

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Instituto de Matemática, Estatística e Física – IMEF
Programa de Pós-graduação Física



Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO
SUPERCONDUTOR $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$: DIFRAÇÃO DE RAIOS X E
MÉTODO RIETVELD**

Rafael Reimbrecht Garcia

PPG-FÍS

Rio Grande, RS - Brasil

2017

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SUPERCONDUTOR
Y₃Ba₅Cu₈O₁₈: DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO RIETVELD**

Por

Rafael Reimbrecht Garcia

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Física da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Pimentel Junior

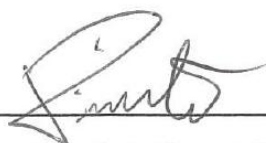
Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias

PPG-Fís

Rio Grande, RS – Brasil

Ficha catalográfica

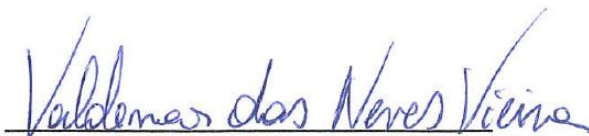
Dissertação de autoria de Rafael Reimbrecht Garcia, sob o título “**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SUPERCONDUTOR $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$: DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO RIETVELD**”, apresentada ao Instituto de Matemática, Estatística e Física da Universidade Federal do Rio Grande, para obtenção do título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-graduação em Física, na área de Física da Matéria Condensada, aprovada em 22 de setembro de 2017 pela comissão julgadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Jorge Luiz Pimentel Junior

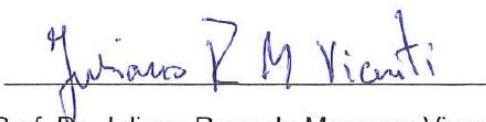
Instituição: Universidade Federal do Rio Grande

Presidente



Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira

Instituição: Universidade Federal de Pelotas



Prof. Dr. Juliano Rosa de Menezes Vicenti

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande

“Dedico este trabalho aos meus pais, as minhas irmãs, a minha noiva, por me incentivar diariamente, e ao futuro maior amor da minha vida meu filho/a”.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente queria agradecer a Deus, por me guiar pelo melhor caminho;

Ao Prof. Jorge Pimentel, por ter me dado a chance de trabalharmos junto e por acreditar em mim até mesmo quando eu não dava razões para isso. Agradeço também pela amizade construída, embora estejamos um pouco distantes. Vivenciamos momentos ímpares nas jogatinas de poker ou quando assistíamos aos jogos do nosso Grêmio, momentos estes que ficaram nas minhas lembranças com muito carinho;

Aos professores que constituíram a banca examinadora, Prof. Valdemar Vieira, Prof. Juliano Vicente e a Prof^a. Agueda Turatti, por aceitarem fazer parte da banca e eventualmente contribuir com o trabalho.

A todos professores do programa de Pós-Graduação, pelo compromisso e seriedade na condução dos trabalhos;

Ao Prof. Fábio Dias, por me co-orientar e ensinar os processos de fabricação de amostras;

A Luti e ao Rován, pelas análises feitas;

À FURG, por promover meu desenvolvimento acadêmico;

À UFPel, a UFRGS, e ao Centro de Microscopia Eletrônica da FURG, por disponibilizarem o espaço para pesquisa;

Aos colegas de graduação e de mestrado, Becker, Leo, Andrey e Chuy, por estarem sempre “enchendo o saco kkkk”, digo a disposição e pela amizade.

Ao meu colega/irmão Dener, por estar comigo desde os primeiros passos na faculdade, por perder noites e mais noites de sono para estudarmos ou para ver séries e filmes. Obrigado cara por continuar me apoiando mesmo estando longe, valeu irmão.

Ao Turno C, pelo companheirismo e brincadeiras, fazendo com que minhas noites sejam melhores e divertidas;

A minha segunda família “Os Lisboa”, por me acolherem e cuidarem de mim quando minha família não estava presente. Valeu mãe Margot;

Aos amigos Carol e Thiago, por sempre estarem me apoiando independente das minhas escolhas;

As minhas irmãs Gabriela e Fernanda, por estarem sempre ao meu lado mesmo quando for para dar bronca. Gabi muito obrigado pelos diversos dias que tu trabalhou, onde tu não gostavas, para poder comprar comida e dividir comigo, isso eu NUNCA vou esquecer "Te amo". Fê obrigado por financiar parte dos meus estudos, sempre que precisei tu estavas lá, também te amo muito;

Aos meus pais Fernando e Elsa, por permitirem eu escolher o que tivesse vontade de fazer da vida. Obrigado por estarem comigo ainda e me desculpem por não estar presente nas vidas de vocês. Queria eu estar sempre grudado, mas a vida as vezes não permite tal feito. Amo muito vocês;

A minha noiva Bruna, minha amiga, companheira, minha metade.... Tu mereces todos os agradecimentos que existe, pois estas comigo sempre, até mesmo quando eu não kkkkk. Agora mais do nunca tu é e sempre será importante na minha vida e isso por diversos motivos. Porém, além dos que já citei, tenho que destacar dois em especial. Primeiro, tu me apresentaste uma das coisas mais amada da minha vida, tu me trouxe a companhia de todos os dias, minha Fiona. É estou agradecendo um pet sim, ela me proporciona dias únicos, sendo assim não posso deixar ela de fora. E segundo, porém mais importante, tu estas esperando nosso baby, nosso futuro TUDO, nossa esperança de dias melhores, nossa estrela no céu em dia nublado. Amor estou muito, mais muito feliz com tudo isso, obrigado por estar do meu lado em tudo e sempre Te amo.

E a todos que de alguma forma ou outra contribuíram com este trabalho, além de agradecer, também dedico este trabalho a vocês.

Meu sincero muito obrigado !

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SUPERCONDUTOR $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$: DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO RIETVELD

Autor: Rafael Reimbrecht Garcia

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Pimentel Júnior

Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias

O presente trabalho consiste na síntese e caracterização estrutural do supercondutor $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$, por difração de raios X e método Rietveld. Foram obtidas duas amostras do composto, sinterizadas por reação de estado sólido a partir de pós de altíssima pureza pressionado em pastilhas de 15 mm de diâmetro e recozidos sob fluxo de oxigênio. Através de medidas de resistividade elétrica e de magnetização verificou-se que em ambas as amostras (1 e 2) apresentaram o estado supercondutor em uma temperatura crítica próxima de 83 e 89 K, respectivamente. Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, observou-se o caráter granular, com tamanho de grãos de aproximadamente 5 μm . Na etapa de refinamento Rietveld foi possível verificar a composição das fases das amostras estudadas. Para isso, foram feitos 15 ensaios em cada amostra, no qual observou-se que as mesmas eram multifásicas contendo as fases Y123, Y124, Y211 e Y358.

Palavras chave: supercondutor, $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$, difração de raios X, método Rietveld.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ SUPERCONDUCTOR: X-RAY DIFFRACTION AND RIETVELD METHOD

Author: Rafael Reimbrecht Garcia

Advisor: Prof. Dr. Jorge Luiz Pimentel Júnior

Co- Advisor: Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias

The present paper consists in the synthesis and structural characterization of the $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ superconductor, by x ray diffraction and Rietveld method. Two samples of the composite were obtained, by solid state reaction, starting from high purity powders pressed into 15 mm diameter pellets and annealed under oxygen flow. Through the electric resistivity and magnetizing measures, that both samples (1 and 2) presented the superconductive state in a critical temperature around 83 and 89 K, respectively. Using the scanning electron microscopy technique, the granular aspect was observed, with grains 5 μm in size, approximatedely. During the refinement Rietveld stage, it was possible to verify the composition of the different stages in the studied samples. For this, fifteen laboratory scales were done in each sample, in which it was possible to observe that they were multi-phased containing as phases Y123, Y124, Y211 and Y358.

Keywords: superconductor, $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$, X-ray diffraction, Rietveld method

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama da evolução cronológica da temperatura crítica dos supercondutores.....	20
Figura 1.2 - Cella unitária do composto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, para $x=0$	21
Figura 1.3 - Diagrama de fase do sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	22
Figura 1.4 - Difratoograma da fase Y211. Os picos principais da fase estão indicados por	24
Figura 1.5 - Resistência elétrica em função da temperatura, no qual o composto Y123 evolui de um estado normal (metálico) para um estado supercondutor com transição acima de 90 K.	25
Figura 1.6 - Dependência da temperatura crítica em função da concentração de oxigênio para a série $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$	26
Figura 1.7 - Estrutura ortorrômbica do sistema Y123 e seus parâmetros de rede associados.....	27
Figura 1.8 - Resistividade elétrica em função da temperatura para os eixos a, b e c..	28
Figura 1.9 - Comparação entre padrões de difração de sistemas RE123, em que (a) Er123, (b) Ho123 e (c) Y123.....	29
Figura 1.10 - Estrutura cristalina de compostos do sistema RE123.	30
Figura 1.11 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o sistema RE123; RE: Gd, Er, Eu, Ho [52].....	31
Figura 1.12 - Estrutura cristalina do composto Bi2212.....	32
Figura 1.13 - Resistividade elétrica em função da temperatura.	33
Figura 1.14 - Resistividade elétrica em função da temperatura para o sistema $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. A inserção mostra a derivada da resistividade em função da temperatura indicando o T_c inicial do sistema. Para $p = 0$ $T_c = 95$ K.....	34
Figura 1.15 - Representação da estrutura cristalina do composto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, indicando a existência de três planos de condução separados por camadas de BaO [69].....	35
Figura 1.16 - Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética ZFC para fase RuGd1212.....	36
Figura 1.17 - Comportamento resistivo em função da temperatura para um composto de Y358.....	37
Figura 1.18 - Transição resistiva com diferentes T_c 's para um composto Y358, em que T_{Conset} representa o início da transição supercondutora e o $T_c(\rho=0)$ o final dela. $T_c(\rho=0)$ também representa o início da resistividade nula neste composto [3].	38
Figura 1.19 - Transição resistiva para um composto Y358, em que T_{c1} representa a transição supercondutora para fase Y358 e T_{c2} para a fase Y123 [76].	38
Figura 1.20 - Estrutura cristalina do composto Y358.....	39
Figura 1.21 - Magnetização em função da temperatura.	40
Figura 1.22 - Comportamento da primeira derivada da susceptibilidade magnética AC em função da temperatura, em que a transição supercondutora intragranular é representada pela seta da direita e a transição intergranular pela seta da esquerda.	41
Figura 1.23 - DTA e TG para o composto Y358, em que O, P1 e P2 correspondem a oxigenação, sinterização e fusão, respectivamente.	42
Figura 1.24 - Padrão de difração do composto $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$	44

Figura 1.25 - Padrão de difração do composto $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$, em que coexistem as fases Y358 e Y123.....	44
Figura 1.26 - Combinação de fases estruturais para a formação de Y358 oxigenado [90].....	45
Figura 2.1 - Produção de raios X.....	47
Figura 2.2 - Diagrama esquemático de um tubo de raios X.....	48
Figura 2.3 - Espectro de emissão de raios X. Em que (a) apresenta os dois tipos de radiação que contribuem com o espectro e (b) ampliação do pico K_{α} mostrando a contribuição $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$	49
Figura 2.4 - Espectro de raios X característico (a) sem filtro e (b) com filtro.....	50
Figura 2.5 - Representação de um típico difratômetro de pó com geometria parafocal Bragg-Brentano localizado no Centro de Microscopia da Região Sul - Ceme-Sul FURG.	51
Figura 2.6 - Configurações para geometria parafocal Bragg-Brentano.....	52
Figura 2.7 - Geometria Bragg-Brentano para a configuração θ - 2θ	52
Figura 2.8 - Representação da difração no cristal.	54
Figura 2.9 - Exemplos do efeito da fenda Soller no padrão difratométrico [114].	64
Figura 2.10 - As cinco possibilidades de ajuste (linha contínua) para a radiação de fundo. (a) ajuste adequado; (b) subestimado em todo difratograma; (c) superestimado em todo difratograma; (d) superestimado em baixo ângulo e subestimado em alto ângulo; e (e) subestimado em baixo ângulo e superestimado em alto ângulo [116]. ...	65
Figura 3.1 - Tratamento térmico realizado na calcinação das amostras 1 e 2.....	75
Figura 3.2 - Tratamento térmico realizado na sinterização das amostras 1 e 2. A diferença entre os dois tratamentos esta em (1) rota realizada na amostra 1, (2) rota realizada na amostra 2.....	75
Figura 3.3 - Imagem de MEV para amostra 1. No qual as mesmas foram aumentadas (a) x1000, (b) x5000, (c)x7500 e (d) x10000.....	77
Figura 3.4 - Imagem de MEV para amostra 2. No qual as mesmas foram aumentadas (a) x1000, (b) x5000, (c)x7500 e (d) x10000.....	78
Figura 3.5 - Disposição dos contatos elétricos nas amostras de $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$, em que "e" e "l" são a espessura e a largura da amostra, respectivamente, "d" a distância entre os contatos elétricos de tensão e "I" e "V" são a corrente elétrica aplicada e a diferença de potencial, respectivamente.....	80
Figura 3.6 - Comportamento resistivo da amostra 1.....	81
Figura 3.7 - Comportamento resistivo da amostra 2.....	81
Figura 3.8 - Comportamento magnético da amostra 1.....	84
Figura 3.9 - Comportamento magnético da amostra 2.....	84
Figura 3.10 - Difratômetro de raios X utilizado.	86
Figura 3.11 - Porta amostra com preenchimento parcial de massa de modelar.....	87
Figura 3.12 - Porta amostra (com a amostra inserida) preparado para coleta de dados.	87
Figura 4.1 - Difratogramas das amostras (a) 1 e (b) 2.	90
Figura 4.2 - Comparativo feito com o padrão de difração de raios X das amostras 1 e 2. A figura (a) mostra o difratograma em baixo ângulo, (b) em ângulo intermediário e (c) em alto ângulo.....	91

Figura 4.3 - Padrão de difração da amostra 1 com a identificação da fase Y123. O inserto mostra uma parcela não identificada (cor preta) pela fase Y123. Na figura os picos de Bragg da fase Y123 são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.....	93
Figura 4.4 - Padrão de difração da amostra 2 com a identificação da fase Y123. O inserto mostra uma parcela não identificada (cor preta) pela fase Y123. Na figura os picos de Bragg da fase Y123 são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.....	93
Figura 4.5 - Padrão de difração da amostra 1 com a identificação da fase Y124. Na figura os picos de Bragg são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.....	94
Figura 4.6 – Padrão de difração da amostra 2 com a identificação da fase Y124. Na figura os picos de Bragg são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.....	94
Figura 4.7 - Padrão de difração da amostra 1 com a identificação da fase Y211. Na figura os picos de Bragg são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.....	95
Figura 4.8 - Padrão de difração da amostra 1 com a identificação da fase Y211. Na figura os picos de Bragg são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.....	95
Figura 4.9 - Difratograma da amostra 1 e a identificação de três fases cristalinas presentes. Na figura os picos de Bragg das fases Y123, Y124 e Y211 são representados pelas cores azul, lilás e verde, respectivamente, e o difratograma pela com vermelha.....	95
Figura 4.10 - Difratograma da amostra 2 e a identificação de três fases cristalinas presentes. Na figura os picos de Bragg das fases Y123, Y124 e Y211 são representados pelas cores azul, lilás e verde, respectivamente, e o difratograma pela com vermelha.....	96
Figura 4.11 - Difratograma da amostra 1, a partir do refinamento estrutural da fase Y123, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg.....	99
Figura 4.12 - Difratograma da amostra 1, a partir do refinamento estrutural da fase Y124, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg.....	99
Figura 4.13 - Difratograma da amostra 1, a partir do refinamento estrutural da fase Y211, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg.....	100
Figura 4.14 - Difratograma da amostra 1, a partir do refinamento estrutural da fase Y358, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg.....	101
Figura 4.15 - Difratograma da amostra 1, a partir do refinamento estrutural, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza	

representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg..... 101

Figura 4.16 - Difratoograma da amostra 2, a partir do refinamento estrutural, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg..... 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Sistemas ortorrômbico da família YBCO e suas respectivas temperaturas críticas.....	23
Tabela 2.1 - Os valores de $K\alpha$ para os principais alvos metálicos.	50
Tabela 2.2 - Distância interplanar e parâmetros de rede dos sistemas cristalinos tetragonal e ortorrômbico	54
Tabela 2.3 - Fatores de multiplicidade para os sistemas cristalinos tetragonal e ortorrômbico.	56
Tabela 2.4 - Parâmetros refináveis no método Rietveld.....	68
Tabela 2.5 - Dados de entrada para aplicação do método Rietveld.....	69
Tabela 2.6 - Programas computacionais mais utilizados em universidades.	69
Tabela 2.7 - Funções perfil utilizadas no software TOPAS. Em que, x é a posição da reflexão, $fwhm$ é a largura máxima a meia altura e η é o parâmetro de mistura da função PV.	70
Tabela 2.8 - Alguns critérios de ajuste do software TOPAS. Em que, $Y_{o,m}$ e $Y_{c,m}$ são dados observados e calculados em um ponto m respectivamente; BKG_m é a correção de fundo em um ponto m ; M é o número de pontos; P é o número de parâmetros; W_m é a ponderação atribuída a dados de um ponto m que para estatísticas de contagem é dado por $W_m = 1/\sigma_{Y_{o,m}}^2$, em que $\sigma_{Y_{o,m}}$ é o erro em $Y_{o,m}$; e I^o_{hkl} , I_c e $I_{c,k}$ são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, na reflexão hkl	72
Tabela 3.1 - Dimensões e distâncias entre os contatos das amostras.	79
Tabela 3.2 - Temperaturas Críticas em função de medidas de resistividade elétrica. .	82
Tabela 3.3 - Condições de medida do difratômetro.	88
Tabela 3.4 - Condições de medida do difratômetro.	88
Tabela 4.1 - Refinamentos realizados.....	97
Tabela 4.2 - Estratégia realizada para os refinamentos.	98
Tabela 4.3 - Resultados após o refinamento.....	102
Tabela 4.4 - Resultados obtidos após o refinamento para os testes realizados na amostra 1.....	103
Tabela 4.5 - Resultados obtidos após o refinamento para os testes realizados na amostra 2.....	105
Tabela 4.6 - Quantificação de fases do composto $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$	106
Tabela 5.1 - Resultados encontrados para as amostras estudadas.	107

Sumário

Introdução.....	17
1. Sistemas supercondutores de alta temperatura crítica	19
1.1. Cupratos supercondutores.....	20
1.1.1. O primeiro cuprato supercondutor - O LaBaCuO.....	21
1.1.2. Sistemas baseados em ítrio.....	22
1.1.3. Sistema REBaCuO (RE123).....	28
1.1.4. Sistema BSCCO	31
1.1.5. Sistema HgBaCaCuO	33
1.1.6. Rutenocupratos.....	35
1.2. O sistema $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$	36
1.2.1. Métodos de síntese	42
1.2.2. Propriedades estruturais	43
2. Difração de Raios X e Método de Rietveld	46
2.1. Difração de Raios X	46
2.1.1. Geração de Raios X.....	46
2.1.2. Difrátômetro de Raios X	51
2.1.3. Lei de Bragg	53
2.1.4. Sistemas Cristalinos.....	54
2.1.5. Fundamentos de Difração de Raios X	55
2.2. Erros no Padrão de Difração de Raios X.....	58
2.2.1. Características Físicas da Amostra	58
2.2.2. Características Instrumentais	62
2.3. Refinamento Estrutural: Método Rietveld	66
2.3.1. O Método	67
2.3.2. Mínimos Quadrados.....	67
2.3.3. Cálculo da Intensidade do Pico.....	68
2.3.4. Parâmetros Refináveis e Requerimentos Experimentais.....	68
2.3.5. Programas Computacionais.....	69
2.3.6. Função Perfil	70
2.3.7. Índices da Qualidade dos Ajustes.....	71
2.3.8. Quantificação de Fase.....	72
3. Procedimentos experimentais	74

3.1.	Preparação de amostras	74
3.2.	Caracterização das amostras	76
3.2.1.	Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 76	
3.2.2.	Caracterização elétrica	78
3.2.3.	Caracterização Magnética	82
3.3.	Descrição dos equipamentos e parâmetros utilizados na técnica de DRX.....	85
3.3.1.	Equipamento	85
3.3.2.	Procedimentos de medida	86
3.3.3.	Programas Computacionais Utilizados	89
4.	Resultados e Discussões	90
4.1.	Difração de Raios X na amostra de $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$	90
4.2.	Análise das fases estruturais do composto $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$	92
4.3.	Refinamento estrutural do composto $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$	96
4.3.1.	Refinamento estrutural pelo método Rietveld da amostra 1.....	98
4.3.2.	Refinamento estrutural pelo método Rietveld da amostra 2.....	104
4.4.	Quantificação de fases	106
5.	Considerações Finais	107
	Referências	109

Introdução

A supercondutividade é o fenômeno caracterizado pela resistência elétrica nula e pela expulsão do fluxo magnético que ocorre em certos materiais, quando esses se encontram abaixo de uma determinada temperatura. A importância deste tema foi refletida no prêmio Nobel de 1913, no qual Heike Kamerlingh Onnes foi laureado pela descoberta da supercondutividade no mercúrio [1]. A descoberta do óxido supercondutor (cupratos) feita por Bednorz e Muller [2], em 1986, causou um grande impacto na comunidade científica, pois este composto é cerâmico, que em geral se comporta como isolante, porém apresentava o fenômeno da supercondutividade. Recentemente um novo membro da família YBaCuO foi descoberto, o supercondutor $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ [3], ou simplesmente Y358, permitindo o acesso a novos e importantes resultados relativos a fenomenologia dos cupratos supercondutores. Investigações com relação à microestrutura deste material foram realizadas com o intuito de confirmar sua fase estequiométrica Y358, uma vez que diversos autores discordam com relação à existência ou não desta fase. Recentemente, estudos envolvendo substituições de Fe [4] e F [5] no sítio do Cu e O, respectivamente, mostram que é possível obter quantificação de fase e também verificar a estabilidade da fase Y358.

A difração de raios X é uma importante ferramenta utilizada na caracterização de materiais. Esta técnica possibilita a análise qualitativa e quantitativa de fases, bem como a determinação da cristalinidade e parâmetros da rede cristalina. O método Rietveld [6] é um procedimento que permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas. Esta técnica consiste em ajustar um padrão de difração calculado a um difratograma experimental, minimizando as diferenças ponto a ponto utilizando o método dos mínimos quadrados. Esta metodologia vem sendo frequentemente utilizada nas áreas da física do estado sólido, geologia e ciência dos materiais, e se tornou uma ferramenta importante na análise quantitativa de fases. Tendo em vista a ampla

gama de aplicações destas técnicas, o presente trabalho pretende realizar a síntese e caracterização estrutural do supercondutor $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ por difração de raios X e método Rietveld.

Este trabalho será estruturado da seguinte forma:

No capítulo 1 serão apresentados alguns compostos e algumas famílias de compostos que constituem os cupratos supercondutores. Alguns aspectos gerais da família de compostos com base em ítrio são exibidos, bem como as características mais importantes do sistema $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$, alvo deste trabalho.

No capítulo 2 serão apresentados os princípios da difração de raios X, bem como os erros no padrão de difração decorrentes das características físicas da amostra e instrumentais. Os procedimentos necessários para aplicação do método Rietveld também serão descritos.

No capítulo 3 serão apresentadas as sínteses das amostras estudadas, bem com os procedimentos experimentais realizados. Serão abordados também os resultados referentes às caracterizações das amostras, que incluem medidas de magnetização, microscopia eletrônica de varredura e comportamento elétrico.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados das medidas de difração de raios X obtidos nas duas amostras que compõem este trabalho, assim como a discussão dos mesmos.

Por fim, no capítulo 5 serão abordadas as conclusões e considerações finais, bem como as perspectivas futuras.

1. Sistemas supercondutores de alta temperatura crítica

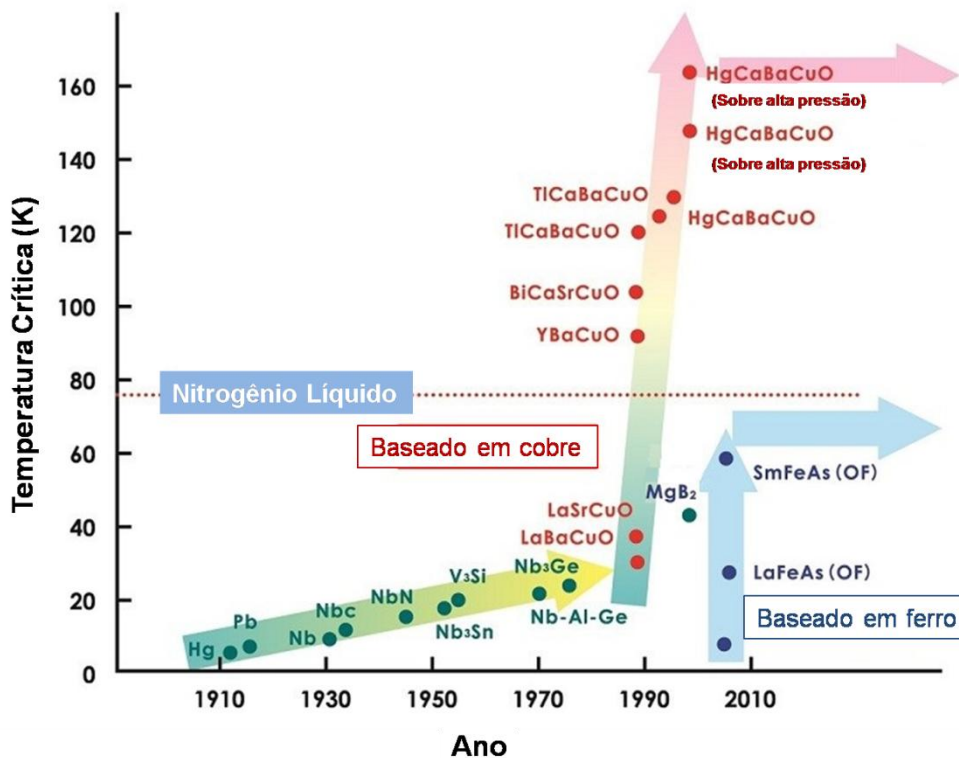
A descoberta do composto supercondutor $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-\delta)}$ ($x = 1$ e 0.75 , $\delta > 0$), LaBaCuO , com temperatura de transição de 30 K, feita por Bednorz e Muller em 1986 [2], causou um grande impacto na comunidade científica. Este feito possibilitou o começo da era dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTS – sigla em inglês de *High-Temperature Superconductors*). Este material tornava-se supercondutor a uma temperatura crítica (T_C) acima do limite previsto pela teoria BCS [7], $T_{C_{\text{BCS}}} = 25$ K. Um ponto importante nesta descoberta é o fato deste material ser baseado em cobre e oxigênio, conhecidos como cupratos, em que o orbital responsável pela supercondutividade é o orbital “*d*” e não mais o orbital “*s*” descrito na teoria BCS [8, 9]. É interessante destacar que este composto é cerâmico, porém apresentava o fenômeno da supercondutividade.

Wu e colaboradores [10], ao substituírem o lantânio (La) pelo ítrio (Y), descobriram em 1987 um novo material supercondutor, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Este por sua vez, capaz de ultrapassar a barreira da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K), obtendo um $T_C = 93$ K. A partir daquele instante a comunidade científica sofreu uma grande revolução, pois além de encontrar um composto cuja temperatura crítica é elevada, comparado com LaBaCuO , ainda permitiu a substituição do líquido refrigerante, hélio pelo nitrogênio. Partindo do pressuposto por Wu e colaboradores, pode-se substituir o ítrio na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por diversos elementos terra-raras, como La, Sm, Er, Eu, Nd, Ho, Gd, Dy e Lu, obtendo novos sistemas [11].

Com a inserção destes novos supercondutores, cientistas e pesquisadores intensificaram as pesquisas no âmbito de atingir temperaturas críticas maiores, possibilitando a descoberta de novos compostos: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_C = 110$ K) [12], $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_C = 125$ K) [13], $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($T_C = 94$ K) [14] e $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ($T_C = 45$ K) [15]. O composto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [16] quando submetido à pressão de 30 GPa, apresenta um $T_C = 164$ K [17].

A Figura 1.1 ilustra a evolução temporal da T_C desde a descoberta da supercondutividade.

Figura 1.1 - Diagrama da evolução cronológica da temperatura crítica dos supercondutores.



(adaptado de [18])

No diagrama (Figura 1.1) é possível distinguir os supercondutores convencionais (círculos verdes) dos supercondutores não-convencionais (círculos vermelhos e azuis).

Nas subseções seguintes, serão apresentados alguns compostos e algumas famílias de compostos que constituem os cupratos supercondutores.

1.1. Cupratos supercondutores

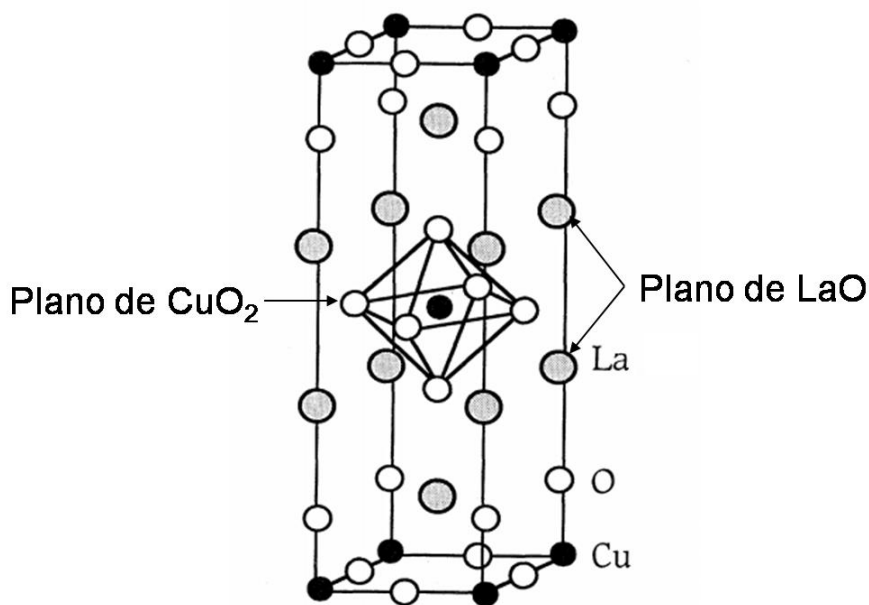
Nesta seção são apresentados alguns compostos e algumas famílias de compostos que constituem os Cupratos supercondutores. Alguns aspectos gerais da família de compostos com base em ítrio são exibidos, bem como as

características mais importantes do sistema $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$, alvo de estudo deste trabalho.

