

Este exemplar corresponde à redação final da
Tese de Mestrado defendida pela aluna
Elvira Leticia Zeballos Velasquez, aprovado
pela Comissão julgadora.

22/02/91

Tomian

"MÉTODOS DE ANÁLISE DE FASES CRISTALINAS

POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X"

Elvira Leticia Zeballos Velasquez +

Orientador:

Profa. Dra. Iris C. L. de Torriani

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas - UNICAMP para a obtenção
do grau de Mestre em Física.

Dezembro de 1990.

IF/9103327

A minha mãe

MEU AGRADECIMENTO
aos que contribuíram na realização
do presente trabalho.

A Profa. Iris C. L. de Torriani
pela permanente e entusiasta orientação do trabalho
e por seu constante estímulo;

Ao Prof. Oscar F. de Lima
pelo fornecimento das amostras;

Ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
pela oportunidade concedida
e ao CNPQ pelo suporte financeiro;

Aos colegas e amigos da UNICAMP
pela sua amizade e colaboração;

Ao povo brasileiro por sua grandeza
e por fazer de minha estadia
uma experiência inesquecível;

Ao povo peruano, meu povo,
por ter me dado persistência.

	PAG.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1
CAPITULO I. IDENTIFICAÇÃO DE FASES.	3
1.1. Princípios Gerais.	4
1.2. Fatores que afetam as intensidades de difração.	6
1.2.1. Fator de Multiplicidade.	6
1.2.2. Fator de Lorentz-polarização.	7
1.2.3. Fator de Estrutura.	7
1.2.4. Fator de Temperatura.	7
1.2.5. Fator de Absorção.	8
1.3. Análise qualitativa de fases cristalinas.	10
1.4. Métodos Computacionais.	10
1.4.1. Programa DEBYE.	11
1.4.2. Programa MIXDEB.	11
1.4.3. Programa LAZY-PULVERIX.	12

CAPITULO II.	DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FASES.	14
2.1.	Análise Quantitativa de sistemas com múltiplas fases.	15
2.1.1.	Método de Padrão Interno.	15
2.1.2.	Método de Padrão Interno usando Intensidades de Referência.	20
2.1.3.	Método de Padrão Externo.	25
CAPITULO III.	PROCESSO EXPERIMENTAL. OBTENÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE PÓ DE AMOSTRAS DO MATERIAL SUPERCONDUTOR Y-Ba-Cu-O.	31
3.1.	Introdução.	32
3.2.	Difratogramas de pó das amostras.	33
3.2.1.	Montagem das amostras.	33
CAPITULO IV.	APLICAÇÃO DOS METODOS DE ANÁLISE DE FASES.	40
4.1.	Introdução.	41
4.2.	Identificação das fases que compõem as amostras, usando simulação dos espectros.	41
4.3.	Determinação quantitativa das fases.	54
4.3.1.	Cálculo das Intensidades de Referência.	61
4.3.2.	Cálculo das concentrações.	61

CAPITULO V.	COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES.	65
5.1.	Avaliação dos resultados.	66
5.2.	Conclusões.	68
APENDICE A.	DESCRIÇÃO DAS FASES DO MATERIAL SUPERCONDUTOR Y-Ba Cu-O.	71
A.1.	$YBa_2Cu_3O_7$.	72
A.2.	Y_2BaCuO_5 .	73
A.3.	CuO.	74
A.4.	$BaCuO_2$.	75
BIBLIOGRAFIA.		76

Neste trabalho varios métodos analíticos destinados à identificação de fases e a determinação de suas concentrações em misturas de multicomponentes são estudados em detalhe e aplicados na análise de amostras provenientes da síntese do material supercondutor Y-Ba-Cu-O para varias relações catiónicas.

Para a identificação das fases são aplicados métodos computacionais de simulação de difratogramas. A comparação dos difratogramas calculados com os experimentais permite a determinação das fases presentes.

As concentrações das fases identificadas são calculadas pelo Método de Padrão Externo usando as Intensidades de Referência. Estas intensidades são calculadas teóricamente.

Na nossa aplicação, a análise qualitativa reportou a presença da fase supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, das fases semicondutoras Y_2BaCuO_5 e BaCuO_2 , e do CuO , com uma presença dominante da primeira fase em todas as nossas amostras. Na maioria das amostras esteve presente o Y_2BaCuO_5 e o CuO em percentagens variáveis. Sómente em uma amostra foi detectada a fase de BaCuO_2 .

Os nossos resultados permitem confirmar a utilidade de métodos computacionais para identificar fases (ou componentes) de misturas complexas, cujo estudo seria extremamente complicado usando métodos tradicionais. A conveniência do método quantitativo aplicado neste trabalho para o cálculo das concentrações também é evidente, estabelecendo-se uma metodologia conveniente para este tipo de análise de fases.

In this work several analytical methods have been studied and applied to the identification of phases and determination of individual concentrations in multicomponent mixtures obtained from the synthesis of the superconductor material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ for several cationic ratios.

Single phase components were identified by computer simulation of the experimental diffractograms. Concentrations were then calculated by the External Standard Method using the reference intensities calculated for each of the components.

The results of the qualitative methods applied to our samples confirmed the presence of the superconducting phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, the semiconducting phases Y_2BaCuO_5 and BaCuO_2 , and CuO . In most of the samples Y_2BaCuO_5 and CuO were present in variable quantities. Only one of the samples contained the BaCuO_2 phase.

Our results confirmed the practical applicability of the computer simulation methods for the identification of single phase components in complex mixtures which would be hard to analyse by traditional methods. Furthermore, the quantitative method used in this work proved to be quite convenient when combined with the computer simulation of the diffractograms thus establishing a very practical methodology for this type of phase analysis.

I N T R O D U Ç Ã O

Os métodos existentes para analisar quantitativamente misturas de pó cristalinas usando difração de raios X se baseiam essencialmente na comparação de intensidades de pico nos diagramas de difração. Estas intensidades são afetadas por efeitos instrumentais e de preparação das amostras. É importante, portanto, encontrar métodos que permitam fazer uma análise quantitativa de misturas de multicomponentes minimizando esses efeitos. O objetivo do presente trabalho está relacionado com este interesse, e indica um caminho a seguir nos casos específicos em que é possível chegar a identificar as fases (ou componentes) presentes na amostra.

Uma determinação quantitativa das fases presentes em amostras do material supercondutor Y-Ba-Cu-O é feito aplicando o método de Padrão Externo. Este método é desenvolvido utilizando o conceito de Intensidades de Referência, calculadas teoricamente. Previamente, uma análise qualitativa para a identificação das fases é desenvolvida aplicando métodos computacionais. A importância do estudo de fases resultantes na preparação de compostos supercondutores de alta temperatura crítica motivou a escolha deste material para a aplicação dos métodos estudados.

As considerações teóricas e o procedimento prático seguido são apresentados em cinco capítulos com a seguinte estrutura:

No Capítulo I apresentamos os princípios gerais do processo de identificação de fases. Uma descrição da técnica de difração de pó e dos fatores que afetam a medida das intensidades das reflexões é incluída. A análise qualitativa e os métodos computacionais relacionados são também descritos nesta primeira parte.

O Capítulo II é dedicado à segunda parte deste processo analítico : a determinação quantitativa das fases. Descrevemos os métodos existentes para o cálculo das concentrações.

No Capítulo III, relativo ao processo experimental, mostramos os difratogramas das nossas amostras. Uma referência às condições experimentais é incluída.

O Capítulo IV apresenta a aplicação dos métodos de análise qualitativa e quantitativa em cinco amostras do material de Y-Ba-Cu-O.

No Capítulo V apresentamos os comentários de avaliação do trabalho e as conclusões.

Finalmente, no Apêndice A descrevemos as fases identificadas nas amostras estudadas.

C A P Í T U L O I

I D E N T I F I C A Ç Ã O D E F A S E S

Não é a natureza e o mundo dos homens
que se regem pelos princípios, mas só estes
é que têm razão de ser quando coincidem
com a natureza e com a história.

F. ENGELS.

1.1. PRINCIPIOS GERAIS.

Uma das mais importantes aplicações da Difractometria de Raios X é a identificação dos vários componentes puros de uma amostra policristalina. A validade e vantagens do método foram assinalados em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e em 1917 por Hull em USA os quais chegaram às seguintes conclusões :

- o diagrama de difração é característico de cada substância;
- cada substância em uma mistura produz seu diagrama independentemente dos outros componentes;
- o diagrama indica o estado da combinação química dos elementos do material;
- sómente uma pequena quantidade de amostra é requerida;
- o método permite, com certas restrições, obter uma análise quantitativa de uma mistura de fases cristalina.

Este método consiste no registro da difração de raios X monocromáticos produzida por uma amostra de pó. A amostra é um agregado de um grande número de cristais diminutos com orientações ao acaso. As reflexões ocorrem quando as orientações de vários destes cristais são tais que um conjunto particular de planos (hkl) formam um ângulo θ com o feixe de raios X, satisfazendo a Lei de Bragg

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (1.1)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar dos planos hkl na rede cristalina. .

Cada reflexão presente em um diagrama de pó é medida em função do ângulo θ_{hkl} o que permite o cálculo da distância interplanar d_{hkl} aplicando a relação (1.1). Deste modo, cada reflexão está representada por um valor d_{hkl} específico, fazendo possível a interpretação dos diagramas de pó (com algumas dificuldades nos casos em que as posições de certas reflexões estão tão próximas que estas se superpõem).

A aplicação deste método data de 1938 quando foi proposto por Hanawalt, Rinn e Frevel¹. Eles fizeram uma compilação de dados testados em mil compostos químicos que constituiriam padrões de referência para identificação de amostras de compostos desconhecidos. Eles sugeriram também um procedimento para preparar um arquivo de fichas destes dados de modo que a ficha que descrevesse um determinado composto pudesse ser facilmente localizada.

O esquema de classificação proposto lista os valores d das três primeiras linhas mais intensas. As intensidades relativas são expressas como uma percentagem da intensidade da linha mais intensa, à qual é atribuída um valor de intensidade igual a 100. As intensidades das outras linhas são dados valores proporcionais a este máximo. Portanto, para identificar um composto desconhecido é necessário arranjar as distâncias interplanares d em ordem decrescente das intensidades. Os valores d das três linhas mais intensas podem então ser usadas para encontrar um acordo com as fichas do arquivo. Como a medida da intensidade é parte deste procedimento, na próxima seção nos referiremos a alguns dos fatores que afetam estas intensidades.

Uma das técnicas para a aplicação do método de difração de pó é a que se utiliza do difratômetro de raios X. As reflexões detectadas são registradas automaticamente; estes registros constituem os diagramas de difração ou difratogramas. A interpretação adequada de um difratograma permitirá a identificação da substância que representa. Esta é a técnica

utilizada no presente trabalho para obter os diagramas de difração das amostras estudadas e que descrevemos no Capítulo III.

1.2. FATORES QUE AFETAM AS INTENSIDADES DE DIFRAÇÃO.

A equação para a intensidade de reflexão registrada por um difratômetro é da forma

$$I_{hkl} = M \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \right] |F_{hkl}|^2 e^{-2M} \quad (1.2)$$

onde I =intensidade integrada relativa, M =fator de multiplicidade, F = fator de estrutura. Os termos trigonométricos em chaves são o fator de Lorentz-polarização, L_p , e e^{-2M} é o fator de temperatura. Todos estes fatores afetam as linhas de difração de um diagrama de pó, como descrevemos a seguir.

1.2.1. FATOR DE MULTIPLICIDADE.

Este fator leva em conta o número de planos equivalentes (mesma distância interplanar) que contribuem a uma mesma reflexão. Seu valor depende do sistema cristalino. Por exemplo, para o sistema cúbico o fator de multiplicidade para os planos $\langle 100 \rangle$ é 6, ao passo que no sistema tetragonal os planos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$ não tem o mesmo espaçamento, de forma que o fator de multiplicidade para os planos $\langle 100 \rangle$ é reduzido a 4 e o valor para os planos $\langle 001 \rangle$ é 2.

1.2.2. FATOR DE LORENTZ-POLARIZAÇÃO.

Este fator depende do ângulo de Bragg θ , como vimos na equação (1.2). Representa dois fatores : o fator polarização, dado pelo termo $(1 + \cos^2 2\theta_{hkl})$, que é a correção de polarização quando o feixe incidente não é polarizado, como no caso da radiação emitida por um tubo de raios X. O fator de Lorentz, dado pelo termo $1/\sin^2 \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$, que depende do instrumento utilizado, expressa o tempo relativo que um plano cristalino leva em rodar um pequeno intervalo angular de θ_{hkl} , para o qual a condição de Bragg é satisfeita.

1.2.3. FATOR DE ESTRUTURA.

O fator de estrutura F_{hkl} depende do arranjo atômico na cela unitária. Seu módulo $|F_{hkl}|$ é a razão entre a amplitude da onda espalhada pelos átomos na cela e a amplitude da onda espalhada por um elétron. A relação que define este fator é dada por

$$F_{hkl} = \sum f_i \exp (2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i))$$

onde f_i é o fator de espalhamento atômico para o i -ésimo átomo.

1.2.4. FATOR DE TEMPERATURA.

Os fatores de espalhamento atômico são derivados de distribuições eletrônicas de átomos em repouso. Porém, a temperaturas ordinárias as vibrações dos átomos reduzem a coerência entre as ondas difratadas, e como resultado a

intensidade do feixe difratado é diminuída. A quantidade M na equação (1.2) é expressada como $M = B_i (\sin^2 \theta_{hkl}) / \lambda^2$, onde B_i incorpora o deslocamento médio do átomo i desde sua posição média. B_i depende do tipo de átomo, e pode também depender da orientação dos planos de reflexão no cristal.

1.2.5. FATOR DE ABSORÇÃO.

Outro fator que afeta as intensidades dos feixes difratados é a absorção. Os feixes incidente e refletido são parcialmente absorvidos quando atravessam um cristal, e conseqüentemente a intensidade da reflexão é menor que a produzida por uma substância perfeitamente não-absorvente. O cálculo deste fator depende da geometria do método de difração utilizado. Para o método Debye-Scherrer é dependente do ângulo θ_{hkl} , a absorção relativa aumenta na medida em que θ_{hkl} diminui. Para o caso do difratômetro esta dependência de θ_{hkl} não existe; porém, a absorção acontece, e afeta a intensidade dos feixes difratados quando o coeficiente de absorção da substância é grande. Assim, o fator de absorção não é incluído na expressão geral da intensidade difratada mas é considerado para cada experiência individual já que depende de fatores geométricos e da natureza da amostra.

