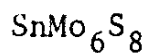


EFEITOS DA COMPOSIÇÃO E
TRATAMENTO TÉRMICO NO
COMPOSTO SUPERCONDUTOR:



Jair Scarminio

ORIENTADOR: Prof.Dr. Sergio Moehlecke

Tese apresentada no Instituto de
Física "Gleb Wataghin" para ob-
tenção do título de Mestre em
Ciências.

outubro de 1980

A meus pais e

a Ieda

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Prof. Sergio Moehlecke pela eficaz orientação, pelas constantes discussões e sugestões e pela sincera amizade durante todo este trabalho.
- Ao pessoal do Laboratório de Cristalografia, em especial a Prof^a Iris C.L.Torriani pela ajuda e discussões, a Sra. Lelê R.Gil pela constante e agradável disposição na operação do difratômetro de raio-X e ao Prof. Lisandro Cardoso pelas discussões.
- A minha esposa Ieda pela ajuda no computador e pela compreensão.
- Aos meus colegas César Canesin Colucci e Oscar Ferreira de Lima pela ajuda e discussões.
- A graduanda Stelamaris Rolla pela ajuda na preparação das amostras.
- A Célia Maria D.Pereira pela datilografia.
- A todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para este trabalho.

RESUMO:

Fizemos um estudo da dependência de temperatura crítica supercondutora (T_c) e dos parâmetros de rede cristalográfico (a_R e α_R) com o tempo e a temperatura, para diferentes tratamentos térmicos, nos compostos ternários Chevrel Sn-Mo-S. Observamos a existência de condições ótimas nestes parâmetros para a obtenção de um máximo em T_c e a_R . Notou-se que a fase Chevrel pode ser formada apenas aquecendo-se a amostra da temperatura ambiente até a temperatura de síntese e que existe uma região de homogeneidade bem definida desta fase para tratamentos a 1100°C . Foi obtido uma dependência linear crescente entre os parâmetros T_c e a_R para as várias amostras. Alguns modelos teóricos foram confrontados com estes resultados, onde algumas interpretações podem ser feitas.

ABSTRACT:

The dependence of the superconducting critical temperature (T_c) and the lattice parameters (a_R and α_R) on the time and temperature for different heat treatments were here studied on the ternary Chevrel compounds Sn-Mo-S. We observe the occurrence of optimal conditions for a maximum T_c and a_R . It was also noticed that the Chevrel phase can be formed by just warming up the sample from room temperature to the synthesizing temperature and the existence of a well define homogeneity range for this phase at 1100°C . In all ours samples a linear dependence between T_c and a_R were observed. Finally, a few theoretical predictions were compared with ours results where some interpretations could be made.

ÍNDICE

Capítulo I - INTRODUÇÃO	01
A) Materiais Supercondutores	01
B) Supercondutividade nos Compostos Ternários à Base de Calcogênios de Mo	03
Capítulo II - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	12
A) Preparação das Amostras	12
B) Análise Cristalográfica	15
C) Sistema de Medidas de T_c	21
1 - Criogenia e Vácuo	21
2 - Eletrônica	26
Capítulo III - RESULTADOS	32
Capítulo IV - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS	83
APÊNDICE	86
A) Programa de Computação	86
B) Aplicação do Programa de Computação	88

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A) Materiais Supercondutores:

Desde a descoberta em 1911 por Kramerling-Onnes do fenômeno da supercondutividade no elemento mercúrio, tem aumentado progressivamente a quantidade de novos materiais supercondutores. Dentre eles estão atualmente 47 elementos naturais e milhares de compostos e ligas (01). As razões da procura de novos materiais supercondutores são tanto acadêmicas quanto de ordem prática, pois as aplicações tecnológicas são bastantes promissoras. Entre as principais áreas de aplicações técnicas destes materiais podemos citar: construção de motores e geradores elétricos, magnetos supercondutores de altos campos estabilizados, linhas de transmissão elétrica, levitação magnética para transportes a altas velocidades, etc (02).

Um dos mais importantes parâmetros de um material supercondutor é sua temperatura de transição normal-supercondutor, chamada de temperatura crítica de transição supercondutora, T_c . Outros dois parâmetros também importantes são o campo e a densidade de corrente crítica supercondutora, H_{c2} e J_c respectivamente, que são os valores do campo magnético e corrente elétrica que destroem a supercondutividade de um material neste estado.

Os elementos naturais supercondutores no estado cristalino, têm mostrado sempre baixos valores de campos críticos ($< 3kGauss$), mesmo para o metal nióbio (Nb) que apresenta o maior T_c (9,2K) entre eles (03). Os compostos e ligas supercondutoras são os materiais que apresentam as maiores temperaturas e campos críticos e se mostram os mais úteis em aplicações tecnológicas.

Dentre os compostos supercondutores binários e pseudo-binários com maiores T_c , estão os de estrutura cristalina: B-1 (NaCl), C-15 ($MgCu_2$), A-15 (β -W) e ligas em solução sólida tais como: NbTi, NbZr e MoTe (04). Daqueles de estrutura B-1 podemos citar: NbC ($T_c = 11,2K$), NbN ($T_c = 15,6K$), Nb(CN), (NbTi)N e (NbTi(CN)) com $T_c \sim 18,0K$ (05). Os binários e pseudo-binários de estrutura C-15 conhecidos como fase Laves, de maiores T_c são: V_2Hf ($T_c = 9,0K$) e $V_2(HfZr)$ ($T_c \sim 10K$) (06). Os compostos A-15 são os que apresentam as maiores temperaturas críticas atualmente encontradas, entre eles citamos Nb-Ge ($T_c = 23K$), Nb_3Ga ($T_c = 20,7K$), Nb_3Al ($T_c = 19,1K$), V_3Si ($T_c = 17,0K$) e V_3Ga ($T_c = 15,9K$) (07, 08). As ligas em solução sólida NbTi e NbZr mostram um T_c em torno de 10K e MoT_c , $T_c \sim 16K$ (04).

Paralelamente ao grande número de compostos binários e pseudo-binários é ainda pequena a quantidade de compostos ternários supercondutores. Na realidade o maior esforço em encontrar materiais com altos T_c foi mais dirigido aos compostos binários e pode-se dizer que boa parte destes materiais já foram encontrados e que existe um estudo sistemático sobre suas propriedades supercondutoras. O mesmo não se pode dizer sobre os compostos ternários supercondutores.

Atualmente os ternários que têm despertado mais interesse são os boretos do tipo $E_rRh_4B_4$ ($T_c = 8,4K$), devido a exibirem propriedades peculiares de coexistência da supercondutividade e magnetismo (09,10), os silicatos e germanatos do tipo $RE_2Fe_3(Si, Ge)_5$, os MRh_xS_{ny} , e principalmente os ternários à base de Mo-calcogênios, conhecidos como compostos Chevrel, do tipo $M Mo_6X_8$ onde M é um metal e X = S, Se e Te. Estes são de interesse especiais pois apresentam a mais alta temperatura crítica supercondutora entre os compostos ternários, da ordem de

14K e o mais alto campo crítico até agora encontrado em qualquer material, da ordem de 600kGauss (11).

Neste trabalho investigaremos este tipo de compostos ternário, em particular o composto Chevrel supercondutor, SnMo_6S_8 .

B) Supercondutividade nos Compostos Ternários à Base de Calcogênios de Mo:

Em 1971 Chevrel, Sergent e Prigent reportaram a síntese do ternário sulfeto de molibdênio (12) de fórmula geral $\text{M Mo}_6\text{S}_8$, onde M é um metal. Em 1972 Mathias e seu grupo mostraram que estes compostos eram supercondutores (13) com temperaturas críticas da ordem de 12K. Um ano mais tarde foi descoberto que muitos destes materiais tinham campos críticos extremamente altos, $\sim 600\text{kGauss}$, (14,15) e Sergent e Chevrel reportavam que os ternários obtidos substituindo-se o S pelos calcogênios Se ou Te também se formavam na mesma estrutura (11). A descoberta da supercondutividade nos ternários REMo_6S_8 (RE - terras raras) (16) mostrou também nestes compostos o interessante fenômeno da coexistência da supercondutividade e magnetismo.

Atualmente pode-se dizer que a química e a estrutura destes compostos são razoavelmente conhecidas, mas suas propriedades físicas, principalmente aquelas relacionadas com suas características supercondutoras, estão longe de serem bem compreendidas.

Apresentamos a seguir algumas propriedades químicas e físicas destes ternários, com especial ênfase nos resultados sobre a temperatura crítica T_c , por estarem mais diretamente relacionadas a este trabalho.

Os compostos Chevrel têm a fórmula geral $M Mo_6 X_8$ onde $X = S, Se$ e Te e M é um metal, entre os quais pode-se citar: $Ag, Sn, Ca, Pb, Sr, Ba, Ni, Cu, Na, Rb, Cs, La, Mn, Th, V,$ etc. Além dos ternários a fase Chevrel pode ser obtida para os binários e pseudo-binários do tipo: $Mo_6(X_{8-x} Y_x)$ (X e $Y = S, Se$ e $Te, 0 \leq x \leq 8$), $(Mo_{6-x} M_x) X_8$ ($M = Ru, Rh, Re, Nb$ e $Ta, 0 \leq x \leq 2$) ou $Mo_6(X_{8-x} Y_x)$ ($X = S, Se$ e $Te, Y = Cl, Br$ e $I, 0 \leq x \leq 3$) (17, 18). A fase Chevrel parece possuir uma região de homogeneidade, podendo também ser obtida fora da estequiometria 1:6:8 variando-se a concentração de qualquer um dos três elementos.

As investigações estruturais (17, 19, 20) mostram que os compostos Chevrel se cristalizam na estrutura romboedral, com o ângulo α_R próximo de 90° ($88^\circ < \alpha_R < 96^\circ$). A fig.01 mostra a estrutura cristalina para o ternário $SnMo_6S_8$ sob uma transformação romboedral-hexagonal (21). Pode-se imaginá-la constituída de unidades Mo_6X_8 mais ou menos rígidas, conhecidas como "cluster", onde os 8 átomos X formam os vértices de um cubo ligeiramente deformado e os 6 átomos de Mo estão no centro das faces deste cubo, formando entre eles um octaedro distorcido. Estes "cluster" estão distribuídos em uma rede romboedral e o metal M ocupa a origem da célula unitária romboedral se for um átomo grande ($Pb, Sn \dots$) ou é distribuído estatisticamente em 12 possíveis posições em torno da origem se for um átomo pequeno ($Cu, Co \dots$).

Um modelo molecular de ligação iônica-covalente para os compostos Chevrel tem se mostrado até o momento bastante útil e aparentemente não apresenta contradições com os resultados dos cálculos de estrutura de banda (22). Segundo este modelo, o metal M tem uma forte influência na estabilização e nas propriedades eletrônicas destes compostos. Neste modelo os áto-

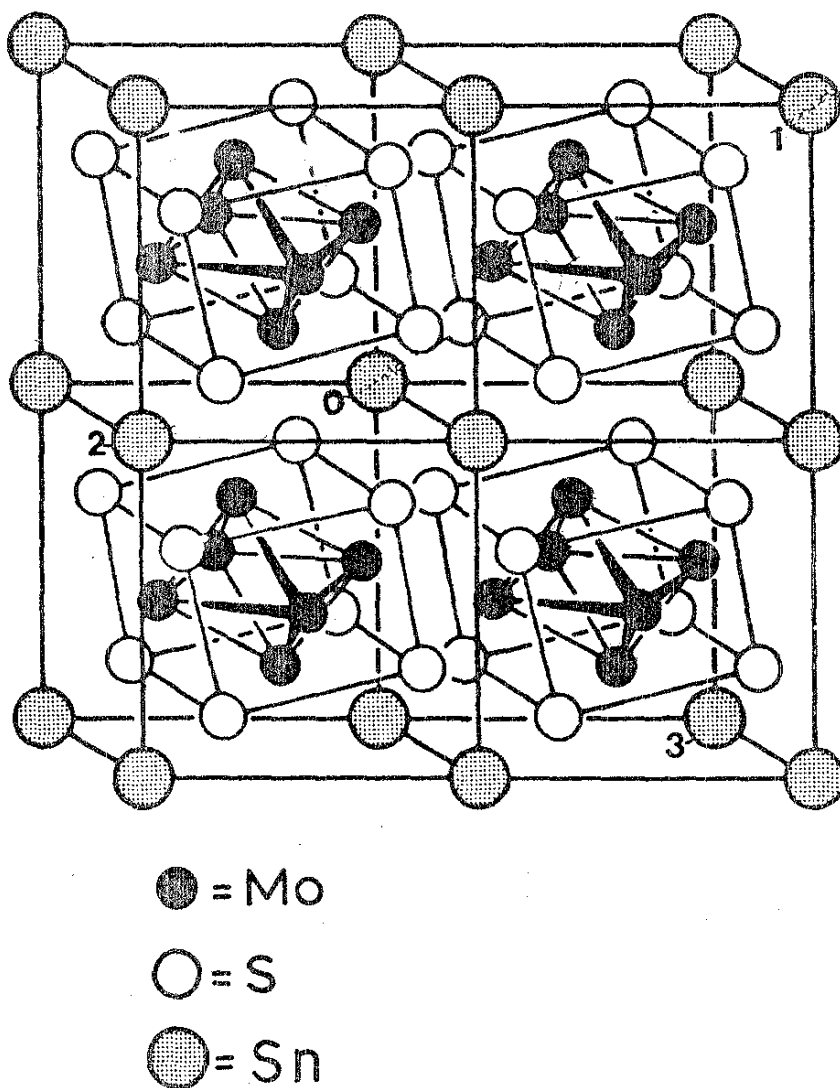


Fig.01 - A estrutura de SnMo_6S_8 . O átomo Sn-0 é a origem da célula unitária. O vetor de Sn-0 a Sn-1 é o vetor unitário \underline{c} . Sn-0 a Sn-2 e Sn-0 a Sn-3 são os vetores unitários \underline{a} .

mos de Mo no octaedro Mo_6 estão ligados por 12 ligações covalentes necessitando de 24 elétrons de valência para completá-los. Por outro lado as ligações do octaedro Mo_6 com os 8 átomos do calcogênio é iônica-covalente e os elétrons de valência para completar os octetos dos átomos do calcogênio X são retirados e partilhados dos átomos de Mo. Isto faz com que o número de elétrons de valência disponível para as 12 ligações covalentes em Mo_6 seja menor que 24. A função do metal M é transferir elétrons para os átomos de Mo estabilizando a estrutura, através da ligação iônica mantida entre o metal e o cluster Mo_6X_8 . A estrutura pode ser estabilizada com menos de 24 elétrons de valência para o octaedro Mo_6 , mas neste caso o octaedro fica deformado. Estes resultados podem ser confirmados pela correlação obtida entre a distância Mo-Mo dos átomos do octaedro Mo_6 , $d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{intra}}$ e o número de elétrons transferidos pelo metal M (22), onde nota-se que quanto maior a carga transferida menor $d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{intra}}$. A característica de covalência da ligação iônica-covalente entre Mo_6 e o calcogênio X cresce de S para Se e Te e em consequência também cresce a carga formal do calcogênio e os elétrons disponíveis para as ligações covalentes em Mo_6 . Nos ternários a base de S aquela ligação pode ser considerada inteiramente iônica com carga formal -2. Isto explicaria os diferentes resultados dos parâmetros cristalográficos e supercondutores obtidos no mesmo ternário mas com calcogênios diferentes (11, 22).

Então, a carga transferida ao octaedro Mo_6 pelo metal M é um parâmetro eletrônico importante da fase Chevrel pois está diretamente relacionado com as ligações entre os átomos de Mo. Para caracterizar esta transferência de carga e facilitar a comparação desta entre os vários compostos, costuma-se expressá-la em função da concentração dos átomos de Mo, utiliza-se o ter-

mo cluster-VEC: concentração dos elétrons de valência por átomos de Mo no cluster Mo_6X_8 . Como exemplo: no ternário $\text{S}_n^{+2} \text{Mo}_6^{+6} \text{S}_8^{-2}$, cluster-VEC = $(6 \times 6 - 2 \times 8 + 2 \times 1) / 6 = 3,66$.

A ocorrência da supercondutividade nos compostos Chevrel está relacionada aos elétrons 4-d da banda de condução do Mo (11). Cálculos sobre as estruturas de banda mostraram que as bandas próximas ao nível de Fermi são estreitas e essencialmente de características 4-d (23). A variação na temperatura crítica supercondutora parece estar mais relacionada a mudanças na densidade eletrônica de estados do que nas características do espectro de phonon (11). Neste contexto pode-se verificar a importância do metal M na determinação de T_c já que o mesmo pode alterar a densidade de estados de duas formas: primeiro transferindo cargas ao cluster Mo_6 e mudando fortemente a posição do nível de Fermi, na banda-d do Mo, pois esta é estreita (23); segundo modificando as posições relativas dos átomos de Mo no octaedro Mo_6 e em consequência a largura da banda de condução do Mo. Cálculos de estrutura de banda comprovam a relação entre a largura de banda e as distâncias entre os átomos de Mo ou indiretamente ao parâmetro de rede romboedral a_R (22).

Os resultados experimentais parecem concordar com estas hipóteses pois tem sido observado (24, 25) que T_c depende da concentração do metal e de seu estado de oxidação ou seja da carga transferida ao "cluster". Verifica-se que para os ternários Chevrel com o cluster-VEC próximo a 4, T_c geralmente tem um baixo valor e que a condição de formação da fase Chevrel é que o cluster-VEC esteja entre 3,5 e 4,0. Isto explicaria porque o binário Mo_6S_8 não é estável (cluster-VEC = 3,3) e que a adição de um elétron em AgMo_6S_8 estabiliza-o (Ag^{+1}). A fig.02 mostra os gráficos de T_c versus cluster-VEC para compostos do tipo

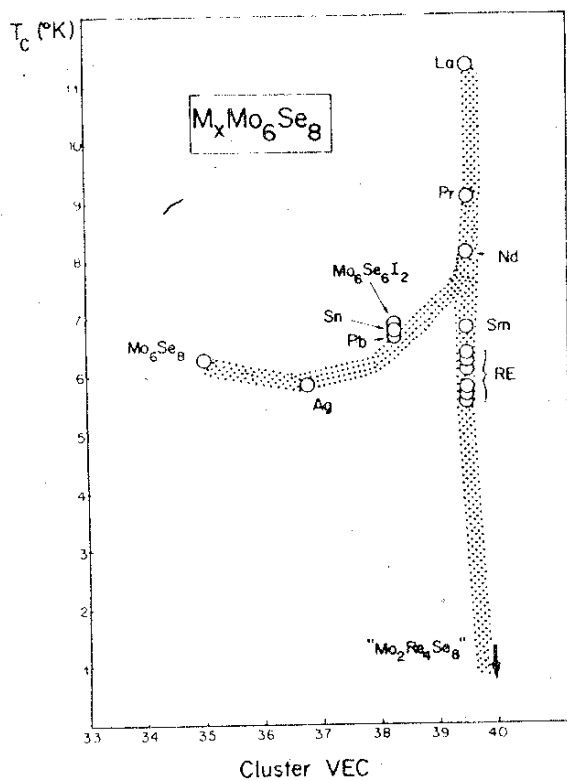
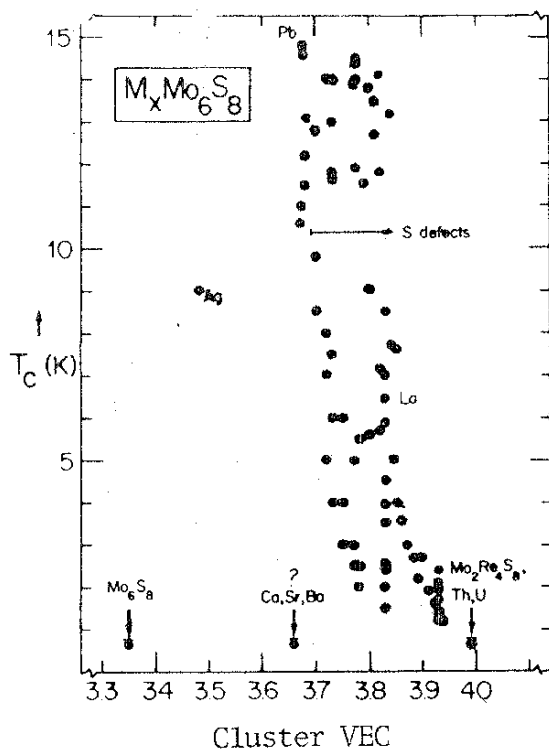


Fig.02 - Correlação entre a temperatura de transição supercondutora, T_c , e o cluster-VEC nos compostos $M_xMo_6S_8$ (a) e $M_xMo_6Se_8$ (b). A presença de 6% de defeitos no calcogênio aumenta o cluster-VEC em 0.17 elétrons, como tem sido representado pela flecha no meio do gráfico.

$M_x Mo_6 S_8$ e $M_x Mo_6 Se_8$. A dispersão observada pode estar relacionada a qualidade das amostras nas quais foram feitas as medidas de T_c pois na maioria delas têm sido caracterizada a formação de fases secundárias do tipo $Mo_2 X_3$ ou $Mo_2 X_2$ ($X = S, Se$) que indica uma estequiometria real diferente da nominal (25) para os ternários.

Outras correlações têm sido observadas entre a temperatura crítica e outros parâmetros que mostram a influência das mudanças estruturais nas propriedades físicas. Entre elas podemos citar a dependência de T_c com o volume da célula unitária (26), T_c com a pressão hidrostática sobre a amostra (27), ainda T_c com parâmetros de rede, tais como: T_c versus α_R (α_R ângulo romboedral) (28), T_c versus c_H/a_H (a_H e c_H parâmetros da rede hexagonal) (29) e T_c versus composição (26, 28). Observou-se também que T_c varia entre os ternários com diferentes calcogênios (S, Se e Te), isto se deve ao fato de que estes elementos não tem os mesmo estados de oxidação (30, 22). A substituição de um calcogênio por um halogênio tem mostrado que T_c pode aumentar, como no caso de $Mo_6 S_6 B_{r2}$ ($T_c = 13,8K$) e $Mo_6 S_6 I_2$ ($T_c = 4,2K$) (24).

Porém as correlações até agora encontradas não são perfeitas e quase sempre apresentam exceções, além de não serem muito bem compreendidas e quase sempre inter-dependentes. Fundamentalmente a variação em T_c destes compostos se deve ao fato de estarmos modificando a banda-d do Mo e/ou alterando a posição do nível de Fermi e portanto a densidade de estados eletrônicos.

Dentre os compostos Chevrel com maiores temperaturas críticas estão os ternários: $PbMo_{6,4} S_8$ ($T_c = 15,2K$), $Sn_{1,2} Mo_{6,4} S_8$ ($T_c = 14,2K$), $Cu_{1,8} Mo_6 S_8$ ($T_c = 10,8K$), $LaMo_6 Se_8$

($T_c = 11,4K$), $Mo_6S_6Br_2$ ($T_c = 13,8K$) e $Mo_6S_6I_2$ ($T_c = 14,0K$) (11).

Uma das importantes propriedades dos compostos Chevrel que tem despertado interesse nestes materiais são seus altos campos críticos. Podemos citar para $Gd_{0,2}PbMo_6S_8$, $H_{c2}(0) \sim 600K$ Gauss; $PbMo_6S_8$, $H_{c2}(0) \sim 550K$ Gauss e $SnMo_6S_8$, $H_{c2}(0) \sim 325K$ Gauss (11). Também o fenômeno da coexistência de supercondutividade e magnetismo tem atraído a atenção. O interesse em aplicações tecnológicas deve-se principalmente às propriedades de altos campos críticos. Porém a construção de fios supercondutores ainda é uma dificuldade pois estes compostos são mais quebradiços que os A-15 e o Mo não é um material dúctil (31).

Recentes investigações mostraram que T_c dos compostos decresce bastante, mais que para os A-15, após estes materiais terem sido irradiados com nêutrons (32, 33) e que posterior tratamento térmico pode recuperar a temperatura crítica inicial. Por outro lado, medidas de densidades de correntes críticas (34) mostraram uma forte dependência com o tempo de tratamento térmico, indicando ainda a existência de um máximo em J_c em função do tempo. Como estes resultados parecem indicar que os parâmetros supercondutores são sensíveis a presença de defeitos e ao tipo de tratamento térmico procuramos investigar este aspecto mais detalhadamente, pois acreditamos que a compreensão dos mecanismos que geram estas propriedades supercondutoras nos permitirá entender melhor a ocorrência da supercondutividade nestes materiais e talvez até melhorar ou otimizar seus parâmetros. Procuramos desenvolver neste trabalho, com o ternário $SnMo_6S_8$ que tem um alto T_c e H_{c2} , um estudo sistemático de T_c e dos parâmetros de rede com o tempo e temperatura de tratamento térmico e com a estequiometria.

Os resultados encontrados parecem indicar uma

dependência de T_c com os parâmetros de rede, além da existência de valores adequados de tempo e temperatura de tratamento para obtenção de máximo T_c e de composições onde ocorrem a fase Chevrel pura.

No próximo capítulo apresentaremos uma descrição do método de preparação e caracterização das amostras e do sistema de medidas da temperatura crítica supercondutora.

No capítulo III apresentaremos os resultados obtidos em nossas análises e medidas e finalmente no capítulo IV as discussões destes resultados comparando-se com dados da literatura e as possíveis contribuições sobre a caracterização das propriedades supercondutoras do composto Chevrel SnMo_6S_8 e eventualmente extrapoladas para outros ternários.

CAPÍTULO II

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

A) Preparação das Amostras:

As amostras dos compostos ternários supercondutores da fase Chevrel foram preparadas a partir dos elementos em forma de pós. Utilizamos em nossas amostras pós de molibdênio (Mo), enxofre (S) e estanho (Sn) com as seguintes características:

Elemento	Origem	Pureza	Granulação
S	Ventron	99,999%	granulado
S	Riedel	99,9%	granulado
Sn	Ventron	99,999%	-100 mesh
Mo	Ventron	99,9%	-200 mesh
Mo	Carlo Erba	99, %	~100 mesh

Quando da utilização do S, o mesmo era pulverizado em um almofariz de porcelana e peneirado em uma malha de -100 mesh.

A partir da estequiometria do composto desejado e considerando-se os pesos atômicos dos elementos, obteve-se a razão entre os pesos moleculares dos elementos na referida estequiometria, que nos fornece as proporções em massa de dois elementos quaisquer em função do terceiro. Estimando-se o peso total desejado da amostra, calcula-se o valor em peso de cada elemento naquela estequiometria.

Para as pesagens dos pós, utilizamos uma balança

analítica, marca "Sauter" modelo 414, com erro máximo nominal de 0,1mg.

Após as pesagens os pós são misturados mecanicamente em um papel especial ("powder paper"), da forma mais homogênia possível. A seguir a mistura é colocada no interior de um pistão de aço inóx e prensado vagarosamente em uma prensa mecânica, até uma pressão de 0,5 a 0,7 ton/cm². Obtém-se daí, uma pequena pastilha compacta de forma cilíndrica com diâmetro de 0,6cm e altura da ordem de 0,5cm. Esta pastilha é a seguir novamente pesada e verificado que a perda de material durante todo processo de manipulação não seja superior a 2% em peso, o que nos dá uma variação máxima na estequiometria (Sn Mo₆ S₈), de qualquer elemento do composto de 0,05.