1.1.1. O primeiro cuprato supercondutor - O LaBaCuO

O primeiro cuprato supercondutor descoberto foi o $La_{5-x}Ba_xCu_5O_{5(3-\delta)}$, que apresenta $T_C = 30$ K. Este pode ter sido o primeiro a ser descoberto, mas a estequiometria $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ é de fato responsável pela alta temperatura crítica, alcançando um $T_C = 36$ K. Pouco tempo depois, visto que a substituição do Bário (Ba) por estrôncio (Sr) não altera a estrutura cristalina do composto [19], foram sendo divulgados novos trabalhos que comprovariam a supercondutividade neste composto [20, 21, 22, 23, 24]. A Figura 1.2 ilustra a estrutura ortorrômbica do sistema com um único plano de CuO_2 no centro da estrutura, sendo este responsável pelas propriedades supercondutoras do sistema, que está envolvido por dois planos de LaO, que servem como reservatório de carga [19, 25].

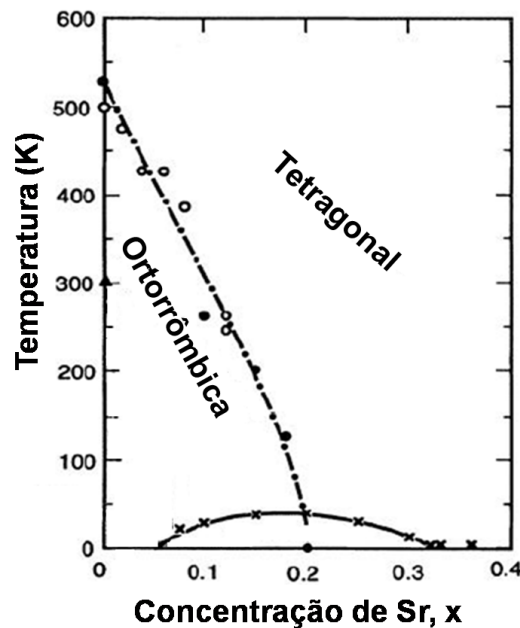
Figura 1.2 - Cella unitária do composto $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, para $x=0$.



(adaptado de [19])

O diagrama de fase deste sistema (Figura 1.3) esboça o comportamento da temperatura em função da concentração de Sr no composto. Nesta figura, o domo mostra a porção supercondutora neste sistema dopado, em que $x = 0,2$ limita a dopagem para uma estrutura ortorrômbica.

Figura 1.3 - Diagrama de fase do sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.



(adaptado de [19])

1.1.2. Sistemas baseados em ítrio

Existem vários sistemas com os elementos químicos Y, Ba, Cu e O, no qual pode-se denominar de família YBCO, como mostra a Tabela 1.1. A nomenclatura geralmente empregada para estes compostos é dada, por exemplo: $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} = \text{Y123}$, em que a letra representa o elemento ítrio e os números indicam a quantidade de átomos para cada elemento químico. Já δ representa o desvio à estequiometria ideal de oxigênio.

O sistema supercondutor Y123, foi o primeiro composto a ter temperatura de transição supercondutora acima da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido. Talvez a grande diferença entre os sistemas que compõem esta família, Tabela 1.1, seja a quantidade de planos CuO_2 e cadeias de CuO

existentes na estrutura cristalina, bem como a estequiometria apresentada pelos compostos. Além disso, a distinção da temperatura crítica é muito evidente. O sistema Y123 têm dois planos CuO_2 e uma cadeia de CuO . Já o composto Y247 possui uma plano CuO_2 , uma cadeia CuO e uma cadeia dupla, enquanto o Y124 possui apenas uma cadeia dupla. Por outro lado, o sistema Y358 é dotado de cinco planos de CuO_2 e três cadeias de CuO [3].

Tabela 1.1 - Sistemas ortorrômbico da família YBCO e suas respectivas temperaturas críticas.

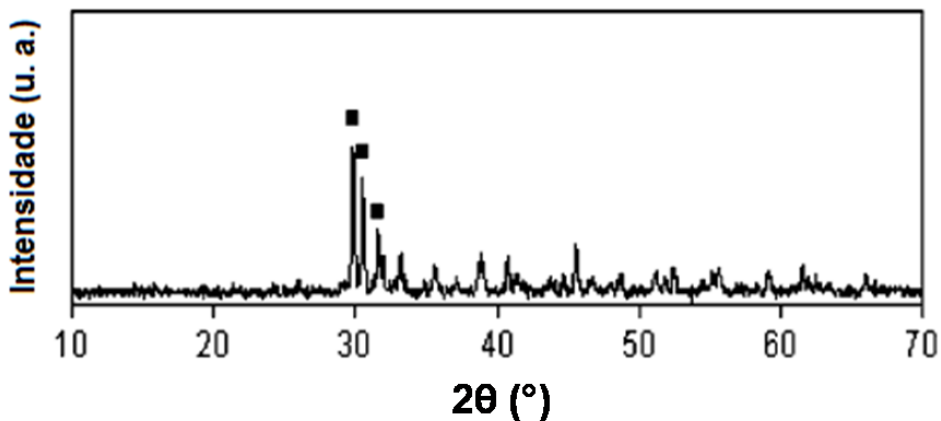
Sistema	Tc (K)	Ref.	Ano
Y211	-	[26]	1981
Y123	93	[10]	1987
Y124	80	[27]	1988
Y247	40	[28]	1988
Y358	102	[3]	2009
Y156	93	[29]	2010
Y3811	94	[29]	2010
Y5813	94	[29]	2010
Y7-11-18	93	[29]	2010
Y13-20-33	92	[29]	2010

1.1.2.1. Sistema Y211

Em 1981, Michel e Raveau [26] descobriram o primeiro composto da família YBCO, cuja estequiometria é Y_2BaCuO_5 ou Y211. Este sistema é muito conhecido por não ser um composto supercondutor e apresentar coloração esverdeada. A fase Y211, também chamada de fase verde, é comumente empregada como centro de aprisionamento de fluxo magnético em outros compostos da família YBCO, para melhorar o desempenho das densidades de corrente e a estabilidade de fase [30, 31]. Além disso, ao diluir porcentagens deste composto em outros sistemas da família YBCO, pode-se melhorar a resistência a fraturas e diminuir a formação de fissuras [32]. Diante disso, é importante ressaltar o padrão de difração deste composto, Figura 1.4, uma vez

que ele pode ser utilizado como fase adicional em sistemas YBCO e não apresenta propriedades supercondutoras.

Figura 1.4 - Difratoograma da fase Y211. Os picos principais da fase estão indicados por ■.



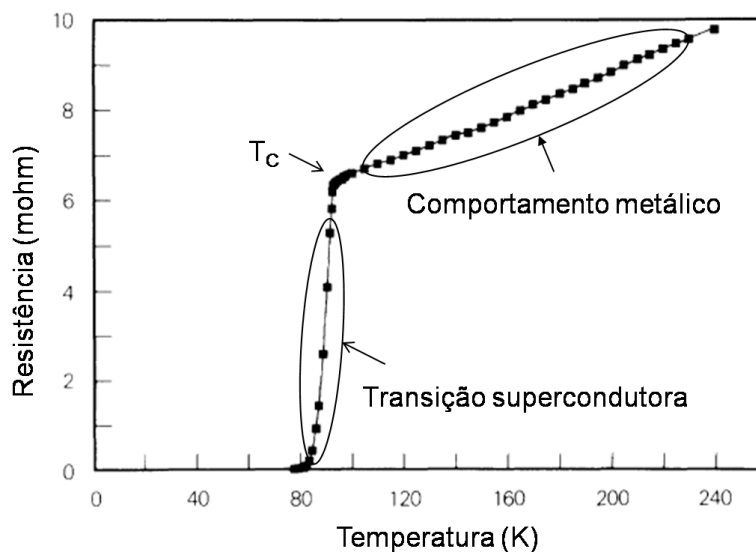
(adaptado de 32)

A estrutura cristalina deste composto foi identificada como sendo ortorrômbica com parâmetros de redes $a = 7,1 \text{ \AA}$, $b = 12,2 \text{ \AA}$ e $c = 5,6 \text{ \AA}$ [26, 33], com grupo espacial $Pbnm$ [26].

1.1.2.2. Sistema Y123

O supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) é o composto sintético mais estudado no mundo científico e uma das descobertas mais significativas da física experimental [34]. Neste material, a transição supercondutora ocorre em $T_C = 93 \text{ K}$ [10], como pode ser identificado na Figura 1.5.

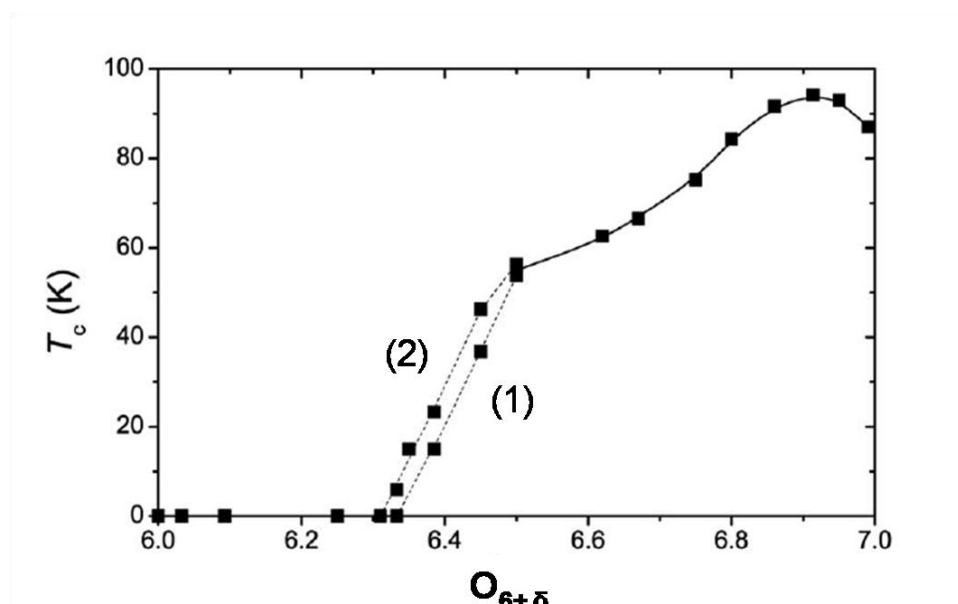
Figura 1.5 - Resistência elétrica em função da temperatura, no qual o composto Y123 evolui de um estado normal (metálico) para um estado supercondutor com transição acima de 90 K.



(adaptado de [10])

A concentração de oxigênio desempenha um papel fundamental na temperatura crítica do sistema Y123, uma vez que a supercondutividade se estabiliza nos planos de CuO_2 [34]. A Figura 1.6 mostra essa dependência. Na figura é possível observar que, (1) mostra T_c para a fase ortorrômbica I, que possui uma ocupação média de oxigênio para cada cadeia CuO e (2) mostra T_c para a fase ortorrômbica II, caracterizada pela presença alternada de cadeias de CuO, sendo elas vazias ou parcialmente preenchidas [34, 35].

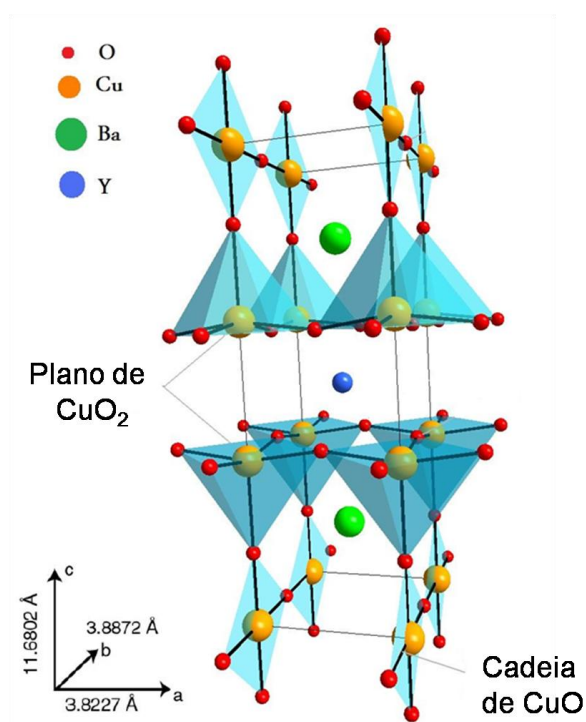
Figura 1.6 - Dependência da temperatura crítica em função da concentração de oxigênio para a série $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.



(adaptado de [35])

A estrutura cristalina deste sistema depende exclusivamente da concentração de oxigênio existente do composto [36], podendo variar entre tetragonal (não supercondutora) e ortorrômbica (supercondutora) [34, 37, 38, 39, 40]. Além disso, os parâmetros de rede encontrados para a estrutura ortorrômbica são $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$ e $c = 11,68 \text{ \AA}$ [10, 38, 41, 42]. A Figura 1.7 mostra a estrutura cristalina deste sistema, bem como os parâmetros de rede associados.

Figura 1.7 - Estrutura ortorrômbica do sistema Y123 e seus parâmetros de rede associados.

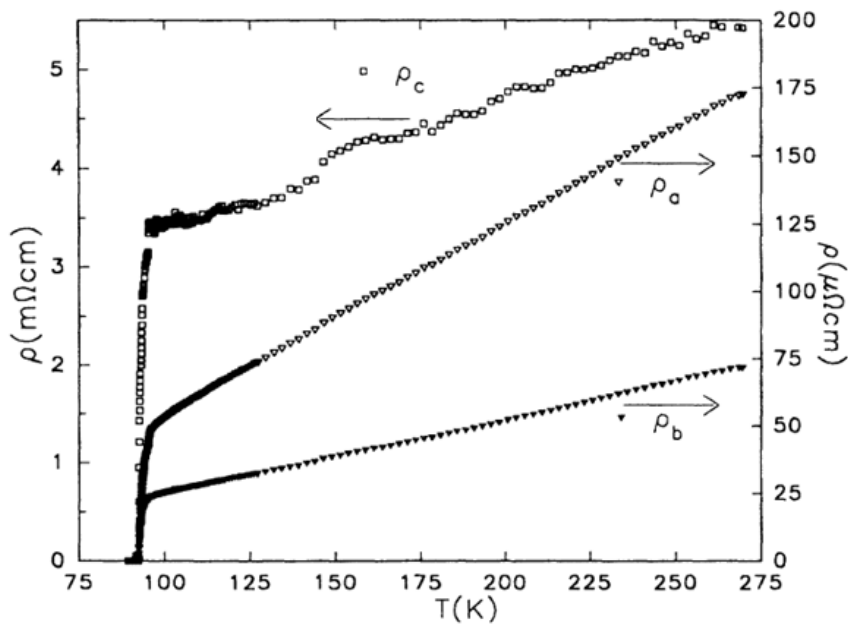


(adaptado de [43])

Os planos de condução CuO_2 , são os responsáveis pelas propriedades supercondutoras da estrutura. Já as cadeias de CuO servem como reservatório de carga, ou seja, abastecem o sistema com portadores de cargas [19, 34].

Cabe ressaltar outra característica importante deste composto, a anisotropia planar. A Figura 1.8 mostra o efeito anisotrópico ocorrido na medida de resistividade elétrica, em que ρ_a e ρ_b representa a medida do parâmetro paralela aos planos CuO_2 e ρ_c a medida do parâmetro perpendicular aos planos CuO_2 [44]. De acordo com a Figura 1.8 a escala à esquerda representa a medida de resistividade elétrica perpendicular ao plano CuO_2 , para elevados valores de ρ_c , e a escala à direita representa a medida paralela ao plano CuO_2 , com baixos valores de ρ_a e ρ_b .

Figura 1.8 - Resistividade elétrica em função da temperatura para os eixos a, b e c.



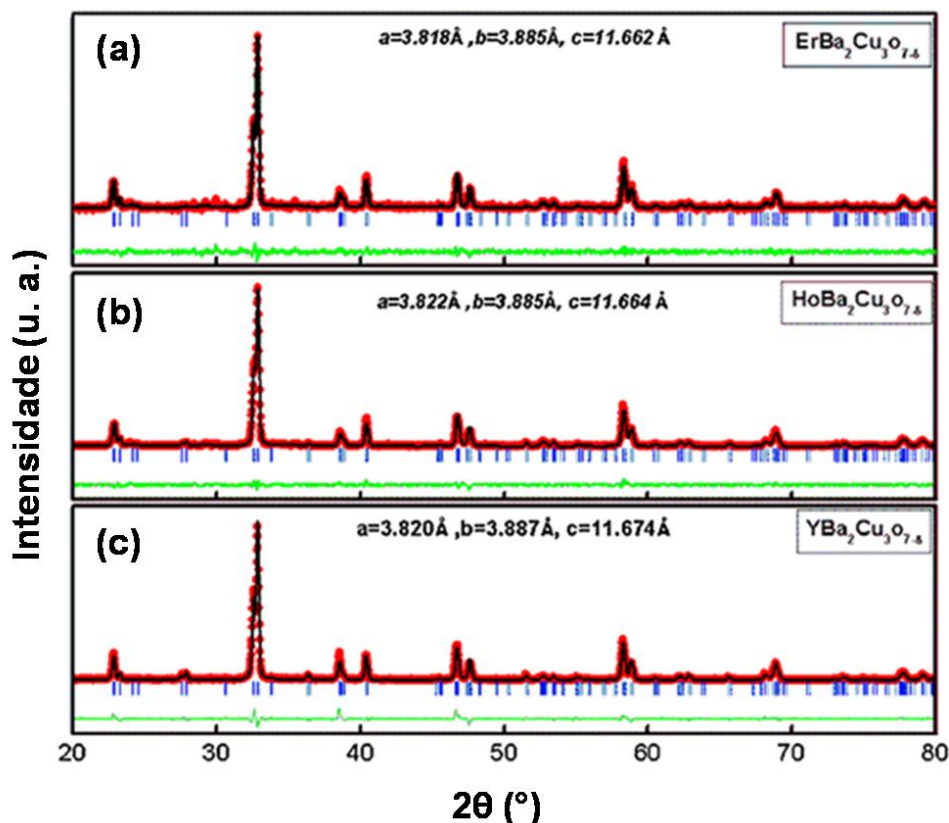
(adaptado de [44])

Na seção 1.2 será feita uma descrição do sistema Y358 apresentando as propriedades físicas, bem como os métodos de síntese deste composto.

1.1.3. Sistema REBaCuO (RE123)

O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ originário do sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (denominado também de RE123) apresenta a possibilidade de trocar o átomo Y por outro elemento terra-rara (RE = La, Dy, Gd, Sm, Nd, Yb...) [11, 34, 45, 46], uma vez que alterações, aumento, no comprimento do raio iônico possibilitam um acréscimo na temperatura crítica, podendo variar de 88 à 94 K [34, 47, 48]. Esse incremento no T_C ocorre pelo aumento de pressão química no interior da cela unitária [47, 49]. A substituição do Y resulta em compostos supercondutores similares ao Y123, com distintos parâmetros de rede [50, 51, 52]. A Figura 1.9 apresenta padrões de difração de alguns sistemas RE123, evidenciando que a substituição do Y por íons RE não provocam alteração na estrutura cristalina, mas sim nos parâmetros de rede.

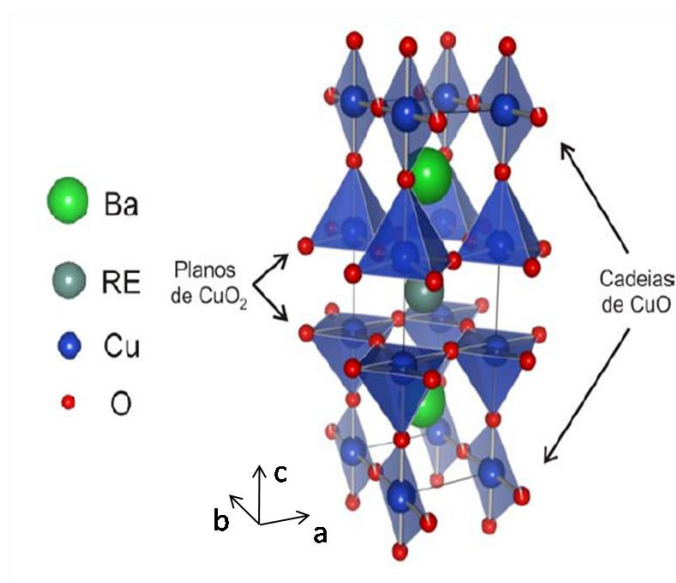
Figura 1.9 - Comparação entre padrões de difração de sistemas RE123, em que (a) Er123, (b) Ho123 e (c) Y123.



(adaptado de [52])

O sistema RE123 possui uma estrutura cristalina típica dos cupratos supercondutores, dispoindo de dois planos paralelos de CuO_2 , cujo plano atômico é responsável pela condução de cargas no sistema, separados por um íon de terra-rara. Cadeias de CuO , ditas como reservatórios de cargas, assumem o papel de munir os planos de condução com carga elétricas. Além disso, a função de separar os planos de condução, sem oferecer influência por estarem isoladamente posicionados, é exercida pelo átomo de terra-rara (RE) [34, 53]. A Figura 1.10 representa a estrutura cristalina deste sistema, bem como a posição dos planos de condução e dos reservatórios de cargas.

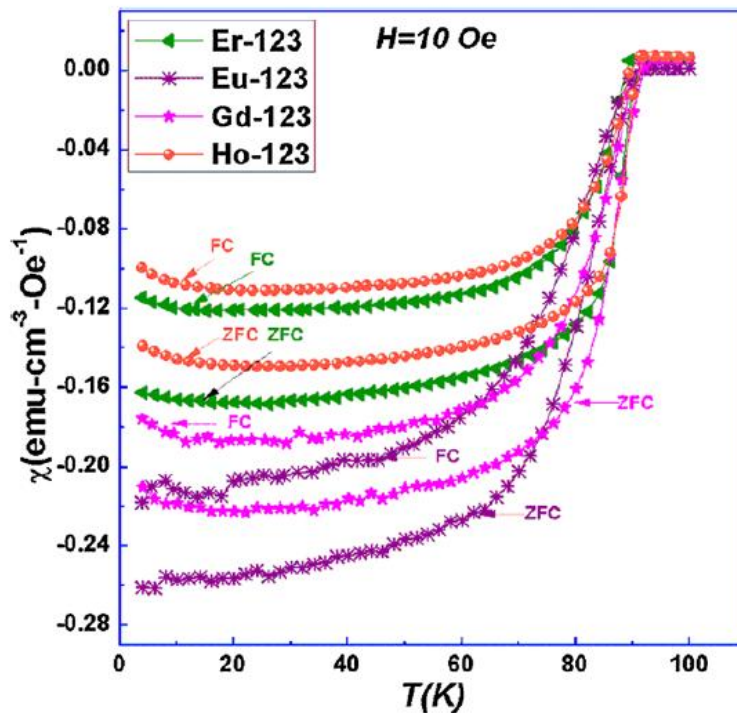
Figura 1.10 - Estrutura cristalina de compostos do sistema RE123.



(adaptado de [54])

Um fato interessante para ser analisado é a utilização de íons magnéticos no composto $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, sem que ocorra a degradação do estado supercondutor [55]. Visto que a supercondutividade e o magnetismo eram fenômenos excludentes. Isso só é possível se as interações entre os momentos dos átomos RE^{+3} forem fracas [52, 55]. A Figura 1.11 mostra o comportamento da susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para os sistemas Gd123; Er123; Eu123; Ho123, segundo os protocolos ZFC-FC (seção 3.2.3.1). De acordo com a Figura 1.11 todas as amostras mostram transição diamagnética muito próxima. Além disso, os elementos mais leves (Eu e Gd) exibem maior diamagnetismo saturado com relação aos mais pesados (Er e Ho) em ambas as situações FC e ZFC.

Figura 1.11 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o sistema RE123; RE: Gd, Er, Eu, Ho [52].

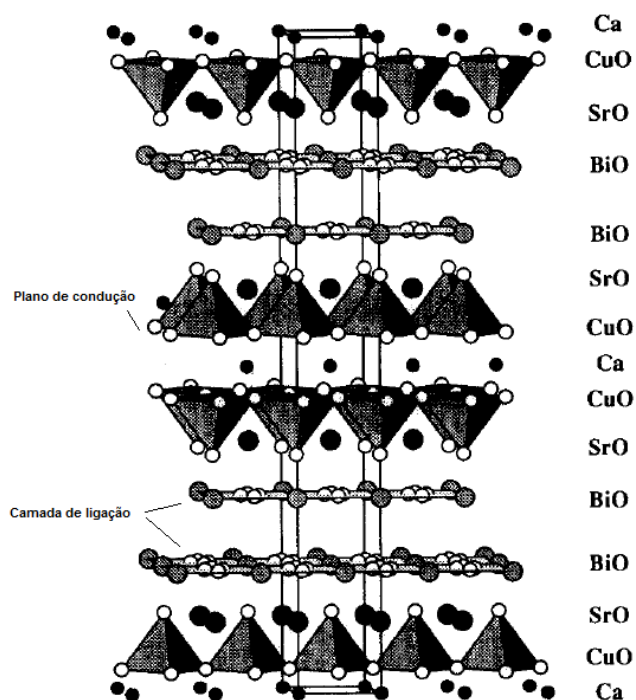


1.1.4. Sistema BSCCO

Em 1988, estimulados pela ideia de substituição de elementos nos compostos REBaCuO, Maeda e colaboradores descobriram um composto supercondutor com temperatura crítica de 105 K [12]. Um fato interessante neste feito é a composição do material, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, pois o mesmo que não continha átomos de terra-rara. Outro fato relevante com relação à síntese do material, é que o tratamento térmico é extremamente importante para obter temperaturas críticas maiores [12].

A estrutura cristalina deste sistema varia de acordo com a estequiometria utilizada. Em geral, é ortorrômbica ou tetragonal [56, 57, 58, 59, 60]. Os planos de condução CuO_2 , responsáveis pela supercondutividade, estão empilhados por camadas de ligação. A quantidade de planos CuO_2 pode ser indicada pelo índice n na fórmula $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, e as camadas de ligação (BiO-BiO) são responsáveis pelo fornecimento de carga para os planos de condução [61, 62]. A Figura 1.12 apresenta a estrutura cristalina do composto Bi2212.

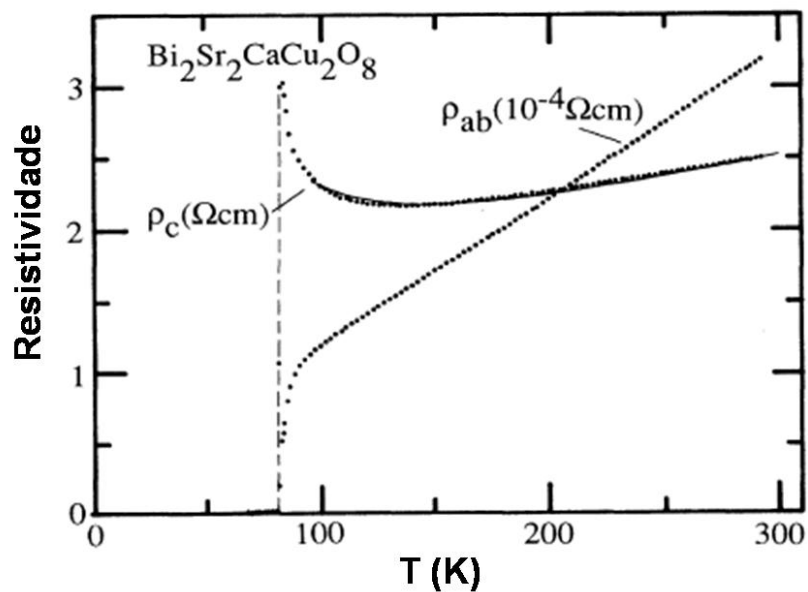
Figura 1.12 - Estrutura cristalina do composto Bi2212.



(adaptado de [61])

Outra característica marcante neste grupo de cupratos é a anisotropia planar surpreendentemente elevada [62, 63]. A Figura 1.13 apresenta este efeito anisotrópico, em que ρ_{ab} representa a resistividade elétrica paralela aos planos CuO_2 e ρ_c a resistividade elétrica perpendicular aos planos CuO_2 .

Figura 1.13 - Resistividade elétrica em função da temperatura.



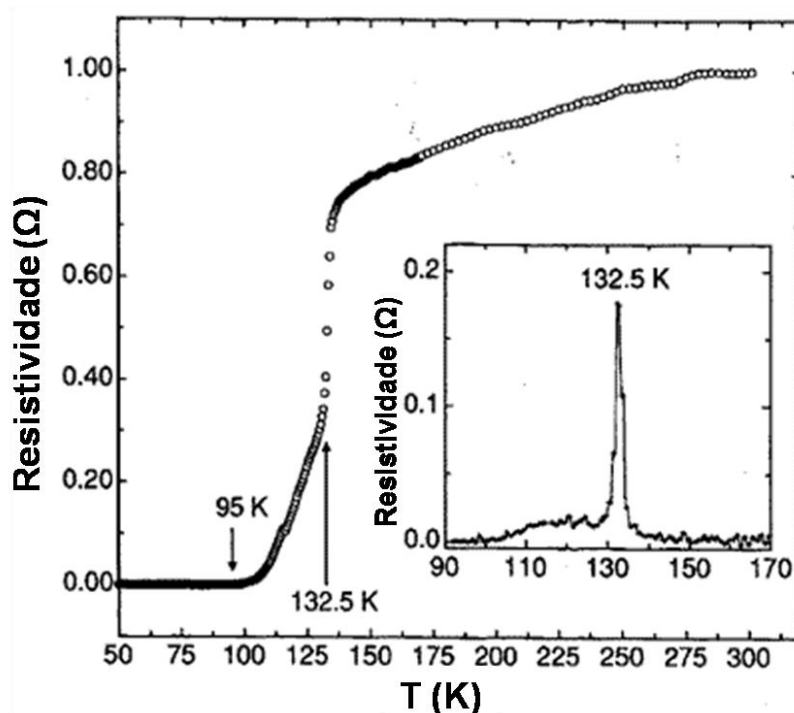
(adaptado de [62])

A Figura 1.13 mostra que a resistividade elétrica no plano ρ_{ab} é linear até 100 K. Abaixo de 100 K a resistividade começa a se desviar do comportamento linear, tornando-se supercondutor em $T_C = 80 \text{ K}$. A resistividade do plano ρ_c é consideravelmente diferente. Em temperatura ambiente ρ_c é mais de quatro ordens de grandeza maior do que ρ_{ab} . O comportamento resistivo do parâmetro ρ_c é metálico até 150 K, abaixo disso começa a se desviar para um comportamento semicondutor e cai abruptamente para $\rho = 0$ tornando-se supercondutor em $T_C = 82 \text{ K}$.

1.1.5. Sistema HgBaCaCuO

Descoberto por Putilin e colaboradores [14], o composto supercondutor $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, com $T_C = 94 \text{ K}$. A família constituída por este composto tem a fórmula geral $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$. Esta família de supercondutores detém o recorde de temperatura crítica [64], chegando a incríveis 164 K quando submetidos a pressões hidrostáticas [17]. A resistividade em função da temperatura, para o sistema $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ com $n=3$, exposta na Figura 1.14, representa a temperatura de transição supercondutora do material.

