



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO COMPOSTO SUPERCONDUTOR Hg,Re-1223 POR
DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, COM A APLICAÇÃO DO
MÉTODO DE RIETVELD.**

RODRIGO PUTVINSKIS

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Luis Gallego Martinez

São Paulo

2008



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO COMPOSTO SUPERCONDUTOR Hg,Re-1223 POR
DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, COM A APLICAÇÃO DO
MÉTODO DE RIETVELD.**

RODRIGO PUTVINSKIS

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Luis Gallego Martinez

São Paulo
2008

Edição revisada pelo autor

DEDICATÓRIA

A Deus

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Luis Gallego Martinez, pela paciência e confiança, pelas idéias e ensinamentos, e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Jesualdo pela introdução na pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu Dazeredo Orlando pelas amostras.

Ao Prof. Dr. Hamilton Soares Correa pelas discussões sobre o método de Rietveld.

Ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos por me ensinar os primeiros passos na utilização do método de Rietveld.

Aos corpos docente, discente e funcionários do IPEN, especialmente aos do CCTM.

Aos meus pais e familiares, pela insistência e paciência durante todos esses anos.

À minha noiva, pelo seu carinho e dedicação.

Ao amigo Guilherme, pelas discussões sobre a vida acadêmica.

Aos amigos e colegas de classe pelo apoio.

À CAPES pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

E quem ficou de fora porque esqueci, e está na minha memória.

"O verdadeiro significado das coisas se encontra na capacidade de dizer as mesmas coisas com outras palavras."

Charles Chaplin

"As idéias que defendo não são minhas. Eu as tomei emprestadas de Sócrates, roubei-as de Chesterfield, furtei-as de Jesus. E se você não gostar das idéias deles, quais seriam as idéias que você usaria?"

Dale Carnegie

**ESTUDO DO COMPOSTO SUPERCONDUTOR Hg,Re-1223 POR
DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, COM A APLICAÇÃO DO MÉTODO DE
RIETVELD.**

Rodrigo Putvinskis

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a estrutura cristalina do composto supercondutor cerâmico de alta temperatura crítica de fórmula nominal $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ e fórmula geral Hg,Re-1223, com diferentes teores de oxigênio, pela técnica de difração de raios X, empregando o método de Rietveld. As amostras estudadas apresentam diferentes teores de oxigênio pois, durante o processo de síntese, foram tratadas com misturas gasosas oxigênio/argônio nas proporções: 5:95, 10:90 e 15:85. Os resultados do refinamento estrutural das amostras demonstram que diferentes graus de oxigenação implicam em diferentes parâmetros de rede, posições e distâncias atômicas das fases presentes em cada amostra. Confirmou-se, nas amostras estudadas, a segregação de duas fases supercondutoras com a mesma estrutura cristalina, porém com parâmetros de rede ligeiramente diferentes, sendo que uma das fases não incorpora o cátion Re na sua composição. A fase principal, contendo Re, foi denominada Hg,Re-1223 e a fase segregada, que não contém Re foi denominada Hg-1223. Constatou-se que as fases supercondutoras Hg,Re-1223 e Hg-1223 apresentam diferentes tamanhos de cristalito e que, dentre as amostras estudadas, a que foi tratada sob fluxo de gás composto de 10% oxigênio e 90% argônio possui a maior porcentagem de fases supercondutoras e também a maior proporção da fase Hg,Re-1223. Através do uso da técnica de espalhamento anômalo de raios X, usando radiação síncrotron, confirmou-se a segregação de duas fases supercondutoras com teores diferentes de rênio. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que o tratamento da fase precursora sob fluxo de O_2/Ar na proporção 10/90 é o que apresenta melhores resultados de síntese deste composto supercondutor.

**STUDY OF THE SUPERCONDUCTING COMPOUND Hg,Re-1223
BY X-RAY DIFFRACTION WITH APPLICATION OF RIETVELD METHOD**

Rodrigo Putvinskis

ABSTRACT

The objective of this work was to study the crystal structure of the superconductor compound of nominal composition $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ and general formula Hg,Re-1223 and different oxygen contents, by the X-ray diffraction technique, by using the Rietveld method. The studied samples present different oxygen stoichiometry because during the synthesis process, had been heat treated under different oxygen/argon gas mixtures in the ratios: 5:95, 10:90 and 15:85. The results of structural refinement for the samples show that different oxygen contents imply in different cell parameters, atomic positions and distances for the main phase of each sample. The segregation of two superconducting phases with the same crystal structure, but slightly different cell parameters was confirmed for the studied samples both by Rietveld analysis and anomalous X-ray diffraction experiments. It was also confirmed that one of the segregated phases does not incorporate Re cations its composition. The main phase, who incorporates the Re cations, is here called Hg,Re-1223 and the Re-free secondary phase is called Hg-1223. It was found that the superconducting phases present different crystallite sizes and the sample treated under gas flow composed of 10% oxygen and 90% argon presents the highest fraction of superconducting phases. From these results it was possible to conclude that the sample produced from the precursor compound treated under flow of O_2/Ar gas at the ratio 10/90 presents the better results for the synthesis of this superconducting compound.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1. Revisão histórica sobre supercondutividade.....	3
3.2. Compostos supercondutores de alta T_c a base de mercúrio e cobre	6
3.3. Supercondutores de Hg dopados com Re	9
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
4.1. O método de Rietveld	12
4.1.1. Fator de escala (S).....	14
4.1.2. Multiplicidade (J_k)	14
4.1.3. Fator de Lorentz (L) e fator de polarização (p)	14
4.1.4. Fator de estrutura (F_k)	15
4.1.5. Função de perfil (G_k)	16
4.1.6. Função de assimetria (a_{ik})	18
4.1.7. Orientação preferencial (P_k).....	19
4.2. Ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado.....	19
4.3. Modelo fenomenológico de Peter Stephens para o alargamento anisotrópico dos picos, aplicado ao método de Rietveld.....	21
4.4. Avaliação do refinamento	22
4.5. Síntese das amostras	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
5.1. Refinamento das amostras	26
5.2. Refinamento da amostra A	27
5.2.1. Tamanho de cristalito da amostra A	30
5.3. Refinamento da amostra B.....	31
5.3.1. Tamanho de cristalito da amostra B	34
5.4. Refinamento da amostra C.....	34
5.4.1. Tamanho de cristalito da amostra C	37
5.5. Principais resultados dos refinamentos das amostras A, B e C	38
5.6 Cálculo do ângulo de Bragg.....	43
5.6.1. Cálculo das áreas integradas	44
5.7. Difração anômala	48
5.7.1. Cálculo do fator de espalhamento atômico.....	54
5.7.2. Cálculo do fator de estrutura.....	57
5.7.3. Cálculo da intensidade integrada	58
6. CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

1. INTRODUÇÃO

Os compostos supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica vêm sendo intensamente estudados desde sua descoberta, há cerca de duas décadas, principalmente por possuírem temperaturas de transição altas em relação aos supercondutores metálicos. O fato de apresentarem propriedades supercondutoras em temperaturas superiores à temperatura do nitrogênio líquido fez com que vários grupos de pesquisas se voltassem para estes materiais tanto pelo fato de que a instrumentação para atingir as temperaturas críticas se tornou mais simples e mais acessível, como pela busca de temperaturas críticas cada vez maiores, o que faz vislumbrar possibilidades cada vez maiores de aplicações tecnológicas.

Dentre todos os supercondutores até agora conhecidos, os compostos supercondutores cerâmicos a base de mercúrio são os que apresentam as maiores temperaturas de transição para o estado supercondutor. O composto conhecido como Hg-1223 e seus derivados, com substituição parcial do Hg por outros cátions – Hg,X-1223, apresenta as maiores temperaturas críticas conhecidas.

Embora o processo de síntese destes compostos seja complexo e a sua estabilidade ao ambiente não seja alta, as substituições de Hg por cátions de maior valência têm permitido reduzir a influência destas desvantagens. O caminho mais promissor tem sido a substituição parcial do cátion mercúrio por rênio, que facilita a síntese e reduz a degradação do composto quando exposto à atmosfera ambiente.

A estrutura cristalina destes compostos vem sendo intensamente estudada visando estabelecer sua correlação com os parâmetros de síntese e suas propriedades supercondutoras. Assim, o estudo das estruturas cristalinas e das características microestruturais destes compostos é um tema importante para a compreensão das suas propriedades supercondutoras visando sua aplicação tecnológica.

A segregação de fases supercondutoras no composto Hg,Re-1223, reportada em trabalhos recentes^[1,2,3,4], é um resultado importante que demanda estudos mais aprofundados sobre a micro-estrutura dessas fases. Assim, o aprimoramento dos refinamentos das estruturas dessas fases e a determinação dos tamanhos de cristalitos das mesmas é uma contribuição deste trabalho ao avanço na compreensão das relações entre a estrutura e micro-estrutura destes compostos e suas propriedades.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar a estrutura cristalina do composto supercondutor cerâmico de alta temperatura crítica Hg,Re-1223, de composição nominal $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, sintetizado com diferentes teores de oxigênio através de tratamentos térmicos da fase precursora sob fluxo da mistura dos gases oxigênio/argônio em diferentes proporções, pela técnica de difração de raios X e empregando o método de Rietveld e, a partir dos resultados de refinamentos, determinar os tamanhos de cristalitos das fases supercondutoras.

Foi também objetivo deste trabalho utilizar a técnica de espalhamento anômalo de raios X para comprovar a segregação de duas fases cristalinas, sendo uma delas dopada e a outra pobre.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Revisão histórica sobre supercondutividade

Após liquefazer pela primeira vez o gás hélio, em 1908, determinando o seu ponto de condensação a 4,3 K e, com a redução da pressão do sistema, diminuir sua temperatura até 1,7 K^[5], Heike Kamerlingh Onnes e sua equipe, conhecida como Grupo de Leiden, percebeu que a resistividade elétrica de determinados metais, tais como platina e mercúrio, caía gradativamente com a temperatura até um valor mínimo finito, e que esse valor diminuía quanto maior fosse a pureza do metal^[6].

Em 1911, realizando experimentos de resistividade elétrica em mercúrio de elevado grau de pureza, o grupo de Onnes observou que esta diminuía continuamente até a temperatura de 4,19 K e, ao alcançar este valor, caía abruptamente, não podendo ser medida pelos aparelhos utilizados na época. Este fenômeno foi denominado supercondutividade e o estado caracterizado por esta queda descontínua da resistividade, na qual ocorre uma transição de fase de um estado que apresenta resistividade elétrica para um outro estado na qual a resistividade se torna nula, foi nomeado “estado supercondutor”. Como essa mudança de estado ocorre sem a detecção de calor latente, a temperatura associada a esta transição descontínua da resistividade foi intitulada “temperatura de transição no ponto crítico” ou “temperatura crítica de transição”, representada por T_c ^[7], como é mostrado na FIG. 1.

Mais tarde, Meissner e Ochsenfeld^[8] descobriram que os materiais no estado supercondutor impedem a penetração de campos magnéticos. Atualmente esse fenômeno é conhecido como efeito Meissner. Esse efeito, que talvez seja a característica mais famosa dos supercondutores, é a causa da levitação magnética de um ímã, por exemplo, quando este é colocado sobre um pedaço de supercondutor. Um supercondutor também expelle todos os campos magnéticos internos (que surgem de elétrons desemparelhados), de modo que eles são diamagnéticos. Em muitos casos a variação das propriedades magnéticas é mais fácil de monitorar que a resistividade elétrica, pois a passagem de correntes elétricas elevadas ou campos magnéticos intensos podem destruir o estado supercondutor. Portanto, existe uma corrente crítica e uma magnetização crítica, H_c , relacionadas à T_c ^[8].

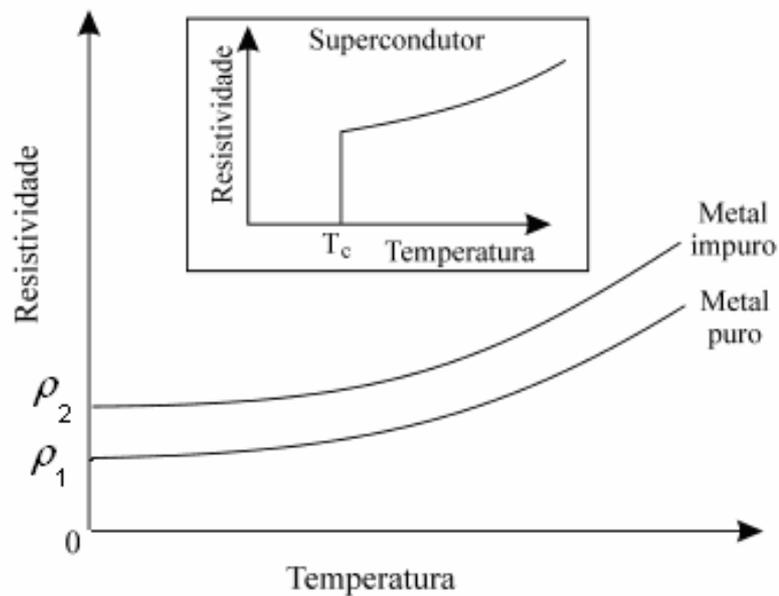


FIGURA 1 – Comportamento resistivo de um metal puro e de um metal contendo impurezas ou falhas na estrutura cristalina. O detalhe gráfico inserido mostra o comportamento distinto de um supercondutor, em que a resistividade se anula abaixo da T_c [8].

Na FIG. 2 é apresentado um resumo esquemático das características marcantes da supercondutividade [9].

Os supercondutores podem ser classificados em dois tipos, de acordo com suas propriedades específicas. Os supercondutores do Tipo I são formados principalmente pelos metais e por algumas ligas metálicas que, em geral, são condutores de eletricidade à temperatura ambiente. Eles possuem temperaturas críticas extremamente baixas e a transição para o estado supercondutor acontece de forma abrupta e acompanhada pelo efeito Meissner. Neste tipo, o estado de supercondutividade se extingue quando sujeito a campos magnéticos fracos [10,11].

Os supercondutores de tipo II apresentam dois campos críticos, H_{c1} e H_{c2} . Ao ultrapassarmos o campo crítico inferior, H_{c1} , o fluxo magnético penetra parcialmente na amostra, eliminando parcialmente a supercondutividade do material e, atingindo o valor crítico superior, H_{c2} , a supercondutividade é suprimida. Os supercondutores do tipo II são utilizados na construção eletroímãs supercondutores, pois permitem a passagem de correntes suficientes para gerar altos campos [10,11].

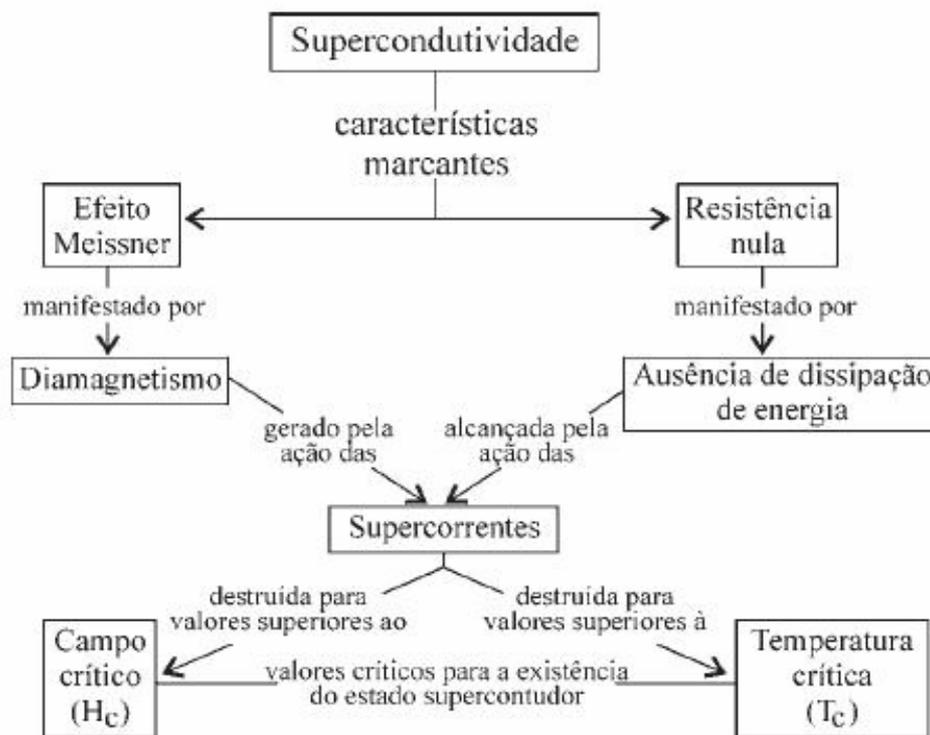


FIGURA 2 – Diagrama resumindo as principais características da supercondutividade^[8].

Após vários anos de trabalho, percebeu-se que a grande maioria dos elementos químicos que apresentam supercondutividade pertence às famílias B da tabela periódica (elementos de transição); por exemplo: metais como Sn ($T_c = 3,8$ K), Pb (T_c entre 6 K e 7,2 K), Ta ($T_c = 4,4$ K), Th ($T_c = 1,4$ K) e Nb ($T_c = 9,2$ K). Com isso, certificou-se que a maior temperatura observada para elementos puros, estava próxima da $T_c = 10$ K^[12, 13, 14].

Visando ultrapassar a temperatura crítica de 10 K apresentada pelos metais puros supercondutores, os pesquisadores passaram a formular novos compostos sólidos. Em 1929, o grupo de Meissner encontrou supercondutividade em CuS ($T_c = 1,1$ K), que é uma substância composta diatômica de um ametal, o enxofre que é isolante, com um metal, o cobre que é um condutor^[15]. Posteriormente, Mathias e seu grupo, descobriram supercondutividade em compostos sólidos de carbetos e nitretos e, pela primeira vez, foi superada a T_c de 10 K, com o composto NbN-NbC que apresenta $T_c = 17,86$ K^[11, 16, 17-24].

Em 1953, o grupo de John Hulm descobriu o supercondutor V_3Si com $T_c = 17$ K^[17]. No ano seguinte, outro material supercondutor, Nb_3Sn com $T_c = 18$ K, foi descoberto nos Laboratórios Bell^[17-24]. Nas décadas de 1960 e 1970 surgiram novas ligas supercondutoras, tais como: Nb-Sn, Nb-Zr, Nb-Ti e Nb-Ge, sendo que em 1973 foi alcançada a maior temperatura de transição até então (23,2 K) para a liga Nb_3Ge ^[17,19,20,23].

No ano de 1987 Alex Müller e Georg Bednorz, pesquisadores da IBM, produziram um composto a base de lantânio (LaBaCuO) que apresentava, sob pressão ambiente, supercondutividade em uma temperatura crítica próxima de 40 K^[25, 26]. Outros grupos ao estudarem esse composto sob pressão hidrostática externa perceberam que a sua temperatura crítica aumentava para 52 K^[27]. Após os estudos mostrarem que a pressão física acarreta um aumento da temperatura crítica, os pesquisadores começaram a analisar quais seriam os efeitos que a pressão química causaria sobre a temperatura crítica, se o lantânio (La⁺³) fosse substituído por átomos de menor raio iônico na estrutura inicial do LaBaCuO. As primeiras substituições ocorreram utilizando o ítrio, e foram realizadas em 1987 pelos grupos liderados por Paul Chu e Maw-Kuen Wu, obtendo cerâmicas supercondutoras do tipo YBaCuO^[28,29], que apresentam temperaturas críticas próximas de 92 K. Com esse composto a temperatura crítica ultrapassou a temperatura de liquefação do nitrogênio (77 K), facilitando o estudo das propriedades supercondutoras. Vale lembrar que a obtenção de nitrogênio líquido é mais barata e fácil do que a de hélio líquido.

Prosseguindo com a idéia de substituições químicas, foram sintetizadas novas cerâmicas com temperaturas críticas ainda maiores, tais como: BiSrCaCuO com $T_c = 110$ K^[30,31] e TiBaCaCuO^[32,33,34] com $T_c = 120$ K. Em 1993, o mercúrio voltou a chamar a atenção da comunidade científica com a descoberta de uma família de compostos cerâmicos supercondutores contendo este elemento e que apresentavam, à pressão ambiente, temperaturas críticas de até 135 K^[35-39] e que quando submetidos a pressões hidrostáticas externas atingiam temperaturas críticas de até 160 K^[40].