O processo de formação ou sinterização da fase a partir da mistura dos elementos Mo, S e Sn é obtido através de aquecimento resistivo. Para tanto, a pastilha obtida dos pós é encapsulada em uma ampola de quartzo, no qual se faz algumas lavagens com vácuo, (~4 vezes, 100 milittor) e em seguida quebra do com argônio ultra-puro para reduzir as pressões parciais de nitrogênio e oxigênio, a seguir é selada sob 1/2 atmosfera de argônio. Isto faz com que a taxa de vaporização do Sn e S diminuam durante o aquecimento. O selamento da ampola de quartzo é feito sob chama de GLP + O₂.

A pastilha, de ~ 0,5 gramas encapsulada é levada ao forno para tratamento térmico. Utilizamos um forno de resistência, tipo mufla, com uma temperatura máxima de 1200°C, controlável automaticamente. Para maior segurança na determinação da temperatura ($\pm 10^\circ\text{C}$), fizemos também leituras utilizando-se um termo-par externo, com a junção colocada junto a amostra.

Verificou-se inicialmente que nas amostras submetidas a um aquecimento muito rápido entre a temperatura ambiente e a desejada, produziu-se uma nítida separação dos elementos, tendo uma camada de material fundido aderido a parede interna do tubo de quartzo. Após algumas tentativas para resolver este problema, decidimos fixar como padrão, para todos os tratamentos térmicos, uma velocidade de aquecimento onde este problema é completamente sanado, que é a seguinte:

2 horas a	80°C	1 hora a	300°C
1 hora a	110°C	1 hora a	600°C
1 hora a	200°C	1/2 hora a	900°C

A partir daí, quando se desejava a temperatura era elevada diretamente ao valor de interesse, e para tratamentos a temperaturas inferiores a 900°C aquecia-se segundo a escala até aquela logo inferior e a seguir era elevada à desejada.

Para os tratamentos isotérmicos colocávamos várias amostras ao mesmo tempo no forno e retirávamos uma de cada vez, após o tempo desejado, com auxílio de uma longa pinça; com isto assegurávamos que todas amostras fossem submetidas ao mesmo tratamento inicial.

Observamos que, quando desejávamos várias amostras de uma mesma composição não podíamos pesar somente uma amostra única e depois subdividi-la, pois a composição não permanecia a mesma. Isto é devido, especialmente, ao alto peso atômico do estanho. Assim, pesávamos cada amostra individualmente.

Após a amostra ser retirada do forno e esfriada no ambiente, o tubo de quartzo era cuidadosamente quebrado e a amostra tratada, retirada de seu interior. O produto obtido era,

em geral, um pó muito fino, de cor cinza escuro. A seguir este pó era peneirado, em uma malha de -100 mesh, para se retirar eventuais resíduos de quartzo que possam aparecer.

Os diferentes tratamentos térmicos efetuados com as amostras serão apresentados no próximo capítulo.

B) Análise Cristalográfica:

A verificação da formação da fase Chevrel, ou da existência de outras fases, as quais chamaremos de secundárias, bem como a determinação dos parâmetros de rede cristalina, foram feitas através do espectro de raio-X.

Utilizamos um difratômetro de raio-X, Rigaku, modelo Geigerflex, com alvo de $\text{Cu}(K_{\alpha} = 1.54178)$ e filtro de níquel. As varreduras foram feitas sobre os quinze primeiros picos (2 θ de 12 a 60 graus) a uma velocidade de 1 grau por minuto.

Com os espectros, comparamos as posições e intensidades dos picos difratados com aqueles indicados na literatura (12,15), para a fase Chevrel. As fases secundárias, quando presentes, foram identificadas pelo método de Hanawalt(21), utilizando-se as tabelas da ASTM.

Uma avaliação quantitativa da presença de fases secundárias será dada no próximo capítulo.

A obtenção dos parâmetros de rede romboedral dos compostos Chevrel é feita utilizando-se as relações de transformação entre as redes romboedral e hexagonal, visto que as expressões matemáticas dos parâmetros cristalográficos da rede hexagonal são muito mais simples que as da rede romboedral, o que facilita bastante nossos cálculos.

Estes sistemas cristalinos são caracterizados por:

Romboedral: três eixos iguais, igualmente inclinados

$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Hexagonal: dois eixos iguais coplanares a 120° , terceiro eixo em ângulos reto

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta \neq 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

Da transformação romboedral-hexagonal temos as seguintes relações entre os índices de Miller da rede hexagonal (H,K,L) e aqueles da rede romboedral (h,k,l):

$$h = 1/3 \cdot (2H + K + L)$$

$$k = 1/3 \cdot (-H + K + L)$$

$$l = 1/3 \cdot (-H - 2K + L)$$

E entre os parâmetros de rede:

$$a_R = 1/3 \cdot (3a_H^2 + c_H^2)^{1/2}$$

$$\text{sen } \alpha_R/2 = 3/2 \cdot (3 + (c_H/a_H)^2)^{-1/2}$$

As posições dos picos difratados são medidas no espectro de raio-X, utilizando-se como padrão interno o próprio Mo não reagido, ou então adicionando-se após a síntese da amostra, pó de Si (-100 mesh, 99,999% da Ventron). A partir daí calculamos pela lei de Bragg as distâncias interplanares observadas, d_{obs} . Estes dados são lançados numa tabela como aquela de número 01.

Passamos então a identificar os correspondentes planos dos picos difratados pelo índice de Miller, da fase Chevrel, dados na literatura em (12), mostrado na tabela 02 e

TABELA 01

Dados cristalográficos de $\text{Sn Mo}_6 \text{S}_8$
sinterizado a 1100°C durante 24
horas.

Padrão interno: Si

Linha n°	2θ	$d_{\text{obs.}}$	H,K,L	$a_H,$ (primeira aproximação)	c_H aproximação)	Fase
1	13.54	6.53939	101			Chevrel
2	14.41	6.14646	003			MoS_2
3	19.19	4.62488	110			Chevrel
4	23.50	3.78551	003		11.356	"
5	23.70	3.75402	021			"
6	28.46	3.11463	111			Si
7	30.70	2.91215	211			Ch
8	32.05	2.79250	101			$\beta\text{-Sn}$
9	32.77	2.73278	101			MoS_2
10	33.70	2.65946	300	9.213		Chevrel
11	38.91	2.31452	024			"
12	39.20	2.29806	220			"
13	39.54	2.27908	104			MoS_2
14	41.20	2.19101	015			Chevrel
15	41.62	2.16987	131			"
16	43.78	2.06769	312			"
17	46.18	1.96566	401			"
18	47.99	1.89567	042			"
19	50.64	1.80252	321			"
20	52.68	1.73742	410			"
21	58.42	1.57965	051			"
22	60.27	1.53551	330			"

TABELA 02

Dados cristalográficos de uma amostra na fase Chevrel a base de Sn, (12)

h k l(romb.)	H K L(hexag.)	d_{obs}^o (Å)	d_{calc}^o (Å)	I/I ₀
100	101	6.529	6.515	100
{110	012	4.617	4.617	84
{10 $\bar{1}$	110		4.596	
{111	003	3.766	3.779	36
{11 $\bar{1}$	021		3.755	
{210	113	2.905	2.919	88
{20 $\bar{1}$	211		2.908	
{211	104	2.653	2.670	82
{21 $\bar{1}$	122		2.657	
{211	300		2.653	
{220	024	2.299	2.308	12
{2 $\bar{2}$ 0	220		2.298	
221	015	2.180	2.180	64
{22 $\bar{1}$ (330)	303	2.166	2.171	83
{2 $\bar{2}$ 1	131		2.167	
{310	214	2.058	2.063	83
{30 $\bar{1}$	312		2.057	
{311	205	1.963	1.970	99
{31 $\bar{1}$	223		1.963	
{311	401		1.960	
{222	006	1.888	1.889	16
{22 $\bar{2}$	042		1.877	
{320	125	1.800	1.810	17
{30 $\bar{2}$	321		1.803	
{321	116	1.735	1.747	38
{32 $\bar{1}$	134		1.741	
{31 $\bar{2}$	232		1.738	
{312	410	1.626	1.737	2
400	404		1.628	
{322	107	1.585	1.587	12
{410	315		1.582	
{32 $\bar{2}$	143	1.575	1.578	6
{22 $\bar{3}$	051		1.576	
{330	036	1.533	1.539	26
{411	324		1.535	
{411	502		1.532	
303	330		1.532	

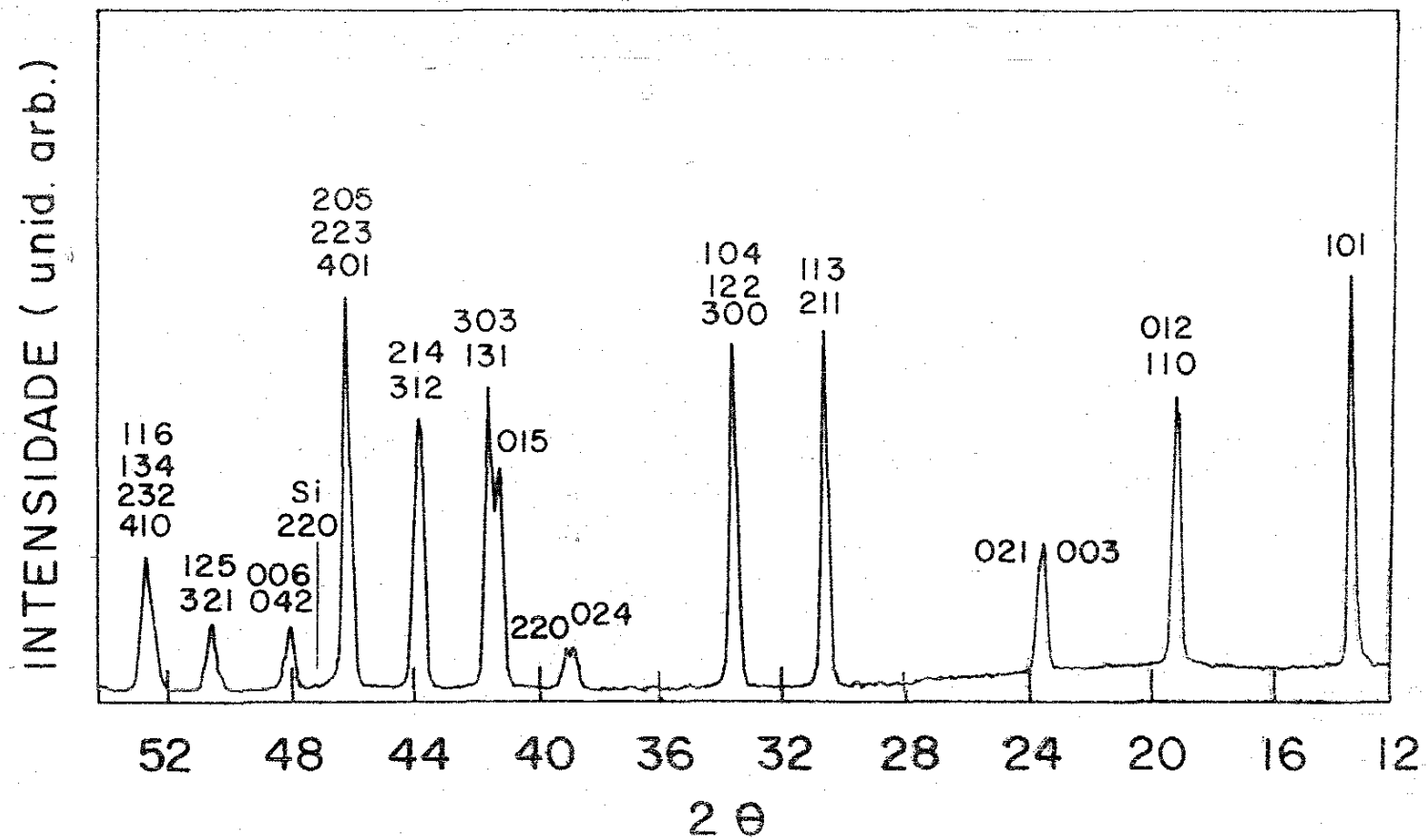


Fig. 03: Espectro de raio-X com os respectivos índices de Miller para a fase Chevrel pura, no ternário SnMo_6S_8

na figura (03).

Como vemos nesta tabela, existem planos com espaçamentos interplanares muito próximos, correspondentes a um único pico de difração observado. Para nossos cálculos utilizamos os planos cujos índices de Miller são os de menores valores, já que estes representam os planos mais prováveis a serem difratados. Estes índices estão indicados na tabela 01.

Da expressão da distância interplanar da rede hexagonal:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{H^2 + HK + K^2}{a_H^2} \right) + \frac{L^2}{C_H^2}$$

e com os dados da tabela 01, pode-se calcular, em primeira aproximação, os parâmetros de rede a_H e C_H da rede hexagonal. Para obter-se melhores ajustes destes parâmetros utilizamos um programa de computação (35), que consiste de um processo iterativo de refinamento de dados através do método dos mínimos quadráticos (36).

Adaptamos tal programa ao nosso problema específico e partindo-se dos parâmetros a_H e C_H calculados em primeira aproximação, pode-se com três ou quatro iterações zerar os incrementos, obtendo-se assim os parâmetros da rede hexagonal ajustados. Incluimos também neste programa como medida de ajuste, o fator R de confiabilidade.

O programa e seus resultados para os dados da amostra da tabela 01 cujo espectro de raio-X é mostrado na fig. 10, são apresentados no apêndice.

Uma vez obtidos os parâmetros a_H e C_H podemos calcular os da rede romboedral a_R e α_R , pelas relações indicadas anteriormente. O erro máximo nos parâmetros de rede é de $\pm 5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$.

Além do espectro de raio-X obtido através do difratômetro, obtivemos também alguns espectros pelo método de Debye-Scherrer. Porém devido a grande quantidade de linhas de difração a baixo ângulo, tornou-se difícil caracterizá-las, principalmente aquelas referentes às fases secundárias.

C) Sistema de Medida de T_c :

1 - Criogenia e Vácuo:

A figura 04 mostra o esquema do sistema de criogenia e vácuo. Utilizamos um criostato de vidro para os líquidos criogênicos N_2 e He. O vácuo de limpeza e de isolamento interno no criostato foram feitos por um meio de uma bomba mecânica.

No interior do criostato estão dois tubos de aço inóx de paredes finas, um deles, a câmara do suporte da amostra, tem sua extremidade inferior fechada. Fixa à mesma, externamente estão as bobinas de indução cujos fios de contato saem para o exterior pelo outro tubo de inóx. Estas bobinas por sua vez, estão no interior de uma caneca de latão cujo selamento na tampa é feito por meio de anéis de Índio; desta forma é possível fazer vácuo no interior da caneca por meio do tubo de inóx que contém os fios das bobinas de indução.

As bobinas de indução, fig. 05, estão montadas no exterior da câmara do suporte da amostra e não no próprio suporte da amostra, para se evitar a variação da resistência das mesmas durante o processo de aquecimento e resfriamento da amostra.

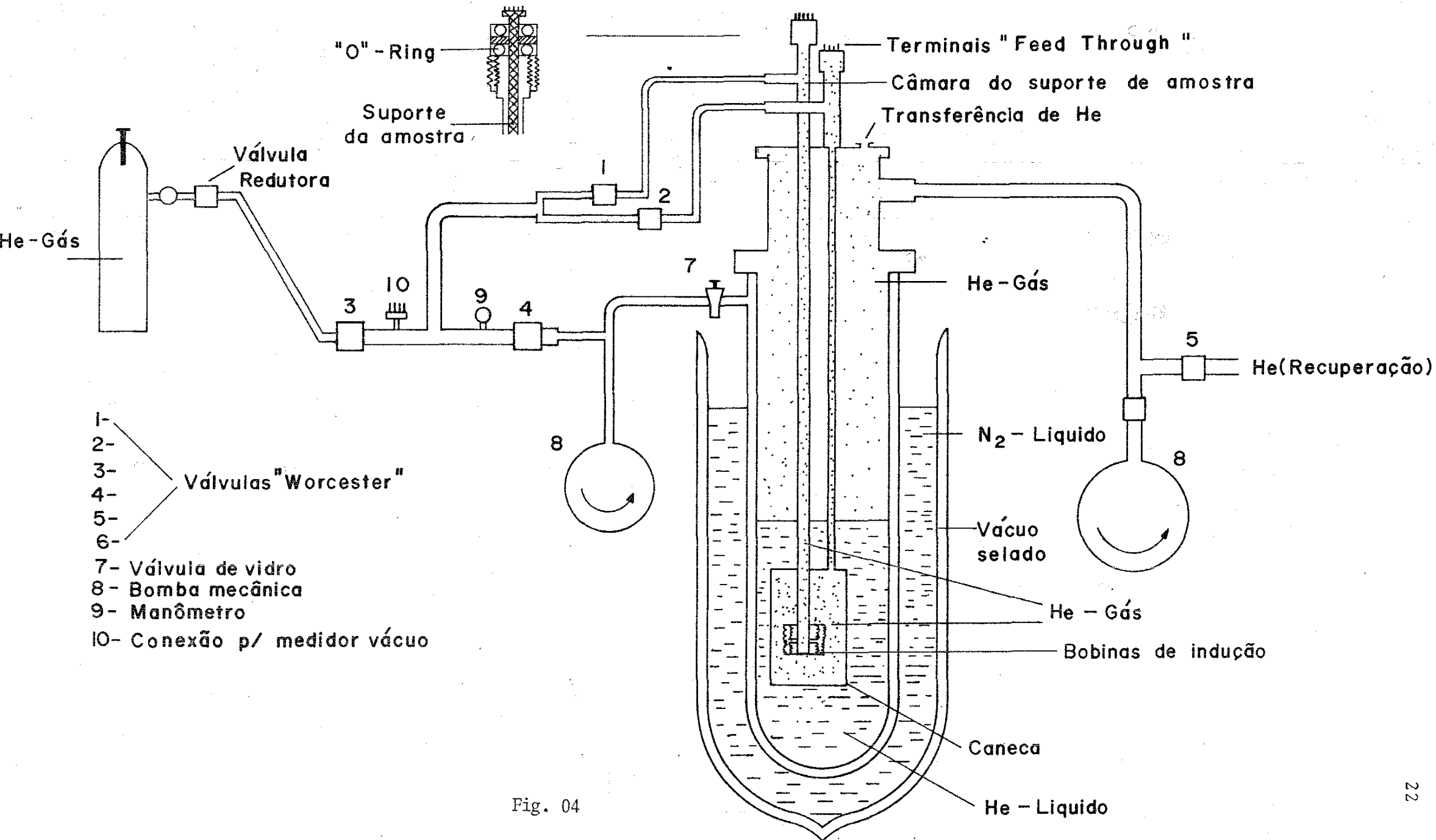


Fig. 04

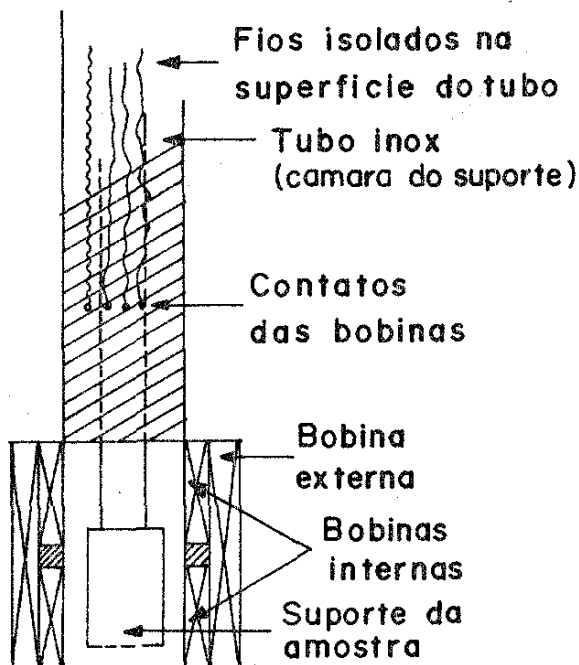
O suporte da amostra é vedado no extremo superior da câmara do suporte, por meio de "O"-rings, fig. 04. Este suporte consta essencialmente de um tubo inóx de paredes finas, tendo preso em sua extremidade um pequeno suporte de teflon, no qual fixa-se por pressão uma peça cilíndrica de safira. Nesta peça ajustam-se o sensor de temperatura o alojamento da amostra e a bobina de aquecimento, fig. 06. Utilizou-se um suporte de safira (monocristal), devido a alta condutividade térmica deste material a baixas temperaturas.

No suporte de teflon que atua como isolante térmico estão os contatos do sensor e da bobina de aquecimento. Os fios destes contatos saem pelo interior do tubo inóx do suporte da amostra e terminam em um "feed-through".

O sensor de temperatura utilizado foi um resistor calibrado de carbon-glass, da Lake Shore Cryotronics, modelo CGR 1-1000, Suas características são: 4 pontas (2 para voltagem, 2 para corrente), intervalo de calibração 1,4 a 300 Kelvin, alta sensibilidade no intervalo de 1,4 a 100 Kelvin, baixa dependência com campo magnético, por exemplo a 5 tesla a correção máxima na temperatura é de 0,05 Kelvin. Com os dados da tabela de calibração, construímos por interpolação, uma nova tabela com variações na temperatura de 0,01 Kelvin no intervalo de 1,4 a 100 Kelvin.

A peça de safira no suporte da amostra possui reentrâncias que possibilitam a construção de uma boa área de contato térmico para os quatro terminais do sensor, principais responsáveis pela condutividade térmica do mesmo. O sensor é fixo no interior da peça de safira com verniz GE 7031, especial a baixas temperaturas e a posição daquele é tal que permite um

BOBINAS DE INDUÇÃO



— "CANECA" —

Fig. 05

SUPORTE DA AMOSTRA

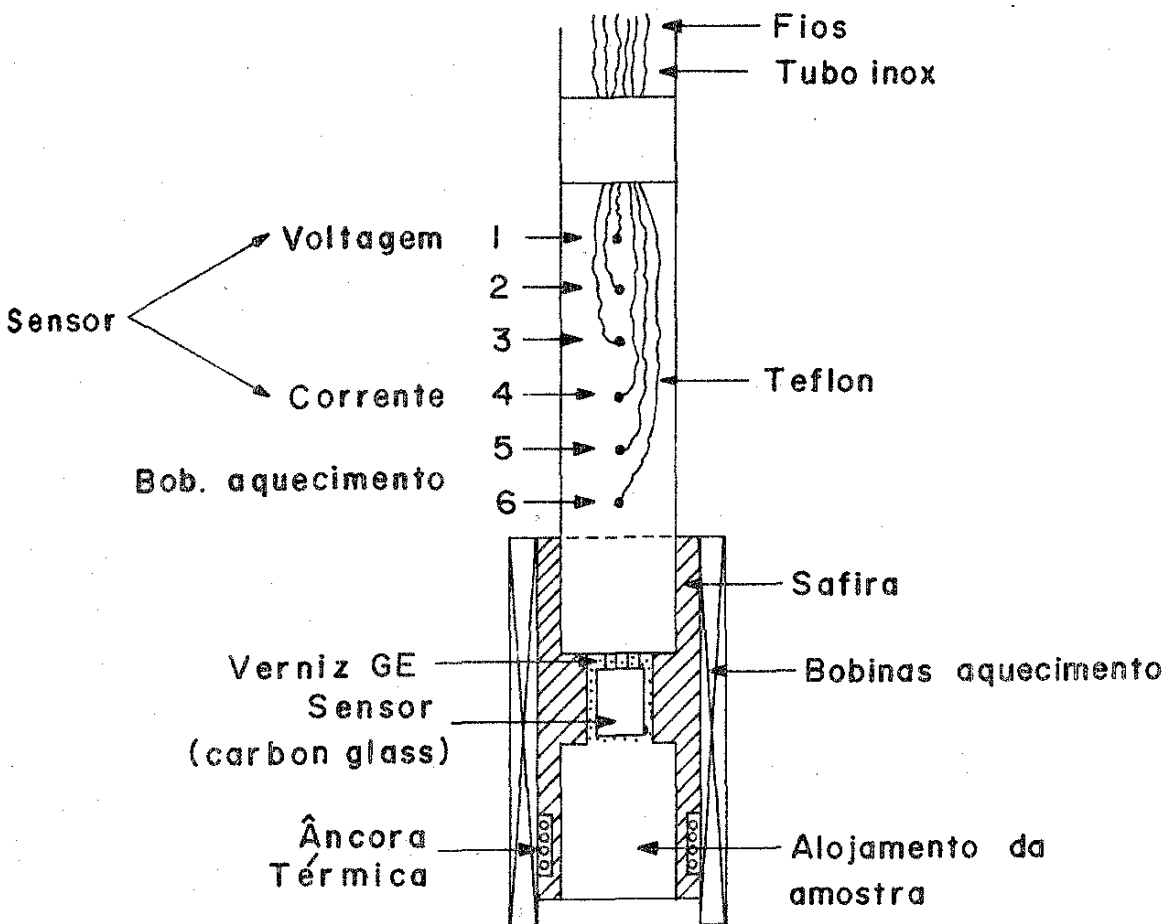


Fig. 06

contato direto com a amostra.

A bobina de aquecimento foi montada sobre um cartucho de papel enrolado em torno da peça de safira, em toda sua extensão, cobrindo assim o sensor com seus terminais e o alojamento da amostra. O fio utilizado na construção desta bobina foi de manganin, devido a constância da resistência quando da variação da temperatura. A potência dissipada é da ordem de 0.1 Watt.

A amostra pode ser colocada diretamente no alojamento da amostra quando for sólida e de dimensões adequadas, porém para pequenas amostras sólida ou na forma de pós, as mesmas são encapsuladas em tubos de vidro e fixadas no alojamento por meio de graxa de vácuo tipo Piezon, que possui boa condutividade térmica a baixas temperaturas.

Quando da medida da temperatura crítica de transição supercondutora, o sistema criogênico foi resfriado com N_2 líquido e a seguir transferido He líquido, numa quantidade que possibilite medidas de T_C , em média de dez amostras. O nível de He líquido foi mantido acima da caneca, necessário para que não ocorra histereses térmicas entre a amostra e o sensor.

Para a troca da amostra com o sistema contendo hélio líquido, pressurizamos com gás de He a 300K a câmara do suporte da amostra, retiramos o suporte da amostra mantendo um fluxo constante de gás He, feito isto, fecha-se a câmara, cortase o fluxo de gás e faz-se vácuo na mesma. Trocada a amostra no suporte, o mesmo é resfriado num Dewar comprido contendo N_2 líquido, fizemos isto para evitar a grande perda de He líquido por evaporação quando da introdução do suporte na câmara, o que é feito com anteriormente: pressurizamos a câmara, mantemos um fluxo de

gás He, colocamos o suporte, cortamos o fluxo e evacuamos a câmara até uma pressão que sabemos adequada para atingir a temperatura de 4,2 Kelvin.

2 - Eletrônica:

A figura 07 mostra o esquema do sistema eletrônico que consta essencialmente das partes referentes a geração, controle e obtenção do sinal que caracteriza a transição supercondutora e a temperatura.