Além dos fatores enumerados, existem outros efeitos inconvenientes na medida das intensidades. Entre estes está a orientação preferencial. Como sabemos, nas amostras de pó os pequenos cristais estão orientados aleatoriamente; ordinariamente a preparação destas amostras produz esta condição, mas existem casos em que isto não é cumprido, seja devido à natureza da substância ou à preparação da amostra para a difração, então se produzirá uma orientação preferencial em alguns grãos cristalinos, provocando assim discrepâncias entre as intensidades calculadas e aquelas observadas.

Este efeito é um dos mais frequentes e de difícil controle. O método de montagem da amostra é fundamental. Entre as considerações mais importantes para diminuir este efeito estão as seguintes:

- Evitar pressionar o pó sobre o porta-amostra. O pó pode ser aderido ao dispositivo utilizando algum tipo de adesivo, vaselina, por exemplo, e distribuído uniformemente sobre sua superfície.
- Fazer vários testes (o número de vezes que seja necessário), com novas montagens cada vez, até conseguir resultados reproduzíveis.
- Rotação da amostra ao redor da normal ao porta-amostra dá um maior caráter aleatório ao pó e, portanto, menor chance de ter grãos orientados preferencialmente.

O tamanho do grão no pó é outro efeito que temos que considerar. Se o tamanho do grão é demasiado grande, dentro de certos limites, não há suficiente número de partículas com orientações aleatórias; se é demasiado pequeno, a largura dos picos de difração cresce. Em ambos os casos não se produz difração máxima normal. Segundo alguns autores², o tamanho ótimo para o grão de pó em difração de raios X está na faixa de 10^{-9} cm e 10^{-6} cm.

Scherrer derivou uma relação entre a largura do pico de difração e o tamanho da partícula. A equação que expressa esta relação é da forma

$$B_{hkl} = \frac{K \lambda}{L \cos \theta_{hkl}}$$

onde B_{hkl} é a largura da linha de difração corrigida por efeitos instrumentais; K é uma constante aproximadamente igual a 1; L é o comprimento medio do grão na direção $[hkl]$; e λ e θ_{hkl} têm seus significados usuais.

1.3. ANÁLISE QUALITATIVA DE FASES CRISTALINAS.

Quando uma amostra de pó contém somente um composto (especie química pura), o procedimento de identificação é bastante simples. As três reflexões mais intensas são usadas para encontrar um acordo como os dados do Hanawalt Index para depois ser comparadas com os dados do Powder Diffraction File⁹ (PDF). Quando o acordo é satisfatório com as distâncias interplanares d_{hkl} e as intensidades relativas I_{hkl} para todas as reflexões da amostra, então está completada a identificação.

O diagrama de pó de uma mistura obviamente consiste de reflexões de duas ou mais substâncias; neste caso é necessário selecionar apropriadamente as três reflexões mais intensas para cada substância da mistura. O processo é mais complicado ainda quando ocorrem superposições de reflexões comuns a dois ou mais dos componentes. Muito esforço e tempo pode ser poupado se temos informação sobre a composição da amostra. Quando tal informação é conhecida, a seção alfabética do Hanawalt Index pode ser usada para determinar os três valores d_{hkl} correspondentes as reflexões mais intensas de cada uma das substâncias esperadas.

1.4. MÉTODOS COMPUTACIONAIS.

Métodos computacionais que simulam difratogramas facilitam consideravelmente o processo de identificação de misturas,

conseguindo-se resultados rápidos e precisos. Neste trabalho utilizamos três programas de simulação : DEBYE e MIXDEB, elaborado por M. Calligaris e S. Geremia⁴, e LAZY-PULVERIX, por K. Yvon et.al.⁵ . Uma descrição dos programas utilizados é apresentada a seguir.

1.4.1. PROGRAMA DEBYE.

O programa DEBYE calcula o diagrama de difração para uma componente (ou alguma de suas fases cristalinas), a partir da simetria do grupo espacial e coordenadas atômicas que são fornecidas como dados. O difratograma calculado é apresentado como uma lista das posições angulares (2θ) das reflexões, distâncias interplanares d , intensidades, índices de Miller e a simulação do diagrama de difração.

1.4.2. PROGRAMA MIXDEB.

Este programa funciona como o programa DEBYE mas com a diferença de que calcula até cinco difratogramas diferentes simultaneamente (correspondentes a cinco componentes ou fases diferentes).

O difratograma simulado por este programa é a superposição dos diagramas individuais das fases incluídas no cálculo. Neste sentido, é extremamente útil para simular diagramas de difração de misturas de fases. O pico mais intenso do difratograma de cada fase é usado para estimar a contribuição relativa de cada espécie no difratograma da mistura. Esta contribuição é dada em percentagens, no entanto, estas percentagens não refletem fielmente a proporção em peso dos componentes na mistura já que efeitos de absorção não são levados em conta nesta simulação.

1.4.3. PROGRAMA LAZY - PULVERIX.

O programa LAZY-PULVERIX (L-P) calcula registros de pó com a mínima informação necessária para descrever corretamente uma estrutura cristalina. Esta informação inclui : parâmetros de rede, símbolo do grupo espacial e coordenadas e símbolos químicos dos átomos contidos na cela unitária. Também proporciona uma representação gráfica do registro de pó.

O programa contém duas rotinas : a primeira (LAZY) lê os dados e os prepara para a segunda (PULVERIX), que faz os cálculos.

LAZY deriva as posições equivalentes, o grupo Laue, as condições para as ausências sistemáticas, os fatores de forma atômicos e os coeficientes para dispersão anômala. Com o símbolo do grupo espacial (Hermann - Mauguin) deriva as posições gerais correspondentes às posições segundo as International Tables for X-Ray Crystallography (ITC) com uma rotina elaborada por Böhme, Burzlaff & Gomm (1975). Os fatores de dispersão são aproximados pela função

$$f(\sin \theta / \lambda) = \sum_i a_i \exp(-b_i \sin^2 \theta / \lambda^2) + c$$

e os coeficientes a_i , b_i e c (ITC) são chamados pelo programa mediante os símbolos dos elementos.

PULVERIX calcula a posição das linhas de difração a partir da relação de Bragg e as distâncias d . A intensidade é calculada a partir da relação

$$I_{hkl} = M L_p |F_{hkl}|^2$$

onde M e L_p são os fatores de Multiplicidade e Lorentz-polarização, respectivamente. O fator de estrutura F_{hkl} está definido como

$$F_{hkl} = \sum_j^{\text{c.u.}} f_j O_j \exp [2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)] \exp \left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$$

sendo f_j , O_j e B_j os fatores de espalhamento atômico, de ocupação segundo a posição x_j , y_j , z_j e de Debye-Waller para o átomo j , respectivamente.

A listagem de saída é uma Tabela que contém os índices hkl , os valores θ_{hkl} , as distâncias d_{hkl} , as intensidades e os fatores de estrutura.

C A P I T U L O I I

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FASES

Não podemos dominar a natureza
como um conquistador domina um povo estrangeiro,
como alguém situado fora da natureza;
mas sim que lhe pertencemos,
com a nossa carne, nosso sangue, nosso cérebro;
que estamos no meio dela;
e que todo nosso domínio sobre ela
consiste na vantagem que levamos
sobre os demais seres de poder chegar
a conhecer suas leis e aplicá-las corretamente.

F. ENGELS.

2.1. ANÁLISE QUANTITATIVA DE SISTEMAS COM MÚLTIPLAS FASES.

Considerando que a intensidade do diagrama de difração de cada fase em uma mistura é proporcional à quantidade presente (exceto por uma correção de absorção), é possível desenvolver uma análise quantitativa para uma mistura, obtendo-se as percentagens em peso de cada fase presente. Assim como no processo qualitativo, uma superposição de reflexões de fases diferentes complica a análise, ainda mais tratando-se de determinações quantitativas que requerem maior precisão. Entre os métodos de análise quantitativa mais utilizados estão os seguintes: método de Padrão Interno, método de Padrão Interno com Intensidades de Referência e método de Padrão Externo.

2.1.1. MÉTODO DE PADRÃO INTERNO⁶.

A técnica de Alexander e Klug consiste em somar a uma mistura de n componentes uma quantidade conhecida de uma substância não presente (substância padrão p), e determinar a percentagem em peso (concentração) de qualquer componente em termos da concentração da substância incluída. Aqui descrevemos o método.

Primeiro desenvolveremos as equações gerais levando em conta somente a mistura original (com n componentes) e depois trataremos o caso da mistura mais o padrão.

A amostra é considerada uma mistura uniforme com tamanho de grão suficientemente pequeno ($<5\mu$), e de tal largura como para obter intensidades de difração máximas. Então, a intensidade dos raios X difratados por um dos planos (hkl) do componente i da mistura é dada por

$$I_i = \frac{K_i f_i}{\bar{\mu}} \quad (2.1)$$

onde f_i é a fração de volume do componente i na mistura de n componentes; $\bar{\mu}$ é o coeficiente de absorção linear da mistura; K_i é uma constante que depende da natureza do componente i e da geometria do instrumento de medida. Se X_i é a fração em peso do i -ésimo componente e ρ_i sua densidade, então teremos

$$f_i = \frac{X_i / \rho_i}{\sum_1^n (X_i / \rho_i)} \quad (2.2)$$

Consideremos que

$$\bar{\mu} = \frac{\sum X_i (\mu_i / \rho_i)}{\sum (X_i / \rho_i)} = \frac{\sum X_i (\sigma_i)}{\sum (X_i / \rho_i)} \quad (2.3)$$

onde μ_i é o coeficiente de absorção linear do componente i , e σ_i é o coeficiente de absorção mássico (μ_i / ρ_i) do mesmo componente. Substituindo as relações (2.2) e (2.3) em (2.1) temos

$$I_i = K_i \frac{X_i / \rho_i}{\sum X_i (\sigma_i)} \quad (2.4)$$

Agora consideremos a mistura mais o padrão. Chamemos por f'_i e f_p às frações de volume do componente i e do padrão depois de incluir este último na mistura. Então da equação (2.1) temos

$$I_i = \frac{K_i f'_i}{\bar{\mu}} \quad (2.5)$$

similarmente para o padrão :

$$I_p = \frac{K_p f_p}{\bar{\mu}} \quad (2.6)$$

dividindo a expressão (2.5) pela (2.6) e substituindo f'_i e f_p da equação (2.2), resulta

$$\frac{I_i}{I_p} = \frac{K_i X'_i \rho_p}{K_p X_p \rho_i}$$

e resolvendo para X'_i temos

$$X'_i = \frac{K_p \rho_i X_p}{K_i \rho_p} \frac{I_i}{I_p} \quad (2.7)$$

Mas nós estamos interessados na fração em peso X_i respeito da mistura original (sem padrão). A relação entre X_i e X'_i é dada por

$$X_i = \frac{X'_i}{1 - X_p} \quad (2.8)$$

então, combinando as relações (2.7) e (2.8) resulta

$$X_i = \frac{K_p \rho_i X_p}{K_i \rho_p} \frac{1}{1 - X_p} \frac{I_i}{I_p}$$

Esta é a equação que dá a concentração do componente i de uma mistura de n componentes. Se fazemos

$$\frac{K_p \rho_i X_p}{K_i \rho_p} \frac{1}{1 - X_p} = m$$

a equação para X_i fica na forma

$$X_i = m \frac{I_i}{I_p}$$

assim, quando uma substância padrão é incluída na mistura de n componentes em uma proporção constante e conhecida X_p , a concentração da componente i é uma função linear da razão I_i/I_p obtida a partir da experiência (intensidades dos picos mais intensos da amostra incôgnita e do padrão). Uma demonstração da validade desta relação é graficar X_i vs I_i/I_p para alguns valores determinados (por exemplo, 30%, 40% e 60% da concentração da incôgnita na mistura), o que dá uma reta de pendiente m que inclui os valores de K_p e K_i .

Consideremos agora uma mistura de dois componentes conhecidos. Da equação (2.4) temos para o componente 1 puro:

$$I_1^o = \frac{K_1}{\rho_1 \sigma_1} = I_{hkl}^{abs} \quad (2.9)$$

correspondente à intensidade absoluta da reflexão do plano (hkl). Para a mistura binária com uma fração de peso X_1 deste componente temos

$$I_1 = \frac{K_1 X_1}{\rho_1 [X_1(\sigma_1 - \sigma_2) + \sigma_2]} \quad (2.10)$$

similarmente para o componente 2 :

$$I_2 = \frac{K_2 X_2}{\rho_2 [X_1(\sigma_1 - \sigma_2) + \sigma_2]} \quad (2.11)$$

Combinando (2.10) e (2.11) resulta

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1 X_1 \rho_2}{K_2 X_2 \rho_1} \quad (2.12)$$

para uma mistura binária.

Outra relação interessante obtemos dividindo a equação (2.10) pela (2.9) :

$$\frac{I_1}{I_1^0} = \frac{X_1 \sigma_1}{X_1 (\sigma_1 - \sigma_2) + \sigma_2}$$

que é a expressão para a curva de análise teórica obtida por este método para o caso de uma mistura binária.

2.1.2. MÉTODO DE PADRÃO INTERNO USANDO INTENSIDADES DE REFERENCIA⁷.

Este método, baseado no método convencional de padrão interno descrito na seção anterior, se caracteriza por utilizar uma equação de intensidade-concentração muito simples e independente dos fatores de absorção.

Segundo a teoria convencional desenvolvida por Klug e Alexander, a relação entre as intensidades e a composição porcentual das fases numa mistura é dada pela equação

$$\frac{I_i}{I_i^0} = X_i \frac{\sigma_i}{\sigma_t} \quad (2.13)$$

onde $\sigma_t = \sum \sigma_i X_i$; sendo que

I_i : Intensidade integrada dos raios X difratados por um plano selecionado (hkl) do componente i na mistura.

I_i^0 : Intensidade integrada dos raios X difratados por um plano selecionado (hkl) do componente puro i.

X_i : fração de peso do componente i na mistura.

σ_i : Coeficiente de absorção mássico (μ_i/ρ_i) do componente i.

σ_t : Coeficiente de absorção mássico da amostra total submetida a raios X, incluindo o componente i e o padrão interno.

Os coeficientes σ_i e σ_t na equação (2.13) representam o "efeito de absorção" que complica a análise por difração de raios X. Para evitar este efeito se inclui uma substância padrão na amostra de n fases, este padrão pode ser qualquer composto puro não presente na mistura. Chamando por X_p e X_o à fração de peso do padrão e da amostra original, respectivamente, temos

$$X_p + X_o = X_p + \sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (2.14)$$

Então, utilizando a equação (2.13) obtemos relações para a fase i e para o padrão p do tipo

$$\frac{I_i}{I_i^\circ} = X_i \frac{\sigma_i}{\sigma_t} ; \quad \frac{I_p}{I_p^\circ} = X_p \frac{\sigma_p}{\sigma_t} \quad (2.15)$$

Combinando ambas as relações em (2.15) resulta

$$\frac{I_i}{I_p} \frac{I_p^\circ}{I_i^\circ} = \frac{X_i}{X_p} \frac{\sigma_i}{\sigma_p} \quad (2.16)$$

Os valores individuais de I_p° e I_i° dependem dos fatores de estrutura das reflexões consideradas (e dos diversos outros fatores já analisados). Porém, a razão I_p°/I_i° pode ser obtida usando o conceito de Intensidade de Referência⁷.