3.2. Compostos supercondutores de alta T_c a base de mercúrio e cobre

Os primeiros compostos da família de supercondutores cerâmicos a base de Hg, conhecidos como “mercurocupratos”, foram produzidos por Putlin e seu grupo em 1993^[38]. Estes supercondutores apresentam fórmula química geral $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ e apresentam as maiores temperaturas críticas conhecidas. Para o caso Hg-1223, com $n = 3$ na fórmula $Hg-12(n-1)n$, $T_c \approx 135$ K à pressão ambiente e $T_c \approx 164$ K sob pressões hidrostáticas.^[41]

A síntese desses compostos é extremamente complexa se comparada à dos demais supercondutores baseados em óxidos de cobre. Essa complexidade está relacionada à alta pressão de vapor do Hg, à alta toxicidade deste e também à reatividade dos materiais precursores com o ambiente, requerendo o uso de ambiente controlado (glove-box) e ampolas de quartzo seladas^[41, 42].

A finalidade de usar ampolas de quartzo seladas durante a síntese deste composto é confinar o vapor de mercúrio produzido durante a decomposição térmica do óxido de mercúrio, utilizado na reação sólida. Com o sistema fechado, além da questão de segurança quanto aos vapores tóxicos, não haverá perda de mercúrio para atmosfera, mantendo a estequiometria nominal e não prejudicando a formação do composto [43,44].

Através das reações sólidas realizadas em ambiente controlado foi possível obter as fases $n = 1, 2$ e 3 da família $\text{Hg-}12(n-1)n$. A FIG. 3 mostra a representação das estruturas dos compostos supercondutores da família dos cupratos baseados em Hg.

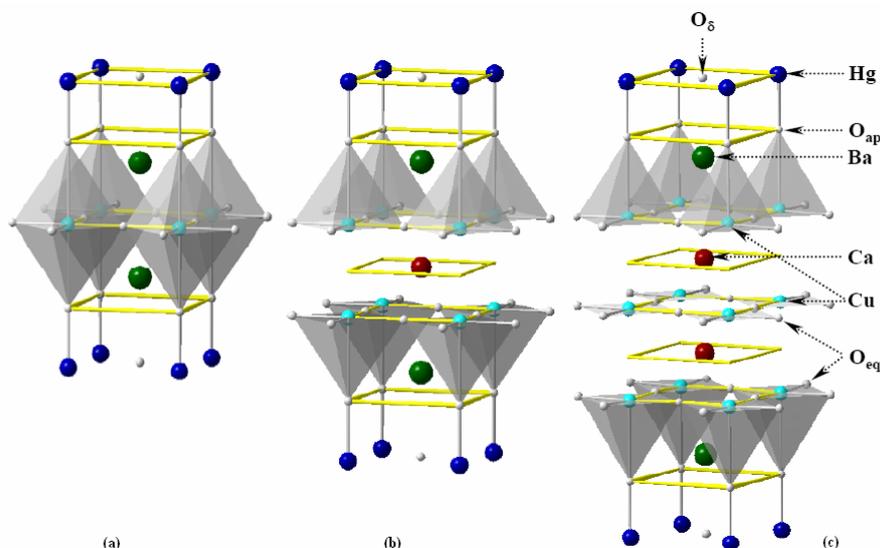


FIGURA 3 – Representação das estruturas cristalinas dos compostos Hg-1201 (a), Hg-1212 (b) e Hg-1223 (c)^[45].

Os supercondutores da família dos mercurocupratos têm simetria tetragonal com grupo espacial $P 4/mmm$ ^[45].

No composto Hg-1201 o número de coordenação dos cobres é seis indicando coordenação de simetria octaédrica. No Hg-1212 os cobres possuem número de coordenação cinco organizando-se em estruturas de pirâmides de base quadrada. No Hg-1223, os átomos de cobre situados na região periférica da cela unitária possuem coordenação semelhante aos átomos de cobre do Hg-1212, e os átomos de cobre situados no plano central, possuem número de coordenação igual a quatro, configurando geometrias quadrado-planares^[45].

A camada formada pelos átomos de Cu e O nos compostos Hg-1201, Hg-1212 é plana ($\angle \text{Cu-O-Cu} = 180^\circ$). Para o Hg-1223, a camada interna formada por esses átomos é plana, porém as camadas externas são ligeiramente onduladas ($\angle \text{Cu-O-Cu} \approx 178^\circ$). A distorção das camadas externas (CuO_2) aumenta conforme o aumento do n ^[45].

Nos membros da família Hg-12(n-1)n, observa-se que com o aumento de n os parâmetros de rede a e c sofrem alterações em seus valores, diminuindo e aumentando, respectivamente. A maior diferença do parâmetro a ocorre entre os dois primeiros membros da série: Hg-1201 ($a \approx 3,880 \text{ \AA}$) e Hg-1212 ($a \approx 3,856 \text{ \AA}$). A diferença entre o segundo e o terceiro membro ($a \approx 3,852 \text{ \AA}$) é mínima, e se estabiliza ($a \approx 3,850 - 3,852 \text{ \AA}$) para valores maiores de n. A alteração do parâmetro c aumenta obviamente com o aumento do número de camadas (CuO_2)^[45].

O ânion oxigênio extra presente no plano (HgO_δ) é fracamente ligado aos cátions Hg^{2+} e Ba^{2+} adjacentes ($d_{\text{Hg-O}} \approx 2,73 \text{ \AA}$; $d_{\text{Ba-O}\delta} \approx 2,83 \text{ \AA}$), permitindo uma grande variação do valor do grau de oxigenação, ou seja, o termo δ na fórmula $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$. O valor de δ está relacionado ao estado de oxidação médio (ou valência média) do Cu ($v_{\text{med-Cu}}$). Assumindo que $v_{\text{Hg}} = v_{\text{Ba}} = v_{\text{Ca}} = +2$, $v_{\text{O}} = -2$, e partindo do princípio de neutralidade, pode-se obter para supercondutores cupratos a base de Hg a correlação entre o grau de oxigenação e a valência média do cobre^[45].

O valor de T_c é afetado pela variação de δ (ou de $v_{\text{med-Cu}}$) e essa dependência $T_c(\delta)$ para cada composto da série tem a forma de cúpula, como pode ser visto na FIG. 4. O valor máximo de T_c ($T_{c\text{max}}$) corresponde a um valor ótimo de δ (δ_{opt}). Um aumento, assim como uma diminuição do grau de oxigenação conduz à redução da T_c . Para valores de $\delta < \delta_{\text{opt}}$ diz-se que o material está subdopado (δ_{subdop}) e para valores de $\delta > \delta_{\text{opt}}$ diz-se que o material está sobredopado (δ_{sobredop}) e, em ambos os casos $T_c < T_{c\text{max}}$ ^[45,46].

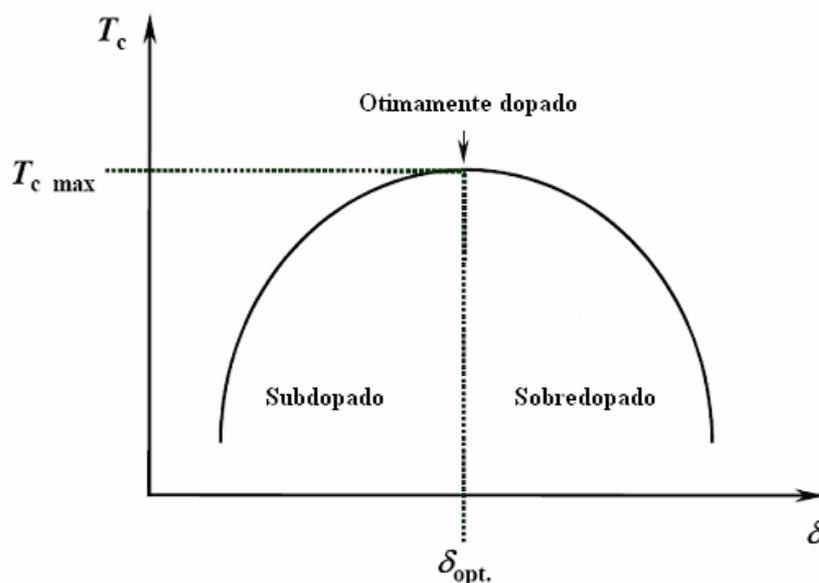


FIGURA 4 – Diagrama do comportamento de T_c em função de δ para os compostos supercondutores a base de Hg (na qual δ é a concentração de oxigênios extras)^[45].

Apesar da variação estequiométrica do oxigênio influenciar na T_c , a simetria cristalina se mantém inalterada.

Na FIG. 5 apresenta-se a relação entre T_{cmax} e n para os mercurocupratos. O valor de T_{cmax} aumenta do Hg-1201 ($T_{cmax} = 97$ K) para o Hg-1212 ($T_{cmax} = 127$ K) e atinge o valor máximo para o Hg-1223 ($T_{cmax} = 135$ K). A partir daí T_{cmax} decresce para os membros superiores Hg-1234 ($T_{cmax} = 126$ K), Hg-1245 ($T_{cmax} = 110$ K) e Hg-1256 ($T_{cmax} = 100$ K)^[45].

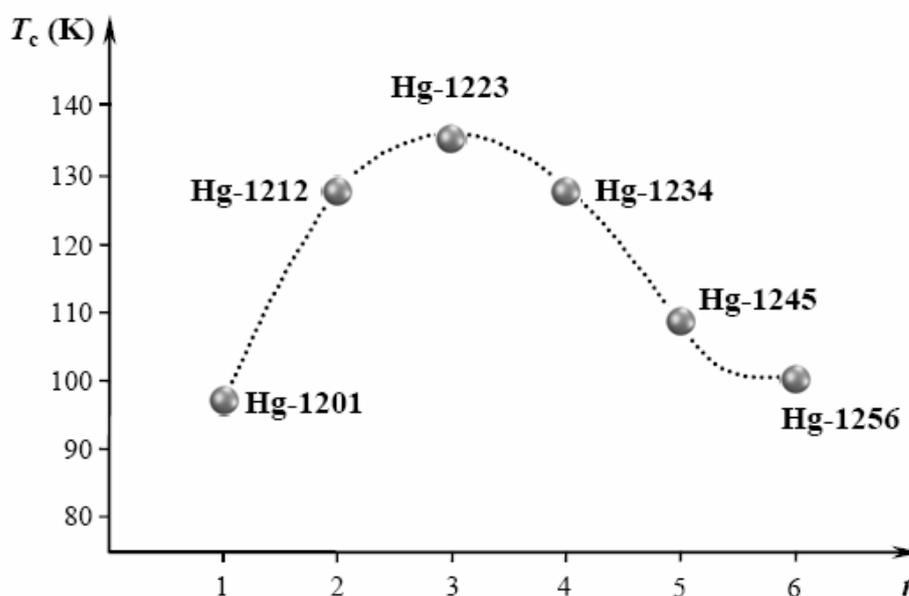


FIGURA 4 – Valores de n (sendo n a ordem da série Hg-12($n-1$) n) e sua respectiva temperatura crítica máxima (T_{cmax})^[45].

3.3. Supercondutores de Hg dopados com Re

Durante o processo de síntese e depois de sintetizados, os cupratos a base de Hg sofrem decomposição quando expostos ao gás carbônico presente no ar atmosférico devido à alta reatividade do bário presente no composto, degradando suas propriedades supercondutoras com o passar do tempo. Portanto, durante o ciclo de obtenção do precursor e o armazenamento do supercondutor, estes devem permanecer em atmosfera inerte^[41-47].

Visando estabilizar a estrutura dos mercurocupratos, diversos pesquisadores propuseram a substituição do Hg por elementos químicos com valência positiva alta^[39,41,45,46]. Shimoyama^[51] realizou vários estudos sobre qual elemento químico, utilizado como dopante, substituiria o Hg sem provocar grandes distorções na rede e, após analisar os resultados, concluiu que a melhor opção seria o rênio.

Yamaura^[52] determinou que quando ocorre a substituição parcial do sítio do Hg pelo Re, como é mostrado na FIG. 6, o Re entra na rede com uma coordenação octaédrica de oxigênios, incorporando átomos extras de oxigênio ao plano HgO_6 e tornando a fase supercondutora mais resistente ao processo de envelhecimento, que é a contaminação da estrutura pelo carbono presente na atmosfera na forma de CO_2 .

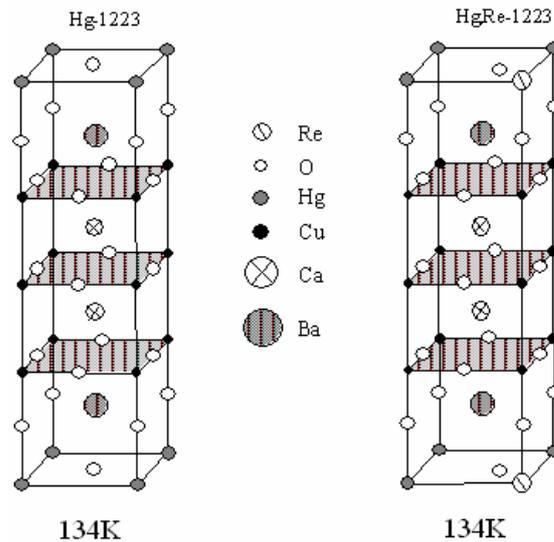


FIGURA 6 – Célula unitária dos compostos Hg-1223 e Hg,Re-1223, com as respectivas temperaturas de transição abaixo de cada estrutura^[50,53].

Na FIG. 7 mostra-se a cela unitária do composto Hg,Re-1201 onde pode-se observar que cada cátion de Re introduz quatro oxigênios extras no sítio cristalográfico do Hg^[50,53].

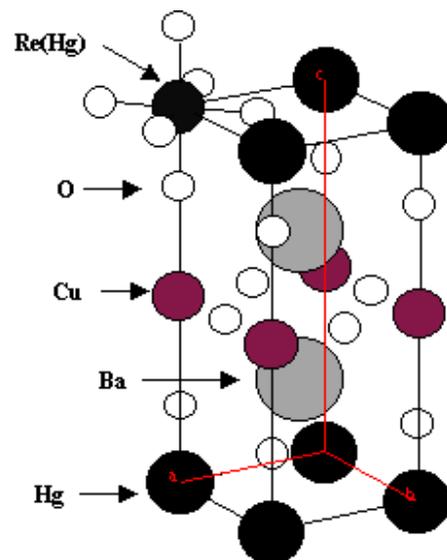


FIGURA 7 – Cella unitária do composto Hg,Re-1201^[50,53].

Analisando esse modelo estrutural, proporção máxima de Re no plano HgO_6 é

de 25% de Re para 75% de Hg ^[50,53,54]. K. Kishio e seu grupo ^[53] estudaram várias amostras do supercondutor com diferentes concentrações de Re e descreveram que, para uma concentração de Re variando entre 10 a 25%, o parâmetro de rede *c* permanece quase inalterado ^[55]. Orlando ^[56] analisou amostras do Hg,Re-1223 com concentração real de 23%, que corresponde à concentração nominal de 18%, e constatou que estas apresentam as maiores temperaturas críticas. Esta concentração real se aproxima do limite de solubilidade do Re no Hg, que é de 25%.

Um trabalho recente de Martinez ^[1,2,3,4,57] mostrou que o Re, localizado no plano HgO₈ na estrutura do composto supercondutor Hg,Re-1223 tem uma coordenação octaédrica distorcida, tal como a coordenação existente no ReO₃ sob altas pressões e temperaturas, com ligações mais curtas para os oxigênios do plano e ligações mais longas para os oxigênios apicais, ajustando a distância de ligação por EXAFS e também confirmado pelo método de Bond-Valence à valência, que nesse composto é da ordem de +7.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. O método de Rietveld

Em 1969, Hugo M. Rietveld propôs um método para refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de nêutrons por pó^[58]. O método faz uso das intensidades dos pontos obtidos num processo de varredura passo a passo, com incremento e tempo de contagem constante gerando um padrão de difração e os perfis de picos de difração eram ajustados durante o refinamento utilizando uma função de Gauss. As funções usadas no ajuste do perfil dos picos são chamadas de funções de perfil^[59-61].

Posteriormente, o método foi adaptado para a sua utilização com dados de difração de raios X, e várias funções de perfil foram testadas, como por exemplo, as funções de Lorentz, Voigt e Pearson, entre outras^[62,63].

O método de Rietveld produz valores refinados dos parâmetros da estrutura cristalina. O perfil é ajustado, ponto a ponto, ao obtido experimentalmente através de vários parâmetros (largura a meia altura dos picos, fator de escala, posições atômicas, radiação de fundo, etc.) pelo método dos mínimos quadrados. A cada ciclo, as variáveis da função de perfil são alteradas, ou seja, refinadas de modo a aproximar o padrão de difração calculado ao padrão observado, minimizando a diferença entre eles. Ao atingir-se um bom ajuste entre os dois padrões, dizemos que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento e, conseqüentemente, a estrutura do material analisado^[61,63,64].

Os requisitos básicos para a utilização do método de Rietveld para um refinamento de padrão de difração são:

- a) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal;
- b) medidas precisas de intensidades em função de 2θ ;
- c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos das posições dos picos de Bragg.

A obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos é uma importante vantagem do método, pois elimina a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. Os efeitos de aberrações sistemáticas, provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X podem ser corrigidos também, pela introdução de modelos matemáticos.

O método de Rietveld possui algumas vantagens sobre o método da decomposição de picos, que se baseia nas intensidades integradas dos picos, entre as quais podemos citar:

- a) Possibilidade de análise simultânea de várias fases presentes em uma amostra.
- b) A grande precisão obtida nos parâmetros de rede, mesmo quando ocorre uma severa superposição de picos no difratograma.
- c) Possibilidade de refinar os parâmetros anisotrópicos dos átomos.
- d) Permite realizar a análise quantitativa das fases presentes na amostra. Permite, também, a determinação da proporção de amorfo se um padrão interno for utilizado.
- e) Permite a determinação de tamanho de cristalito médio e micro-deformações na rede.
- f) Correção de orientação preferencial.
- g) Possibilidade de determinar a estequiometria do material estudado.

A intensidade calculada y_{ic} , quando mais de uma fase está presente^[61,65], é dada por:

$$y_{ic} = \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k J_{k\varphi} L_{p_{k\varphi}} |F_{k\varphi}|^2 G_{ik\varphi} a_{ik\varphi} P_{k\varphi} + y_{bi} \quad (1)$$

onde:

- S é o fator de escala da fase Φ o qual é utilizado na análise quantitativa,
- J_k é a multiplicidade da k^{α} reflexão de Bragg,
- L_{p_k} é o fator Lorentz e de polarização,
- F_k o fator de estrutura onde estão todos os parâmetros estruturais,
- G_k é uma função para ajustar o perfil do k^0 pico de Bragg (função de perfil) cuja variação da largura a meia altura está relacionada com as condições experimentais, o tamanho médio de cristalito e as micro-deformações na rede,

- a_{ik} é a função de assimetria,
- P_k é a função de orientação preferencial,
- y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo (background) no i^0 ponto.

4.1.1. Fator de escala (S)

O fator de escala da fase Φ ^[64] é uma função que depende das condições experimentais, porém não varia dentro de um difratograma e é definido por:

$$S_{\Phi} = C \frac{\sigma_{\Phi} N_{c\Phi}^2 v}{\rho_{\Phi}} \quad (2)$$

onde:

- C é uma constante que depende das condições experimentais,
- σ e ρ são, respectivamente, as densidades real e teórica da amostra,
- v é o volume da amostra atingido pelos raios X,
- $N_{c\Phi}$ é o número de celas unitárias por unidade de volume da fase $\Phi = 1/ V_{\Phi}$ (sendo V_{Φ} o volume da cela unitária da fase Φ).