O método utilizado para a caracterização da transição, baseou-se no efeito Meissner-Ochsenfeld. Segundo este efeito quando um material é colocado em um campo magnético e então resfriado abaixo de sua temperatura crítica de transição supercondutora, o fluxo magnético presente inicialmente na amostra é expelido para fora da mesma. A expulsão do campo inicia quando a amostra atinge sua temperatura crítica de transição. Assim se pudermos observar esta expulsão, por exemplo, pelo efeito da indução eletromagnética em uma bobina e medir neste instante a temperatura, teremos obtido um sinal relativo à transição e sua respectiva temperatura. Basicamente foi isto que fizemos.

A fig. 05 mostra o esquema de montagem das bobinas de indução. Sua posição no interior do criostato pode ser vista na fig. 04. Temos três bobinas concêntricas, duas internas e uma externa que cobre toda extensão das outras duas. A função da bobina externa é gerar o campo magnético sobre a amostra, as bobinas internas são induzidas pela externa e pela variação do fluxo magnético quando ocorre o efeito Meissner-Ochsenfeld. O suporte da amostra foi montado de maneira que, quando no interior da câmara, o alojamento da amostra fique no

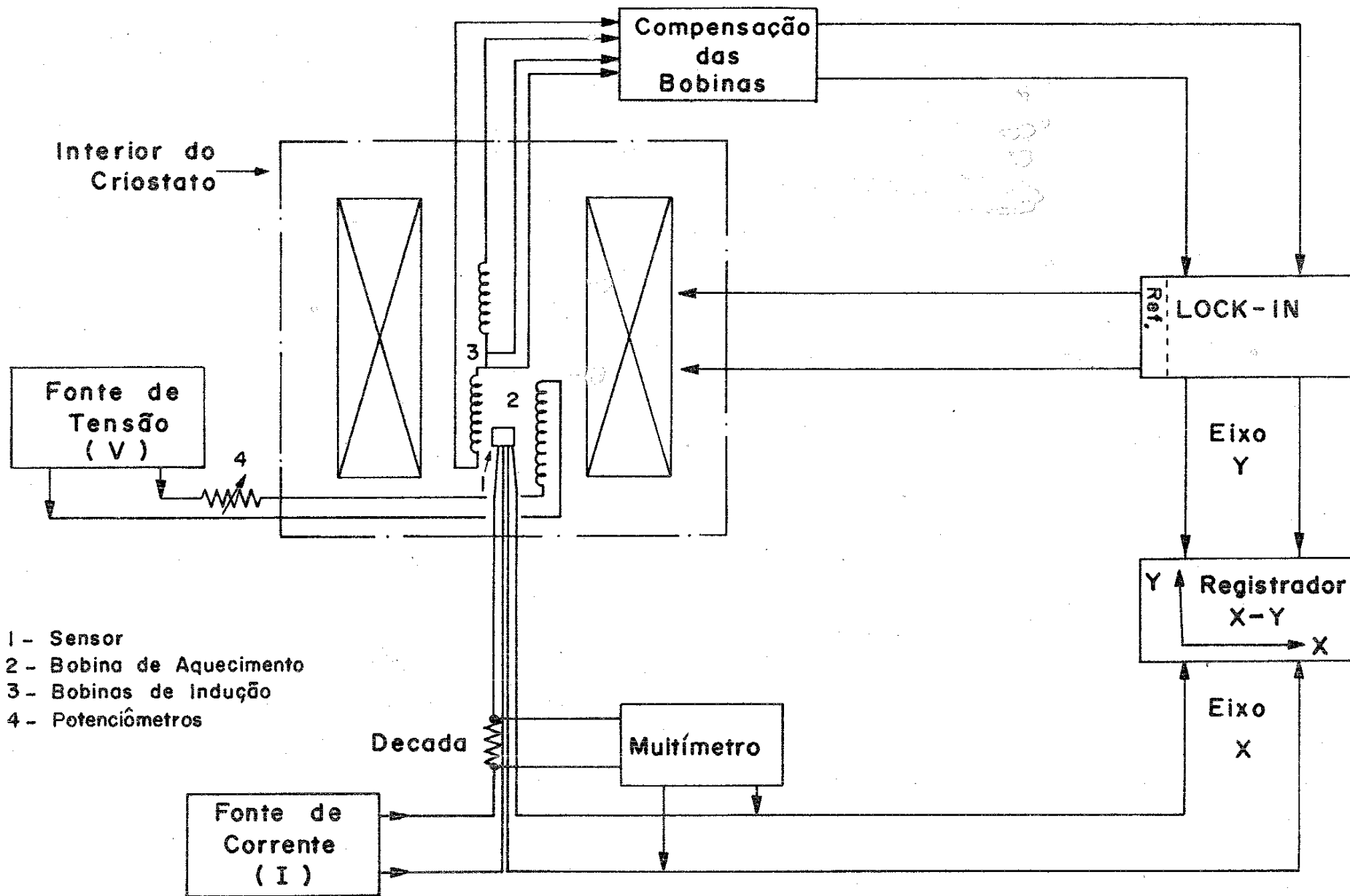


Fig. 07

ESQUEMA DO SISTEMA ELÉTRICO

interior de uma das bobinas internas, fig. 05; assim o efeito de indução é diferente em cada bobina interna.

As bobinas foram montadas em carretéis de teflon, material que não sofre grandes contrações a baixas temperaturas, tendo paredes bastante finas; o fio utilizado foi cobre esmaltado (AGW 40 da Pirelli). O enrolamento das mesmas foi feito por bobinadeiras mecânicas. As bobinas internas têm cada uma cerca de 2.500 voltas e a externa 9.000 voltas. Os carretéis das bobinas internas foram construídos o mais idêntico possível e procurou-se a melhor homogeneidade no enrolamento. Assim em princípio as bobinas internas são idênticas.

As bobinas internas foram ligadas em série, mas com sentidos contrários para as correntes induzidas, assim o sinal nos dois terminais livres da associação mede a diferença da f.e.m. induzida nas bobinas. Devido a estas características da construção das bobinas, este sinal deveria ser nulo, quando a amostra está no estado normal, mas dificuldades práticas reais, mostraram um sinal resultante. Construímos então um circuito elétrico externo para compensação das bobinas internas, figura 08, onde podemos variar o sinal induzido resultante até zerá-lo. Este sinal é a seguir amplificado num "lock-in", onde ajustes internos permitem zerar novamente uma possível diferença residual e a seguir lançados no eixo Y de um registrador X-Y.

A sequência geral das operações pode ser vista no esquema elétrico, fig. 07: um sinal alternado de referência do "lock-in", circular na bobina externa, a qual induzirá na associação das bobinas internas uma f.e.m. cujo sinal resultante é zerado no circuito de compensação das bobinas, a seguir lançado no amplificador diferencial ("lock-in") e novamente reajustado para zero quando necessário. Este sinal nulo é lançado no eixo

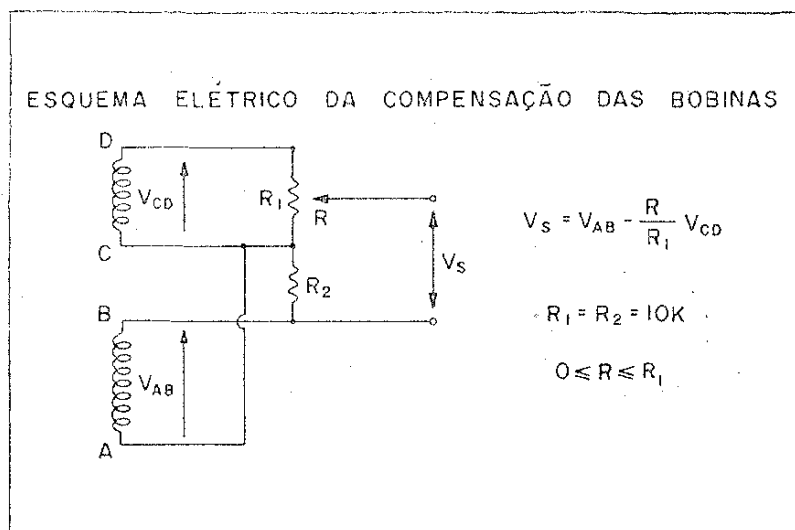


Fig. 08

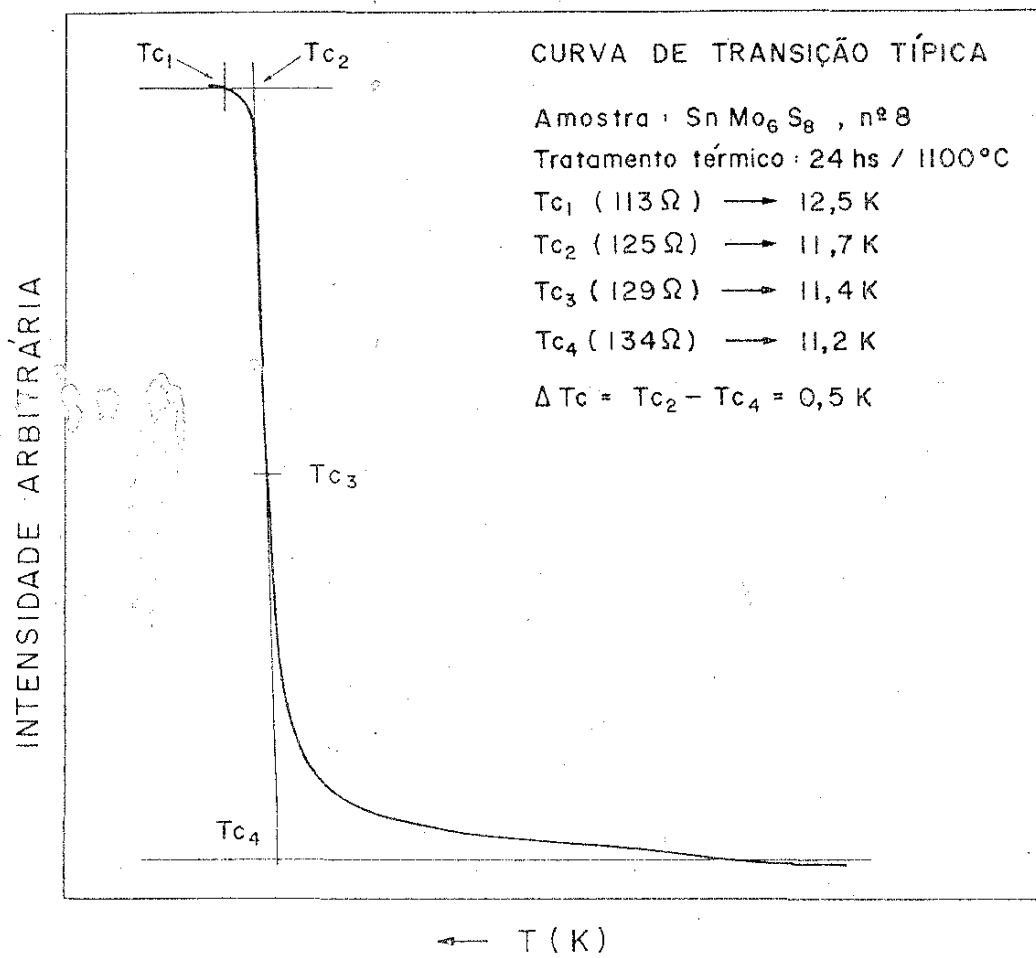


Fig. 09

Y do registrador X-Y.

No suporte da amostra, na peça de safira, está o sensor de temperatura de quatro pontas e o resistor de aquecimento. Uma fonte de corrente de 0.1, 1, 10 e 100 μA fornece a corrente estabilizada para as duas respectivas pontas do sensor e as duas outras pontas, as da tensão estão ligadas ao eixo X do registrador. Assim conhecendo-se a corrente e a tensão temos a resistência ôhmica e conseqüentemente a temperatura que é lida na tabela de calibração resistência x temperatura. Para verificar os ajustes na corrente e realizar as leituras das tensões, temos associado ao circuito um multímetro, que nos permite também mapear previamente a região de transição supercondutora e ajustar adequadamente as escalas no "lock-in" e no registrador X-Y. A bobina de aquecimento foi alimentada por uma fonte de tensão, tendo acoplado um conjunto de potenciômetros assim distribuídos: 4 de 50 Ω , 10 de 100 Ω , 1 de 220 Ω , 2 de 500 Ω e 1 de 1, 10, 22 e 220 k Ω respectivamente.

Após atingirmos 4.2 Kelvin, começamos a aquecer a amostra pelo controle dos potenciômetros. Durante este tempo a amostra está sob o campo magnético alternado ($\sim 0,5$ Gauss), criado pelo "lock-in" na bobina externa. O sinal no eixo Y do registrador está zerado e no eixo X está sendo registrada a tensão do sensor, ou indiretamente a temperatura da amostra. Quando a temperatura crítica de transição supercondutora é alcançada ocorre o efeito Meissner-Ochsenfeld na amostra e o campo é expelido do mesmo. Isto induz, diferentes f.e.m. nas bobinas internas, devido suas posições relativas com a amostra, e conseqüentemente as bobinas são desbalanceadas surgindo um sinal no eixo Y do registrador. A fig. 09, mostra um sinal característico da transição supercondutora bem como a definição

da temperatura crítica medida e a largura da transição supercondutora, ΔT_c . Após ter sido obtido o sinal da transição aquecendo-se a amostra, voltamos a obtê-lo exatamente na mesma temperatura resfriando-a. Isto nos permite verificar se há alguma histerese, o que nos indicaria desequilíbrios termodinâmicos entre a amostra e o sensor.

A frequência do sinal alternado de referência da bobina externa foi de 33 Hertz, escolhemos este valor para frequência de induções espúrias produzidas por radiações externas. O "lock-in" utilizado foi da Princeton Applied Research, modelo 124-A; o registrador X-Y da Philips, modelo PM8/20; a fonte de potência DC para o aquecedor foi da Hewlett-Packard, modelo 610 2 A; o multímetro da Equipamentos Científicos do Brasil, modelo MD-045; a fonte de corrente estabilizada para o sensor foi construída por nós e consta essencialmente de um sistema potenciométrico, tendo como gerador uma pilha de 1.5 volts.

A segurança nas medidas de T_c , foi verificada medindo-se periodicamente amostras padrões cuja temperatura crítica de transição já foram medidas em outros sistemas e laboratórios e também comparando-se com as medidas feitas por outros métodos. A temperatura crítica utilizada neste trabalho é sempre a temperatura obtida da metade da curva de transição. O erro máximo em T_c é da ordem de 0.1 Kelvin.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

O ponto inicial do trabalho era obter antes de mais nada as amostras dos compostos ternários SnMo_6S_8 , na fase Chevrel. Porém, não há na literatura nenhum diagrama de fase que possa nos indicar o tratamento térmico adequado para a sinterização do composto no qual estamos interessado. Há outrossim, divergências quanto à temperatura, tempo e métodos de tratamentos das amostras (14, 28, 34). Em vista disto, escolhemos para as nossas amostras, o tratamento térmico que parecia mais comum a todos os compostos: 24 horas a 1100°C .

Obtida as primeiras amostras com o tratamento mencionado acima, passamos a determinar a estrutura cristalina pelo espectro de raio-X; inicialmente pelo método de Debye-Scherrer que se mostrou infrutífero como já comentado no capítulo anterior e depois pelo difratômetro de raio-X.

O espectro destas amostras, fig. 10, quando comparado a outros da literatura (15) mostrou além da fase Chevrel, picos de difração referentes a fase ou fases secundárias. Na literatura o aparecimento de fases secundárias já fora mencionado (25) e refere-se principalmente a sulfetos de molibdênio: MoS_2 e Mo_2S_3 ; porém não existem dados quantitativos destas fases. Há também indicação da existência de Sn na fase β (37), da ordem de 12% a 20% dependendo do tratamento térmico.

A identificação das fases secundárias em nossas amostras foi feita utilizando-se as tabelas da ASTM e ao todo foram encontradas as seguintes fases: os sulfetos de molibdênio

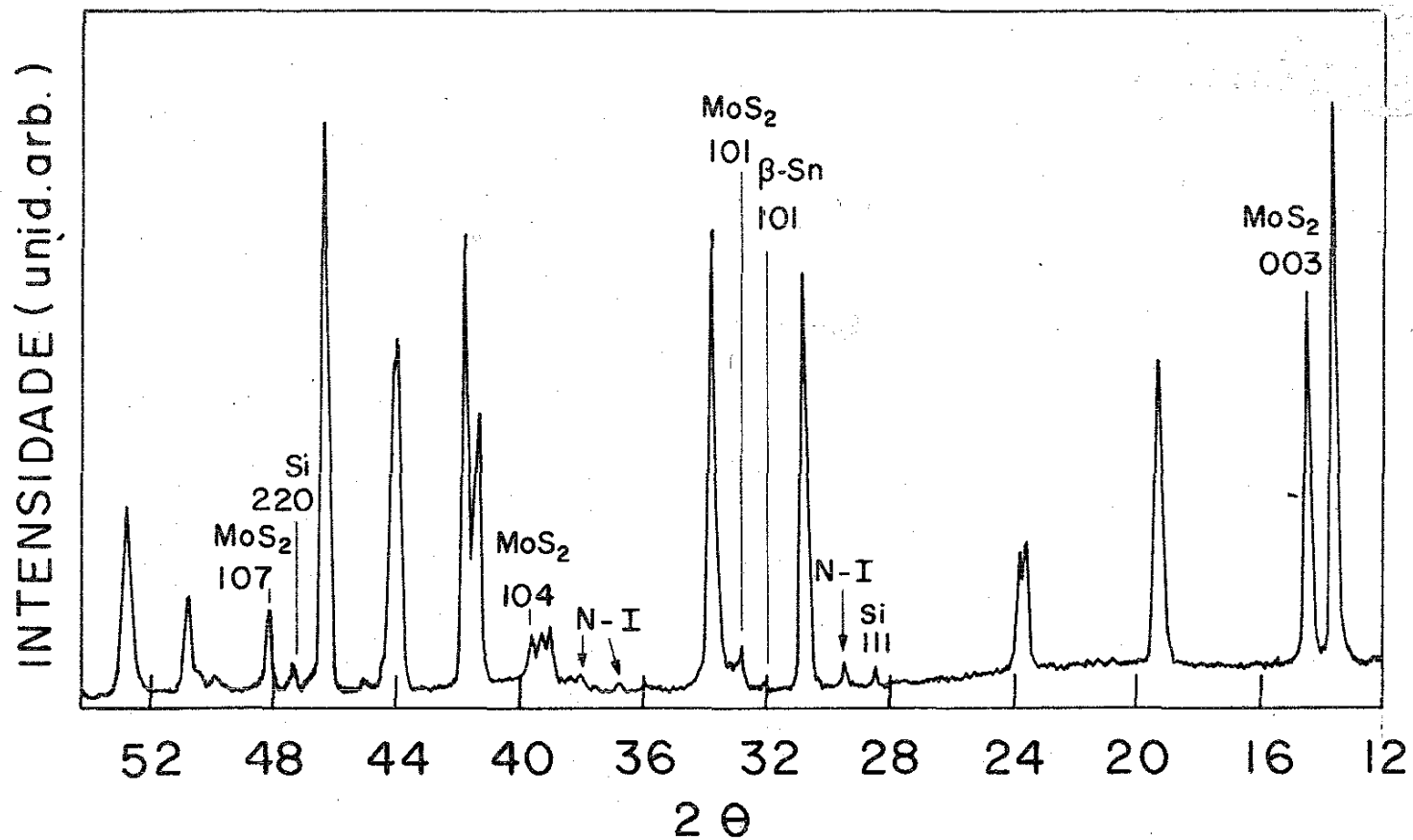


Fig. 10. Espectro de raio-X, amostra nº 8: SnMo_6S_8

Tratamento térmico: 24 hs/1100°C

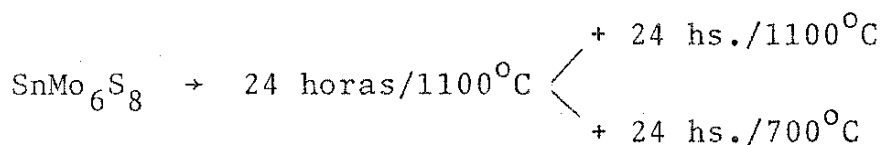
$$a_H = 9,221 \text{ \AA} \quad c_H = 11,368 \text{ \AA} \quad T_c = 11,4 \text{ K}$$

MoS₂ e Mo₂S₃, estanho na fase β, Mo não reagido e uma fase não identificada cujo espectro de raio-X, apresentou para os picos de difração não superpostos aqueles de outras fases, valores para 2θ da ordem de 29,40°; 36,60° e 37,84° respectivamente, dentro da varredura 12° ≤ 2θ ≤ 60°. Convém observar que a intensidade relativa destes picos quando comparados àqueles da fase Chevrel ou das outras fases secundárias foram sempre os menores de todos e representam uma quantidade muito pequena de material nesta fase. Posteriormente descreveremos com mais detalhes onde estas fases ocorrem.

O aparecimento das fases secundárias criou uma dificuldade não prevista, já que a princípio pretendíamos trabalhar com compostos na fase Chevrel pura. Assim, repetimos o tratamento térmico em outra amostra de igual composição e verificamos novamente o aparecimento das fases secundárias nas mesmas proporções, descartando então a possibilidade destas serem casuais.

Como citado no capítulo anterior o tratamento térmico foi feito segundo uma escala padrão de aquecimento. Con^uencionamos chamar este aquecimento gradual, até a temperatura de tratamento, de tempo zero. Assim quando se diz que uma amostra foi tratada durante 8 horas a 1100°C significa que a mesma ficou 8 horas a 1100°C, mais o tempo necessário para ser atingida esta temperatura, segundo a escala padrão de aquecimento.

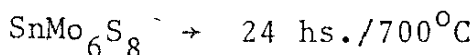
Para definir um ponto de partida que caracterize a formação ou desaparecimento das fases secundárias fizemos uma amostra na composição SnMo₆S₈ e a submetemos a sucessivos tratamentos térmicos a diferentes temperaturas; conforme esquematizado abaixo:



O segundo e terceiro tratamento foram feitos respectivamente com metade da amostra do primeiro.

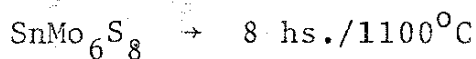
Verificamos pelo espectro de raio-X que não houve alteração nas fases, estando presente em todas amostras as mesmas fases secundárias, com intensidades relativamente iguais.

Foi feita então outra amostra:



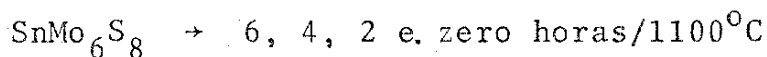
O espectro obtido, fig. 11, mostrou a formação parcial da fase Chevrel, predominando as fases secundárias: MoS_2 e Mo não reagido.

Partimos então para tratamentos térmicos a 1100°C , com tempos menores que 24 horas, já que para 48 horas não havia indicações de mudanças nas fases. Fizemos:



O resultado foi surpreendente pois observamos a formação da fase Chevrel, embora estando ainda presentes as fases secundárias.

Passamos assim para tempos menores ainda. Fizemos:



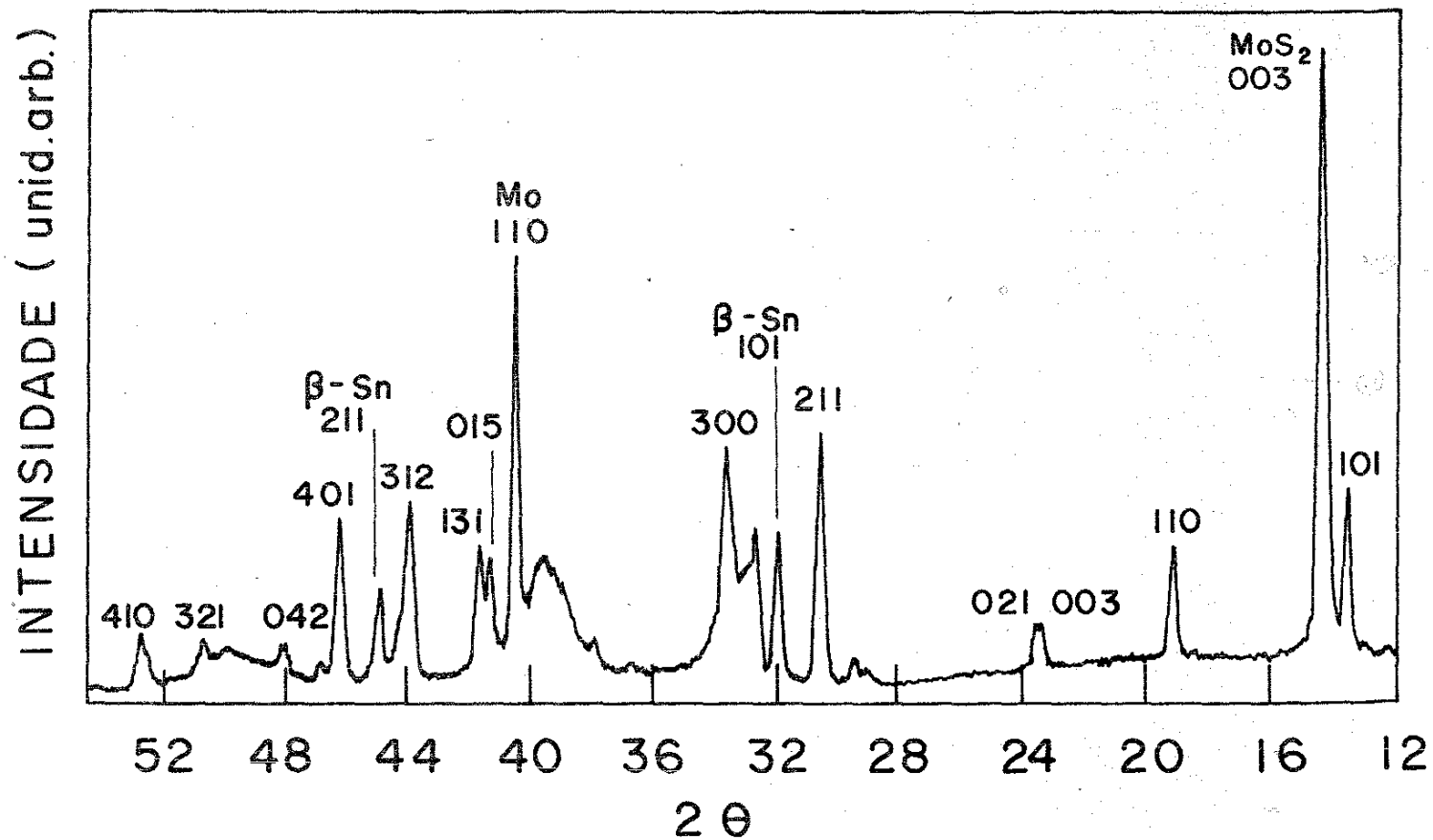


Fig. 11. Espectro de raio-X, amostra nº 6: SnMo₆S₈

Tratamento térmico: 24 hs/700°C

$$a_H = 9,222 \text{ \AA} \quad c_H = 11,306 \text{ \AA} \quad T_C = 10,4\text{K}$$

O espectro de raio-X fig. 12, mostrou um resultado muito mais surpreendente, pois havia a formação da fase Chevrel em todas as amostras, porém com as fases secundárias: MoS_2 , $\beta\text{-Sn}$ e Mo não reagido. A formação da fase Chevrel com tratamentos de zero horas a 1100°C - ou seja, aquecendo-se a amostra a partir da temperatura ambiente até 1100°C e retirando-a - foi um resultado bastante diferente da literatura onde são indicadas várias horas de tratamento a 1100°C para a formação da fase.

