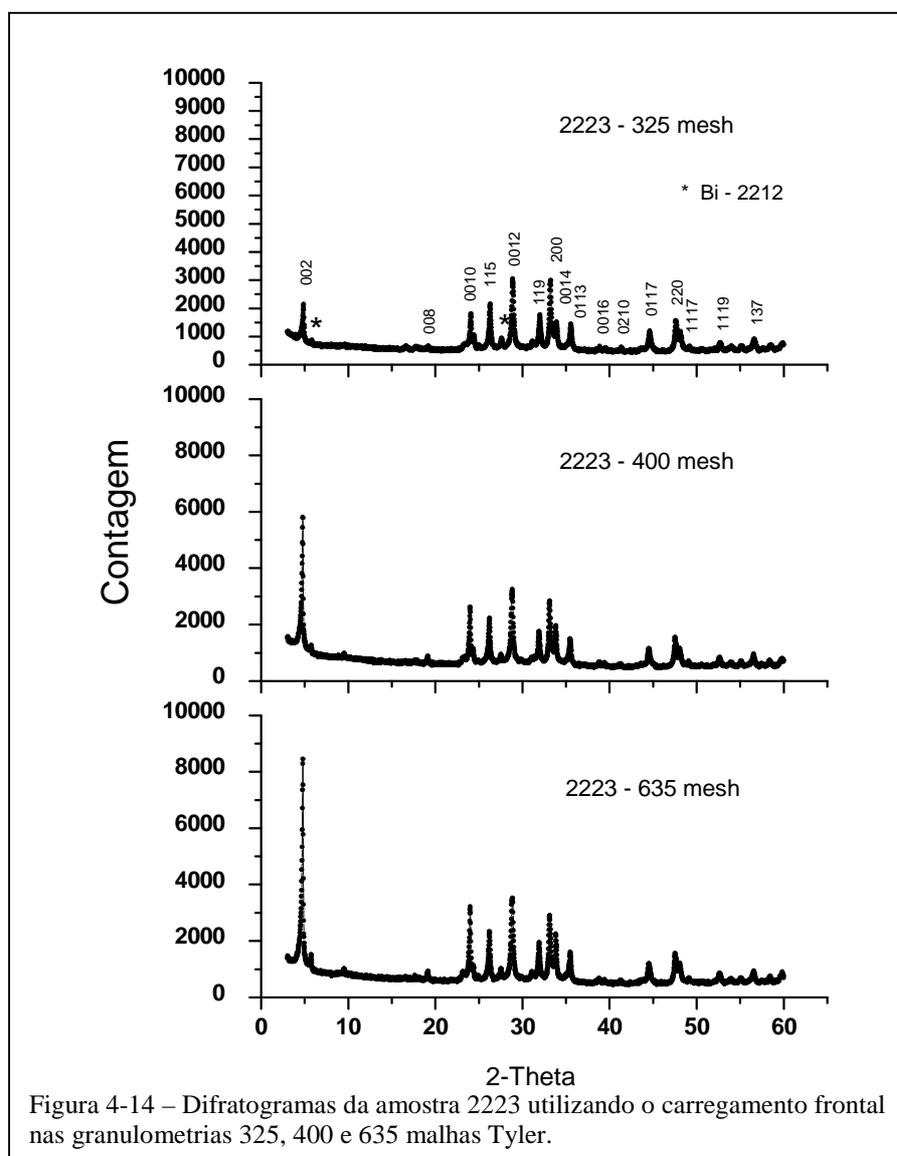


Figura 4-13 - Porta amostra para o carregamento lateral.

4.3.1 Carregamento Frontal

Na figura 4-14 observa-se a variação da intensidade do pico em $4,9^\circ$ (2θ), com a variação da granulometria, uma comprovação da existência de uma orientação preferencial no plano 001. Pode-se concluir que utilizando este modelo de porta-amostra, com uma menor granulometria das partículas, a aplicação de uma pressão para

compactação da amostra no porta-amostra, procurando deixar plana a sua superfície, o grau de textura da amostra cresce.



4.3.2 Refinamento Carregamento Frontal

Para o refinamento com carregamento frontal utilizamos a função de perfil Lorentziana Modificada II e a função de orientação preferencial de March-Dollase para descrever o efeito de textura. Na figura 4.15 pode-se observar os difratogramas refinados utilizando o programa FullProf.

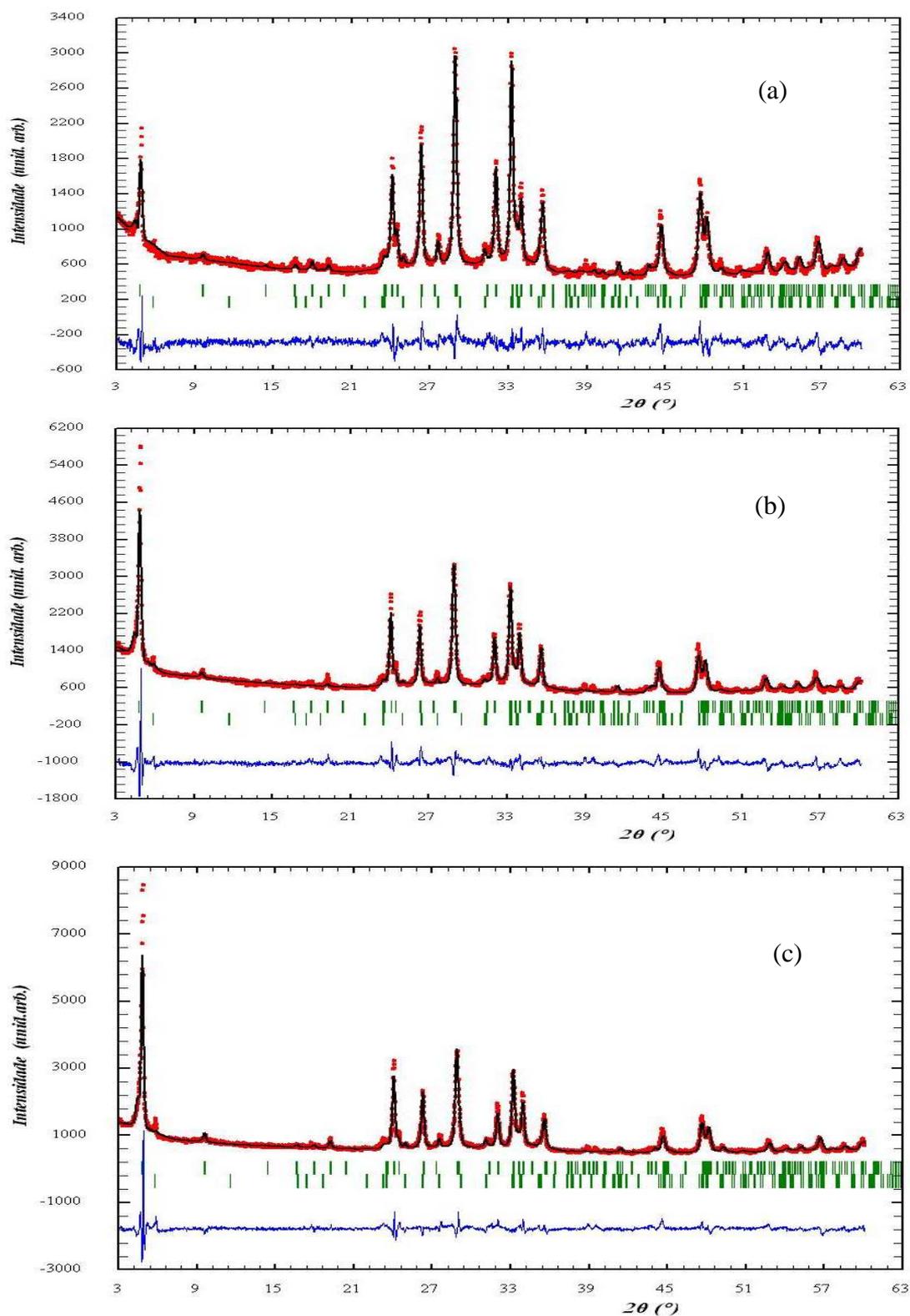


Figura 4-15- Difratogramas da amostra (Bi, Pb)-2223: (a) 325 malhas Tyler, $\chi^2 = 2,68$; (b) 400 malhas Tyler, $\chi^2 = 4,39$; (c) 635 malhas Tyler, $\chi^2 = 4,82$. Os pontos em vermelho representam a intensidade observada, a linha continua preta representa a intensidade calculada e a linha continua mais abaixo em azul é a diferença entre as intensidades observada e calculada.

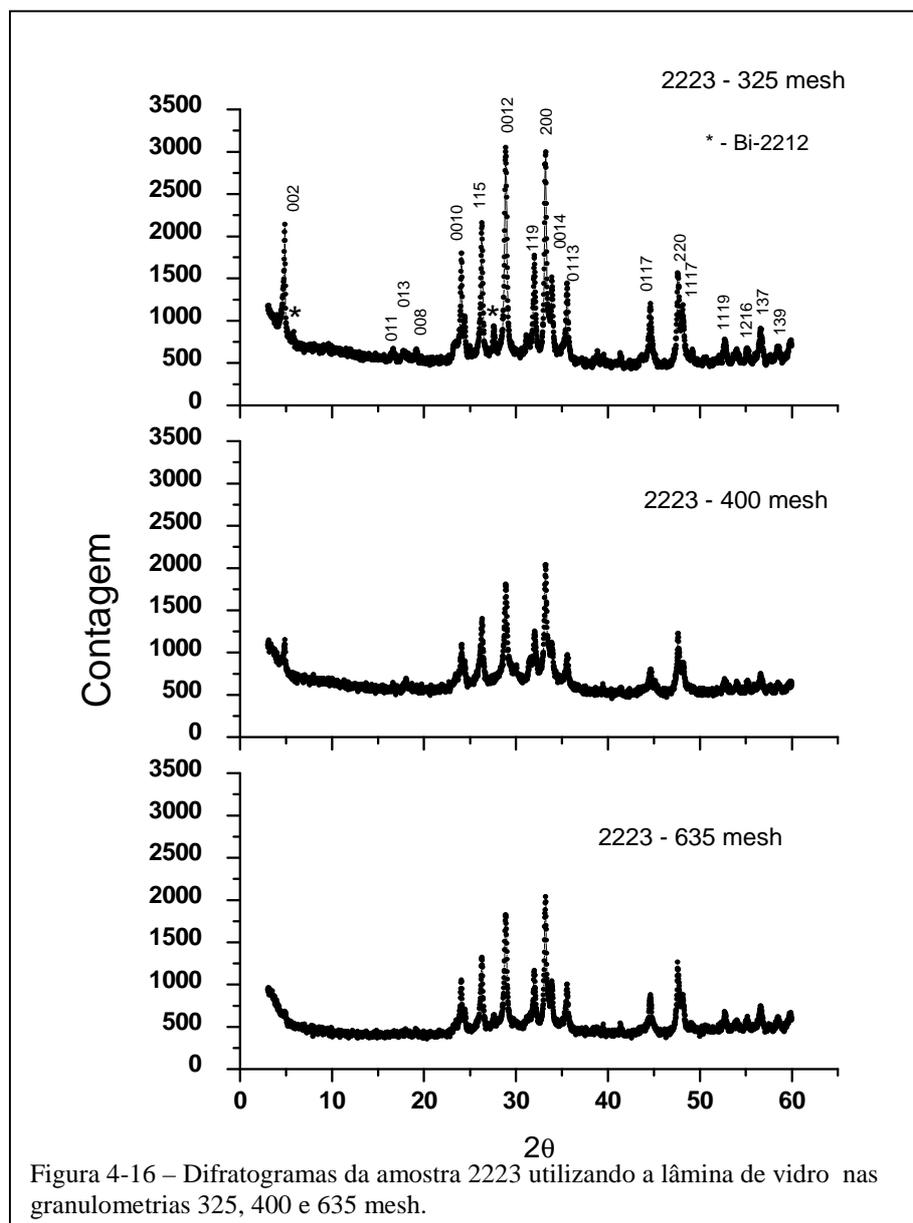
Podemos observar que com a diminuição da granulometria da amostra, não se consegue descrever corretamente o efeito da textura provocada pelo método de preparo do porta amostra. O plano 001 é fortemente orientado pelo carregamento frontal. Para trabalhar nestas condições, a granulometria deve ser de 325 malhas Tyler. Outro fator que indica o melhor refinamento é o fator χ^2 . O menor valor obtido foi o de 325 malhas Tyler (Tabela 4-4), porém esse valor ainda é alto.