Para uma mistura binária de um composto i com corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), com uma relação de peso 1:1, a equação (2.16) dá

$$\frac{I_i}{I_c} \frac{I_c^\circ}{I_i^\circ} = \frac{\sigma_i}{\sigma_c} \quad (2.17)$$

usando sub-índice "c" em vez de "p" para o composto padrão. Definimos então a Intensidade de Referência do composto i para o corundum como

$$\frac{I_i}{I_c} = k_i$$

(não confundir com o fator K_i da seção 2.1.1), então a equação (2.17) fica

$$\frac{I_c^\circ}{I_i^\circ} = \frac{1}{k_i} \frac{\sigma_i}{\sigma_c} \quad (2.18)$$

similarmente para o padrão e corundum, considerando uma mistura 1:1

$$\frac{I_c^\circ}{I_p^\circ} = \frac{1}{k_p} \frac{\sigma_p}{\sigma_c} \quad (2.19)$$

Como I_i° , I_c° e I_p° correspondem as máximas intensidades das reflexões nos diagramas de difração dos materiais puros, então são constantes para o mesmo difratômetro, portanto, combinando as equações (2.18) e (2.19) temos

$$\frac{I_p^o}{I_i^o} = \frac{k_p}{k_i} \frac{\sigma_i}{\sigma_p} \quad (2.20)$$

Se substituirmos esta relação na equação (2.16) obtemos

$$\frac{I_i}{I_p} \frac{k_p}{k_i} = \frac{X_i}{X_p}$$

de onde resulta a relação

$$X_i = X_p \frac{k_p}{k_i} \frac{I_i}{I_p} \quad (2.21)$$

Esta equação representa uma conclusão muito importante pelas seguintes razões:

1. Apresenta uma relação simples entre a intensidade e a concentração.
2. Está livre do efeito de absorção.
3. É uma dedução exata; não foram feitas aproximações.
4. Qualquer composto puro que não esteja contido na mistura pode ser usado como padrão interno.

Uma maior simplificação da relação (2.21) pode ser feita se consideramos o corundum como o padrão interno. A alta pureza e estabilidade deste composto, entre outras características, faz esta eleição conveniente, mas não única, como já mencionamos anteriormente. Conseqüentemente teremos que $k_p = k_c = 1$, finalmente

$$X_i = \frac{X_c}{k_i} \frac{I_i}{I_c} \quad (2.22)$$

Esta é a equação para a análise quantitativa de multicomponentes. Está livre do efeito de absorção e não precisa informação previa sobre intervalos de concentrações aproximadas das fases. Além disso, pode ser usada para a determinação do conteúdo de substância amorfa na mistura, como mostraremos mais tarde.

2.1.3. MÉTODO DE PADRÃO EXTERNO⁸.

Um desenvolvimento do método anterior conduz a um "princípio adiabático" em difração de raios X. Este princípio estabelece que a relação intensidade-concentração entre cada componente de um sistema de multicomponentes não é perturbada pela presença ou ausência de outros componentes. Assim, para uma mistura de n fases conhecidas e cristalinas, a seguinte relação é derivada da equação (2.22) (com $\sum X_i = 1$) :

$$X_i = \left[\frac{k_i}{I_i} \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{k_j} \right]^{-1} \quad (2.23)$$

A soma inclui todas as n fases. Para aplicar esta relação não é preciso incluir padrão na mistura, mas este intervem nos cálculos indiretamente através dos k_i que são as intensidades de referência relativas ao dito padrão.

Dificuldades na medida correta das intensidades podem causar erros na determinação experimental dos k_i . Resulta recomendável, portanto, obter estas intensidades de referência por meio de cálculo teórico usando fatores de escala⁹.

O fator de escala é deduzido da expressão geral para a intensidade por unidade de comprimento do círculo de difração da i -éssima reflexão de uma amostra plana medida com um difratômetro, dada por¹⁰

$$P_i = \frac{P_o}{32\pi R} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3 M |F_T|^2}{2 \mu V^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.24)$$

onde:

P_o = intensidade do feixe primário;

R = distância da amostra à fenda do detetor;

M = multiplicidade para a reflexão i ;

F_T = fator de estrutura incluindo efeitos térmicos para a reflexão i ;

μ = coeficiente de absorção linear;

V = Volume da cela unitária.

O termo trigonométrico é o fator de Lorentz-Polarização, L_p ; e , m , c , λ e θ têm o seu significado usual; P_i é definido como a intensidade absoluta, I^{abs} . Chamemos K à expressão seguinte :

$$K = \frac{P_0}{32\pi R} \frac{e^4}{m^2 c^4} \lambda^3$$

então, reescrevendo a equação (2.24) temos

$$\frac{I^{abs}}{K} = \frac{M L_p |F_T|^2}{2 \mu V^2} \quad (2.25)$$

onde $L_p = [1 + \cos^2 2\theta] / [\sin^2 \theta \cos \theta]$ e I^{abs}/K é a intensidade absoluta convertida a uma escala relativa, chamada a escala "absoluta/relativa". Quando a intensidade integrada máxima é dado o valor 100 e a todas as outras intensidades são dados valores proporcionais a este máximo, as reflexões são consideradas na escala de intensidade relativa, I^{rel} . O fator de escala γ é definido como o fator de conversão das intensidades relativas à escala absoluta/relativa a partir da relação

$$\frac{I^{abs}}{K} = \gamma I^{rel} \quad (2.26)$$

onde γ é dado pela relação

$$\gamma = \frac{M' L_p' |F_T'|^2}{200 \mu V^2} \quad (2.27)$$

(as linhas denotam os valores para as reflexões mais intensas):

Tratemos o caso particular de uma mistura de dois componentes. Substituindo a relação (2.26) na equação (2.9) da seção (2.1.1) temos

$$K_1 = K \mu_1 \gamma_1 I_{hkl}^{rel}$$

onde $\mu_1 = \rho_1 \sigma_1$. Uma expressão similar é obtida para K_2 .

Se substituirmos as relações para K_1 e K_2 na equação (2.12) da seção (2.1.1), temos

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{X_1}{X_2} \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{K \mu_1 \gamma_1 I_1^{rel}}{K \mu_2 \gamma_2 I_2^{rel}} \quad (2.28)$$

Para o caso particular quando $I_1^{rel} = I_2^{rel} = 100$ e $X_1 = X_2$, considerando o corundum como a fase 2 da mistura binária, a relação (2.28) resulta

$$\frac{I}{I_c} = \frac{\mu \gamma \rho_c}{\mu_c \gamma_c \rho} \quad (2.29)$$

expressão que dá as intensidades de referência em função do fator de escala γ . As constantes físicas μ , μ_c , ρ e ρ_c em (2.29) estão referidas às fases puras; ρ e ρ_c correspondem as densidades para cada fase e para o corundum, respectivamente, calculadas a partir da conhecida expressão $\rho = n M_m N_A / V$, onde n é o número de moléculas por cela

unitária, M_m a massa molecular, N_A o número de Avogadro e V o volume da cela unitária.

Relacionando as equações (2.27) e (2.29) obtemos a equação final

$$k = \frac{I}{I_c} = \frac{M L_p |F_T|^2}{200 V^2 \rho} \frac{\rho_c}{\mu_c \gamma_c} \quad (2.30)$$

para as intensidades de referência, independente do coeficiente de absorção da fase 1.

O trabalho de Hubbard e Evans⁹ inclui o cálculo de γ para onze compostos, fator que, como vimos, considera os coeficientes de absorção das fases. A partir destes valores calculados eles obtêm as intensidades de referência. Nós reproduzimos alguns destes cálculos aplicando a equação (2.30); mostramos aqui os resultados para o caso do KCl e do LiF :

	M	L_p	$ F ^*$	V ($\text{\AA}^3$)	ρ (g/cc)	μ (1/cm)	$\gamma \times 10^9$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$					3.987	124.9	0.518
KCl	6	30.48	113.7	249.2	1.987	-	-
LiF	6	11.0	30.4	64.8	2.64	-	-

(*) Valor calculado com o programa Lazy-Pulverix.

	$k (=I/I_c)$			
	Calculado		Experimental	
	Hubbard	Neste trabalho	PDF	Chung
KCl	5.59	5.90	3.9	3.87
LiF	1.66	1.70	1.3	1.32

A diferença entre os valores calculados pode ser atribuída ao valor obtido para o fator de estrutura, que pode ser calculado levando em conta ou não o fator de temperatura. Diferenças entre os resultados teóricos e experimentais podem ser devidos aos fatores que geralmente afetam às intensidades experimentais, tais como : tamanho do grão, orientação preferencial ou efeitos de microabsorção.

A teoria aproximada devida a Brindley¹¹ permite uma avaliação do efeito de microabsorção. Segundo esta teoria, as intensidades de referência calculadas devem ser multiplicadas por um fator de correção para obter uma razão experimental aproximada. Estudos realizados por Hubbard et.al. para Ag e W mostraram que os valores calculados e experimentais das Intensidades de referência são mais discrepantes na medida em que o valor do coeficiente de absorção linear da amostra mais se afasta do valor de μ_c . Portanto, nesses casos as intensidades de referência devem ser corrigidas por microabsorção.

C A P Í T U L O I I I

PROCESSO EXPERIMENTAL

OBTENÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE PÓ DE AMOSTRAS DO MATERIAL SUPERCONDUTOR Y-Ba-Cu-O

O homem é o único animal capaz de
desbravar seu caminho
a partir do estado simplesmente animal;
seu estado normal é aquele que se adapta
à sua consciência, isto é,
aquele que ele mesmo cria para si.

F. ENGELS.

3.1. INTRODUÇÃO.

Devido à importância da análise de fases na preparação de compostos supercondutores de alta temperatura crítica, utilizamos amostras do supercondutor Y-Ba-Cu-O preparadas no Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física/UNICAMP¹² para a aplicação dos métodos descritos. Estas amostras, obtidas para diferentes relações catiónicas Y-Ba-Cu, contenham predominantemente a fase supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e algumas de suas fases residuais semicondutoras (Y_2BaCuO_5 e BaCuO_2) e também CuO. As amostras foram preparadas pelo método de difusão sólida na forma de pastilhas com 15 mm. de diâmetro.

O método de preparação de amostras foi amplamente descrito na literatura recente, e consiste, em linhas gerais, na mistura (na estequiometria desejada) dos cátions metálicos provenientes de óxidos ou carbonados (neste caso CuO, Y_2O_3 e CO_3Ba). A calcinação a uma temperatura de 900°C durante aproximadamente um dia provoca a transformação dos óxidos ou carbonatos e um início de difusão que tende à formação do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

O material calcinado deve ser moído e prensado para proceder a sinterização em atmosfera oxidante. Este processo se realiza a uma temperatura de 950°C durante um dia. As amostras são esfriadas lentamente. Varias repetições deste processo ajudam a obter amostras com uma fase única e homogênea.

A presença de varias fases numa amostra determinada depende do diagrama de fases ternário dos compostos precursores da mistura. Para uma temperatura de 950°C o diagrama de fases ternário YO-BaO-CuO prevê a formação de varios compostos binários: Ba_2CuO_9 , BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_{14}$, além do composto supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, o composto $\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$, e a chamada "fase verde" semicondutora Y_2BaCuO_5 .

Os difratogramas experimentais das amostras estudadas foram obtidos usando um gerador Rotaflex com difratômetro de pó e detetor de cintilação da Rigaku, com varredura θ - 2θ . Um micro-computador de comando e registrador acoplados ao difratômetro complementam a montagem experimental do gerador. Através do microcomputador são selecionadas as condições de medida nas quais se deseja obter os difratogramas. As medidas são executadas e registradas automaticamente através dos comandos do microcomputador.

Todas as medidas foram feitas de forma a se registrar a intensidade do feixe difratado como função do ângulo 2θ .

3.2. DIFRATOGRAMAS DE PÓ DAS AMOSTRAS.

Nas amostras estudadas foi variada a relação catiônica na preparação pelo método de difusão sólida. Suas denotações e razões catiônicas (Y:Ba:Cu) são:

YBC-1 = (1.0:4.0:5.0)

YBC-4 = (1.0:1.0:2.0)

YBC-2 = (1.0:2.0:3.0)

YBC-5 = (1.0:1.2:2.6)

YBC-3 = (1.0:1.2:2.2)

3.2.1. MONTAGEM DAS AMOSTRAS.

Depois de pulverizar as amostras pelos métodos tradicionais, foi montada em um porta-amostra de vidro, utilizando vaselina como adesivo. Todas as nossas amostras foram analisadas no sistema Rotaflex operando nas seguintes condições :

Anodo : Cu
 Filtro : Ni
 Voltagem : 35 kV
 Corrente : 50 mA
 Fenda de
 espalhamento : 1°
 Fenda
 receptora : 0.3 mm
 Largura
 do passo : 0.02°
 Tempo
 por passo : 2.0 s

As medidas foram feitas com varredura angular por passo; a faixa em ângulos 2θ varrida foi entre 21.5° e 64°.