Figura 1.14 - Resistividade elétrica em função da temperatura para o sistema $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. A inserção mostra a derivada da resistividade em função da temperatura indicando o T_C inicial do sistema. Para $\rho = 0$ $T_C = 95$ K.

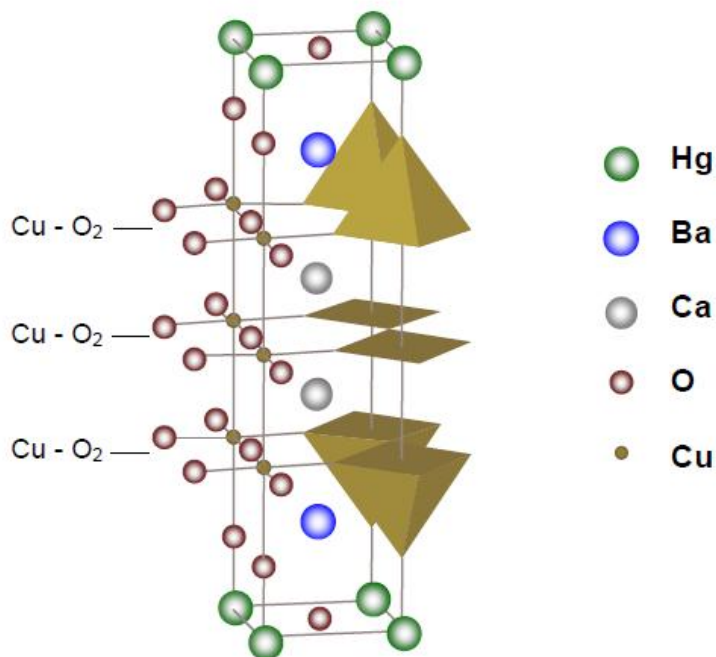


(adaptado de [11])

Diferentemente dos demais cupratos, a síntese desse grupo de compostos derivados de mercúrio necessita de um acompanhamento especial, pois além de conter uma significativa pressão de vapor, o Hg ainda apresenta um alto grau toxicidade [65]. Com isso, é necessário sintetizar esse tipo de composto em meio confinado [65, 66], evitando a dissipação de Hg na atmosfera.

A fase cristalina presente neste grupo de compostos é tetragonal [67, 68]. Analisando a fórmula $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, pode-se dizer que o índice n (onde $n = 1, 2, 3, \dots$) representa a quantidade de planos CuO_2 existentes na cela unitária, ou seja, a quantidade de planos depende do valor de n [68]. Estudos indicam que este valor não pode ultrapassar de $n = 3$, pois a partir deste valor o sistema satura, degradando o T_C [64, 68]. A quantidade de planos de condução, além de afetar a temperatura crítica no sistema, aumentando até $n=3$, também modifica os parâmetros de rede. A Figura 1.15, representa a cela unitária do sistema $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Figura 1.15 - Representação da estrutura cristalina do composto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, indicando a existência de três planos de condução separados por camadas de BaO [69].



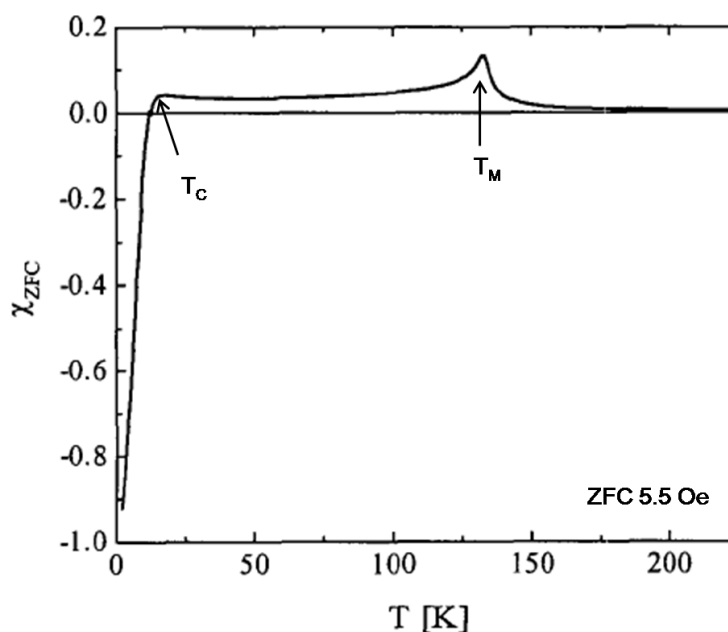
1.1.6. Rutenocupratos

Como visto nas seções anteriores, a substituição do Y por elementos magnéticos na estrutura $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ocasionou uma intensa discussão na comunidade científica, pois apresentava a coexistência entre supercondutividade e magnetismo. Essa questão decorria do caráter excludente que esses fenômenos possuem.

Em 1995, Bauernfeind e colaboradores [15] sintetizaram os primeiros supercondutores a base de rutênio, os chamados rutenocupratos, com fórmula química $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ (Ru1212) e $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_8$ (Ru1222), para Ln equivalente aos lantanídeos Gd, Eu ou Sm. Porém, a presença da transição magnética só foi descoberto por Felner e colaboradores [70], quando indicaram que a ordem magnética presente no Ru1222 era do tipo ferromagnética. Dessa forma, a coexistência do magnetismo com a supercondutividade virou alvo de intensa pesquisa dentre os compostos de rutenocupratos [71, 72, 73, 74].

Estudos indicam [74, 75], que no Ru1212 os planos de RuO_2 e CuO_2 , responsáveis pelo comportamento magnético e supercondutor, respectivamente, encontram-se empilhados de forma alternada na direção do eixo-c [74]. A coexistência entre supercondutividade e magnetismo pode ser observada na medida de susceptibilidade magnética em função da temperatura [73], representada na Figura 1.16.

Figura 1.16 - Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética ZFC para fase RuGd1212.



(adaptado de [73])

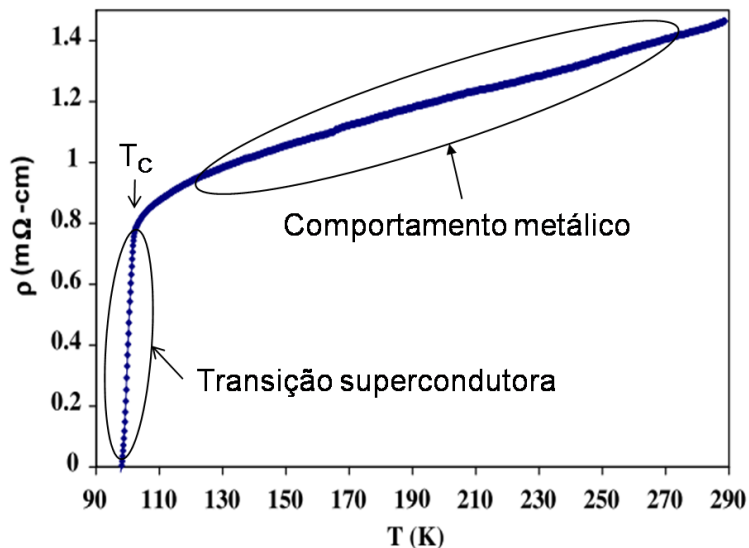
Observa-se na Figura 1.16 a transição supercondutora T_C (identificada pela contribuição diamagnética) e magnética T_M (identificada pela cúspide), neste sistema.

1.2. O sistema $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$

Como já vimos na seção 1.1.2, o sistema Y358 foi descoberto, recentemente, por Aliabadi e colaboradores [3]. Este grupo relatou que essa foi primeira vez que um supercondutor à base em Y foi registrado com temperaturas acima de 100 K, ou seja, o maior T_C dentre a família YBCO. Este

composto apresenta uma temperatura crítica inicial $T_{Conset} = 102$ K e largura de transição $\Delta T_C = 2,4$ K. A Figura 1.17 ilustra a temperatura de transição supercondutora do composto Y358.

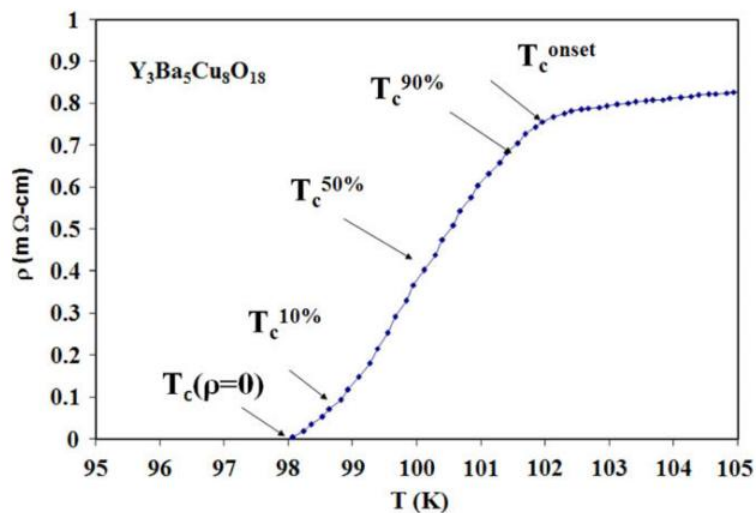
Figura 1.17 - Comportamento resistivo em função da temperatura para um composto de Y358.



(adaptado de [3])

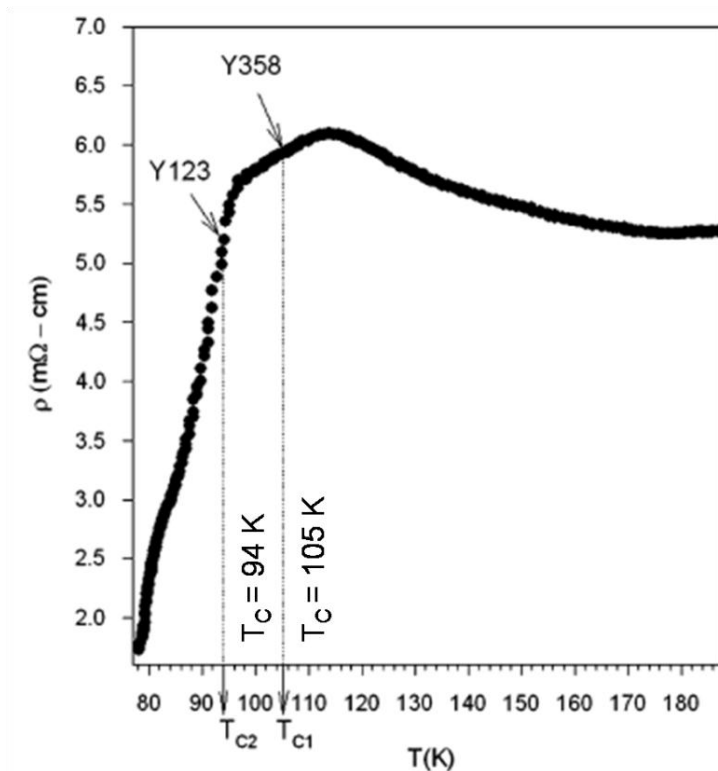
A largura da transição supercondutora pode ser melhor interpretada pela Figura 1.18, no qual expõe a transição do sistema em diferentes T_C 's, visto que este material é policristalino e apresenta transição supercondutora entre os grãos.

Figura 1.18 - Transição resistiva com diferentes T_c 's para um composto Y358, em que T_{Conset} representa o início da transição supercondutora e o $T_c(\rho=0)$ o final dela. $T_c(\rho=0)$ também representa o início da resistividade nula neste composto [3].



Porém, Gholipour e colaboradores indicam a coexistência das fases Y123 e Y358 em suas medidas de resistividade elétrica, como mostra a Figura 1.19.

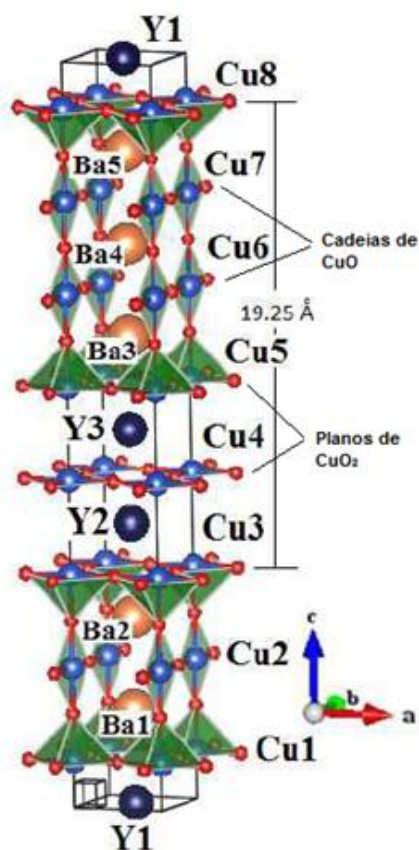
Figura 1.19 - Transição resistiva para um composto Y358, em que T_{c1} representa a transição supercondutora para fase Y358 e T_{c2} para a fase Y123 [76].



Na Figura 1.19 observa-se um comportamento do tipo semiconductor no intervalo de temperatura de 120-190 K, metálico na faixa de 95-115 K e supercondutor até baixas temperaturas.

Vimos também (seção 1.1.2) que o composto Y358 têm cinco planos CuO_2 e três cadeias de CuO [3]. Deste modo, Udomsamuthirun e colaboradores [29] postularam que o número de planos de CuO_2 e cadeias de CuO estão diretamente vinculados ao número de átomos de bário e ítrio, respectivamente, existentes no composto. A estrutura cristalina deste sistema, bem como as posições dos átomos, planos e cadeias estão representadas pela Figura 1.20.

Figura 1.20 - Estrutura cristalina do composto Y358.

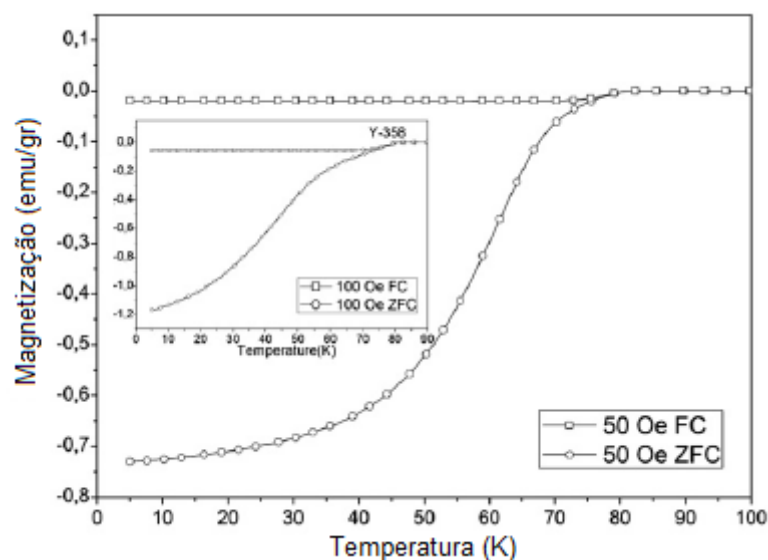


(adaptado de [77])

Estudos envolvendo medidas de efeito Hall relatam que o tipo de condução existente na fase Y358 é do tipo p (lacuna). De acordo com Ayas e colaboradores [78], o sinal positivo indica esta forma de condução.

Medidas de magnetização e irreversibilidade magnética foram realizadas [79, 80, 81, 82]. Segundo Dias e colaboradores [79], o início da irreversibilidade magnética só ocorre quando o acoplamento dos grãos se estabelece, e que o T_C é extremamente sensível à aplicação de campo magnético. A Figura 1.21 ilustra a magnetização em função da temperatura, para campos aplicados de 50 Oe e de 100 Oe (vide inserto), e conseqüentemente a irreversibilidade magnética.

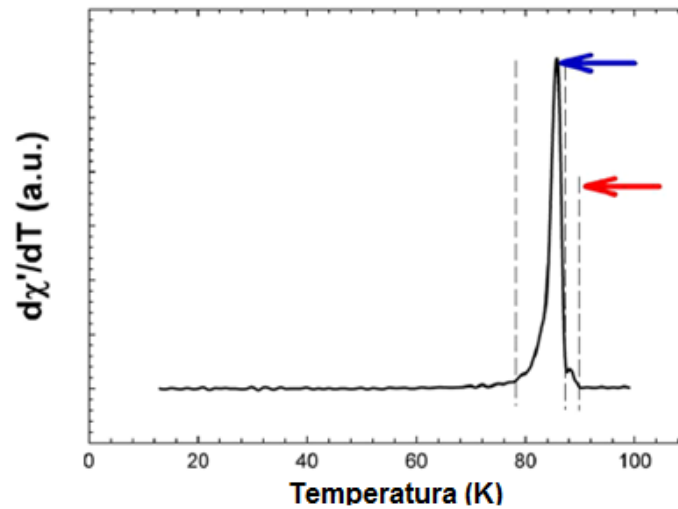
Figura 1.21 - Magnetização em função da temperatura.



(adaptado de [81])

Amado e Sarmago [82] estudaram o comportamento da primeira derivada da susceptibilidade magnética AC. Os autores relataram que o início do comportamento supercondutor dentro e entre os grãos pode ser observado utilizando esta técnica. A Figura 1.22 ilustra o início da resposta diamagnética intragranular e intergranular para o sistema Y358.

Figura 1.22 - Comportamento da primeira derivada da susceptibilidade magnética AC em função da temperatura, em que a transição supercondutora intragranular é representada pela seta da direita e a transição intergranular pela seta da esquerda.

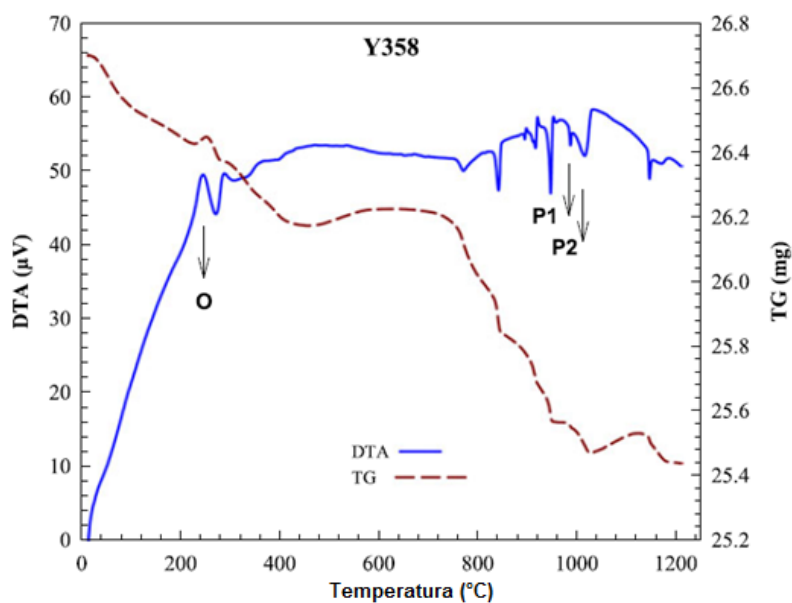


(adaptado de [82])

As propriedades térmicas deste sistema Y358 também foram investigadas. Aksan e colaboradores [83] sugerem que o valor positivo do potencial termoelétrico implica em portadores de cargas do tipo buraco. Este resultado corrobora com os dados obtidos para o efeito Hall [75]. Os mesmos ainda propõem que a magnitude da condutividade térmica é suprimida com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

Por outro lado, Bolat e Kutuk [84] encontraram as temperaturas de oxigenação e sinterização utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). A Figura 1.23 ilustra as temperaturas de sinterização e oxigenação, em que o pico exotérmico presente em 200 - 500°C corresponde à temperatura de absorção de oxigênio, e vários picos endotérmicos em 800 - 1100°C que correspondem à formação da fase.

Figura 1.23 - DTA e TG para o composto Y358, em que O, P1 e P2 correspondem a oxigenação, sinterização e fusão, respectivamente.



(adaptado de [84])

A partir desta análise (vide Figura 1.23), os autores relataram que as temperaturas ideais de fusão, sinterização e oxigenação são, respectivamente, 1130°C, 990°C e 400°C.

1.2.1. Métodos de síntese

Existem diversas técnicas de crescimento empregadas na síntese de supercondutores de alta temperatura crítica, dentre elas podemos citar duas das mais utilizadas para confecção do composto Y358, ou seja, a sinterização convencional [3, 29, 77, 79, 85, 86] e sol-gel [76, 78, 87, 88].

1.2.1.1. Sinterização Convencional

O método mais utilizado para confeccionar amostras de Y358 é o de reação de estado sólido. Este processo torna-se interessante, ou até mesmo indispensável, por conta de alguns fatores: baixo custo no preparo das

amostras; menor tempo de fabricação e obtenção de amostras volumétricas [89].

Seguindo a estequiometria correta, os pós-precursores de alta pureza (Y_2O_3), ($BaCO_3$) e (CuO) são pesados, misturados e moídos. O pó resultante deste processo é calcinado, em atmosfera de ar, a uma temperatura que pode variar entre $840^\circ C$ e $930^\circ C$ durante 12h às 24h, respectivamente [3, 79, 89]. Com a finalidade de homogeneidade os pós são novamente moídos e calcinados por três vezes. Após esta etapa, o pó é prensado em forma de pastilha cilíndrica e sinterizado (em fluxo de oxigênio) a uma temperatura constante de $930^\circ C$ durante 24h.

1.2.1.2. Sol-gel

Segundo Ayas e colaboradores [78], quantidades de Y_2O_3 , $Ba(NO_3)_2$, CuO e $CaCO_3$ são dissolvidos em uma solução diluída de HNO_3 a uma temperatura de $150^\circ C$. Um resíduo é formado por esta solução na temperatura de $200^\circ C$. A seguir é seco em $300^\circ C$ formando um gel. Após isso, o precursor é queimado em $600^\circ C$, para remover as impurezas, e moído para obtenção de um pó. Em seguida o pó resultante é prensado e sinterizado a uma temperatura de $890^\circ C$ durante 72h em atmosfera de ar.

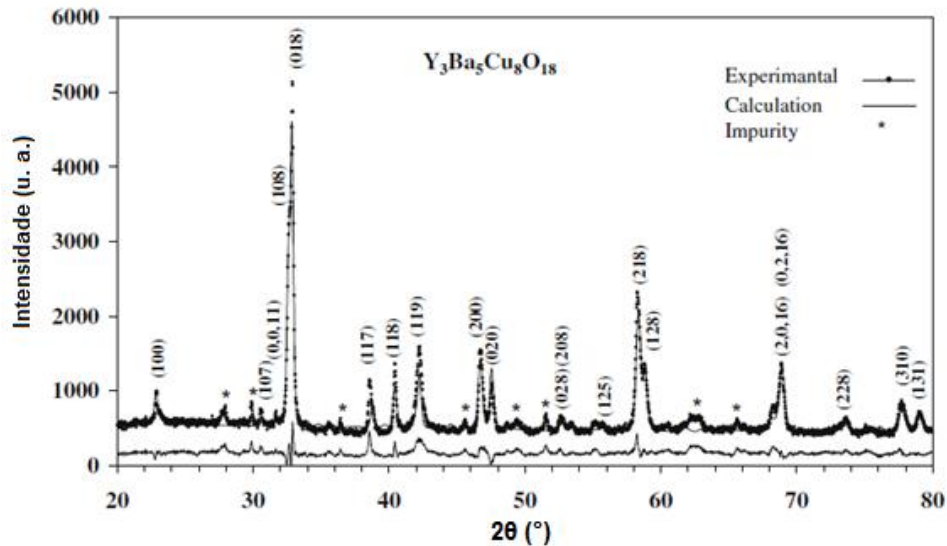
A descrição da preparação das amostras constituintes deste trabalho se encontra na seção 3.1.

1.2.2. Propriedades estruturais

Atualmente, as pesquisas envolvendo o supercondutor $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ estão voltadas não só no comportamento elétrico e magnético, mas principalmente na parte de caracterização estrutural, pois ainda não se sabe qual a origem da fase Y358. Esta parte na literatura ainda não está bem compreendida, uma vez que diversos autores discordam com relação à existência ou não desta fase. Aliabadi e colaboradores, descobridores do

composto em questão, relatam que o Y358 possui fase única, muito parecida com o Y123, porém única [3]. A Figura 1.24 ilustra o padrão de difração deste composto.

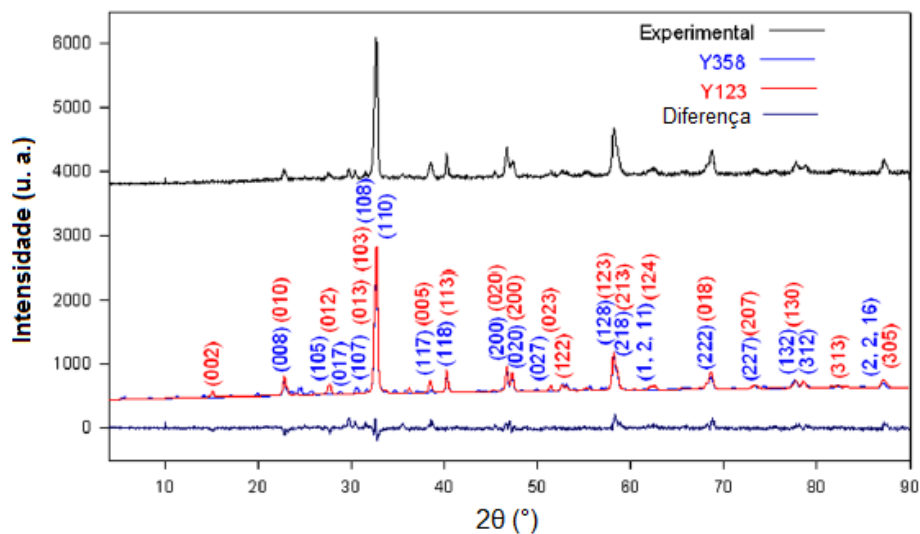
Figura 1.24 - Padrão de difração do composto $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$.



(adaptado de [3])

Já o grupo de Gholipour [76] indica que há coexistência entre as fases Y123 e Y358, ou seja, o composto pode apresentar uma transição de fase estrutural, como mostra a Figura 1.25.

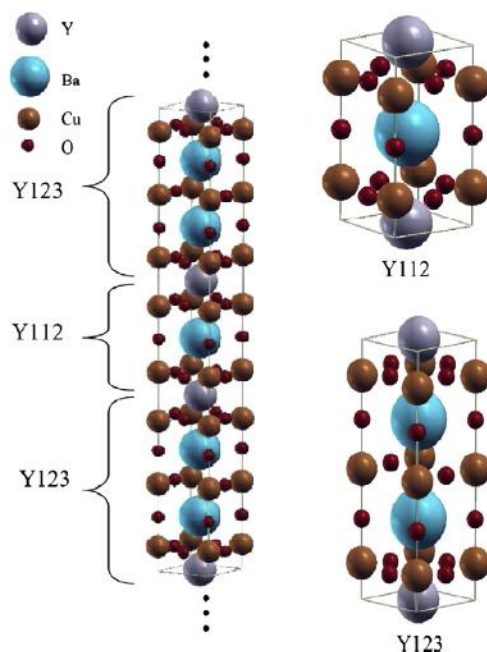
Figura 1.25 - Padrão de difração do composto $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$, em que coexistem as fases Y358 e Y123.



(adaptado de [76])

Por outro lado, o estudo realizado pela equipe de Akhavan [90] sugere que a fase Y358 seja uma combinação de fases Y123 e Y112, com o representado na Figura 1.26.

Figura 1.26 - Combinação de fases estruturais para a formação de Y358 oxigenado [90].



Neste mesmo estudo também revela que a estabilidade das fases Y123 e Y112 impossibilita a estabilização da fase Y358, ou seja, dificulta o surgimento de uma fase única.

A estrutura cristalina deste sistema também é alvo de intensa divergência, pois alguns autores indicam que a estrutura é ortorrômbica com simetria $Pmm2$ e parâmetros de rede $a = 3,88 \text{ \AA}$, $b = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 31,01 \text{ \AA}$ e volume da cela unitária $V = 460,97 \text{ \AA}^3$ [3, 76, 77, 79, 91, 92]. Em contrapartida, outros autores relatam encontrar simetrias diferentes, tais como: $Pmmm$ [29, 88, 93, 94] e $Pmmm47$ [78, 87 95].

Nota-se a importância de mais investigações relacionadas à obtenção de amostras que permitam o estudo do sistema supercondutor $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$. Este trabalho pretende fornecer novos resultados para contribuir nesta discussão, através do preparo e caracterização de amostras deste composto, com ênfase ao estudo da sua estrutura utilizando o método Rietveld.

2. Difração de Raios X e Método de Rietveld

Neste capítulo serão apresentados os princípios da difração de raios X, bem como os erros no padrão de difração decorrentes das características físicas da amostra e instrumentais. Os procedimentos necessários para aplicação do método Rietveld também serão descritos. O entendimento dessas técnicas se faz necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1. Difração de Raios X

Quando a radiação é incidida em um cristal, a mesma pode ser espalhada em diferentes modos. Se o a distância entre os átomos do cristal for similar ao comprimento de onda incidente, o espalhamento será denominado de difração e dará origem a um arranjo geométrico característico chamado de padrão de difração [96]

Existem inúmeros métodos difratométricos que se distinguem pela capacidade instrumental e pelo procedimento experimental realizado, porém os métodos mais utilizados são referentes os materiais monocristalinos e policristalinos [97].

Nesta seção serão abordados os princípios da difração de raios X, método do pó, e os fatores influentes para a aplicação do método Rietveld.

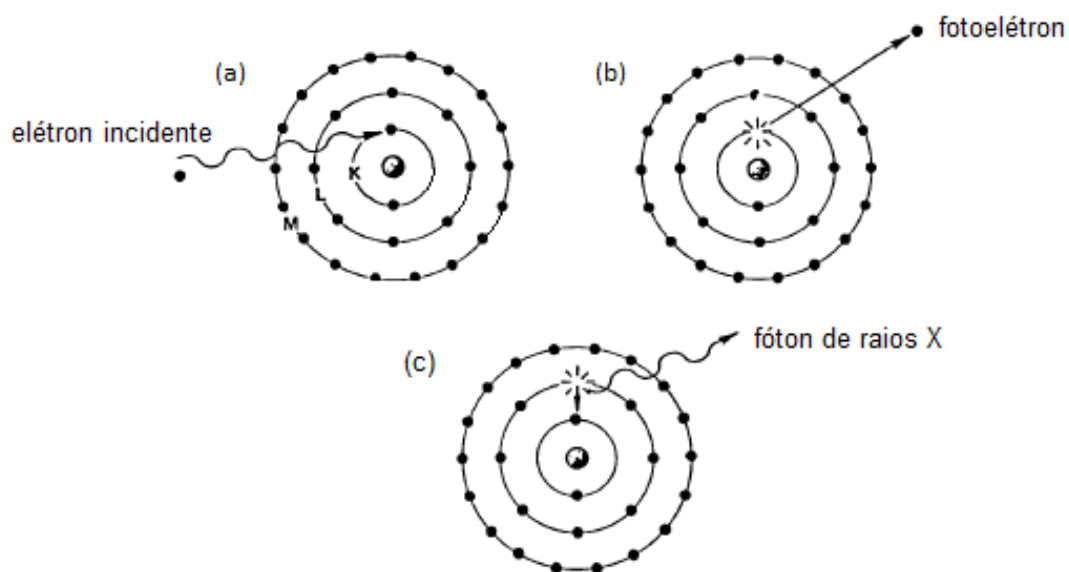
2.1.1. Geração de Raios X

Os raios X são radiação eletromagnética exatamente da mesma natureza que a luz visível, mas comprimento de onda muito menor, da ordem de angstrom (Å). Os raios X utilizados na difração possuem comprimentos de onda de aproximadamente 0,5 a 2,5 Å [98].