Em função destes resultados passamos a fazer um estudo mais sistemático de preparação e caracterização de nossas amostras, submetendo-as a tempos e temperaturas de tratamentos térmicos diferentes, incluindo medidas de temperatura crítica supercondutora e parâmetros de rede.

Iniciamos com o ternário SnMo_5S_6 , já que a literatura (12, 38) indicava a formação da fase Chevrel pura nestes compostos, além de um alto T_c . Os resultados destas amostras são apresentados na tabela 03 e nas figs. 13, 14, 15 e 16.

Pode-se verificar por estas figuras que a temperatura crítica supercondutora (T_c) e o parâmetro de rede romboedral (a_R) dependem da temperatura e do tempo de tratamento térmico e que o tratamento a 28 horas a 900°C parece favorecer o aumento em T_c e a_R . Verifica-se também que estes dois parâmetros tem a mesma dependência com o tratamento térmico.

Os espectros de raio-X de algumas destas amostras são mostrados nas figs. 17, 18, 19, 20, 21. Todos os compostos da tabela 03 mostraram a formação de fases secundárias. Na tabela 04 estão indicados os dados sobre as fases secundárias destes compostos. Nela estão identificadas as amostras pelos respectivos números, também a fase secundária cujo pico de difração de

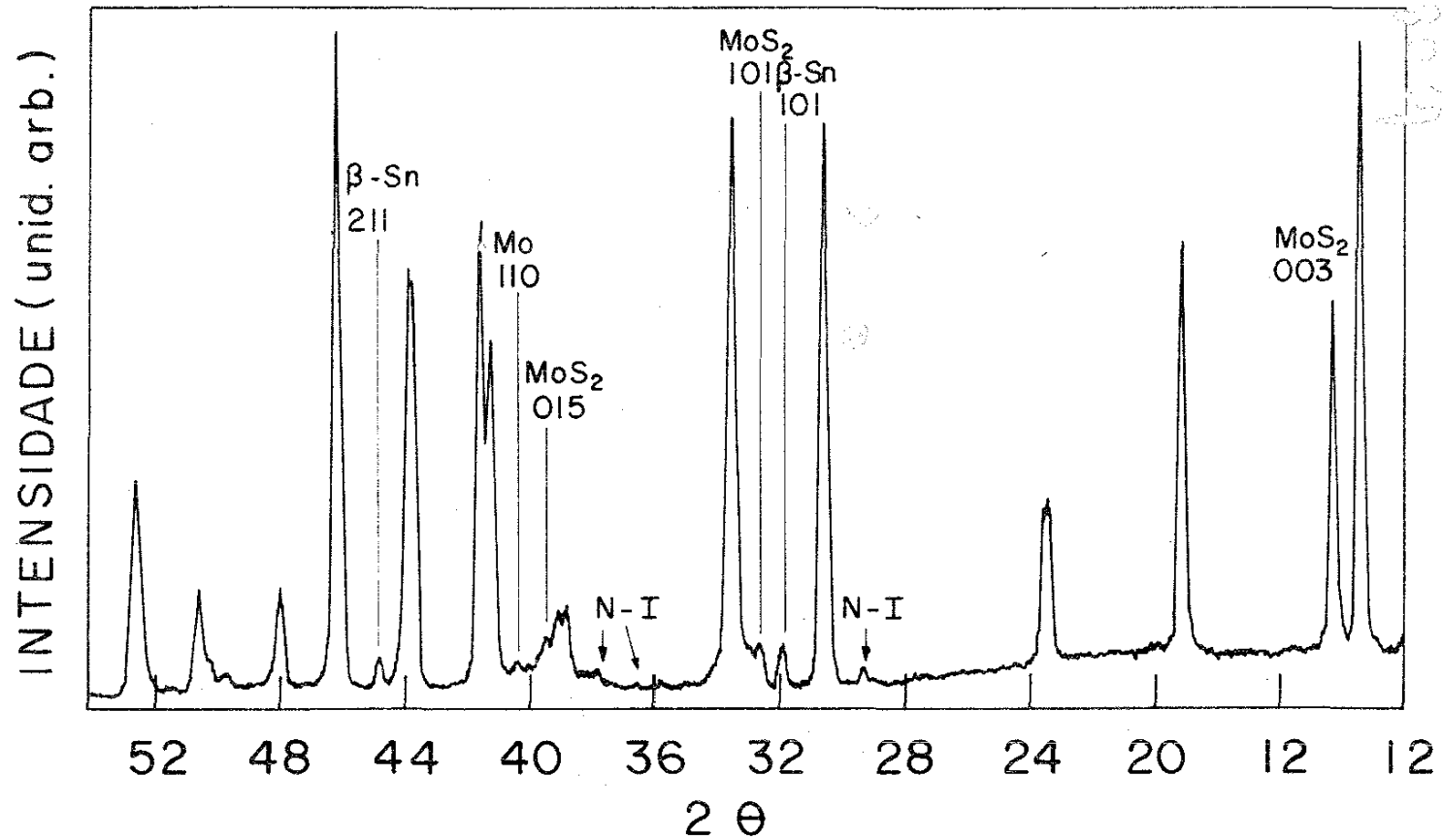


Fig. 12. Espectro de raio-X; amostra nº 11: SnMo_6S_8

Tratamento térmico: 0 hs/ 1100°C

$$a_H = 9,205 \text{ \AA} \quad c_H = 11,351 \text{ \AA} \quad T_C = 10,8\text{K}$$

TABELA 03

Dados das amostras na estequiometria SnMo_5S_6

Nº	Tratamento Térmico Temp. (°C)	Tempo (hs.)	T_C (K)	ΔT_C (K)	a_H^o (Å)	C_H^o (Å)	a_R^o (Å)	α_R (°)	
16-0	1100	0	10,8	1,5	9,213	11,354	6,523	89,76	
16-1	"	3	10,5	1,7	9,214	11,352	6,528	89,77	
16-3	"	9	10,0	1,3	9,206	11,322	6,518	89,84	
16-4	"	19	10,1	1,2	9,205	11,342	6,522	89,77	
16-5	"	23	10,1	1,2	9,211	11,347	6,525	89,77	
16-6	"	28	10,1	1,2	9,209	11,347	6,524	89,76	
16-7	"	37	10,1	1,2	9,202	11,324	6,517	89,81	
16-8	"	48	10,1	1,2	9,207	11,332	6,521	89,81	
16-9	"	66	9,8	1,8	9,197	11,335	6,516	89,75	
16-10	"	89	10,1	0,8	9,196	11,333	6,516	89,76	
22-0	900	0	10,8	1,6	9,108	11,215	6,452	89,79	
22-1	"	28	11,6	0,8	9,226	11,398	6,542	89,66	
34	"	48	10,7	1,4	9,207	11,345	6,524	89,76	
29	700	28	não houve formação de fase Chevrel						

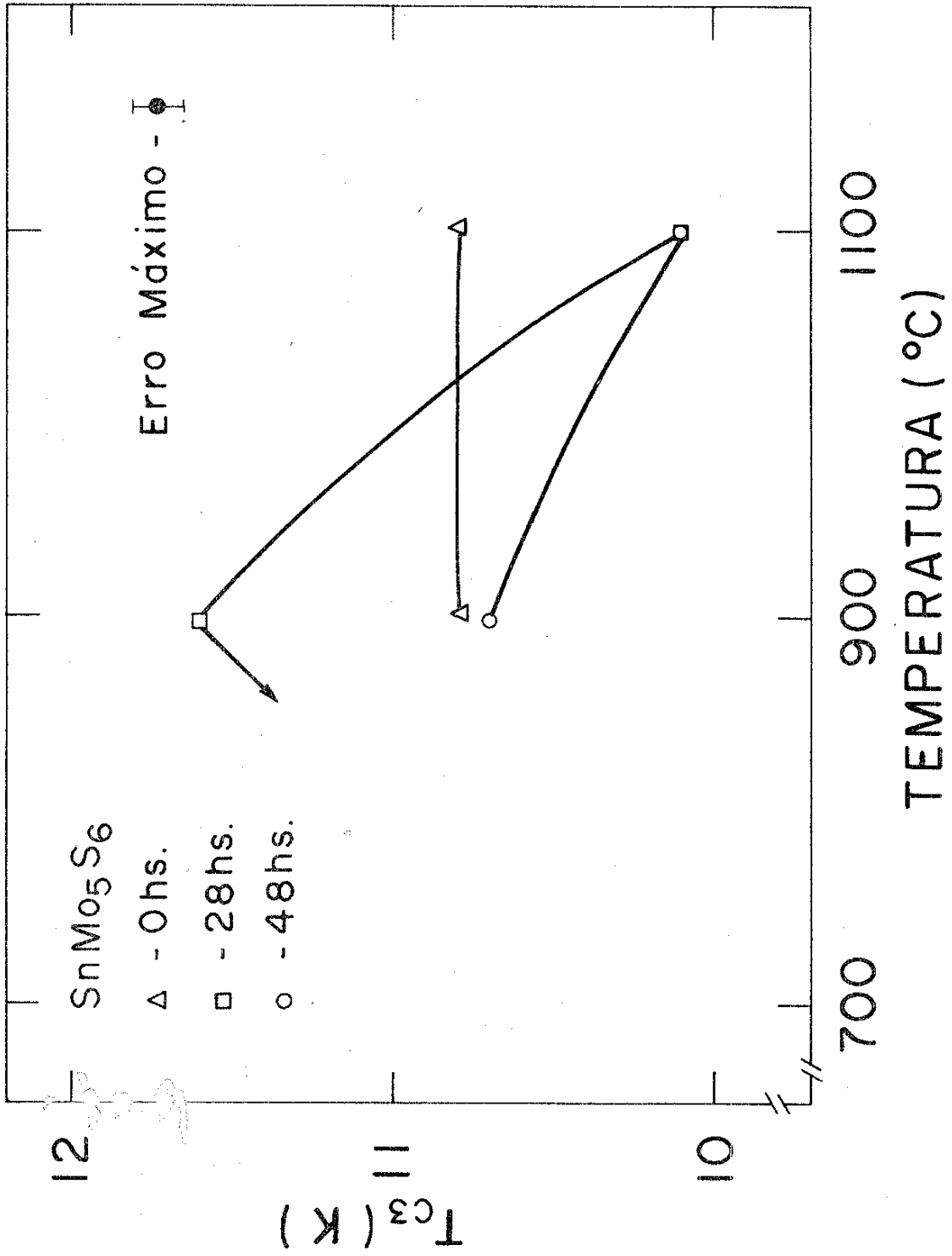


Fig. 13

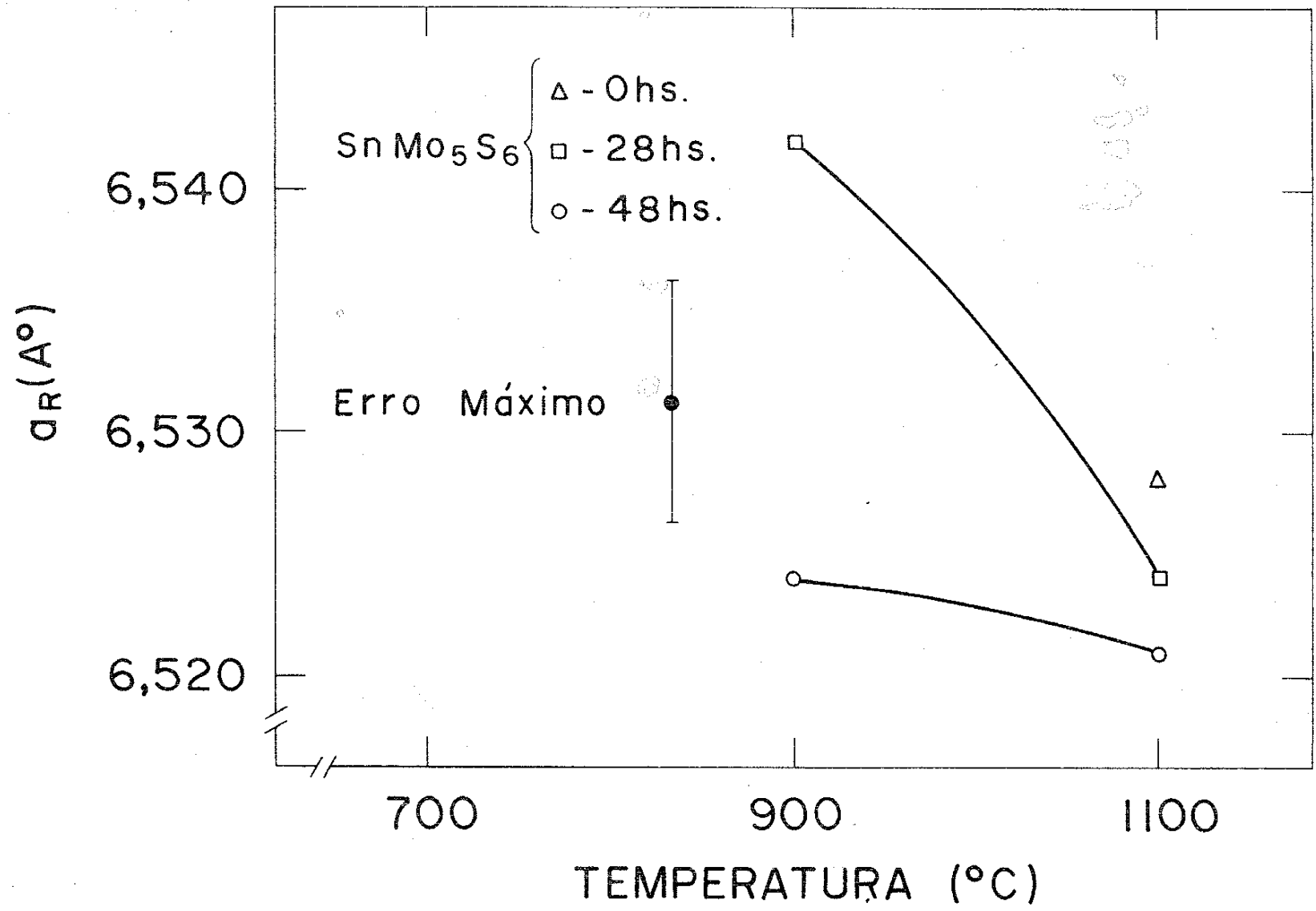


Fig. 14

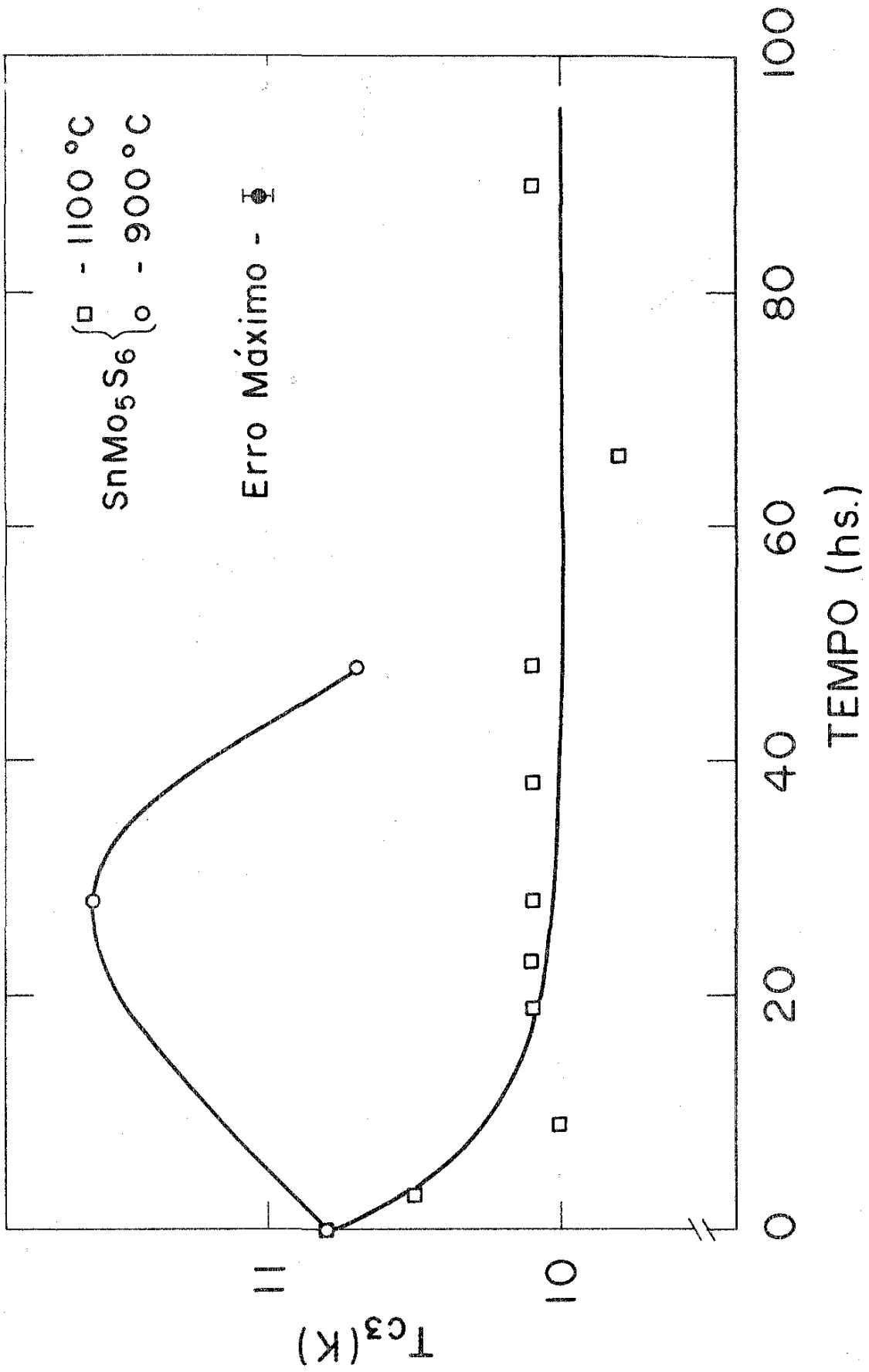


Fig. 15

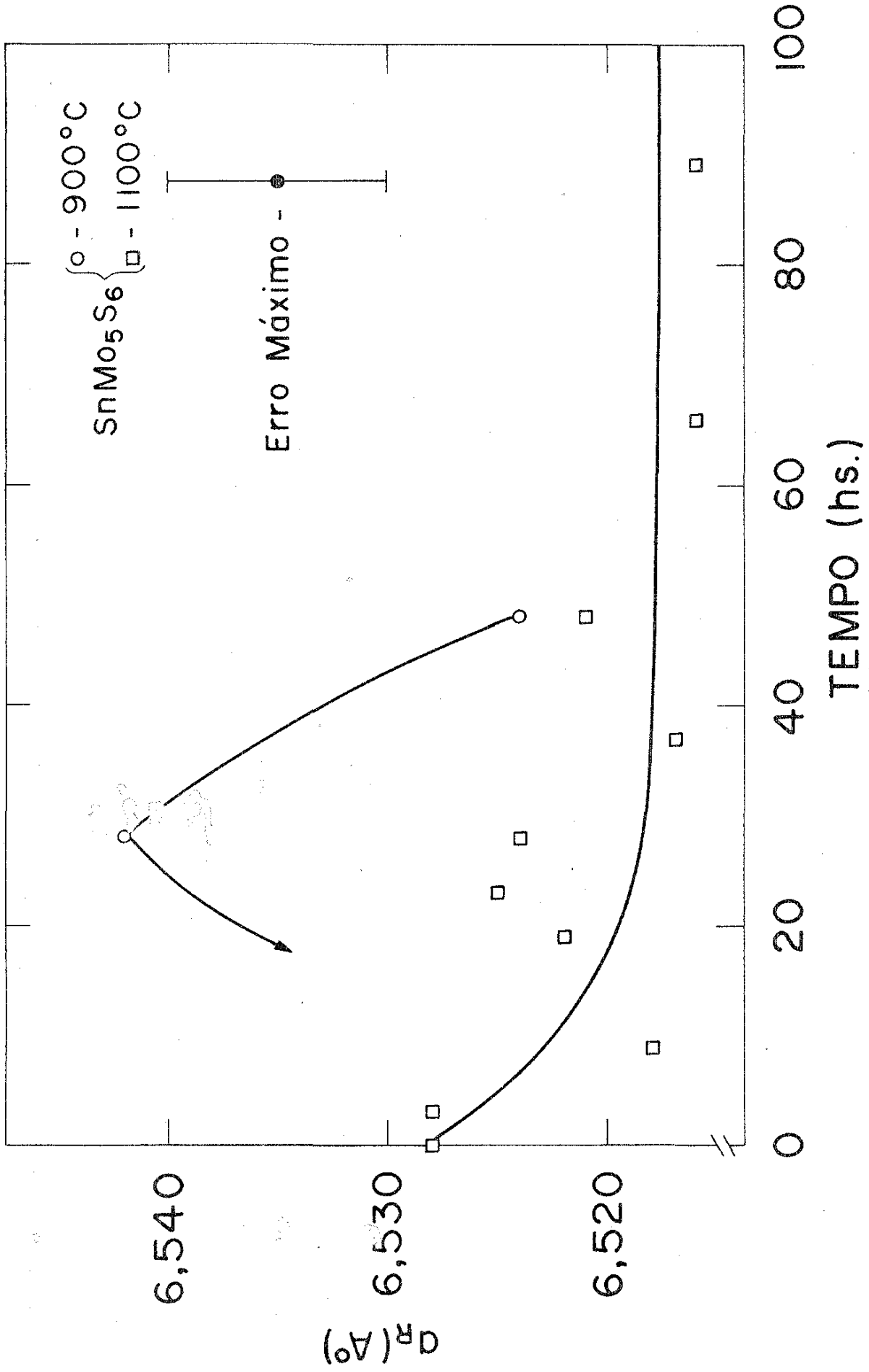


Fig. 16

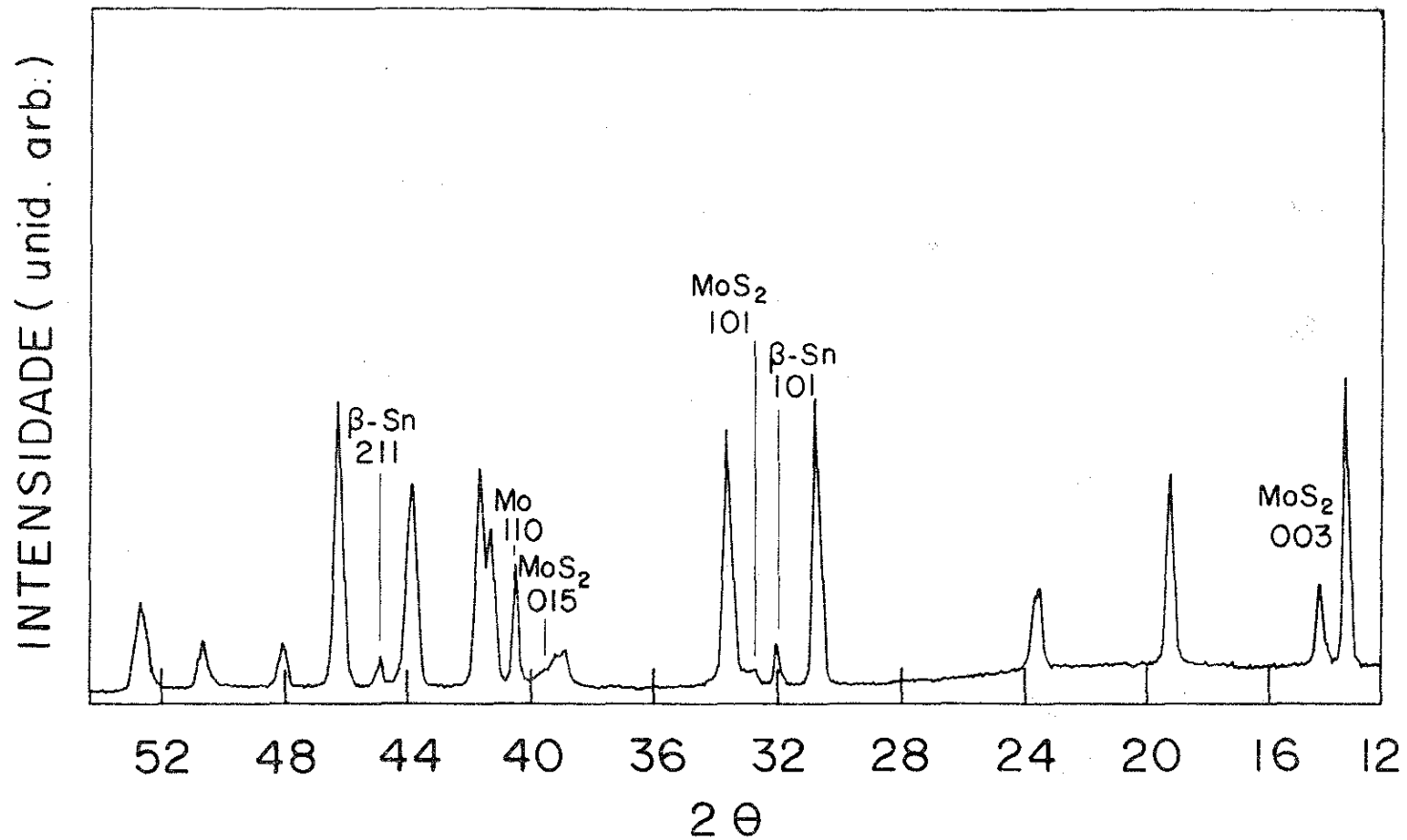


Fig. 17. Espectro de raio-X, amostra n° 16-0: SnMo_5S_6

Tratamento térmico: 0 hs/1100°C

$$a_H = 9,213 \text{ \AA} \quad c_H = 11,354 \text{ \AA} \quad T_C = 10,8\text{K}$$