4.1.2. Multiplicidade (J_k)

Quando feixes refletidos por diversos planos reticulares se superpõem em um único pico de difração, ocorre um aumento da intensidade de tal pico. Esse aumento de intensidade é levado em conta ao ser introduzido o fator de multiplicidade da reflexão na equação 1. Na técnica de difração de pó o valor de J_k depende da simetria do cristal. Pela equação de Bragg ($\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) torna-se evidente que com radiação monocromática, todos os planos equivalentes por simetria com mesma distância interplanar refletirão no mesmo ângulo.^[64, 65]

4.1.3. Fator de Lorentz (L) e fator de polarização (p)

A radiação característica de um tubo de raios X, ao ser difratada, torna-se polarizada, sendo que a quantidade de polarização depende do ângulo de Bragg. A correção na intensidade, causada por esse efeito, é dada pelo fator de polarização^[64] (p):

$$p = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (3)$$

Para o fator de Lorentz (L) tem-se que:

- mesmo se o feixe de raios X incidente por um cristal for monocromático, ele não será estritamente monocromático;
- o feixe de raios X incidente é divergente.

Essas características contribuem para uma maior probabilidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação, ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão. O fator de Lorentz para o difratômetro de pó ($\theta - 2\theta$) é dado por:

$$L = \frac{1}{\text{sen } 2\theta \cdot \text{sen } \theta} \quad (4)$$

4.1.4. Fator de estrutura (F_k)

O fator de estrutura é um número complexo e representa uma função de onda dos raios X refletidos pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal^[61,65]. O módulo desse número expressa o quociente da amplitude da radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma cela unitária pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições, e é expresso pela equação:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (5)$$

onde:

- h, k e l são índices da reflexão k,
- x_j , y_j e z_j são as coordenadas atômicas no modelo,
- N_j é a multiplicidade do sítio de ocupação (levando em conta átomos em posições especiais ou desordem atômica, ou ambos),
- f_j é o fator de espalhamento e é definido por:

$$f_j = f_{j_0} \exp\left[-B_j \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right] \quad (6)$$

onde f_{j_0} é o fator de espalhamento para o átomo em repouso e B_j é o deslocamento do átomo j.

4.1.5. Função de perfil (G_k)

È uma função utilizada para ajustar a forma dos picos em um padrão de difração, durante o refinamento pelo método de mínimo-quadrados.

Alguns resultados, como os parâmetros térmicos, são sensíveis à função de perfil; sendo assim, a função deve ser escolhida adequadamente.

Algumas funções mais utilizadas para ajuste do perfil de difração são ^[64,66]:

- Gauss (G):

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right] \quad (7)$$

- Lorentz (L):

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{H_k \pi} \frac{1}{\left[1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]} \quad (8)$$

onde:

- $C_0 = 4 \cdot \ln 2$,
- $C_1 = 4$,
- H_k é a largura total meia altura da k^a reflexão de Bragg, definida por:

$$H_k = U \cdot \text{tg}^2 \theta + V \cdot \text{tg} \theta + W \quad (9)$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

- Pseudo-Voigt (pV):

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (10)$$

onde o parâmetro η é igual a $N_A + N_B^*(2\theta)$, sendo N_A e N_B parâmetros refináveis, L e G, são as funções de Lorentz e Gauss, respectivamente.

- Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ) modificada por Young & Desai^[64,66]:

$$pV-TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (11)$$

onde a função de Gauss (G) possui uma função para a largura total a meia altura (H_G) diferente da largura total a meia altura (H_L) da função de Lorentz (L), e a fração lorentziana, η . Logo pV-TCHZ é descrita em função de H_G e H_L . Isso permite relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase sendo refinada.

$$pV-TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (12)$$

onde

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \quad (13)$$

e

$$q = H_L/H \quad (11)$$

com

$$H = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (14)$$

onde $A = 2,69269$, $B = 2,42843$, $C = 4,47163$, $D = 0,07842$ são constantes de normalização e as componentes de Gauss H_G (modificada por Young & Desai, 1989) e de Lorentz (H_L) da largura total a meia altura são:

$$\Gamma_G = (U \operatorname{tg}^2\theta + V \operatorname{tg} \theta + W + Z/\cos^2\theta)^{1/2} \quad (15)$$

$$\Gamma_L = X \operatorname{tg} \theta + Y/\cos \theta \quad (16)$$

A modificação na equação 13 consiste na adição do parâmetro Z para prover uma componente constante em \mathbf{d}^* na FWHM da gaussiana, da mesma forma que o Y na FWHM da lorentziana^[61]. Os parâmetros Z e Y , que variam com $(1/\cos\theta)$, podem ser relacionados com o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer, e os parâmetros U e X , que variam com $\text{tg}\theta$, podem ser relacionados com a microdeformação da rede.

O padrão de difração calculado é obtido da multiplicação do valor da função de perfil em um ponto pela intensidade integrada da reflexão de Bragg que contribui para a intensidade naquele ponto. O perfil calculado é ajustado ao padrão observado pela variação dos parâmetros da largura a meia altura, estruturais e instrumentais.

4.1.6. Função de assimetria (a_{ik})

Essa função está relacionada com a simetria do pico devido às aberrações instrumentais e características físicas da amostra, e é dada por:

$$a_{ik} = 1 - \frac{A(\text{sen } \alpha \Delta 2\theta) \cdot (\Delta 2\theta)}{\text{tg}\theta_k} \quad (17)$$

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

A assimetria do perfil é conseqüência da divergência axial – divergência dos raios X na trajetória entre o tubo de raios X e amostra – do feixe em ângulos baixos. Para reduzir esse efeito, são introduzidos colimadores de placas paralelas (fendas Soller) na trajetória do feixe, atrás e/ou diante da amostra. A utilização de colimadores estreitos reduz significativamente a intensidade do feixe e introduz distorção no perfil para ângulos baixos, alargando assimetricamente o perfil de difração, causando um erro decrescente em 2° até 90° , e um erro crescente para além de 90° .

Geralmente, o segundo colimador (entre a amostra e a fenda receptora) pode ser removido, quando há necessidade de aumento na intensidade, porém, isto acarreta um aumento da intensidade acompanhado de um aumento da radiação de fundo (*background*) e introdução de mais assimetria no perfil. Os programas para aplicação do método de Rietveld possuem um termo para correção da assimetria.

4.1.7. Orientação preferencial (P_k)

A orientação preferencial (P_k) ocorre quando os cristalitos presentes em uma amostra estão preferencialmente orientados em uma direção (ou conjunto de direções) mais do que em outras. Isso implica em uma alteração das intensidades relativas das reflexões. Por exemplo, todas as reflexões $00l$ são fortes e todas as hkl fracas.

A correção deste efeito é possível pela modelagem matemática de funções. Em 1986, March e Dollase^[67] desenvolveram uma função que se mostrou uma melhor aproximação para este efeito.

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha + \left(\frac{1}{G_1} \right)^2 \sin^2 \alpha \right)^{-3/2} \quad (18)$$

onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e α_k (ângulo de orientação) é o ângulo entre o vetor da direção hkl e o vetor de orientação preferencial.

Estes parâmetros podem ser refinados em programas de refinamento de Rietveld, porém os dados obtidos são apenas uma aproximação da realidade, sendo o melhor eliminar (ou minimizar) o problema experimentalmente, utilizando métodos como: rotação do capilar ou porta-amostra onde a amostra foi preparada, procurar usar cristalitos não muito grandes (um tamanho considerado ideal pela literatura é de aproximadamente 1 – 5 nm), entre outros.

4.2. Ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado

O método de mínimos quadrados é empregado para o ajuste do padrão de difração calculado ao observado e consiste de um algoritmo que aplica métodos estatísticos que minimizam os erros durante os ciclos de refinamento. Este método apresenta alguns benefícios como rapidez de resolução e determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento. Contudo, devido à grande correlação entre as variáveis envolvidas, o método pode levar a uma divergência dos valores durante os ciclos do refinamento. Os resultados devem ser observados e comparados ao modelo teórico em cada ciclo, para evitar a convergência para um falso mínimo. Na FIG. 8 ilustra-se o ajuste do padrão de difração calculado ao observado, os pontos em preto representam as intensidades observadas, a curva em vermelho as intensidades calculadas e a curva em verde a diferença entre as intensidades observadas e calculadas.

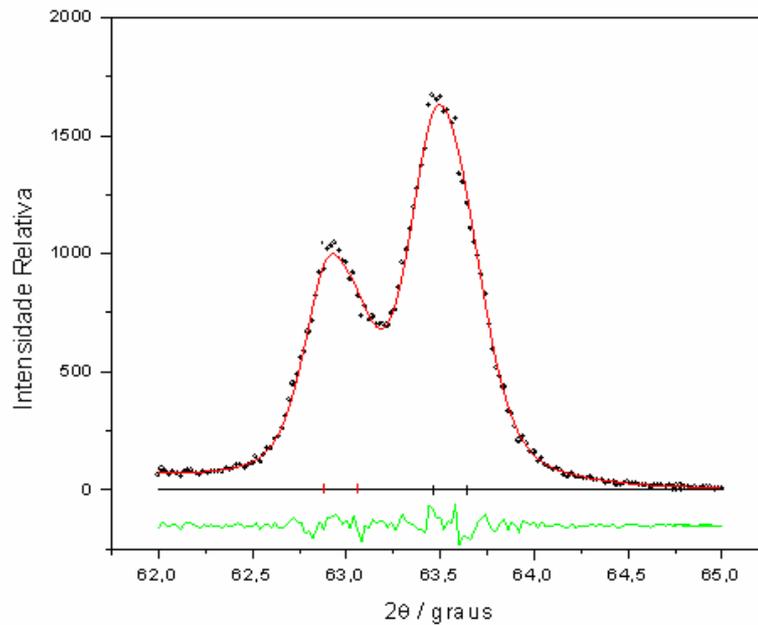


FIGURA 8 – Padrão calculado ajustado ao padrão observado.

A quantidade a ser minimizada é dada pela equação S_y chamada função minimização^[64]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (19)$$

onde: w_i é igual $1/y_i$, y_i é intensidade observada no ponto i e y_{ic} é a intensidade calculada no ponto i .

A teoria do método de mínimos quadrados requer que as equações sejam lineares e que os pontos sejam linearmente independentes. Na equação do cálculo das intensidades, elas variam de forma não linear com os parâmetros instrumentais e estruturais. Para tornar a quantidade S_y a menor possível é necessário encontrar o melhor conjunto de parâmetros $P' = \{p'_1, p'_2, \dots, p'_n\}$ através de uma rotina de minimização, por vários ciclos de mínimos quadrados não lineares, a partir dos parâmetros $P = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ iniciais^[64]. Com isso o método de Rietveld é um procedimento complexo de minimização, que não pode ser considerado uma ferramenta ativa, uma vez que só consegue modificar ligeiramente um modelo preconcebido, construído a partir de conhecimento externo, sem gerar informação que não tenha sido fornecida originalmente. Porém, é verdade que a inspeção visual da concordância entre os padrões observados e calculados pode ajudar na atribuição de novos parâmetros de refinamento, o que pode levar a um melhor ajuste.

Durante a fase final de um refinamento é importante levar em consideração alguns cuidados:

a) os parâmetros de saída devem estar razoavelmente próximos dos valores finais;

b) a convergência deve ser alcançada muito lentamente, por exemplo, introduzindo-se fatores de amortecimento;

c) a seqüência na qual os diferentes parâmetros vão sendo refinados precisa ser estudada cuidadosamente; podem ser encontradas algumas regras práticas na literatura, mas é a experiência pessoal na classe particular de amostras do usuário que leva ao modelo final;

d) a introdução sagaz de vínculos quimicamente sólidos, adicionando-se equações observacionais às rotinas de mínimos quadrados, pode reduzir o espaço de conformação a ser medido.

4.3. Modelo fenomenológico de Peter Stephens para o alargamento anisotrópico dos picos, aplicado ao método de Rietveld.

Em 1998, Peter Stephens propôs um modelo fenomenológico para o ajuste do alargamento anisotrópico dos picos de Bragg, observados em padrões de difração de raios X por pó, causado pela microdeformação^[68]. Este modelo também pode ser empregado para o ajuste da anisotropia causada pelo tamanho de cristalito^[68].

No caso de medidas de difração de raios X com comprimento de onda constante o tamanho de cristalito é definido como:

$$p = \frac{18000K \lambda}{\pi LX} \quad (20)$$

onde K é a constante de Scherrer, LX é um parâmetro Lorentziano associado ao tamanho do cristalito e a unidade é dada em angstrom.

No cálculo do tamanho de cristalito, é determinada uma componente na direção paralela ao eixo de anisotropia e outra componente perpendicular a esse eixo, definidas pelas equações 21 e 22, respectivamente:

$$p_{//} = \frac{18000K \lambda}{\pi(LX - LX_i + p_{tec})} \quad (21)$$

$$p_{\perp} = \frac{18000K \lambda}{\pi(LX - LX_i)} \quad (22)$$

onde p_{tec} é um parâmetro refinável.

4.4. Avaliação do refinamento

Os índices R's são úteis para avaliar a qualidade do refinamento de Rietveld. Essa avaliação é feita através de fatores de concordância (os resíduos), na qual é calculada uma estimativa do desvio padrão, definido a partir das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas, com base no método dos mínimos quadrados. Os resíduos mais utilizados estão indicados na TAB. 2.

TABELA 2 – Resíduos mais utilizados na literatura^[61].

Resíduos	Equação
R-padrão	$R_p = \frac{\sum_i y_{oi} - y_{ci} }{\sum_i y_{oi} } \quad (23)$
R-padrão ponderado	$R_{WP} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right)^{1/2} \quad (24)$
R-Bragg	$R_B = \frac{\sum_K I_{oK} - I_{cK} }{\sum_K I_{oK} } \quad (25)$
R-fator de estrutura	$R_F = \frac{\sum_K \sqrt{I_{oK}} - \sqrt{I_{cK}} }{\sum_K \sqrt{I_{oK}} } \quad (26)$

O resíduo R_B é utilizado para avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina, sendo descrito como uma medida da concordância entre a intensidade observada e calculada dos picos, pois a intensidade observada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos). I_{oK} e I_{cK} são as intensidades observada e calculada, respectivamente, para as reflexões de Bragg.

O resíduo R_{WP} considera o erro associado a cada valor da intensidade uma função do número de contagens, de forma que o fator de ponderação é dado por:

$$w_i = 1/\sqrt{\text{variância de } y_{oi}} = 1/y_{oi} \quad (27)$$

O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos.

O R_{wp} indica se o ajuste do perfil calculado para os picos ao observado está o “melhor possível”. Para bons resultados, os valores de R_{wp} devem estar entre 2% a 10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10% a 20%.

Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de R_{wp} com o valor do erro esperado. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

onde N o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento e P é o número de parâmetros refinados. O denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o resíduo.

A razão entre R_{wp} e R_{exp} é chamada de “goodnes of fit” e, ao final do refinamento esta razão deve estar próxima de 1, indicando que R_{wp} já atingiu o valor esperado para aqueles dados e nada mais pode ser melhorado.

$$\chi^2 = R_{wp}/R_{exp} \quad (29)$$

Segundo Young^[61], “um valor de χ^2 entre 1,0 e 1,3 é geralmente considerado bastante satisfatório. Um valor de 1,7, por exemplo, é provavelmente um alerta para se procurar a razão deste resultado e questionar a adequação do modelo adotado. Por outro lado, um valor de χ^2 pequeno pode querer dizer simplesmente que os erros estatísticos da medida superam em muito os erros do modelo, seja devido a uma baixa estatística ou a um alto nível de *background*”.

4.5. Síntese das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho possuem composição nominal $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ e foram sintetizadas a partir de reações no estado sólido pelo método de precursores [43,44,51,52,54,55,59,69-78], por Passos et al [48, 59]. Os precursores foram produzidos pela mistura estequiométrica, em almofariz de ágata, de 1 mol do composto $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7,17}$ (Praxair-99,9%) com 0,18 mol do composto ReO_2 (Aldrich – 99%), na forma de pó. O processo de pesagem dos compostos foi efetuado em atmosfera de N_2 , com o intuito de minimizar erros nos valores das massas nominais, relacionados à possível absorção de vapor de água presente na atmosfera ambiente. A mistura foi compactada a uma pressão de 0,5 GPa e submetida a rampas de aquecimento e resfriamento de $300^\circ\text{C}/\text{h}$, sob fluxo constante de oxigênio, em sete tratamentos térmicos. Os patamares de temperatura foram de 850°C , 900°C , 910°C e 900°C para o primeiro, segundo, terceiro e quarto tratamentos, respectivamente, com duração de 12 horas. O quinto, sexto e sétimo tratamentos tiveram duração de 12 horas e a temperatura do patamar foi fixada em 900°C .

Entre cada tratamento, o precursor foi pulverizado em um almofariz de ágata sob atmosfera de nitrogênio e novamente compactado. Para acompanhar a evolução do precursor foram efetuadas análises por difração de raios X, sob atmosfera de N_2 , após cada tratamento, e constatou-se que a amostra estabiliza sua composição após o sexto tratamento [48, 59].

Após o sétimo tratamento a amostra foi dividida em três partes e cada parte foi tratada termicamente sob fluxo de uma mistura gasosa de argônio (99,5%) e oxigênio (99,5%) em diferentes proporções, mantidos à pressão de 1 bar. A mistura de gases foi realizada em um misturador de fluxo da marca QuantaCrome e as proporções $\text{O}_2:\text{Ar}$ utilizadas foram: 5:95, 10:90 e 15:85. A finalidade de utilizar essas misturas gasosas é a de analisar a influência do O_2 sobre as propriedades supercondutoras. As amostras foram colocadas em um forno na temperatura de 850°C por 24 horas e submetidas a taxas de aquecimento e resfriamento de $300^\circ\text{C}/\text{h}$.

Os precursores, depois de sintetizados, podem ser classificados de acordo com o teor de oxigênio, pois as massas destes foram medidas antes e depois da oxigenação. Assim, o precursor tratado sob fluxo de 5% de O_2 e 95% de Ar foi denominado “subdopado”, o tratado sob fluxo de 10% de O_2 e 90% de Ar foi denominado “otimamente dopado” e o que foi tratado sob fluxo de 15% de O_2 e 85% de Ar foi denominado “sobredopado”.

Com o controle do teor do oxigênio e a síntese sendo realizada em tubos de quartzo selados pode-se manter constante a estequiometria pré-definida para os precursores, melhorando a qualidade das amostras. Com isso, o teor de oxigênio já está pré-estabelecido, não sendo necessária qualquer oxigenação após a síntese.

Os precursores obtidos após essa síntese possuíam composição $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Re – 223) e através de reações sólidas, feitas em tubos de quartzo selados, foi possível produzir três amostras do supercondutor $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg,Re–1223) com diferentes teores de oxigênio (δ).

As amostras supercondutoras foram produzidas pela mistura estequiométrica, em almofariz de ágata, de 1mol do precursor $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Re – 223) com 0,82 mol do composto HgO (Aldrich – 99%), ambos na forma de pó. O processo de pesagem e mistura dos compostos teve o mesmo cuidado que aquele feito para o preparo dos precursores, sendo realizado em atmosfera de N_2 , com o objetivo de minimizar erros nos valores das massas nominais, relacionados à possível absorção de vapor de água presente na atmosfera ambiente. As misturas em pó foram compactadas uniaxialmente a uma pressão de 0,5 GPa e, em seguida, as amostras foram envolvidas em folhas de ouro e colocadas em tubos de quartzo. Os tubos foram, então, conectados a uma bomba de vácuo de duplo estágio por uma hora para garantir a estequiometria e a ausência de CO_2 e H_2O , que são contaminantes. Depois de evacuados e selados, os três tubos com as amostras foram colocados em um forno com taxa de aquecimento de 300°C/h . Atingida a temperatura de 700°C a taxa foi reduzida para 120°C/h até a temperatura alcançar 860°C , patamar que permaneceu por 72h. A taxa de resfriamento foi de 600°C/h até chegar à temperatura ambiente.

As amostras supercondutoras sintetizadas foram denominadas:

Amostra A: precursor tratado com fluxo de 5% de O_2 , (subdopada);

Amostra B: precursor tratado com fluxo de 10% de O_2 , (otimamente dopada);

Amostra C: precursor tratado com fluxo de 15% de O_2 , (sobredopada).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Refinamento das amostras

As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetros Rigaku, modelos DMAX-2000 e MULTIFLEX, ambos com tubos selados com ânodo de cobre, monocromadores do feixe difratado de grafite pirolítico, detetores de cintilação, goniômetros com geometria Bragg-Brentano, raio goniométrico de 185 mm, operando com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. O intervalo de 2θ fixado para a medida foi de 2° a 122° com passo de $0,01^\circ$ com tempo de contagem de aproximadamente 20 segundos. A escolha dessas condições experimentais foram embasadas em trabalhos similares sobre estes materiais^[1,2,3,4]. A repetição das condições experimentais teve como finalidade obter condições idênticas às empregadas nesses trabalhos, com o propósito de refazer os refinamentos e confirmar seus resultados.