A produção de raios X ocorre quando um elétron de um nível atômico mais elevado decai para o nível inferior vago. A diferença de energia entre os esses dois níveis resulta na emissão de um fóton de raios X, esse tipo de

produção é conhecida como radiação característica [99]. A Figura 2.1 apresenta a produção de raios X a nível atômico. A Figura 2.1.a mostra quando um elétron incidente retira um elétron orbital, causando uma vacância (Figura 2.1.b). Um elétron de uma camada mais externa ocupa esta vacância e, o excesso de energia é emitido em forma de fóton de raios X (Figura 2.1.c). Quando a transição de elétrons ocorre da camada L para a camada K a radiação é denominada de K_{α} , e da camada M para a camada K de K_{β} .

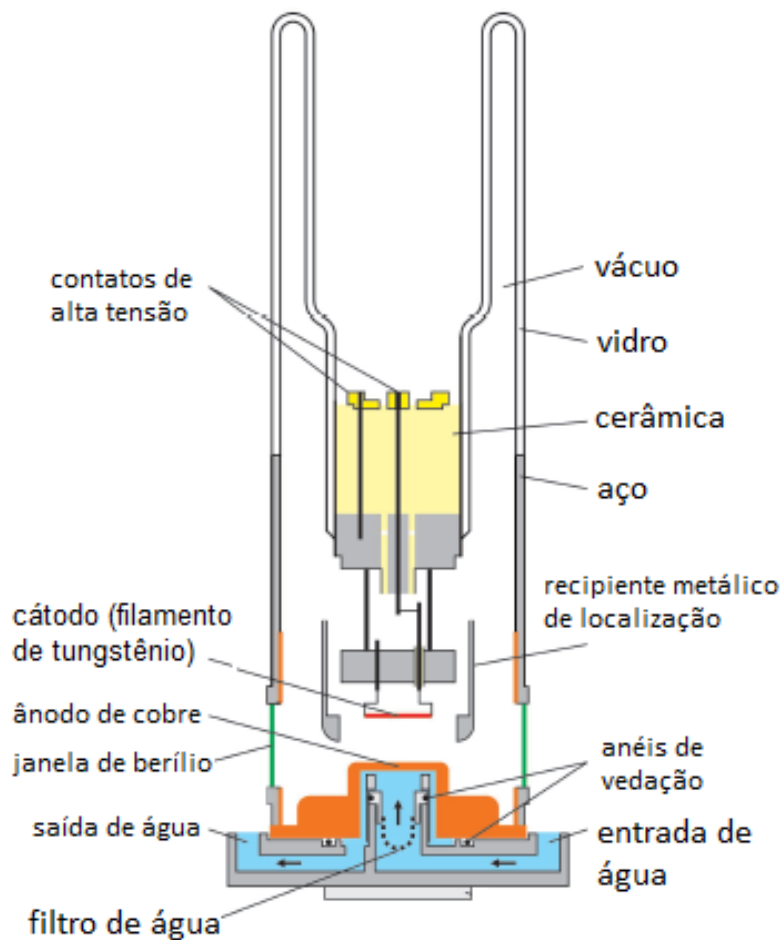
Figura 2.1 - Produção de raios X.



(adaptado de [100])

Na geração de raios X usando fontes convencionais (difratômetro), os raios X são produzidos em um tubo de vidro sob vácuo (ver Figura 2.2). Os elétrons gerados no cátodo são acelerados, por uma diferença de potencial de até 60 kV, em direção ao ânodo de metal dentro do tubo [99]. Após a colisão destes elétrons com o ânodo, ocorre a emissão de uma nova radiação, a radiação X. Os materiais utilizados como ânodo devem ser bons condutores de eletricidade e calor, e também possuir um ponto de fusão adequado. Os elementos mais utilizados como ânodos são cobre, molibdênio, cromo, ferro, cobalto, prata e tungstênio [99].

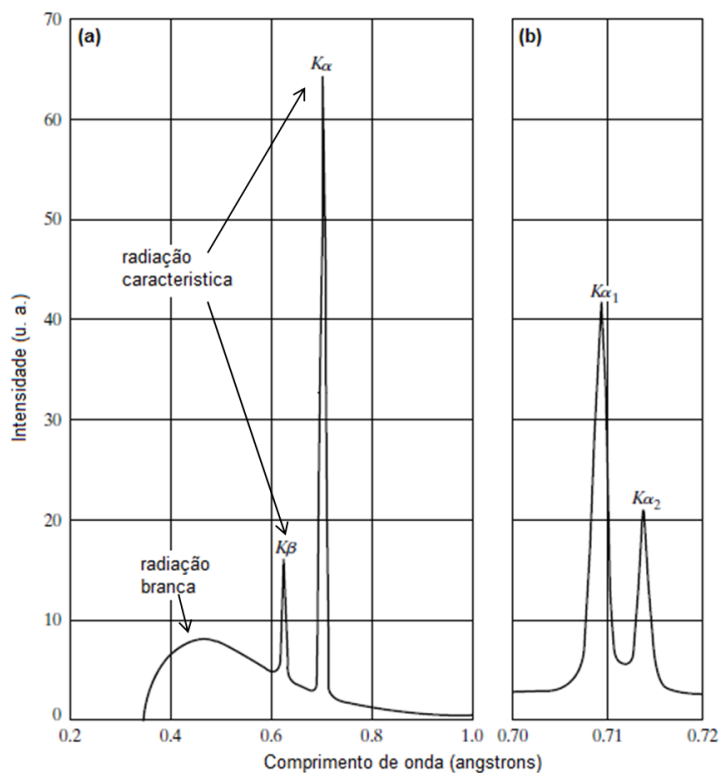
Figura 2.2 - Diagrama esquemático de um tubo de raios X.



(adaptado de [99])

A radiação gerada a partir do tubo de raios X não é monocromática, ela é constituída tanto pela radiação característica (discreta), esta depende do material empregado no ânodo, quanto pela radiação originada na desaceleração dos elétrons, denominada por radiação branca (bremsstrahlung) [99]. A Figura 2.3 mostra o espectro resultante da superposição da componente contínua com os picos correspondentes às transições discretas (K_{α} e K_{β}).

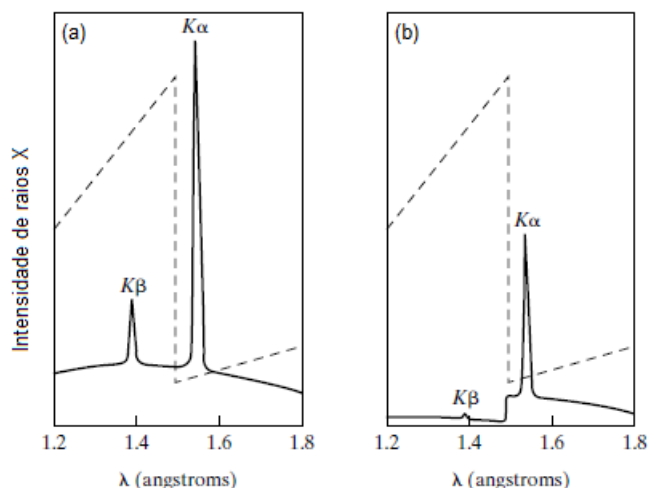
Figura 2.3 - Espectro de emissão de raios X. Em que (a) apresenta os dois tipos de radiação que contribuem com o espectro e (b) ampliação do pico K_{α} mostrando a contribuição $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$.



(adaptado de [98])

Para experimentos de DRX a radiação característica utilizada é K_{α} , por ser mais pronunciada e conter maior intensidade. Logo, as demais radiações devem ser minimizadas ou eliminadas pelo uso de filtros específicos e/ou monocromadores nos difratômetros de raios X [101]. A Figura 2.4 mostra os efeitos de absorção causados pelo uso de filtros.

Figura 2.4 - Espectro de raios X característico (a) sem filtro e (b) com filtro.



(adaptado de [98])

Na Figura 2.4 a linha tracejada representa a quantidade absorvida pelo uso de filtro, minimizando os efeitos da radiação branca e da radiação $K\beta$. A Tabela 2.1 apresenta os valores de $K\alpha$ para os principais alvos metálicos (ânodos).

Tabela 2.1 - Os valores de $K\alpha$ para os principais alvos metálicos.

Elemento	$\lambda(K\alpha)$ (Å)
Cobre	1,54
Molibdênio	0,71
Cromo	2,29
Ferro	1,94
Cobalto	1,79
Prata	0,56
Tungstênio	0,21

(adaptado de [99])

Nesta seção foram mostrados os procedimentos e mecanismos que compõem a produção de raios X. A seguir mostraremos outros componentes constituintes de um difratômetro de pó.

2.1.2. Difratorômetro de Raios X

Os difratômetros de pó utilizam essencialmente a geometria parafocal Bragg-Brentano. Os componentes essenciais de um difratômetro são: um tubo de raios X, um detector e um goniômetro. As combinações mais comuns para a geometria Bragg-Brentano são (i) θ - θ em que ambos os tubos de raios X e o detector movem-se sincronicamente para um grau θ enquanto o porta amostra é fixo e (ii) θ - 2θ o tubo de raios X é fixo, e o porta amostra e o detector deslocam-se sincronicamente na razão angular de 1:2. Além disso, para melhorar a qualidade dos dados utilizam-se alguns componentes ópticos como fendas, monocromadores e filtros [102]. A Figura 2.5 exemplifica um difratômetro de pó com geometria parafocal Bragg-Brentano e a Figura 2.6 mostra as possíveis configurações desta geometria.

Figura 2.5 - Representação de um típico difratômetro de pó com geometria parafocal Bragg-Brentano localizado no Centro de Microscopia da Região Sul - Ceme-Sul FURG.

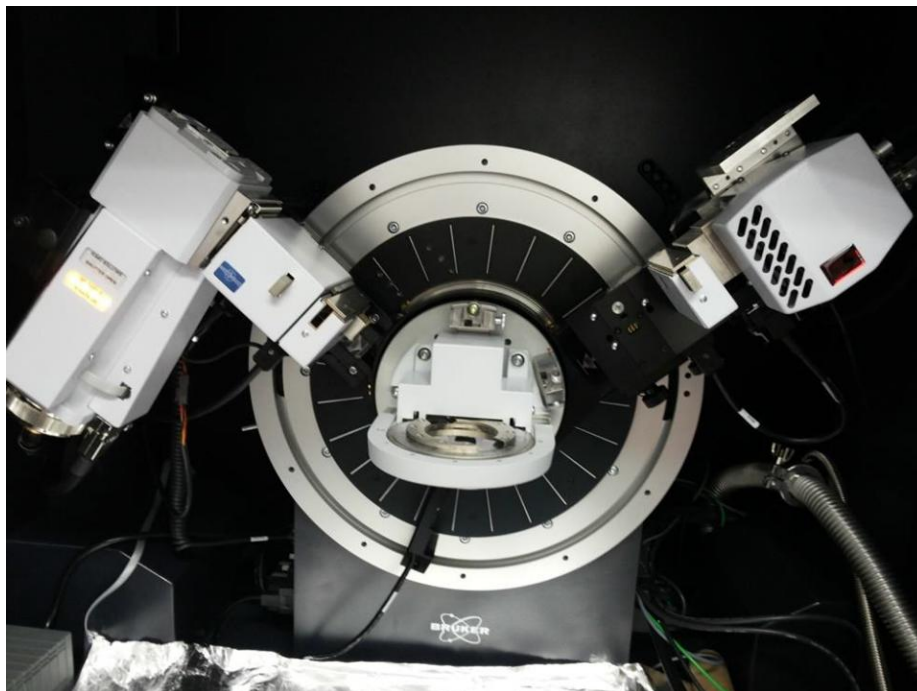
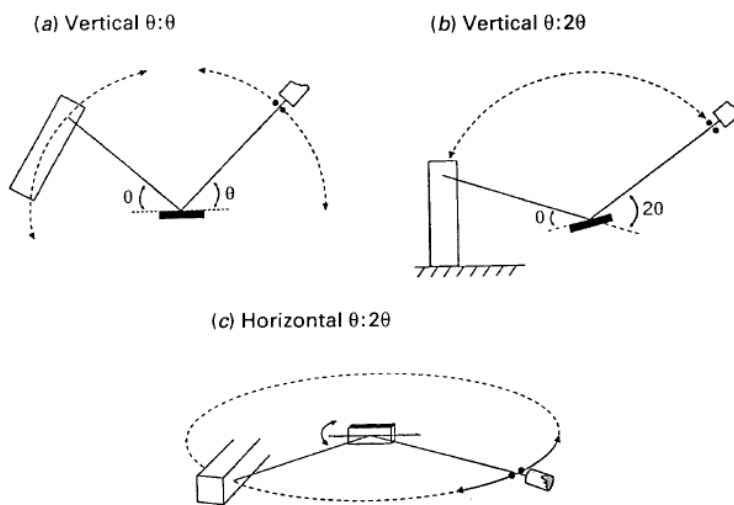


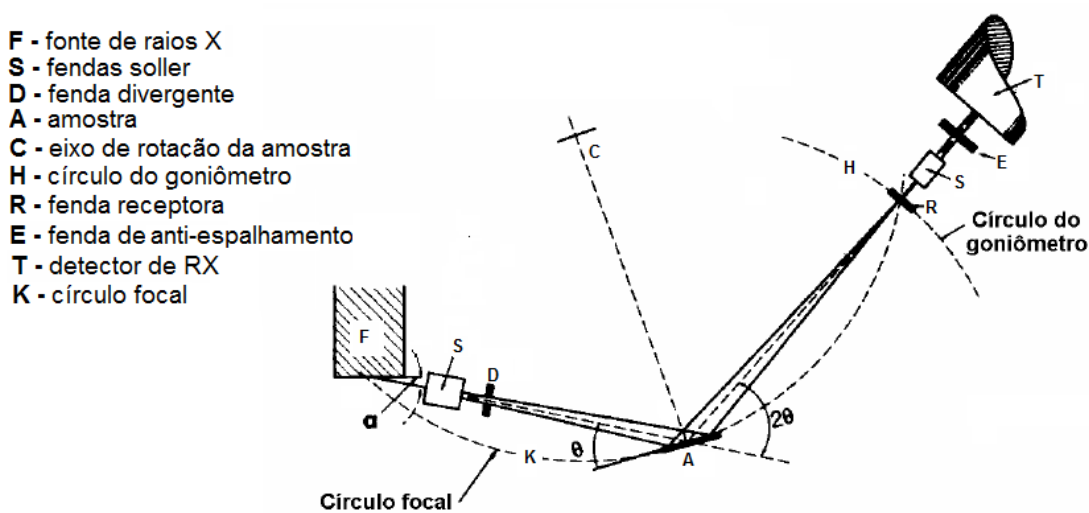
Figura 2.6 - Configurações para geometria parafocal Bragg-Brentano.



(adaptado [100])

A Figura 2.7 ilustra de modo esquemático o funcionamento de um difratômetro com geometria θ - 2θ . Nesta configuração, a fonte de raios X é fixa e o goniômetro move-se segundo o círculo (H) com velocidade angular (2θ /passo de tempo) sobre o eixo da amostra (C), que por sua vez, move-se com metade desta velocidade angular (θ /passo de tempo). Para estabelecer a condição de parafoco o goniômetro deve apresentar distâncias simétricas entre o tubo de raios X e o detector, ou seja, a distância percorrida pelo fóton será a mesma do tubo à amostra e da amostra ao detector.

Figura 2.7 - Geometria Bragg-Brentano para a configuração θ - 2θ .



(adaptado [100])

A fonte (F) gera um feixe de raios X. Este feixe passa primeiro pelas fendas Soller (S) e em seguida, por uma fenda de divergência (D) e incidindo posteriormente na amostra (A) (enquanto a mesma rotaciona sobre o eixo (C)). Os raios difratados deixam a amostra num ângulo 2θ com o feixe incidente, passam através da fenda de recepção (R), através de um segundo colimador ou fenda Soller (S), até chegarem no detector (T). Antes ou depois da fenda de recepção pode ser colocada um fenda de anti-espalhamento (E) [100].

As fendas Soller tem como função limitar a irradiação do porta-amostra e a divergência lateral do feixe de raios X, fazendo com que a superfície da amostra receba o máximo possível da irradiação colimada.

Com esses equipamentos e procedimentos disponíveis para uso é possível obter os parâmetros necessários para realizar as medidas de DRX. Na seção seguinte mostraremos a lei que rege a difração por pó.

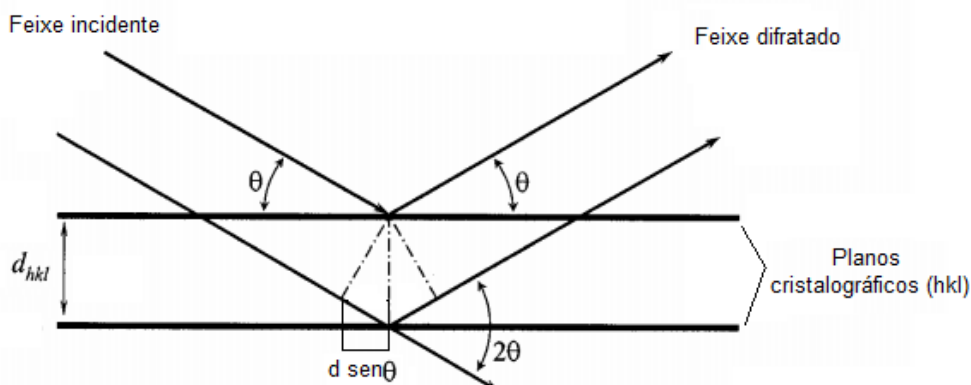
2.1.3. Lei de Bragg

Ao incidir um feixe de radiação (raios X) no cristal, o mesmo só será difratado se o arranjo geométrico, Figura 2.8, disposto pelos planos cristalográficos (hkl), for satisfeito pela lei de Bragg [103],

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

em que, d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos cristalinos; θ o ângulo de difração; n número inteiro e λ o comprimento de onda do raio incidido. As ondas difratadas só estarão em fase se a interferência for construtiva, ou seja, a diferença de caminho for um número inteiro de λ , no qual resulta em um pico de intensidade no difratograma [98]. Caso contrário, a interferência será destrutiva e não haverá picos de intensidade.

Figura 2.8 - Representação da difração no cristal.



(Adaptado de [101])

Com o auxílio da equação (2.1) é possível determinar a distância interplanar e os parâmetros de rede dos sistemas cristalinos.

2.1.4. Sistemas Cristalinos

Os sólidos cristalinos são caracterizados por sete sistemas cristalinos [98]. Além disso, as distâncias interplanares e parâmetros de rede dependem do sistema cristalino e são expressas de acordo com a Tabela 2.2. A Tabela 2.2 é composta por somente de dois sistemas cristalinos, pois, neste trabalho, iremos estudar o comportamento estrutural do composto Y358, cujo estrutura cristalina varia entre tetragonal e ortorrômbica.

Tabela 2.2 - Distância interplanar e parâmetros de rede dos sistemas cristalinos tetragonal e ortorrômbico

Sistema cristalino	Distância interplanar	Parâmetros de rede
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$a=b \neq c / \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorrômbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$a \neq b \neq c / \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

(Adaptado de [102, 98])

2.1.5. Fundamentos de Difração de Raios X

Nesta seção serão descritos os fatores necessários para a aplicação do método Rietveld.

2.1.5.1. Fator de espalhamento atômico

Um feixe de raios X é diretamente influenciado pelos elétrons dos átomos constituintes da rede, ou seja, é difratado pelo arranjo espacial destes elétrons. A dispersão em diferentes pontos do átomo pode resultar no decréscimo da intensidade do feixe difratado [96]. Além disso, o espalhamento depende do ângulo de incidência do feixe e decai à medida que a razão $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ cresce. A expressão que descreve o fator de espalhamento f_j é dada por:

$$f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp \left[- b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] + c, \quad (2.2)$$

em que, a_i , b_i e c são constantes que variam de um átomo para outro.

2.1.5.2. Fator de estrutura

A combinação de todo espalhamento dos átomos existentes na cela unitária devem ser contabilizados, uma vez que o cálculo da intensidade depende da radiação total espalhada pela célula unitária. A soma de todas as ondas espalhadas por cada família de planos é feita para obter o fator de estrutura F_{hkl} , que por sua vez é,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (2.3)$$

em que, N é o número total de elétrons na cela unitária; f_j é o fator de espalhamento do j -ésimo átomo; x_j , y_j e z_j são os parâmetros de posições atômicas; e h , k , l são os índices de Muller [102].

2.1.5.3. Fator de Escala

O fator de escala S_ϕ possibilita ajustar as intensidades em relação à altura dos picos. A função que representa este fator e dada por:

$$S_\phi = C \frac{\rho'_\phi N_{c\phi}^2 v}{\rho_\phi}, \quad (2.4)$$

em que, C é uma constante que depende das condições experimentais; ϕ é referente a cada fase cristalina presente na amostra; ρ'_ϕ e ρ_ϕ são as densidades real e teórica da amostra, respectivamente; $N_{c\phi}$ é o número de células unitárias por unidade de volume; e v é o volume irradiado da amostra [104, 105].

2.1.5.4. Fator de Multiplicidade

A correção da superposição das reflexões dos planos deve ser feita, pois há planos que possuem a mesma distância interplanar, que por sua vez difratam no mesmo pico. O valor da correção depende unicamente da simetria do cristal, e é expresso pelo fator de multiplicidade [101]. A Tabela 2.3 representa os fatores de multiplicidade dos sistemas cristalinos.

Tabela 2.3 - Fatores de multiplicidade para os sistemas cristalinos tetragonal e ortorrômbico.

Sistema cristalino	Fatores de multiplicidade						
Tetragonal	hkl: 16	hhl: 8	0kl: 8	hk0: 8	hh0: 4	0k0: 4	00l: 2
Ortorrômbico	hkl: 8	hhl: 4	h0l: 4	hk0: 4	h00: 2	0k0: 2	00l: 2

(Adaptado de [98])

2.1.5.5. Fator de Lorentz

Um feixe de radiação nem sempre deve ser monocromático e paralelo. Desta forma, a intensidade do feixe difratado deve ser corrigida [101]. O fator de correção L depende do ângulo de incidência e é expresso como:

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (2.5)$$

2.1.5.6. Fator de Polarização

A radiação incidente no cristal pode ou não ser polarizada, geralmente não é. Porém, ao difratar com a amostra esta radiação torna-se polarizada. Assim como o fator de Lorentz, o fator de polarização também é dependente do ângulo de incidência [101]. O fator de polarização P pode ser representado de maneiras:

i) Utilizando apenas um filtro:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (2.6)$$

ii) Utilizando um cristal monocromador no raio incidente:

$$P = \frac{1 + x \cos^2 2\theta}{1 + x}. \quad (2.7)$$

iii) Utilizando um cristal monocromador no raio difratado:

$$P = \frac{1 + x \cos^2 2\theta}{2}. \quad (2.8)$$

em que, $x = \cos^2 2\theta_M$, e $2\theta_M$ é o ângulo de difração do cristal monocromador.

Usualmente, o fator de polarização é combinado com o fator de Lorentz, tornando-se o chamado fator de Lorentz-polarização Lp_k , que é dado por:

$$Lp_k = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (2.9)$$

2.1.5.7. Fator de Absorção

Os efeitos de absorção na difração de pó dependem tanto da geometria quanto das propriedades da amostra. No caso da difração em pó o fator de absorção A é dado por:

$$A = \frac{1}{2\mu}, \quad (2.10)$$

em que, μ é o coeficiente de absorção que independe de θ .

2.1.5.8. Fator de Temperatura

O fator de correção do efeito térmico T é dado pelo fator de Debye-Waller,

$$T = e^{-2M}, \quad (2.11)$$

em que, $M = \frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}$; B é o fator de temperatura; λ é o comprimento de onda do raios X. Esta correção deve ser feita, uma vez que as vibrações mais intensas podem deslocar os picos de intensidade ou, até mesmo, destruir as interferências construtivas [101].

2.2. Erros no Padrão de Difração de Raios X

Nesta seção serão apresentados os principais erros no padrão de difração de raios X. Aqui serão descritos os erros resultantes das características físicas da amostra, tal como os erros instrumentais.

2.2.1. Características Físicas da Amostra

Nas próximas seções serão enumerados e descritos os erros resultantes das características físicas da amostra.

2.2.1.1. Tamanho da Amostra

Para um difratograma de raios X em pó é preciso que o tamanho do grão (partículas) seja menor do que 10 μm [106]. Porém, a amostra pode apresentar um alargamento das reflexões e produzir pequenas porções de material amorfo, se submetido a um processo de moagem excessiva. Estes efeitos são observados quando os cristalitos são, em média, menores que 1000 Å. Além disso, a largura máxima à meia altura sofre um aumento quando os cristalitos diminuem [98]. Para partículas maiores problemas como extinção, microabsorção e orientação preferencial, são encontrados.

2.2.1.2. Espessura da Amostra

A espessura da amostra deve ser infinita em todos os ângulos 2θ [102], porém com tamanho suficiente para que o feixe de raios X interaja com a amostra sem atravessá-la. A amostra deve ter uma espessura mínima, no qual varia com o ângulo de difração, e dependa da radiação aplicada. Além disso, a penetração de raios X na amostra depende do comprimento de onda e do coeficiente de absorção linear μ , como mostra a equação 2.12 [101]

$$\frac{I_x}{I_0} = 1 - e^{-2\mu X \csc \theta} \quad (2.12)$$

em que, I_x é a intensidade do feixe de raios X transmitido (logo após atravessar uma camada de espessura X); I_0 é a intensidade do feixe de raios X incidente; X é a espessura mínima; e θ é o ângulo de Bragg.

2.2.1.3. Superfície da Amostra

A superfície da amostra deve ser plana, caso contrário podem aparecer erros como: alargamento dos picos, desvios nas posições angulares e alterações na intensidade. Estes defeitos são decorrentes de rugosidade, curvatura e inclinação da amostra [106]. Além disso, a relação angular entre a

superfície da amostra e a fenda de recepção também é modificada pela inclinação da amostra causando esses erros sistemáticos.

2.2.1.4. Extinção

O efeito de extinção pode ocorrer de duas maneiras: extinção primária e extinção secundária, e tem como principal influencia reduzir as intensidade medidas [107]. Na extinção primária o feixe de raios X é redifratado, ou seja, o feixe difratado é novamente difratado após passar por um conjunto de planos. Quando isto ocorre, as intensidades são reduzidas por efeito de interferência destrutiva. Por outro lado, quando um feixe de raios X atravessa um material atenuando sua intensidade isto é efeito da extinção secundária. Neste caso, parte da energia do feixe de raios X é convertida em energia térmica ou absorvida pela amostra, reduzindo assim sua intensidade [108].

2.2.1.5. Transparência da amostra

O efeito de transparência da amostra ocorre quando muitas camadas do material, abaixo da superfície da amostra, são penetradas pelo feixe de raios X. Com isso, a superfície média de difração não será a superfície física da amostra. Portanto, para materiais com coeficientes de absorção baixos os efeitos de transparência são elevados [106].

2.2.1.6. Orientação Preferencial

A difração de pó baseia-se na amostra ser um pó aleatoriamente orientado, ou seja, todas as reflexões terem uma probabilidade igual de satisfazer a condição de difração. No entanto, a morfologia dos materiais muitas vezes torna isto inviável, uma vez que tendem a se alinhar ao longo de uma determinada direção cristalográfica, gerando assim o efeito de orientação preferencial. Este efeito, por sua vez, altera suas as intensidades relativas das reflexões [99].

A função de correção mais utilizada para orientação preferencial P_k é o modelo March-Dollase dada na equação [109]:

$$P_k = \left(r^2 \cos^2 \alpha - \frac{\sin^2 \alpha}{r} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (2.13)$$

em que, α é o ângulo entre o vetor de orientação preferencial e o vetor de rede recíproca e r é o parâmetro de refinamento. Em um pó ideal, aleatoriamente orientado, $r = 1$.

2.2.1.7. Rugosidade

Em experimentos de difração de raios X é comum utilizar uma amostra plana, cuja superfície intercepta todo o feixe incidente gerando ângulos iguais entre a radiação incidente e a espalhada [110].

Irregularidades na superfície da amostra podem reduzir substancialmente as intensidades espalhadas em todos os ângulos. Este efeito é característico da rugosidade superficial R_S da amostra, sendo mais evidente em ângulos baixos do que em ângulo alto [102]. Outro efeito sobre a rugosidade superficial é a influencia que ela proporciona sobre os parâmetros isotrópicos em refinamentos Rietveld [111].

A função que analisa a forma e o tamanho das partículas, bem como a dependência da granulosidade com a absorção é dada por [112]:

$$R_S = P_0 + c \frac{\tau}{\sin \theta} \left[1 - \left(\frac{\tau}{\sin \theta} \right) \right] \quad (2.14)$$

em que, P_0 , c e τ são parâmetros refináveis.

2.2.1.8. *Microabsorção*

O efeito de microabsorção surge quando a amostra contém duas ou mais fases com diferentes coeficientes de absorção de massa e diferentes distribuições de tamanho de partícula. Este efeito causa modificações nas intensidades de reflexões das fases, sendo mais intenso nas fases com o coeficiente de absorção é maior [99]. A microabsorção pode ser minimizada a partir da redução do tamanho das partículas na amostra. Os coeficientes de absorção dependem diretamente do comprimento de onda dos raios X e da composição química utilizados [106].

2.2.1.9. *Deslocamento Atômico*

Devido às vibrações térmicas os átomos que constituem o material da amostra sofrem constantemente variações nas posições atômicas gerando deslocamentos atômicos. Além disso, o deslocamento atômico reduz a contribuição dos átomos junto ao fator de estrutura [100]. As vibrações térmicas também podem diminuir as intensidades do difratograma e aumentar a radiação de fundo [98].

Durante o refinamento a radiação de fundo e o efeito gerado pela rugosidade superficial da amostra são correlacionados com os parâmetros térmicos. Desta forma, o refinamento do parâmetro térmico pode otimizar a convergência dos coeficientes da radiação de fundo [98].

2.2.2. *Características Instrumentais*

Nestas seções serão discutidos os erros decorrentes das características instrumentais.