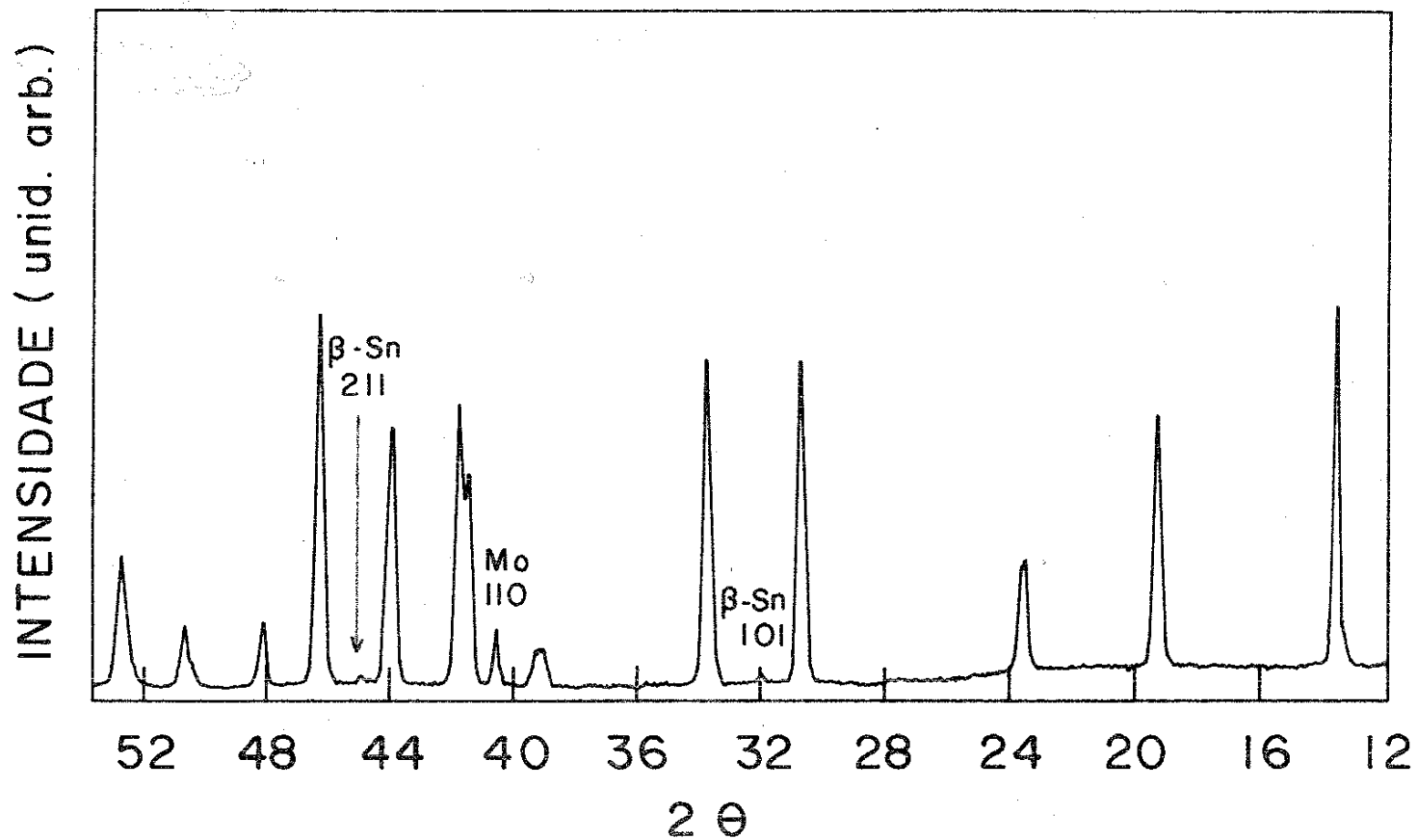


Fig. 18: Espectro de raio-X, amostra n° 16-6: SnMo_5S_6

Tratamento térmico: 28 hs/1100°C

$$a_H = 9,209 \text{ \AA} \quad c_H = 11,347 \text{ \AA} \quad T_C = 10,1\text{K}$$

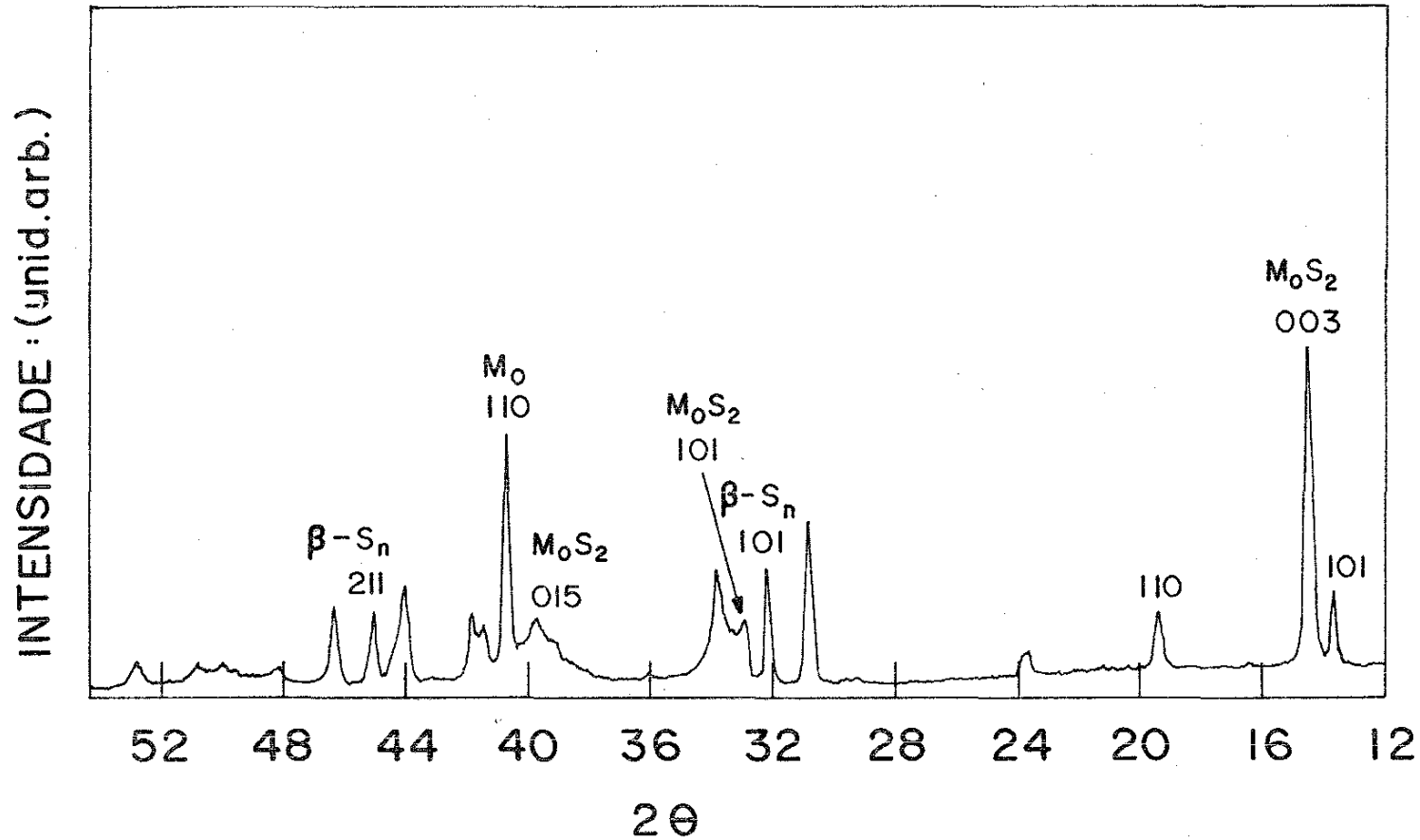


Fig. 19. Espectro de raio-X, amostra n° 22-0: SnMo_5S_6

Tratamento térmico: 0 hs/900°C

$$a_H \approx 9,108 \text{ \AA} \quad c_H \approx 11,215 \text{ \AA} \quad T_C = 10,8\text{K}$$

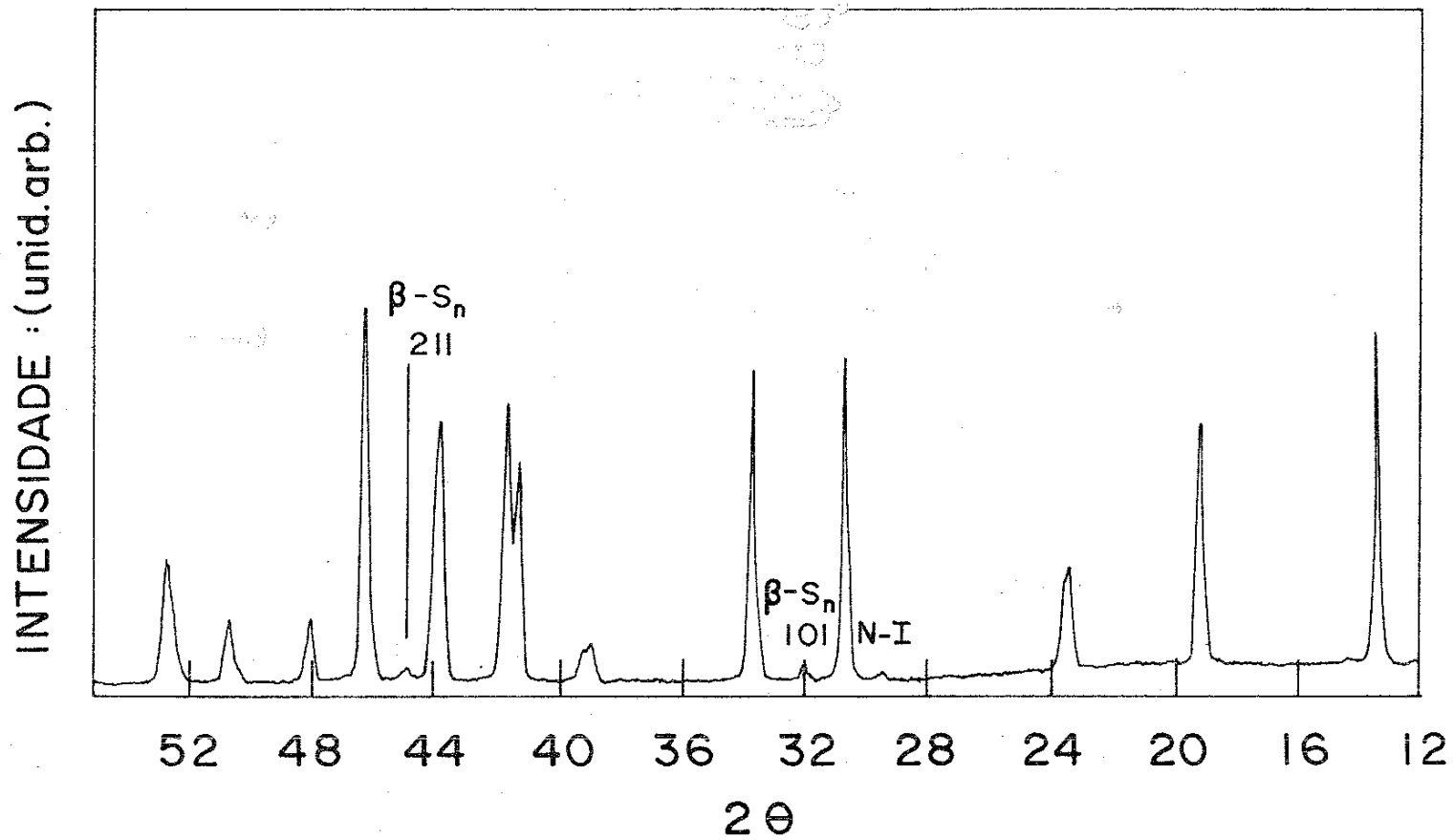


Fig. 20. Espectro de raio-X, amostra nº 22-1: SnMo_5S_6
 Tratamento térmico: 0 hs/900°C + 28 hs/900°C
 $a_H = 9,226 \text{ \AA}$ $c_H = 11,398 \text{ \AA}$ $T_C = 11,6\text{K}$

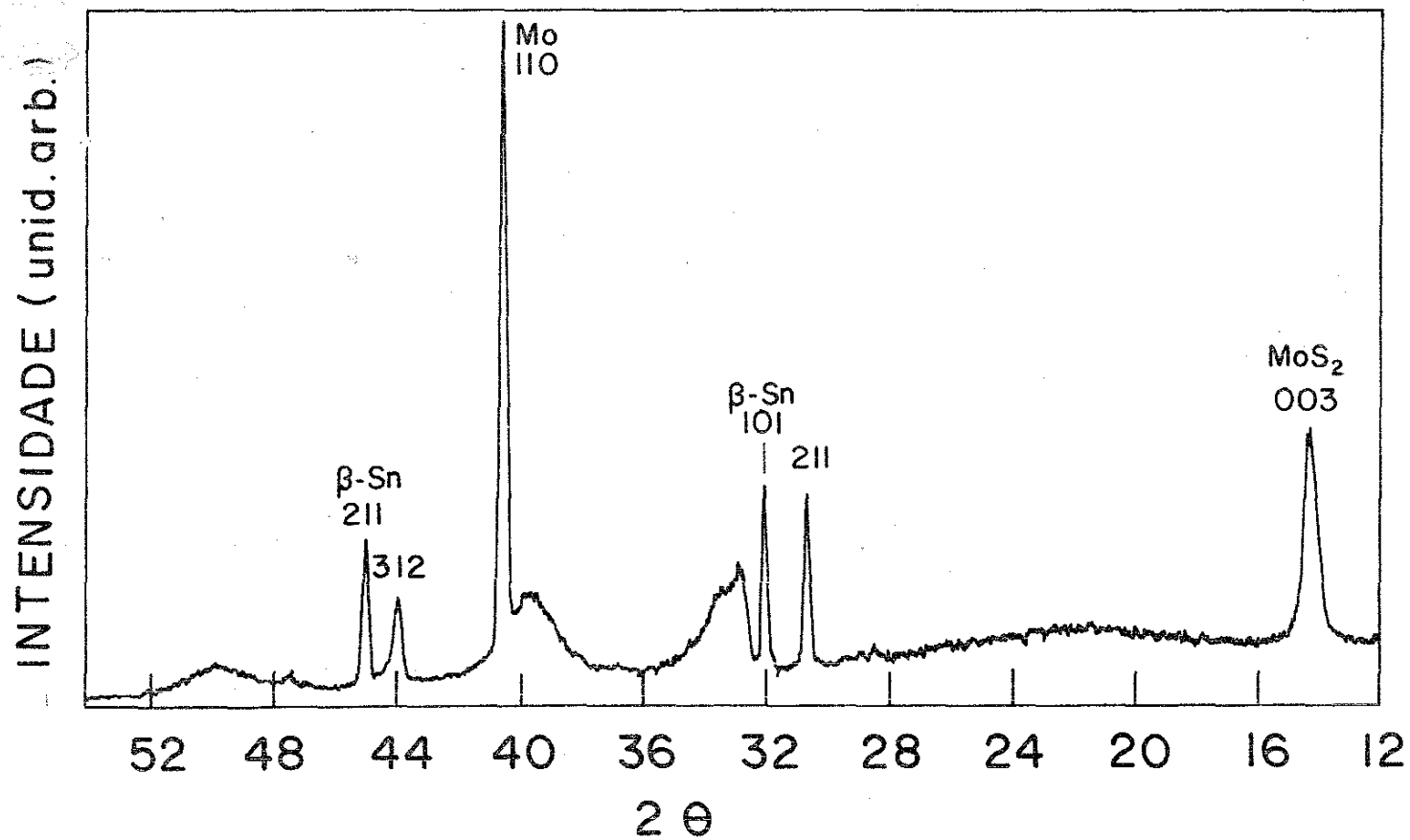


Fig. 21. Espectro de raio-X, amostra nº 29: SnMo_5S_6
Tratamento térmico: 28 hs/700°C, $T_c < 4\text{K}$

TABELA 04

Dados sobre as fases secundárias dos
compostos SnMo_5S_6

Amostra nº	Fase secundária predominante	I sec. pred./I ch.	Outras fases presentes
16-0	Mo	41%	β -Sn
16-1	Mo	25%	$\text{MoS}_2, \text{Mo}_2\text{S}_3, \beta$ -Sn
16-3	"	16%	β -Sn
16-4	"	14%	"
16-5	"	10%	"
16-6	"	15%	"
16-7	"	18%	"
16-8	"	7%	"
16-9	"	8%	"
16-10	"	7%	"
22-0	MoS_2 : fase Chevrel só formou parcialmente		
22-0	β -Sn	6%	MoS_2
34	N-I*	6%	β -Sn
29	Mo: fase Chevrel não foi formada		

*N-I: não identificada

raio-X é o mais intenso dentre as outras e que chamamos de fase secundária predominante, idem a razão porcentual entre a intensidade do pico de difração mais intenso da fase secundária predominante e aquele mais intenso da fase Chevrel, I sec.pred./ I ch., e também as outras fases secundárias presentes. Pode-se verificar por estes dados que para as amostras na estequiometria SnMo_5S_6 tratadas termicamente a 1100°C a fase predominante foi o Mo não reagido, com o tratamento de 24 horas a 700°C , fig. 21, a fase Chevrel não se formou. As fases secundárias de algumas amostras podem ser observadas pelos espectros de raio-X referidos acima.

Na tabela 05 estão indicados os resultados para os ternários SnMo_6S_8 , incluindo agora diferentes tempos e temperaturas para os tratamentos térmicos nesta estequiometria. A dependência de T_C e a_R com os mesmos é mostrada nas figs. 22, 23, 24, 25. Os espectros de algumas destas amostras são apresentadas nas figs. 10, 11, 12.

Aqui também T_C e a_R dependem do tratamento térmico e o tratamento de 24 horas a 1100°C parece igualmente favorecer o aumento daqueles dois parâmetros. Há também indicação de uma mesma dependência de T_C e a_R com os tratamentos térmicos.

A tabela 06 contém os resultados sobre as fases secundárias, onde as indicações na mesma têm igual significado que aqueles da tabela 04. Pode-se notar que para os ternários SnMo_6S_8 a fase secundária predominante foi sempre o sulfeto MoS_2 , independente do tratamento térmico e que sua intensidade relativa é razoavelmente grande. A amostra submetida ao tratamento de 24 horas a 700°C , fig. 11, mostrou a formação apenas parcial da fase Chevrel.

Até aqui não havíamos conseguido uma amostra com

TABELA 05

Dados das amostras na estequiometria SnMo_6S_8 :

Nº	Tratamento Térmico Temp. (°C)	Tempo (hs.)	T_c (K)	ΔT_c (K)	a_H^o (Å)	c_H^o (Å)	a_R^o (Å)	α_R^o (°)
11	1100	0	10,8	1,3	9,205	11,351	6,523	89,73
12	"	2	10,6	1,2	9,215	11,353	6,528	89,77
13	"	4	10,8	1,1	9,214	11,365	6,530	89,72
14	"	6	10,9	1,1	9,217	11,365	6,532	89,74
8	"	24	11,4	0,5	9,221	11,368	6,535	89,74
4-2	"	48	11,0	0,8	9,219	11,375	6,535	89,71
30	900	24	11,4	1,4	9,236	11,384	6,544	89,75
35	"	48	11,2	1,2	9,222	11,390	6,539	89,67
6	700	24	10,4	2,0	9,222	11,306	6,523	89,96