Nas Figuras 1, 2, 3, 4 e 5 mostramos os difratogramas experimentais A, B, C, D e E correspondentes às cinco amostras estudadas, segundo a seguinte identificação :

Difratograma	A	:	Amostra	YBC-2
Difratograma	B	:	Amostra	YBC-5
Difratograma	C	:	Amostra	YBC-3
Difratograma	D	:	Amostra	YBC-4
Difratograma	E	:	Amostra	YBC-1

FIGURA 1. DIFRATOGRAMA A (EXPERIMENTAL)

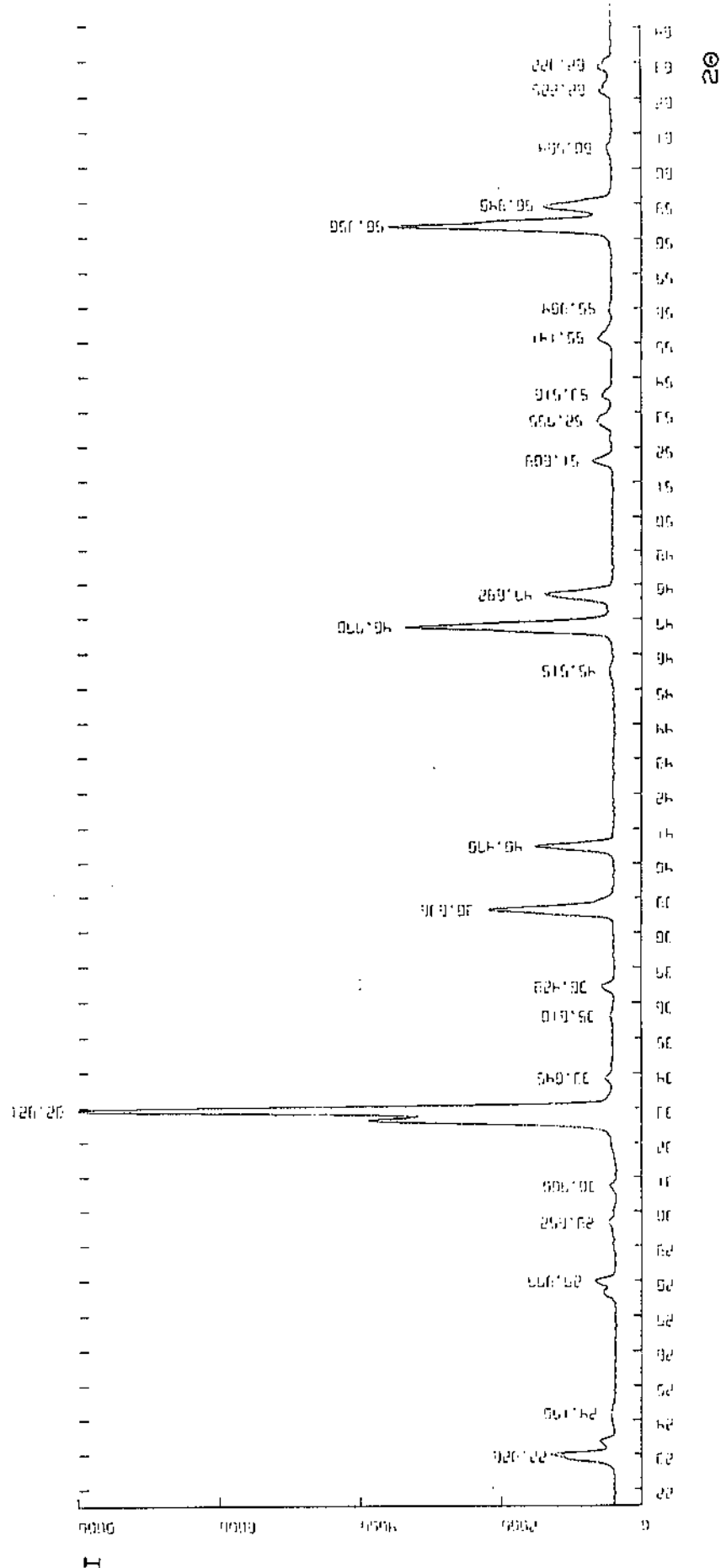


FIGURA 2. DIFRATOGRAMA B (EXPERIMENTAL)

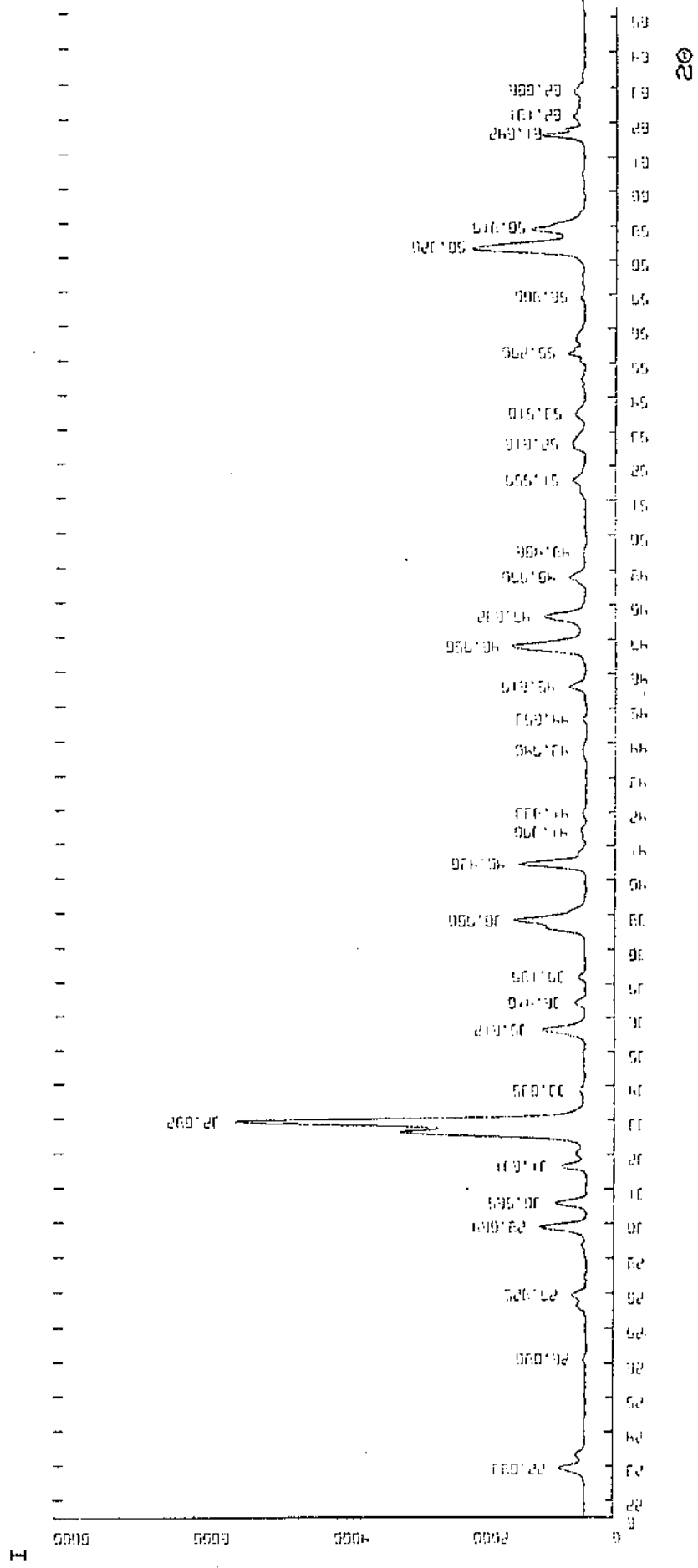


FIGURA 3. DIFRATOGRAMA C (EXPERIMENTAL)

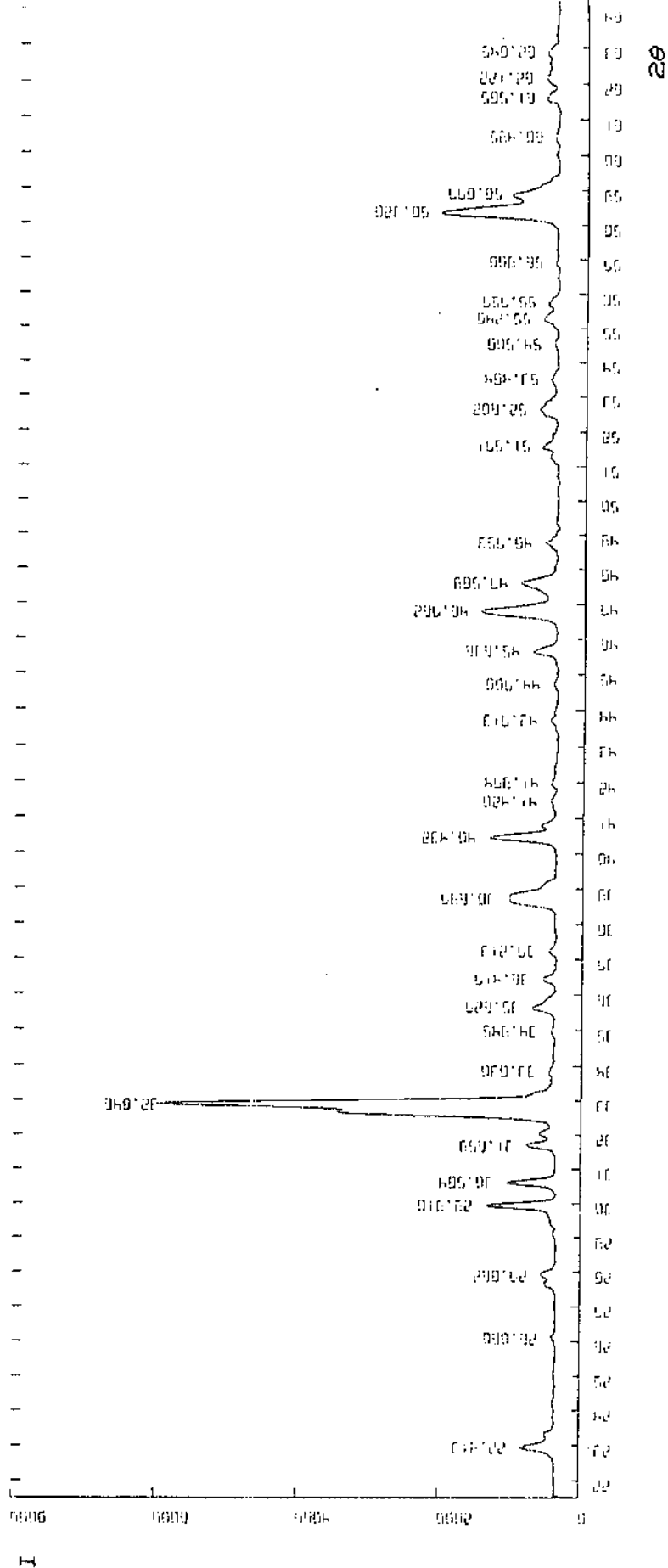


FIGURA 4. DIFRATOGRAMA D (EXPERIMENTAL)

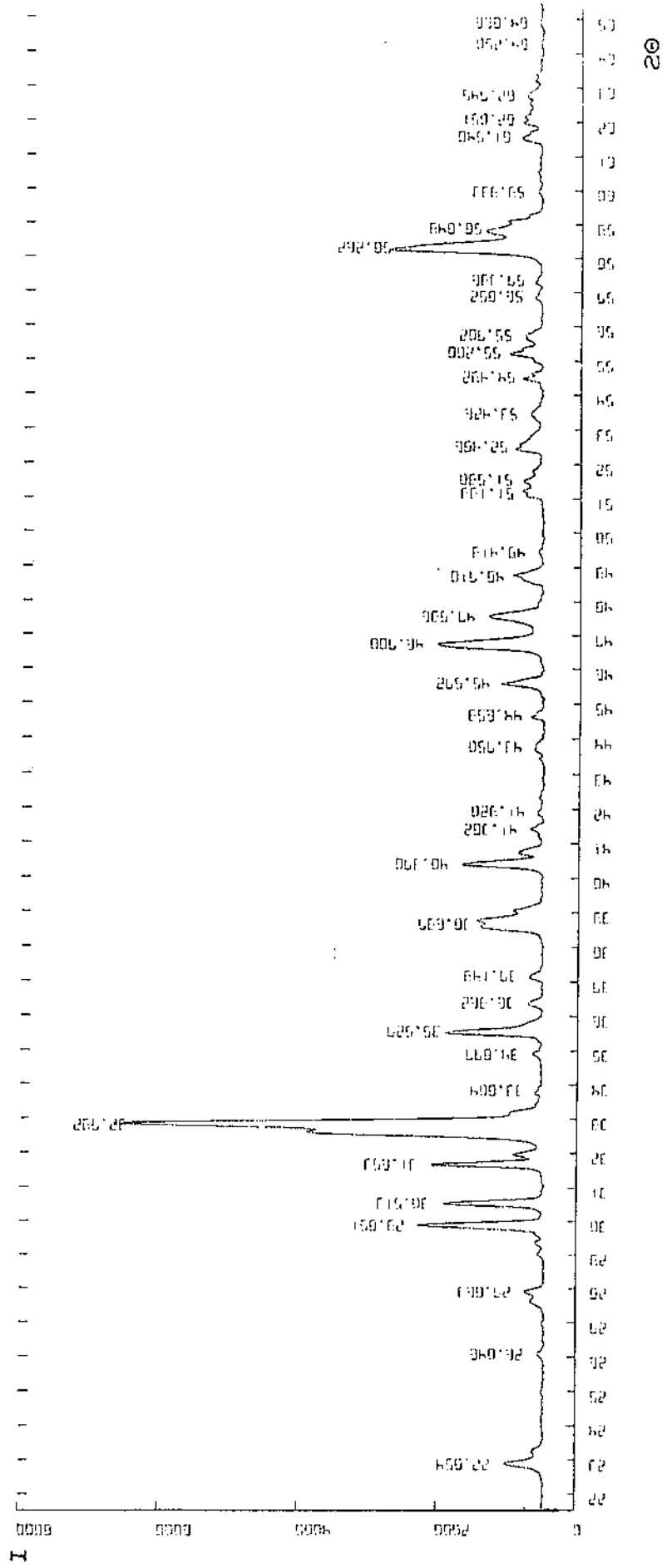
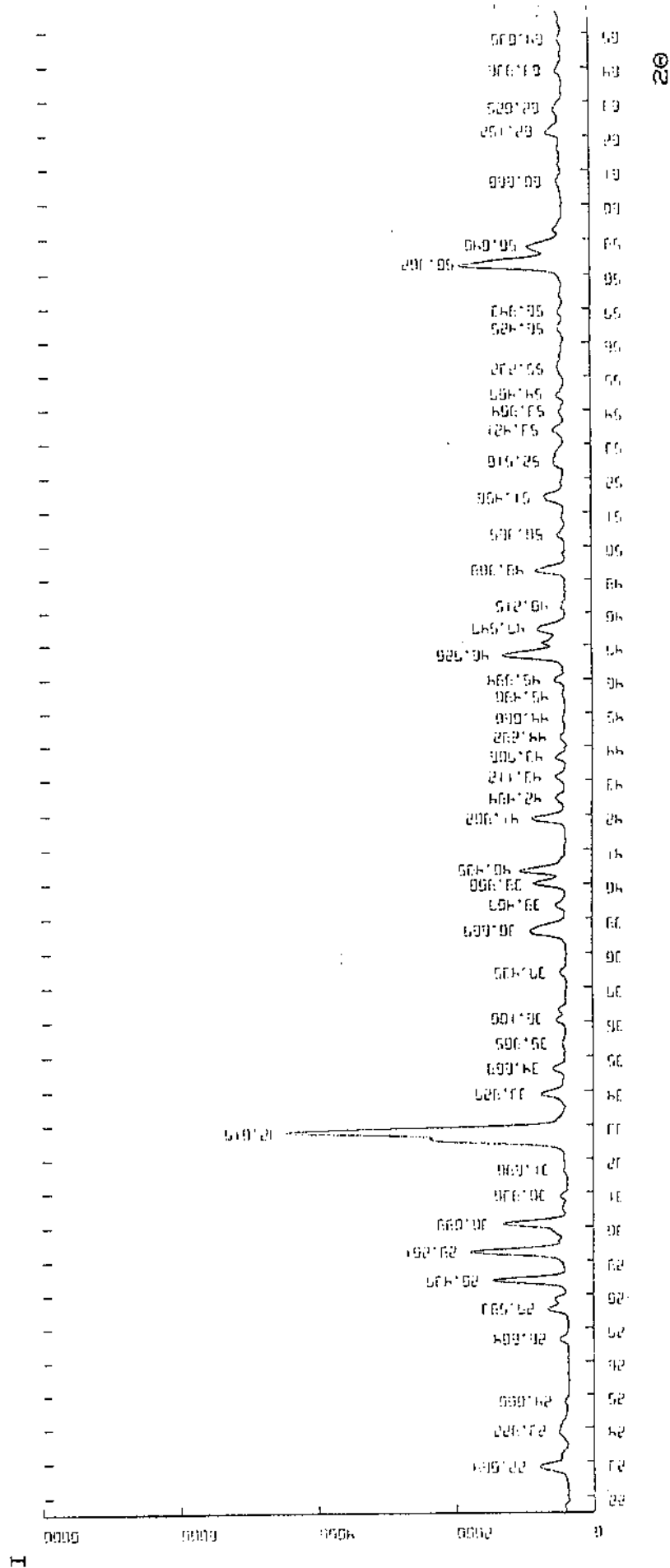


FIGURA 5. DIFRATOGRAMA E (EXPERIMENTAL)



CAPÍTULO IV

APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE DE FASES

O desprezo empírico voltado á dialética
recebe o seu castigo ao conduzir alguns
dos mais intransigentes empiristas
à mais estúpida de tôdas as superstições:
o moderno espiritismo.