Tabela 4-4 – Valor de χ^2 em amostras analisadas usando carregamento frontal

Granulometria (malhas Tyler)	χ^2
325	2,68
400	4,39
635	4,82

4.3.3 Lâmina de vidro

A figura 4-16 mostra que a intensidade do plano 001 é menor em comparação ao observado na figura 4-14. Com isso, concluímos que para amostras de BSCCO o porta-amostra de lâmina de vidro é mais indicado que o de carregamento frontal, pois não há compactação da amostra durante o preparo para a análise de DRX, com isso o efeito de textura diminui. A textura é fortemente minimizada na granulometria de 635 mesh. É possível observar também uma diminuição nas intensidades de todos os picos das amostras com granulometrias de 400 e 635 mesh, possivelmente causado pela diminuição da textura.



4.3.4 Refinamento na Lâmina de Vidro

Como mencionado anteriormente, a preparação da amostra na lâmina de vidro apresentou um menor efeito de textura. Com isso foi possível descrever melhor os picos de todo o difratograma e conseqüentemente obter valores menores de χ^2 (figura 4-17). Porém, neste método é difícil controlar a quantidade de amostra que está sendo colocada, para tentar reproduzir as mesmas condições de medida e a amostra não fica homogênea distribuída ao longo da lâmina, o que acarreta em uma maior

quantidade de ruídos na linha base. É possível perceber claramente este efeito observando a linha contínua azul nos refinamentos, que representa a diferença entre a intensidades observada e calculada. Mesmo com a incorporação deste efeito os difratogramas são melhor descritos pelo método da lâmina de vidro: os valores de χ^2 obtidos foram 2,78, 2,09 e 1,98, para as granulometrias de 325, 400 e 635 mesh, respectivamente.

Assim, considerando todos os refinamentos, tem-se que o menor valor de χ^2 é igual a 2,68 quando a amostra é preparada por meio do carregamento frontal com granulometria de 325 malhas Tyler enquanto que amostras preparadas em lâmina de vidro nas granulometrias 400 e 635 malhas deram valores muito próximos de χ^2 (2,09 e 1,98, respectivamente). Diante disto, foi adotada a granulometria de 400mesh como padrão, pois cominuição da amostra até a granulometria de 635 malhas não se traduz numa melhoria muito notável nos parâmetros indicativos do refinamento, por um lado, e acarreta grandes perdas de material da amostra nos processos de cominuição em gral de ágata e peneiramento, a perda porcentual sendo muito grande sobretudo na cominuição de amostras de massas muito pequenas. Por este mesmo motivo a lâmina de vidro foi utilizada com porta amostra padrão para todas as medidas.

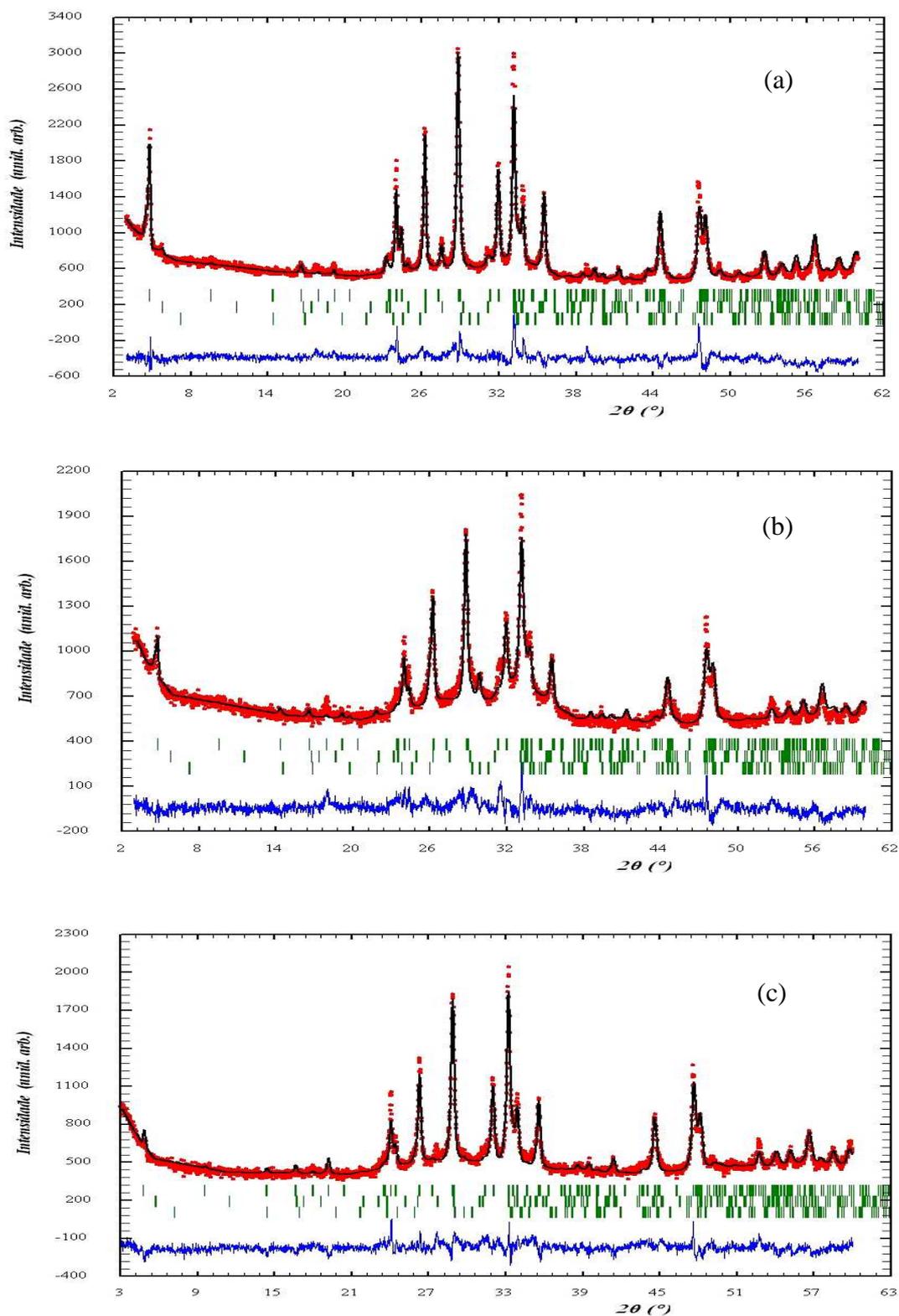
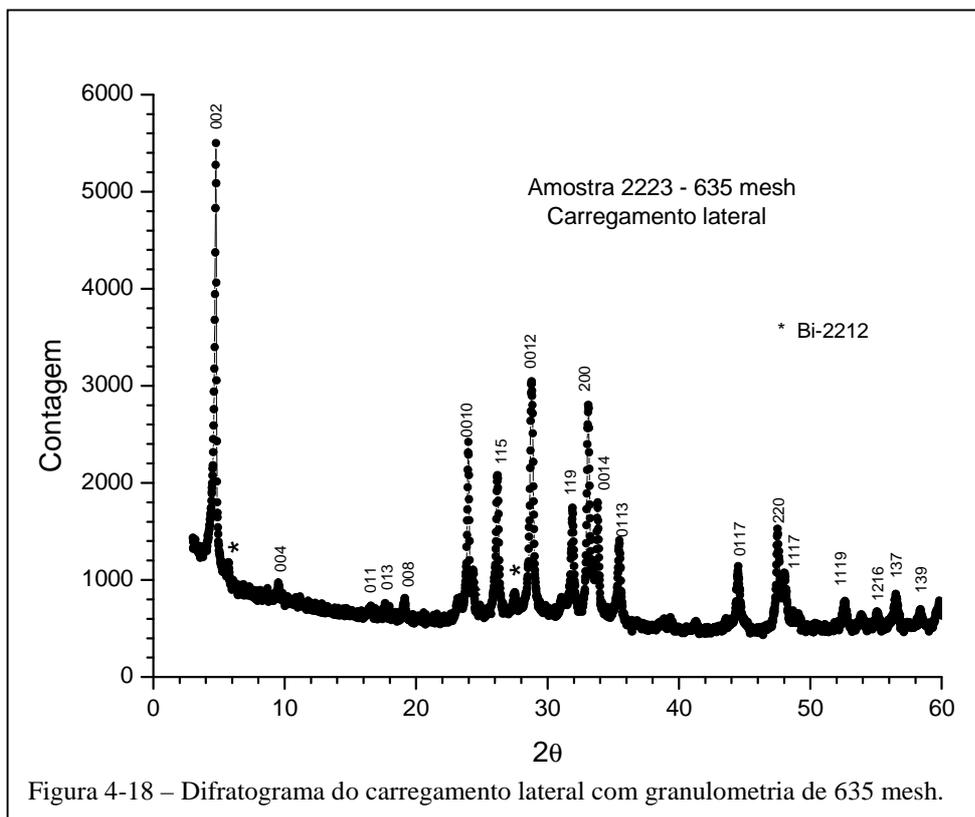


Figura 4-17 - Difratogramas da amostra preparada na lâmina de vidro (a) 325 malhas, $\chi^2=2.78$; (b) 400 malhas, $\chi^2=2.09$, (c) 635 malhas, $\chi^2=1.98$. Os pontos em vermelho representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em azul é a diferença entre as intensidades observada e calculada

4.3.4 Carregamento lateral

O porta-amostra de carregamento lateral foi produzido na oficina mecânica do Instituto de Física – UFRJ, com a finalidade de reduzir o efeito da orientação preferencial dos grãos de BSCCO. Só foi possível utilizar a granulometria de 635 mesh, pois a quantidade de amostra não era suficiente para realizar medidas em cada etapa intermediária de moagem e peneiramento. Na figura 4-18 podemos observar o difratograma obtido pelo carregamento lateral, o que nos mostra um efeito de textura da linha 002. No presente trabalho, observamos que esse método de preparação não é o mais indicado para minimizar o efeito de textura. Possivelmente esse efeito aparecerá, mesmo que de forma menos intensa, nas outras granulometrias.



4.3.5 Refinamento com Carregamento Lateral

Para o carregamento lateral só se dispunha de amostra com granulometria de 635 mesh, mas pode-se observar também um forte efeito de textura do plano 001. Comparando

com o resultado do carregamento frontal para a mesma granulometria, podemos observar que conseguimos melhorar um pouco o efeito de textura, porém não foi possível descrever corretamente a intensidade dos demais picos. Com o valor de χ^2 igual a 5,41, confirma-se que esta condição de medida não proporciona um bom refinamento. A figura 4-19 mostra o resultado do refinamento para o carregamento lateral.