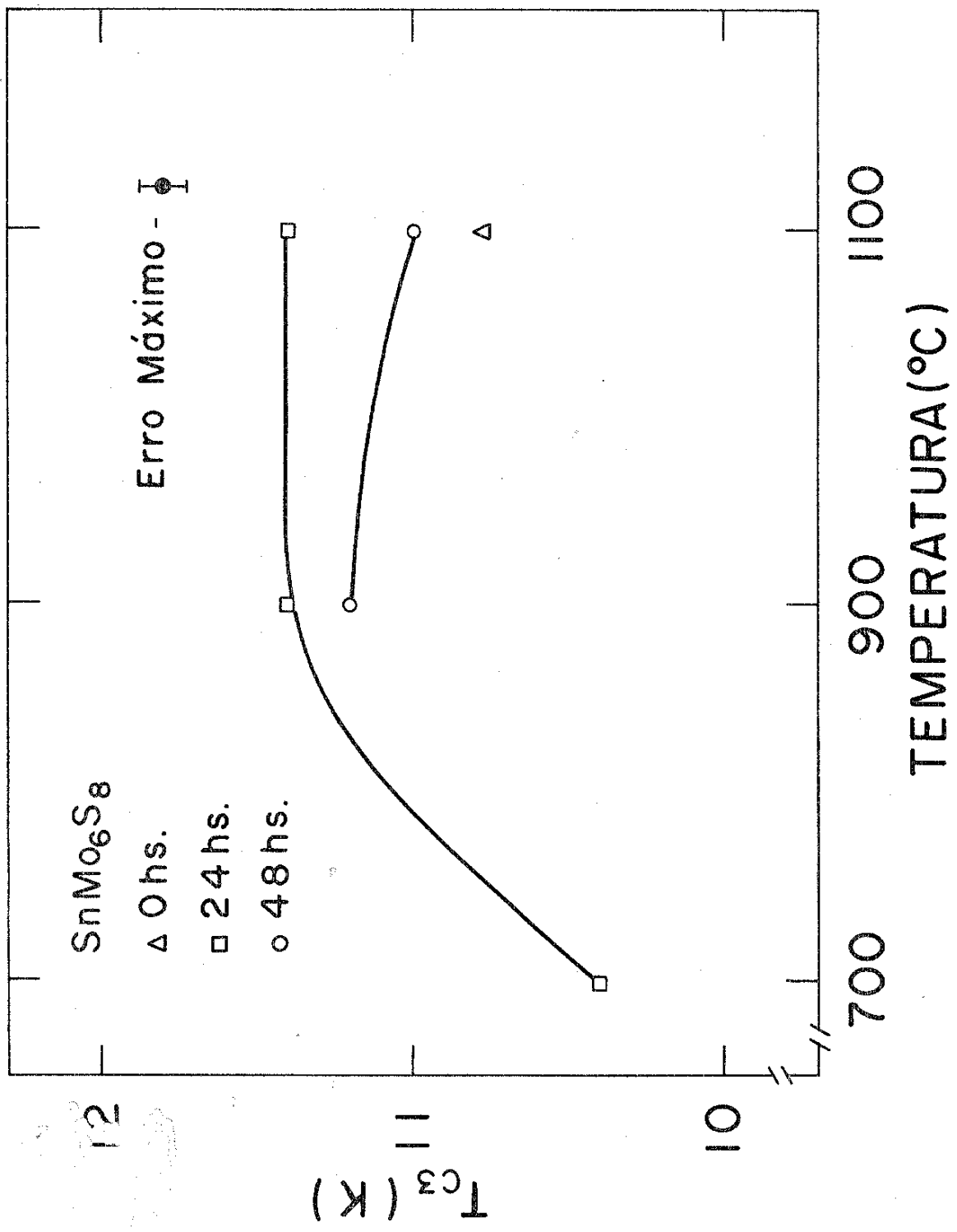


Fig. 22

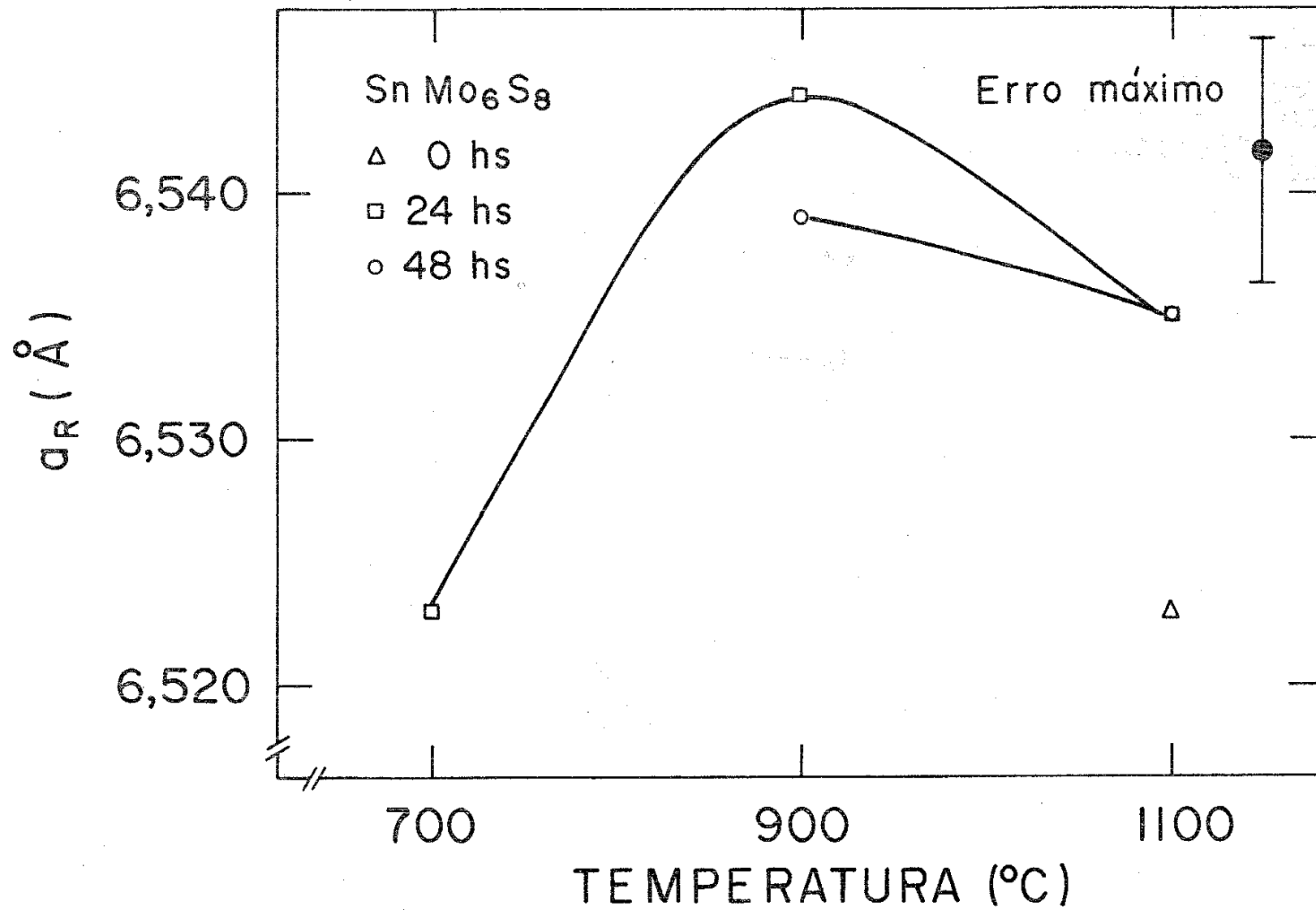


Fig. 23

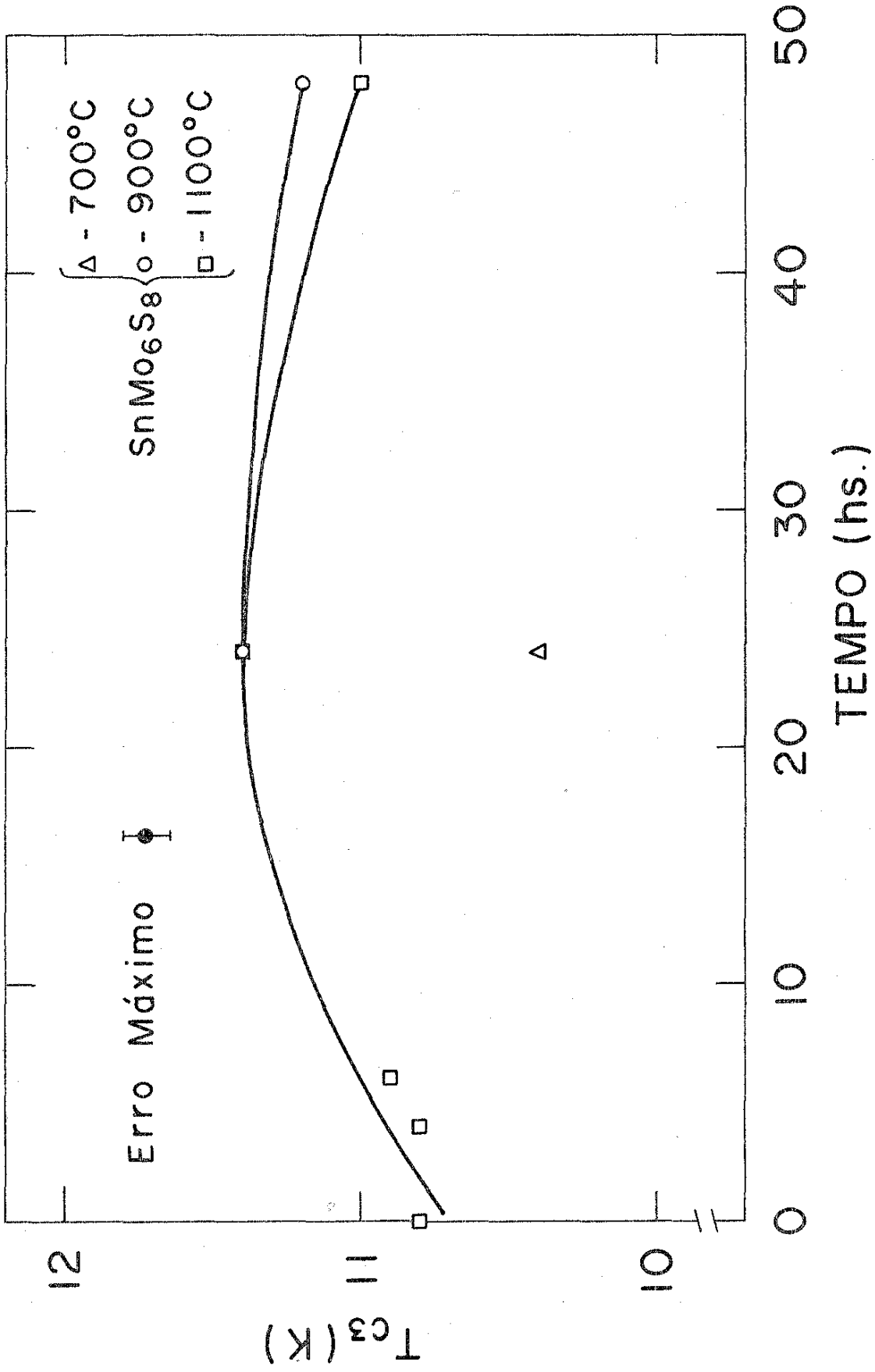


Fig. 24

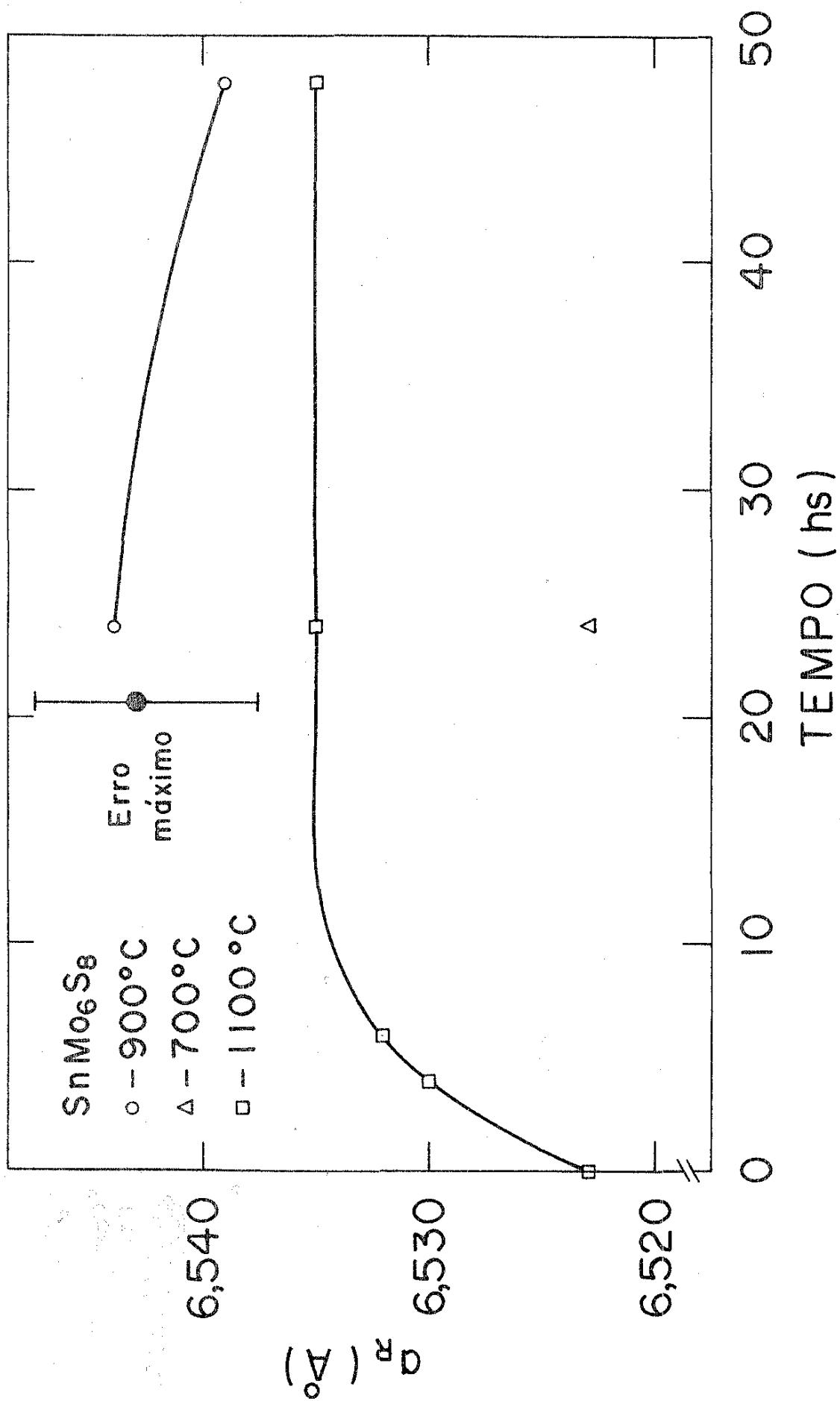


Fig. 25

TABELA 06

Dados sobre as fases secundárias dos
compostos SnMo_6S_8

Amostra nº	Fase secundária predominante	I sec. pred./ I ch.	Outras fases presentes
11	MoS_2	68%	Mo, β -Sn
12	"	64%	β -Sn, N-I*
13	"	55%	"
14	"	61%	"
8	"	64%	"
4-2	"	160%	N-I
30	"	63%	β -Sn, N-I
35	"	30%	"
6	" fase Chevrel só formou parcialmente		

*N-I: não identificada

a fase Chevrel pura, por isso passamos a fixar o tempo e a temperatura de tratamento térmico e variar a estequiometria de nos as amostras em relação à quantidade de enxôfre.

A tabela 07 mostra os resultados para os ternários do tipo SnMo_6S_x , $6,9 \leq x \leq 7,6$, submetidos ao tratamento de 1100°C durante 28 horas. Na tabela 08 estão os resultados para as amostras SnMo_6S_x , $6,9 \leq x \leq 7,2$ e $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,5}$ tratadas a 900°C durante 28 horas. As figs. 26, 27 e 28 mostram a dependência de T_c e a_R com a composição para estes dois tratamentos térmicos (900°C e 1100°C). Nas figs. 29, 30 e 31 estão os espectros de raio-X de algumas destas amostras. As tabelas 09 e 10 contêm os resultados sobre as fases secundárias destes ternários submetidos aos tratamentos de 1100°C e 900°C respectivamente.

Dos gráficos de T_c e a_R versus composição para os tratamentos a 1100°C e 900°C , podemos novamente verificar que há uma dependência daqueles parâmetros com a temperatura do tratamento térmico, sendo T_c e a_R em geral maiores para aquelas de 900°C . Para o tratamento a 1100°C , T_c e a_R aumentam com o acréscimo de enxôfre (S) na região de composição entre $7,3 \lesssim x \lesssim 7,5$, indicando uma certa região de homogeneidade da fase Chevrel, o que concorda com os resultados do raio-X, tabela 09. Porém para o tratamento a 900°C , T_c e a_R tem ambos valores elevados para a amostra na estequiometria $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,1}$ e caem bruscamente para a amostra de composição $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,2}$. A dependência de T_c e a_R com a composição parece ser a mesma para cada respectivo tratamento térmico.

Pelos resultados da tabela 09 podemos verificar que para o tratamento térmico a 1100°C as amostras de menor concentração de enxôfre ($x < 7,3$) tem a fase secundária predominante formada de Mo não reagido e as de concentrações mais elevadas

Dados das amostras na estequiometria SnMo_6S_x

Nº	Composição	Tratamento Térmico		T_c (K)	ΔT_c (K)	a_H^o (Å)	C_H^o (Å)	a_R^o (Å)	α_R^o (°)
		Temp. (°C)	Tempo (hs.)						
18	$\text{SnMo}_6\text{S}_{6,9}$	1100	28	10,1	1,2	9,210	11,342	6,524	89,79
19	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,0}$	"	"	10,2	1,2	9,217	11,351	6,529	89,78
20	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,1}$	"	"	10,1	1,2	9,185	11,376	6,519	89,57
21	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,2}$	"	"	10,0	1,4	9,203	11,335	6,519	89,78
40	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,3}$	"	"	9,9	1,3	9,198	11,331	6,516	89,77
36	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,4}$	"	"	10,0	1,4	9,199	11,332	6,517	89,77
31	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,5}$	"	"	10,7	1,0	9,217	11,371	6,533	89,72
37	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,6}$	"	"	10,7	1,2	9,213	11,356	6,528	89,75

TABELA 08

Dados das amostras na estequiometria SnMo_6S_x

Nº	Composição	Tratamento Térmico		T_C (K)	ΔT_C (K)	a_H^o (Å)	C_H^o (Å)	a_R^o (Å)	α_R^o (Å)
		Temp. (°C)	Tempo (hs.)						
27	$\text{SnMo}_6\text{S}_{6,9}$	900	28	11,3	1,8	9,215	11,344	6,527	89,80
26	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,0}$	"	"	11,3	1,7	9,220	11,371	6,534	89,73
25	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,1}$	"	"	11,6	1,8	9,224	11,377	6,537	89,73
32	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,2}$	"	"	10,6	1,4	9,219	11,326	6,525	89,88
42	$\text{SnMo}_6\text{S}_{7,5}$	"	"			9,222	11,357	6,533	89,78

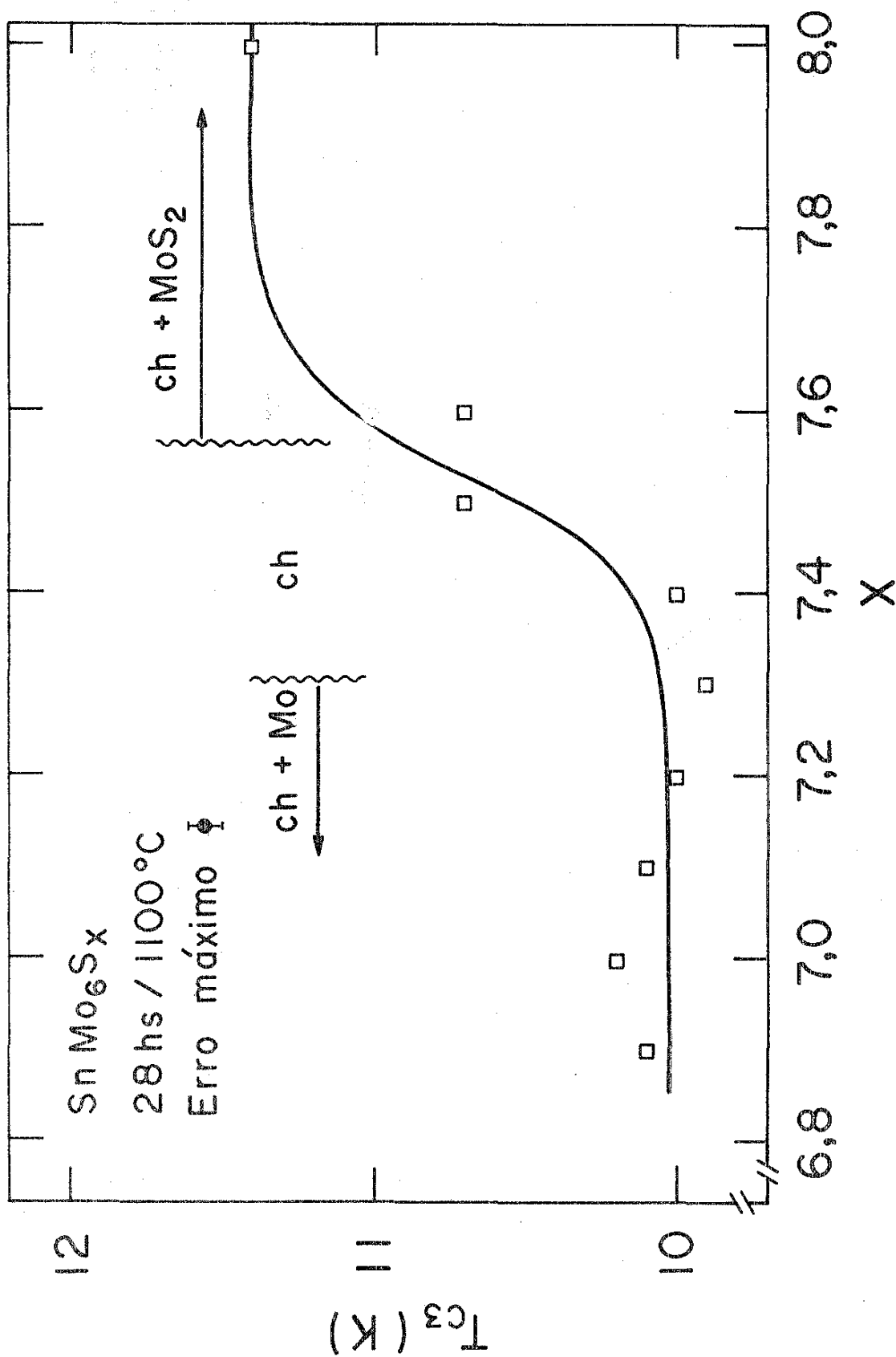


Fig. 26

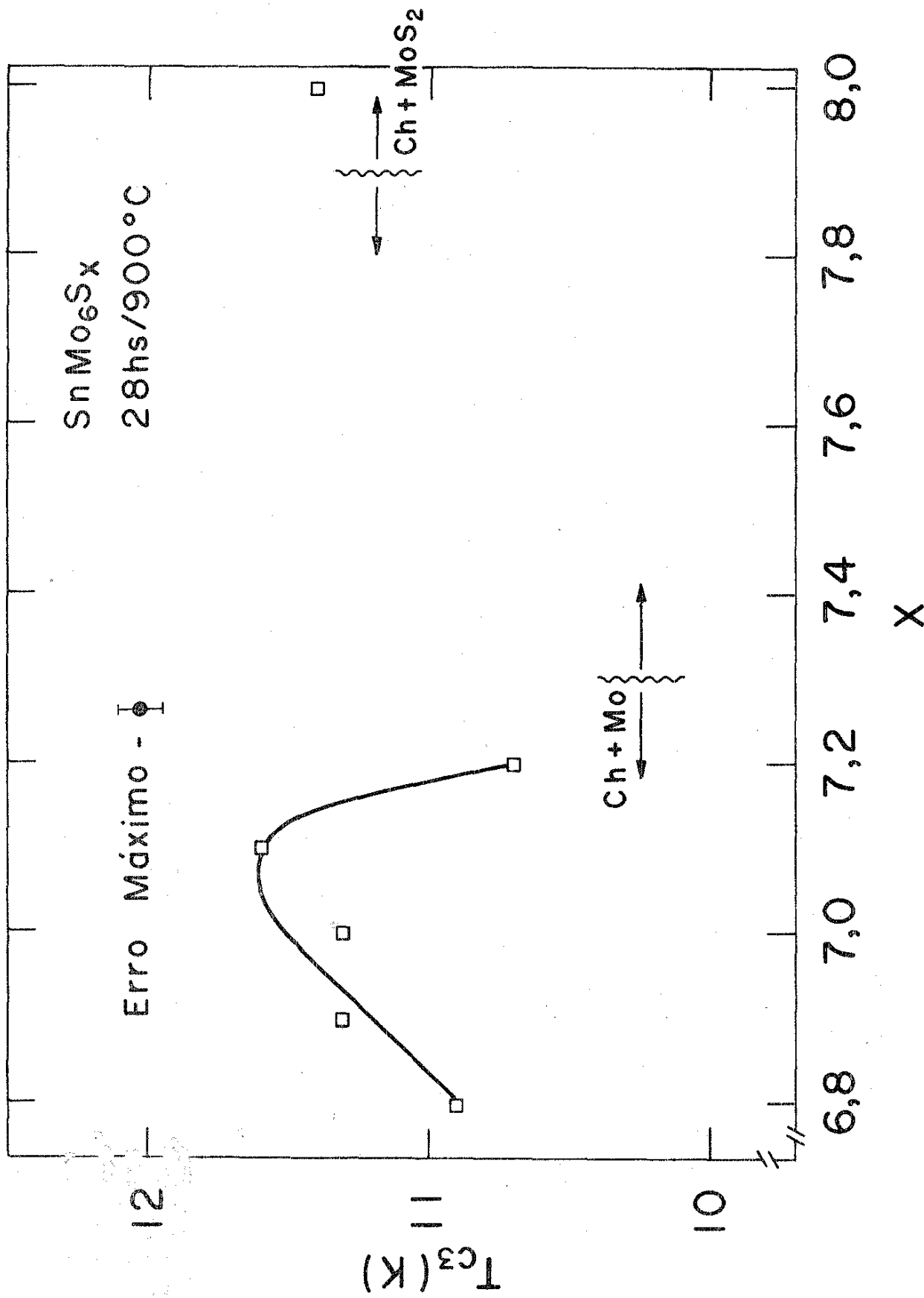


Fig. 27

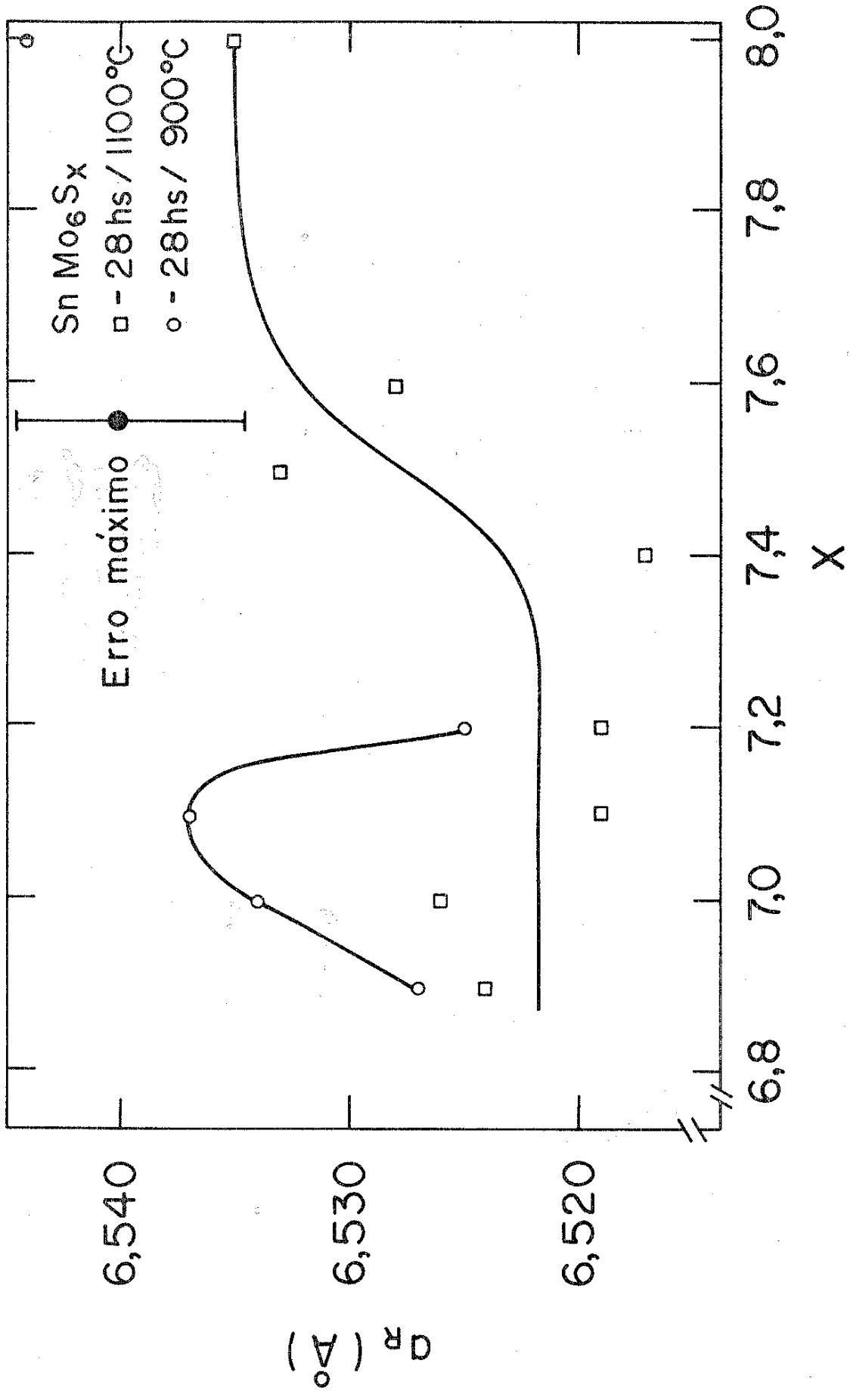


Fig. 28

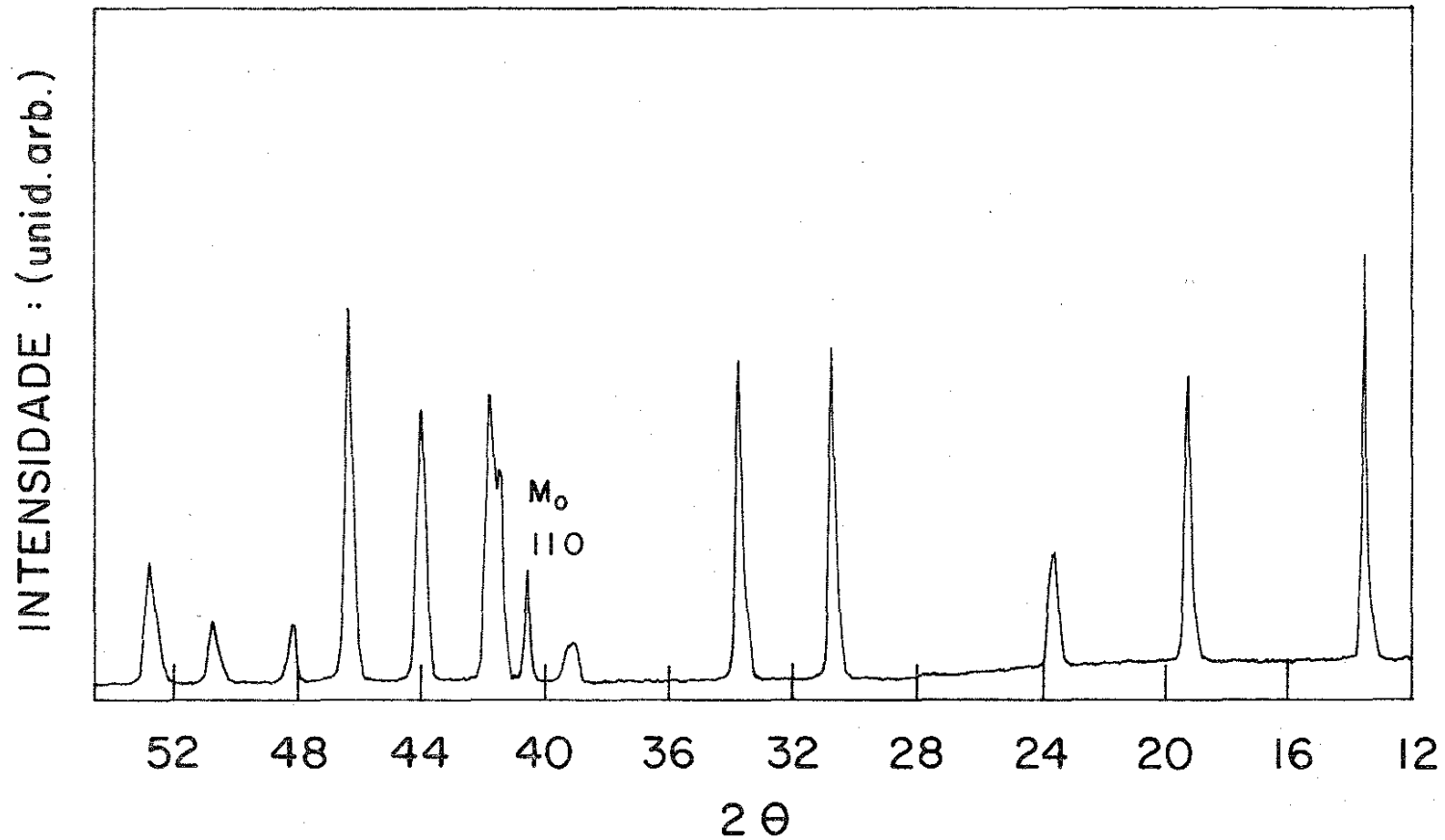


Fig. 29. Espectro de raio-X, amostra nº 18: $\text{SnMo}_6\text{S}_{6.9}$

Tratamento térmico: 28 hs/1100°C

$$a_H = 9,210 \text{ \AA} \quad c_H = 11,342 \text{ \AA} \quad T_C = 10,1\text{K}$$

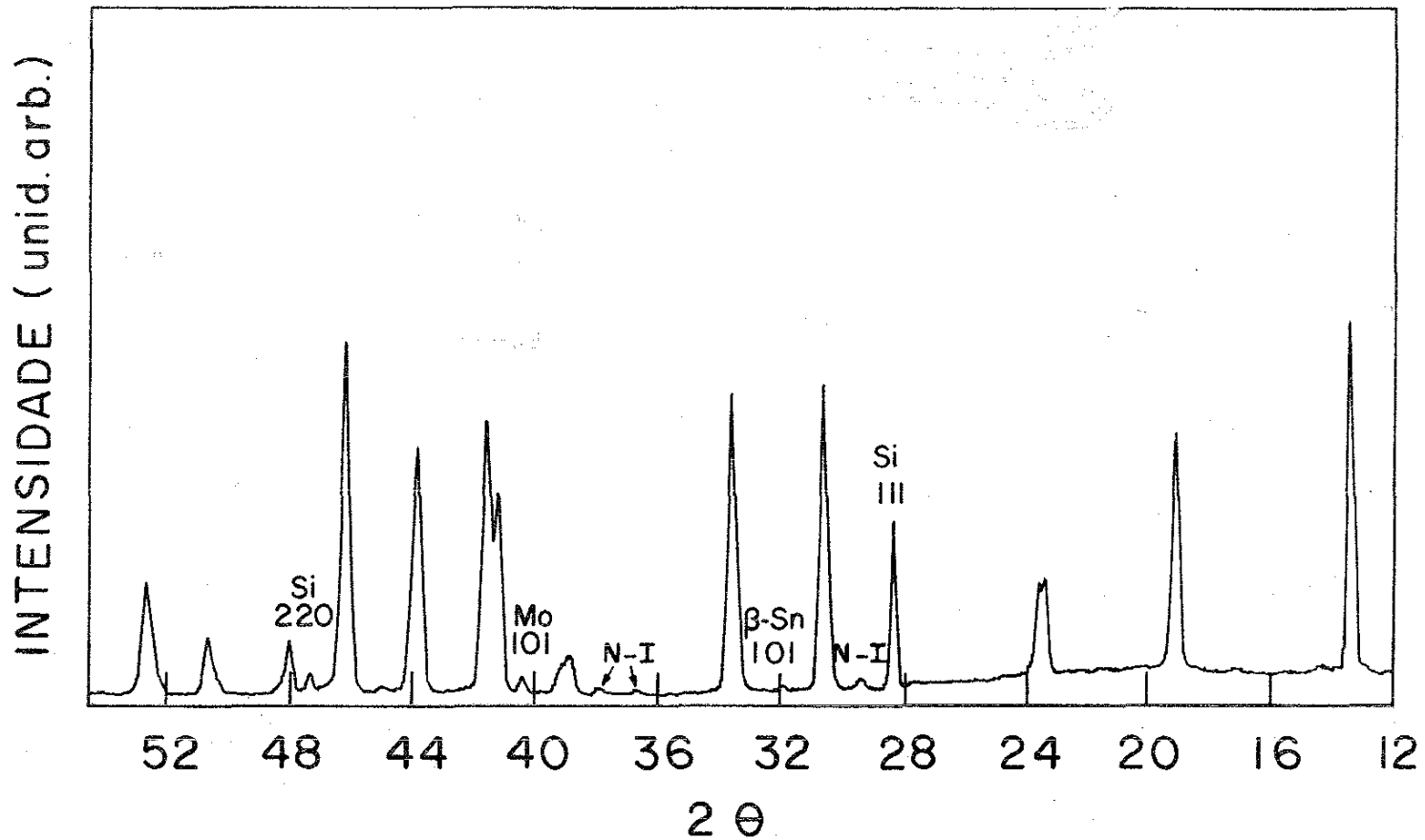


Fig. 30. Espectro de raio-X, amostra nº 27: $\text{SnMo}_6\text{S}_{6,9}$

Tratamento térmico: 28 hs/900°C

$$a_H = 9,215 \text{ \AA} \quad c_H = 11,344 \text{ \AA} \quad T_C = 11,3\text{K}$$

TABELA 09

Dados sobre as fases secundárias
 dos compostos SnMo_6S_x
 (tratamento térmico 28 hs./1100°C)

Amostra n°	Fase secundária predominante	I sec. pred./ I ch.	Outras fases presentes
18	Mo	26%	não há
19	"	17%	"
20	"	13%	β -Sn
21	"	15%	"
40	N-I*	4%	não há
36	Mo	2%	N-I
31	N-I	3%	não há
37	MoS_2	20%	N-I

*N-I: não identificada

TABELA 10

Dados sobre as fases secundárias
dos compostos SnMo_6S_x
(tratamento térmico 28 hs./900°C)

Amostra nº	Fase secundária predominante	I sec. pred./I ch.	Outras fases presentes
27	Mo	5%	β -Sn, N-I*
26	"	19%	β -Sn, MoS_2 , N-I
25	MoS_2	7%	Mo
32	Mo	8%	N-I
42	MoS_2	9%	"

*N-I: não identificada

($x > 7,5$), incluindo nesta, a amostra SnMo_6S_8 , número 8 (tabela 06), a fase secundária predominante é o sulfeto MoS_2 . Nas amostras de estequiometria $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,3}$, $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,4}$ e $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,5}$, fig.31, a fase Chevrel obtida é praticamente pura apresentando apenas uma quantidade muito pequena de fase secundária. Para o tratamento a 900°C , todas amostras mostraram a formação de fases secundárias em quantidades significativas. Assim podemos considerar que a fase Chevrel pura é obtida, para o tratamento térmico de 28 horas a 1100°C para amostras em torno da composição SnMo_6S_x , $7,3 \lesssim x \lesssim 7,5$.