F. ENGELS.

4.1. INTRODUÇÃO.

Neste capítulo abordamos o processo de aplicação dos métodos analíticos descritos nos Capítulos I e II no estudo qualitativo e quantitativo de fases, a partir da interpretação dos difratogramas apresentados no capítulo anterior. Uma avaliação e discussão dos resultados é feita em base à comparação entre os valores experimentais e calculados. As conclusões são apresentadas no capítulo V.

4.2. IDENTIFICAÇÃO DAS FASES QUE COMPÕEM AS AMOSTRAS, USANDO SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS.

Uma revisão inicial dos difratogramas em estudo nos conduz às seguintes observações:

- a) O difratograma A tem menos picos que os outros, o que poderia significar que corresponde a uma fase pura. Além disso, estes picos aparecem também nos outros difratogramas, o que significaria que esta fase está contida em todas as amostras.
- b) No difratograma B aparecem picos que se repetem nos difratogramas C e D, mas com diferentes intensidades, o que estaria significando que estão presentes as mesmas fases mas em diferentes proporções.

Considerando estas observações e revisando os trabalhos encontrados na literatura¹⁹, as fases esperadas são :

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	(fase supercondutora)
Y_2BaCuO_5	(fase verde)
CuO	(óxido de Cu)
BaCuO_2	(óxido de Ba-Cu)

Uma descrição da estrutura cristalina destas fases é dada no Apêndice A.

A seguir, aplicamos o programa DEBYE para fazer as simulações de cada fase separadamente. Nas Tabelas 1, 2, 3 e 4 mostramos os dados de difração calculados e na Figura 6 apresentamos os difratogramas simulados. Notamos que os difratogramas correspondentes à fase verde e ao óxido de Ba-Cu apresentam picos máximos na faixa de $2\theta = 28^{\circ}-32^{\circ}$.

Considerando as nossas observações iniciais e comparando o difratograma simulado da fase supercondutora com o difratograma experimental A encontramos que estes são muito parecidos, a não ser por alguns pequenos picos não contidos na simulação. Concluimos então que a amostra não é estritamente pura e trata-se de uma mistura de fases. Portanto, o seguinte passo foi calcular o difratograma da mistura aplicando o programa MIXDEB.

Para a simulação com MIXDEB usamos como referência o pico de intensidade máxima de cada fase esperada. As intensidades máximas foram calculadas considerando as alturas dos picos. A simulação é obtida dando percentagens adequadas para cada fase supostamente contida na mistura. Lembramos, no entanto, que estas percentagens não representam as concentrações em peso.

Depois de vários testes simulando misturas da fase supercondutora com as outras fases esperadas, determinamos a presença da fase verde e do óxido de Cu em pequena proporção para este difratograma (Figura 7).

Simulações similares para os outros difratogramas (Figuras 8, 9, 10, 11) foram feitas sempre com o programa MIXDEB. Comparações dos difratogramas calculados com os experimentais, como mostramos na Figura 12, permitiram a identificação das fases.

T A B E L A 1

DADOS DE DIFRAÇÃO DO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

2θ	d (Å)	I	hkl
22.85	3.888	8.0	003
23.25	3.822	2.0	100
24.13	3.685	0.4	011
27.58	3.232	2.7	012
27.89	3.196	5.4	102
30.61	2.918	0.6	004
32.57	2.747	54.2	013
32.82	2.726	100.0	103
33.76	2.653	1.2	111
36.38	2.468	2.4	112
38.54	2.334	9.9	005
40.37	2.232	12.0	113
45.25	2.002	0.2	015
45.48	1.993	0.3	105
46.72	1.943	21.1	020
47.55	1.911	14.5	200
51.47	1.774	3.1	115
52.67	1.736	1.3	023
53.37	1.715	1.3	203
54.97	1.669	1.0	007
55.29	1.660	1.2	122
55.82	1.645	0.7	212
58.24	1.583	27.0	116
58.79	1.569	15.1	213
60.48	1.529	0.5	107
62.09	1.494	2.2	025
62.25	1.490	2.0	124
62.76'	1.479	3.0	205

DADOS DE DIFRAÇÃO DO Y_2BaCuO_5

2θ	d (Å)	I	hkl
21.35	4.158	0.6	111
24.97	3.562	1.6	002
26.05	3.418	6.8	102
29.02	3.074	4.7	202
29.34	3.041	6.6	400
29.83	2.993	100.0	311
30.54	2.925	74.0	112
31.64	2.826	51.7	020
31.95	2.799	22.5	401
33.12	2.702	18.7	212
34.93	2.567	5.2	121
35.77	2.508	11.5	411
37.12	2.420	10.0	312
38.57	2.332	3.7	103
39.06	2.304	10.6	501
40.73	2.214	24.1	022
41.39	2.180	10.4	122
41.85	2.157	6.2	113
42.30	2.135	3.1	511
43.65	2.072	8.1	420
44.61	2.030	6.9	600
45.56	1.989	32.2	421
46.70	1.943	6.4	322
47.12	1.927	1.0	313
47.97	1.895	1.3	512
48.57	1.873	8.7	403
49.35	1.845	2.8	611
51.10	1.786	8.6	521
51.21	1.782	9.3	004
51.79	1.764	7.3	104
52.46	1.743	16.2	231
54.43	1.684	5.6	114
55.22	1.662	15.7	331
55.65	1.650	13.3	132
56.33	1.632	0.6	304
56.46	1.628	0.8	513
56.81	1.619	3.7	711
57.27	1.607	3.9	232
59.10	1.562	12.6	702
59.94	1.542	3.1	603
60.81	1.522	0.8	800
61.51	1.506	10.4	024
61.97	1.496	9.7	124
62.11	1.493	5.9	622
62.53	1.484	6.7	414
63.21	1.470	5.0	810
63.37	1.466	4.3	133
63.73	1.459	1.0	531

T A B E L A 3

DADOS DE DIFRAÇÃO DO CuO

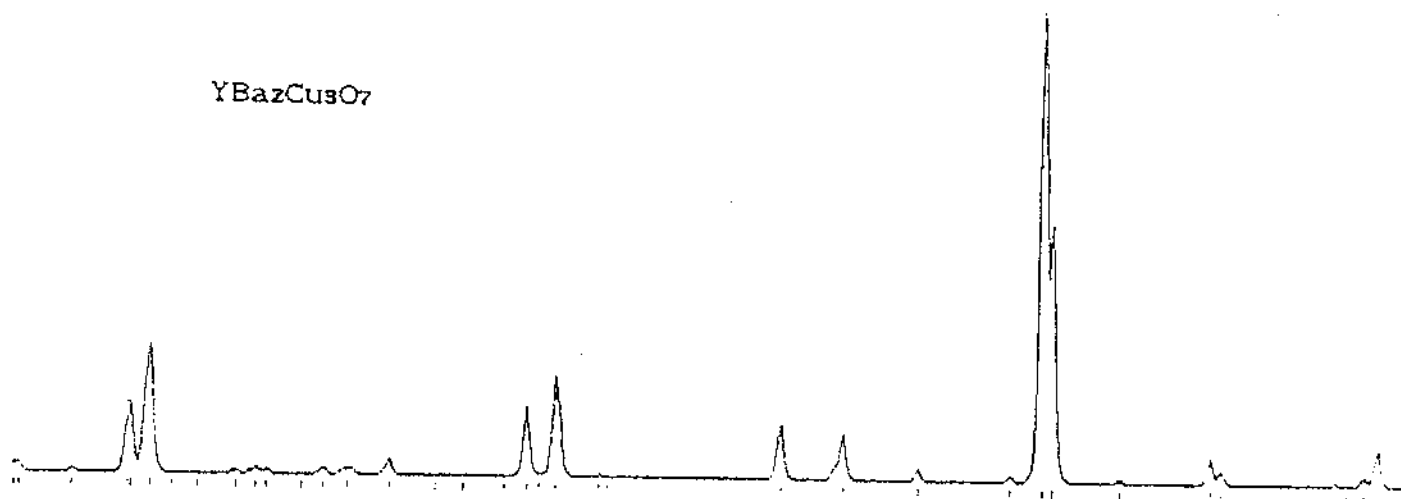
2θ	d (Å)	I	hkl
32.54	2.749	3.7	110
35.57	2.521	100.0	002
38.77	2.321	99.7	111
46.30	1.959	1.9	$11\bar{2}$
48.78	1.866	29.5	$20\bar{2}$
51.43	1.775	1.2	112
53.51	1.711	10.7	020
56.76	1.620	0.4	021
58.35	1.580	14.2	202
61.57	1.505	19.8	$11\bar{3}$

DADOS DE DIFRAÇÃO DO BaCuO_2

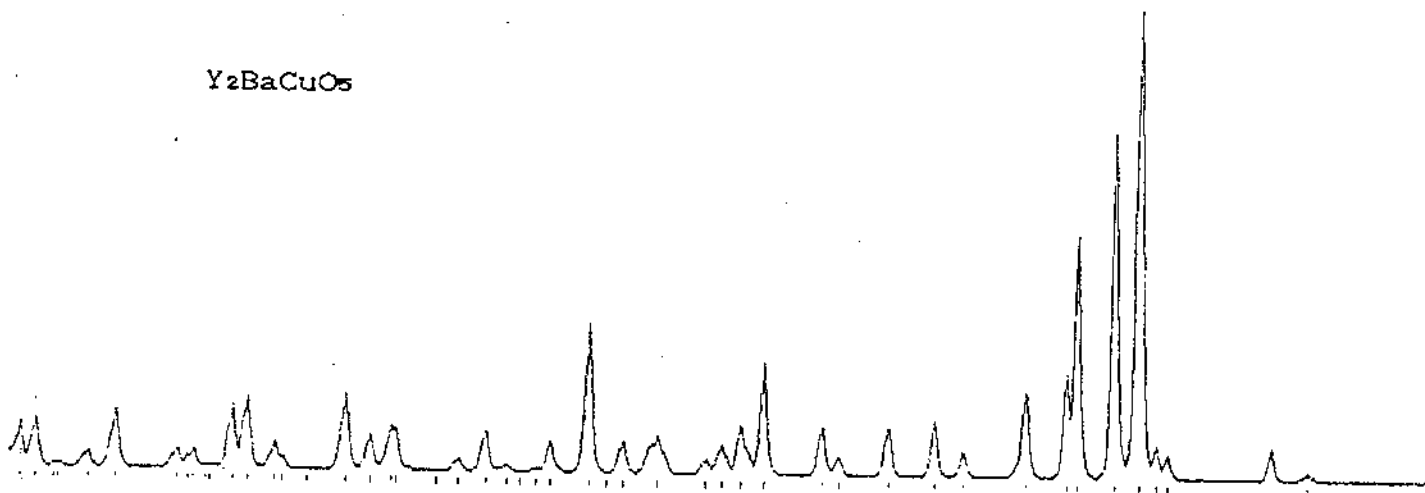
2θ	d (Å)	I	hkl	2θ	d (Å)	I	hkl
20.61	4.307	6.6	411	45.99	1.972	5.5	761
21.74	4.085	5.3	420	46.56	1.949	0.8	664
22.80	3.897	2.2	332	47.12	1.927	12.2	930
23.82	3.732	6.3	422	48.22	1.886	3.0	763
24.81	3.585	7.7	510	49.32	1.846	26.0	853
26.69	3.337	2.6	521	49.85	1.828	1.7	860
27.61	3.228	12.3	440	50.38	1.810	4.7	772
28.46	3.134	60.5	530	5.91	1.792	1.3	862
29.31	3.045	100.0	442	51.45	1.775	7.9	943
30.12	2.965	41.3	532	51.93	1.759	2.9	666
30.93	2.888	6.6	620	52.47	1.743	8.2	952
32.49	2.754	3.2	622	53.49	1.712	3.2	871
33.23	2.694	6.8	631	53.99	1.697	2.4	864
33.98	2.636	14.7	444	54.48	1.683	3.9	961
34.68	2.584	6.1	710	55.47	1.655	2.2	954
35.39	2.534	1.5	640	56.46	1.628	5.0	963
36.10	2.486	12.7	721	56.96	1.615	4.0	880
36.77	2.442	0.3	642	57.41	1.604	2.6	970
37.44	2.400	5.2	730	57.91	1.591	1.5	882
38.75	2.322	9.9	732	58.37	1.580	12.3	776
39.42	2.284	9.0	800	58.83	1.568	0.6	866
40.06	2.249	25.5	741	59.32	1.557	6.6	875
40.66	2.217	1.3	820	60.28	1.534	1.2	965
41.29	2.184	1.0	653	60.74	1.524	3.7	884
41.90	2.155	22.2	822	61.20	1.513	1.7	974
42.49	2.126	9.5	743	61.66	1.503	4.1	12 2 0
43.09	2.097	4.6	662	62.12	1.493	6.5	10 7 1
43.70	2.070	9.5	752	62.57	1.483	2.1	12 2 2
44.30	2.043	4.1	840	63.04	1.473	1.7	983
44.87	2.019	2.5	833	63.17	1.471	1.0	12 3 1