2.2.2.1. Ângulo inicial (zero 2θ)

O desalinhamento do equipamento pode causar um erro mecânico no zero do goniômetro, produzindo assim um erro sistemático que desloca as posições dos picos em todos os valores de 2θ [106]. Uma forma de eliminar ou minimizar este efeito é a calibração do equipamento. Contudo, este efeito pode ser corrigido no tratamento do padrão de difração pelo método de Rietveld.

2.2.2.2. Deslocamento da Amostra

O desalinhamento do porta amostra com relação a altura do suporte, este compatível com a geometria do equipamento, pode acarretar no deslocamento da posição dos picos, cerca de 0.01° para cada $1.5 \mu\text{m}$, e na assimetria dos perfis de pico para baixo ângulo [100].

Alguns programas, que aplicam o método de Rietveld, fazem a correção deste erro utilizando a expressão [106]:

$$\Delta 2\theta = -\frac{2S \cos \theta}{R_G}, \quad (2.15)$$

em que, θ é o ângulo de difração em radianos, S é o deslocamento da amostra em mm e R_G é o raio do goniômetro em mm.

2.2.2.3. Fendas de Recepção e Divergência

A fenda de divergência tem como função delimitar a superfície da amostra, a fim de receber o máximo de irradiação possível. O objetivo disso é restringir a irradiação do porta amostra ocasionado pela divergência lateral do feixe de raios X [113]. De mesma forma, a fenda de recepção tem a função de receber toda essa radiação emitida.

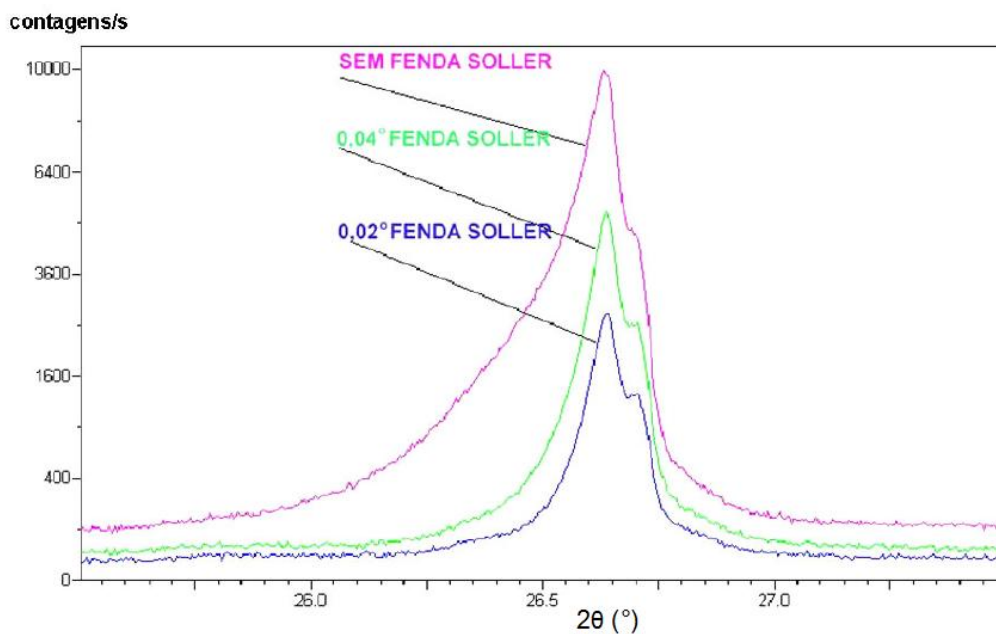
Uma fenda de recepção que utiliza uma abertura maior pode resultar em um aumento das intensidades. Isso, basicamente, acontece em baixo ângulo, em que a forma dos picos se aproxima de uma Gaussiana.

2.2.2.4. Divergência Axial

A divergência dos raios X ocorre no plano paralelo ao eixo do goniômetro, ou seja, no trajeto entre o tubo e a amostra [102]. Este efeito é conhecido como divergência axial e causa o aumento da assimetria dos picos de Bragg. Para reduzir este erro, são inseridas um conjunto de placas paralelas, fenda Soller, na trajetória do feixe incidente ou difratado [101]. A divergência axial também pode introduzir um erro crescente em 2θ para ângulos além de 90° e um erro decrescente para ângulos até 90° .

A Figura 2.9 mostra o efeito da fenda Soller no padrão de difração, em que a retirada da mesma acarreta no aumento da intensidade acompanhada do alargamento assimétrico dos picos.

Figura 2.9 - Exemplos do efeito da fenda Soller no padrão difratométrico [114].



2.2.2.5. Radiação de Fundo ou Linha de Base

Espalhamento dos raios X no ar, espalhamento no porta amostra, fases amorfas, fendas dos difratômetros e fluorescência da amostra são alguns fatores que influenciam e intensificam a radiação de fundo no difratograma.

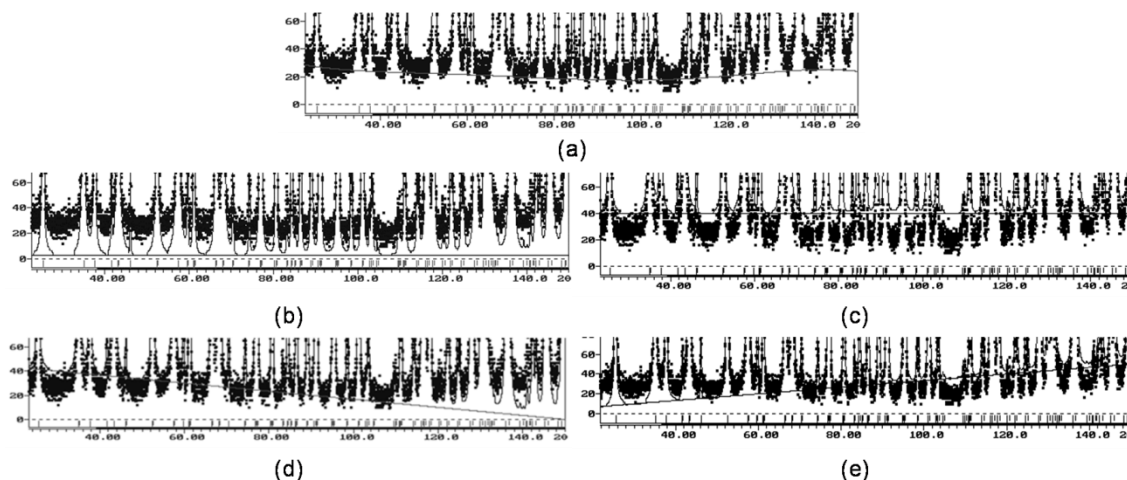
Para minimizar ou extinguir este erro é utilizada uma função empírica, introduzida por Wiles e Young [115], para ajustar a radiação de fundo durante o refinamento. A função mais utilizada é o polinômio de Chebyshev de 5ª ordem, dado por:

$$Y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{B_{KPOS}} \right) - 1 \right]^m \quad (2.16)$$

em que, B_m são parâmetros ajustáveis que equivale os coeficientes do polinômio e B_{KPOS} é a origem do polinômio.

A radiação de fundo tem influência direta sobre os parâmetros estruturais em um refinamento. O modo que ele é incluído no refinamento depende da faixa angular que se pretende estudar. Existem cinco possibilidades para este ajuste (ver Figura 2.10): (a) ajuste adequado, no qual o refinamento interpreta a correção de fundo satisfatoriamente; (b) subestimado em todo difratograma; (c) superestimado em todo difratograma; (d) superestimado em baixo ângulo e subestimado em alto ângulo; e (e) subestimado em baixo ângulo e superestimado em alto ângulo [116].

Figura 2.10 - As cinco possibilidades de ajuste (linha contínua) para a radiação de fundo. (a) ajuste adequado; (b) subestimado em todo difratograma; (c) superestimado em todo difratograma; (d) superestimado em baixo ângulo e subestimado em alto ângulo; e (e) subestimado em baixo ângulo e superestimado em alto ângulo [116].



Para os casos (b) e (c), as intensidades integradas sofreram um acréscimo ou um decréscimo, respectivamente, podendo causar alterações nas posições atômicas, no deslocamento atômico e no fator de ocupação. Já para (d) em baixo ângulo as intensidade serão menores, tornando-se maiores em alto ângulo. O efeito disso é a origem de baixos deslocamentos atômicos. O caso (e) é o inverso de (d) só que os deslocamentos atômicos serão altos [116].

2.3. Refinamento Estrutural: Método Rietveld

O método Rietveld é um procedimento que permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas [6, 117, 118, 119]. O método considera todo o padrão de difração de pó (sendo eles de raios X, nêutrons ou síncrotron) usando uma variedade de parâmetros refináveis (ver seção 2.3.4). Dessa forma, é possível extrair o máximo de informações de um padrão de pó.

Nos primeiros anos, o método era aplicado apenas em difratogramas gerados a partir de padrões de difração de nêutrons [117]. A primeira publicação completa sobre o método foi registrada por Rietveld em 1969. Em 1977, o método foi adaptado por Young [120], uma vez que o aparato e os procedimentos experimentais para difração de raios X são diferentes dos utilizados na difração de nêutrons, possibilitando refinar estruturas a partir de padrões de difração de raios X.

Atualmente, o método Rietveld pode ser aplicado para quase todos os materiais policristalinos. Esta metodologia vem sendo frequentemente utilizada nas áreas da física do estado sólido, geologia e ciência dos materiais, e se tornado uma ferramenta importante na análise quantitativa de fases.

Nesta seção serão apresentados os princípios básicos do método Rietveld, bem como os parâmetros necessários para executado.

2.3.1. O Método

O Método Rietveld [6, 104, 115, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125] consiste em ajustar um padrão de difração calculado a um difratograma experimental, minimizando as diferenças ponto a ponto utilizando o método dos mínimos quadrados [6, 118, 119]. Esta técnica permite refinar estruturas policristalinas e monocristais, e apresenta grande evolução na análise quantitativa de fases [119].

Para aplicar o método deve-se (i) obter um difratograma experimental num processo de varredura passo a passo, com incrementos $\Delta 2\theta$ que variem de 0.01 a 0.05° [118, 119], (ii) dispor de um programa computacional que execute o método, e (iii) assumir um modelo de estrutura cristalina (parâmetros de rede, posições atômicas e grupo espacial) que seja aproximado à estrutura real do composto, pois o padrão de difração calculado é gerado a partir deste modelo. O padrão calculado é então refinado ponto a ponto, variando os parâmetros ajustáveis, fazendo com que se aproxime o melhor possível do padrão observado [118].

O melhor ajuste possível deve encaixar em todo o padrão de difração, simultaneamente, e apresentar o menor valor no método dos mínimos quadrados.

2.3.2. Mínimos Quadrados

A função convencional que descreve a variação dos parâmetros refináveis de forma que a diferença entre as intensidades atinja um valor mínimo é dada por [6, 118, 119]:

$$M = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2, \quad (2.17)$$

em que, y_{oi} é a intensidade observada em cada ponto i , y_{ci} é a intensidade calculada em cada ponto i e $w_i = 1/y_{oi}$ é o peso no cálculo da média ponderada sobre todos os pontos do padrão de difração.

2.3.3. Cálculo da Intensidade do Pico

Para descrever a intensidade calculada, deve-se considerar a contribuição dos fatores mencionados na seção 2.1.5. O cálculo necessário é descrito por Young [118] como:

$$y_{ci} = S m_k Lp_k |F_k|^2 T \phi_k P_k A + y_{bi}, \quad (2.18)$$

em que, y_{ci} é a intensidade calculada; k representa o conjunto de índices de Miller; S é o fator de escala; m_k é a multiplicidade da reflexão hkl ; Lp_k é o fator de Lorentz-polarização; F_k é o fator de estrutura; T é o fator de temperatura; ϕ_k é a função perfil; P_k é a função de correção para a orientação preferencial; A é o fator de absorção; e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo. Através da equação y_{ci} podem-se determinar os principais parâmetros de refinamento.

2.3.4. Parâmetros Refináveis e Requerimentos Experimentais

Para iniciar método de Rietveld devem-se informar os dados de entrada no programa computacional. Os dados inseridos são referentes à estrutura cristalina da amostra e as condições instrumentais do difratograma. Estes fatores contribuem significativamente para a obtenção de melhores resultados no refinamento se aliados a cuidados na preparação da amostra. As Tabelas 2.4 e 2.5 apresentam os parâmetros que podem ser ajustados no refinamento [6, 118, 119] e os dados de entrada para o modelo [118, 119], respectivamente.

Tabela 2.4 - Parâmetros refináveis no método Rietveld.

Parâmetros refináveis	
Parâmetros de rede ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)	Assimetria
Posições atômicas (x, y, z)	Orientação preferencial
Número de ocupação atômica	Parâmetros da largura à meia altura
Parâmetros vibratórios térmicos	Radiação de fundo (Background)
Correção do zero da escala 2θ	Fator de escala

Continuação da tabela 2.4.

Deslocamento da amostra	Rugosidade superficial
Transparência da amostra	Tamanho do cristalito e microabsorção

Tabela 2.5 - Dados de entrada para aplicação do método Rietveld.

Dados de entrada	
Valores iniciais de todos os parâmetros refináveis	Limites 2θ , valores iniciais e finais de 2θ
Incremento $\Delta 2\theta$ da varredura passo a passo	Tempo de contagem por passo
Escolha da função perfil	Comprimento de onda da radiação utilizada

2.3.5. Programas Computacionais

A versão computacional do programa desenvolvido por Rietveld [6, 117] para aplicar os cálculos do refinamento foi extensamente modificada. Atualmente existem diversos programas que viabilizam a aplicação do método. A Tabela 2.6 apresenta alguns dos programas mais utilizados em universidades.

Tabela 2.6 - Programas computacionais mais utilizados em universidades.

Programas	Referência
Rietveld	[6]
DBWS	[126]
LHPM	[127]
GSAS	[128]
FullProf	[129]
HighScore Plus [†]	[130]
TOPAS ^{†*}	[131]

[†] programa comercial

* programa utilizado nesta dissertação.

2.3.6. Função Perfil

Para o ajuste do pico de difração, existem diferentes funções que podem ser utilizadas no refinamento. Essas funções de perfil de pico são tipicamente divididas por: funções empíricas e parâmetros fundamentais.

No programa TOPAS as funções empíricas utilizadas são: Pseudo-Voigt (simétrica), Split Pearson VII (assimétrica) e Split Pseudo-Voigt (assimétrica). A função Pseudo-Voigt é a convolução das funções gaussiana e lorentziana, que por sua vez descrevem os picos em baixo e alto ângulo, respectivamente. As funções simétricas são na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Funções perfil utilizadas no software TOPAS. Em que, x é a posição da reflexão, $fwhm$ é a largura máxima a meia altura e η é o parâmetro de mistura da função PV.

Função Perfil	Definição
Gauss, $G_{UA}(x)$	$G_{UA}(x) = \left(\frac{g_1}{fwhm} \right) \exp\left(\frac{-g_2 x^2}{fwhm^2} \right)$ $g_1 = 2\sqrt{\left(\frac{Ln(2)}{\pi} \right)}, g_2 = 4Ln(2)$
Lorentz, $L_{UA}(x)$	$L_{UA}(x) = \left(\frac{l_1}{fwhm} \right) / \left(\frac{1 + l_2 x^2}{fwhm^2} \right)$ $l_1 = \frac{2}{\pi}, l_2 = 4$
Pseudo-Voigt, $PV_{UA}(x)$	$PV = \eta L_{UA}(x) + (1 - \eta) G_{UA}(x)$

(adaptado de [132])

Para a obtenção do cálculo do perfil com base nas características instrumentais e da amostra é necessário obter, com precisão, informações do equipamento. Este tipo de perfil é chamado de ajuste por parâmetros fundamentais. O padrão de difração que descreve o perfil observado $I(2\varphi)$ é uma convolução do perfil de difração da amostra $S(2\varphi)$ com a função de aberração instrumental $A(2\varphi)$:

$$I(2\varphi) = S(2\varphi) * A(2\varphi), \quad (2.19)$$

em que, 2φ é o ângulo observado do difratograma.

Neste trabalho será utilizado o ajuste por parâmetros fundamentais como função perfil. A escolha por esta função se dá pelo fato de ter acesso a todas as informações instrumentais do equipamento.

2.3.7. Índices da Qualidade dos Ajustes

A qualidade do refinamento pode ser acompanhada pelos indicadores estatísticos de qualidade. Um refinamento só chegará ao seu final quando os parâmetros refináveis não variarem mais, ou seja, o refinamento deve convergir ao final de cada ciclo. Este processo serve como subsídio ao usuário na tomada de decisões, isto é, através dele pode-se dar seguimento, parar ou finalizar o refinamento [99, 118].

O índice R_{wp} permite avaliar se o refinamento está convergindo ou não. Vale apenas notar que o numerador da expressão R_{wp} é a própria função minimização. Portanto, se este índice diminuir, até convergir, e não variar mais significa que o mínimo já foi atingido [99, 118]. Os valores típicos obtidos variam entre 10-20% [123, 133].

O índice GOF representa o fator de qualidade do refinamento, ou seja, reflete a adequação do refinamento [99, 118]. O valor ideal de GOF é 1, porém valores de $GOF < 1$ indicam que o ajuste da radiação de fundo foi inadequado, seja pela utilização de maior número de parâmetros do que o necessário ou pelo tempo insuficiente de contagem. Já valores de $GOF > 1,5$ indicam a existência de mínimo local ou inadequação do modelo [99, 118]. Por fim, o índice R_b tem a função de avaliar a qualidade do modelo estrutural, isto é, verifica a concordância entre as intensidades de Bragg medidas e calculadas. A Tabela 2.8 ilustra os critérios de ajuste que estão disponíveis no software TOPAS [132].

Tabela 2.8 - Alguns critérios de ajuste do software TOPAS. Em que, $Y_{o,m}$ e $Y_{c,m}$ são dados observados e calculados em um ponto m respectivamente; BKG_m é a correção de fundo em um ponto m ; M é o número de pontos; P é o número de parâmetros; W_m é a ponderação atribuída a dados de um ponto m que para estatísticas de contagem é dado por $W_m = \frac{1}{\sigma(Y_{o,m})^2}$, em que $\sigma(Y_{o,m})$ é o erro em $Y_{o,m}$; e $I_{o',k}$ e $I_{c,k}$ são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, na reflexão hkl .

Critério	Fórmula
R-padrão (R_p)	$R_p = \frac{\sum Y_{o,m} - Y_{c,m} }{\sum Y_{o,m}}$
R-padrão (R_p') correção de fundo	$R_p' = \frac{\sum Y_{o,m} - Y_{c,m} }{\sum Y_{o,m} - BKG_m }$
R-padrão ponderado (R_{wp})	$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum W_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum W_m Y_{o,m}^2}}$
R-padrão ponderado (R_{wp}') correção de fundo	$R_{wp}' = \sqrt{\frac{\sum W_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum W_m (Y_{o,m} - BKG_m)^2}}$
R-esperado (R_{exp})	$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum M - P}{\sum W_m Y_{o,m}^2}}$
R-esperado (R_{exp}') correção de fundo	$R_{exp}' = \sqrt{\frac{\sum M - P}{\sum W_m (Y_{o,m} - BKG_m)^2}}$
R-Bragg (R_b)	$R_b = \frac{\sum I_{o',k} - I_{c,k} }{\sum I_{o',k}}$
Qualidade de ajuste GOF	$GOF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum W_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{M - P}}$

(Adaptado de [132])

2.3.8. Quantificação de Fase

Com os resultados do refinamento Rietveld, é possível obter a proporção relativa das fases presentes em uma amostra, W_p é dada por [104]:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{\phi}^N S_{\phi}(ZMV)_{\phi}}, \quad (2.20)$$

em que, S é o fator de escala; Z é o número atômico; M é a massa molar (em unidades de massa atômica); V é o volume da célula unitária; p representa uma fase particular; ϕ é referente a cada fase cristalina presente na amostra e N é o número de fases presentes na amostra.

No software TOPAS a equação (W_p) é reescrita para corrigir os efeitos de absorção e tamanho da amostra. A equação que representa estas correções pode ser escrita como [132]:

$$W_p = \frac{S_p M_p V_p / B_p}{\sum_{\phi}^N S_{\phi} M_{\phi} V_{\phi} / B_{\phi}}, \quad (2.21)$$

em que, B_p e B_{ϕ} são os fatores de correção para a fase p e ϕ , respectivamente.

3. Procedimentos experimentais

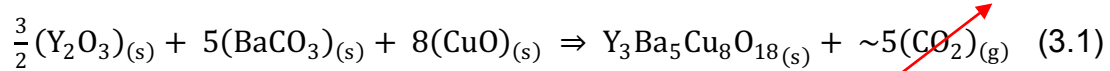
Neste capítulo serão apresentadas as sínteses das amostras estudadas neste trabalho, bem com os procedimentos experimentais realizados. Serão abordados também os resultados referentes às caracterizações das amostras, que incluem medidas de magnetização, microscopia eletrônica de varredura e comportamento elétrico.

3.1. Preparação de amostras

Neste trabalho foram confeccionadas duas amostras, de $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ distintas quanto a uma etapa de oxigenação do tratamento térmico utilizado. As amostras foram produzidas em colaboração com o pesquisador Fábio Teixeira Dias e da estudante Francine Lima, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pelotas.

Duas amostras, denominadas Y358-0815 (amostra 1) e Y358-0316 (amostra 2), foram preparadas segundo o método de reação do estado sólido a partir de pós precursores de alta pureza (99,999%), fabricados pela empresa Sigma-Aldrich®. Pós de óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário ($BaCO_3$) e monóxido de cobre (CuO) foram submetidos a um processo de secagem, onde permaneceram durante 1 hora à temperatura de 200 °C. Este processo é realizado a fim de eliminar qualquer indício de umidade.

De acordo com a estequiometria desejada, equação 1, os pós foram pesados individualmente, para obter amostra de massa aproximada de 1 grama, em uma balança analítica de precisão e posteriormente misturados e macerados, durante 30 minutos, em um almofariz de ágata. O pó resultante deste processo foi posto em um cadinho de alumina e calcinado, em atmosfera ambiente, a uma temperatura de 930 °C por 12 horas. Esta etapa (calcinação e maceração) foi repetida três vezes a fim de assegurar uma mistura mais homogênea. Além disso, é no processo de calcinação que ocorre a liberação do gás carbônico presente no composto e a reação do estado sólido.



Após todos estes processos o pó foi prensado na forma de uma pastilha cilíndrica de 15 mm de diâmetro com uma pressão de 2 Toneladas e sinterizado sob fluxo constante de oxigênio a uma temperatura de 930 °C por 24 horas. As Figuras 3.1 e 3.2 exemplificam os tratamentos térmicos utilizados nas amostras.

Figura 3.1 - Tratamento térmico realizado na calcinação das amostras 1 e 2.

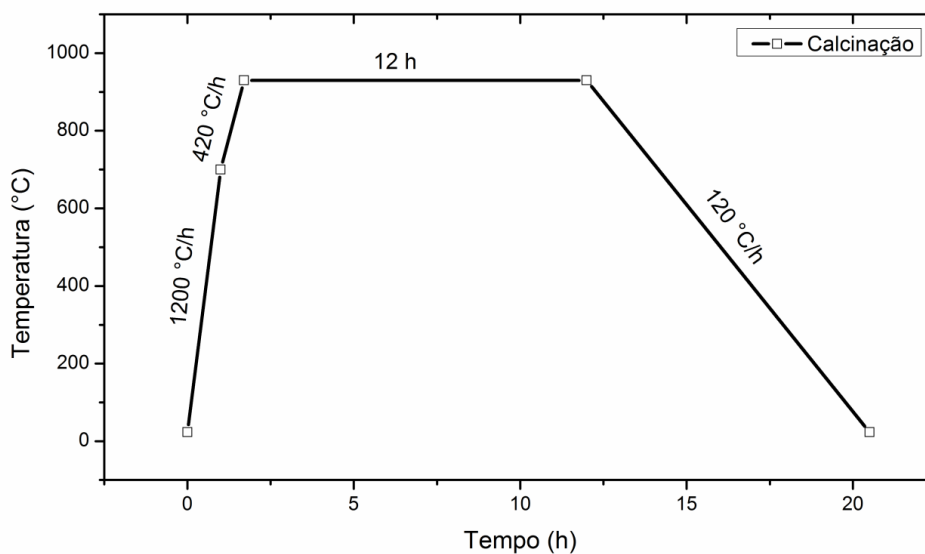
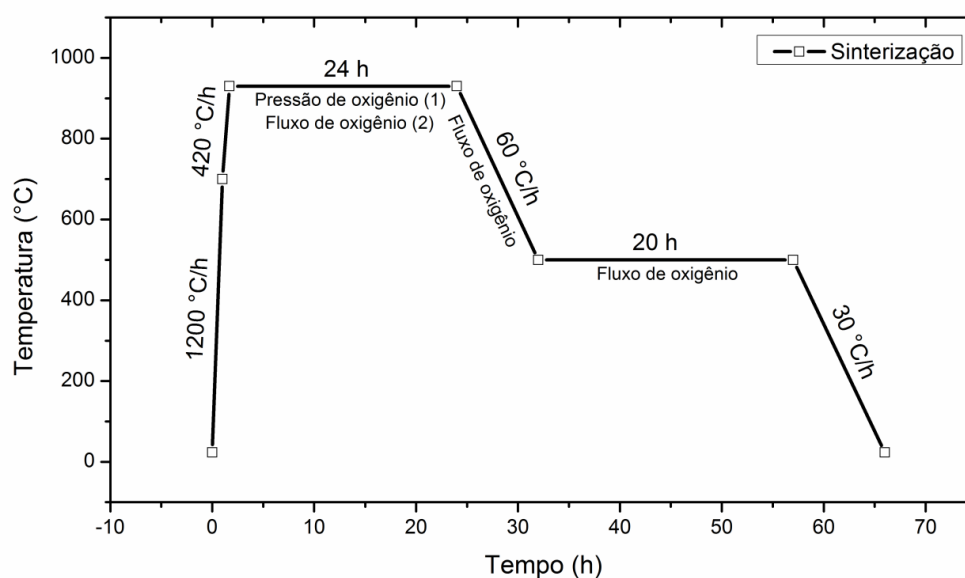
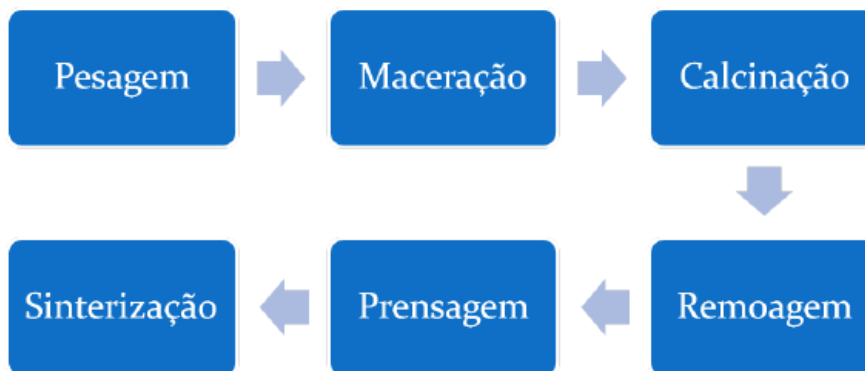


Figura 3.2 - Tratamento térmico realizado na sinterização das amostras 1 e 2. A diferença entre os dois tratamentos esta em (1) rota realizada na amostra 1, (2) rota realizada na amostra 2.



De maneira geral, os processos utilizados na síntese do composto $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$, são expressos pelo fluxograma 3.1. No fluxograma a etapa de remoagem é o processo de calcinação seguido de maceração.

Fluxograma 3.1 - Esquema realizado da sinterização das amostras.



3.2. Caracterização das amostras

Nesta seção serão apresentados as caracterizações realizadas nas amostras 1 e 2. Após a realização das medidas serão mostrados e discutidos os resultados de cada caracterização separadamente.

3.2.1. Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar a morfologia das amostras foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujo equipamento é um JEOL modelo JSM – 6610LV, operando em 20 kV, com microsonda de EDS (Energia dispersiva de raios X) integrado. As medidas foram realizadas no

Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

O princípio desta técnica consiste em utilizar um fino feixe de elétrons que permita explorar a superfície da amostra. Após a irradiação da amostra o sinal é transmitido para o detector. Diversos sinais podem ser emitidos pela amostra. Os sinais mais utilizados para a obtenção das imagens são originários dos elétrons secundários, fornecendo informações da superfície da amostra, e/ou dos elétrons retroespalhados que fornece informações da composição da amostra [134].

Nas Figuras 3.3 e 3.4, são apresentadas as micrografias das amostras 1 e 2, respectivamente, para os aumentos de (a) 1000, (b) 5000, (c) 7500 e (d) 10000 vezes.

Figura 3.3 - Imagem de MEV para amostra 1. No qual as mesmas foram aumentadas (a) x1000, (b) x5000, (c)x7500 e (d) x10000.