As estratégias dos refinamentos empregadas neste trabalho foram similares às seguidas por Martinez^[4], ou seja, em cada refinamento foi introduzida uma segunda fase supercondutora idêntica à primeira com o objetivo de melhorar o ajuste da função de perfil, considerando uma distribuição bimodal de tamanhos de cristalitos, com duas funções de perfil diferentes: um perfil largo para tamanhos cristalitos menores e um perfil estreito para cristalitos maiores. Tal como nos refinamentos descritos por Martinez^[4], os refinamentos levaram a duas fases com a mesma simetria cristalina e parâmetros de cela unitária ligeiramente diferentes, confirmando a segregação de duas fases supercondutoras distintas: uma fase rica em Re e a outra pobre ou isenta em Re.

A partir dos parâmetros de perfis das fases supercondutoras foram calculados os tamanhos médios de cristalitos destas fases. Para esse cálculo foram utilizados os parâmetros de perfis associados ao alargamento das linhas de difração obtidos através do programa GSAS^[66]. A função Thompson – Cox – Hasting pseudo – Voigt (função número 4 do programa GSAS) foi utilizada para o ajuste do perfil dos picos de difração. Esta função de perfil admite o modelo fenomenológico de Peter Stephens^[68] para o alargamento anisotrópico dos picos, aplicado ao método de Rietveld.

Segundo procedimento padrão para a determinação do tamanho de cristalito pelo alargamento das linhas de difração, é necessário determinar a contribuição instrumental e retirá-la do alargamento total para, só então, se obter a contribuição gerada pela amostra. Isso se faz pela determinação do alargamento das linhas de difração para

uma amostra padrão, que neste trabalho foi o hexaboreto de lantânio (LaB_6), medido nas mesmas condições experimentais das amostras. Os parâmetros de perfil obtidos no refinamento do padrão foram utilizados como parâmetros de perfil de partida para as amostras, por representarem a contribuição instrumental para o alargamento^[79]. Estes parâmetros, relacionados com a contribuição instrumental, permaneceram fixos durante todo o refinamento, sendo ajustados apenas os parâmetros de perfil relacionados com o alargamento gerado pela amostra.

Todos os refinamentos foram feitos com a exclusão da parte inicial do difratograma, entre 2° e 20° . Isto foi necessário, pois a intensidade difratada é proporcional ao volume de amostra que está difratando e, na geometria de Bragg-Brentano dos difratômetros utilizados para as medidas, a área iluminada pelo feixe de raios X em baixos ângulos ($2\theta < 17^\circ$) é maior que a área das amostras e, portanto, o espectro registrado na faixa de baixos ângulos terá intensidade menor do que teria se todo o feixe de raios X estivesse sendo difratado.

Nestes refinamentos foram introduzidas oito fases cristalinas: além das fases supercondutoras Hg,Re-1223 e Hg-1223 foram identificadas as fases residuais CaHgO_2 , BaCO_3 , CaCuO_2 , CaCuO_3 , BaCuO_2 e CuO .

5.2. Refinamento da amostra A

Na FIG. 9 é mostrado o gráfico de Rietveld para medida com radiação de cobre para a amostra A.

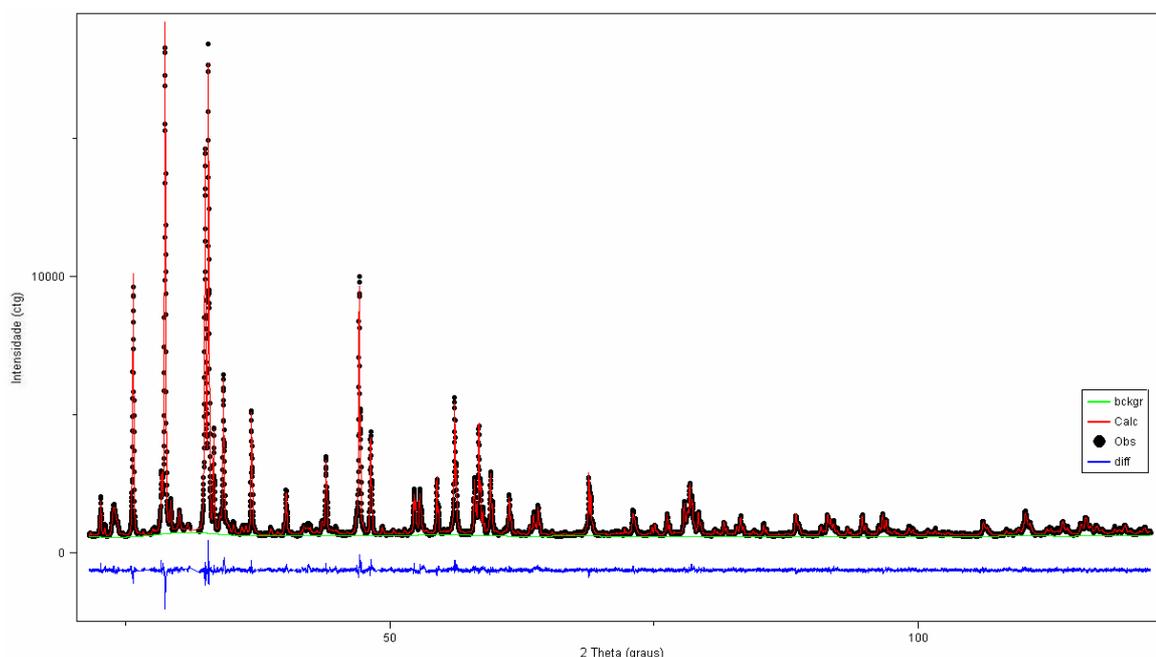


FIGURA 9 – Gráfico de Rietveld para medida com radiação de cobre para a amostra A.

Na TAB. 3 são mostrados os parâmetros estruturais refinados para a fase Hg,Re-1223 e os índices que retratam a qualidade do refinamento da amostra A.

TABELA 3 – Resultados do refinamento da amostra A para a fase HgRe-1223.

<u>Parâmetros estruturais calculados</u>					
Fórmula		Hg _{0,752} Re _{0,156} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8,688}			
Sistema cristalino		Tetragonal			
Grupo espacial		P 4/ m m m			
Parâmetros de rede (Å)		a = 3,8544(1) c = 15,6876(1)			
Volume da cela unitária (Å ³)		233,06(2)			
Densidade calculada (g/cm ³)		6,15			
Massa da célula unitária(u)		869,01			
Z		4			
<u>Coordenadas atômicas e parâmetros isotrópicos (Å²)</u>					
Átomos	Fator de ocup	X	Y	Z	Uiso
Hg	0,751(2)	0	0	0	0,0145
Ca	1,000	½	½	0,3938(2)	0,0032
Ba	1,000	½	½	0,8312(6)	0,0034
Cu1	1,000	0	0	½	0,0058
Cu2	1,000	0	0	0,3024(1)	0,0016
O1	1,000	½	0	½	0,0137
O2	1,000	½	0	0,2983(4)	0,0121
O3	0,065(1)	½	½	0	0,0137
O4	1,000	0	0	0,1274(2)	0,0134
O5	0,155(1)	0,1612(2)	0,1612(2)	0	0,0151
Re	0,155(1)	0	0	0	0,0145

TABELA 3 – Continuação.

<u>Parâmetros geométricos</u>					
Hg, Re—Ba	3,79 Å	Hg,Re—O4	2,09 Å	Cu—O—Cu	176,2(4)°
Hg—O3	2,72 Å	Hg,Re—O5	1,84 Å		
<u>Índices da qualidade do refinamento</u>					
Powder data statistics	Fitted			Background	
	Rp = 0,0352			Rp = 0,0351	
	wRp = 0,0443			wRp = 0,0433	
$\chi^2 = 1,96$	R(F ²) = 0,0453			DWd = 1,031	

Na TAB. 4, são apresentadas as porcentagens em massa das respectivas fases presentes na amostra e as densidades calculada (ρ_x) e ponderada (ρ) das fases presentes na amostra.

TABELA 4 – Quantificação das fases presentes na amostra A.

Fases	% em massa	ρ_x (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)
HgRe-1223	50,2(1)	6,1	5,8
Hg-1223	27,5(2)	6,2	
HgCaO ₂	1,0(1)	6,6	
BaCO ₃	5,9(1)	4,4	
CaCuO ₂	4,8(1)	4,8	
CaCuO ₃	2,7(1)	4,2	
BaCuO ₂	7,4(1)	5,5	
CuO	0,1(1)	6,5	

Na TAB. 5 são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros de rede e volumes das celas unitárias para as fases presentes na amostra A.

TABELA 5 – Parâmetros estruturais obtidos do refinamento da amostra A.

Parâmetros de rede							
Fases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	V (Å ³)
HgRe-1223	3,8544(1)	3,8544(1)	15,6876(1)	90°	90°	90°	233,06(2)
Hg-1223	3,8553(4)	3,8553(4)	15,6933(2)	90°	90°	90°	233,26(7)
HgCaO ₂	3,5643(2)	3,5643(2)	18,613(2)	90°	90°	120°	204,79(3)
BaCO ₃	5,2602(7)	8,9073(1)	6,4005(9)	90°	90°	90°	299,89(8)
CaCuO ₂	2,8103(3)	6,3232(6)	10,5717(1)	90°	90°	90°	187,86(3)
CaCuO ₃	12,2083(2)	3,7677(7)	3,2616(4)	90°	90°	90°	150,02(4)
BaCuO ₂	18,2841(3)	18,2841(3)	18,2841(3)	90°	90°	90°	6112,54(3)
CuO	4,6633(4)	3,4162(1)	5,1377(0)	90°	99,71(0)°	90°	80,67(0)

5.2.1. Tamanho de cristalito da amostra A

A análise de tamanho de cristalito foi realizada com o ajuste dos parâmetros que determinam a anisotropia do cristalito. Na TAB. 6 são indicados os resultados da análise nas direções perpendicular (TC_{\perp}) e paralela (TC_{\parallel}) ao eixo de anisotropia (001) para as duas fases supercondutoras HgRe-1223 e Hg-1223.

TABELA 6 – Análise anisotrópica de tamanho de cristalito para as fases HgRe-1223 e Hg-1223 para a amostra A.

Fases	TC_{\perp} (Å)	TC_{\parallel} (Å)
HgRe-1223	3015	2317
Hg-1223	547	445

O método de alargamento de perfis é considerado pouco preciso para tamanhos de cristalitos maiores que 1000 Å, portanto os valores encontrados para a fase 1 podem não representar os tamanhos de cristalitos reais. Porém, pode-se afirmar que os cristalitos apresentam tamanhos muito superiores a 1000 Å, evidenciando uma alta cristalinidade dessa fase. Comparando os tamanhos de cristalitos entre as fases, pode-se concluir que a fase Hg,Re-1223 possui cristalitos muito maiores que a fase Hg-1223.

5.3. Refinamento da amostra B

Na FIG. 10, mostra-se o gráfico de Rietveld para medida com radiação de cobre para a amostra B.

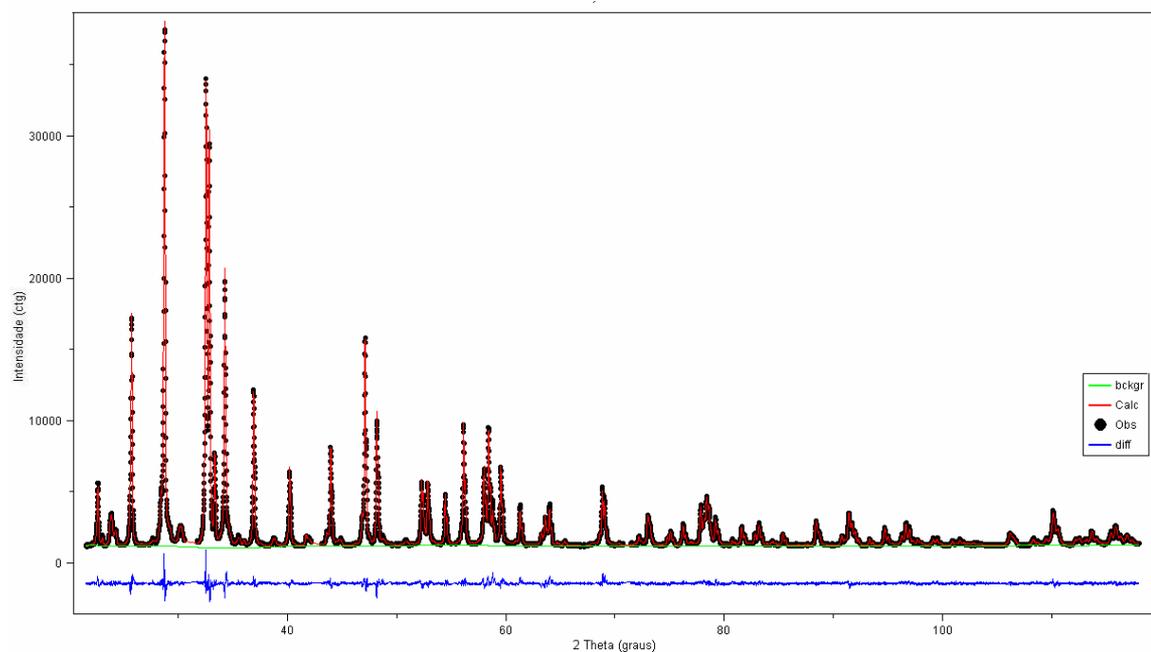


FIGURA 10 – Gráfico de Rietveld para medida com a radiação de cobre para a amostra B.

Na TAB. 7 são mostrados os parâmetros estruturais refinados para a fase Hg_{0,750}Re_{0,184}Ba₂Ca₂Cu₃O_{8,793} e os índices que retratam a qualidade do refinamento da amostra B.

TABELA 7 – Resultados do refinamento da amostra B para a fase HgRe-1223.

<u>Parâmetros estruturais calculados</u>	
Fórmula	Hg _{0,750} Re _{0,184} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8,793}
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	P 4/ m m m
Parâmetros de rede (Å)	a = 3,8542(1) c = 15,6883(1)
Volume da cela unitária (Å ³)	233,05(1)
Densidade calculada (g/cm ³)	6,20
Massa da célula unitária (u)	870,82
Z	4

TABELA 7 – Continuação

<u>Coordenadas atômicas e parâmetros isotrópicos (Å²)</u>					
Átomos	Fator de ocup.	X	Y	Z	Uiso
Hg	0,750(1)	0	0	0	0,0077
Ca	1,000	½	½	0,3954(1)	0,0063
Ba	1,000	½	½	0,8285(3)	0,0093
Cu1	1,000	0	0	½	0,0077
Cu2	1,000	0	0	0,2984(6)	0,0073
O1	1,000	½	0	½	0,0129
O2	1,000	½	0	0,2993(1)	0,0169
O3	0,056(1)	½	½	0	0,0191
O4	1,000	0	0	0,1349(1)	0,0122
O5	0,184(1)	0,1642(1)	0,1642(1)	0	0,0130
Re	0,184(1)	0	0	0	0,0077
<u>Parâmetros geométricos</u>					
Hg, Re—Ba	3,82 Å	Hg,Re—O4	2,11 Å	Cu—O—Cu	179,2(1)°
Hg—O3	2,72 Å	Hg,Re—O5	1,83 Å		
<u>Índices da qualidade do refinamento</u>					
Powder data statistics	Fitted		Background		
	Rp = 0,0298		Rp = 0,0312		
	wRp = 0,0387		wRp = 0,0405		
$\chi^2 = 3,08$		R(F ²) = 0,0429		DWd = 0,692	

Na TAB. 8, são apresentadas as porcentagens em massa das fases presentes na amostra e as densidades calculada (ρ_x) e ponderada (ρ) das fases presentes na amostra.

TABELA 8 – Quantificação das fases presentes na amostra B.

Fases	% em massa	ρ_x (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)
HgRe-1223	70,0(1)	6,2	6,1
Hg-1223	11,8(1)	6,2	
HgCaO ₂	4,2(1)	6,5	
BaCO ₃	2,7(1)	4,3	
CaCuO ₂	2,7(1)	4,8	
CaCuO ₃	2,6(1)	4,2	
BaCuO ₂	2,8(1)	5,6	
CuO	3,1(1)	6,4	

Na TAB. 9 são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros de rede e volumes das celas unitárias para as fases presentes na amostra B.

TABELA 9 – Parâmetros estruturais obtidos do refinamento da amostra B.

Parâmetros de rede							
Fases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	V (Å ³)
HgRe-1223	3,8542(1)	3,8542(1)	15,6883(5)	90°	90°	90°	233,05(1)
Hg-1223	3,8527(1)	3,8527(1)	15,7083(0)	90°	90°	90°	233,16(2)
HgCaO ₂	3,5903(2)	3,5903(2)	18,6609(1)	90°	90°	120°	208,32(5)
BaCO ₃	5,3107(5)	8,9283(1)	6,4356(9)	90°	90°	90°	305,15(6)
CaCuO ₂	2,8063(3)	6,3204(6)	10,5738(1)	90°	90°	90°	187,55(3)
CaCuO ₃	12,2180(2)	3,7627(7)	3,2668(5)	90°	90°	90°	150,19(2)
BaCuO ₂	18,2776(1)	18,2776(1)	18,2776(1)	90°	90°	90°	6106,01(1)
CuO	4,7174(9)	3,4565(1)	5,1340(9)	90°	99,59(2) °	90°	82,54(3)

5.3.1. Tamanho de cristalito da amostra B

A análise de tamanho de cristalito foi realizada com o ajuste dos parâmetros que determinam a anisotropia do cristalito. Na TAB. 10 indica-se os resultados da análise nas direções perpendicular (TC_{\perp}) e paralela (TC_{\parallel}) ao eixo de anisotropia (001) para as duas fases supercondutoras, HgRe-1223 e Hg-1223.

TABELA 10 – Análise anisotrópica de tamanho de cristalito para as fases HgRe-1223 e Hg-1223 para a amostra C.

Fases	TC_{\perp} (Å)	TC_{\parallel} (Å)
HgRe-1223	2441	2269
Hg-1223	305	450

Os valores encontrados para a fase 1 evidenciam uma alta cristalinidade dessa fase. Comparando os tamanhos de cristalitos entre as fases, pode-se concluir que a fase Hg,Re-1223 possui cristalitos muito maiores que a fase Hg-1223.

5.4. Refinamento da amostra C

Na FIG. 11, mostra-se o gráfico de Rietveld para medida com radiação de cobre para a amostra C.

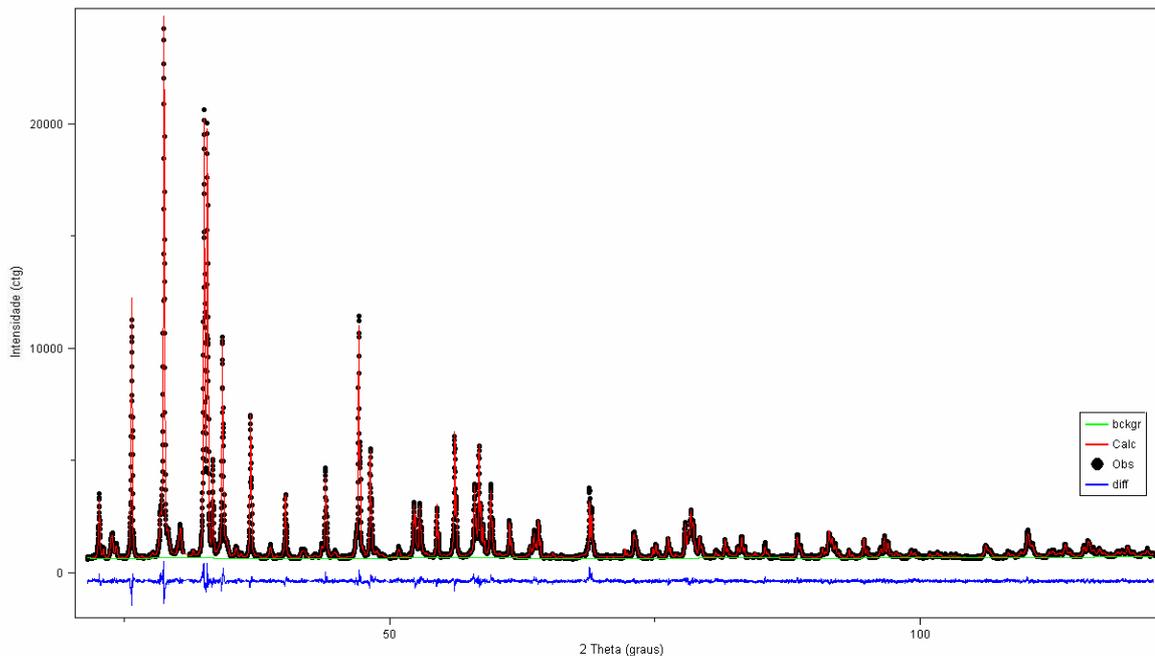


FIGURA 11 – Gráfico de Rietveld para medida com a radiação de cobre para a amostra C.