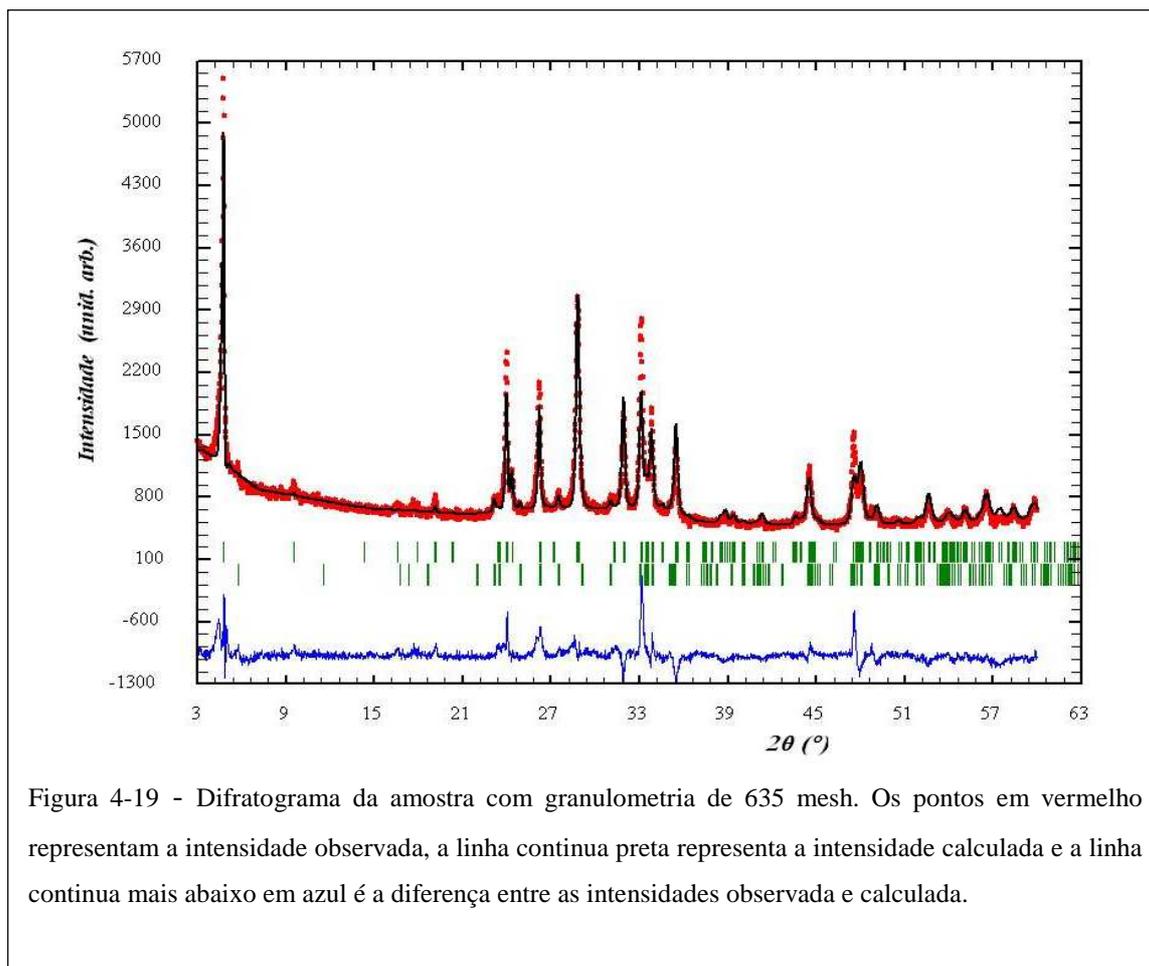


Figura 4-19 - Difratoograma da amostra com granulometria de 635 mesh. Os pontos em vermelho representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em azul é a diferença entre as intensidades observada e calculada.

4.4 Refinamento (Bi, Pb) – 2223

A realização de um refinamento mais detalhado e preciso requer o aumento do tempo de contagem por passo. As condições utilizadas foram: tubo de cobre, tensão no tubo = 30 kV e 30 mA de corrente, monocromador de grafite, tempo de contagem (δt) de 5 segundos e fendas $1^\circ - 0,3\text{mm}$. O difratômetro utilizado foi o Shimadzu XRD – 6000. A figura 4-20 mostra o resultado final do refinamento da amostra (Bi, Pb) – 2223.

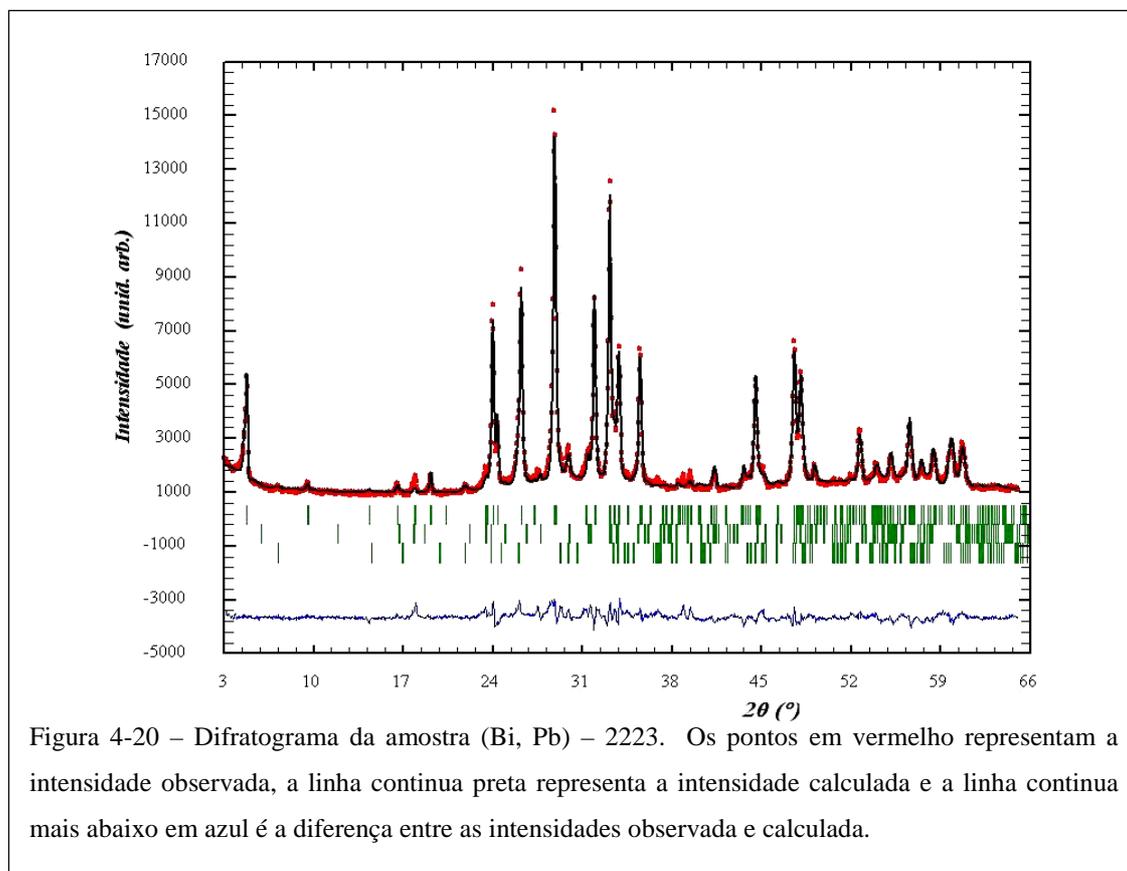


Figura 4-20 – Difratoograma da amostra (Bi, Pb) – 2223. Os pontos em vermelho representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em azul é a diferença entre as intensidades observada e calculada.

Durante o refinamento o único fator de ocupação refinado foi o do Ca-Bi e a Tabela 4-5 mostra os parâmetros refinados.

Tabela 4-5 – Parâmetros estruturais refinados

Comprimento de onda: Cu – $K\alpha$ Intervalo em 2θ : $3^\circ - 65^\circ$ Passo : $0,04^\circ$

Função Perfil : Lorentziana Modificada II

U \rightarrow 0,316814V \rightarrow -0,137043W \rightarrow 0,054263Asy1 \rightarrow 0,01415Asy2 \rightarrow 0,01928Asy3 \rightarrow 0,11269Pref1 \rightarrow 0,67953R-wp = 16,4 % ; R-p = 18,6 % ; R-exp = 5,48 % ; $\chi^2 = 4,67$

Fator-R de Bragg = 8,91

Fase 1 – 2223

GRUPO ESPACIAL : A2aa (n^o 37)

Cela : a = 5,4057(6) Å; b = 5,4073(6) Å; c = 37,0589(4) Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	Oc
Bi1	-0,01258(4)	0,23569(4)	0,04273(4)	1,9	0,85
Pb1	-0,01258(4)	0,23569(4)	0,04273(4)	1,9	0,15
Sr	0,50000	0,25000	0,11657(3)	0,9	1
Cu1	0,00000	0,25000	0,16140(3)	0,9	1
Ca1	0,50000	0,25000	0,20439(5)	0,9	0,84961
Bi2	0,50000	0,25000	0,20439(5)	0,9	0,15039
Cu2	0,00000	0,25000	0,25000	0,9	0,5
O1	0,25000	0,00000	0,25193(2)	0,9	1
O2	0,25000	0,00000	0,18083(3)	0,9	1
O3	0,25000	0,50000	0,16027(3)	0,9	1
O4	0,00000	0,25000	0,12323(3)	0,9	1
O5	0,89928(7)	0,06865(6)	0,05004(6)	1,9	1

Fase 2 - 2212

GRUPO ESPACIAL : Amaa (n° 66)

Cela : a = 5,4017(4) Å; b = 5,4081(4) Å; c = 29,8416(5) Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	Oc
Bi1	0,00000	0,21339(2)	0,44944(2)	1,9	0,5
Sr1	0,00000	0,63282(2)	0,38753(2)	0,9	0,5
Ca1	0,00000	0,75000	0,25000	0,9	0,25
Cu1	0,00000	0,26561(4)	0,30903(4)	0,9	0,5
O1	0,25000	0,00000	0,28597(2)	0,9	0,5
O2	0,25000	0,50000	0,21816(2)	0,9	0,5
O3	0,00000	0,36313(3)	0,31487(3)	0,9	0,5
O4	0,09140(2)	0,90109(2)	0,37493(4)	0,9	0,344
O5	0,00000	0,35541(4)	0,32626(4)	0,9	0,425

Fase 3 – 2201

GRUPO ESPACIAL : Amaa (n° 66)

Cela : a = 5,3153(6) Å; b = 5,3633(6) Å; c = 24,4372(4) Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	Oc
Bi1	0,00000	0,26221(2)	0,06871(2)	1,9	1
Sr1	0,50000	0,23097(2)	0,18684(2)	0,9	1
Cu1	0,50000	0,75000	0,25000	0,9	0,5
O1	0,75000	0,50000	0,24600(3)	0,9	1
O2	0,00000	0,22600(2)	0,12760(3)	0,9	1
O3	0,50000	0,33400(4)	0,04536(2)	1,9	1

A partir do MR conseguimos quantificar as fases presentes na amostra (Bi, Pb)-2223. A Tabela 4-6 mostra a proporção em massa de cada fase presente. Observamos que a

fase predominante era a Bi – 2223 e também foi possível quantificar as outras fases presentes que pertencem também à da família BSCCO.

Tabela 4-6 – Porcentagem em massa de fases presentes na amostra (Bi, Pb) – 2223

Fases	Porcentagem em massa
Bi - 2223	$93,09 \pm 0,77$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_9$	$4,13 \pm 0,16$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$	$2,78 \pm 0,10$

As posições interatômicas dos átomos presentes foram todas elas refinadas juntamente com o refinamento da estrutura do (Bi, Pb)-2223 (tabela 4.7) e a figura 4-21 exibe os desenhos das estruturas das fases; devido a limitações do programa, cada sitio é preenchido completamente por apenas um átomo. Na figura 4-21.a os sítios do Bi estão parcialmente ocupados pelo Pb, porém todos os átomos estão representados pela mesma cor.