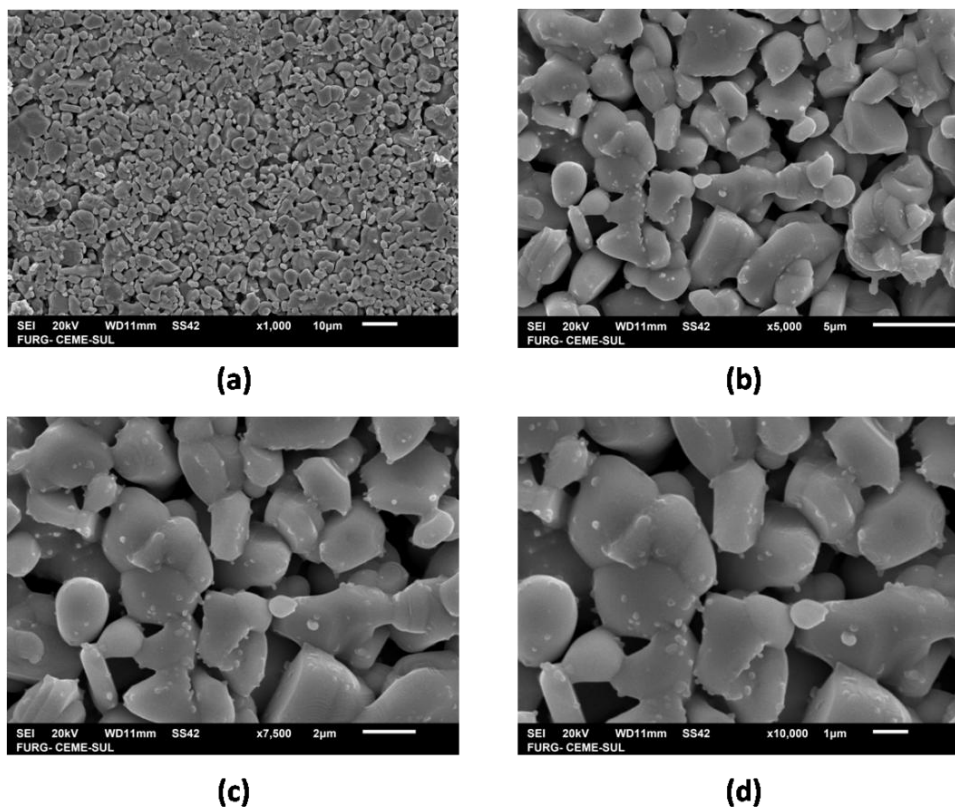
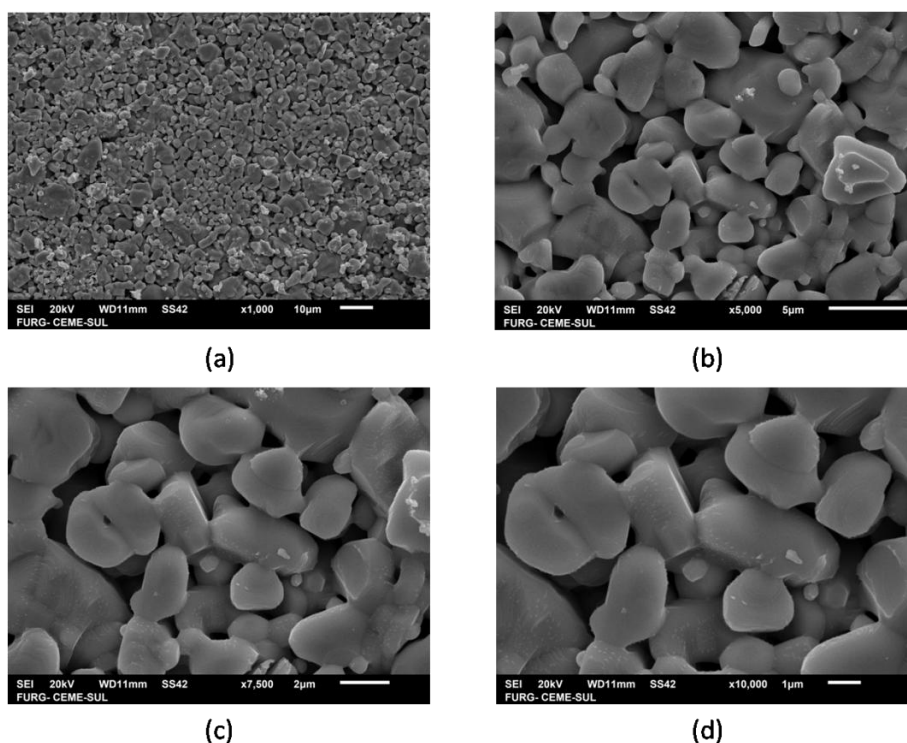


Figura 3.4 - Imagem de MEV para amostra 2. No qual as mesmas foram aumentadas (a) x1000, (b) x5000, (c)x7500 e (d) x10000.



As micrografias obtidas, Figura 3.3 e 3.4, apresentam um caráter granular acentuado, típico deste sistema, e uma boa homogeneidade. As amostras 1 e 2, dispõem de grãos com tamanho de aproximadamente 5 μm . Esses resultados estão de acordo com o encontrado na literatura [79, 83, 135, 136].

3.2.2. Caracterização elétrica

Nesta seção serão apresentados os procedimentos de medida e os resultados pertinentes as medidas de resistividade elétrica.

3.2.2.1. Procedimentos de medida

As medidas de resistividade elétrica das amostras 1 e 2 foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em um equipamento, desenvolvido no Instituto de Física da UFRGS, que opera em um intervalo de

temperaturas entre 16 K e 310 K, e pode aplicar campos magnéticos de magnitude entre 0 e 400 Oe. As medidas foram feitas com a colaboração dos pesquisadores Lutiene Lopes e Rován Lopes.

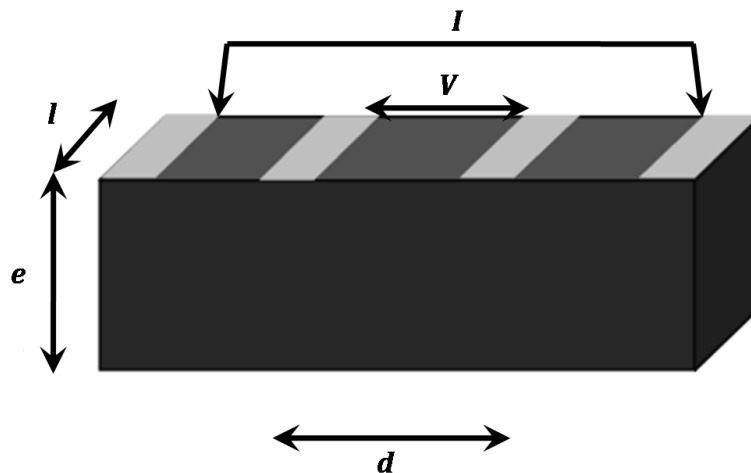
As amostras destinadas para as medidas de resistividade elétrica foram cortadas na forma de paralelepípedos, onde se utilizou a técnica de quatro pontas. A Tabela 3.1 mostra as dimensões destas amostras, bem como as distâncias entre os contatos elétricos.

Tabela 3.1 - Dimensões e distâncias entre os contatos das amostras.

Amostra	Espessura (mm)	Largura (mm)	Dist. entre contatos (mm)
1	0,65	1,55	1,3
2	0,75	3,85	1,0

Após deixar a amostra no formato desejado, foram dispostos quatro tiras paralelas de cola prata em uma das superfícies do material. Em seguida, a amostra foi submetida a um tratamento térmico a 270 °C durante 1 hora e 30 minutos para a cura (fixação da cola na amostra). Posteriormente a isso, foram depositados fios de cobre sobre as tiras já fixadas na amostra e cobertos por cola prata. Em seguida, o conjunto foi submetido a um novo tratamento térmico a 150 °C por 1 hora, no qual os fios definitivamente foram ancorados. A Figura 3.5 esquematiza a disposição dos contatos na amostra, identificando também as dimensões do material.

Figura 3.5 - Disposição dos contatos elétricos nas amostras de $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$, em que "e" e "l" são a espessura e a largura da amostra, respectivamente, "d" a distância entre os contatos elétricos de tensão e "I" e "V" são a corrente elétrica aplicada e a diferença de potencial, respectivamente.



Para obter a resistência elétrica utiliza-se a relação

$$R = \frac{V}{I}, \quad (3.2)$$

em que, I é a corrente elétrica aplicada e V a diferença de potencial.

A expressão que permite obter a resistividade elétrica é dada por:

$$\rho = \frac{R \cdot e \cdot l}{d}, \quad (3.3)$$

em que, e e l são a espessura e a largura da amostra, respectivamente, e d a distância entre os contatos elétricos que medem a diferença de potencial.

Para a determinação da temperatura crítica (T_c) dois métodos são indicados: o método da extrapolação do comportamento linear e o método da derivada. O método da extrapolação do comportamento linear tem como utilização a análise do desempenho magnético, pois a resposta perante a temperatura acontece de forma abrupta. Já o método da derivada é comumente utilizado para medidas de resistividade elétrica, pois a resposta é sentida suavemente no composto. Através deste método é possível identificar a temperatura crítica evoluindo no sistema, ou seja, a transição ocorrendo dentro e entre os grãos.

Para nossas amostras o método de obtenção utilizado para identificar a temperatura crítica foi o método da derivada.

3.2.2.2. Resultados de resistividade

O comportamento resistivo das amostras 1 e 2 está expresso nas Figuras 3.6 e 3.7, respectivamente, em que a medida foi feita em campo magnético nulo.

Figura 3.6 - Comportamento resistivo da amostra 1.

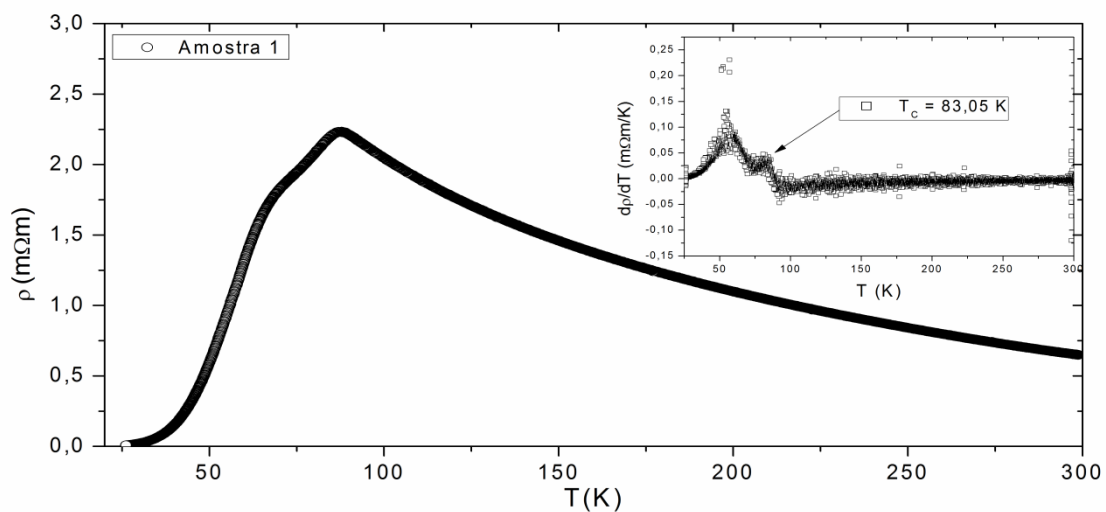
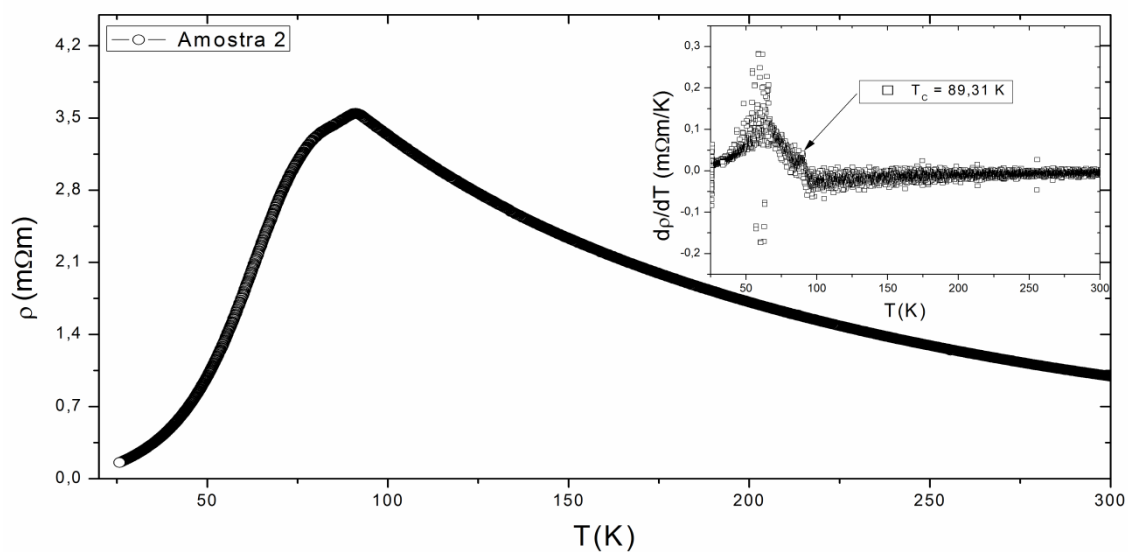


Figura 3.7 - Comportamento resistivo da amostra 2.



De acordo com as Figuras 3.6 e 3.7, é possível observar que as amostras apresentam um comportamento do tipo semicondutor no intervalo de temperatura de 90-300 K, metálico na faixa de 75-85 K, e supercondutor com a resistividade tendendo a zero em baixa temperatura. Nas figuras os insertos representam a derivada da resistividade em função da temperatura. Nossos resultados condizem com a literatura [76], embora a temperatura crítica apresentada seja de aproximadamente 15 K menor do que foi reportado pelos autores. Esta diferença na temperatura crítica pode ser interpretada como uma deficiência de oxigênio no sistema.

Os T_C 's de cada amostra referentes às medidas de resistividade elétrica estão expressos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Temperaturas Críticas em função de medidas de resistividade elétrica.

Amostra	T_C(K)
1	83,05
2	89.31

3.2.3. Caracterização Magnética

Nesta seção serão apresentados os procedimentos de medida e os resultados pertinentes as medidas de magnetização.

3.2.3.1. Procedimento de medida

As medidas de magnetização das amostras 1 e 2 foram realizadas na UFRGS, em um magnetômetro de SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) através de um plataforma MPMS (Magnetic Properties Measurement System), modelo 2000, fabricado pela empresa Quantum Design® Inc. (USA) (QD). Esse equipamento opera em um intervalo de temperatura de 2 K até 400 K, variando a taxas mínima de $0,01 \frac{K}{min}$ e máxima

de $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. A precisão de leitura da temperatura é de 0,01 K. Além disso, o campo magnético máximo aplicado no equipamento é de 90 kOe e o momento magnético pode ser medido com uma precisão nominal de $5 \cdot 10^{-8}$ emu. As medidas foram feitas com a colaboração dos pesquisadores Lutiene Lopes e Rován Lopes.

O acompanhamento da evolução magnética em função da temperatura de uma amostra pode ser descrito por medidas de magnetização. Pode-se fazer a medida variando o campo aplicado e mantendo a temperatura fixa, ou garantindo o campo fixo.

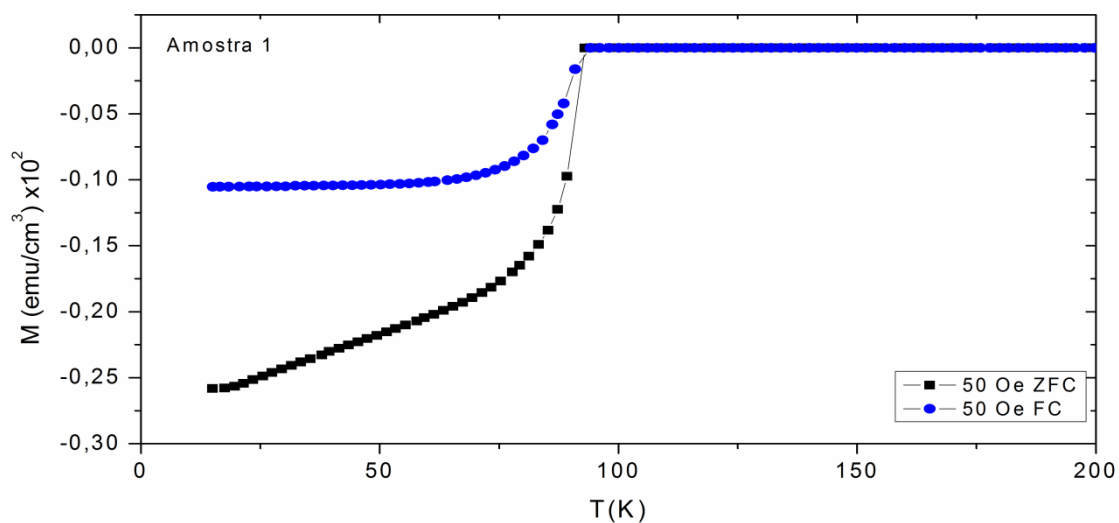
No caso em que o campo é fixo, uma medida característica é disseminar a respeito da existência de irreversibilidade magnética, para isso, os experimentos são realizados segundo os protocolos ZFC (Zero Field Cooled) e FC (Field Cooled).

No procedimento ZFC a amostra é resfriada até baixas temperaturas, através da transição de fase magnética ou supercondutora, na ausência de campo aplicado. Assim que a amostra encontra-se em baixas temperaturas aplica-se o campo e faz-se a medida de magnetização durante seu aquecimento. Já no processo FC o campo magnético é aplicado quando a amostra encontra-se na fase desordenada, e a medida é feita no seu resfriamento através da temperatura de transição [137].

3.2.3.2. Resultados de magnetização

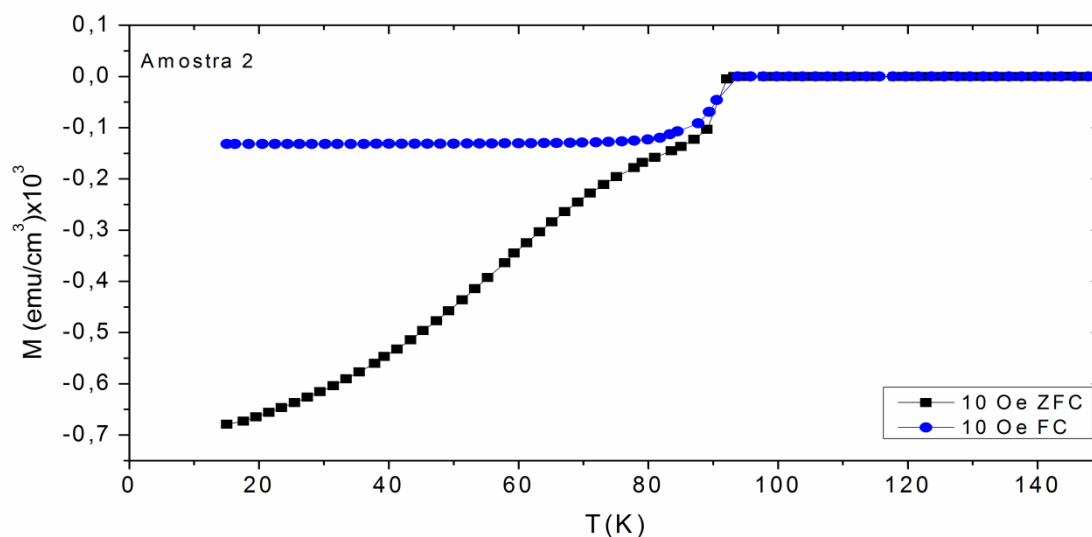
O comportamento magnético das amostras 1 e 2, foi realizado segundo os procedimentos ZFC-FC e está expresso nas Figuras 3.8 e 3.9, respectivamente.

Figura 3.8 - Comportamento magnético da amostra 1.



A variação da magnetização com a temperatura em baixo campo magnético aplicado da amostra 1 está exposta na Figura 3.8. Observa-se que abaixo de $T = 92 \text{ K}$, a amostra revela características de uma transição supercondutora com uma resposta diamagnética para o campo aplicado de $H = 50 \text{ Oe}$.

Figura 3.9 - Comportamento magnético da amostra 2.



A variação da magnetização com a temperatura em baixo campo magnético aplicado da amostra 2 está exposta na Figura 3.9. Observa-se que abaixo de $T = 91$ K, a amostra revela características de uma transição supercondutora com uma resposta diamagnética para o campo aplicado de $H = 10$ Oe.

O comportamento encontrado nas amostras 1 e 2, expressado pelas Figuras 3.8 e 3.9, respectivamente, esta condizente com o reportado na literatura [79,81].

3.3. Descrição dos equipamentos e parâmetros utilizados na técnica de DRX

Nesta seção serão apresentados os procedimentos de medida, as condições de ensaio, assim como os equipamentos e softwares utilizados.

3.3.1. Equipamento

Os experimentos de difração de raios X foram feitos no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), com um difratômetro de pó D8 Advance da Bruker (Figura 3.10), com geometria Bragg-Brentano $\theta - \theta$. Este difratômetro de raios X é equipado com um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,540598$ Å) com filtro de níquel e monocromador de grafite, e opera com uma tensão máxima de 50 kV e corrente de 60 mA.

Figura 3.10 - Difratorômetro de raios X utilizado.



3.3.2. Procedimentos de medida

Para realizar a medida de DRX, o qual o procedimento se encontra descrito na seção 2.1.2, foi utilizada uma amostra Bulk (pastilha).

O método de medida para este difratômetro prevê a utilização de amostra em pó, porém para não inutilizar a amostra, optou-se pelo uso de pastilhas, o que não afeta os resultados se tomadas às correções devidas.

Primeiramente, foi realizada a correção do nivelamento da amostra devido o mesmo não estar conforme requisitos para o ensaio. Para proporcionar tal alinhamento foi realizado um preenchimento parcial da cavidade do porta amostra com massa de modelar, como mostra a Figura 3.11.

Figura 3.11 - Porta amostra com preenchimento parcial de massa de modelar.



Após esta etapa foi inserido a amostra sobre a massa modeladora e ambos foram comprimidas por uma lâmina de vidro até que alinhamento fosse concluído, conforme Figura 3.12.

Figura 3.12 - Porta amostra (com a amostra inserida) preparado para coleta de dados.



Para coleta de dados as amostras foram submetidas a dois procedimentos com diferentes parâmetros de medida. A Tabela 3.3 representa as condições de medida do primeiro procedimento.

Tabela 3.3 - Condições de medida do difratômetro.

Parâmetros	Condições
Radiação	CuK _α (λ= 1,5418 Å)
Filtro de radiação	Níquel
Tensão	40 kV
Corrente	40 mA
Faixa angular de varredura (2θ)	10 a 110°
Passo angular (2θ)	0,05
Tempo de varredura por passo	1 s
Fenda de divergência	0,2 mm
Fenda Soller (óptica primária)	2,5°
Fenda Soller (óptica secundária)	2,5°

Para realizar o segundo procedimento de medida as amostras foram submetidas a um processo de lixamento, com uma lixa d'água de gramatura 1200 durante 2 min, antes da coleta de dados de DRX. Essa técnica foi utilizada a fim de minimizar os efeitos de orientação preferencial, uma vez que as amostras foram analisadas na forma Bulk. Este procedimento consiste em lixar as amostras com movimentos que imitem um oito (número 8) ou o símbolo do infinito (∞). Desta forma, o lixamento é homogêneo, permitindo uma superfície de amostra mais plana possível. A Tabela 3.4 mostra os parâmetros e condições do difratômetro para coleta de dados.

Tabela 3.4 - Condições de medida do difratômetro.

Parâmetros	Condições
Radiação	CuK _α (λ= 1,5418 Å)
Filtro de radiação	Níquel
Tensão	40 kV
Corrente	40 mA
Faixa angular de varredura (2θ)	5 a 90°
Passo angular (2θ)	0,02
Tempo de varredura por passo	2 s

Continuação da tabela 3.4.

Fenda de divergência	0,2 mm
Fenda Soller (óptica primária)	2,5°
Fenda Soller (óptica secundária)	2,5°

3.3.3. Programas Computacionais Utilizados

Para realizar os procedimentos experimentais, foram utilizados os programas computacionais compatíveis com o Difratorômetro de Raios-X utilizado, descritos a seguir:

- DIFRAC.EVA, disponível no CEME-SUL, este de uso comercial –

Define uma nova referência para a análise de fases, deixando a interpretação dos dados de DRX, mais fácil, rápida. O software contempla uma coleção completa dos melhores algoritmos para integração e avaliação dos dados, e permite uma pesquisa simultânea em várias bases de dados de referência. Além disso, detém uma interface amigável para o tratamento dos dados.

- Topas 4.2, disponível no CEME-SUL, este de uso comercial –

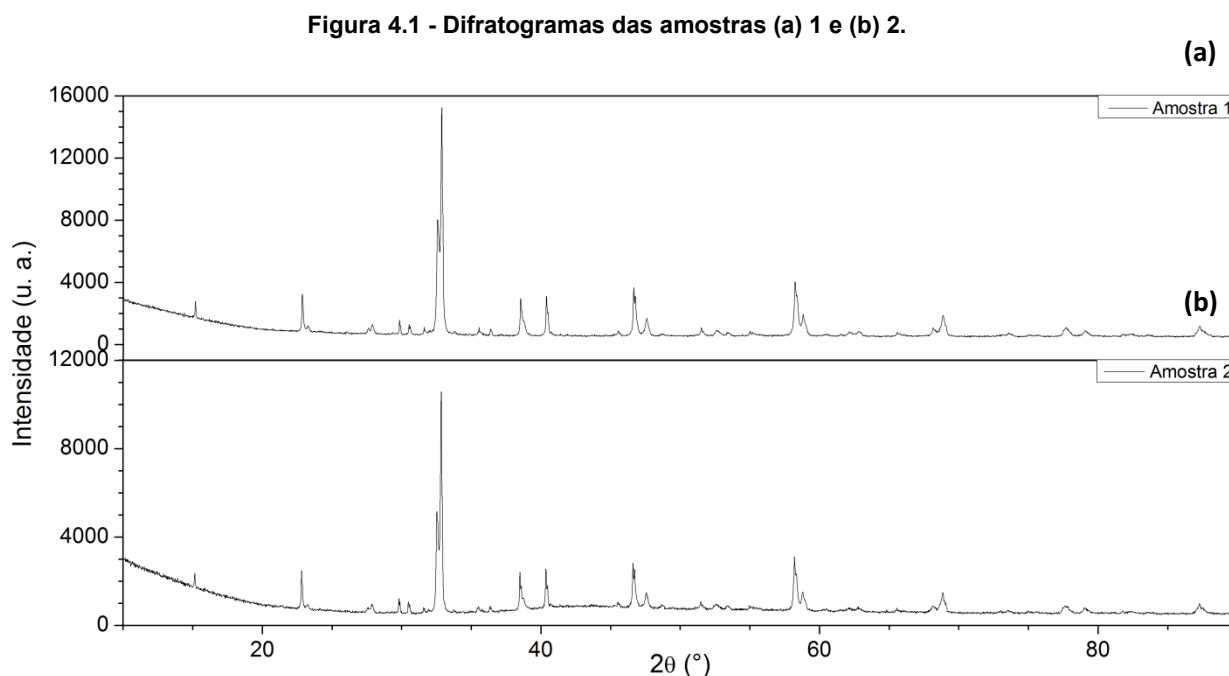
Define um software de última geração para análise de dados de difração em pó, no qual emprega perfeitamente todas as técnicas de ajustes de perfis utilizadas atualmente, em especial parâmetros fundamentais. O programa contém um algoritmo de indexação eficiente que permite encontrar a solução certa de forma mais rápida. Além disso, possui uma interface amigável que proporciona um refinamento estrutural e uma quantificação de fase de qualidade e com total eficiência.

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados das medidas de difração de raios X obtidos nas duas amostras que compõem este trabalho. A análise dos dados foi realizada utilizando um pacote de softwares compatíveis com o Difratômetro de Raios-X utilizado, como foi descrito no capítulo 3. Foram feitas investigações, utilizando o refinamento Rietveld, acerca das fases que compõem os padrões de difração de nossas amostras. Além disso, uma quantificação foi realizada para identificar a porcentagem das fases presentes.

4.1. Difração de Raios X na amostra de $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$

Os resultados de difração de raios X foram obtidos seguindo os procedimentos relatados na seção 3.3.2. A Figura 4.1 mostra os padrões de difração de raios X das amostras 1 e 2.

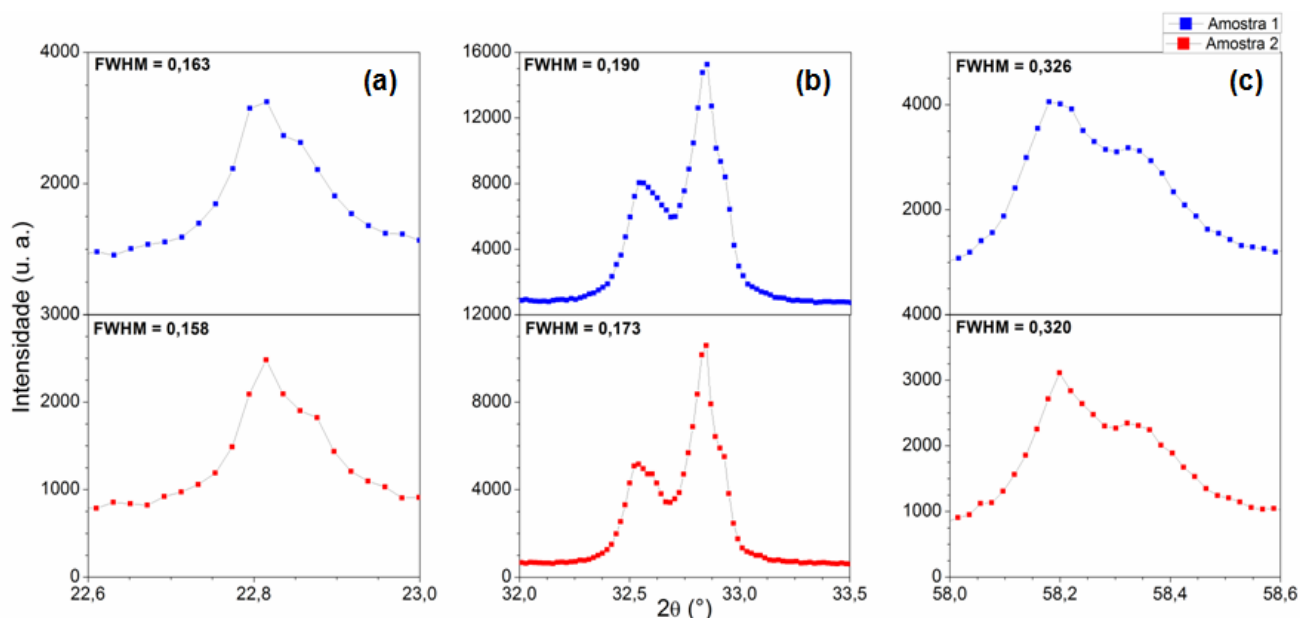


Comparando as medidas realizadas nas amostras, Figura 4.1, observa-se a diferença entre as intensidades nos difratogramas. Outro ponto interessante de analisar é a diferença ocorrida entre as posições angulares de

38° a 53°, no qual a amostra 2 apresenta um abaloamento nesta angulação. Porém, esta proeminência não interfere nas posições angulares nem nas intensidades dos picos.

Por outro lado, investigamos a dispersão ocorrida nos sítios de maiores intensidades, a fim de verificar se os picos teriam trocado de posição angular. Foram analisadas três posições diferentes e divididas da seguinte forma: baixo, intermediário e alto ângulo. A Figura 4.2 representa cada elemento desta divisão.

Figura 4.2 - Comparativo feito com o padrão de difração de raios X das amostras 1 e 2. A figura (a) mostra o difratograma em baixo ângulo, (b) em ângulo intermediário e (c) em alto ângulo.



Na Figura 4.2 (a) ilustra a medida feita em baixo ângulo. Entretanto, observa-se que os picos não sofreram deslocamento, mas sim uma leve atenuação, como indicado pela Largura Máxima a Meia Altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM). Na Figura 4.2 (b) mostra que em ângulo intermediário as posições não se alteram, porém a FWHM indica uma atenuação no pico. Já a Figura 4.2 (c) mostra que em alto ângulo as posições praticamente não alteram, porém apresenta um alargamento na FWHM.

Através dos aspectos analisados, conclui-se que mesmo com a utilização da massa modeladora nossos resultados não foram alterados. Essa afirmação fica evidente comparando as medidas realizadas na Figura 4.2.