Na TAB. 11 são mostrados os parâmetros estruturais refinados para a fase Hg_{0,765}Re_{0,187}Ba₂Cu₃O_{8,853} e os índices que retratam a qualidade do refinamento da amostra C.

TABELA 11 – Resultados do refinamento da amostra C para a fase HgRe-1223.

<u>Parâmetros estruturais calculados</u>					
Fórmula	Hg _{0,765} Re _{0,187} Ba ₂ Cu ₃ O _{8,853}				
Sistema cristalino	Tetragonal				
Grupo espacial	P 4/ m m m				
Parâmetros de rede (Å)	a = 3,8543(1) c = 15,6897(7)				
Volume da cela unitária (Å ³)	233,09(2)				
Densidade calculada (g/cm ³)	6,23				
Massa da célula unitária (u)	875,37				
Z	4				
<u>Coordenadas atômicas e parâmetros isotrópicos (Å²)</u>					
Átomos	Fator de ocup.	X	Y	Z	Uiso
Hg	0,765(2)	0	0	0	0,0154
Ca	1,000	½	½	0,3973(1)	0,0054
Ba	1,000	½	½	0,8299(5)	0,0063
Cu1	1,000	0	0	½	0,0063
Cu2	1,000	0	0	0,2982(1)	0,0070
O1	1,000	½	0	½	0,0148
O2	1,000	½	0	0,5010(3)	0,0153
O3	0,103(1)	½	½	0	0,0162
O4	1,000	0	0	0,1274(2)	0,0156
O5	0,187(2)	0,1587(1)	0,1587(1)	0	0,0149
Re	0,187(2)	0	0	0	0,01538

TABELA 11 – Continuação.

Parâmetros geométricos					
Hg,Re—Ba	3,81 Å	Hg,Re—O4	2,00 Å	Cu—O—Cu	177,5(1)°
Hg—O3	2,72 Å	Hg,Re—O5	1,85 Å		
Índices da qualidade do refinamento					
Powder data statistics		Fitted		Background	
		Rp = 0,0366		Rp = 0,0376	
		wRp = 0,0465		wRp = 0,0473	
$\chi^2 = 2,38$		R(F ²) = 0,0490		DWd = 0,874	

Na TAB. 12 são apresentadas as porcentagens em massa das respectivas fases presentes na amostra e as densidades calculada (ρ_x) e ponderada (ρ) das fases presentes na amostra.

TABELA 12 – Quantificação das fases presentes na amostra C.

Fases presentes	% em massa	ρ_x (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)
HgRe-1223	47,8(1)	6,2	6,1
Hg-1223	34,4(1)	6,2	
HgCaO ₂	3,4(1)	6,5	
BaCO ₃	3,6(1)	4,3	
CaCuO ₂	2,9(1)	4,6	
CaCuO ₃	1,9(1)	3,9	
BaCuO ₂	3,5(1)	6,0	
CuO	2,2(1)	6,5	

Na TAB. 13 são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros de rede e volumes das celas unitárias para as fases presentes na amostra C.

TABELA 13 – Parâmetros estruturais obtidos do refinamento da amostra C.

Parâmetros de rede							
Fases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	V (Å ³)
HgRe-1223	3,8543(1)	3,8543(1)	15,6897(1)	90°	90°	90°	233,09(2)
Hg-1223	3,8552(4)	3,8552(4)	15,6935(2)	90°	90°	90°	233,24(7)
HgCaO ₂	3,5869(1)	3,5869(1)	18,6534(2)	90°	90°	120°	207,84(3)
BaCO ₃	5,3124(7)	8,9153(1)	6,4229(1)	90°	90°	90°	304,20(7)
CaCuO ₂	2,8055(4)	6,3199(1)	10,5702(1)	90°	90°	90°	187,42(5)
CaCuO ₃	12,5450(3)	3,8443(7)	3,3247(5)	90°	90°	90°	160,34(6)
BaCuO ₂	18,3107(1)	18,3107(1)	18,3107(1)	90°	90°	90°	6139,33(1)
CuO	4,6826(1)	3,4014(5)	5,1439(1)	90°	99,86(1)°	90°	80,72(3)

5.4.1. Tamanho de cristalito da amostra C

A análise de tamanho de cristalito foi realizada com o ajuste dos parâmetros que determinam a anisotropia do cristalito. Na TAB. 14 são apresentados os resultados da análise nas direções perpendicular (TC_{\perp}) e paralela (TC_{\parallel}) ao eixo de anisotropia (001) para as duas fases supercondutoras, HgRe-1223 e Hg-1223.

TABELA 14 – Análise anisotrópica de tamanho de cristalito para as fases HgRe-1223 e Hg-1223 para a amostra C.

Fases	TC_{\perp} (Å)	TC_{\parallel} (Å)
HgRe-1223	2839	2625
Hg-1223	473	463

Os valores encontrados para a fase 1 evidenciam uma alta cristalinidade dessa fase. Comparando os tamanhos de cristalitos entre as fases, pode-se concluir que a fase Hg,Re-1223 possui cristalitos muito maiores que a fase Hg-1223.

5.5. Principais resultados dos refinamentos das amostras A, B e C

Na TAB. 15 são mostrados os valores das porcentagens em massa das fases supercondutoras (Hg,Re-1223 e Hg-1223) e das fases residuais (CaHgO₂, BaCO₃, CaCuO₂, CaCuO₃, BaCuO₂ e CuO) presentes nas três amostras.

Desta tabela, pode-se concluir que a amostra B apresenta maior porcentagem da fase Hg,Re-1223 e menor porcentagem da fase Hg-1223 em comparação as outras amostras. Desse modo, o tratamento com fluxo de 10% de O₂, utilizado na síntese da amostra B, favorece uma melhor estabilização da fase Hg,Re-1223 do que da fase Hg-1223.

TABELA 15 – Quantificação das fases presentes na amostra A, B e C.

Fases	Amostra A % em massa	Amostra B % em massa	Amostra C % em massa
Hg,Re-1223	50,2(1)	70,0(1)	47,8(1)
Hg-1223	27,5(2)	11,8(1)	34,4(1)
Fases supercondutoras	77,7	81,8	82,2
HgCaO ₂	1,0(1)	4,2(1)	3,4(1)
BaCO ₃	5,9(1)	2,7(1)	3,6(1)
CaCuO ₂	4,8(1)	2,7(1)	2,9(1)
CaCuO ₃	2,7(1)	2,6(1)	1,9(1)
BaCuO ₂	7,4(1)	2,8(1)	3,5(1)
CuO	0,1(1)	3,1(1)	2,2(1)
Fases residuais	21,9	18,1	17,5

A densidade média ponderada das fases para cada amostra é apresentada na TAB.16

TABELA 16 – Densidade média ponderada das fases presentes na amostra A, B e C.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
ρ (g/cm³)	5,8	6,1	6,1

A densidade média ponderada das fases aumenta da amostra A para B e se estabiliza da amostra B para a C.

Na TAB. 17 são apresentados os parâmetros de rede das fases Hg,Re-1223 e Hg-1223 para cada amostra.

TABELA 17 – Parâmetros estruturais obtidos do refinamento da amostra A, B e C.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
<i>a</i> fase Hg,Re-1223 (Å)	3,8544(1)	3,8542(1)	3,8543(1)
<i>a</i> fase Hg-1223 (Å)	3,8553(4)	3,8527(1)	3,8552(4)
<i>c</i> fase Hg,Re-1223 (Å)	15,6876(1)	15,6883(5)	15,6897(1)
<i>c</i> fase Hg-1223 (Å)	15,6933(2)	15,7083(0)	15,6935(2)
<i>c/a</i> fase Hg,Re-1223 (Å)	4,07	4,07	4,07
<i>c/a</i> fase Hg-1223 (Å)	4,07	4,07	4,07
<i>V</i> fase Hg,Re-1223 (Å³)	233,06(2)	233,05(1)	233,09(2)
<i>V</i> fase Hg-1223 (Å³)	233,26(7)	233,16(2)	233,24(7)

Comparando os parâmetros estruturais obtidos do refinamento das três amostras pode-se observar que:

- o parâmetro de rede *a* é menor na amostra B em ambas as fases;
- o parâmetro de rede *c* é maior na amostra C para a fase Hg,Re-1223 e na amostra B para a fase Hg-1223;
- os volumes de cela unitária, em ambas as fases, são menores na amostra B;
- a razão de *c/a* não varia nas amostras, ou seja, não varia com o grau de oxigenação. Isto aponta que a anisotropia das amostras é semelhante, não se podendo relacioná-la com as diferentes propriedades físicas apresentadas pelas amostras.

As distâncias de ligação Re-O na coordenação octaédrica do rênio não foram refinadas pois, como o contraste no espalhamento de raios X por átomos de número atômico muito diferentes é baixo, não haveria precisão na determinação das posições atômicas^[4]. Assim, foram utilizadas as distâncias de coordenação determinadas por Martinez^[4] pela técnica de EXAFS, mostradas na TAB. 18.

Os valores do ângulo de ligação Cu—O—Cu no plano O—Cu não central da cela unitária da fase Hg,Re-1223, obtidos a partir das posições atômicas fornecidas pelos refinamentos, são apresentados na TAB. 18.

TABELA 18 – Parâmetros geométricos obtidos para a amostra A, B e C.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Re — O4 (apical) (Å)	2,09	2,11	2,00
Re — O5 (planar) (Å)	1,84	1,83	1,85
Cu—O—Cu (°)	176,2(4)	179,2(1)	177,5(1)

Na TAB. 18 pode se observar que para a amostra B as camadas CuO₂ externas possuem ângulo de ligação Cu—O—Cu superior aos ângulos apresentados pelas outras duas amostras, e mais próximo de 180°.

Na TAB. 19 pode-se observar que a amostra A, para a fase Hg,Re-1223, apresenta os menores valores, tanto para as ocupações parciais do Hg e do Re como para a ocupação total do sítio cristalográfico 000. O Re, ao substituir o Hg na estrutura da fase Hg,Re-1223, leva consigo átomos extras de oxigênio e, dependendo da quantidade de oxigênio disponível, essa incorporação pode ocorrer com maior ou menor facilidade. No caso da amostra A, como o grau de oxigenação é menor, o fator de ocupação do Re também é menor. Comparando a amostra B com a amostra A, a ocupação do Re aumenta consideravelmente (variação de 0,029), pois a quantidade de átomos de oxigênio disponíveis para a coordenação com o Re é maior, facilitando a incorporação do Re na estrutura da fase. Entretanto, para a amostra C onde a disponibilidade de oxigênio é superior à da amostra B, há uma saturação na incorporação do Re, resultando no pequeno aumento (variação de 0,003) na ocupação do Re, quando comparada à amostra B.

TABELA 19 – Fatores de ocupação obtidos do refinamento da amostra A, B e C.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Occ. Hg fase Hg,Re-1223	0,720	0,750	0,765
Occ. Re fase Hg,Re-1223	0,155	0,184	0,187
Occ. Sítio 0 0 0 Hg,Re-1223	0,906	0,934	0,952

Na TAB. 20 são apresentados os valores da estequiometria de oxigênio da fase Hg,Re-1223 das amostras, obtidos a partir dos refinamentos. Estes valores crescentes mostram que os tratamentos sob diferentes fluxos de O₂/Ar produziram amostras com diferentes estequiometrias de oxigênio. Estes diferentes valores estequiométricos, quando comparados às temperaturas críticas das amostras mostrado na FIG. 11, permitem a classificação das amostras A, B e C como subdopada, otimamente dopada e sobredopada respectivamente, similarmente ao comportamento esperado para estes materiais, apresentado na FIG. 4.

TABELA 20 – Estequiometria do oxigênio na fase Hg,Re-1223 obtidos do refinamento da amostra A, B e C.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Esteq. do oxigênio δ fase Hg,Re-1223	8,70	8,80	8,85

Os tamanhos de cristalitos calculados nas direções perpendicular (TC_{\perp}) e paralela (TC_{\parallel}) ao eixo de anisotropia (001) para as duas fases supercondutoras, HgRe-1223 e Hg-1223, presentes nas amostras A, B e C estão indicados na TAB. 21.

TABELA 21 – Análise anisotrópica de tamanho de cristalito para as fases HgRe-1223 e Hg-1223 para a amostra A, B e C.

		Amostra A	Amostra B	Amostra C
Hg,Re-1223	TC_{\perp} (Å)	3015	2441	2839
	TC_{\parallel} (Å)	2317	2269	2625
Hg-1223	TC_{\perp} (Å)	547	305	473
	TC_{\parallel} (Å)	445	450	463

Na direção perpendicular ao eixo anisotrópico os tamanhos de cristalito calculados para ambas as fases da amostra B são menores que os calculados para as amostra A e C. Na direção paralela, para a fase Hg,Re-1223, a amostra B também apresenta o menor valor do tamanho de cristalito.

Estes resultados mostram que a amostra cujo precursor foi tratado em fluxo de oxigênio/argônio na proporção 90:10, denominada amostra B, apresenta características

ligeiramente diferentes das duas outras amostras. Estes resultados, quando comparados aos resultados das propriedades supercondutoras, tais como temperatura crítica e resistividade elétrica mostrados nas FIG. 11 e 12, medidos nas mesmas amostras e reportados por Passos^[1,59], mostram que a amostra B possui melhores propriedades supercondutoras. Isto permite concluir que o melhor comportamento supercondutor está relacionado a estas características estruturais e micro-estruturais e que, portanto, esta amostra pode ser classificada como otimamente dopada quanto ao seu teor de oxigênio.

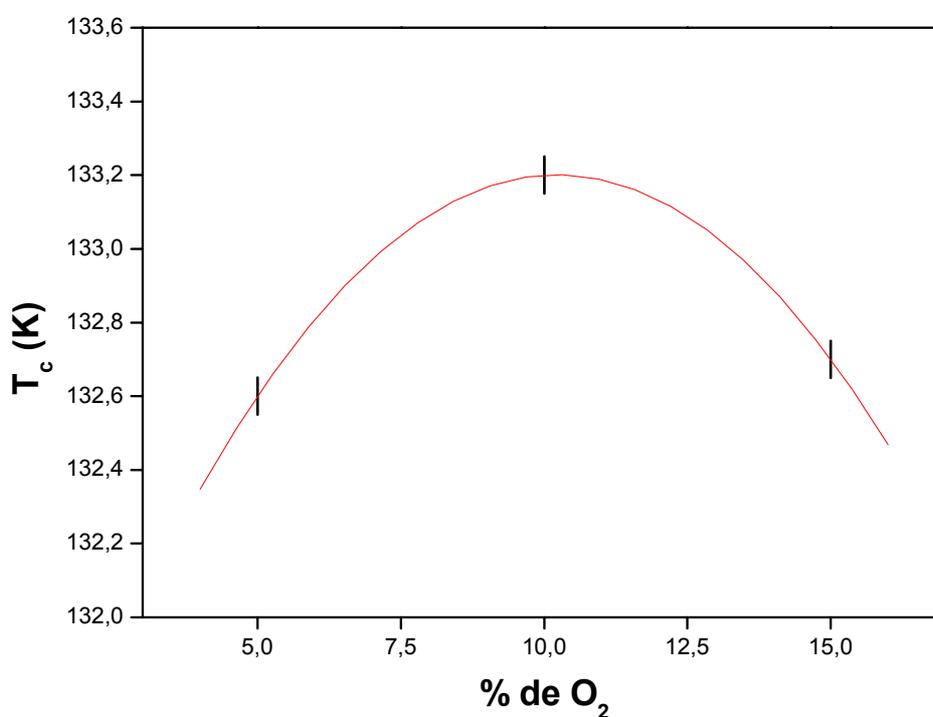


FIGURA 11 – Gráfico das temperaturas críticas de transição obtidas para a amostra A, B e C^[1,59].

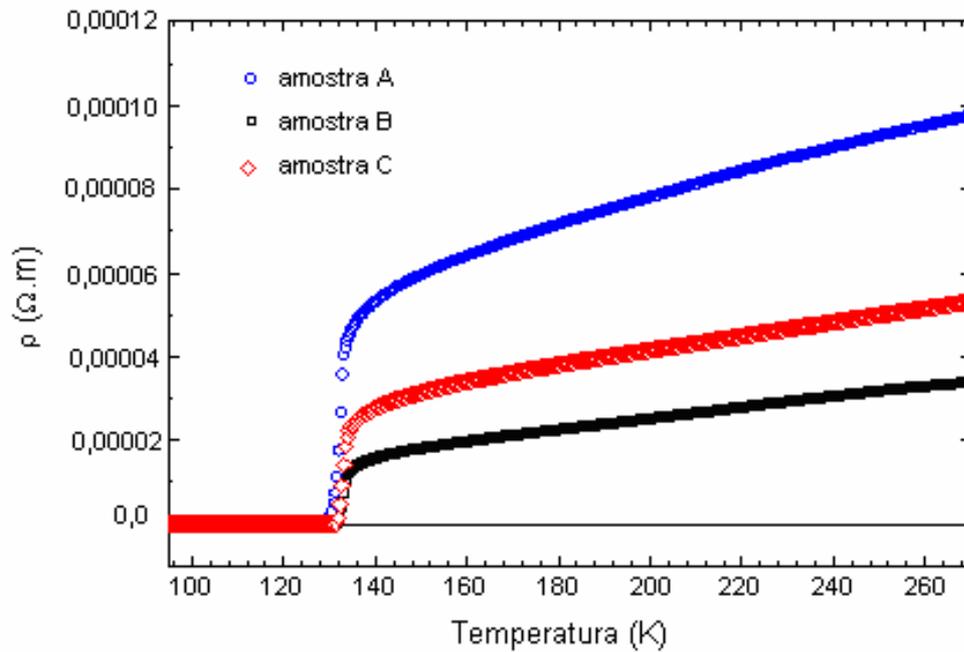


FIGURA 12 – Gráfico da dependência da resistividade elétrica pela temperatura para a amostra A, B e C^[1,59].

Da FIG. 11 pode-se observar que a temperatura crítica está relacionada à estequiometria de oxigênio, que por sua vez depende do fluxo de oxigênio usado na síntese do supercondutor. Pode-se perceber que a curva atinge um máximo próximo de 10% de O₂, que corresponde à amostra B, indicando que essa quantidade implica em melhores propriedades supercondutoras.

Da FIG. 12 pode-se notar que a amostra B apresenta menor resistividade elétrica AC em relação às outras amostras.

5.6 Cálculo do ângulo de Bragg

Para determinar a posição dos picos ajustados pelas curvas de Gauss, usadas no cálculo das áreas relacionadas às duas fases supercondutoras presentes na reflexão 001, se faz necessário, primeiramente, o cálculo da distância interplanar da reflexão 001. Para o caso da simetria tetragonal, a distância interplanar é definida pela equação 30^[65].

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (30)$$

onde a e c são os parâmetros de rede e h , k e l são os índices de Muller. No caso da reflexão 001, temos $h = k = 0$ e $l = 1$. Substituindo esses valores de hkl , a distância interplanar se reduz ao parâmetro c , mostrada pela equação 31.

$$d_{111} = c \quad (31)$$

Os valores da distância interplanar obtidos pelo refinamento de Rietveld para as fases supercondutoras presentes nas amostras A, B e C são exibidos na TAB. 22.