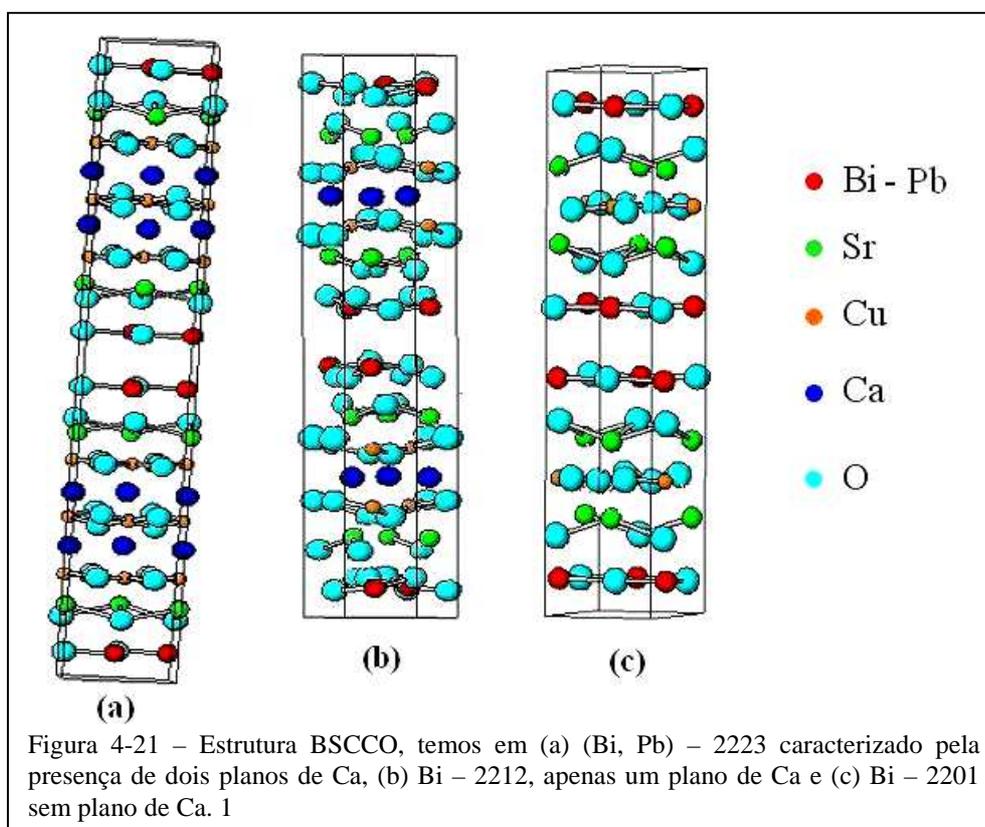


Tabela 4.7 – Distâncias interatômicas

Fase 2223

Átomo	Estrutura Modelo (Å)	Estrutura Refinada (Å)
Bi - Sr	3.655	3.669(3)
Bi - O5	2.405	2.409(3)
Bi - O4	1.953	1.949(2)
Sr - O2	2.544	2.559(4)
Sr - O4	2.815	2.824(4)
Sr - O5	2.743	2.737(4)
Sr - O3	2.569	2.583(6)
Cu - O2	1.930	1.925(5)
Ca - O1	2.712	2.708(3)

Fase 2212

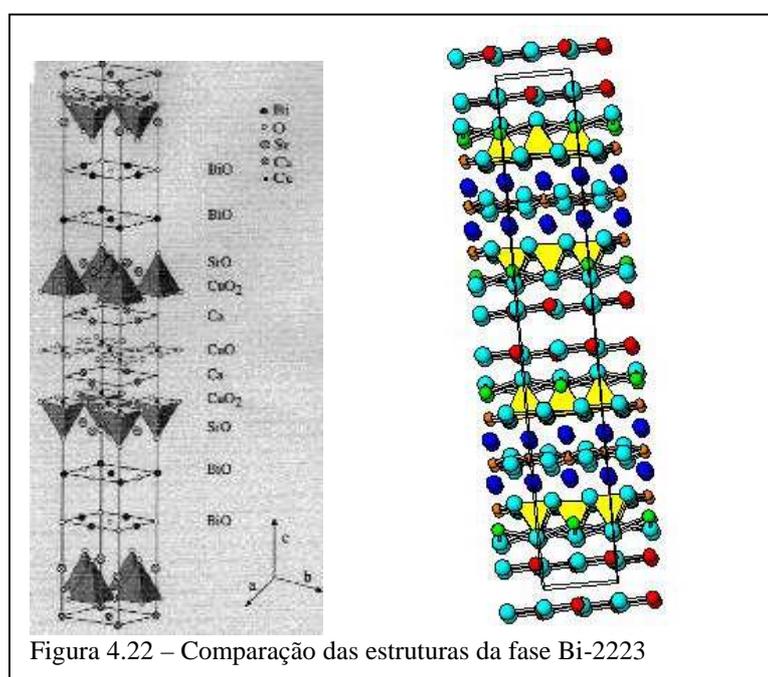
Átomo	Estrutura Modelo (Å)	Estrutura Refinada (Å)
Bi - Sr	3.869	3.877(3)
Bi - O4	2.035	2.147(4)
Bi - O5	2.152	2.161(4)
Sr - O2	2.792	2.787(5)
Sr - O3	2.990	2.895(5)
Sr - O4	2.339	2.328(4)
Sr - O5	2.169	2.163(2)
Ca - O2	2.296	2.298(2)
Cu - O1	1.989	1.991(2)

Fase 2201

Átomo	Estrutura Modelo (Å)	Estrutura Refinada (Å)
Bi - Sr	3.867	3.871(4)

Bi - O2	1.963	1.967(4)
Bi - O3	2.700	2.705(3)
Sr - O1	2.521	2.532(6)
Sr - O2	2.811	2.821(4)
Sr - O3	2.869	2.873(2)
Cu - O1	1.900	1.915(4)

Para uma melhor comparação da estrutura refinada com dados da literatura, comparamos a estrutura refinada da fase 2223. A figura 4.22 mostra a comparação mais detalhada entre as estruturas.



Mesmo adotando esta primeira aproximação conseguimos obter um bom resultado para o refinamento estrutural.

Um outro ponto que pode ser abordado utilizando-se o MR diz respeito ao método de preparação do material (Bi, Pb)-2223. No caso em que a fase (Bi, Pb)-2223 não seja a fase majoritária ou haja outras fases secundárias, Sarun et al. (Sarun, 2006) mencionam a necessidade de caso a fase Bi - 2223 não apresentar-se como a fase majoritária, realizar um novo tratamento térmico no material, que consiste em macerar e pastilhar novamente a amostra. Com o MR analisamos a amostra sendo preparada de duas maneiras diferentes, uma consistindo do método padrão mencionado anteriormente e a outra caracterizada por um novo tratamento térmico sem usar novo maceramento da

pastilha. Para isso, separamos uma parte do material de preparação do (Bi, Pb)-2223, depois realizamos o último ciclo de tratamento térmico, isto é, aquele realizado com temperatura de patamar $T_p = 855^\circ\text{C}$ por 48h e resfriamento até à temperatura ambiente. Duas pastilhas foram preparadas e foi realizado o último ciclo de tratamento térmico citado acima.

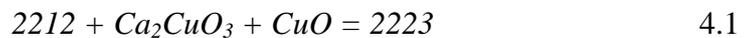
Após o resfriamento do forno, pegamos uma das pastilhas para macera-la e pastilhar novamente; esta amostra recebeu a denominação *MP*, enquanto a outra pastilha que não foi macerada foi denominada *P*. Um novo tratamento térmico foi realizado nas mesmas condições do último ciclo anterior e as amostras foram preparadas para a difração de raios X e a figura 4-23 permite comparar os difratogramas das duas amostras. A tabela 4-8 fornece a percentagem mássica das fases presentes nas amostras *MP* e *P*. Podemos observar que em ambos os casos a difração de raios X não detectou a presença da fase Bi – 2212, o que constitui uma possível evolução desta fase para a fase (Bi, Pb) – 2223 (Yang et al., 2003). Não foi observada nenhuma uma significativa alteração na percentagem da fase Bi – 2201, porém para reduzir ou tentar eliminar a presença desta fase deve-se melhorar o processamento da amostra (Bi, Pb)-2223 a fim de que não haja a formação desta fase porque que a formação da mesma significa a inviabilidade da sua transformação à fase Bi – 2223, diferente do que acontece com a fase Bi – 2212.

Tabela 4-8 – Percentagem em massa de fases presentes nas amostras *MP* e *P*

	Bi – 2223 (%)	Bi – 2201 (%)
Amostra <i>MP</i>	$97,35 \pm 0,19$	$2,65 \pm 0,10$
Amostra <i>P</i>	$97,19 \pm 0,25$	$2,81 \pm 0,18$

Observa-se que a moagem intermediária praticamente não alterou as frações de 2223 e de 2201, ou seja, no presente trabalho, a moagem intermediária não foi vantajosa, ao contrário do que se esperava. Possivelmente alcançou-se uma situação de saturação, próxima ao equilíbrio para a composição e temperatura empregadas.

Por outro lado a aplicação do segundo tratamento provocou um aumento significativo da fração de 2223 e a eliminação da fase 2212, tendo o teor de 2201 permanecido aproximadamente o mesmo. Comprando-se as tabelas 4-6 e 4-8, observa-se que a fração de 2223 aumentou de 93,09% para 97,35%, enquanto que a fração de 2212 reduziu a praticamente zero. Como a fração de 2212 anterior ao segundo tratamento era aproximadamente igual à diferença entre as frações de 2223 após o segundo e o primeiro tratamento, conclui-se que no segundo tratamento a 2212 residual foi consumida na formação de 2223. De fato, esta fase forma-se a partir da 2212 por uma reação que pode ser descrita genericamente como (P. Majewski, 2000):



Já a fase 2201 é estável em uma ampla faixa de temperaturas, sendo mais difícil de eliminá-la por completo.

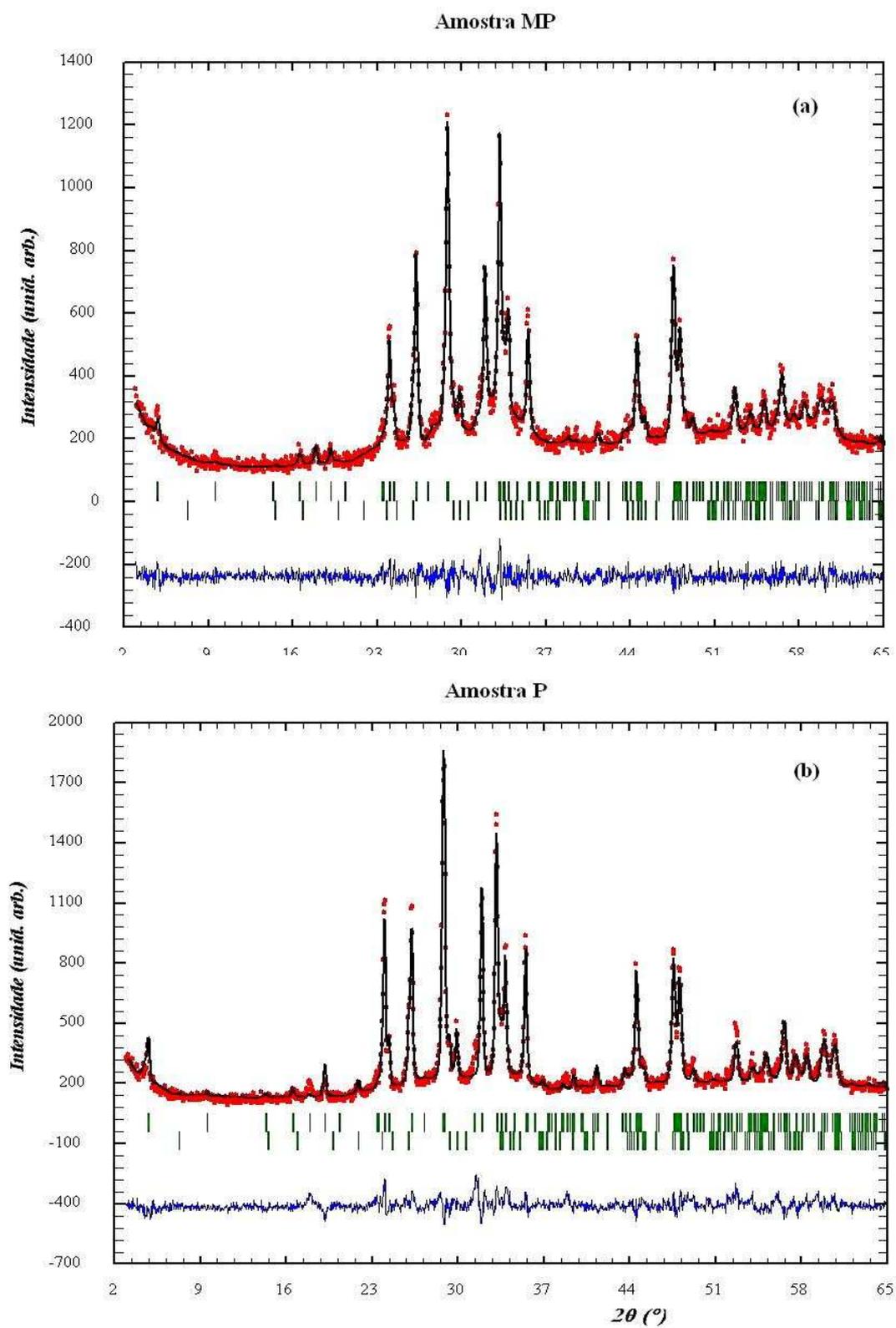


Figura 4-23 – Difractogramas da amostra (Bi, Pb) - 2223 (a) macerado e pastilhado, $\chi^2 = 2,40$ e (b) pastilha não macerada, $\chi^2 = 2,54$ para realizar o tratamento térmico a $855^{\circ}\text{C}/48\text{h}$.