4.2. Análise das fases estruturais do composto $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$

O primeiro passo foi comparar os resultados encontrado neste trabalho com os resultados reportados na literatura [3, 76, 77, 79]. Uma maneira possível de realizar esta pesquisa de forma rápida foi utilizando o software DIFFRAC.EVA.

O software DIFFRAC.EVA possui diversos mecanismos de análise a respeito de caracterização estrutural. Porém, as análises efetuadas são de caráter preliminar, ou seja, uma descrição rápida sobre os padrões de difração de compostos em geral. Para um maior detalhamento sobre esses processos as referencias [99, 101] são indicadas.

O primeiro ajuste realizado foi extrair o background do resultado bruto do DRX, assim a maior parcela de ruído será eliminada do difratograma. A exclusão da radiação de fundo minimiza o erro na procura da fase cristalina, ou seja, elimina possíveis falhas que possam ser confundidos com picos de intensidade. Outro ajuste feito foi à extração das contribuições das radiações $k_{\alpha 2}$ e k_{β} . Isso é realizado de maneira que a radiação responsável pela dispersão dos raios X seja somente a radiação k_{α} , como visto no capítulo 2.

Estes ajustes servem para eliminar a grande maioria dos erros do difratograma.

Explorando o banco de dados do programa, em busca de fases do sistema YBCO, foi possível identificar a presença das fases Y123, Y211 e Y124, e a inexistência de informações sobre a fase 358. Ainda assim, foi possível efetuar uma investigação sobre as possíveis fases do composto sinterizado neste estudo.

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam o padrão de difração da amostra 1 e da amostra 2, respectivamente, no qual é identificada a presença da fase Y123. Nestas figuras, as posições dos picos da fase Y123, prevista pela ficha Crystallography Open Database (COD) número 1008351, são indicadas pela cor azul, o difratograma das amostras 1 e 2 estão representados pela cor preta. Entretanto, a cor vermelha, que aparece em grande proporção nas Figuras 4.3 e 4.4, configura a interação entre o padrão de difração e os picos de Bragg da fase Y123, ou seja, onde o padrão é identificado pela fase.

Figura 4.3 - Padrão de difração da amostra 1 com a identificação da fase Y123. O inserto mostra uma parcela não identificada (cor preta) pela fase Y123. Na figura os picos de Bragg da fase Y123 são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.

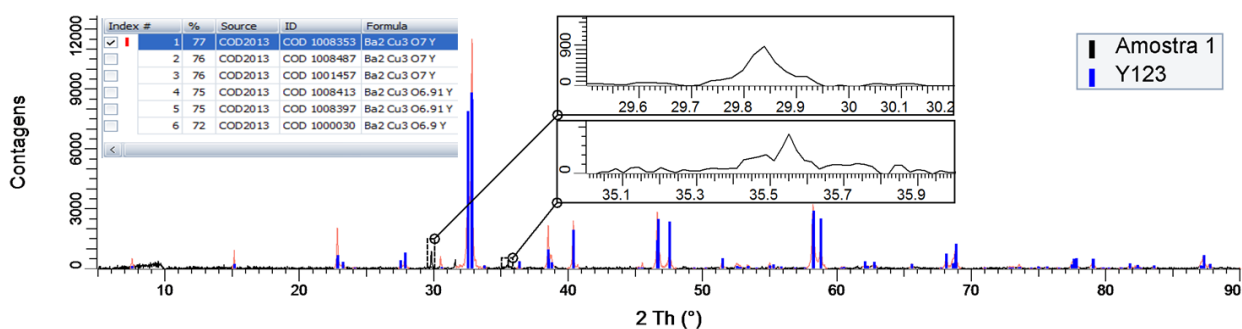
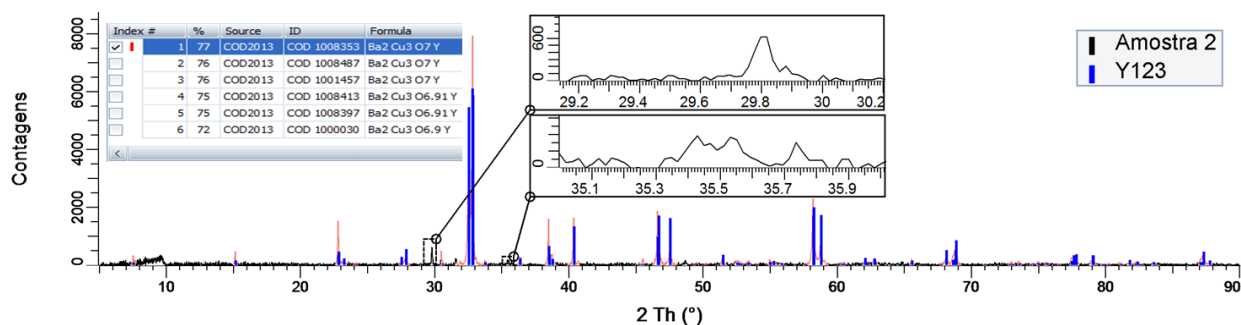


Figura 4.4 - Padrão de difração da amostra 2 com a identificação da fase Y123. O inserto mostra uma parcela não identificada (cor preta) pela fase Y123. Na figura os picos de Bragg da fase Y123 são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.



Continuando a análise do padrão de difração de raios X das amostras 1 e 2, também identificou-se a presença da fase Y124. Nas Figuras 4.5 e 4.6, o difratograma é representado pela cor preta, e as posições dos picos da fase Y124, relatada pela ficha COD de número 1000031, estão indicadas por barras

na cor azul. No gráfico a interação entre os picos de Bragg da fase Y124 e o padrão difratométrico é descrito pela cor vermelha.

Figura 4.5 - Padrão de difração da amostra 1 com a identificação da fase Y124. Na figura os picos de Bragg são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.

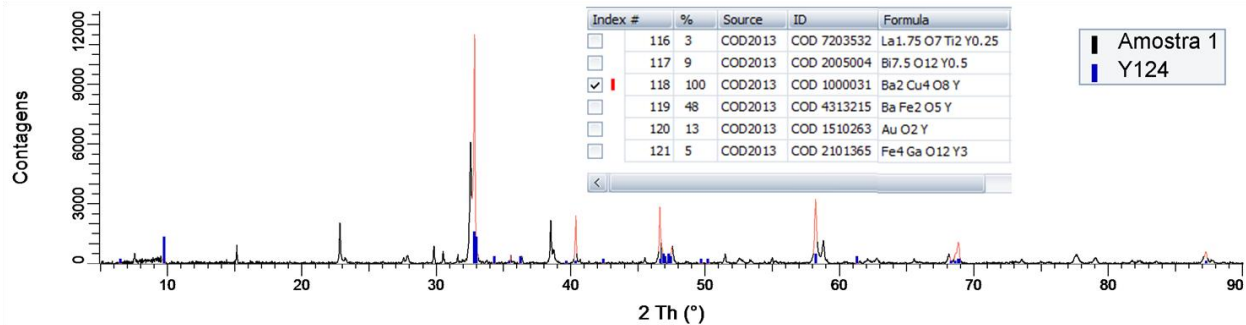
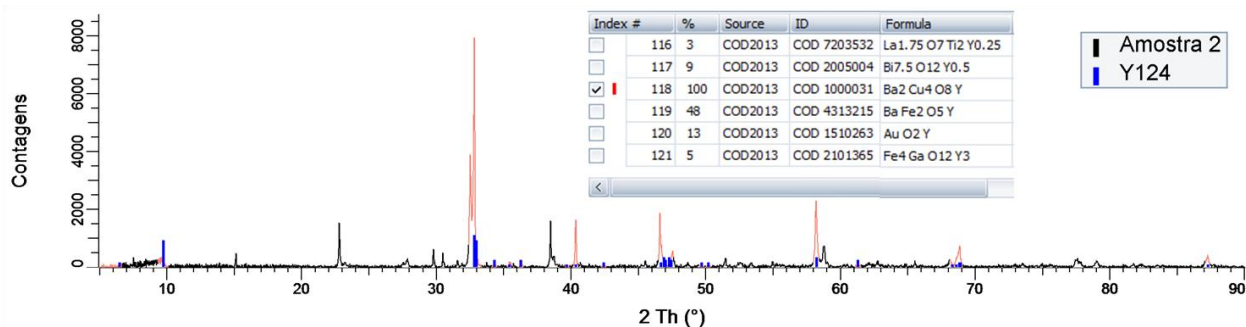


Figura 4.6 – Padrão de difração da amostra 2 com a identificação da fase Y124. Na figura os picos de Bragg são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.



Por fim, as Figuras 4.7 e 4.8 representam a identificação da fase Y211 no padrão de difração das amostras 1 e 2, respectivamente. Nestas figuras, é possível verificar a existência da fase Y211, em que as posições dos picos são indicadas pela cor azul. Esta fase está classificada pela ficha COD de número 2100876. Porém, a interação entre a fase e o difratograma também é apontada, na figura, pela cor vermelha. A presença da fase Y211 pode ser identificada os picos mais intensos desta fase, que estão localizados em $2\theta=30^\circ$.

Figura 4.7 - Padrão de difração da amostra 1 com a identificação da fase Y211. Na figura os picos de Bragg são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.

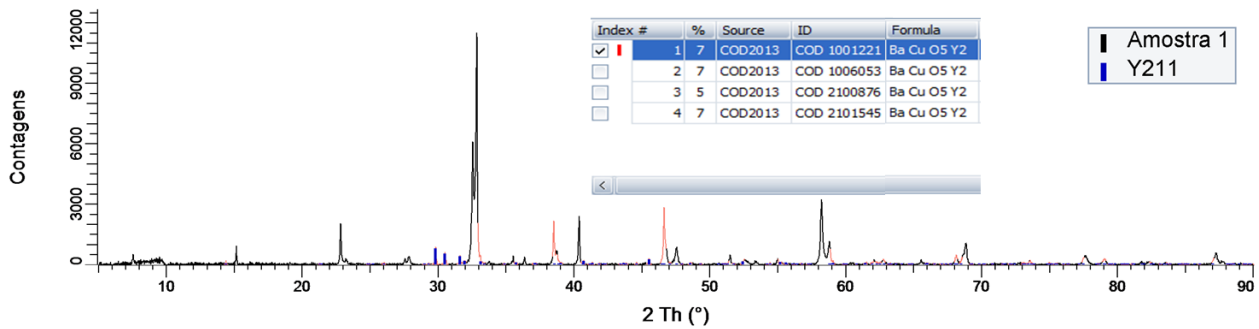
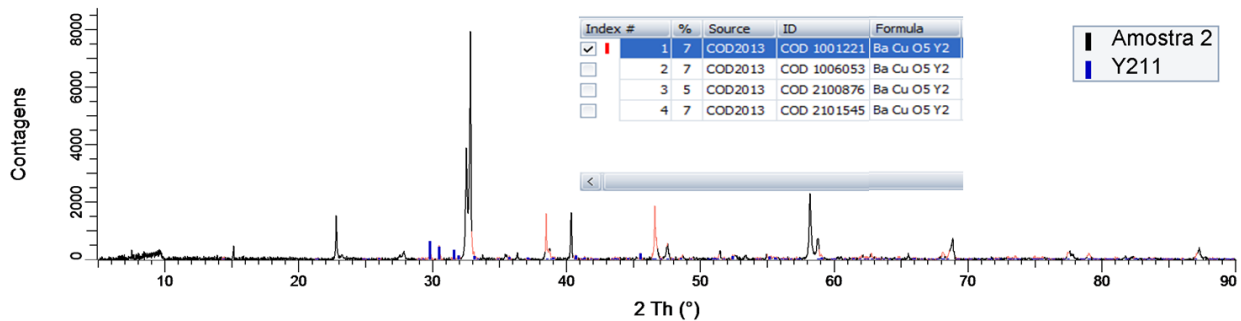


Figura 4.8 - Padrão de difração da amostra 1 com a identificação da fase Y211. Na figura os picos de Bragg são representados pela cor azul, e o difratograma pela com preta.



Após analisarmos separadamente a contribuição de cada fase, para tentarmos interpretar todo no padrão difratométrico das amostras, observamos que o padrão é composto pelo conjunto destas fases. As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam a conjunção das fases identificadas nas amostras 1 e 2, respectivamente. Nas figuras as posições dos picos das fases Y123, Y124 e Y211 são indicadas pelas cores azul, lilás e verde, respectivamente.

Figura 4.9 - Difratograma da amostra 1 e a identificação de três fases cristalinas presentes. Na figura os picos de Bragg das fases Y123, Y124 e Y211 são representados pelas cores azul, lilás e verde, respectivamente, e o difratograma pela com vermelha.

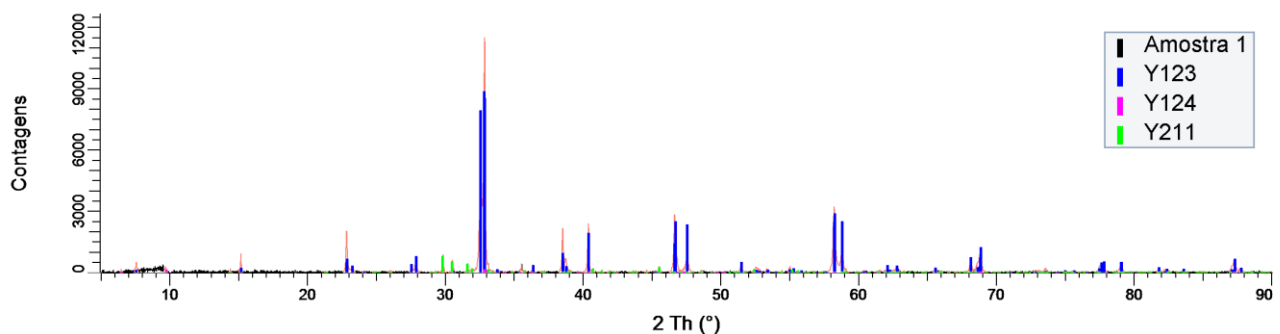
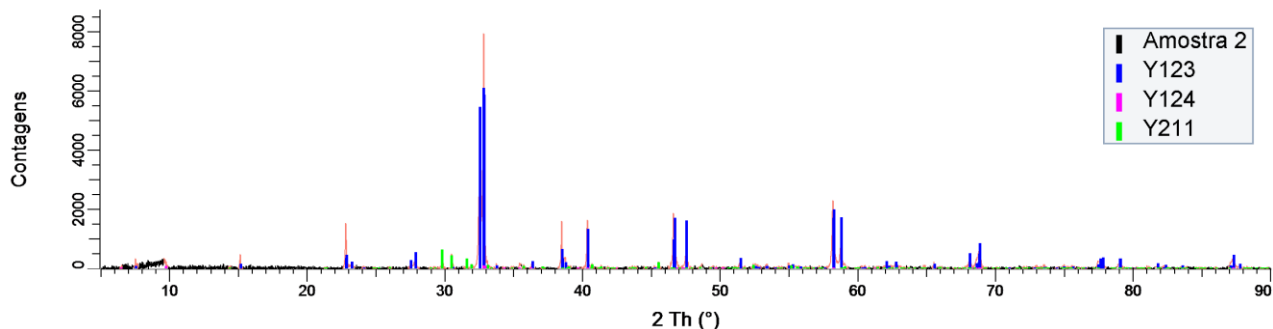


Figura 4.10 - Difratoograma da amostra 2 e a identificação de três fases cristalinas presentes. Na figura os picos de Bragg das fases Y123, Y124 e Y211 são representados pelas cores azul, lilás e verde, respectivamente, e o difratograma pela com vermelha.



Através das Figuras 4.9 e 4.10, observar-se que é possível interpretar todos os picos do padrão de difração das amostras 1 e 2, respectivamente, com as fases Y123, Y124 e Y211. No entanto, os métodos de preparo para as amostras foram os mesmos utilizados na literatura para um composto de fase Y358 [3, 77, 79]. Porém, a fase Y358 não é necessária para interpretar o padrão de difração.

Por outro lado, nossos resultados de difração de raios X estão condizentes com os citados na literatura, como pode ser visto na comparação das Figuras 1.24 e 4.1. Este enigma abre caminho para investigarmos mais detalhadamente as características estruturais do composto, uma vez que o mesmo foi recentemente descoberto e não possui estudos específicos a respeito destas características.

Portanto, podemos concluir que a análise quantitativa convencional não apresenta resultados sobre a fase Y358. A partir disso, é necessária a realização do refinamento Rietveld, pois possibilita ajustar o padrão de difração, quantificar fases e até confirmar, ou não, a existência da fase Y358. Sendo esta uma boa ferramenta analítica para estes fins.

4.3. Refinamento estrutural do composto $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$

Através dos resultados da seção anterior observa-se a complexidade da estrutura cristalina do composto estudado, em que a dispersão dos picos

apresenta uma proximidade muito elevada, propiciando superposição das suas intensidades. No entanto, nessa seção serão apresentados os refinamentos estruturais, pelo método Rietveld, das fases Y123, Y124, Y211 e Y358 para as amostras estudadas.

Foram realizados quinze (15) refinamentos estruturais para cada uma das amostras, a fim de verificar qual fase representa os padrões de difração de nossos compostos. A Tabela 4.1 mostra as combinações feitas nos quinze testes. Nela, a coluna “Fases” refere-se a fase implementada no refinamento e a coluna “teste” em qual refinamento que esta fase foi testada.

Tabela 4.1 - Refinamentos realizados.

Teste	Fases	Teste	Fases	Teste	Fases
1	Y123	6	Y123; Y124	11	Y123; Y358; Y211
2	Y358	7	Y123; Y211	12	Y123; Y358; Y124
3	Y211	8	Y358; Y211	13	Y123; Y211; Y124
4	Y124	9	Y358; Y124	14	Y358; Y211; Y124
5	Y123; Y358	10	Y211; Y124	15	Y123; Y358; Y211; Y124

A estratégia de refinamento adotada neste trabalho, bem como os valores de entrada dos parâmetros refinados está exposta na Tabela 4.2. Seguir uma estratégia de refinamento é de fundamental importância para a obtenção de um ajuste de qualidade. Sendo assim, a ordem segundo a qual os parâmetros serão refinados deve ser a principal preocupação do usuário.

Tabela 4.2 - Estratégia realizada para os refinamentos.

Ordem	Parâmetro	Valores de entrada
1	Background (até 5° ordem)	1° ordem
2	Zero – shift (zero)	0
3	Parâmetros de rede	Ficha cristalográfica
4	Escala	0.0001
5	Posições atômicas	Ficha cristalográfica
6	Fatores de temperatura	Ficha cristalográfica

Na Tabela 4.2 a coluna “ordem” indica a ordem em que os parâmetros entram no processo de ajuste.

Nas próximas seções serão apresentados os resultados dos refinamentos, para as duas amostras, separadamente.

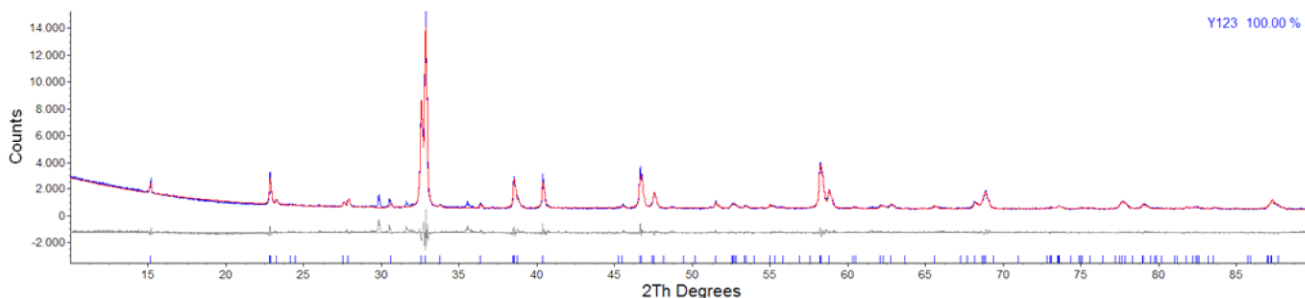
4.3.1. Refinamento estrutural pelo método Rietveld da amostra 1

Nesta seção será apresentado os resultados relacionados ao refinamento desempenhado na amostra 1. Aqui, somente serão abordados os resultados referentes às fases identificadas e o melhor refinamento encontrado nos testes.

4.3.1.1. Fase 123

A análise da fase Y123 foi realizada a partir de dados extraídos da ficha de número 62928 do banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e do difratograma da amostra 1. A Figura 4.11 mostra o padrão de difração a partir do refinamento feito na amostra 1.

Figura 4.11 - Difratoograma da amostra 1, a partir do refinamento estrutural da fase Y123, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg.

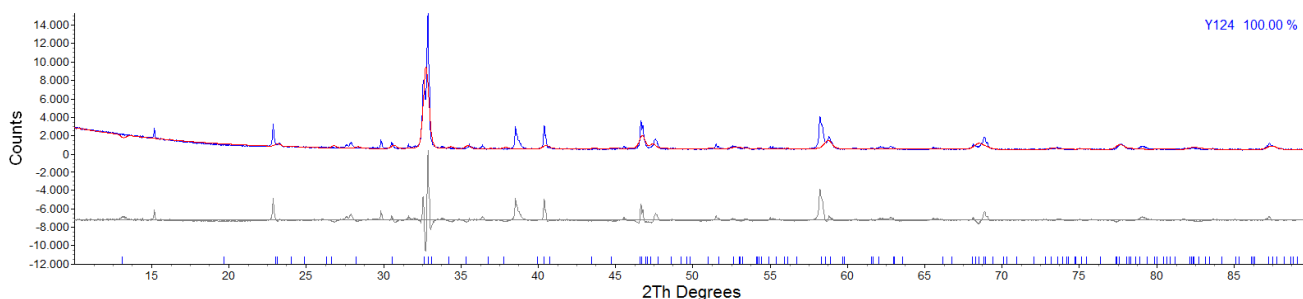


Na Figura 4.11, nota-se que o padrão observado é bem interpretado pelo padrão calculado. Porém, a ausência de alguns picos no padrão calculado é observada. Essa diferença entre os padrões indica a contribuição de mais fases no composto.

4.3.1.2. Fase 124

A Figura 4.12 mostra o padrão de difração após o refinamento na amostra 1. A análise da fase Y124 foi efetuada a partir de dados extraídos da ficha de número 72258 do banco de dados do ICSD, bem como os resultados de difração de raios X da amostra 1.

Figura 4.12 - Difratoograma da amostra 1, a partir do refinamento estrutural da fase Y124, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg.

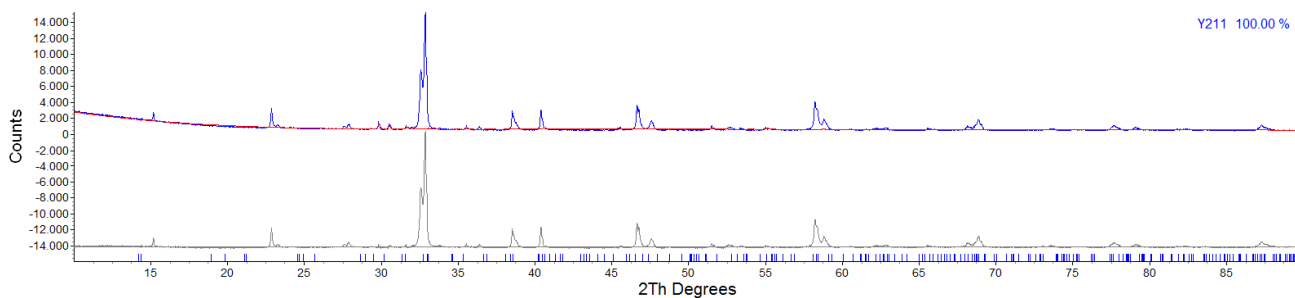


O difratograma, Figura 4.12, mostra, através da linha cinza, que a fase Y124 contribui minimamente com o padrão observado da amostra 1. Porém, isso indica que a amostra 1 contém resquícios desta fase.

4.3.1.3. Fase 211

A Figura 4.13 mostra o refinamento feito, para fase Y211, na amostra 1. Utilizando os dados da ficha de número 32707 do banco de dados do ICSD, bem como os resultados de difração de raios X da amostra 1, a análise da fase Y124 foi executada. A contribuição desta fase está indicada principalmente no pico de posição $2\theta = 30^\circ$, como visto na seção 4.2.

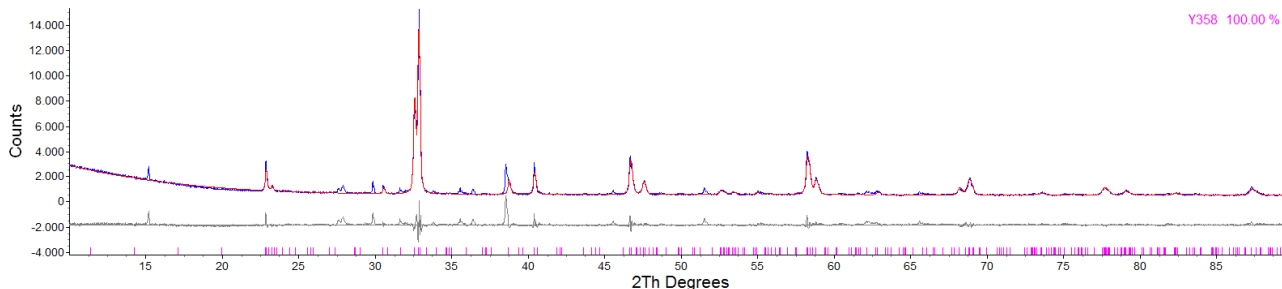
Figura 4.13 - Difratograma da amostra 1, a partir do refinamento estrutural da fase Y211, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg.



4.3.1.4. Fase 358

Por fim, a Figura 4.14 ilustra o padrão de difração realizado, a partir do refinamento da fase Y358, na amostra 1. Nesta análise foram utilizados, para fase Y358, os dados da ficha de número 247658 do banco de dados do ICSD, bem como os resultados de difração de raios X da amostra 1.

Figura 4.14 - Difratoograma da amostra 1, a partir do refinamento estrutural da fase Y358, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg.

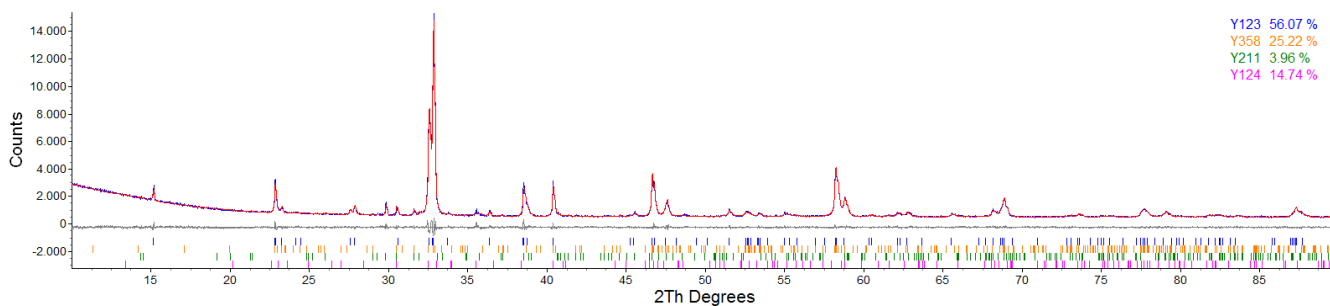


Através da Figura 4.14, note-se que a fase Y358 não interpreta todo o padrão difratométrico da amostra 1. Contudo, este é mais um indício que a amostra 1 contém mais de uma fase cristalina.

4.3.1.5. Quantificação de fase para a amostra 1

Na Figura 4.15 apresentamos o melhor resultado alcançado para a amostra 1, considerando a entrada das três fases identificadas (seção 4.2): Y123, Y124, Y211 mais a fase Y358. Nela, o perfil calculado está expresso pela linha vermelha, o perfil observado pela linha azul e a linha cinza representa a diferença entre os perfis. As barras na parte inferior da figura representam os picos de Bragg das fases analisadas.

Figura 4.15 - Difratoograma da amostra 1, a partir do refinamento estrutural, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg.



Os ajustes feitos no refinamento podem ser considerados bons, uma vez que o valor do resíduo ponderado (R_{WP}) ficou abaixo do estipulado como aceitável na literatura que variam de 10% a 20%. Os índices de qualidade do ajuste e os resultados do refinamento são apresentados na Tabela 4.3. Nela, são indicados os valores dos parâmetros de rede das fases, bem como a quantidade presente de cada fase.

Tabela 4.3 - Resultados após o refinamento.

Fase	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede (Å)			R_{WP}	Gof	W_p
Y123	<i>Pmmm</i>	a = 3,8284	b = 3,8811	c = 11,6824	4,90	1,51	56,1%
Y358	<i>Pmm2</i>	a = 3,8938	b = 3,8199	c = 31,1277			25,2%
Y211	<i>Pbnm</i>	a = 7,1327	b = 12,1843	c = 5,6613			3,96%
Y124	<i>Ammm</i>	a = 3,9358	b = 3,9123	c = 26,3320			14,74%

Nos ajustes realizados no refinamento foi necessário considerar o efeito de orientação preferencial, uma vez que as medidas de difração de raios X foram efetuadas em uma amostra Bulk, no qual a orientação preferencial é favorecida.

Os índices de qualidade dos ajustes dos quinze refinamentos efetuados para a amostra 1 estão expressos, separadamente, na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Resultados obtidos após o refinamento para os testes realizados na amostra 1.

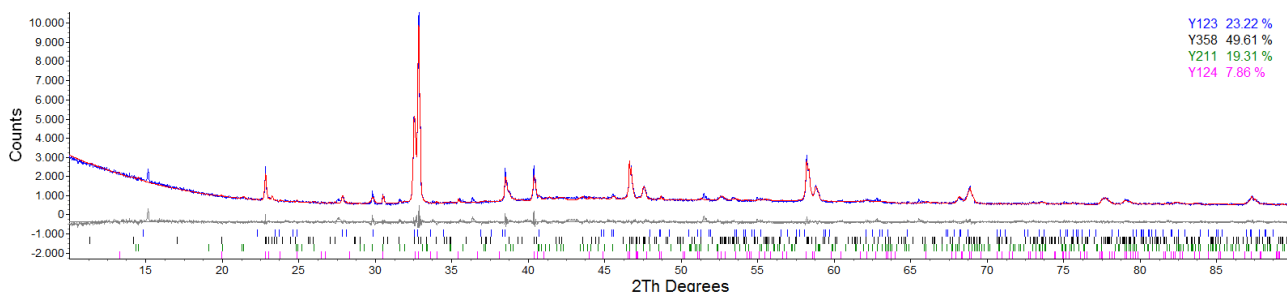
Teste	R_{WP}	Gof	W_p
1	7,28	2,20	100%
2	10,67	3,25	100%
3	32,18	9,70	100%
4	20,24	6,12	100%
5	6,75	2,06	Y123 - 67,2% Y358 - 32,8%
6	6,00	1,82	Y123 - 92,99% Y211 - 7,01%
7	6,52	1,98	Y123 - 85,9% Y211 - 14,1%
8	8,90	2,71	Y358 - 88,11% Y211 - 11,89%
9	9,85	2,99	Y358 - 87,86% Y124 - 12,14%
10	17,13	5,20	Y211 - 27,4% Y124 - 72,6%
11	5,38	1,65	Y123 - 67,6% Y358 - 27,63% Y211 - 4,77%
12	9,78	2,99	Y123 - 36,4% Y358 - 51,5% Y124 - 12,1%
13	5,70	1,73	Y123 - 84,96% Y211 - 8,34% Y124 - 6,7%
14	6,92	2,12	Y358 - 58,2% Y211 - 21,0% Y124 - 20,8%
15	4,90	1,51	Y123 - 56,1% Y358 - 25,2% Y211 - 3,96% Y124 - 14,74%

4.3.2. Refinamento estrutural pelo método Rietveld da amostra 2

Como constatado para a amostra 1, o composto $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ indica a presença de formação multifásica. Portanto, para amostra 2, será apresentado o resultado referente ao melhor refinamento realizado.