Na tabela 11 estão os resultados obtidos em amostras submetidas a tratamentos térmicos mistos. A fig.11 mostra o espectro do composto SnMo_6S_8 tratado térmicamente a 700°C durante 24 horas, onde a fase Chevrel se formou apenas parcialmente. A seguir esta mesma amostra foi submetida a um tratamento adicional de 24 horas a 1100°C , seu respectivo espectro de raio-X é mostrado na fig. 32. Verificou-se que além da fase Chevrel ter se formado totalmente, T_c aumentou de 10,4 para 10,8K e o parâmetro de rede, a_R , também aumentou ($6,523\text{\AA}$ para $6,553\text{\AA}$).

Um resultado semelhante foi obtido com o composto SnMo_5S_6 submetido a um tratamento térmico de zero horas a 900°C , espectro de raio-X fig. 19, e a seguir um tratamento adicional de 28 horas nesta mesma temperatura, espectro de raio-X fig. 20. Observou-se novamente a formação da fase Chevrel e um aumento em T_c de 10,1 para 11,6 K.

A amostra de composição $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,1}$ tratada térmicamente a 1100°C durante 28 horas produziu um T_c de 10,1K, um tratamento adicional de 28 horas a 900°C elevou o T_c para 10,8K. É interessante observar que outra amostra na mesma composição acima, nº 25, submetida ao tratamento único de 28 horas a 900°C

TABELA 11

Dados das amostras submetidas a tratamentos térmicos mistos.

Nº	Composição	Tratamento Térmico		T_C (K)	ΔT_C (K)	A_H^o (Å)	C_H^o (Å)	a_R^o (Å)	α_R^o (°)
		Temp. (°C)	Tempo (hs.)						
6	SnMo ₆ S ₈	700	24	10,4	2,0	9,222	11,306	6,523	89,96
6-1	SnMo ₆ S ₈	anterior +							
		1100	24	10,8	1,2	9,247	11,403	6,553	89,73
20	SnMo ₆ S _{7,1}	1100	28	10,1	1,2	9,185	11,376	6,519	89,57
20-1	SnMo ₆ S _{7,1}	anterior +							
		900	28	10,8	1,0	9,234	11,419	6,553	89,63
22-0	SnMo ₅ S ₆	900	0	10,8	1,6	9,108	11,215	6,452*	89,79
22-1	SnMo ₅ S ₆	anterior +							
		900	28	11,6	0,8	9,226	11,398	6,542	89,66

* sem padrão interno

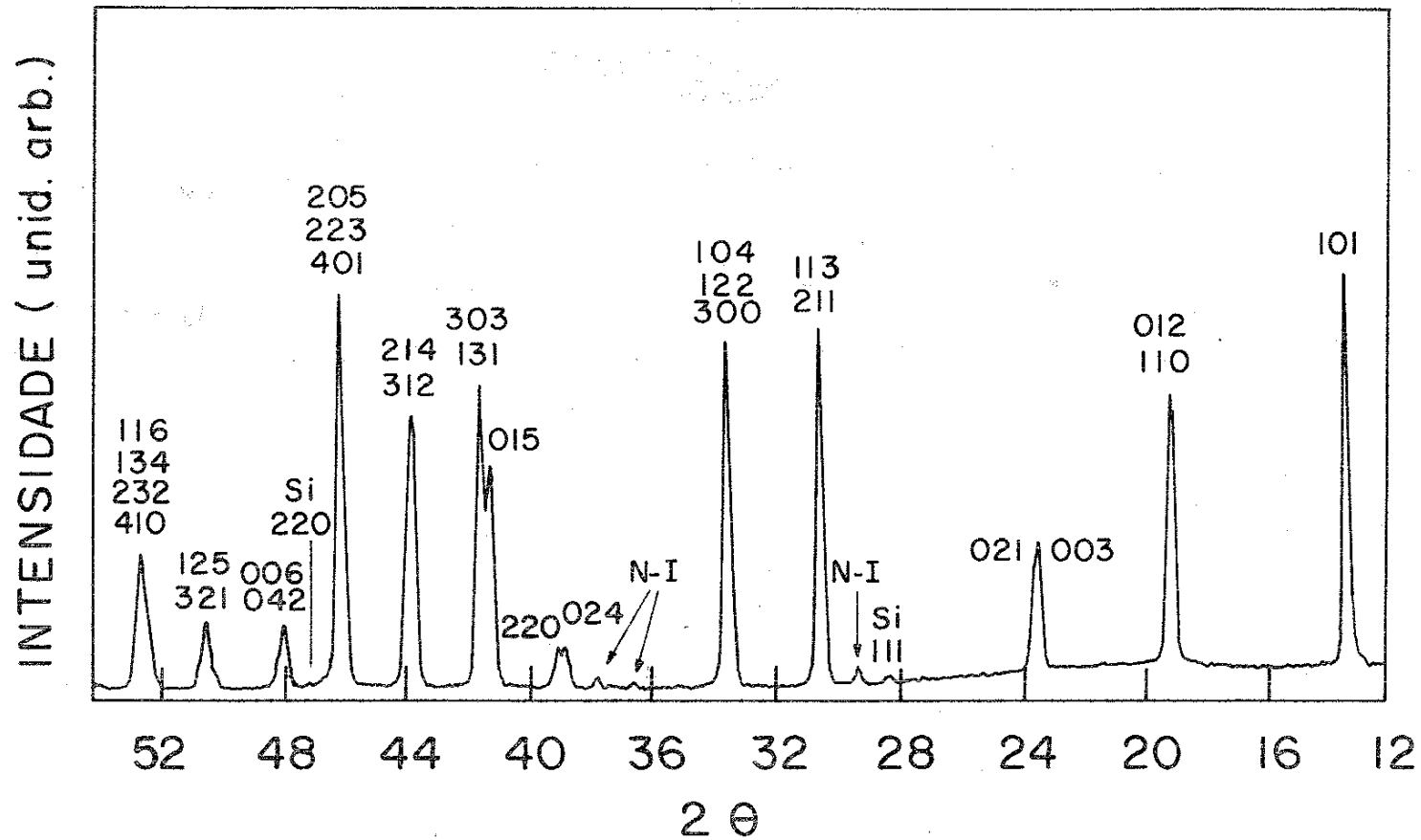


Fig. 31. Espectro de raio-X, amostra nº 31: $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,5}$

Tratamento térmico: 28 hs/1100°C

$$a_H = 9,217 \text{ \AA} \quad c_H = 11,371 \text{ \AA} \quad T_C = 10,7\text{K}$$

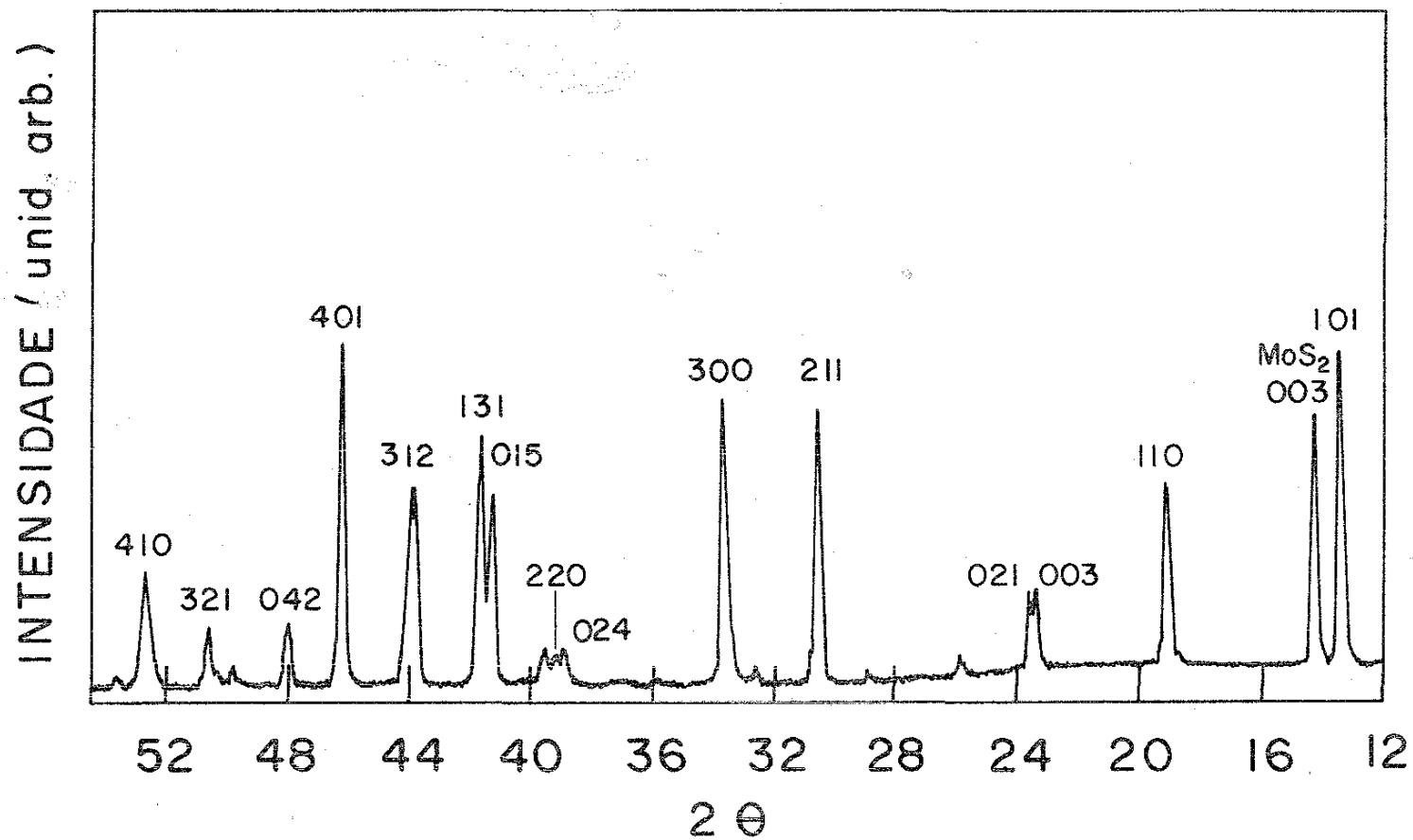


Fig. 32. Espectro de raio-X, amostra n° 6-1: SnMo₆S₈

Tratamento térmico: 24 hs/700°C + 24 hs/1100°C

$a_H = 9,247 \text{ \AA}$ $c_H = 11,403 \text{ \AA}$ $T_c = 10,8\text{K}$

produziu um T_c de 11,6K. Em todas as amostras referidas acima em que houve um aumento em T_c , um correspondente aumento no parâmetro de rede a_R também foi observado (tabela 11).

A tabela 12 contém os resultados sobre as fases secundárias das amostras submetidas aos tratamentos térmicos mistos.

Pode-se ver pelas várias tabelas de dados sobre as fases secundárias que praticamente todas amostras contêm várias fases secundárias junto a fase Chevrel, o que torna trabalhosa uma análise quantitativa destas fases. Em alguns poucos compostos da tabela 08, a fase secundária é formada exclusivamente de Mo. Neste caso utilizando-se o método de análise quantitativa de multifases por espectro de raio-X, conhecido como "single-line" (21), obtivemos para a amostra nº 19 ($\text{SnMo}_6\text{S}_{7,0}$, 28 horas/1100°C, Isec.pred./I ch. = 17%), cujo espectro é mostrado na fig. 33, a quantidade de 6% em peso de Mo não reagido. Isto nos permitiu corrigir a estequiometria da referida amostra para $\text{SnMo}_{5,64}\text{S}_{7,0}$. Fizemos então uma amostra nesta estequiometria submetendo-a a um tratamento térmico de 1100°C durante 28 horas. O espectro de raio-X mostrou a formação da fase Chevrel pura, indicando então que nossa correção na estequiometria estava certa, medimos também um T_c de 10,7 Kelvin, enquanto que para amostra de fase não pura este era de 10,2 Kelvin. Convém observar que a linha de difração de Mo puro, necessário quando da utilização do método acima, foi obtida fazendo-se o raio-X do mesmo pó de Mo utilizado no ternário $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,0}$.

Existem outros métodos de análises quantitativas de multifases (38, 40), que podem ser aplicados mesmo estando presentes várias fases simultaneamente, porém são mais trabalhosos e não os utilizamos por enquanto.

TABELA 12

Dados sobre as fases secundárias
para amostras submetidas a trata-
mentos térmicos mistos.

Amostra nº	Fase secundária predominante	I sec. pred./I ch.	Outras fases presentes
6	MoS ₂ : fase Chevrel s̄o formou parcialmente		
6-1		82%	N-I*
20	Mo	13%	β-Sn
20-1	"	10%	"
22-0	MoS ₂ : fase Chevrel s̄o formou parcialmente		
22-1	β-Sn	6%	MoS ₂

*N-I: não identificada

INTENSIDADE : (unid. arb.)

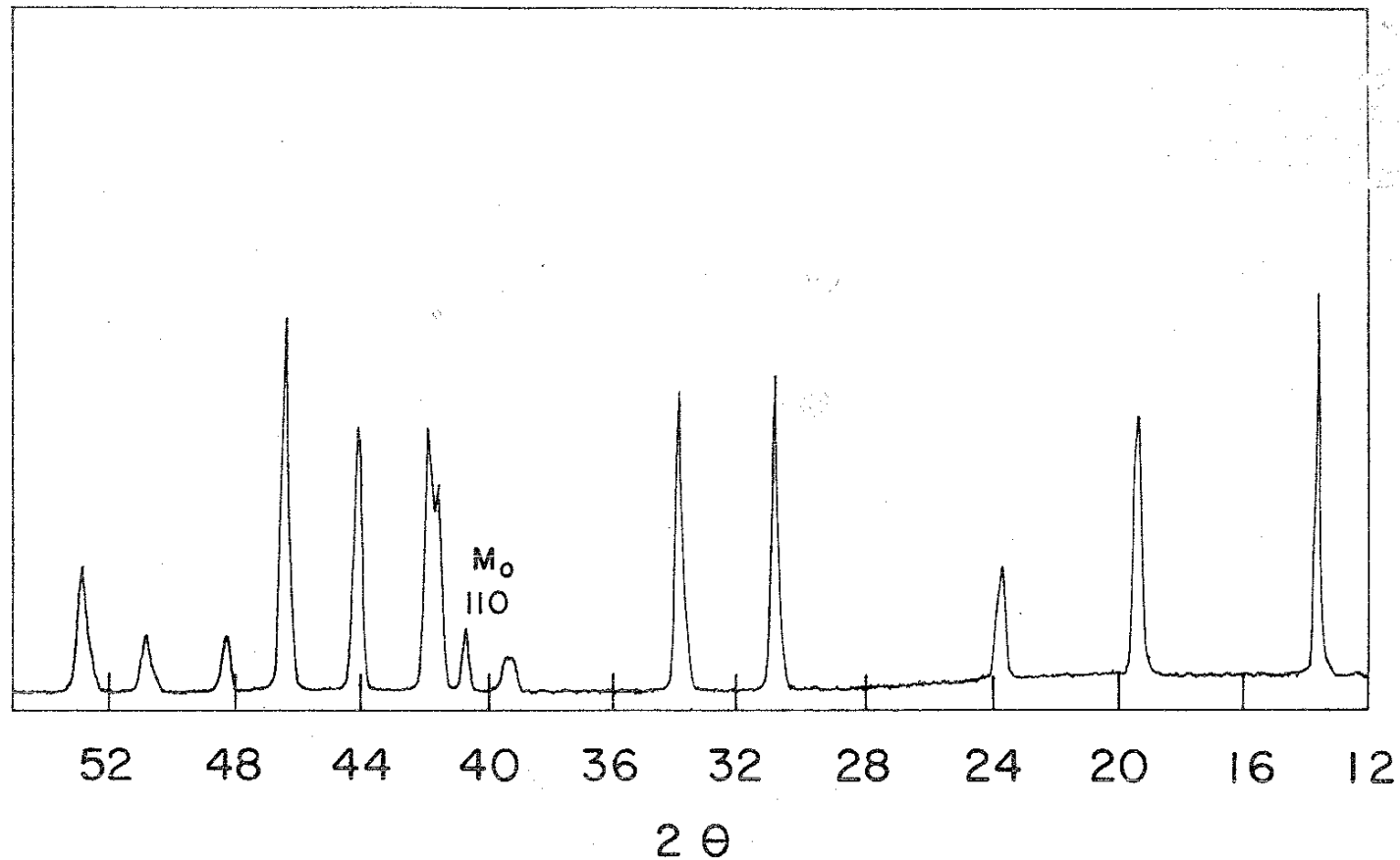


Fig. 33. Espectro de raio-X, amostra n° 19: $\text{SnMo}_{5,64}\text{S}_{7,0}$

Tratamento térmico: 28 hs/1100°C

$$a_H = 9,214 \text{ \AA} \quad c_H = 11,334 \text{ \AA} \quad T_C = 10,7\text{K}$$

CAPÍTULO IV

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Um dos interessantes resultados deste trabalho está relacionado ao efeito do tratamento térmico na obtenção da fase Chevrel e nas propriedades supercondutoras, notadamente sobre T_c . Estes feitos aparentemente não tem sido muito estudados pois são poucos os dados relativos existentes na literatura.

Pelos resultados obtidos podemos verificar que a formação da fase Chevrel no ternário SnMo_5S_6 inicia-se sob um tratamento térmico de 700°C durante 28 horas fig. (21). Porém apenas algumas linhas de difração desta fase aparecem no espectro de raio-X, havendo no entanto uma quantidade significativa de sulfeto e molibdênio não reagido. Isto concorda com a literatura (37) onde há indicações de que a fase Chevrel inicia-se a 600°C , estando presente as fases secundárias citadas. Não observamos no entanto, nenhuma transição supercondutora nesta amostra até 4K, mas (37) menciona um T_c de 11K. Para o ternário SnMo_6S_8 , sob um tratamento de 700°C durante 24 horas, fig. 11, observamos a formação quase total da fase Chevrel embora estando ainda presente uma quantidade significativa de fases secundárias. T_c medido indicou um valor de 10,4K.

Tratamentos térmicos a 900°C não têm sido reportados, no entanto observamos que é possível formar a fase Chevrel nesta temperatura e obter altos T_c . Também as informações sobre o tempo de tratamento não são muito claras. O menor tempo reportado foi de 8 horas à temperatura de 1050°C (37), mas não existem informações sobre o espectro de raio-X. A grande maioria dos compostos Chevrel são preparados a 1100°C durante um tempo

de 24 horas com algumas variantes. Temos observado que nesta temperatura um tempo zero horas, ou seja aquecendo-se a amostra da temperatura ambiente até 1100°C , é suficiente para formar completamente a fase Chevrel. Tratamentos a 900°C durante zero horas mostram um resultado semelhante, com a formação parcial desta fase e com a formação total sob um tratamento de 28 horas nesta temperatura.

Estes resultados indicam que o tempo e a temperatura são dois aspectos importantes na síntese dos compostos Chevrel e que certamente influenciarão as propriedades supercondutoras, como veremos a seguir.

Na literatura o T_c do sistema Sn-Mo-S nas várias estequiometrias tomam valores no intervalo de 11,3K a 14,2K. Em nossas amostras obtivemos para o início da transição supercondutora (T_{c1}) uma temperatura de até 14,5K embora o maior T_c médio obtido tenha sido de 11,6K e o menor 10,0K.

Nossos resultados indicam claramente uma dependência de T_c com o tempo e a temperatura de tratamento térmico. Observamos nos ternários SnMo_5S_6 e SnMo_6S_8 um máximo em T_c para os tratamentos a 900°C durante 28 horas. T_c versus concentração de S mostraram que os maiores valores são obtidos nos tratamentos de 28 horas para a temperatura de 900°C . A hipótese de que o tratamento de 28 horas a 900°C favorece a supercondutividade no sistema Sn-Mo-S também parece válida para as amostras submetidas a tratamentos térmicos mistos, tabela 11. Podemos verificar que o subsequente tratamento de 28 horas a 900°C em uma amostra anteriormente tratada a 1100°C naquele intervalo de tempo, elevou T_c . É interessante notar que não houve variações significativas nas fases secundárias durante estes dois tratamentos, ou seja não ocorreram mudanças na estequiometria da amostra que talvez

pu^{dessem} estar relacionadas ao aumento em T_C . Um tratamento de 28 horas a 900°C em uma amostra anteriormente tratada a zero horas nesta temperatura também elevou T_C . Outro resultado observado foi que tratamentos sucessivos na mesma amostra diminuem a largura da transição supercondutora em até 50% do valor inicial, isto concorda com dados da literatura (37).

Todos estes resultados indicam que a temperatura de síntese de 900°C é favorável a um aumento em T_C e que em particular o tratamento durante 28 horas a esta temperatura eleva T_C a um máximo.

Verificamos também que a temperatura crítica supercondutora depende da composição do ternário. Assim no sistema SnMo_6S_x T_C é claramente função da composição x , mas seus valores dependem da temperatura do tratamento térmico pois T_C versus x para o tratamento a 1100°C produz resultados diferentes daqueles a 900°C .

A dependência encontrada para o parâmetro de rede, a_R , com o tempo e a temperatura de tratamento térmico é a mesma daquela para T_C , ou seja, quando T_C aumenta (diminui) a_R aumenta (diminui). Também a variação de a_R com a composição é a mesma obtida para T_C . Um resultado semelhante é indicado em (28) onde T_C e a_R mostram a mesma dependência com a composição para o sistema $\text{Pb}_{1,05}\text{Mo}_6\text{S}_x$. Estes resultados sugerem que T_C pode estar correlacionado com a_R . Fazendo um gráfico de T_C X a_R para todas nossas amostras, independentes da composição e tratamento térmico, obtém-se uma dependência linear entre estes dois parâmetros, fig. 34. Tal dependência é citada em (22) para os pseudo-ternários $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$, $X = \text{S e Se}$ e $0 \leq x \leq 1$ e pode-se inferí-la para os sistemas $\text{Pb}_{1,05}\text{Mo}_6\text{S}_x$ e $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (28, 41).