4.5 Análise Química por Meio do Método de Rietveld

O MR é uma poderosa ferramenta para refinamento de estrutura. Propõe-se aqui nesta seção a sua utilização na determinação da composição química da amostra (Bi, Pb) – 2223. Para isso realiza-se a medida de Fluorescência de Raios X (FRX) para encontrar as porcentagens dos óxidos presentes. Porém é necessária a conversão das porcentagens dos óxidos, obtidos pela FRX, à porcentagem de íons (Deer, 1966). A partir das porcentagens obtidas pela FRX, divide-se cada porcentagem pela massa molecular do óxido correspondente. Esse valor deve ser multiplicado pelo número de átomos de oxigênio na fórmula do respectivo óxido. Deve-se dividir o total de átomos de oxigênio do composto pela soma dos resultados obtidos anteriormente. O número de cátions associados aos íons de oxigênio é o resultado da divisão do número de cátions divididos pelo número ânions de oxigênio do respectivo óxido. A tabela 4-9 mostra os resultados obtidos pela FRX e o resultado em íons.

Tabela 4-9 – Resultado da FRX da amostra (Bi, Pb) – 2223.

	Análise Química (FRX) (%)	Molécula grama	Fração molar Óxidos	Fração de Átomos de O	Nº de anions	Nº de ions
Bi ₂ O ₃	41,6270	465,9590	0,0893	0,2680	2,7797	1,8531
PbO	6,5500	223,2094	0,0293	0,0293	0,3044	0,3044
SrO	19,1260	103,6204	0,1846	0,1846	1,9144	1,9144
CaO	10,2310	56,0778	0,1824	0,1824	1,8922	1,8922
CuO	22,4660	79,5457	0,2824	0,2824	2,9293	2,9293

Para obtemos o número de íons a partir do MR nós devemos divisão da porcentagem de cada fase presente pela sua respectiva massa molecular (1). Este resultado dever ser somado (2) e o valor obtido em (1) deve ser novamente dividido pela soma (2). Este resultado final deve ser multiplicado pelo número de cátions presentes em cada fase. A tabela 4-10 mostra o número de íons obtidos por meio do MR.

Tabela 4-10 – Número de íons obtido pelo MR

	2223	2212	2201	Total de íons
Bi	1,557367	0,092091	0,075713	1,725171
Pb	0,274829	-----	-----	0,274829
Sr	1,832196	0,092091	0,075713	2,000000
Ca	1,557367	0,046045	-----	1,603412
Cu	2,748294	0,092091	0,037857	2,878241
O	9,160981	0,417630	0,227140	9,805751

A tabela 4-11 mostra a comparação dos dados obtidos pela FRX com aqueles obtidos pelo MR a partir dos resultados das tabelas 4-9 e 4-10. Pode-se concluir que o MR fornece valores muito próximos aos obtidos pela FRX, diferença de 5 -15%. Pelo MR obtem-se o total de íons a partir do modelo de estrutura proposto para o refinamento das estruturas. Este método não substitui uma análise química, mas consegue-se obter bons resultados a partir da difração de raios X aliada ao MR.

Tabela 4-11 - Comparação entre FRX e MR para determinar os coeficientes iônicos de cada elemento presente, usando a normalização Cu = 3.

	FRX	MR	Discrepância (%)	Composição Nominal
Bi	1,89	1,80	5	1,84
Pb	0,31	0,29	6	0,32
Sr	1,96	2,08	6	1,84
Ca	1,94	1,68	15	1,97
Cu	3,00	3,00	---	3,00
O	9,78	10,22	8	10,00

4.6 Refinamento de Estruturas utilizando o programa DDM

Uma das principais fontes de erros sistemáticos durante o refinamento é a descrição da linha de base, principalmente no refinamento de materiais que possuem grande quantidade de fase amorfa. A maioria dos programas utiliza duas alternativas de modelamento da linha de base, um ajuste polinomial de 5ª ordem ou uma interpolação linear de pontos. O programa DDM para o método de refinamento de estrutura toma

como base a minimização da diferença da derivada do perfil completo de difração, o que torna desnecessário um modelo para descrever a linha de base.

O objetivo desta seção é comparar os resultados do refinamento da estrutura da amostra (Bi, Pb) – 2223 utilizando o programa FullProf com aquele obtido usando o programa DDM, a fim de comprovar que este último programa é uma excelente alternativa para o refinamento de estrutura possuindo as mesmas ferramentas dos programas mais utilizados para refinamento. O mesmo modelo de simplificação utilizado anteriormente para o refinamento de estrutura através do programa FullProf foi aqui aplicado.

4.6.1 Refinamento DDM

A realização do refinamento utilizando o DDM requer, tal como acontece no programa FullProf, o estabelecimento de um arquivo de entrada de dados. Como o programa foi desenvolvido a partir do programa DBWS-9006, o arquivo de entrada de dados é muito parecido com o arquivo de entrada de dados do FullProf, arquivo PCR. A diferença principal entre os dois casos está na forma de escrever a ocupação dos sítios pelos átomos. Em ambos os programas deve-se usar o produto da multiplicidade do sítio pelo fator de ocupação, porém no FullProf a ocupação é um valor entre 0 e 1, logo deve-se dividir o resultado da multiplicação acima pelo maior valor. No DDM escreve-se diretamente o resultado da multiplicação.

O refinamento é realizado utilizando a mesma função de perfil, Lorentziana Modificada II, de modo a tentar montar um arquivo de dados idêntico ao utilizado no FullProf. Na tabela 4-12 estão os dados gerados ao final do refinamento.

Tabela 4-12 – Parâmetros estruturais refinados pelo programa DDM

Comprimento de onda: Cu – $K\alpha$

Intervalo em 2θ : $3^\circ - 65^\circ$

Passo : $0,04^\circ$

Função Perfil : Lorentziana Modificada II

$U \rightarrow 0,1171E+0$

$V \rightarrow -0,5998E-3$

$W \rightarrow 0,1731E-1$

Asy1 → 0,14815

Asy2 → 0,04553

Pref1 → 0,83118

DDM-R_w = 15,54; DDM-R_exp = 4,61; R-DDM = 2,29

Fase 1 – 2223

GRUPO ESPACIAL : A2aa (n° 37)

Cela : a = 5,4103(4)Å; b = 5,4086(4)Å; c = 37,0746(4)Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	N
Bi1	0,002592(3)	0,225411(3)	0,042630(4)	1,9	6,8
Pb1	0,002592(3)	0,225411(3)	0,042630(4)	1,9	1,2
Sr	0,500000	0,250000	0,116285(3)	0,9	8,0
Cu1	0,000000	0,250000	0,161217(2)	0,9	8,0
Ca1	0,500000	0,250000	0,206300(2)	0,9	7,21574
Bi2	0,500000	0,250000	0,206300(2)	0,9	0,78425
Cu2	0,000000	0,250000	0,250000	0,9	4,0
O1	0,000000	0,250000	0,254143(3)	0,9	4,0
O2	0,250000	0,000000	0,167279(3)	0,9	8,0
O3	0,250000	0,500000	0,169673(2)	0,9	8,0.
O4	0,000000	0,250000	0,104825(2)	0,9	8,0
O5	0,474956(4)	0,131287(4)	0,046105(4)	1,9	8,0

Fase 2 - 2212

GRUPO ESPACIAL : Amaa (n° 66)

Cela : a = 5,3971(4)Å; b = 5,4275(4)Å; c = 29,7213(3)Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	N
Bi1	0,00000	0,23800(3)	0,45350(3)	1,9	8,0
Sr1	0,00000	0,75000	0,35780(4)	0,9	8,0
Ca1	0,00000	0,75000	0,25000	0,9	4,0
Cu1	0,00000	0,25000	0,30170(3)	0,9	8,0
O1	0,25000	0,00000	0,31990(3)	0,9	8,0

O2	0,25000	0,50000	0,29150(3)	0,9	8,0
O3	0,00000	0,59000	0,45100(4)	0,9	8,0
O4	0,146000	0,83200	0,42800	0,9	16,0
O5	0,00000	0,36700(3)	0,38090(3)	1,9	8,0

Fase 3 – 2201

GRUPO ESPACIAL : A_{maa} (n° 66)

Cela : a = 5,3329(5)Å; b = 5,3667(5)Å; c = 24,3893(4)Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	N
Bi1	0,00000	0,22758(2)	0,06442(2)	1,9	8,0
Sr1	0,50000	0,27251(3)	0,18461(4)	0,9	8,0
Cu1	0,50000	0,75000	0,25000	0,9	4,0
O1	0,75000	0,50000	0,26796(3)	0,9	8,0
O2	0,00000	0,22600(2)	0,16682(2)	0,9	8,0
O3	0,50000	0,27598(3)	0,04599(5)	0,9	8,0

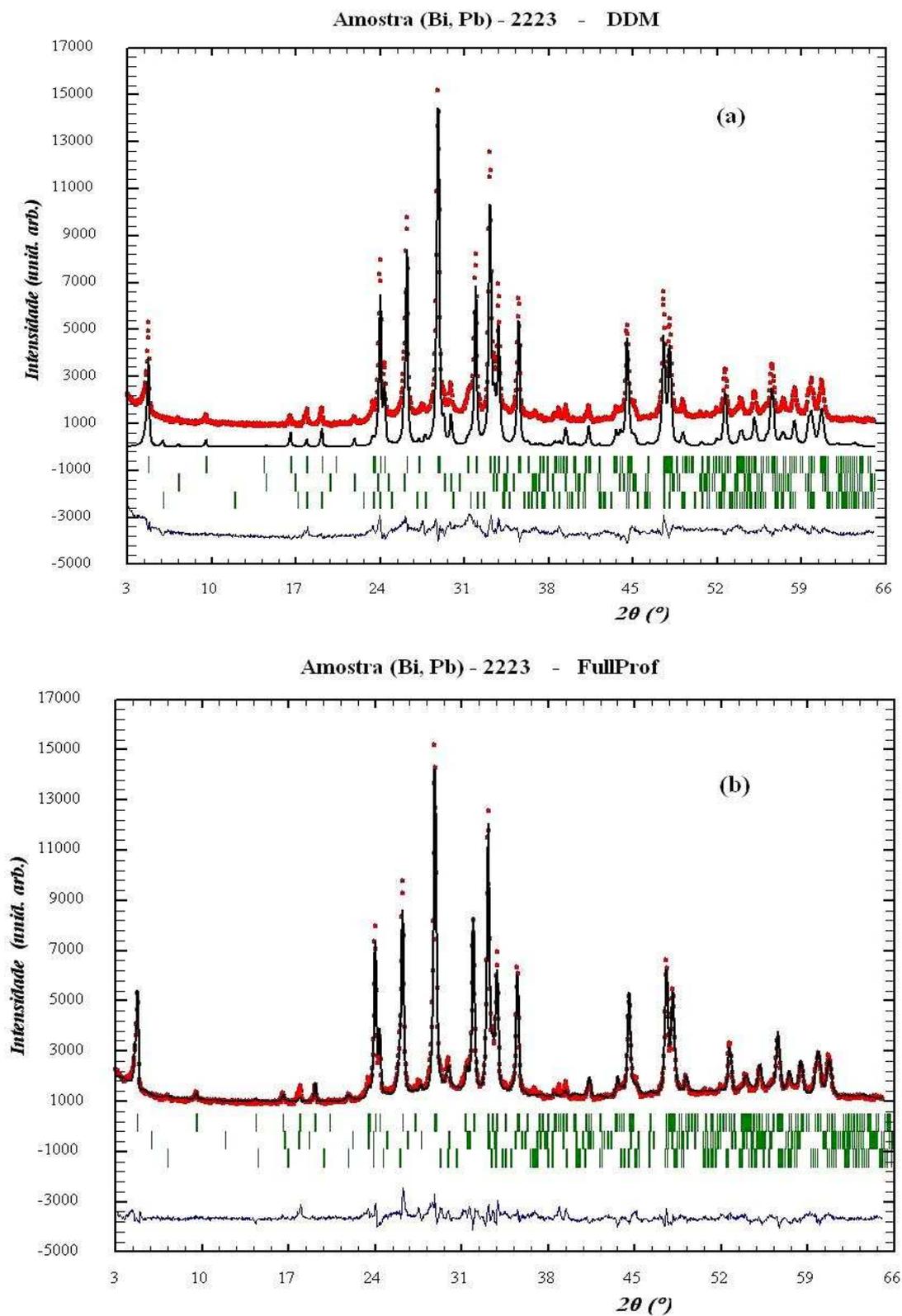


Figura 4-24 – Comparação dos difratogramas do precursor refinado usando os programas (a) DDM e (b) FullProf. Os pontos em vermelho representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em azul é a diferença entre as intensidades observada e calculada.