Na Figura 4.16 apresentamos o melhor resultado (teste 15) alcançado para a amostra 2.

Figura 4.16 - Difratoograma da amostra 2, a partir do refinamento estrutural, em que a linha azul é o padrão observado, a linha vermelha é o padrão calculado e a linha cinza representa a diferença entre estes dois padrões. As barras na parte inferior do gráfico indicam os picos de Bragg.



Mais uma vez os ajustes feitos no refinamento podem ser considerados bons, uma vez que $R_{WP} = 5,75$. Os índices de qualidade do ajuste e os resultados do refinamento para todos os testes efetuados na amostra 2 podem ser vistos na Tabela 4.5. Nela, são indicados os valores dos parâmetros de rede das fases, bem como a quantidade presente de cada fase.

Tabela 4.5 - Resultados obtidos após o refinamento para os testes realizados na amostra 2.

Teste	R_{WP}	Gof	W_p
1	6,77	2,03	100%
2	8,51	2,58	100%
3	23,15	6,96	100%
4	14,02	4,21	100%
5	6,91	2,10	Y123 - 22,6% Y358 - 77,4%
6	7,04	2,12	Y123 - 83,5% Y211 - 16,5%
7	7,34	2,21	Y123 - 85,7% Y124 - 14,3%
8	6,67	2,03	Y358 - 65,8% Y211 - 34,2%
9	7,05	2,14	Y358 - 64,5% Y124 - 35,5%
10	11,91	3,60	Y211 - 42,4% Y124 - 57,6%
11	6,10	1,86	Y123 - 61,0% Y358 - 28,8% Y211 - 10,2%
12	7,91	2,41	Y123 - 25,9% Y358 - 71,3% Y124 - 2,8%
13	6,65	2,01	Y123 - 64,0% Y211 - 20,0% Y124 - 16,0%
14	6,39	1,95	Y358 - 45,6% Y211 - 19,0% Y124 - 35,4%
15	5,75	1,76	Y123 - 23,2% Y358 - 49,6% Y211 - 19,3% Y124 - 7,9%

4.4. Quantificação de fases

A Figura 4.15 mostra a composição de fases da amostra 1. Nela, podemos observar a contribuição da fase Y358 no padrão de difração. Este resultado é bastante interessante, visto que não necessitamos desta fase para interpretar todo espectro de raios X da amostra 1, como visto na seção 4.2. Outro fato relevante é a quantidade encontrada para esta fase, cerca de vinte e cinco por cento, como mostra a Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Quantificação de fases do composto $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$.

Amostra	Fase			
	Y123	Y358	Y211	Y124
1	56,1%	25,2%	3,96%	14,74%
2	23,2%	49,6%	19,3%	7,9%

Por outro lado, na amostra 2 a contribuição da fase Y358, no padrão de difração da Figura 4.16, é majoritária. Este resultado é bastante interessante, pois o valor da temperatura crítica da amostra 2 é maior do que a da amostra 1, isso pode ser atribuído a fase Y358.

Comparando os resultados expostos na Tabela 4.6, podemos concluir que na amostra 1 a fase Y123 é majoritária. Já para a amostra 2 a contribuição da Y358 é evidentemente maior do que a fase Y123, e pode ser atribuída a temperatura crítica entre as amostras. Outra contribuição marcante, na amostra 2, é o valor encontrado para a fase Y211, no qual pode ser atribuída ao valor resistivo da amostra, como visto na Figura 3.7. Os resultados encontrados para amostras 2 vão de encontro com o que foi relatado por Gholipour e colaboradores [76]. Nele, os autores indicando a coexistência das fases Y123 e Y358, sendo a fase Y358 responsável pelo alto T_C . Porém, no que se diz respeito à composição de fases exposto nas amostras, os resultados apresentados condizem com o foi reportado pelo grupo de Pimentel [4], uma vez que as amostras 1e 2 indicam a presença das fases Y123, Y211 e Y358.

5. Considerações Finais

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, foram obtidas duas amostras de $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$, e por intermédio de medidas de resistividade elétrica, observou-se que as amostras 1 e 2 apresentam estado supercondutor em uma temperatura crítica próxima de 83 e 89 K, respectivamente. Dessa maneira, pode-se constatar que a rota utilizada na preparação das amostras permite a obtenção de amostras supercondutoras.

Utilizando protocolos ZFC-FC nas medidas de magnetização, observou-se, ver Figuras 3.8 e 3.9, as amostras 1 e 2 apresentam uma resposta diamagnética em temperaturas próximas a 92 K e 91 K, respectivamente.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, observou-se o caráter granular das amostras, revelando boa homogeneidade com tamanho de grãos de aproximadamente 5 μm .

No que se refere à técnica de difração de raios X, após realizada a comparação do padrão de difração com a literatura, foi realizado um tratamento prévio dos dados para verificar a qualidade do padrão difratométrico e efetuar a identificação das fases presentes no composto.

Na etapa de refinamento Rietveld foi possível verificar a composição das fases das amostras estudadas. Para isso, foram feitos 15 ensaios para cada amostra, no qual se confirmou que as amostras em estudo eram multifásicas. A amostra 1 apresentou a temperatura crítica menor que a amostra 2, contendo maior quantidade de fase Y123. Por sua vez, a amostra 2, com uma temperatura crítica maior, apresentou uma composição de fase Y358 majoritária, e fase Y211 mais elevada que a amostra 1, como mostra a Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resultados encontrados para as amostras estudadas.

Amostra	T_c (K)	Fase			
		Y123	Y358	Y211	Y124
1	83	56.1%	25.2%	3.96%	14.74%
2	89	23.2%	49.6%	19.3%	7.9%

Com a continuidade do trabalho pode-se estudar o comportamento estrutural durante da transição supercondutora, através da utilização da Câmara de Temperatura do Difratorômetro do Ceme-Sul, que permite estudos numa gama de temperatura que varia entre 77 e 300 K. Além disso, a rota empregada na preparação das amostras supercondutoras, podem ser utilizadas na preparação de outras amostras do sistema $Y_3Ba_5Cu_{8-x}M_xO_{18-y}$, em que M é um metal não magnético, com o intuito de investigar a estabilização da fase Y358; e assim, promover a obtenção de amostras de fase única.

Referências

- [1] Onnes, H. Kamerlingh., "The superconductivity of mercury", Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden 122 (1911): 124.
- [2] Bednorz, J. George, and K. Alex Müller, "Possible high T_C superconductivity in the Ba—La—Cu—O system", Ten Years of Superconductivity: 1980–1990. Springer Netherlands, (1986). 267-271.
- [3] Aliabadi, A., Y. Akhavan Farshchi, and M. Akhavan, "A new Y-based HTSC with T_c above 100 K", Physica C: Superconductivity 469.22 (2009): 2012-2014.
- [4] Pimentel, J. L., et al., "Synthesis and Characterization of the Superconductors $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18}$ ($0.0597 \leq x \leq 0.1255$)", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 28.2 (2015): 509-512.
- [5] Srinivasan, K., C. George Thomas, and P. Padaikathan, "Fluorine Doping Effect in the New Superconducting $Y_3Ba_5Cu_8O_y$ Compound", Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering 10.14 (2011): 1277.
- [6] Rietveld, HaM, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", Journal of applied Crystallography 2.2 (1969): 65-71.
- [7] Bardeen, John, Leon N. Cooper, and John Robert Schrieffer, "Theory of superconductivity", Physical Review 108.5 (1957): 1175.
- [8] Choi, Han-Yong, Chandra M. Varma, and Xing-jiang Zhou, "Superconductivity in the cuprates: Deduction of mechanism for d-wave pairing through analysis of ARPES", Frontiers of Physics 6.4 (2011): 440-449.
- [9] Saxena, Ajay Kumar, "High-temperature superconductors", Vol. 125. Springer Science & Business Media, 2012.
- [10] Wu, Maw-Kuen, et al., "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", Physical Review Letters 58.9 (1987): 908.
- [11] CHU, C. W. et al., "High-pressure study on 60- and 90-K $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ", Physical Review B, V. 37, p. 9730, 1988.
- [12] Maeda, Hiroshi, et al., "A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element", Japanese Journal of Applied Physics 27.2A (1988): L209.
- [13] Sheng, Z. Z., and A. M. Hermann., "Superconductivity in the rare-earth-free TI Ba Cu O system above liquid-nitrogen temperature", Nature 332.6159 (1988): 55-58.
- [14] Putilin, S. N., et al., "Superconductivity at 94 K in $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ ", (1993): 226-228.
- [15] Bauernfeind, L., W. Widder, and H. F. Braun, "Ruthenium-based layered cuprates $RuSr_2LnCu_2O_8$ and $RuSr_2(Ln_{1+x}Ce_{1-x})Cu_2O_{10}$ ($Ln = Sm, Eu$ and Gd)", Physica C: Superconductivity 254.1 (1995): 151-158.
- [16] Schilling, A., et al., "Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system", Nature 363.6424 (1993): 56-58.
- [17] Gao, L., et al., "Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ ($m = 1, 2,$ and 3) under quasihydrostatic pressures", Physical Review B 50.6 (1994): 4260.

- [18] <http://www.u-tokyo.ac.jp/en/utokyo-research/feature-stories/hierarchies-in-matter.html>, (acessado em abril de 2017).
- [19] Dagotto, Elbio, "Correlated electrons in high-temperature superconductors", *Reviews of Modern Physics* 66.3 (1994): 763.
- [20] Müller, K. A., M. Takashige, and J. G. Bednorz, "Flux trapping and superconductive glass state in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}\cdot\text{Ba}$ ", *Physical review letters* 58.11 (1987): 1143.
- [21] M. KURISU et al.; "Effect of Hydrostatic Pressure on the Superconducting Transition Temperature of $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ with $x=0.075$ ", *Japanese Journal of Applied Physics*, V. 26, P. L361, 1987.
- [22] UCHIDA, S. et al., "High T_c superconductivity of La-Ba-Cu oxides", *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, V. 26, n. 1, p. 1-2, 1987.
- [23] CAVA, R. J. et al., "Crystal structure of the high-temperature superconductor $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ above and below T_c ", *Physical Review B*, V. 35, n. 13, p. 6716-6720, 1987.
- [24] C. W. CHU et al.; "Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-CuO compound system", *Physical Review Letters*, V. 58, p. 405, 1987.
- [25] Orenstein, J., and A. J. Millis, "Advances in the physics of high-temperature superconductivity", *Science* 288.5465 (2000): 468-474.
- [26] Michel, C., and B. Raveau, "Les Oxydes A_2BaCuO_5 (A= Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb)", *Journal of Solid State Chemistry* 43.1 (1982): 73-80.
- [27] Marsh, P., et al., "Crystal structure of the 80 K superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ", *Nature* 334 (1988): 141-143.
- [28] Bordet, P., et al, "Structure determination of the new high-temperature superconductor $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$ ", *Nature* 334.6183 (1988): 596-598.
- [29] Udomsamuthirun, P., et al., "The new superconductors of YBaCuO materials", *Journal of superconductivity and novel magnetism* 23.7 (2010): 1377-1380.
- [30] Fang, Minghu, et al., "Influence of Y_2BaCuO_5 precipitate size on flux pinning effect in melt-texture-growth $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ", *Physica C: Superconductivity and its applications* 282 (1997): 2127-2128.
- [31] Varanasi, C., P. J. Mc Ginn, and S. Sengupta, "Factors affecting Y_2BaCuO_5 precipitate size during melt processing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Journal of electronic materials* 23.11 (1994): 1143-1150.
- [32] Li, Fang, and Cumaraswamy Vipulanandan, "Characterization of Y_2BaCuO_5 nanoparticles synthesized by nano-emulsion method", *Journal of Nanoparticle Research* 9.5 (2007): 841-852.
- [33] Watkins, S. F., et al., "Structure of Y_2BaCuO_5 ", *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 44.1 (1988): 3-6.
- [34] SKAKLE, J.M.S., "Crystal chemical substitutions and doping of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and related superconductors", *Material Science and engineering*, R 23, n° 1, 15 June 1998.

- [35] Liang, Ruixing, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, "Evaluation of CuO_2 plane hole doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ single crystals", *Physical Review B* 73.18 (2006): 180505.
- [36] Lang, W., et al., "Mixed-state Hall effect in high-temperature superconductors in small and large magnetic fields", *Physica C: Superconductivity* 341 (2000): 1829-1832.
- [37] Jorgensen, J. D., et al., "Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", *Physical Review B* 41.4 (1990): 1863.
- [38] Beyers, R., et al., "Crystallography and microstructure of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$, a perovskite-based superconducting oxide", *Applied physics letters* 50.26 (1987): 1918-1920.
- [39] Eisenmenger, Johannes, et al., "Reversible laser annealing on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films", *Laser Physics* 7.2 (1997): 349-355.
- [40] Prakash, R., O. Prakash, and N. S. Tavaré, "Orthorhombic structure: a necessity in superconducting 1-2-3 compounds", *Pramana* 30.6 (1988): L597-L600.
- [41] Beno, M. A., et al., "Structure of the single-phase high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", *Applied physics letters* 51.1 (1987): 57-59.
- [42] Tarascon, Jean-Marie, et al., "Oxygen and rare-earth doping of the 90-K superconducting perovskite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Physical Review B* 36.1 (1987): 226.
- [43] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ybco.jpg?uselang=pt-br>, (acessado em abril de 2016)
- [44] Friedmann, T. A., et al., "Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a - b plane of twin-free, single-crystal, superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", *Physical Review B* 42.10 (1990): 6217.
- [45] FERNANDES, A. A. R. et al.; "Effect of physical and chemical pressure on the superconductivity of high-temperature oxide superconductors", *Physical Review B*, V. 44, p. 7601, 1991.
- [46] BORGES, H. A. et al.; "Comparison of the pressure dependencies of T_c in the 90-K superconductors $\text{R}(\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x)$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Er}$ and Yb) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", *Physical Review B*, V. 36, p. 2404, 1987.
- [47] Lin, J. G., et al., "Origin of the R -ion effect on T_c in $\text{R}(\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)$ ", *Physical Review B* 51.18 (1995): 12900.
- [48] M. MURALIDHAR, H.S. et al. Effect of mixing three rare-earth elements on the superconducting properties of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Superconductor. Sci. Technol.* 10 (1997) 663-670.
- [49] Chu, C. W., L. Z. Deng, and B. Lv., "Hole-doped cuprate high temperature superconductors", *Physica C: Superconductivity and its Applications* 514 (2015): 290-313.
- [50] DU, Y. K. et al., "Differences Between the Forming Process of $\text{R}(\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x})$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Yb}$) Phases and Preparation of the Single-Phase Yb-123 Superconductor", *Journal of Solid State Chemistry* 112, 406-411 (1994).

- [51] Hor, P. H., et al., "Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system $ABa_2Cu_3O_{6+x}$ with $A = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er$ and Lu ", Physical review letters 58.18 (1987): 1891.
- [52] LIYANAWADUGE, N. P. et. al., "Inter- and Intra-granular Interactions of $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, RE.: Eu, Gd, Ho and Er ", J. Supercond. Nov Magn, p. 1-6, Jan/2011.
- [53] Hott, Roland, et al., "Review on superconducting materials", arXiv preprint arXiv:1306.0429 (2013).
- [54] Opata, Yuri Aparecido, *Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos em Sistemas Supercondutores $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-x} - [PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_x$ Texturizado*. 2014. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.
- [55] Kadowaki. K. et al., "Coexistence of magnetism and high-Tc superconductivity in $GdBa_2Cu_3O_7$ ", Physica B+C, Volume 145, Issue 3, 1987, Pages 260-266.
- [56] Matheis, David P., and Robert L. Snyder, "The crystal structures and powder diffraction patterns of the bismuth and thallium ruddlesden-popper copper oxide superconductors", Powder Diffraction 5.01 (1990): 8-25.
- [57] Onoda, Mitsuko, et al., "Assignment of the Powder X-Ray Diffraction Pattern of Superconductor $Bi_2(Sr, Ca)_{3-x}Cu_2O_y$ ", Japanese journal of applied physics 27.5A (1988): L833.
- [58] Takano, Mikio, et al., "High-Tc phase promoted and stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O system", Japanese journal of applied physics 27.6A (1988): L1041.
- [59] Pandey, Dhananjai, et al., "Preparation of nearly single phase 2223 in $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ composition by a semi-wet route using $Pb_{0.2}SrCa(CO_3)_{2.2}$ precursor", Physica C: Superconductivity 184.1-3 (1991): 135-143.
- [60] Wang, Jie, et al., "Enhancement of Tc in (Bi, Pb)-2223 superconductor by vacuum encapsulation and post-annealing", Physica C: Superconductivity 208.3-4 (1993): 323-327.
- [61] Hewat, E. A., J. J. Capponi, and M. Marezio, "A model for the superstructure of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8.2}$ ", Physica C: Superconductivity 157.3 (1989): 502-508.
- [62] Crommie, M. F., and A. Zettl. "Thermal-conductivity anisotropy of single-crystal $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ", Physical Review B 43.1 (1991): 408.
- [63] Kitaguchi, Hitoshi, and Hiroaki Kumakura, "Advances in Bi-Based High-Tc Superconducting Tapes and Wires", MRS Bulletin 26.02 (2001): 121-125.
- [64] Itskevich, E. S., "Superconducting transition temperature in mercury HTSC-cuprates under hydrostatic pressure", Journal of Experimental and Theoretical Physics 86.4 (1998): 805-810.
- [65] Orlando, M. T. D., et al., " $Hg_{0.95}Re_{0.05}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+}$ superconductor: sample preparation and transport properties under hydrostatic pressure" Superconductor Science and Technology 13.2 (2000): 140.

- [66] Lokshin, K. A., et al., "Synthesis and investigation of $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ", Physica C: Superconductivity 366.4 (2002): 263-269.
- [67] Antipov, E. V., et al., "The synthesis and characterization of the $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ phases", Physica C: superconductivity 215.1 (1993): 1-10.
- [68] Chen, Xiaojia, et al., "Oxidation state of copper and superconductivity in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system", Chemical physics letters 258.1 (1996): 1-5.
- [69] Ferreira, Letícia Mendonça. *Efeitos de Pressão nas Flutuações Termodinâmicas da Condutividade Elétrica de Supercondutores de Alta Temperatura Crítica*. 2003. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [70] Felner, I., and U. Asaf, "Coexistence of magnetism and superconductivity in $\text{R}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (R= Eu, Sm and Gd)", Superlattices and microstructures 24.1 (1998): 99-104.
- [71] Pimentel Junior, Jorge Luiz. *Estudo da interação entre supercondutividade e magnetismo nos compostos $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$* . 2013. 191 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- [72] Mohan, Rajneesh, Nupinderjeet Kaur, and N. K. Gaur, "Synthesis and Characterization of $\text{RuSr}_2\text{R}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (R= Gd, Eu, and Sm) Magnetosuperconductors", International Journal of Superconductivity 2013 (2013).
- [73] Tallon, Jeff, et al., "Coexisting ferromagnetism and superconductivity in hybrid rutheno-cuprate superconductors", Applied Superconductivity, IEEE Transactions on 9.2 (1999): 1696-1699.
- [74] Awana, V. P. S., "Magneto-superconductivity of rutheno-cuprates", Frontiers in Magnetic Materials. Springer Berlin Heidelberg, 2005. 531-571.
- [75] Bauernfeind, Ludwig, Wolfgang Widder, and Hans F. Braun, "Superconductors consisting of CuO_2 and RuO_2 layers", Journal of Low Temperature Physics 105.5-6 (1996): 1605-1610.
- [76] Gholipour, S., et al., "Structural phase of Y358 superconductor comparison with Y123", Journal of superconductivity and novel magnetism 25.7 (2012): 2253-2258.
- [77] Landínez Téllez, D. A., M. Cabrera Báez, and J. Roa-Rojas, "Structure and conductivity fluctuations of the $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ SUPERCONDUCTOR", Modern Physics Letters B 26.11 (2012): 1250067.
- [78] Ayaş, Ali Osman, et al., "The structural, superconducting and transport properties of the compounds $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ and $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Ca}_2\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ " Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 24.8 (2011): 2243-2252.
- [79] Dias, Fabio Teixeira, et al., "Magnetic irreversibility and zero resistance in granular Y358 superconductor", Journal of Physics: Conference Series. Vol.568. No.2. IOP Publishing, 2014.

- [80] Aliabadi, A., Y. Akhavan-Farshchi, and M. Akhavan, "Flux Dynamics in Y358 and Gd358 Superconductors", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 27.3 (2014): 741-748.
- [81] Ekicibil, Ahmet, et al., "Exploration of the superconducting properties of Y₃Ba₅Cu₈O₁₈ with and without Ca doping by magnetic measurements", Solid State Sciences 13.11 (2011): 1954-1959.
- [82] Amado, Jerine, and Roland Sarmago, "AC Magnetic Susceptibility and Morphological Development of YBCO HTS Formed from Y: Ba: Cu= 1: 2: 3 and 3: 5: 8", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 28.12 (2015): 3455-3461.
- [83] Aksan, M. A., et al., "Thermoelectric power and thermal conductivity study of the Y₃Ba₅Cu₈O_x system", Physica B: Condensed Matter 407.14 (2012): 2820-2824.
- [84] Bolat, S., and S. Kutuk, "Fabrication of the New Y₃Ba₅Cu₈O_y Superconductor Using Melt–Powder–Melt–Growth Method and Comparison with YBa₂Cu₃O_{7-x}", Journal of superconductivity and novel magnetism 25.4 (2012): 731-738.
- [85] Pilipenko, A. O., et al., "Effect of Phase Composition of Superconductor Y₃Ba₅Cu₈O_{18+δ} on Its Conducting Characteristics", Theoretical and Experimental Chemistry 52.6 (2017): 342-348.
- [86] Kruaehong, Thitipong, et al., "Synthesized and characterization of YBa₂Cu₃O_y, Y₃Ba₅Cu₈O_y, and Y₇Ba₁₁Cu₁₈O_y superconductors by planetary high-energy ball-milling", Journal of the Australian Ceramic Society 53.1 (2017): 3-10.
- [87] Akyol, Mustafa, et al., "Effect of Ca doping on thermally activated flux flow in the Y₃Ba₅Cu₈O₁₈ superconductor", Bulletin of Materials Science 38.5 (2015): 1231-1237.
- [88] Zarabina, N., et al. "Influence of Ag/Cu Substitution on Structural Effect of New High Temperature Superconductor Y₃Ba₅Cu₈O₁₈." Procedia Materials Science 11 (2015): 242-247.
- [89] Kutuk, S., et al., "An investigation of magnetoresistivity properties of an Y₃Ba₅Cu₈O_y bulk superconductor", Journal of Alloys and Compounds 650 (2015): 159-164.
- [90] Khosroabadi, H., M. Rasti, and M. Akhavan. "Structural analysis of Y₃Ba₅Cu₈O_{19-δ} high-T_c superconductor by ab initio density functional theory", Physica C: Superconductivity and its Applications 497 (2014): 84-88.
- [91] Akduran, Nurcan, "Superconducting Fluctuations in Polycrystalline Y₃Ba₅Cu₈O₁₈", Journal of Low Temperature Physics 168.5-6 (2012): 323-333.
- [92] Slimani, Y., et al., "Comparative study of nano-sized particles CoFe₂O₄ effects on superconducting properties of Y-123 and Y-358", Physica B: Condensed Matter 450 (2014): 7-15.
- [93] Sujinnapram, S., et al., "XRD spectra of new YBaCuO superconductors", Bulletin of Materials Science 34.5 (2011): 1053-1057.
- [94] Kruaehong, Thitipong, "Microstructure and Superconducting Properties of Fluorine-doped YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₃Ba₅Cu₈O_{18-δ} and Y₃Ba₈Cu₁₁O_{23-5δ} Bulk

- Superconductors*", Journal of The Australian Ceramic Society Volume 51.2 (2015): 109-115.
- [95] Suan, Mohd Shahadan Mohd, Mohd Rafie Johan, and Tat Chua Siang. "*Synthesis of $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ superconductor powder by auto-combustion reaction: effects of citrate-nitrate ratio*", Physica C: Superconductivity 480 (2012): 75-78.
- [96] Tilley, Richard JD. *Crystals and crystal structures*. John Wiley & Sons, 2006.
- [97] Gonçalves, Bruna Lisboa. *Síntese e caracterização estrutural de um ligante contendo oxima e tiossemicarbazona e seu complexo de Cull*). 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.
- [98] Cullity, B. D., and Stock, S. R., *Elements of X-ray diffraction*, 3 Ed., Pearson, 654, 2014.
- [99] Dinnebier, R. E., and Billinge, S. J. L., *Powder Diffraction Theory and Practice*, RSC Publishing, 605 p. 2008.
- [100] Jenkins, R., Snyder, R. L., *Introduction to X-ray Diffractometry*, Vol. 138, Wiley, 403 p., 1996
- [101] Pecharsky, V. K., and Zavalij, P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction na Structural Characterization of Materials*, Springer, 731 p. 2005.
- [102] Clearfield, A., Reibenspie, J. H., and Bhuvanesh N., *Principles and Applications of Powder Diffraction*, 1º Ed., 397 p., 2008.
- [103] W.L. Bragg, "*The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*", Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17 (1913), 43–57.
- [104] Hill, R. J., and C. J. Howard., "*Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method*", Journal of Applied Crystallography 20.6 (1987): 467-474.
- [105] Paiva Santos, Carlos de Oliveira. *Estudos de Cerâmicas Piezoelétricas pelo Método de Rietveld com Dados de Difração de Raios X*. 1990. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.
- [106] BISH, L.D.; POST, E.J.; "*Reviews in Mineralogy*", vol. 20, Modern Powder Diffraction; The Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1989.
- [107] Warren, B. E., *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, 398 p., 1990.
- [108] Sabine, T. M. "*A reconciliation of extinction theories*", Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography 44.3 (1988): 368-374.
- [109] Dollase, W. A., "*Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model*", Journal of Applied Crystallography 19.4 (1986): 267-272.

- [110] Borie, B., "An estimate of the surface roughness effect", *Journal of Applied Crystallography* 14.4 (1981): 219-222.
- [111] Pitschke, W., et al., "Absorption corrections of powder diffraction intensities recorded in transmission geometry", *Journal of applied crystallography* 29.5 (1996): 561-567.
- [112] Pitschke, W., H. Hermann, and N. Mattern, "The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg–Brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis", *Powder Diffraction* 8.02 (1993): 74-83.
- [113] Klug, H.P. and Alexander, L. X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2nd ed., John Wiley, New York, 1974.
- [114] Gobbo, Luciano de Andrade. *Aplicação da difração de raios-X e Método de Rietveld no estudo de cimento Portland*. Diss. Universidade de São Paulo, 2009.
- [115] Wiles, DB T., and R. A. Young, "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns" *Journal of Applied Crystallography* 14.2 (1981): 149-151.
- [116] Santos, Carla OP. "Aplicações do Método de Rietveld." Instituto de Química, Unesp (2006).
- [117] Rietveld, H. M., "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", *Acta Crystallographica* 22.1 (1967): 151-152.
- [118] Young, R. A., *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 309 p., 1995.
- [119] Will, G., *Powder Diffraction*, Springer, 231 p., 2006.
- [120] Young, R. A., PE T. Mackie, and R. B. Von Dreele. "Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns", *Journal of Applied Crystallography* 10.4 (1977): 262-269.
- [121] Young, R. A., and D. B. Wiles. "Profile shape functions in Rietveld refinements", *Journal of Applied Crystallography* 15.4 (1982): 430-438.
- [122] Jansen, E., W. Schäfer, and G. Will., "R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement", *Journal of Applied Crystallography* 27.4 (1994): 492-496.
- [123] McCusker, L. B., et al., "Rietveld refinement guidelines" *Journal of Applied Crystallography* 32.1 (1999): 36-50.
- [124] Young, R. A., E. Prince, and R. A. Sparks, "Suggested guidelines for the publication of Rietveld analyses and pattern decomposition studies", *Journal of Applied Crystallography* 15.3 (1982): 357-359.
- [125] Bish, David L., and Jeffrey E. Post. "Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method" *The American Mineralogist* 78.9-10 (1993): 932-940.
- [126] Wiles, DB T., and R. A. Young, "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns" *Journal of Applied Crystallography* 14.2 (1981): 149-151.

- [127] Hill, R. J. and Howard, C. J., (1986). "A Computer Program for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-ray and Neutron Diffraction Patterns (Report M112)". Australian Atomic Energy Commission Research.
- [128] Larson, Allen C., and Robert B. Von Dreele, "Gsas", General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico (1994).
- [129] Rodríguez-Carvajal, Juan, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", *Physica B: Condensed Matter* 192.1-2 (1993): 55-69.
- [130] Degen, Thomas, et al., "The highscore suite", *Powder Diffraction* 29.S2 (2014): S13-S18.
- [131] Coelho, A.; Coelho Software: Brisbane, Australia, 2007, p TOPAS ACADEMIC.
- [132] COELHO, A. A., TOPAS Academic Version 4.1 Technical Reference, 172 p. **2009**.
- [133] Cheary, Robert W., and Alan Coelho, "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting", *Journal of Applied Crystallography* 25.2 (1992): 109-121.
- [134] DEDAVID, B. A. et al., "Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras, materiais poliméricos, metálicos e semicondutores" Porto Alegre: EdiPUCs, 2007.
- [135] Barakat, M. ME, et al., "Excess conductivity analysis for $Y_{3-x}Nd_xBa_{5-x}Ca_xCu_8O_{18-\delta}$ superconducting phase", *International Journal of Modern Physics B* 30.19 (2016): 1650115.
- [136] Topal, Ugur, and Mustafa Akdogan, "The Role of Oxygenation on Superconducting Properties of $RE_3Ba_5Cu_8O_{18}$ (RE= Y, Sm and Nd) Compounds.", *Journal of superconductivity and novel magnetism* 25.2 (2012): 239-244.
- [137] Hansen, Mikkel Foug, and Steen Mørup, "Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 203.1 (1999): 214-216.