FIGURA 6. DIFRATOGRAMAS SIMULADOS DAS FASES PURAS.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



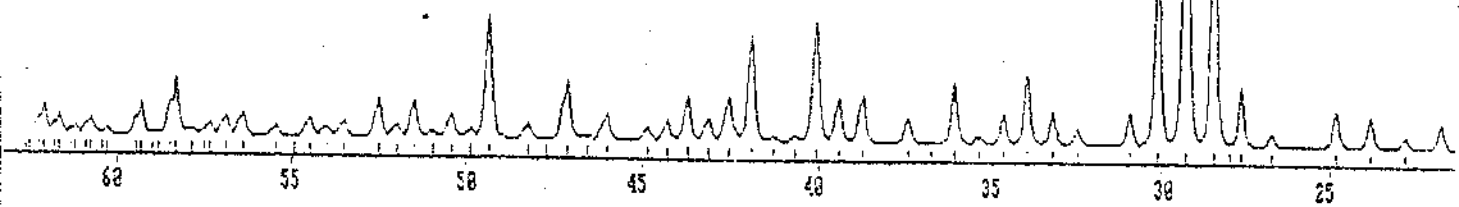
Y_2BaCuO_5



CuO



BaCuO_2



20

FIGURA 7. SIMULAÇÃO DO DIFRATOGRAMA A

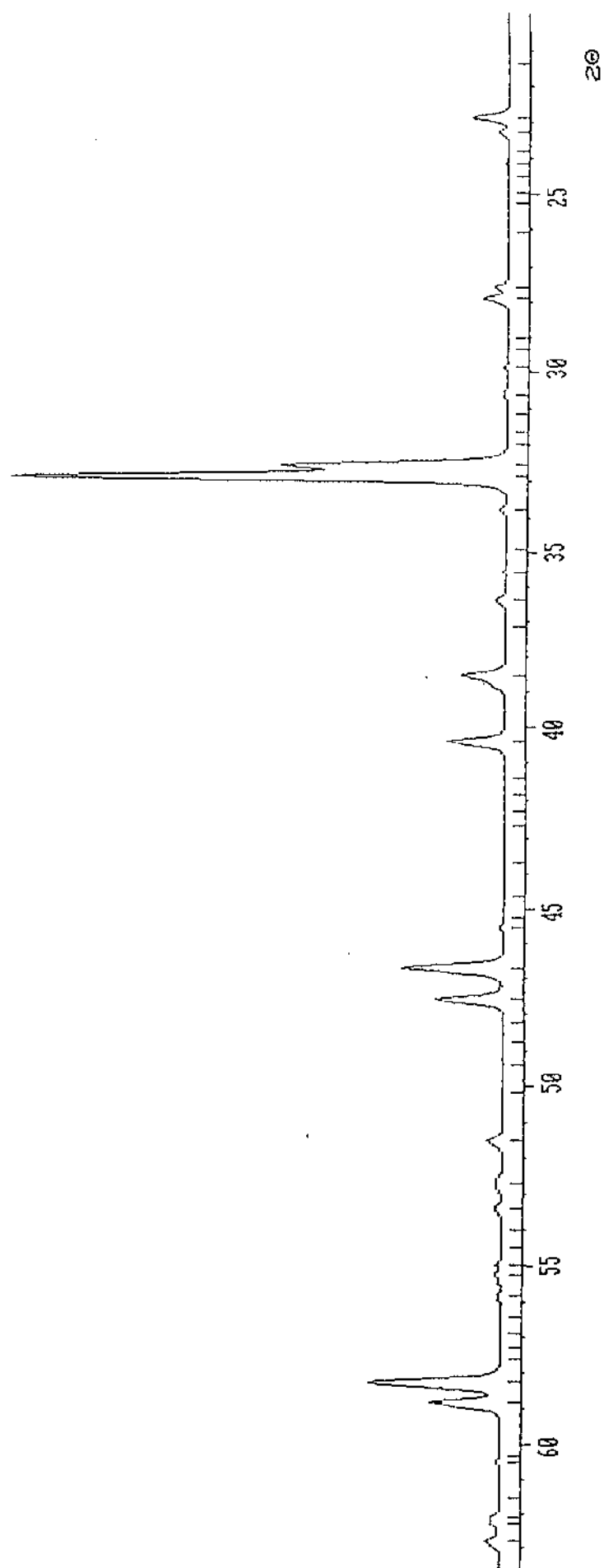


FIGURA 8. SIMULAÇÃO DO DIFRATOGRAMA B

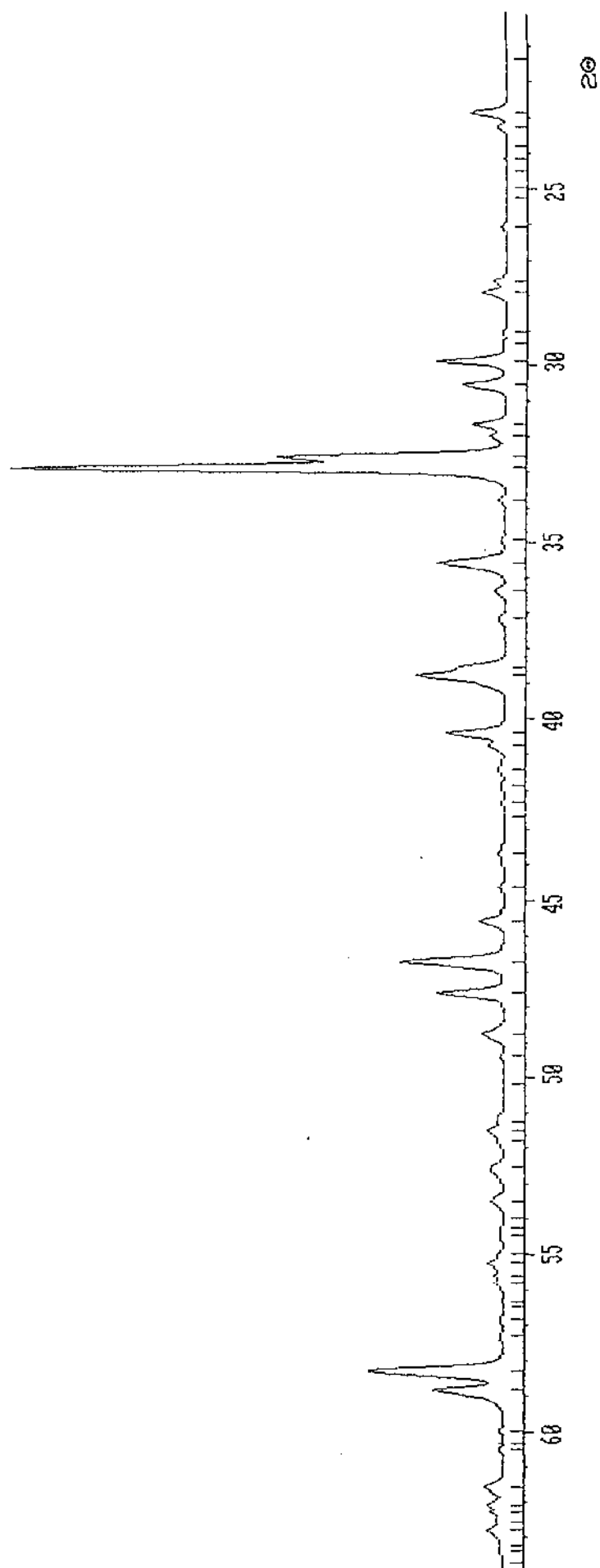


FIGURA 9. SIMULAÇÃO DO DIFRATOGRAMA C

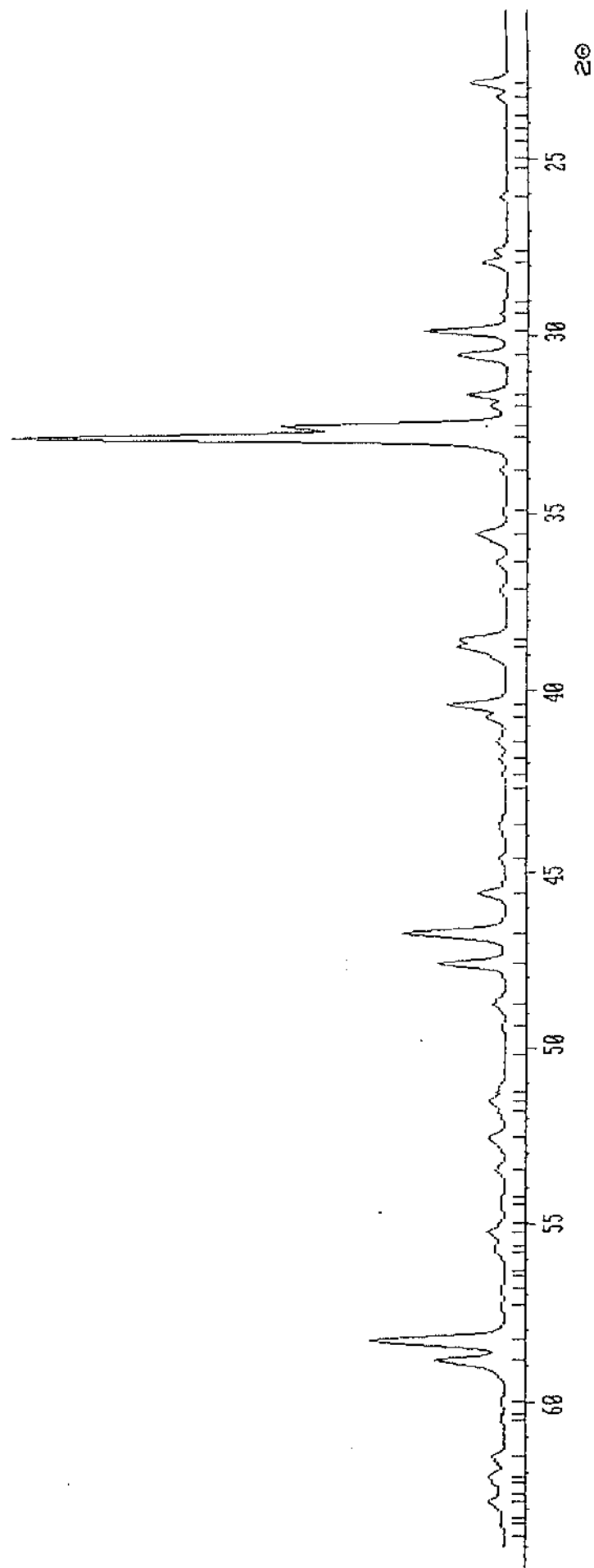


FIGURA 10. SIMULAÇÃO DO DIFRATOGRAMA D

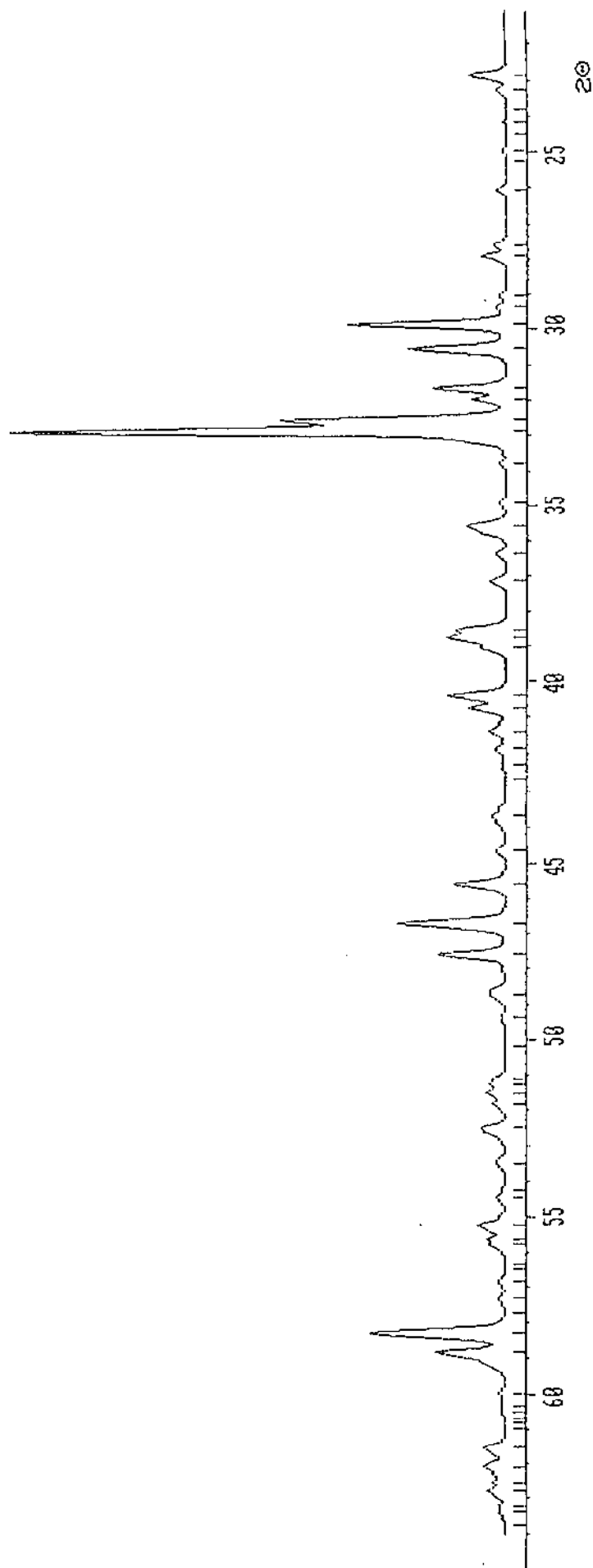


FIGURA 11. SIMULAÇÃO DO DIFRATOGRAMA E

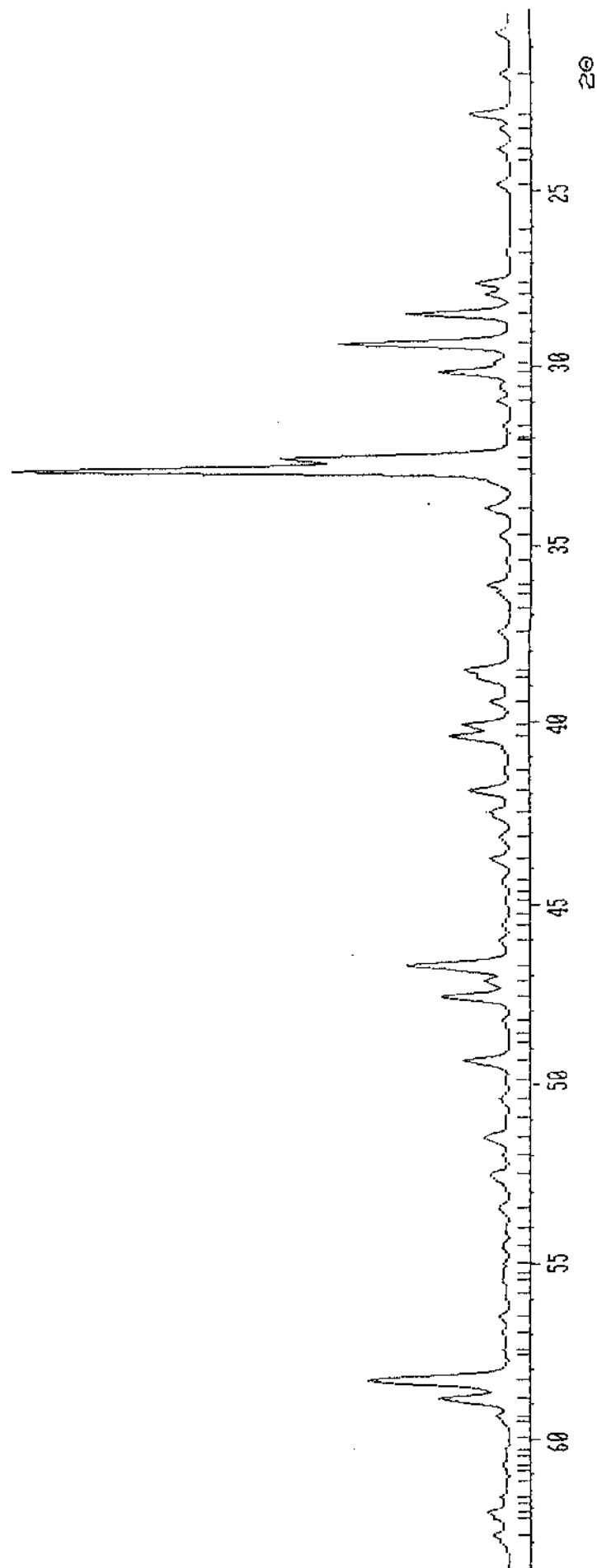
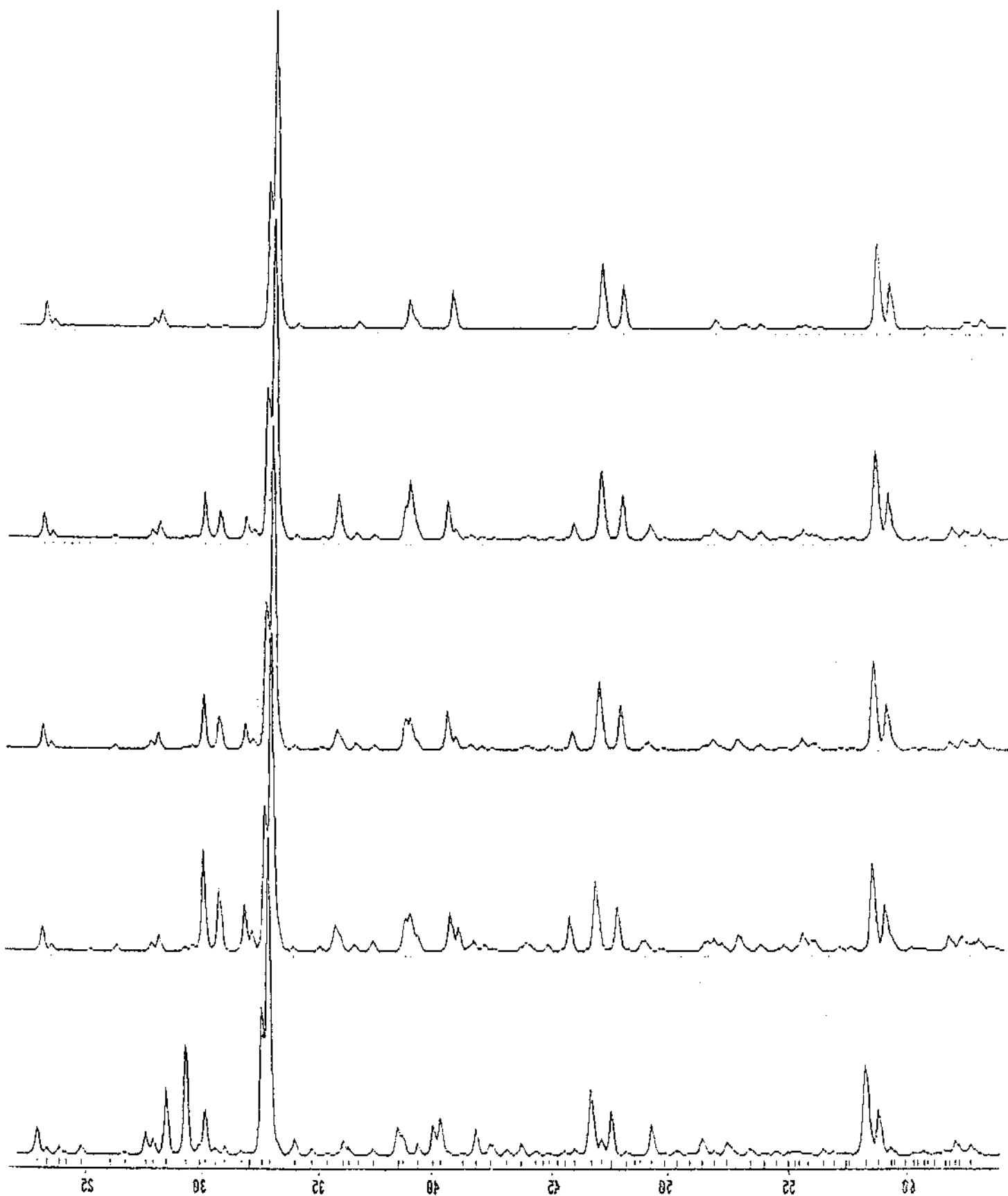
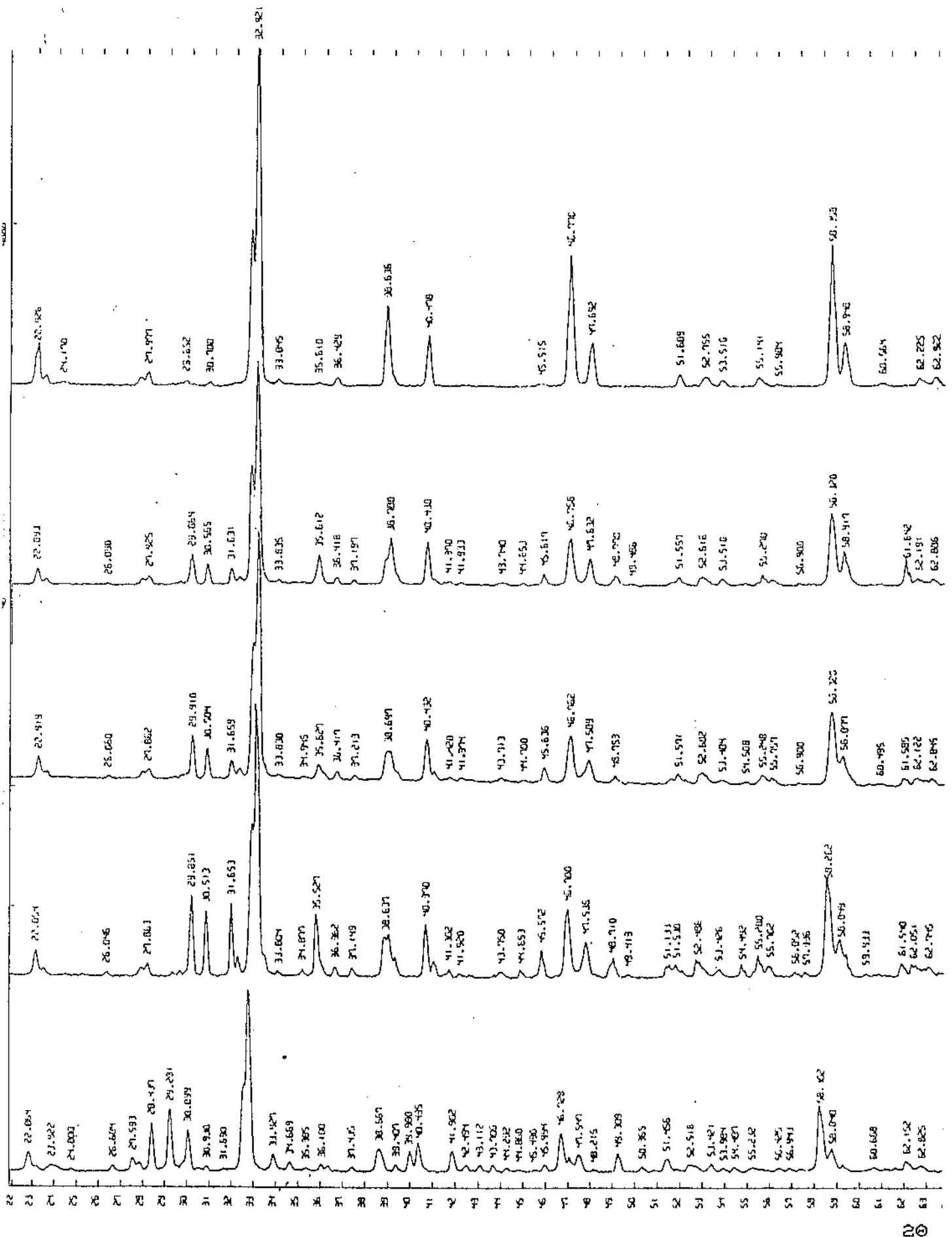


FIGURA 12. DIFRATOGRAMAS SIMULADOS





Em todos os difratogramas esteve presente a fase supercondutora. As outras fases também foram identificadas:

No difratograma B foram detetadas novamente as fases verde e CuO , mas em proporções maiores às do difratograma A, como mostramos no cálculo quantitativo na próxima seção. Estas mesmas fases se repetem nos difratogramas C e D em proporções diferentes. No difratograma E aparece uma nova fase, o óxido de Ba-Cu; a fase verde acusa pouca presença e o óxido de Cu não aparece.

Nas Tabelas 5, 6, 7, 8 e 9 apresentamos os resultados; uma comparação entre os valores experimentais e teóricos permite considerar-los como satisfatórios. Observamos um acordo aceitável tanto nas posições angulares 2θ (primeira coluna) como nas intensidades relativas I (segunda coluna), com pequenas discrepâncias Δ (na Tabela 5 correspondente ao difratograma A notamos uma maior discrepância para três picos, o que poderia dever-se a orientação preferencial no processo experimental). As fases às que correspondem as reflexões são incluídas na terceira coluna.