TABELA 22 – Valores da distância interplanar das fases supercondutoras nas amostras

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
d_{hkl} fase Hg,Re-1223 (Å)	15,687(1)	15,688(1)	15,689(1)
d_{hkl} fase Hg-1223 (Å)	15,693(1)	15,708(1)	15,693(1)

Para o cálculo do ângulo de Bragg relativo a esse plano, substitui-se esses valores na lei de Bragg, com $\lambda = 1,54056$ Å, definida pela equação 32^[65].

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (32)$$

Na TAB. 23 são apresentados os valores dos ângulos de Bragg utilizados nos cálculos das áreas para cada fase.

TABELA 23 – Ângulos de Bragg calculados das fases supercondutoras.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
2θ fase Hg,Re-1223 (Å)	5,628(1)	5,628(1)	5,628(1)
2θ fase Hg-1223 (Å)	5,626(1)	5,621(1)	5,626(1)

5.6.1. Cálculo das áreas integradas

Nas FIG. 13 – 15 são apresentados os ajustes de duas funções de Gauss na reflexão 001 de cada amostra, em medidas feitas com o comprimento de onda de 1,54056 Å. As curvas em cor azul correspondem à fase Hg,Re-1223, as curvas de cor verde à fase Hg-1223 e as curvas em vermelho representam as somas das curvas.

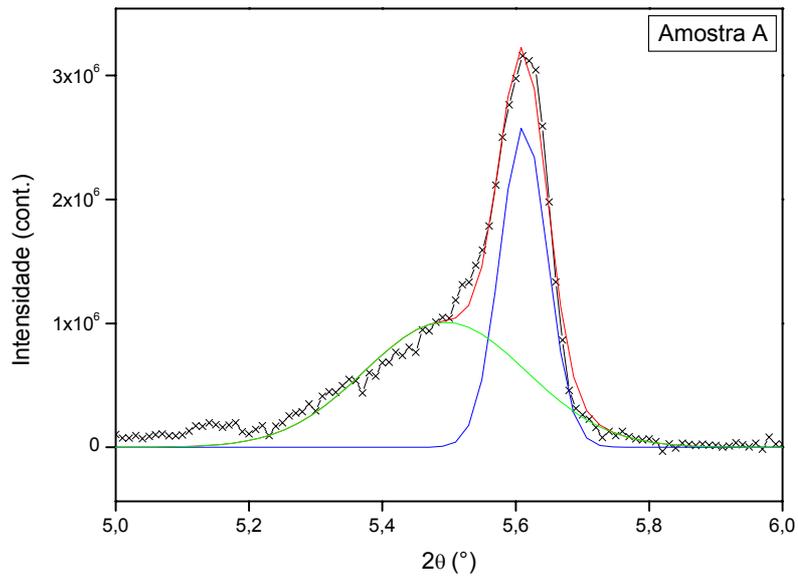


FIGURA 13 – Ajuste das funções de Gauss na reflexão 001 da amostra A medido com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

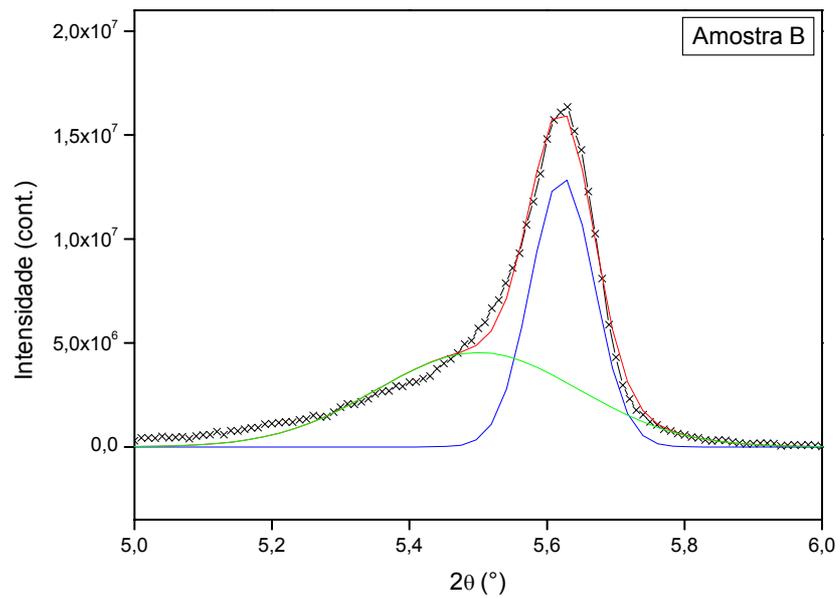


FIGURA 14 – Ajuste das funções de Gauss na reflexão 001 da amostra B medido com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

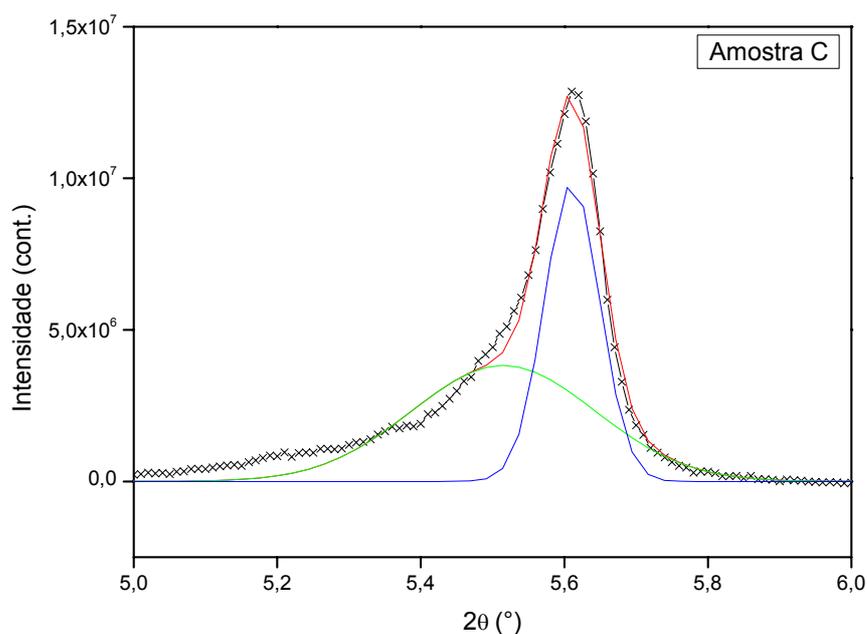


FIGURA 15 – Ajuste das funções de Gauss na reflexão 001 da amostra C medido com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

Na TAB. 24 são apresentados os cálculos das áreas de cada curva ajustada por uma função de Gauss.

TABELA 24 – Cálculos das áreas para cada função Gaussiana ajustada.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Área 1	312,82(1)	1693,88(1)	1243,92(1)
Área 2	236,36(1)	1541,66(1)	1000,05(1)

A área 1 está relacionada à reflexão 001 da fase Hg-1223 e a área 2 relacionada à reflexão 001 da fase Hg,Re-1223

No refinamento de Rietveld destas amostras foi utilizada a correção para orientação preferencial, segundo o modelo de March-Dollase^[67], que corrige as intensidades calculadas para uma dada família de planos hkl de modo a ajustá-las às intensidades medidas. Desse modo, as áreas foram multiplicadas pela fração da orientação preferencial de cada fase, retirando-se a contribuição (peso) da orientação preferencial nas intensidades calculadas.

Na TAB. 25 são apresentadas as frações de orientação preferencial de cada fase em cada amostra.

TABELA – 25: Fração da orientação preferencial de cada fase supercondutora.

	Hg,Re-1223		Hg-1223	
	Razão	Fração	Razão	Fração
Amostra A	0,9676	0,7917	0,9339	1,0000
Amostra B	0,8069	0,7746	0,8049	0,4633
Amostra C	0,8287	0,7836	0,8099	0,9591

A razão entre as áreas considerando o peso da orientação preferencial de cada fase é apresentada na TAB. 26.

TABELA – 26: Razão entre as áreas considerando o peso da orientação preferencial de cada fase.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
A2/(A1+A2)	0,38	0,60	0,40

A porcentagem de cada fase supercondutora e a razão entre essas porcentagens, obtidas do refinamento estão exibidas na TAB.27

TABELA 27 – Porcentagem de cada fase supercondutora e a razão entre cada fase.

	Hg,Re-1223	Hg-1223	Razão entre as fases
Amostra A	50,2(1)	27,5(1)	0,64
Amostra B	70,0(1)	11,8(1)	0,85
Amostra C	47,8(1)	34,4(1)	0,58

As razões entre as áreas calculadas pelo ajuste de duas funções de Gauss (curva preta) e as razões entre as porcentagens de cada fase obtidas através dos refinamentos (curva vermelha), são exibidas na FIG. 16.

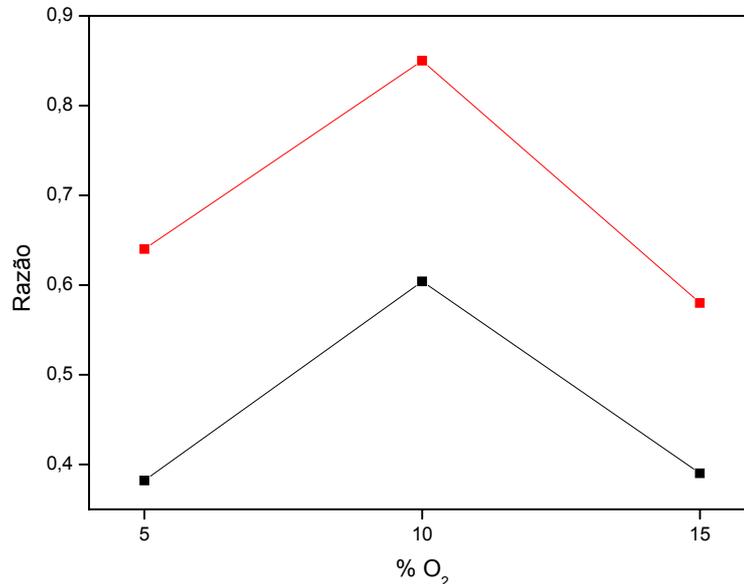


FIGURA 16 – Razões entre as áreas calculadas pelo ajuste de duas funções de Gauss e as razões entre as porcentagens de cada fase obtidas através dos refinamentos

Na FIG. 16 pode-se perceber que as curvas apresentam o mesmo comportamento, confirmando o comportamento da proporção das fases nas amostras. A diferença entre os valores absolutos pode ser atribuída a toda cadeia de incertezas no processo de refinamento, principalmente na correção da orientação preferencial e também às incertezas no ajuste das curvas ao perfil experimental. Entretanto, analisando a FIG. 16 pode-se concluir que a somatória das incertezas resulta num valor constante que justifica a semelhança entre as duas curvas deslocadas de um valor constante.

O gráfico da FIG. 16 confirma o resultado de que a amostra B possui a maior proporção da fase Hg,Re-1223 em relação às outras amostras indicando que o tratamento sob fluxo de 10% de O₂ favorece a formação da fase Hg,Re-1223 em detrimento da fase Hg-1223.

5.7. Difração anômala

O método de difração anômala consiste na obtenção do espectro de difração de raios X medidos em energia próxima a uma borda de absorção de um átomo a ser estudado, de modo a ressaltar o espalhamento por esse átomo, aumentando assim a intensidade difratada. Uma outra medida, realizada em energia afastada das bordas de

absorção, terá intensidades determinadas pela condição normal de difração. A diferença entre as intensidades na condição anômala e normal será o indicativo da presença ou não desse átomo na estrutura estudada.

Foram realizadas medidas de difração de raios X com radiação síncrotron em outras três amostras supercondutoras similares às amostras discutidas acima, nomeadas A', B' e C'. As medidas foram obtidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS – na estação D10B - XPD, em duas energias distintas para cada amostra: $E = 10533 \text{ eV}$ ($\lambda = 1,1770 \text{ \AA}$) e $E = 6929 \text{ eV}$ ($\lambda = 1,7892 \text{ \AA}$), que correspondem, respectivamente, à energia próxima e à afastada da borda de absorção L_{III} do rênio.

Devido a problemas instrumentais da linha, os difratogramas obtidos não tinham qualidade suficiente para o refinamento pelo método de Rietveld, impossibilitando uma análise quantitativa de fases. Porém estas medidas puderam ser utilizadas para uma análise das reflexões 001 das fases Hg-1223 e Hg,Re-1223. Assim, foi possível aplicar a técnica de espalhamento anômalo de raios X, ressaltando o espalhamento dos átomos de rênio e confirmar a segregação de duas fases reportada por Martinez^[1,2,3,4], sendo uma rica em Re e a outra pobre ou isenta em Re.

Na condição de espalhamento anômalo o plano basal da cela unitária que contém os átomos de Re, terá o fator de espalhamento intensificado e, conseqüentemente, haverá um aumento da intensidade difratada por essa fase em relação à condição normal. A fase sem Re não terá sua intensidade aumentada na condição anômala em relação à difração normal. Assim, a razão entre as áreas sob os picos das fases Hg,Re-1223 e Hg-1223 serão diferentes, sendo maior na energia de 105533 eV do que na energia de 6929 eV, confirmando a diferença no conteúdo de rênio nas duas fases.

As reflexões 001 destas três amostras apresentam acentuada assimetria, tal como as apresentadas pelas amostras A, B e C analisadas com radiação de cobre. Devido às assimetrias não houve um bom ajuste para uma única curva e foram tentados ajustes com mais curvas, só se obtendo bons resultados com o ajuste de duas curvas. Este fato corrobora a hipótese da segregação de duas fases neste composto^[1,2,3,4]. Foram também calculadas as áreas integradas destas curvas para cada amostra em cada energia. Nas FIG. 17 – 22 são mostrados os ajustes das curvas e as áreas integradas calculadas.

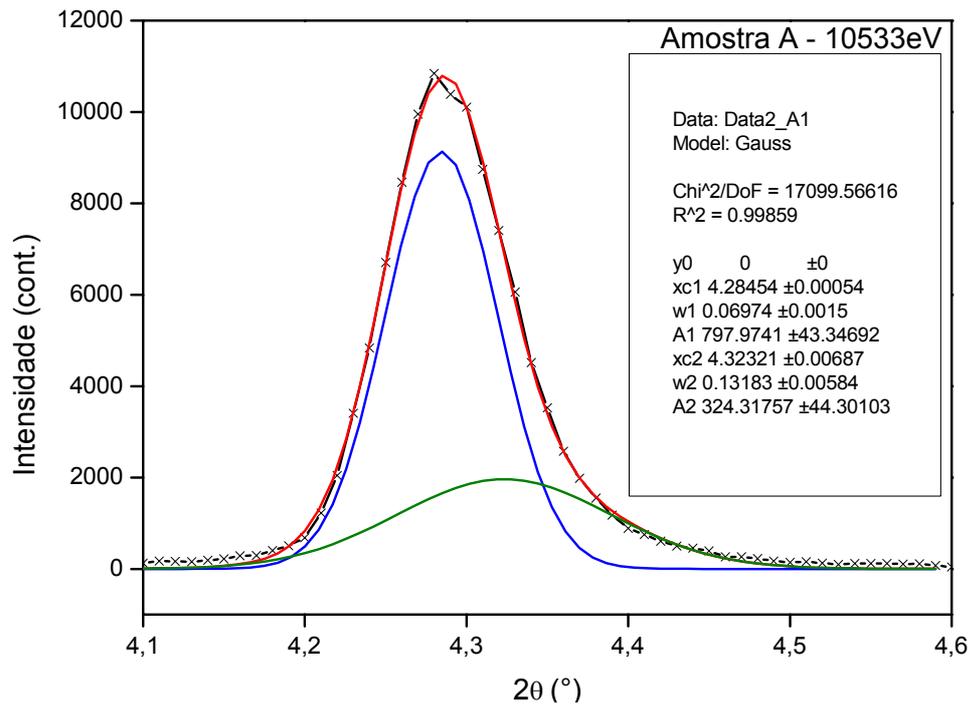


FIGURA 17 – Ajuste das funções de Gauss na reflexão 001 da amostra A medido com E = 10533 eV.

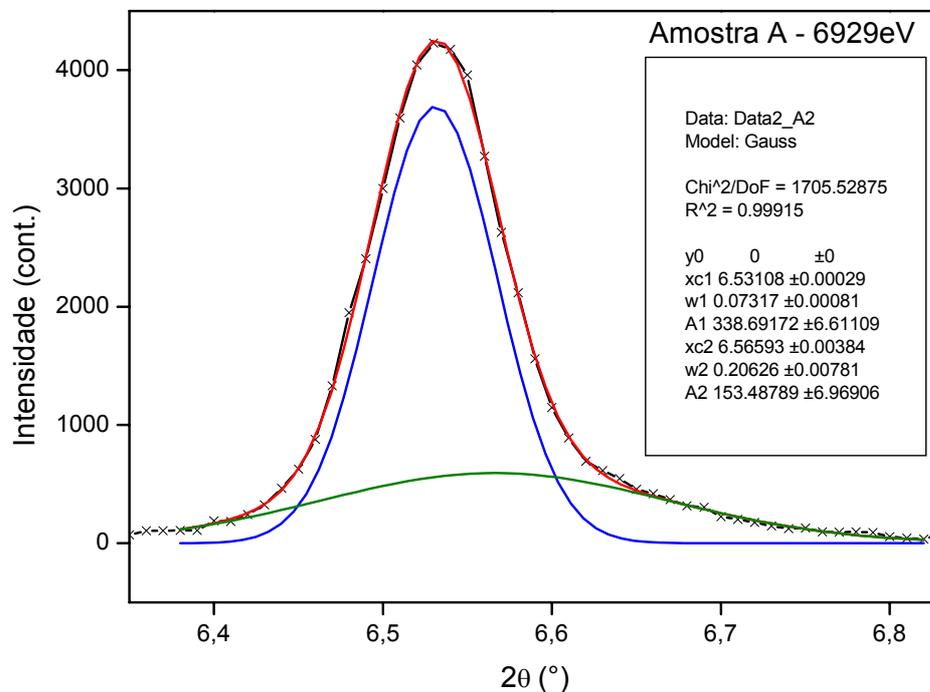


FIGURA 18 – Ajuste das funções de Gauss na reflexão 001 da amostra A medido com E = 6929 eV.

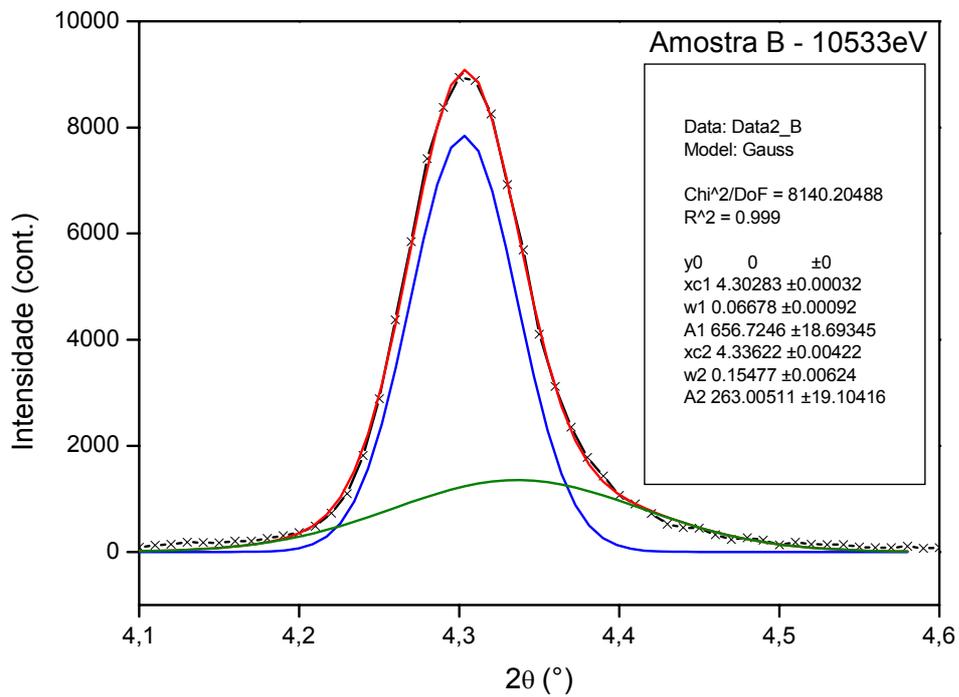


FIGURA 19 – Ajuste das funções de Gauss na reflexão 001 da amostra B medido com $E = 10533$ eV.