A figura 4-24 apresenta a comparação do difratograma refinado usando o DDM com aquele refinado pelo FullProf. Podemos observar que todos os picos são descritos corretamente no DDM, inclusive o efeito de textura do plano 001. A diferença entre as intensidades calculada e observada, linha contínua azul, é menor em (a) indicando que o método DDM consegue descrever melhor a linha de base. Visualmente é difícil fazer esta comparação, mas com base na tabela 4-13 onde observamos os valores de χ^2 , em ambos os refinamentos, observa-se uma melhoria na figura de mérito do DDM, o que indica um melhor refinamento. Na tabela 4-14 pode-se comparar os valores refinados das posições atômicas obtidas pelo FullProf e pelo DDM.

Tabela 4-13 – Comparação entre os fatores indicativos do refinamento

	χ^2 (DDM)	χ^2 (FP)
Amostra (Bi, Pb) – 2223	2,29	4,67

Tabela 4-14 – Comparação entre as posições atômicas refinadas pelo FullProf e o DDM.

FullProf				DDM		
Fase 2223						
a = 5,4057 Å; b = 5,4073 Å; c = 37,0589 Å				a = 5,4103 Å; b = 5,4086 Å; c = 37,0746 Å		
Átomo	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Bi1	-0,01258	0,23569	0,04273	0,002592	0,225411	0,042630
Pb1	-0,01258	0,23569	0,04273	0,002592	0,225411	0,042630
Sr	0,50000	0,25000	0,11657	0,500000	0,250000	0,116285
Cu1	0,00000	0,25000	0,16140	0,000000	0,250000	0,161217
Ca1	0,50000	0,25000	0,20439	0,500000	0,250000	0,206300
Bi2	0,50000	0,25000	0,20439	0,500000	0,250000	0,206300
Cu2	0,00000	0,25000	0,25000	0,000000	0,250000	0,250000
O1	0,25000	0,00000	0,25193	0,250000	0,000000	0,254143
O2	0,25000	0,00000	0,18083	0,250000	0,000000	0,167279
O3	0,25000	0,50000	0,16027	0,250000	0,500000	0,169673
O4	0,00000	0,25000	0,12323	0,000000	0,250000	0,104825
O5	0,89928	0,06865	0,05004	0,474956	0,131287	0,046105

Fase 2 - 2212

a = 5,4017 Å; b = 5,4081 Å; c = 29,8416 Å

a = 5,3971 Å; b = 5,4275 Å; c = 29,7213 Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Bi1	0,00000	0,21339	0,44944	0,00000	0,238000	0,453500
Sr1	0,00000	0,63282	0,38753	0,00000	0,750005	0,357800
Ca1	0,00000	0,75000	0,25000	0,00000	0,750000	0,250000
Cu1	0,00000	0,26561	0,30903	0,00000	0,250000	0,301700
O1	0,25000	0,00000	0,28597	0,25000	0,000000	0,319900
O2	0,25000	0,50000	0,21816	0,25000	0,500000	0,291500
O3	0,00000	0,36313	0,31487	0,00000	0,590000	0,451000
O4	0,09140	0,90109	0,37493	0,146000	0,832000	0,428000
O5	0,00000	0,35541	0,32626	0,00000	0,367000	0,380900

Fase 3 – 2201

a = 5,3153 Å; b = 5,3633 Å; c = 24,4372 Å

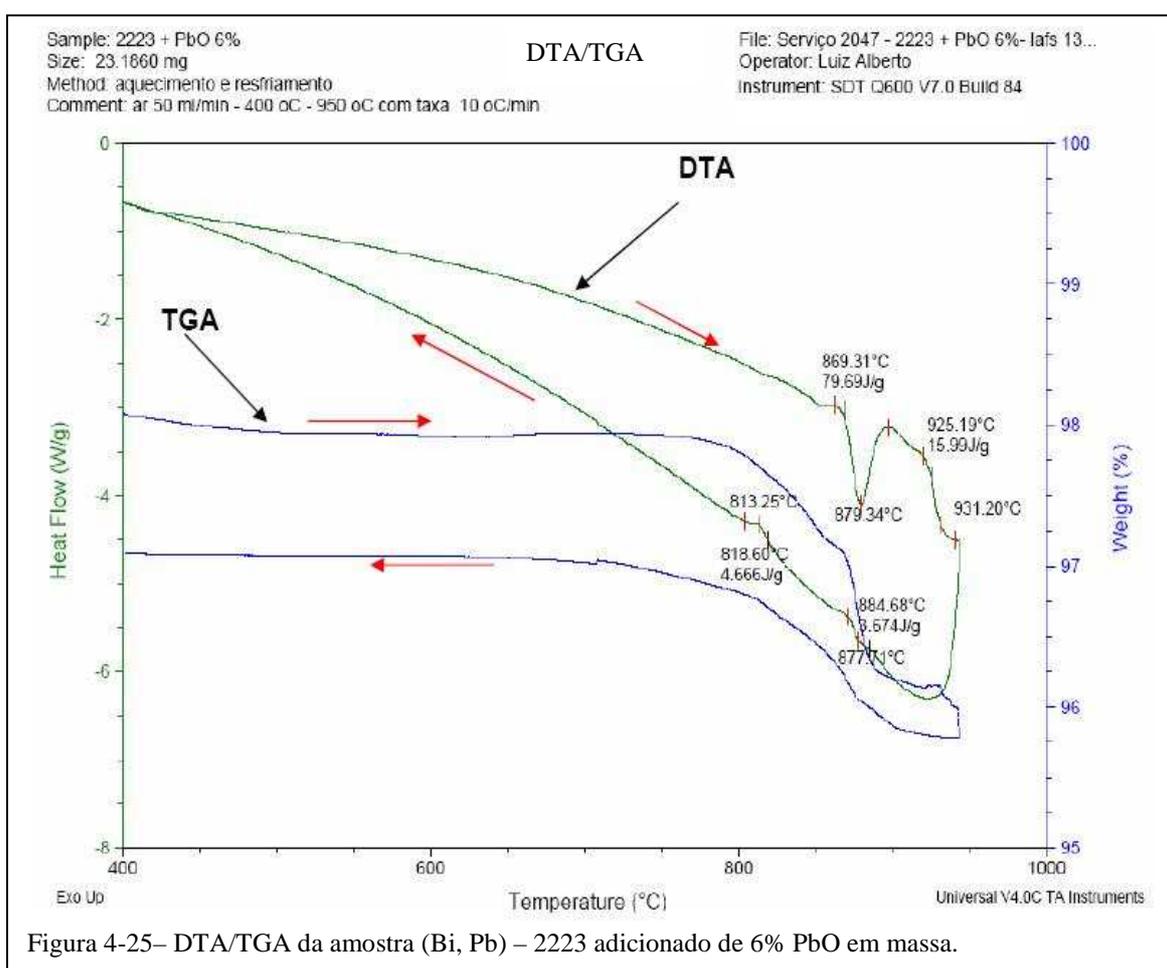
a = 5,3329 Å; b = 5,3667 Å; c = 24,3893 Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Bi1	0,00000	0,26221	0,06871	0,000000	0,227580	0,064422
Sr1	0,50000	0,23097	0,18684	0,500000	0,272511	0,184614
Cu1	0,50000	0,75000	0,25000	0,50000	0,75000	0,250000
O1	0,75000	0,50000	0,24600	0,750000	0,50000	0,267961
O2	0,00000	0,22600	0,12760	0,000000	0,226000	0,166823
O3	0,50000	0,33400	0,04536	0,500000	0,275986	0,045998

Pode-se concluir que o programa DDM pode ser uma excelente alternativa para o refinamento de estruturas. A tabela 4-14 mostra que os valores das posições atômicas e parâmetros de cela são muitos próximos, a diminuição no valor de χ^2 , no caso do DDM o fator R-DDM, é devida ao fato de não ser necessário modelar a linha de base, o que elimina os erros sistemáticos causados nesse processo.

4.7 Refinamento da Amostra (Bi, Pb) – 2223 + 6% PbO

O objetivo aqui é usar o programa DDM para realizar o refinamento de estrutura de uma amostra contendo uma fase amorfa. Esta amostra foi preparada pelo método fusão parcial e recristalização (Bispo, 2008), onde foi estudado uma rota de tratamento térmico para promover a decomposição peritética total seguida pela recristalização da fase supercondutora (Bi, Pb) – 2223 por meio de um resfriamento lento. A figura 4-25 mostra a análise feita no DTA/TGA mostrando o comportamento do precursor com taxa de aquecimento de 10°C/min até 950°C e taxa de resfriamento de 0,1°C/min até 400°C.



Na figura 4-25 observa-se que a temperatura inicial de mudança de fase é 870°C enquanto a decomposição máxima de fase acontece em 880°C, a perda de massa sendo cerca de 1%. Com base nisto, o processo de fusão do material precursor foi feito a 880°C durante 120 minutos. Colocou-se a amostra, em pó, dentro de um cadinho de prata com tampa, com o intuito de diminuir a volatilização do chumbo, para realizarmos

a sinterização.

O material sintetizado foi submetido à análise pela DRX visando o refinamento, que foi realizado tanto por DDM quanto pelo FullProf. A figura 4-26 mostra os difratogramas refinados, observando-se as fases Bi – 2223 (85,29%), Bi – 2201 (10,17%) e Ca_2PbO_4 (6,54%). A formação da fase Ca_2PbO_4 deve ter ocorrido por causa do excesso de PbO no material.