Finalmente, na Figura 13 apresentamos os difratogramas calculados incluindo a identificação das fases, um resultado que confirma nossas apreciações iniciais.

4.3. DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DAS FASES.

O seguinte passo depois de identificar as fases foi calcular as suas concentrações na mistura a partir dos difratogramas experimentais, seguindo o procedimento do Método de Padrão Externo da seção (2.1.3). Antes disto, as intensidades de Referência usando o fator de escala γ foram calculadas para cada fase.

DIFRATOGRAMA A - (AMOSTRA YBC-2)

2θ (GRAUS)			I			FASES
EXP.	CAL.	Δ	EXP.	CAL.	Δ	
22.93	22.86	0.07	11.4	7.6	3.8	Y
23.33	23.26	0.07	2.9	1.9	1.0	Y
24.17	24.14	0.03	0.7	0.3	0.4	Y
27.66	27.58	0.08	2.1	2.6	-0.5	Y
27.98	27.90	0.08	4.3	5.1	-0.8	Y
29.65	29.84	-0.19	1.4	0.4	1.0	V
30.70	30.61	0.09	1.4	0.7	0.7	Y-V
32.62	32.53	0.09	45.7	45.7	0.0	Y
32.92	32.83	0.09	100.0	100.0	0.0	Y
33.85	33.77	0.08	1.4	1.1	0.3	Y
35.61	35.56	0.05	0.7	0.3	0.4	C
36.43	36.35	0.08	2.1	2.0	0.1	Y
38.64	38.52	0.12	24.3*	8.5	15.8	Y-C
40.48	40.38	0.10	14.3	11.5	2.8	Y
45.52	45.52	0.00	0.7	0.4	0.3	Y-V
46.77	46.69	0.08	38.6*	20.2	18.4	Y-V
47.69	47.56	0.13	12.8	13.8	-1.0	Y
51.61	51.48	0.13	3.6	3.0	0.6	Y
52.76	52.66	0.10	2.9	1.3	1.6	Y
53.52	53.38	0.14	1.4	1.2	0.2	Y
55.14	55.25	-0.11	2.9	1.2	1.7	Y
55.98	55.83	0.15	0.7	0.7	0.0	Y
58.36	58.25	0.11	41.4*	26.8	14.6	Y
58.95	58.80	0.15	12.8	14.3	-1.5	Y
60.56	60.49	0.07	1.4	0.5	0.9	Y
62.23	62.25	-0.02	2.9	1.9	1.0	Y
62.92	62.77	0.15	2.9	2.9	0.0	Y

Y : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ V : Y_2BaCuO_5

C : CuO

(*) : Orientação preferencial.