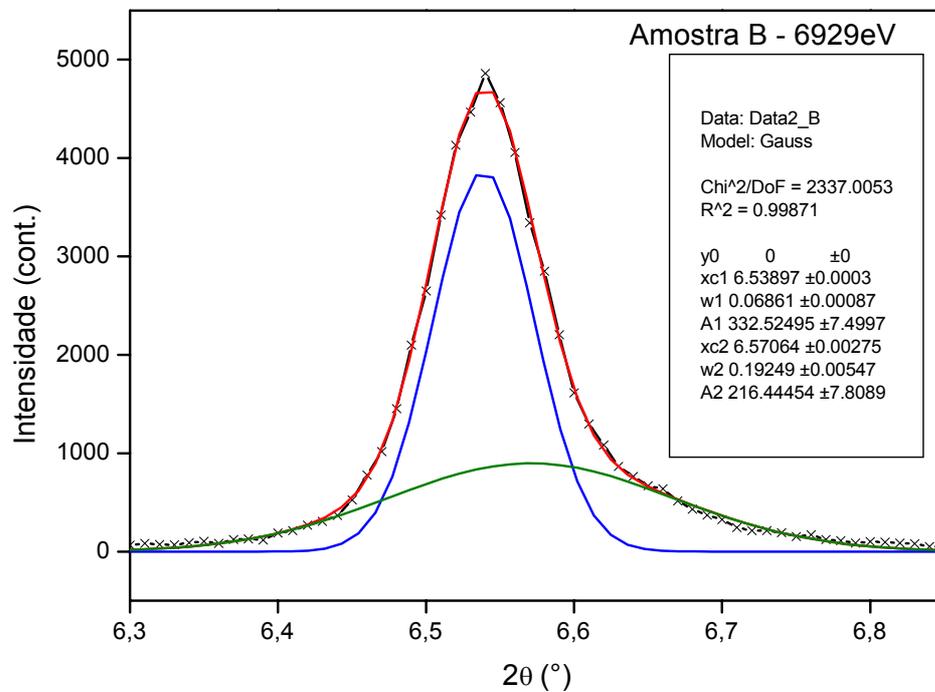


FIGURA 20 – Ajuste das funções de Gauss na reflexão 001 da amostra B medido com $E = 6929$ eV.

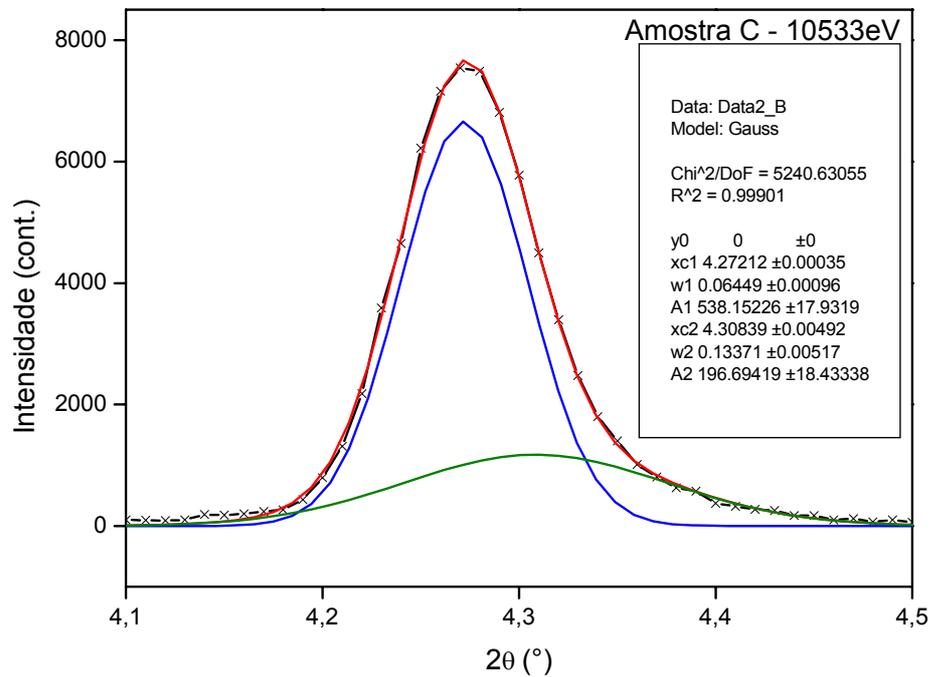


FIGURA 21 – Ajuste das funções de Gauss na reflexão 001 da amostra C medido com E = 10533 eV.

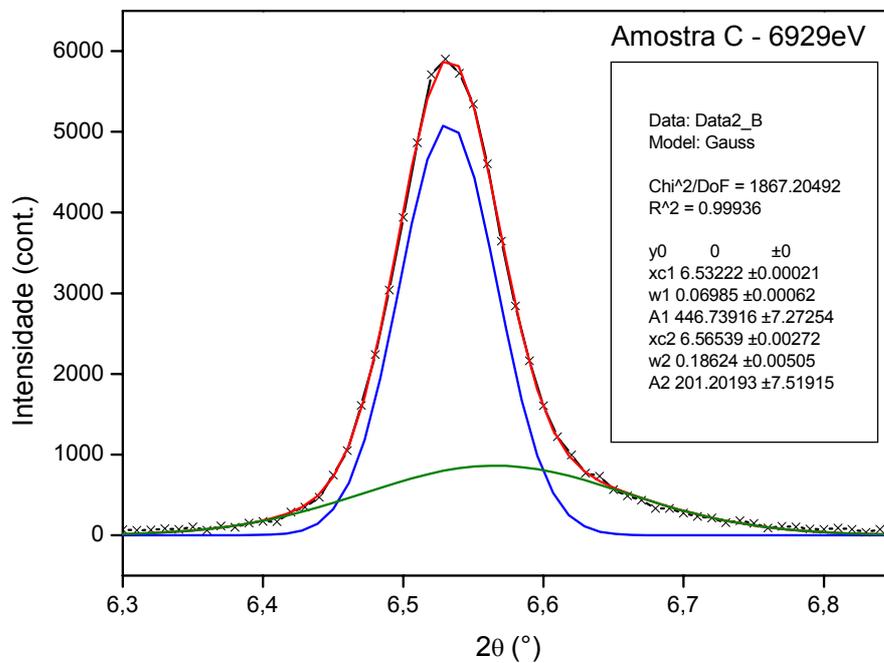


FIGURA 22 – Ajuste das funções de Gauss na reflexão 001 da amostra C medido com E = 6929 eV.

Na TAB. 29 são apresentados os cálculos das áreas de cada curva, assim como a razão entre as áreas.

TABELA 29 – Cálculos das áreas e razões entre as áreas para cada curva ajustada.

	E = 10533 eV			E = 6929 eV		
	Área 1	Área 2	$\frac{A1}{A1 + A2}$	Área 1	Área 2	$\frac{A1}{A1 + A2}$
Amostra A'	797,97	324,31	0,711	338,69	153,48	0,688
Amostra B'	656,72	263,00	0,714	332,52	216,44	0,606
Amostra C'	538,15	196,69	0,732	446,73	201,20	0,689

Normalizando as razões $A1/(A1 + A2)$ para a energia de 6929 eV, obtêm-se a razão $A1/(A1 + A2)$ para a energia 10533 eV (energia do espalhamento anômalo). Estes valores são apresentados na TAB. 30

TABELA 30 – Áreas normalizadas para cada amostra.

	E = 10533 eV	E = 6929 eV
	Área normalizada	Área normalizada
Amostra A'	1,03	1
Amostra B'	1,18	1
Amostra C'	1,06	1

Os valores para a energia de espalhamento anômalo são maiores que a unidade, confirmando que uma das fases contém átomos de Re no plano 001 enquanto a outra não.

Pela análise da tabela pode-se perceber que a área calculada da reflexão 001 para a fase Hg,Re-1223 é maior na energia de 10533 eV do que na energia de 6929 eV, assim, o fato de somente um pico aumentar a área comprova que uma fase contém átomos de Re (curva azul) e a outra é pobre ou isenta de Re (curva verde).

Observa-se que ocorre um crescimento da razão na condição de espalhamento anômalo de 3% para a amostra A, de 18% para a amostra B e de 6% para a amostra C, conforme é mostrado na FIG. 23. Isto indica que uma das fases supercondutoras (curva em azul nas FIG. 17 a 22) tem mais Re que a outra fase e ainda que a amostra B é a que tem maior fração da fase com Re.

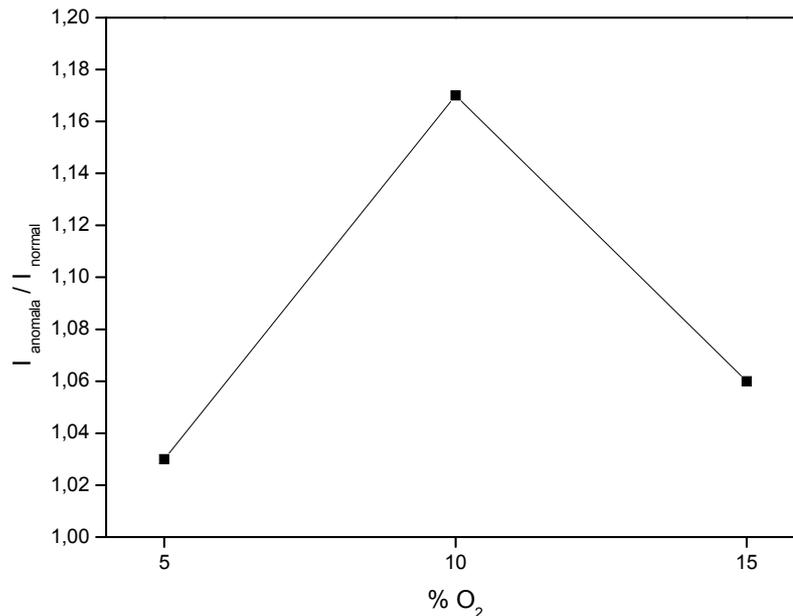


FIGURA 23 – Razões entre as áreas normalizadas para cada amostra.

Pode-se observar ainda que a fase supercondutora Hg,Re-1223 (curva em azul) apresenta picos mais estreitos e portanto tem tamanhos de cristalitos maiores. A fase Hg-1223 (curva em verde) apresenta picos mais largos indicando menores tamanhos de cristalito.

5.7.1. Cálculo do fator de espalhamento atômico

Quando um feixe de raios X incide em um átomo isolado, cada elétron desse átomo espalha uma parte da radiação incidente. O núcleo atômico só contribuirá com uma parcela deste espalhamento se oscilar sob a influência do feixe incidente. Porém, mesmo oscilando, como a massa do núcleo é extremamente maior que a do elétron, essa oscilação não contribuirá significativamente no espalhamento atômico. Isto pode ser comprovado pela equação de Thomson^[65], equação 33, na qual o espalhamento atômico é inversamente proporcional ao quadrado da massa do átomo analisado. Assim, o espalhamento gerado por um átomo está atribuído somente ao espalhamento gerado pelos elétrons desse átomo.

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2 r^2} \right) \sin^2 \alpha \quad (33)$$

Onde: I_0 é a intensidade do feixe incidente, e é a carga do elétron em coulombs (C), m é a massa em kg, r é o raio atômico, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ m kg C}^{-2}$ e α é o ângulo entre a direção de espalhamento causado pelo elétron e a direção de aceleração do elétron.

Essa constatação só é verdadeira se o espalhamento gerado por todos os elétrons ocorrerem em determinada direção, ou seja, se as ondas espalhadas estiverem em fase e, assim, as amplitudes das ondas poderão ser diretamente somadas.

O fator de espalhamento atômico (f) pode ser expresso como o quociente entre a amplitude da onda espalhada por um átomo sobre a amplitude da onda espalhada por um elétron. Para $\theta = 0$, o fator de espalhamento atômico é igual ao número atômico do átomo estudado, e conforme θ aumenta maior será a diferença de fase entre as ondas espalhadas pelo elétron e menor será o valor de f . O fator de espalhamento atômico também depende do comprimento de onda do feixe incidente: para um valor fixo de θ , f será menor quanto menor for o comprimento de onda do feixe incidente.

Quando o comprimento de onda do feixe incidente é aproximadamente igual ao comprimento de onda da borda de absorção do átomo estudado, o fator de espalhamento atômico na região da borda de absorção será maior do que na região afastada da borda de absorção. Esta mudança no valor do f é chamada de espalhamento anômalo. Essa característica faz com que a radiação síncrotron possa ser usada em análises estruturais, onde átomos vizinhos da tabela periódica participam da estrutura. Ao se trabalhar na borda de absorção de qualquer elemento se faz necessária a correção do fator de espalhamento, definido por um número complexo e representado pela equação 34^[65].

$$f_j = f'_j + i f''_j \quad (34)$$

onde f'_j e f''_j são as partes real e imaginária, respectivamente, para a correção devida ao espalhamento anômalo.

Este número complexo é convenientemente representado por um plano complexo, em termos do fator de amplitude (módulo) $f_j = \sqrt{(f'_j)^2 + (if''_j)^2}$ e do fator de fase $\theta_c = \text{tg}^{-1} (f''_j/f'_j)$ [65].

Os fatores de espalhamento atômico dos elementos mercúrio e rênio foram extraídos do programa fprime^[80] para as duas energias empregadas: $E = 10533 \text{ eV}$ e $E = 6929 \text{ eV}$, que correspondem, respectivamente, às energias próxima e afastada da borda de absorção L_{III} do rênio.

Nas FIG. 24a e 24b são mostrados os fatores de espalhamento do Re e do Hg. Na FIG. 24(a) a radiação corresponde à energia próxima à borda de absorção L_{III} do rênio e na FIG. 24(b) a radiação tem energia afastada da borda de rênio.

Analisando as FIG. 24(a) e 24(b), obtidas do programa fprime^[80] pode-se observar que, ao usar o a energia próxima à borda de absorção do rênio, o espalhamento gerado pelos átomos de Hg e Re são diferentes, permitindo um maior contraste entre eles. Porém, na energia afastada da borda do Re, os espalhamentos gerados por esses átomos são muito próximos e o contraste é baixo.

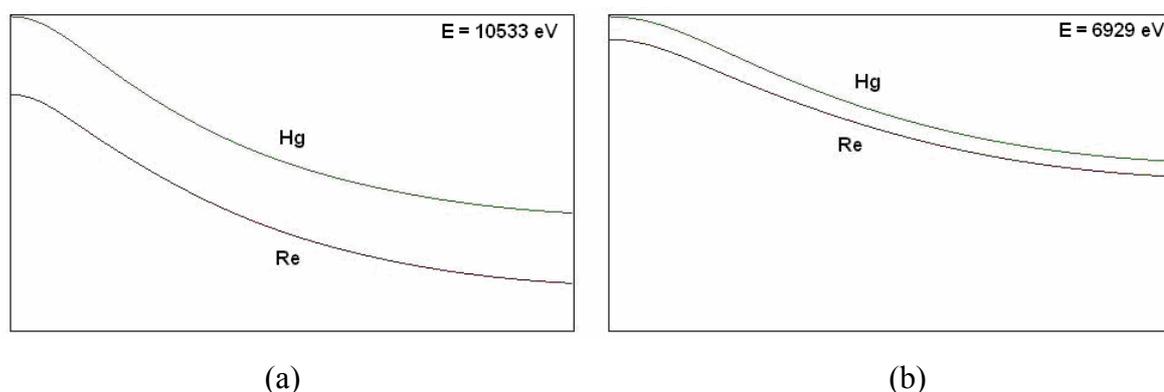


FIGURA 24: (a) Fatores de espalhamento do Re e do Hg com energia próxima a borda de absorção do Re. (b) Fatores de espalhamento do Re e do Hg com energia afastada da absorção do Re.

Na TAB. 31 são mostrados os valores de f'_j e f''_j do Hg e Re em ambas as energias e o valor de f corrigido para espalhamento anômalo.

TABELA 31 – Fatores de espalhamento atômico do Re e Hg extraídos do programa fprime^[80].

E (eV)	Re			Hg		
	f'_j	f''_j	f_j	f'_j	f''_j	f_j
10533	-19,460	3,819	19,831	-6,161	5,007	7,939
6929	-4,415	7,454	8,663	-3,891	9,698	10,449

5.7.2. Cálculo do fator de estrutura

O fator de estrutura é também definido, assim como o fator de espalhamento atômico, como o quociente de duas amplitudes. No caso, a amplitude da onda espalhada por todos os átomos de um plano (hkl) de uma cela unitária pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições, e é expresso pela equação 35, apresentada anteriormente na seção 4.1.4.:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (35)$$

onde f_j é o fator de espalhamento, mostrados na TAB. 31.

Para ambas as fases supercondutoras a reflexão 001 é a utilizada para os cálculos dos fatores de estrutura, assim, $h = k = 0$ e $l = 1$.

Para a fase Hg,Re-1223 as coordenadas atômicas dos átomos de Hg e Re no plano basal da cela unitária são: $x = y = z = 0$ para os dois átomos. Assim, o expoente da equação 35 é nulo e a exponencial assume o valor 1. Portanto o fator de estrutura será dado pela somatória do produto do fator de ocupação pelo fator de espalhamento.

Os valores dos fatores de ocupação utilizados nos cálculos são os obtidos da estequiometria nominal da fase. Para a fase Hg,Re-1223 a ocupação do Hg (N_{Hg}) foi considerada igual a 0,82 e para o Re (N_{Re}) considerada igual a 0,18.

Os átomos de oxigênio não foram considerados nos cálculos dos fatores de estrutura, pois como possuem número atômico pequeno, o espalhamento gerado por esses átomos é desprezível se comparado ao espalhamento gerado pelos átomos de Hg e Re.

Substituindo esses valores, a equação do fator de estrutura para fase Hg,Re-1223 pode ser escrita da seguinte forma:

$$F_k = N_{Hg} f_{Hg} + N_{Re} f_{Re} \quad (36)$$

Para a fase Hg-1223 as coordenadas atômicas do Hg no plano basal da célula unitária são: $x = y = z = 0$. Como nesta fase o plano basal contém quatro átomos de Hg e somente um átomo de oxigênio, a ocupação do Hg foi considerada de 100%, ou seja, $N'_{\text{Hg}} = 1$.

Substituindo esses valores, a equação do fator de estrutura para fase Hg-1223 pode ser simplificada pela seguinte equação:

$$F_k = N'_{\text{Hg}} f_{\text{Hg}} \quad (37)$$

Na TAB. 32 são apresentados os valores dos fatores de estrutura calculados para cada fase supercondutora nas energias de 10533 eV e 6929 eV.

TABELA 32: Fatores de estrutura calculados para ambas as fases nas duas energias.

E (eV)	$F_{\text{Hg,Re-1223}}$	$F_{\text{Hg-1223}}$
10533	10,008	7,938
6929	10,128	10,449

5.7.3. Cálculo da intensidade integrada

A intensidade calculada y_{ic} , quando mais de uma fase está presente^[61,65], é dada pela equação 38, mostrada na seção 4.1.

$$y_{ic} = \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k J_{k\varphi} L_{p_{k\varphi}} |F_{k\varphi}|^2 G_{ik\varphi} a_{ik\varphi} P_{k\varphi} + y_{bi} \quad (38)$$

Analisando a equação da intensidade calculada podemos notar que a razão entre as intensidades destas duas fases, com reflexões 001 sobrepostas, será dada pela razão entre os quadrados dos fatores de estrutura ponderados pelas frações de cada fase, uma vez que todos os outros termos se anulam. Na equação 39 está representada esta razão, onde a intensidade da fase Hg,Re-1223 (y_{c1}) é representada por índice 1 e da fase Hg-1223 (y_{c2}) por índice 2.

$$\frac{y_{c1}}{y_{c2}} = \frac{|F_1|^2 P_1}{|F_2|^2 P_2} \quad (39)$$

Como as razões entre as frações das fases (P_1/P_2) se manterão constantes para medidas feitas em energias diferentes, a razão entre as intensidades das fases depende apenas dos quadrados dos fatores de estrutura (que são dependentes da energia). Assim, a variação das intensidades ocasionadas pela condição anômala em relação à condição normal são dependentes do módulo do quadrado do fator de estrutura. Desse modo, a relação $\frac{y_{c1}}{y_{c1} + y_{c2}}$, entre a intensidade da fase 1 com a soma das intensidades das duas fases pode ser expressa na forma da equação 40:

$$\frac{y_{c1}}{y_{c1} + y_{c2}} = \frac{|F_1|^2 P_1}{|F_1|^2 P_1 + |F_2|^2 P_2} \quad (40)$$

Na TAB. 33 são apresentadas as intensidades calculadas para cada fase na condição anômala e normal, a razão $\frac{y_{c1}}{y_{c1} + y_{c2}}$ entre essas intensidades e os valores normalizados para a condição não anômala.