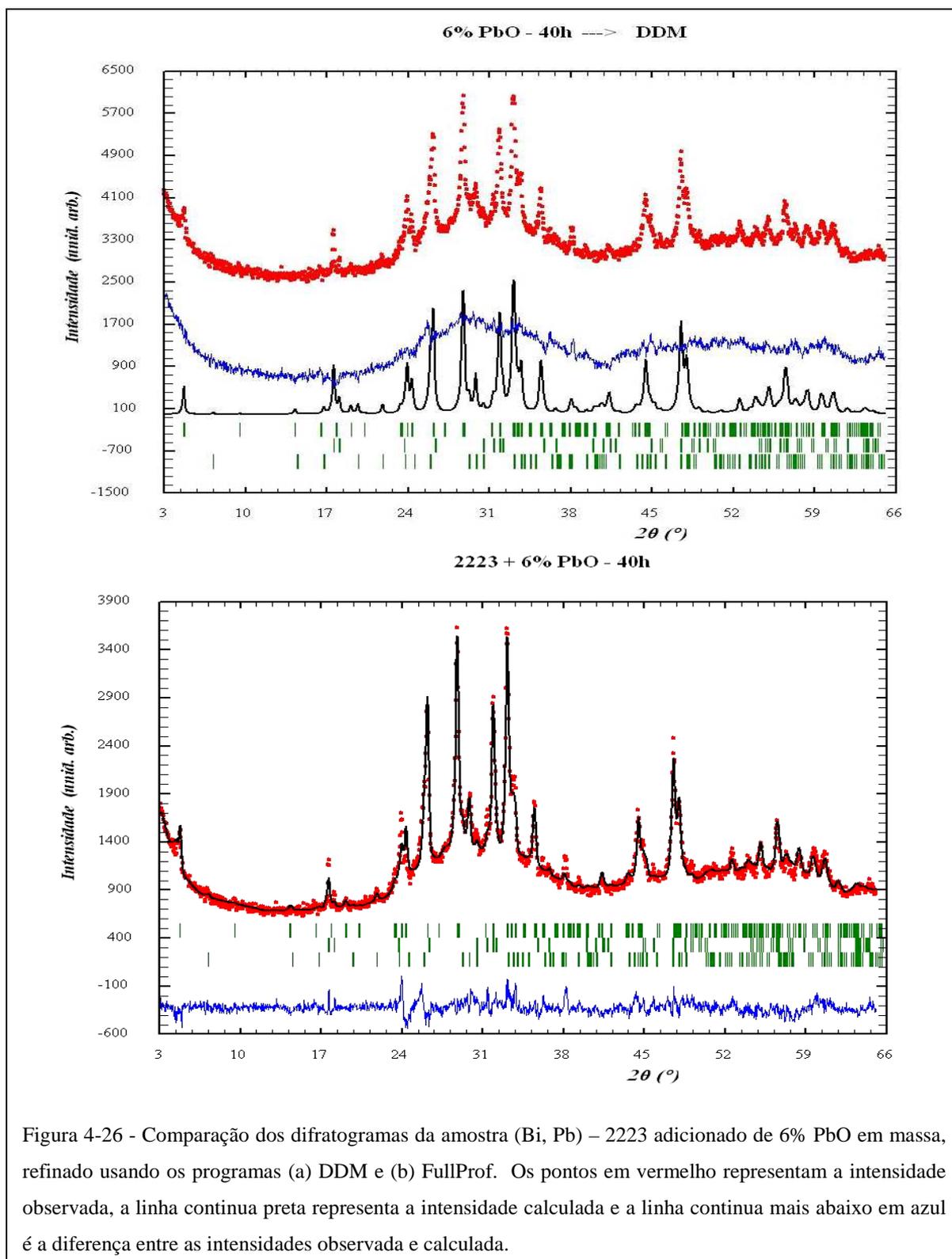


Figura 4-26 - Comparação dos difratogramas da amostra (Bi, Pb) – 2223 adicionado de 6% PbO em massa, refinado usando os programas (a) DDM e (b) FullProf. Os pontos em vermelho representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em azul é a diferença entre as intensidades observada e calculada.

A figura 4-26 mostra que a utilização do DDM permite obter um melhor refinamento, com melhor descrição dos picos de difração (observação da diferença entre as intensidades observada e calculada, linha azul). Observa-se na tabela 4-15 os valores indicativos do refinamento, utilizando as mesmas condições para o refinamento, o melhor resultado para o refinamento ocorre sem a necessidade de modelar a linha de base. Com a presença de fase amorfa, caracterizado pela presença de ondulações no difratograma, há necessidade de iniciar a medida em ângulos baixos o que torna difícil modelar a linha de base, mesmo utilizando uma interpolação linear. A tabela 4-16 mostra o resultado do refinamento por meio de DDM.

Tabela 4-15 – Comparação entre os fatores indicativos do refinamento

	χ^2 (DDM)	χ^2 (FP)
Amostra (Bi, Pb) – 2223 + 6% PbO	1,88	2,816

Tabela 4-16 – Resultado do refinamento da amostra (Bi, Pb) –2223 dopado com 6% PbO em massa.

Comprimento de onda: Cu – $K\alpha$

Intervalo em 2θ : $3^\circ - 65^\circ$

Passo : 0.04°

Função Perfil : Lorentziana Modificada II

U \rightarrow -0,8670E-1

V \rightarrow 0,7909E-1

W \rightarrow 0,2612E-1

Asy1 \rightarrow 0,05322

Asy2 \rightarrow 0,09493

Pref1 \rightarrow 0,8881

DDM-R_w = 15,54; DDM-R_exp = 4,61; R-DDM = 1,88

Fase 1 – 2223

GRUPO ESPACIAL : A2aa (nº 37)

Cela : a = 5,3997(3) Å; b = 5,4157(4) Å; c = 37,1194(4) Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	N
Bi1	-0,00945(3)	0,26060(3)	0,04268(4)	1,9	6,8
Pb1	-0,00945(3)	0,26060(3)	0,04268(4)	1,9	1,2
Sr	0,50000	0,25000	0,11625(3)	0,9	8,0
Cu1	0,00000	0,25000	0,16174(3)	0,9	8,0
Ca1	0,50000	0,25000	0,20018(2)	0,9	7,10271
Bi2	0,50000	0,25000	0,20018(2)	0,9	0,89729
Cu2	0,00000	0,25000	0,25000	0,9	4,0
O1	0,00000	0,25000	0,25980(4)	0,9	4,0
O2	0,25000	0,00000	0,15987(4)	0,9	8,0
O3	0,25000	0,50000	0,16862(4)	0,9	8,0
O4	0,00000	0,25000	0,12770(3)	0,9	8,0
O5	0,47926(4)	0,17600(4)	0,05092(3)	1,9	8,0

Fase 2 – 2201

GRUPO ESPACIAL : Amaa (n° 66)

Cela : a = 5,3095(4)Å; b = 5,3998(5)Å; c = 24,3937(5)Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	N
Bi1	0,00000	0,19112(3)	0,06570(2)	1,9	8,0
Sr1	0,50000	0,29653(3)	0,19369(3)	0,9	8,0
Cu1	0,50000	0,75000	0,25000	0,9	4,0
O1	0,75000	0,50000	0,16305(5)	0,9	8,0
O2	0,00000	0,22600(2)	0,16035(2)	0,9	8,0
O3	0,50000	0,28340(3)	0,10876(3)	0,9	8,0

Fase 3 - Ca₂PbO₄

GRUPO ESPACIAL : P b a m (n°55)

Cela : a = 5,8554(5) Å; b = 9,7873(4)Å; c = 3,3794(4)Å

Átomo	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)	N
Pb	0,00000	0,00000	0,00000	0,45	2,0
Ca	-0,13303(3)	0,28918(5)	0,50000	0,53	4,0
O1	0,13306(4)	0,13176(4)	0,50000	0,77	4,0
O2	0,37458(4)	0,06750(4)	0,00000	0,46	4,0

O refinamento permitiu confirmar a recuperação da fase Bi – 2223, um resultado importante.

Comprova-se a eficiência do programa DDM em realizar o refinamento de estrutura em amostras com a presença de fase amorfa. Erros sistemáticos causados pela modelagem incorreta da linha de base são evitados, causando uma redução do valor de R-DDM, em comparação ao χ^2 obtido pelo método de Rietveld. O programa apresenta uma excelente estabilidade durante o refinamento, sendo possível utilizar outras funções de perfil, como a Pseudo-Voigt e a Pearson VII, melhorando o refinamento, o que não foi possível com o FullProf que deu resultados piores com estas funções do que sem elas. Uma das modificações implementadas no programa foi a correção automática dos códigos dos parâmetros a serem refinados, corrigindo assim os erros de numeração dos códigos, facilitando o refinamento. Este programa demonstrou ser uma excelente alternativa ao Método de Rietveld convencional

5 CONCLUSÕES

(a) Mesmo não sendo o método mais indicado, a lâmina de vidro com as granulometrias de 400 e 635 mesh foram as que apresentaram o menor efeito de textura. Como não observamos uma melhora significativa no valor de χ^2 para a granulometria de 635, optamos pela granulometria de 400 mesh com padrão para as amostras. A granulometria de 635 malhas Tyler no carregamento frontal apresentou um forte efeito de textura, o que impossibilitou a descrição correta da intensidade dos picos.

(b) Obtivemos bons resultados para o refinamento da amostras de (Bi, Pb) – 2223, porém os valores de χ^2 ainda estão um pouco altos, nos informando que ainda devemos melhorar o refinamento para isso devemos melhorar a aproximação utilizada no refinamento.

(c) Obtivemos um bom resultado para o refinamento de estrutura, utilizando nossa aproximação, validando os resultados obtidos no refinamento.

(d) O método de Rietveld mostrou-se bastante bom na análise química de amostras de BSCCO, com diferenças da ordem de 10 a 15% em relação aos resultados fornecidos pela técnica tradicional de fluorescência de raios X (FRX).

(e) O programa DDM revelou-se uma excelente alternativa para o refinamento de estruturas em relação ao FullProf, com o fator R-DDM se destacando favoravelmente pelo fato de não precisar do modelamento da linha de base, o que permite eliminar os erros sistemáticos daí decorrentes.

(f) O programa DDM revelou-se eficiente no refinamento de estruturas em amostras de BSCCO contendo fase amorfa, sendo neste caso claramente mais eficiente do que o Método de Rietveld convencional.

6 PROJETO PARA TRABALHOS FUTUROS

Análise de difração de raios X abaixo da temperatura crítica (110 K), podendo ser realizada no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios X-IF/UFRJ, para observar as possíveis mudanças na estrutura do material;

Melhorias no processamento para obtenção de um material mais denso e com menos impurezas;

Refinamento pelo método de Rietveld considerando todas as fases presentes no material;

Refinamento da estrutura considerando os efeitos de solução sólida, de substituições parciais e dopagem em todos os sítios catiônicos da fase Bi-2223 e as demais secundárias (Ca-Cu-O) não estudadas no presente trabalho, melhorando a aproximação feita para realizarmos o refinamento de estrutura;

Utilização do Método de Rietveld para análise microestrutural para comparação com resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão;

Um estudo mais profundo o programa DDM para aproveitamento máximo de sua potencialidade no refinamento de estruturas e análise microestrutural.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SUPERCONDUCTORS CORPORATION. *About Superconductivity*, 2009.

Disponível em: <http://www.amsc.com/aboutus/about_super.html>. Acesso em: 19 fev. 2009.

BALCI, Y. , CEYLAN, M. , YAKINCI, M.E. (2001) – An Investigation On The Activation Energy And The Enthalpy Of The Primary Crystallization Of Glass-Ceramic Bi-Rich BSCCO Htc Superconductors

BARDEEN, J. , COOPER, L.N. , SCHRIEFFER, J.R. (1957) – *Physic Review*; 108 – 1175

BISPO, E. R. (2008) – Processamento por decomposição e recristalização da fase supercondutora de alta T_c (Bi, Pb) – 2223 com adição de PbO e Ag. Dissertação de MSc PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ

BOURDILLON, A. , TAN BOURDILLON, N.X. (1994) – *High Temperature Superconductors: Processing And Science*, Academic Press, Inc.

BUTKOV, E. (1973) - *Mathematical Physics*. Addison-Wesley Publishing Company

CASAGRANDE, S. P. AND BLANCO, R. C. (2004) – Método De Rietveld Para El Estudio De Estructuras Cristalinas.

CULLITY, D.B. (1967) – *Elements Of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, INC.

DAVID, W. I.F. AND SIVIA, D. S. (2001) – Background estimation using a robust Bayesian analysis, *Journal Applied Crystallography*.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. (1966) – *Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

FOSSHEIN, K. (2004) – *Superconductivity: physics and applications*, Ed. John Wiley & Sons.

HATANO, T., AOTA, K., IKEDA, S., NAKAMURA, K., OGAWA, K. (1998) – Growth Of The 2223 Phase In Leaded Bi-Sr-Ca-Cu-O System, *Japanese Journal Of Applied Physics*

HENCH L.L. AND WEST, J.K. (1990) - *Principles Of Electronic Ceramics*, John Wiley & Sons, New York

IONESCU, M., McKinnon, J., Zhou, S., Dou, S.X. (2003) - Phase formation and evolution of (Bi,Pb)2223 inside Ag tapes in air and reduced oxygen partial pressure using synchrotron X-rays, *Physica C* 400, 81–88

INTERNATIONAL TABLES OF X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, VOL I (1974)
Editors: James A. Ibers and Walter C. Hamilton, IUCr the Kynoch Press

JENKINS, R. AND SNYDER, R. L. (1996) - *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*, John Wiley & Sons, Inc

JIN, H., ZHAO, W.C., LOU, F.M., ZHANG, K., RUAN, K.Q., WNAG, C.Y., LIU, Q.M., ZHANG, Y.H., CHEN, Z.J., HU, Z.Q. (1997) – Correlation Of Grain Size And Ac Susceptibility In The $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ System, *Physica C*

KHANA, M.N., KHIZARA, M., MUKASHEV, B.N. (2002) - Thermal and phase characterization of Bi-2223 Superconductors, *Physica B*, 321, 257–264

KLUG, H. P. AND ALEXANDER, L. E. (1972) - *X-Ray Diffraction Procedure For Polycrystalline And Amorphous Materials – Second Edition*. John Wiley & Sons, Inc.