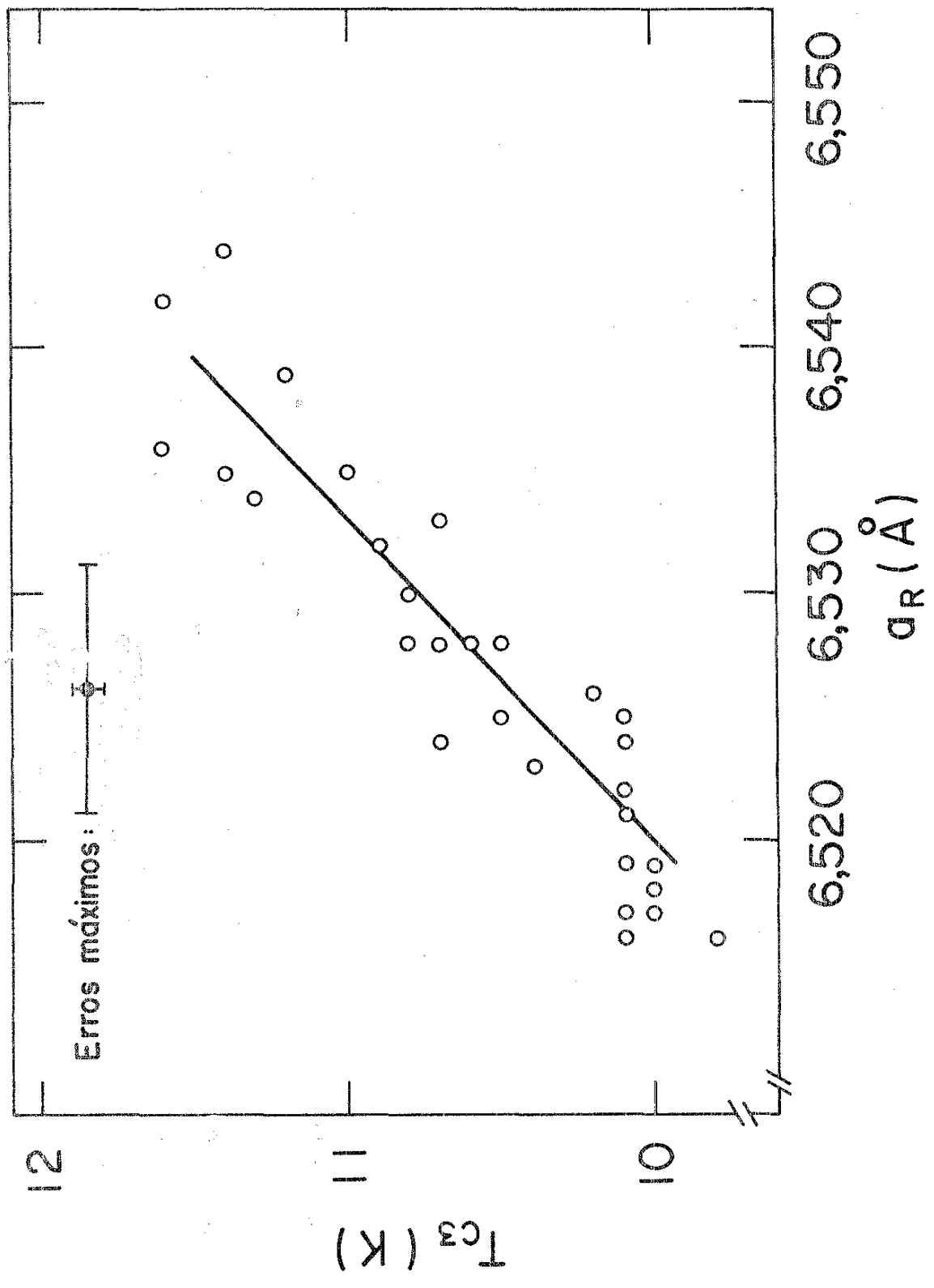


Fig. 34

Algumas observações quantitativas podem ser feitas a partir da fig. 34 e das tabelas de resultados do capítulo anterior. Nota-se que o maior T_c é obtido para as amostras com $a_R \sim 6,54 \text{ \AA}$ que é o mesmo valor observado para o ternário PbMo_6S_8 que possui o maior T_c entre os compostos Chevrel ($\sim 15\text{K}$). Na literatura são mencionados valores de a_R entre $6,51 \text{ \AA}$ e $6,54 \text{ \AA}$ para o sistema Sn-Mo-S, ou seja, o mesmo intervalo de variação de a_R que obtivemos nos compostos com diferentes estequiometrias e/ou tratamento térmico em nossas amostras. Os ternários SnMo_5S_6 (cluster-VEC = 4) apresentam quase sempre valores menores para T_c que os ternários SnMo_6S_8 (cluster-VEC = 3,6), o que concorda com a observação mais geral (22) de que um máximo em T_c ocorre para os compostos com cluster-VEC $\sim 3,7$ e um mínimo para cluster-VEC ~ 4 .

A dependência entre T_c e a_R nos dá uma indicação da direção em que a temperatura crítica varia em função do parâmetro mas não sabemos qual ou quais mecanismos concorrem para isto. Partindo-se da hipótese fundamental e geralmente aceita, de que as variações em T_c estão relacionadas com a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi do sistema, mais especificamente, com as variações na densidade de estados da banda-d do Mo (22), poderíamos imaginar alguns mecanismos que estariam ocorrendo e que poderiam explicar nossos resultados.

Uma interpretação para as variações de T_c com os tratamentos térmicos nos compostos iso-eletrônicos, onde a posição do nível de Fermi é supostamente mantida constante e que é o nosso caso, quando não mudamos o metal ou a estequiometria do composto, seria devido a mudança na largura da banda de condução do Mo. Esta por sua vez, está relacionada como mostram os cálculos das estruturas de bandas (22, 23) com o inverso da

distância entre os átomos de Mo de diferentes clusters, $d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{inter}}$, ou com o inverso de a_R , já que existem indicações de uma dependência direta entre $d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{inter}}$ e a_R (22). Assim T_c estaria diretamente relacionado com a_R . Isto poderia explicar a dependência linear crescente entre T_c e a_R para os ternários iso-eletrônicos $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ $0 \leq x \leq 1$ (22) e também para o conjunto dos ternários SnMo_5S_6 e SnMo_6S_8 obtido por nós sob diferentes tratamentos térmicos, tabelas 03 e 05. Porém surge uma dificuldade, já que quase todas nossas amostras apresentam fases secundárias, então as estequiometrias não seriam as nominais indicadas e o mecanismo de variação na densidade de estado poderia ser outro e não apenas a mudança na largura da banda.

A dependência de T_c com a composição nos compostos Chevrel têm sido repostada para variações na concentração do metal em $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (41, 42) em $\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ e na concentração do calcogênio em $\text{Pb}_{1,05}\text{Mo}_6\text{S}_x$ (28). Em todos estes ternários tem sido observado que T_c e a_R dependem da composição. Uma justificativa para tal dependência refere-se a carga transferida do metal para os orbitais incompletos do octaedro Mo_6 , que pode ser calculada pelo cluster-VEC. Esta transferência altera a posição do nível de Fermi da banda-d do Mo conseqüentemente a densidade de estados e T_c . Também pela carga transferida o octaedro Mo_6 se deforma, devido a mudanças nos orbitais, variando as distâncias entre seus átomos, $d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{intra}}$ como pode ser observado pela dependência deste parâmetro com o cluster-VEC (22) e conseqüentemente o parâmetro de rede a_R como observado para compostos referidos acima (22).

Estas considerações poderiam explicar os resultados obtidos da dependência entre T_c e a_R com a composição para os ternários SnMo_6S_x , tabelas 07 e 08. Porém novamente devemos

observar que quase todas estas amostras apresentaram fases secundárias e que portanto a estequiometria real não seria a nominal, mas de qualquer maneira isto não invalida a hipótese de transferência de cargas. No entanto para as amostras tratadas a 1100°C obtivemos três delas de estequiometrias $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,3}$, $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,4}$ e $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,5}$ que mostraram a formação de apenas uma fase secundária em uma quantidade muito pequena, podendo então serem consideradas de fase Chevrel pura, tabela 09. Calculando-se o cluster-VEC obtivemos 3,9; 3,86 e 3,83 respectivamente. Os resultados de T_c e α_R , tabela 07, mostram que estes parâmetros crescem com a composição nestas três amostras. Isto está de acordo com a observação de que T_c tem baixos valores para o cluster-VEC próximo de 4,0 e mostra também a dependência monotonicamente crescente entre T_c e α_R para amostras de composições diferentes.

Tem sido observado também que T_c é fortemente de crescido em amostras de compostos Chevrel irradiadas com nêutrons (32, 33) e que a recuperação de T_c nestas amostras depende da temperatura e do tempo de tratamento térmico. Poderíamos supor aqui também que o tratamento térmico está gerando um reordenamento cristalográfico da estrutura cristalina do ternário que favorecia a recuperação de T_c . Para verificar esta hipótese deveríamos fazer medidas de variação das posições do átomos dos elementos e suas ocupações em função do tratamento térmico.

Observando as tabelas do capítulo anterior nota-se também que T_c está inversamente relacionado com o ângulo romboedral α_R como observado na literatura (03), ou seja, quanto menor α_R maior T_c . Aparentemente isto está relacionado com a deslocação dos átomos do metal M em relação a origem (03).

Um outro resultado que acreditamos ser importante refere-se a obtenção da fase Chevrel pura. Tem sido observado

na literatura que é difícil obter somente esta fase e que quase sempre estão presente outras fases secundárias (22) e que muitos dados são reportados para a fase Chevrel mesmo aquelas estando presentes. Qualitativamente sabe-se que estas fases são formadas por sulfetos de molibdênio MoS_2 e Mo_2S_3 . molibdênio não reagido e estanho na fase- β , mas não existem muitos dados quantitativos sobre as mesmas (22, 23). Em todas nossas amostras houve sempre a formação de fases secundárias entre as citadas acima, a não ser para as amostras SnMo_6S_x , $7,3 \leq x \leq 7,5$, tratadas termicamente a 1100°C durante 28 horas, onde se obteve a fase Chevrel pura. Não existe na literatura, um diagrama de fase para os ternários Chevrel SnMo_6S_x . Nos ternários

$\text{Pb}_{1,05}\text{Mo}_6\text{S}_x$ a região de homogeneidade de fase Chevrel existe somente entre $6,8 \leq x \leq 7,4$ para tratamentos térmicos a 1100°C . Recentemente os resultados parciais de Freyhardt sobre o diagrama de fase dos compostos SnMo_6S_x (43) indicam uma região de homogeneidade desta fase para $6,9 \lesssim x \lesssim 7,7$.

É interessante observar que o ternário $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,5}$ que se forma na fase Chevrel pura sob um tratamento de 28 horas a 1100°C apresentou fases secundárias quando tratado a 900°C neste mesmo intervalo de tempo. Assim, a região de homogeneidade da fase Chevrel parece ser bastante pequena para o sistema Sn-Mo-S nesta temperatura, pois os resultados obtidos variando-se x em $\text{Sn}_x\text{Mo}_5\text{S}_6$ (37) mostraram que a fase Chevrel pura se formou somente na estreita região $0,6 \leq x \leq 0,8$.

Um resultado também interessante foi obtido com o ternário SnMoS_7 , amostra nº 19. Pode-se ver pela tabela 09, fig. 33 que as fases secundárias neste composto são formadas somente de Mo não reagido em uma quantidade de 6% em peso como citado no capítulo III. Isto nos permitiu fazer uma correção na

estequiometria. Assim em princípio a fase pura pode ser obtida em amostras que se conhece quantitativamente as fases secundárias. Acreditamos que isto torna-se bastante relevante quando se pretende obter o diagrama de fase dos compostos Chevrel.

Recentemente preparamos várias amostras na estequiometria $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,5}$ e as submetemos a tratamentos térmicos a temperatura de 1100°C com tempos de zero, 14, 28 e 48 horas. Os espectros de raio-X mostraram em todas estas amostras a formação da fase Chevrel pura. Não temos porém outros dados tais como T_c e parâmetros cristalográficos. Acreditamos que a obtenção destas medidas poderá nos dar informações mais seguras sobre a dependência destes parâmetros com o tratamento térmico, já que nestas amostras a inexistência de fases secundárias poderá facilitar nessas interpretações.

Os resultados obtidos abrirá novas perspectivas e direções para futuros trabalhos, entre os quais podemos citar:

- 1- Medidas da dependência de T_c e parâmetros de rede em função do tratamento térmico (tempo e temperatura) em amostras na fase Chevrel pura.
- 2- Medidas de novos parâmetros supercondutores e cristalográficos tais como: campo crítico superior $H_{c2}(0)$, dH_{c2}/dT_c e população das posições dos átomos na estrutura Chevrel em função do tratamento térmico, para que tenhamos melhores informações sobre os mecanismos envolvidos nas propriedades supercondutoras destes ternários.
- 3- Levantamento do diagrama de fase para diferentes temperaturas.

REFERÊNCIAS

- (01) - B.W.Roberts, J.Phys. Chem. Ref. Data 5, 581 (1976)
B.W.Roberts, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note
983 (1978)
- (02) - B.B.Schwartz and S.Foner, Phys.Today 30, July (1977)
- (03) - D.Dew-Hughes in "Treatise on Materials Science and
Technology" 14, Ed. by T.Luhman and D.Dew-Hughes
(Acad. Press, 1979)
- (04) - J.K.Hulm and R.D.Blaugher in "Proc. AIP Conf. on
Superconductivity in d - and f - band Metals", ed.
by D.H.Douglass (AIP, N.Y. 1972), pag. 1
- (05) - D.Dew-Hughes and R.Jones, Appl.Phys. Lett. 36, 856
(1980)
- (06) - T.R.Finlayson and H.R.Khan, Appl. Phys. 17, 165 (1978)
- (07) - D.Dew-Hughes, Cryogenics 15, 435 (1975)
- (08) - J.Muller, Rep.Prog.Phys. 43, 641 (1980)
- (09) - H.R.Ott, N.A.Fertig, D.C.Johnston, M.B.Maple and B.T.
Mathias, J. de Physique, Colloque C-6 39, C-6 375 (1978)
- (10) - J.C.Ho, C.Y.Huang and J.L.Smith, J. de Physique, Colloque
C-6 39, C-6 381 (1978)
- (11) - Ø.Fischer, Appl.Phys. 16, 1 (1978)
- (12) - R.Chevrel, M.Sergent and J.Prigent, J.Sol.State Chem. 3,
515 (1971)
- (13) - B.T.Mathias, M.Marezio, E.Corenzwit, A.S.Cooper and H.E.
Barz, Science 175, 1465 (1972)

- (14) - Ø.Fischer, R.Odermatt, G.Bongi, H.Jones, R.Chevrel and M.Sergent, Phys.Lett. 45-A, 87 (1973)
- (15) - M.Sergente and R.Chevrel, J.Solid State Chem. 6, 433 (1973)
- (16) - Ø.Fischer, A.Treyvaud, R.Chevrel and M.Sergente, Solid State Commun. 17, 721 (1975)
- (17) - O.Bars, J.Guillevic and D.Grandjean, J.Solid State Chem. 6, 48 (1973)
- (18) - C.Perrin, M.Sergente and J.Prigent, C.R. Acad.Sc. 277-C, 465 (1973)
- (19) - J.Guillevic, H.Lestrat and D.Grandjean, Acta Cryst. B-32, 1342 (1976)
- (20) - K.Yvon, A.Paoli and R.Flükiger, Acta Cryst. B-33, 3066 (1977)
- (21) - B.D.Cullity, "X-Ray Diffraction", Add.Wesley Publ.Comp. (1956)
- (22) - K.Yvon in "Currents Topics in Materials Science" 3, Ed. E-Kaldis (North-Holl., 1979)
- (23) - O.K.Andersen, W.Klose and H.Nohl, Phys.Rev.-B 17, 1209 (1978)
- (24) - M.Sergent, Ø.Fischer, M.Decroux, C.Perrin and R.Chevrel, J.Solid State Chem. 22, 87 (1977)
- (25) - K.Yvon and A.Paoli, Solid State Commun. 24, 41 (1977)
- (26) - M.Sergent, R.Chevrel, C.Rossel and Ø.Fischer, J.Less-Common Met. 58, 179 (1978)
- (27) - R.N.Shelton, Tese Doutorado, Universidade da California (1975)

- (28) - J.Hauck, Mat.Res.Bull, 12, 1015 (1977)
- (29) - F.S.Delk, M.J.Sienko and Ø.Fischer, Solid State Commun. 31, 699 (1979)
- (30) - R.Chevrel, M.Sergent and Ø.Fischer, Mat.Res.Bull. 10, 1169 (1975)
- (31) - T.Luhman and D.Dew-Hughes, J.Appl.Phys. 49, 936 (1978)
- (32) - A.R.Sweedler, D.E.Cox and S.Moehlecke, J.Nucl.Mat. 72, 50 (1978)
- (33) - B.S.Brown, J.W.Hafstram and T.E.Klippert, J.Appl.Phys. 48, 1759 (1977)
- (34) - N.E.Alekseevski, N.M.Dobrovolskii, D.Eckert and V.I. Tsebro, J.Low Temp.Phys. 29, 565 (1977)
- (35) - A.Costa Lamas, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1979
- (36) - G.H.Stout and L.H.Jensen: "X-Ray Structure Determination", (Mac-Millan Comp., 1976)
- (37) - Yu.F.Bychkov, P.L.Gnuzin, I.A.Yevstyukhina and Yu.N. Likhanin, Phys.Met.Metall. 46, 29 (1979)
- (38) - A.C.Lawson, R.N.Shelton, Mat.Res.Bull. 12, 375 (1977)
- (39) - F.H.Chung, J.Appl.Cryst. 7, 519 (1974)
- (40) - L.S.Zevin, J.Appl.Cryst. 10, 147 (1977)
- (41) - M.Tovar, L.E.De Long, D.C.Jonston and M.B.Maple, Solid State Commun. 30, 551 (1979)
- (42) - D.C.Johnston, R.N.Shelton and J.J.Bugaj, Solid State Commun. 21, 949 (1977)
- (43) - H.C.Freyhardt: comunicação particular.

APENDICE

A) Programa de Computação:

```

C      ESTE PROGRAMA E UTILIZADO PARA REFINAMENTO DE PARAMETROS
C      CRISTALOGRAFICOS PELO METODO DOS MINIMOS QUADRATICOS
      REAL H(30),K(30),L(30)
      DIMENSION DO(30),DC(30),W(30),DD(30),DFA(30),DFC(30)
      DIMENSION R(3),EN(2,2),FN(3),AD(30)
      INTEGER LT(3),MT(3)
      READ(5,100) A,C,WL,NT,N,NCY
      WRITE (6,200) A,C,WL
      WRITE (6,201)
      DO 1 I=1,NT
      READ(5,101) H(I),K(I),L(I),DO(I),W(I)
      WRITE (6,202) H(I),K(I),L(I),DO(I),W(I)
1      CONTINUE
      DO 20 LSO=1,NCY
      WRITE (6,203) LSO
      WRITE (6,211) A,C
      SUMDO=0.
      SUMDD=0.
      SUMAD=0.
      DO 2 I=1,NT
      DR=SQRT(4.*(H(I)*H(I)+H(I)*K(I)+K(I)*K(I)))/(3.*A*A)
      1+L(I)*L(I)/C/C)
      DC(I)=1./DR
      DD(I)=DO(I)-DC(I)
      AD(I)=ABS(DD(I))
      DFA(I)=4.*(H(I)*H(I)+H(I)*K(I)+K(I)*K(I))*(DC(I)/A)**3
      DFA(I)=DFA(I)/3.
      DFC(I)=L(I)*L(I)*(DC(I)/C)**3
      SUMDO=SUMDO+DO(I)
      SUMDD=SUMDD+DD(I)*DD(I)
      SUMAD=SUMAD+AD(I)
2      CONTINUE
      F=SUMAD/SUMDO
      SDD=SQRT(SUMDD/FLOAT(NT-N))
      WRITE (6,204) F
      WRITE (6,206) SDD
      WRITE (6,213)
      DO 70 I=1,NT
      WRITE(6,212) H(I),K(I),L(I),DO(I),DC(I),DD(I)
70     CONTINUE
      DO 3 I=1,N
      FN(I)=0.
      DO 3 J=1,N
      EN(I,J)=0.
3      CONTINUE
      DO 4 I=1,NT
      FN(1)=FN(1)+W(I)*DO(I)*DFA(I)
      FN(2)=FN(2)+W(I)*DD(I)*DFC(I)
4      CONTINUE
      DO 5 I=1,NT
      EN(1,1)=EN(1,1)+W(I)*DFA(I)*DFA(I)
      EN(1,2)=EN(1,2)+W(I)*DFA(I)*DFC(I)
      EN(2,2)=EN(2,2)+W(I)*DFC(I)*DFC(I)
5      CONTINUE
      EN(2,1)=EN(1,2)
      CALL MINV(EN,N,DT,LT,MT)
      WRITE(6,205) DT
      IF (DT.EQ.0.) GO TO 50
      CALL GMPRO(EN,FN,R,N,N,1)
      WRITE(6,207) (R(I),I=1,N)
  
```

```
A=A+R(1)
C=C+R(2)
20 CONTINUE
50 STOP
100 FORMAT (3F10.5,3I10)
101 FORMAT (3F5.0,F10.5,F5.0)
200 FORMAT (4X,'A      C=',2(F10.5,2X),'WL=',F10.5,2X,/)
201 FORMAT (4X,'H      K      L      ',3X,'D-OBS',5X,'WEIGHT',/)
202 FORMAT (3X,3(F5.0,2X),2(F10.6,3X))
203 FORMAT (//,3X,'CYCLE',I3,/)
211 FORMAT (3X,'A      C',2(F10.6,4X),/)
212 FORMAT (3X,3(F5.0,2X),3(F10.6,3X))
213 FORMAT (5X,'H      K      L      ',3X,'D-OBS',5X,'D-CAL',
25X,'D-DIFF',/)
205 FORMAT (3X,'DETERMINANT OF EN:',F10.5,/)
207 FORMAT (3X,'INCREMENTS IN A,C:',3X,2(F10.6,3X),/)
204 FORMAT(3X,'RELIABILITY R FACTOR:',F10.5,/)
206 FORMAT(3X,'STANDARD DEVIATION IN D:',F10.5,/)
END
EX
```

B) Aplicação do Programa de Computação:

(Dados Tabela 01)

A C= 9.21300 11.35600 WL= 1.54178

H	K	L	D-OBS	WEIGHT
1.	0.	1.	6.539390	1.000000
1.	1.	0.	4.624880	1.000000
0.	0.	3.	3.785510	1.000000
0.	2.	1.	3.754020	1.000000
2.	1.	1.	2.912150	1.000000
3.	0.	0.	2.659460	1.000000
0.	2.	4.	2.314520	1.000000
2.	2.	0.	2.298060	1.000000
0.	1.	5.	2.191010	1.000000
1.	3.	1.	2.169870	1.000000
3.	1.	2.	2.067690	1.000000
4.	0.	1.	1.965660	1.000000
0.	4.	2.	1.895670	1.000000
3.	2.	1.	1.802520	1.000000
4.	1.	0.	1.737420	1.000000
0.	5.	1.	1.579650	1.000000
3.	3.	0.	1.535510	1.000000

CYCLE 1

A C 9.213000 11.356000

RELIABILITY R FACTOR: 0.00189

STANDARD DEVIATION IN D: 0.00773

H	K	L	D-OBS	D-CAL	D-DIFF
1.	0.	1.	6.539390	6.528424	0.010966
1.	1.	0.	4.624880	4.606500	0.018380
0.	0.	3.	3.785510	3.785333	0.000177
0.	2.	1.	3.754020	3.763851	-0.009831
2.	1.	1.	2.912150	2.914642	-0.002492
3.	0.	0.	2.659460	2.659564	-0.000104
0.	2.	4.	2.314520	2.313074	0.001446
2.	2.	0.	2.298060	2.303250	-0.005190
0.	1.	5.	2.191010	2.184422	0.006588
1.	3.	1.	2.169870	2.172036	-0.002166
3.	1.	2.	2.067690	2.061838	0.005852
4.	0.	1.	1.965660	1.964597	0.001063
0.	4.	2.	1.895670	1.881926	0.013744
3.	2.	1.	1.802520	1.807113	-0.004593
4.	1.	0.	1.737420	1.741093	-0.003673
0.	5.	1.	1.579650	1.580213	-0.000563
3.	3.	0.	1.535510	1.535500	0.000010

DETERMINANT OF DN: 0.20986

INCREMENTS IN A,C: 0.007949 0.012011

CYCLE 2

A C 9.220948 11.368011

RELIABILITY R FACTOR: 0.00200

STANDARD DEVIATION IN D: 0.00717

H	K	L	D-OBS	D-CAL	D-DIFF
1.	0.	1.	6.539390	6.534477	0.004913
1.	1.	0.	4.624880	4.610474	0.014406
0.	0.	3.	3.785510	3.789337	-0.003827
0.	2.	1.	3.754020	3.767179	-0.013159
2.	1.	1.	2.912150	2.917194	-0.005044
3.	0.	0.	2.659460	2.661858	-0.002398
0.	2.	4.	2.314520	2.315369	-0.000849
2.	2.	0.	2.298060	2.305237	-0.007177
0.	1.	5.	2.191010	2.186700	0.004310
1.	3.	1.	2.169870	2.173926	-0.004056
3.	1.	2.	2.067690	2.063670	0.004020
4.	0.	1.	1.965660	1.966303	-0.000643
0.	4.	2.	1.895670	1.883589	0.012081
3.	2.	1.	1.802520	1.808680	-0.006160
4.	1.	0.	1.737420	1.742595	-0.005175
0.	5.	1.	1.579650	1.581583	-0.001933
3.	3.	0.	1.535510	1.536825	-0.001315

DETERMINANT OF EN: 0.20984

INCREMENTS IN A,C: 0.000000 -0.000001

CYCLE 3

A C 9.220948 11.368010

RELIABILITY R FACTOR: 0.00200

STANDARD DEVIATION IN D: 0.00717

H	K	L	D-OBS	D-CAL	D-DIFF
1.	0.	1.	6.539390	6.534477	0.004913
1.	1.	0.	4.624880	4.610474	0.014406
0.	0.	3.	3.785510	3.789337	-0.003827
0.	2.	1.	3.754020	3.767179	-0.013159
2.	1.	1.	2.912150	2.917194	-0.005044
3.	0.	0.	2.659460	2.661858	-0.002398
0.	2.	4.	2.314520	2.315369	-0.000849
2.	2.	0.	2.298060	2.305237	-0.007177
0.	1.	5.	2.191010	2.186700	0.004310
1.	3.	1.	2.169870	2.173926	-0.004056
3.	1.	2.	2.067690	2.063670	0.004020
4.	0.	1.	1.965660	1.966303	-0.000643
0.	4.	2.	1.895670	1.883589	0.012081
3.	2.	1.	1.802520	1.808681	-0.006161
4.	1.	0.	1.737420	1.742595	-0.005175
0.	5.	1.	1.579650	1.581583	-0.001933
3.	3.	0.	1.535510	1.536825	-0.001315

DETERMINANT OF EN: 0.20984

INCREMENTS IN A,C: -0.000000 0.000000

CYCLE 4

A C 9.220948 11.368010

RELIABILITY R FACTOR: 0.00200

STANDARD DEVIATION IN D: 0.00717

H	K	L	D*OBS	D-CAL	D-DIFF
1.	0.	1.	6.539390	6.534477	0.004913
1.	1.	0.	4.624880	4.610474	0.014406
0.	0.	3.	3.785510	3.789337	-0.003827
0.	2.	1.	3.754020	3.767179	-0.013159
2.	1.	1.	2.912150	2.917194	-0.005044
3.	0.	0.	2.659460	2.661858	-0.002398
0.	2.	4.	2.314520	2.315369	-0.000849
2.	2.	0.	2.299000	2.305237	-0.007177
0.	1.	5.	2.191010	2.186700	0.004310
1.	3.	1.	2.169870	2.173926	-0.004056
3.	1.	2.	2.067690	2.063670	0.004020
4.	0.	1.	1.965660	1.966303	-0.000643
0.	4.	2.	1.895670	1.883589	0.012081
3.	2.	1.	1.802520	1.808681	-0.006161
4.	1.	0.	1.737420	1.742595	-0.005175
0.	5.	1.	1.579650	1.581583	-0.001933
3.	3.	0.	1.535510	1.536825	-0.001315

DETERMINANT OF EN: 0.20984

INCREMENTS IN A,C: 0.000000 -0.000000