TABELA 33: Intensidades calculadas para cada fase na condição anômala e normal e a razão entre essas intensidades

E (eV)	y_{c1}	y_{c2}	$\frac{y_{c1}}{y_{c1} + y_{c2}}$	Razão normalizada
10533	100,163	63,015	0,614	1,268
6929	102,574	109,190	0,484	1

Da TAB. 33 pode-se notar que na condição anômala ($E = 10533$ eV) a intensidade da fase Hg,Re-1223 (y_{c1}) é aproximadamente 59% maior que a intensidade da

fase Hg-1223 (y_{c2}), já na condição normal ($E = 6929$ eV) a intensidade da fase Hg,Re-1223 é aproximadamente 6% menor que a calculada para fase Hg-1223. Estes resultados podem ser comparados com os valores medidos, apresentados na TAB. 30. Pode se notar que a razão normalizada de 1,268 encontrada nesses cálculos se aproxima da razão normalizada de 1,17 encontrada para a amostra B. As diferenças podem ser creditadas aos efeitos de orientação preferencial, à ocupação real dos sítios de Hg e Re e à fração de cada fase na amostra. Estes resultados confirmam que o teor de Re é diferente nas duas fases, corroborando a hipótese de uma fase incorporar átomos de Re no sítio cristalográfico 000 (fase Hg,Re-1223) e a outra fase (Hg-1223) não.

6. CONCLUSÕES

Dos resultados apresentados e discutidos no CAP. 5 pode se apresentar as seguintes conclusões:

✓ A amostra B (tratada com 10% de O₂) apresenta a maior porcentagem da fase Hg,Re-1223 e o menor volume de cela unitária para esta fase, justificando sua maior temperatura crítica entre as amostras, como mostrado na FIG. 8.

✓ Na amostra B, para a fase HgRe-1223, os tamanhos de cristalito calculados nas direções perpendicular (TC_{\perp}) e paralela (TC_{\parallel}) ao eixo de anisotropia (001) são aproximadamente iguais.

✓ A amostra B apresenta a maior razão entre as fases supercondutoras.

✓ O estudo por difração anômala de raios X na borda de absorção L_{III} do Re, em amostras similares às amostras cujas estruturas foram refinadas neste trabalho, comprova a segregação de duas fases com teores diferentes de Re.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Martinez, L.G.; Passos, C.A.C.; Orlando, M.T.D.; Correa, H.P.S.; Rossi, J. L.; Study on the crystal structure of high T_c superconductor (Hg, Re)-1223, **Powder Diffraction**, 23 (2), S23 – S29, 2008.
- [2] Martinez, L.G.; Passos, C.A.C.; Orlando, M.T.D.; Correa, H.P.S.; Rossi, J. L.; Study of the crystal structure of the high T_c superconductor $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ by using EXAFS, XANES and XRD, **Materials Research**, 11 (2), 131-135, 2008.
- [3] Passos, C. A. C.; Orlando, M. T. D.; Passamai J. L.; Mello, V. L.; Correa, H. P. S.; Martinez, L. G.; Resistivity study of the pseudogap phase for (Hg,Re)-1223 superconductors. **Physical Review. B**, 74 (9), 94514-94514, 2006.
- [4] Martinez, L. G., **Estudo da estrutura cristalina do composto $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ – Hg,Re-1223**, 2005, Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/USP, São Paulo.
- [5] Kammerlingh Onnes, H.; **Commun. Physical Lab.**, Leiden, 120b, 1908, apud Ginzburg, V.L.; Andryushin, E.A. **Superconductivity Revised Edition**, World Scientific, Singapore, 2004.
- [6] Kammerlingh Onnes, H.; **Commun. Physical Lab.**, Leiden. 124c, 1911, apud Ginzburg, V.L.; Andryushin, E.A. **Superconductivity Revised Edition**, World Scientific, Singapore, 2004.
- [7] Kamerlingh Onnes, H.; **Commun. Physical Lab.** Leiden, 133b, 29, 1913, apud Ginzburg, V.L.; Andryushin, E.A. **Superconductivity Revised Edition**, World Scientific, Singapore, 2004.
- [8] Meissner, W.; Oschenfeld, R., Ein neuer effect bei eintritt der supraleitfähigkeit, **Naturwiss.**, 21: 787-788, 1933, apud Buckel, W.; Kleiner, R.; **Superconductivity Fundamentals and Applications**, Wiley VCH, Weinheim, 2004.
- [9] Rocha, F. S., Fraquelli, H. A., An outline to the experiment of levitation on a superconductor in Physics teaching, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 26, n. 1, p. 11-18 (2004).
- [10] Lee, J. D.; **Concise inorganic chemistry**, Chapman & Hall, UK, 1996.
- [11] Rose-Innes, A.C.; Rhoderick, F.H., **Introduction to Superconductivity**, Oxford, UK: Pergamon, 1969.
- [12] Kamerlingh Onnes, H.; **Commun. Physical Lab.** Leiden, 133d, 51, 1913, apud Ginzburg, V.L.; Andryushin, E.A. **Superconductivity Revised Edition**, World Scientific, Singapore, 2004.

- [13] Kamerlingh Onnes, H.; **Commun. Physical Lab.** Leiden, Suppl., 34b: 55-70, 1913, apud Ginzburg, V.L.; Andryushin, E.A. **Superconductivity Revised Edition**, World Scientific, Singapore, 2004.
- [14] Meissner, W.; Franz, H.; Messungen mit Hilfe von flüssigen Helium. VIII. Supraleitfähigkeit von Niobium, **Physikalisch-Technische Reichsanstalt**, Mitteilung: 558-559, 1930, apud Fosshein, K.; Sudbo, A.; **Superconductivity Physics and Applications**, Wiley, Sussex, 2005.
- [15] Meissner, W.; Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. V. Supraleitfähigkeit von Kupfersulfid, **Physikalisch-Technische Reichsanstalt**, Mitteilung, 571, 1929, apud Fosshein, K.; Sudbo, A.; **Superconductivity Physics and Applications**, Wiley, Sussex, 2005.
- [16] Abrikosov, A.A., On the magnetic properties of superconductors of the second group, *Sov. Phys. JETP*, 5: 1174-1182, 1957, apud Fosshein, K.; Sudbo, A.; **Superconductivity Physics and Applications**, Wiley, Sussex, 2005.
- [17] Tinkham, M.; **Introduction to Superconductivity**, New York: McGraw-Hill, 1975.
- [18] Campbell, A.M.; Evetts, J.E.; *Adv. Phys.*, 21: 199-428, 1972, apud Fosshein, K.; Sudbo, A.; **Superconductivity Physics and Applications**, Wiley, Sussex, 2005.
- [19] Applied Superconductivity Conference, **IEEE Trans. Magn.**, 23, pp. 354-415, 1986.
- [20] Lee, P.J. (ed.), **Engineering Superconductivity**, Wiley-Interscience, New York, 2001.
- [21] Superconductors Org. Página eletrônica de informações sobre supercondutividade, disponível em <www.superconductors.org>. Acessado em 09 jul. 2008.
- [22] Orlando, T.P.; Delin, K.A, **Foundations of Applied Superconductivity**, Reading, MA: Addison-Wesley, 1991.
- [23] Buckel, W.; Kleiner, R.; **Superconductivity Fundamentals and Applications**, Wiley VCH, Weinheim, 2004.
- [24] Bednorz, G., Müller, K.A., Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu system, **Z. Phys. B**, 64: 189-197, 1986.
- [25] Cava, R.J., Santoro A., Johnson, D.W., Rhodes, W.W.; Crystal-Structure of the High Temperature Superconductor $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ Above and Below; **Phys. Rev. B** 35 (13): 6716-6720, 1987.
- [26] Tarascon, J. M.; Greene, L. H.; Mckinnon, W. R.; Hull, G. W.; Geballe, T. H.; Superconductivity at 40 K in the Oxygen-Defect Perovskites $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$, **Science**, 235, 1373-1376, 1987.

- [27] Chu, C.W.; Hor, P. H.; Meng, R. L.; Gao, L.; Huang, Z. L.; Wang, Y. Q.; Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Cu-O compound system, **Phys. Rev. Lett.**, 58, 405-407, 1987.
- [28] Chu, C.W.; Bechtold, J.; Hor, P. H.; Meng, R. L.; Gao, L.; Huang, Z. L.; Wang, Y. Q.; Superconductivity up to 114 K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system with rare-earth elements, **Phys. Rev. Lett.**, 60, 941-943, 1988.
- [29] Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Q.Y, Chu, C.W.; Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, **Phys. Rev. Lett.**, 58: 908-910, 1987.
- [30] Cava, R.J.; Oxide Superconductors; J. Am. Ceram. Soc., 83 (1) 5-28 (2000).
- [31] Poole C. P.; **Superconductivity**, Academic Press, 1995.
- [32] Hazem, R. M.; Finger, L. W.; Angel, R. J.; Prewitt, C. T.; Ross, N. L.; Hadidiacos, C. G.; 100-K superconducting phases in the Tl-Ca-Ba-Cu-O, **Phys. Rev. Lett.** 60: 1657-62, 1988.
- [33] Sheng, Z.Z.; Hermann, A.M.; 90 K Tl-Ba-Cu-O and 120 K Tl-Ca-Ba-Cu-O bulk superconductors, **Proc. 1988 World Congress on Superconductivity. World Scientific**, Singapore: p.365-76, 1988.
- [34] Sheng, Z. Z.; Hermann, A. M.; El Ali, A.; Superconductivity at 90 K in the Tl-Ba-Cu-O System, **Phys. Rev. Lett.** 60: 937-940, 1988.
- [35] Cantoni M., Schilling, A., Nissen, H., Ott, H.R. Characterisation of superconducting Hg-Ba-Ca-Cu-oxides. Structural and physical aspects, **Physica C**, 215 (1-2):11-18, 1993.
- [36] Dai, P., Chakoumakos, B.C., Sun, G.F., Wong, K.W., Xin, Y., Lu, D.F.; Synthesis and neutron powder diffraction study of the superconductor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ by Tl substitution, **Physica-C.**, 243 (3-4):201-6, 1995.
- [37] Zhao Z., in “**Cooper Oxide Superconductor**” (C. P. Poole Jr., T. Datta, and H. A. Farach Eds.), p.274, Wiley, New York, 1987.
- [38] Putilin, S.N, Antipov, E.V., Chmaissem, O., Marezio, M.; Superconductivity at 94 K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$; **Nature** 362 (6417): 226-228 1993.
- [39] Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J.D., Ott, H.R., Superconductivity above 130 K in thr Hg-Ba-Ca-Cu-O System; **Nature** 363 (6424): 56-58, 1993.
- [40] Gao, L, Xue, Y.Y., Chen, F., Xiong Q., Meng, R.L., Rameriz, D., Chu, C.W., Eggert J., Mao, H.K.; Universal Enhancement of T_c under High-Pressure in $\text{HgBaCaCuO}_{2m-1m_2m+2+\delta}$; **Physica C** 235: 1493-1494 Part 2,1994.

- [41] Orlando, M.T.D., Cunha, A.G.; Budko, S.L.; Sin, A., Martinez, L.G., Vanoni, W., Belich, H., Obradors, X., Emmerich, F.G., Baggio-Saitovich, E., $\text{Hg}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ superconductor: sample preparation and transport properties under hydrostatic pressure, **Superconductor Science & Technology** 13, 140-147, 2000.
- [42] Alyoshin, V.A., Mikhailova, D.A., Antipov, E.V.; Synthesis of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ under controlled mercury and oxygen pressures, **Physica C**, 271, 197-204, 1996.
- [43] J. R. Waldram, “Superconductivity of Metals and Cuprates” **Institute of Physics Publishing**, 1996.
- [44] C. Kittel, “Quantum Theory of Solids”, John Wiley & Son, New York, 1987.
- [45] Pavlov, D.A.; **Synthesis and Properties of Substituted Hg-Based Superconductors**, 2004, Thesis (doctoral), Stockholm University, Sweden.
- [46] Passos, C.A.C.; **Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$** , 2001. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.
- [47] Loureiro, S.M., Alexandre, E.T., Antipov, E.V., Capponi, J.J., De Brion, S., Souletie, B., Tholence, L.L., Marezio, M., Huang, Q., Santoro, A., Suppression of Superconductivity and the Overdoped Region in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+d}$, **Physica C**, 243, 1-9, 1995.
- [48] E. M. Kopnin, E.M., Antipov, E.V., Capponi, J.J., Bordet, P., Chaillout, C., Debrion, S., Marezio, M., Bobylev, A.P., Van Tendeloo, G., Suppression of superconductivity in Hg-1223 and Hg-1234 by partial replacement of Hg by carbon, **Physica C** 243, 222-232, 1995.
- [49] Serquis, A. **Contenido de oxígeno, estabilidad termodinámica y Superconductividad en los compuestos $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1+d}\text{O}_y$ y $(\text{Hg,Re})\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+d}$** , Tesis doctoral, Instituto Balseiro, Argentina, 2000.
- [50] O. Chmaissem, P. Guptasarma, U. Welp, D. G. Hinks y J. D. Jorgensen, Effect of Re substitution on the defect structure, and superconducting properties of $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+d}$ ($n=2,3,4$), **Physica C**, 292, 305-314, 1997.
- [51] Shimoyama, J., Hakakura, S., Kobayashi, R., Kitazawa, K., Yamafuji, K., Kishio, K., Interlayer distance and magnetic properties of Hg-based superconductors, **Physica C** 235 – 240, 2795-2796, 1994.
- [52] K. Yamaura, J. Shimoyama, S. Hahakura, Z. Hiroi, M. Takano y K. Kishio, High pressure synthesis and superconductivity of a Ba free mercury –based superconductor $(\text{Hg,Re})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, **Physica C**, 246, 351-356, 1995.
- [53] K. Kishio, J. Shimoyama, A. Yoshikawa, K. Kitazawa, O. Chmaissem y J. D. Jorgensen, Chemical doping and improved flux pinning in Hg-based superconductors, **J. of Low Temp. Phys.**, 105, 1359-1365, 1996.

- [54] Punziak et al., Influence of Re substitution on the flux pinning in (Hg, Re) $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ single crystal, **Physica C** 309, 161-169, 1998
- [55] J. R. Waldram, "Superconductivity of Metals and Cuprates" Institute of Physics Publishing, 1996.
- [56] Orlando, M.T.D., Sin, A., Alsina, F., Cunha, A.G., Mestres, N., Calleja, A., Pinol, S., Emmerich, F.G., Martinez, L.G., Segarra, M., Obradors, X., Baggio-Saitovich, E., Effects of re-doping on superconducting properties and formation of Hg-1223 superconductors, **Physica C** 328 (3-4), 257-269, 1999.
- [57] Passos, C.A.C., Orlando, M.T.D., Oliveira, F.D.C., Cruz, P.C.M., Passamai, J.L., Orlando, C.G.P., Eloi, N.A., Correa, H.P.S., Martinez, L.G., Effects of oxygen content on the properties of the $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductor, **Superconductor Science & Technology**, 15 (8), 1177-1183, 2002.
- [58] Rietveld, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.** 2, 65-71, 1969.
- [59] Azaroff, L. V.; **Elements of X-Ray Crystallography**. McGraw-Hill Book Company, Inc. (1968)
- [60] Warren, B. E.; **X-Ray Diffraction**. Dover Publications, Inc. (1969).
- [61] Young, R.A. (Ed.), **The Rietveld Method**, IUCr Monographs on Crystallography – 5, IUCr, Oxford, 1995.
- [62] Young, R.A., Sakthivel, A., Moss, T.S., Paiva-Santos, C.O. DBWS-9411, an Upgrade of the DBWS. Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers, **J. Appl. Cryst.** 28, 366-367, 1995.
- [63] Young, R.A., Larson, A.C., Paiva-Santos, C.O., **User's guide to program dbws-9807a for Rietveld analysis of X-Ray and Neutron powder diffraction patterns with a PC and various other computers**, School of Physics, Georgia Institute of Technology. Atlanta, GA, EUA, 2000.
- [64] Paiva-Santos, C.O., **Aplicações do Método de Rietveld.**, 2001, disponível em <http://www.labcacc.iq.unesp.br>.
- [65] Cullity, B. D., **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley, 1978.
- [66] Larson, A.C., Von Dreele, R.B., **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).
- [67] Dollase, W. A.; Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model, **J. Appl. Cryst.** 19, 267-272, 1986.
- [68] Stephens, P. W. Phenomenological model for anisotropic peak broadening in powder diffraction, **J. Appl. Cryst.** 32, 281-289, 1999.

- [69] Lokshin, K.A., Pavlov, D.A., Kovba, M.L., Antipov, E.V., Kuzemskaya, I.G., Kulikova, L.F., Davydov, V.V., Morozov, I.V., Itskevich, E.S. Synthesis and characterization of overdoped Hg-1234 and Hg-1245 phases; the Universal behaviour of Tc variation in the $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ series, **Physica C** 300, 71–76, 1998.
- [70] Huang, Q., Lynn, J.W., Xiong, Q., Chu, C.W. Oxygen dependence of the crystal structure of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ and its relation to superconductivity, **Physical Review B** 52, 462–470, 1995.
- [71] Marezio, M., Alexandre, E.T., Bordet, P., Capponi, J.J., Chaillout, C., Kopnin, E.M., Loureiro, S.M., Radaelli, P.G., Van Tendeloo, G., Cation and anion disorder in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, **Journal of Superconductivity**, 8 (4), 507–510, 1995.
- [72] Bertinotti, A., Viallet, V., Colson, D., Marucco, J.F., Hammann, J., Le Bras, G., Forget, A., Synthesis, crystal structure and magnetic properties of superconducting single crystals of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, **Physica C**, 268, 257–265, 1996.
- [73] Loureiro, S.M., Antipov, E.V., Tholence, J.L., Capponi, J.J., Chmaissem, O., Huang, Q., Marezio, M., Synthesis and structural characterization of the 127K $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6,22}$ superconductor, **Physica C**, 217, 253–264, 1993.
- [74] Antipov, E.V., Capponi, J.J., Chaillout, C., Chmaissem, O., Loureiro, S.M., Marezio, M., Putilin, S.N., Santoro, A., Tholence, J.L. Synthesis and neutron powder diffraction study of the superconductor $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ before and after heat treatment, **Physica C**, 218, 348–355, 1993.
- [75] Antipov, E.V., Loureiro, S.M., Chaillout, C., Capponi, J.J., Bordet, P., Tholence, J.L., Putilin, S.N., Marezio, M. The synthesis and characterization of the $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ - phase and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ - phase, **Physica C**, 215, 1–10, 1993.
- [76] A. Sin, A., **Síntesis a presión controlada y caracterización de superconductores de Hg**, Tesis (doctorado), ICMAB, Barcelona, 1999.
- [77] Orlando, M.T.D., **Comparação entre o efeito da pressão química e a pressão externa hidrostática em supercondutores do tipo (Hg,Re)-1223**, Tese (doutorado), CBPF, Rio de Janeiro, 1999.
- [78] Sin, A., Cunha, A.G., Calleja, A., Orlando, M.T.D., Emmerich, F.G., Baggio-Saitovich, E., Segarra, M., Pinol, S., Obradors, X., Pressure-controlled synthesis of the $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductor, **Advanced Materials** 10 (14), 1126, 1998.
- [79] Andrade, A. V. C. **Análises estrutural, nanoestrutural e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios X pelo método do pó**. 2003. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- [80] Programa FPRIME (Program to interpolate cross sections and compute anomalous scattering factors), Don T. Cromer, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, EUA. Cromer D.T., Liberman, D. J., Chem. Phys. 53 (5), p1891, 1970.