MAJEWSKI,P. (1997) – Phase Diagram Studies in the System Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag, Superconductor Science Technology, 10. Printed in the UK.

MAJEWSKI,P. (2000) – Materials Aspects Of The High-Temperature Superconductors In The System Bi_2O_3 -Sro-Cao-Cuo, Commentaries And Reviews

MARINKOVIC,B.A. , JARDIM,P.M. , RIZZO,F. , MANCIC,L. , MILOSEVIC,O. (2005) – Characterization And Phase Transitions Of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Ag Composite Powder Obtained By Spray Pyrolysis, Materials Chemistry And Physics

MARINKOVIC,B.A. , JARDIM,P.M. , MEDEIROS, D., CHEHUA T., POLASEK, A., RIZZO,F. (2006) – Reformation of (Bi, Pb) – 2223 Superconductor Phase after Complete Peritectic Melting. Journal of Physics: Conference Series, 43, 59-62.

ÖZTÜRK,K. , CELIK,S. , CEVIK,U. , YANMAZE,E (2007). – The Effect Of Gd Diffusion-Doped On Structural And Superconducting Properties Of $\text{Yb}_{a_2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta}$ Superconductors, Journal Of Alloys And Compounds

ÖZTÜRK,K. , CELIK,S. , CEVIK,U. , YANMAZE,E. (2007) – Investigation Of Some Superconducting Properties Of Ytterbium Diffusion-Doped $\text{Yb}_{a_2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta}$ Superconductors, Journal Of Alloys And Compounds

PARK,C., WONG-NG,W., COOK,L.P., SNYDER,R.L. , SASTRY, P.V.P.S.S. (1998) – Melting Investigation Of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ By High Temperature X-Ray Diffraction And Quenching, Physica C

RIELLO , P. AND FAGHERAZZI, G. (1995) – X-ray Rietveld analysis with a physically based background, Journal Applied Crystallography.

RIETVELD, H. M. (1969) - A Profile Refinement Method For Nuclear And Magnetic Structures. J. Appl. Cryst. 2, 65-71

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (2001) – An Introduction to the Program FullProf 2000

SARUN, P. M., ALOYSIUS, R. P., SYAMAPRASAD, U. (2006) - Preparation of high performance (Bi,Pb)-2223 superconductor using a sol-gel synthesized amorphous precursor through controlled gelation. *Materials Letters* 60, 3797–3802

SOLOVYOV, L. A. (2004) – Full-profile refinement by derivative difference minimization, *Journal Applied Crystallography*.

TURTON, R. (2000) - *The Physics of Solids* – Oxford University Press

VON DER LINDEN, W. AND DOSE, V. (1999) – Signal and background separation, *Physical Review E*.

WAHLBECK, P.G. , MYERS, D.L. , SALAZAR, K.V. (1995) – Bismuth Activities In A Lead-Doped Bismuth-2223 Superconductor, *Physica C*

YANG, L. , COSTA, F.M. , LOPES, A.B. , SILVA, R.F. , VIEIRA, J.M. (2003) – On The Half Unit Cell Intergrowth Of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ With Other Superconducting Phases In Two-Step Annealed LFZ Fibers, *Physica C*

YOUNG, R. A., LARSON, A. C. AND PAIVA-SANTOS, C. O. (1998) – Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns

YOUNG, R. A.. (1993) – *The Rietveld Method*. Oxford University Press.

Anexo A

Fichas ICSD

data_91970-ICSD

#©2007 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of
#Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.

_database_code_ICSD 91970
_audit_creation_date 2002/10/01

;

Bismuto Chumbo Estrôncio Cálcio Cobre Oxigênio (2/0.3/2/1.7/3/10)

;

Fórmula química

;

(Bi1.7 Pb0.3) Sr2 (Ca1.7 Bi0.3) Cu3 O10

;

fórmula química 'Bi2 Ca1.7 Cu3 O10 Pb0.3 Sr2'

massa atômica 1074.133

Título publicação

New Bi-based high-Tc superconducting phases obtained by low-
temperature fluorination

;

jornal

ano citação

volume

primeria página

última página

'Physica C (Amsterdam)' 2000 329 267 278 PHYCE6

nome autores

;

Bellingeri, E.;Grasso, G.;Gladyshevskii, R.E.;Dhalle, M.;Fluekiger,
R.

;

parâmetro de rede_a 5.402(1)

parâmetro de rede_b 5.419(1)

parâmetro de rede_c 36.9570(80)

ângulo alpha 90.

ângulo beta 90.

ângulo gamma 90.

volume 1081.86

Grupo espacial H-M 'A 2 a a'

número Tabelas Internacionais 37

Simetria ortorrômbica

operações de simetria

1 'x+1/2, -y, z'

2 'x+1/2, y, -z'

3 'x, -y, -z'

4 'x, y, z'

5 'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

6 'x+1/2, y+1/2, -z+1/2'

7 'x, -y+1/2, -z+1/2'
 8 'x, y+1/2, z+1/2'

átomo

número de oxidação

Bi3+ 3

Ca2+ 2

Cu2+ 2

O2- -2

Pb2+ 2

Sr2+ 2

símbolo

multiplicidade do sitio

símbolo de Wyckoff

posição x

posição y

posição z

fator de ocupação

B_isotrópico

Bi1 Bi3+ 8 d 0.044(7) 0.209(7) 0.0428(6) 0.85 1.9

Pb1 Pb2+ 8 d 0.044(7) 0.209(7) 0.0428(6) 0.15 1.9

Sr1 Sr2+ 8 d 0.5 0.25 0.1156(6) 1. 0.9

Cu1 Cu2+ 8 d 0 0.25 0.1604(3) 1. 0.9

Ca1 Ca2+ 8 d 0.5 0.25 0.2078(8) 0.85 0.9

Bi2 Bi3+ 8 d 0.5 0.25 0.2078(8) 0.15 0.9

Cu2 Cu2+4 c 0 0.25 0.25 1. 0.9

O1 O2- 8 d 0.25 0 0.2598(10) 1. 0.9

O2 O2- 8 d 0.25 0 0.1610(5) 1. 0.9

O3 O2- 8 d 0.25 0.5 0.1620(5) 1. 0.9

O4 O2- 8 d 0 0.25 0.0949(7) 1. 0.9

O5 O2- 8 d 0.488(15) 0.176(7) 0.0422(12) 1. 1.9

data_65862-ICSD

#©2007 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of
 #Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.

_database_code_ICSD

65862

_audit_creation_date

1990/12/27

;

Bismuto Cálcio Estrôncio Cobre Oxigênio (2/1/2/2/9.1)

;
 fórmula química 'Bi2 Ca Sr2 Cu2 O9.07'

 Título publicação
 ;
 On the coordination of bismuth in Bi2 Ca Sr2 Cu2 O8 - A2aa/Amaa
 structures revisited

 jornal
 ano citação
 volume
 primeira página
 última página
 'Physica C (Amsterdam)' 1989 157 515 519 PHYCE6
 2 'Physica C (Amsterdam)' 1988 156 230 230 PHYCE6
 nome autores
 ;
 Sequeira, A.;Rajagopal, H.;Yakhmi, J.V.
 ;
 parâmetro_a 5.423(5)
 parâmetro_b 5.376(5)
 parâmetro_c 30.72(1)
 ângulo_alpha 90.
 ângulo_beta 90.
 ângulo_gamma 90.
 volume 895.61
 Grupo espacial_H-M 'A m a a'
 númro Tabelas Internacionais 66

 operações de simetria
 1 'x+1/2, y, -z'
 2 'x+1/2, -y, z'
 3 '-x, y, z'
 4 '-x, -y, -z'
 5 '-x+1/2, -y, z'
 6 '-x+1/2, y, -z'
 7 'x, -y, -z'
 8 'x, y, z'
 9 'x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
 10 'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
 11 '-x, y+1/2, z+1/2'
 12 '-x, -y+1/2, -z+1/2'
 13 '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
 14 '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
 15 'x, -y+1/2, -z+1/2'
 16 'x, y+1/2, z+1/2'

 símbolo
 número de oxidação
 Bi3+ 3

Ca²⁺ 2
 Cu³⁺ 3
 O²⁻ -2
 Sr²⁺ 2

símbolo

multiplicidade do sitio

símbolo de Wyckoff

posição_x

posição_y

posição_z

fator de ocupação

B isotrópico

Bi1	Bi ³⁺	8	1	0	0.238(4)	0.4463(5)	1.	5.2(3)
Sr1	Sr ²⁺	8	1	0	0.750(5)	0.3578(8)	1.	2.9(4)
Ca1	Ca ²⁺	4	f	0	0.75	0.25	1.	0.3(3)
Cu1	Cu ³⁺	8	1	0	0.250(5)	0.3017(4)	1.	4.1(4)
O1	O ²⁻	8	h	0.25	0	0.3199(7)	1.	2.0(3)
O2	O ²⁻	8	h	0.25	0.5	0.2915(7)	1.	2.0(3)
O3	O ²⁻	8	1	0	0.59	0.451	1.	24.90(14)
O4	O ²⁻	16	m	0.146	0.832	0.428	0.344	24.90(14)
O5	O ²⁻	8	1	0	0.367(6)	0.380(6)	0.85	4.5(9)

data_67426-ICSD

#©2007 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of
 #Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.

_database_code_ICSD 67426
 _audit_creation_date 1991/07/10

;

Bismuto Estrôncio Cobre Oxigênio (2/2/1/6)

;

fórmula química 'Bi2 Sr2 Cu O6'

Título publicação

;

Structures of the superconducting oxides Tl₂Ba₂CuO₆ and Bi₂Sr₂CuO₆

;

jornal

ano citação

volume

primera página

última página

'Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter (18,1978-)'

1988 38 225 231 PRBMDO

nome autores

;

Torardi, C.C.;Subramanian, M.A.;Calabrese, J.C.;Gopalakrishnan,

J.;McCarron, E.M.;Morrissey, K.J.;Askew, T.R.;Flippen, R.B.;Chowdry,

U.;Sleight, A.W.

;

parâmetro_a 5.362(3)

parâmetro_b 5.374(1)

parâmetro_c 24.622(6)

ângulo_alpha 90.

ângulo_beta 90.

ângulo_gamma 90.

volume 709.49

Gruplo espacial_H-M 'A m a a'

número Tabelas Internacionais 66

operações de simetria

- 1 'x+1/2, y, -z'
- 2 'x+1/2, -y, z'
- 3 '-x, y, z'
- 4 '-x, -y, -z'
- 5 '-x+1/2, -y, z'
- 6 '-x+1/2, y, -z'
- 7 'x, -y, -z'
- 8 'x, y, z'
- 9 'x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
- 10 'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
- 11 '-x, y+1/2, z+1/2'
- 12 '-x, -y+1/2, -z+1/2'
- 13 '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
- 14 '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
- 15 'x, -y+1/2, -z+1/2'
- 16 'x, y+1/2, z+1/2'

símbolo

número de oxidação

Bi³⁺ 3Cu²⁺ 2O²⁻ -2Sr²⁺ 2

símbolo

multiplicidade do sitio

símbolo de Wyckoff

posição_x

posição_y

posição_z

fator de ocupação

B isotrópico

Bi1	Bi3+	8 l	0	0.2758(5)	0.0660(2)	1.	0
Sr1	Sr2+	8 l	0.5	0.2479(9)	0.1790(4)	1.	0
Cu1	Cu2+	4 e	0.5	0.75	0.25	1.	0
O1	O2-	8 h	0.75	0.5	0.246(2)	1.	0.5(6)
O2	O2-	8 l	0	0.226(12)	0.145(4)	1.	8.60(26)
O3	O2-	8 l	0.5	0.334(15)	0.064(5)	1.	9.30(25)

loop_

B anisotrópico_11

B anisotrópico_22

B anisotrópico_33

B anisotrópico_12

B anisotrópico_13

B anisotrópico_23

Bi1	Bi3+	10.1(3)	1.5(1)	6.1(3)	0.4(1)	-5.1(1)	-.5(1)
Sr1	Sr2+	0.7(2)	0.5(2)	7.2(6)	0	0	-.2(3)
Cu1	Cu2+	1.7(5)	0.3(4)	11.00(15)	0	0	0.1(5)