T A B E L A 6

DIFRATOGRAMA B - (AMOSTRA YBC-5)

2 θ (GRAUS)			I			FASES
EXP.	CAL.	Δ	EXP.	CAL.	Δ	
22.89	22.86	0.03	6.4	7.6	-1.2	Y
23.29	23.26	0.03	3.2	1.9	1.3	Y
26.09	26.05	0.04	1.1	0.9	0.2	V
27.61	27.58	0.03	2.1	2.6	-0.5	Y
27.93	27.90	0.03	4.3	5.1	-0.8	Y
29.66	29.84	-0.18	12.8	14.1	-1.3	V
30.57	30.51	0.06	8.5	8.7	-0.2	V
31.63	31.65	-0.02	6.4	6.6	-0.2	V
32.56	32.53	0.03	53.2	46.2	7.0	Y
32.88	32.83	0.05	100.0	100.0	0.0	Y
33.84	33.77	0.07	2.1	1.1	1.0	Y
35.61	35.56	0.05	12.8	13.5	-0.7	V-C
36.42	36.35	0.07	3.2	2.0	1.2	Y
37.20	37.13	0.07	2.1	1.3	0.8	V
38.78	38.75	0.03	21.3	17.6	3.7	C
40.44	40.38	0.06	19.1	11.5	7.6	Y
41.37	41.40	-0.03	2.1	1.3	0.8	V
41.93	41.86	0.07	1.1	0.9	0.2	V
43.74	43.67	0.07	1.1	1.1	0.0	V
44.65	44.62	0.03	1.1	0.9	0.2	V
45.62	45.58	0.04	4.3	4.7	-0.4	V
46.76	46.69	0.07	21.3	20.9	0.4	Y-V
47.63	47.56	0.07	12.8	13.8	-0.1	Y
48.77	48.75	0.02	4.3	4.4	-0.1	V-C
49.49	49.36	0.13	1.1	0.5	0.6	V
51.56	51.48	0.08	3.2	3.3	-0.1	Y
52.62	52.51	0.11	4.3	2.6	1.7	Y-V
53.51	53.48	0.03	3.2	2.4	0.8	Y-C
55.27	55.24	0.03	4.3	3.1	1.2	Y
56.90	56.82	0.08	1.1	0.6	0.5	V
58.32	58.26	0.06	31.9	27.4	4.5	Y-C
58.92	58.80	0.12	14.9	14.4	0.5	Y-V
61.64	61.54	0.10	12.8	3.8	9.0	V-C
62.19	62.25	-0.06	3.2	2.2	1.0	Y
62.89	62.77	0.12	3.2	3.1	0.1	Y

DIFRATOGRAMA C - (AMOSTRA YBC-3)

2 θ (GRAUS)			I			FASES
EXP.	CAL.	Δ	EXP.	CAL.	Δ	
22.92	22.86	0.06	7.7	7.6	0.1	Y
23.32	23.26	0.06	2.9	1.9	1.0	Y
26.06	26.05	0.01	1.0	1.1	-0.1	V
27.64	27.58	0.06	2.9	2.6	0.3	Y
27.86	27.90	-0.04	3.8	5.1	-1.3	Y
29.91	29.84	0.07	17.3	16.5	0.8	V
30.58	30.51	0.07	11.5	10.2	1.3	V
31.66	31.65	0.01	7.7	7.7	0.0	V
32.59	32.53	0.06	53.8	45.9	7.9	Y
32.91	32.83	0.08	100.0	100.0	0.0	Y
33.83	33.77	0.06	1.9	1.1	0.8	Y
34.95	34.90	0.05	1.9	0.7	1.2	V
35.63	35.56	0.07	5.8	6.2	-0.4	V-C
36.42	36.35	0.07	3.8	2.0	1.8	Y
37.21	37.13	0.08	1.9	1.5	0.4	V
38.70	38.53	0.17	11.5	9.4	2.1	Y
40.43	40.38	0.05	17.3	11.5	5.8	Y
41.42	41.40	0.02	1.9	1.6	0.3	V
41.97	41.86	0.11	1.9	1.0	0.9	V
43.71	43.67	0.04	1.9	1.3	0.6	V
44.70	44.62	0.08	1.0	1.1	-0.1	V
45.64	45.58	0.06	5.8	5.4	0.4	V
46.76	46.69	0.07	19.2	21.0	-1.8	Y-V
47.59	47.56	0.03	9.6	13.8	-4.2	Y
48.75	48.73	0.02	2.9	2.3	0.6	V-C
51.57	51.48	0.09	3.8	3.3	0.5	Y-C
52.60	52.49	0.11	4.8	3.0	1.8	Y-V
53.48	53.47	0.01	1.9	1.6	0.3	Y-C
54.51	54.44	0.07	1.0	0.8	0.2	V
55.25	55.23	0.02	3.8	3.4	0.4	Y
55.76	55.79	-0.03	2.9	1.8	1.1	V
56.90	56.82	0.08	1.0	0.6	0.4	V
58.32	58.25	0.07	28.8	26.9	1.9	Y-C
58.88	58.80	0.08	11.5	14.4	-2.9	Y-V
60.50	60.49	0.01	1.0	0.5	0.5	Y
61.59	61.52	0.07	2.9	2.5	0.4	V-C
62.12	62.08	0.04	2.9	3.1	-0.2	Y-V
62.85	62.77	0.08	2.9	3.2	-0.3	Y-V

DIFRATOGRAMA D - (AMOSTRA YBC-4)

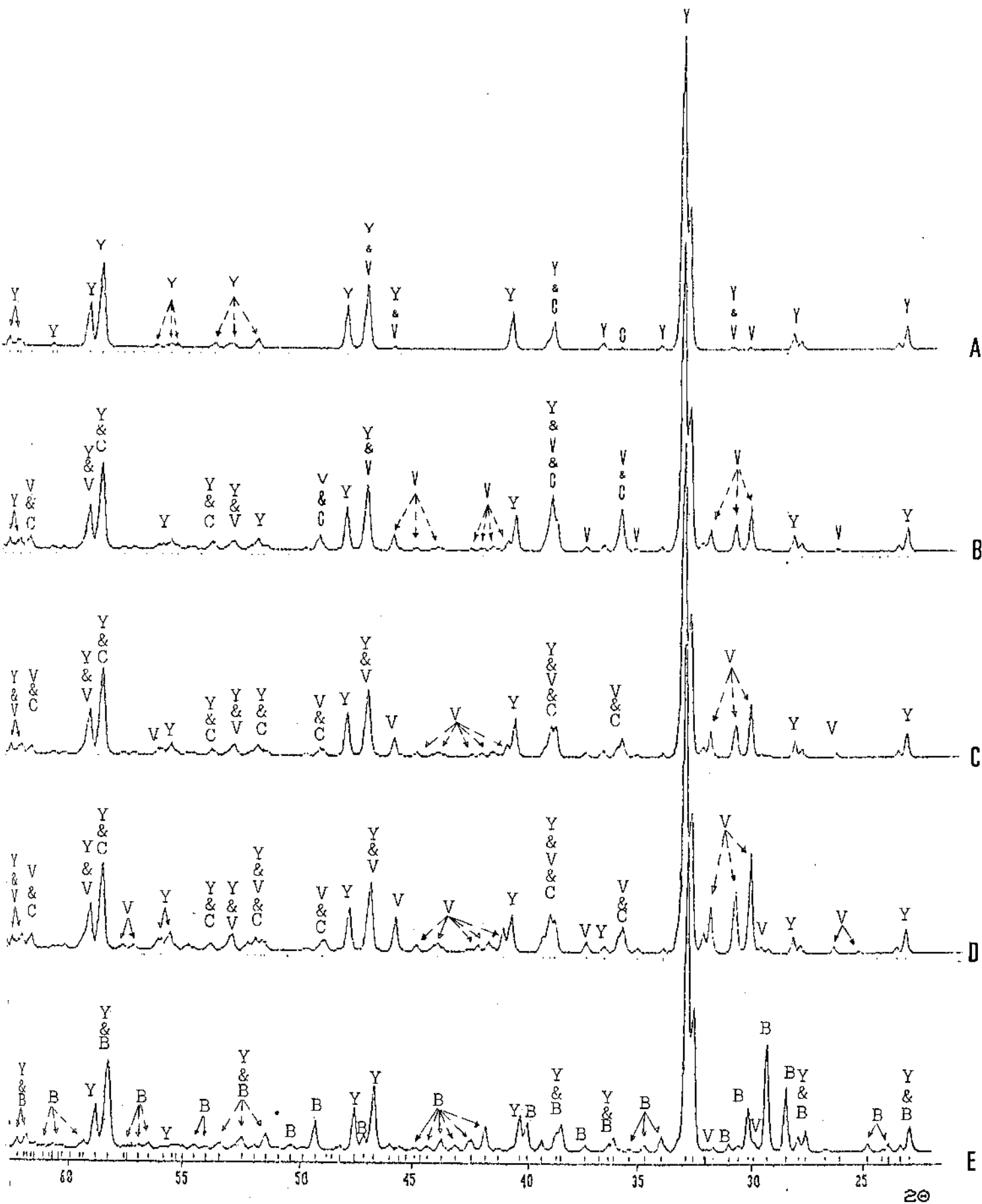
2 θ (GRAUS)			I			FASES
EXP.	CAL.	Δ	EXP.	CAL.	Δ	
22.85	22.86	-0.01	8.8	7.6	1.2	Y
23.25	23.26	-0.01	2.7	1.9	0.8	Y
26.05	26.05	0.00	1.8	2.2	-0.4	V
27.57	27.58	-0.01	3.5	2.6	0.9	Y
27.86	27.90	-0.04	4.4	5.1	-0.7	Y
29.85	29.84	0.01	30.1	32.0	-1.9	V
30.51	30.51	0.00	24.8	19.5	5.3	V
31.65	31.65	0.00	26.5	14.9	11.6	V
32.52	32.53	-0.01	56.6	46.0	10.6	Y
32.91	32.83	0.08	100.0	100.0	0.0	Y
33.80	33.77	0.03	1.8	1.1	0.7	Y
34.88	34.90	-0.02	2.7	1.4	1.3	V
35.53	35.56	-0.03	23.0	8.1	14.9	V-C
36.36	36.35	0.01	3.5	2.0	1.5	Y
37.15	37.13	0.02	3.5	2.9	0.6	V
38.64	38.54	0.10	15.9	10.0	5.9	Y-V-C
40.37	40.38	-0.01	19.5	11.5	0.8	Y
41.38	41.40	-0.02	3.5	3.0	0.5	V
41.92	41.86	0.06	1.8	1.9	-0.1	V
43.75	43.67	0.08	1.8	2.5	-0.7	V
44.65	44.62	0.03	3.5	2.2	1.3	V
45.57	45.58	-0.01	10.6	10.2	0.4	V
46.70	46.69	0.01	24.8	21.7	3.1	Y-V
47.54	47.56	-0.02	13.3	13.9	-0.6	Y
48.71	48.71	0.00	7.1	3.4	3.7	V-C
49.41	49.36	0.05	0.9	0.9	0.0	V
51.13	51.11	0.02	5.3	2.5	2.8	Y-V
51.53	51.47	0.06	5.3	3.6	1.7	V
52.49	52.48	0.01	7.1	5.2	1.9	Y-V
53.43	53.48	-0.05	3.5	1.8	1.7	Y-C
54.49	54.44	0.05	5.3	1.6	3.7	V
55.20	55.23	-0.03	8.0	5.6	2.4	Y
55.70	55.77	-0.07	3.5	2.9	0.6	Y
56.85	56.82	0.03	1.8	1.2	0.6	V
57.34	57.29	0.05	1.8	1.2	0.6	V
58.26	58.25	0.01	37.2	27.0	10.2	Y-C
58.85	58.80	0.05	14.2	14.5	-0.3	Y
59.93	59.95	-0.02	0.9	0.9	0.0	V
61.54	61.51	0.03	5.3	4.1	1.2	V-C
62.05	62.07	-0.02	5.3	4.1	1.2	Y-V
62.75	62.76	-0.01	3.5	3.5	0.0	Y-V

T A B E L A 9
DIFRATOGRAMA E - (AMOSTRA YBC-1)

2θ (GRAUS)			I			FASES
EXP.	CAL.	Δ	EXP.	CAL.	Δ	
22.86	22.86	0.00	10.5	8.1	2.4	Y-B
23.26	23.26	0.00	2.6	1.9	0.7	Y
23.92	23.83	0.09	2.6	2.2	0.4	B
24.80	24.82	-0.02	1.3	2.7	-1.4	B
26.68	26.69	-0.01	2.6	0.9	1.7	B
27.59	27.58	0.01	7.9	6.9	1.0	Y-B
27.89	27.89	0.00	5.3	5.2	0.1	Y-B
28.44	28.46	-0.02	26.3	20.9	5.4	B
29.28	29.31	-0.03	34.2	34.7	-0.5	B
29.88	29.86	0.02	5.3	2.9	2.4	V
30.10	30.12	-0.02	23.7	14.4	9.3	B
30.93	30.94	-0.01	2.6	2.3	0.3	B
31.69	31.65	0.04	1.3	1.2	0.1	V
32.53	32.53	0.00	47.4	46.5	0.9	Y
32.92	32.83	0.09	100.0	100.0	0.0	Y
33.93	33.94	-0.01	9.2	4.8	4.4	B
34.67	34.69	-0.02	5.3	2.1	3.2	B
35.39	35.40	-0.01	1.3	0.6	0.7	B
36.10	36.10	0.00	2.6	4.5	-1.9	B
37.44	37.44	0.00	2.6	1.8	0.8	B
38.67	38.74	-0.07	13.2	6.3	6.9	Y-B
39.41	39.43	-0.02	3.9	3.5	0.4	B
39.99	40.06	-0.07	10.5	9.0	1.5	B
40.44	40.38	0.06	15.8	11.8	4.0	Y
41.90	41.90	0.00	10.5	7.8	2.7	B
42.49	42.50	-0.01	2.6	3.6	-1.0	B
43.11	43.10	0.01	3.9	1.7	2.2	B
43.71	43.70	0.01	3.9	3.5	0.4	B
44.29	44.31	-0.02	2.6	1.4	1.2	B
44.86	44.87	-0.01	1.3	0.9	0.4	B
45.49	45.57	-0.08	1.3	1.0	0.3	V
45.99	46.00	-0.01	3.9	1.9	2.0	B
46.73	46.69	0.04	21.1	20.5	0.6	Y
47.55	47.56	-0.01	10.5	13.9	-3.4	Y
48.22	48.23	-0.01	1.3	1.1	0.2	B
49.31	49.33	-0.02	10.5	9.1	1.4	B
50.37	50.38	-0.01	2.6	1.7	0.9	B
51.46	51.46	0.00	7.9	5.0	2.9	Y-B
52.52	52.48	0.04	3.9	3.7	0.2	Y-B
53.42	53.44	-0.02	3.9	2.1	1.8	Y-B
53.98	53.99	-0.01	2.6	0.9	1.7	B
54.49	54.48	0.01	2.6	1.5	1.1	B
55.23	55.25	-0.02	2.6	1.5	1.1	Y
56.43	56.47	-0.04	1.3	1.7	-0.4	B
56.94	56.92	0.02	1.3	1.5	-0.2	B
58.30	58.26	0.04	36.8	28.2	8.6	Y-B
58.84	58.80	0.04	13.2	14.5	-1.3	Y
60.67	60.74	-0.07	1.3	1.4	-0.1	B
62.15	62.11	0.04	5.3	4.3	0.1	Y-B
62.83	62.77	0.06	2.6	3.3	-0.7	Y-B

B : BaCuO₂.

FIGURA 13 . DIFRATOGRAMAS SIMULADOS COM ESPECIFICAÇÃO DAS FASES.



V : fase verde.

B : Óxido de Ba-Cu.

A precisão dos resultados está limitada pela influência dos fatores experimentais descritos no Capítulo I que incluem a orientação preferencial, considerada uma das mais importantes causas de erros nas medições.

4.3.1. CÁLCULO DAS INTENSIDADES DE REFERÊNCIA.

Todos os picos de intensidade máxima de cada fase nos diagramas experimentais foram resolvidos, com exceção da fase verde no difratograma E que apresentou certa superposição com um dos picos da fase de óxido de Ba-Cu.

A intensidade integrada do pico máximo de cada fase foi calculada medindo a área descrita pelo perfil de pico, e aplicamos a equação (2.30) para o cálculo das intensidades de referência, considerando o corundum como padrão. Os fatores de estrutura F_T foram calculados aplicando o programa LAZY-PULVERIX. Os resultados são mostrados na Tabela 10.

4.3.2. CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES.

Com os valores K_i obtidos para cada fase determinamos as concentrações aplicando a equação (2.23). A Tabela 11 mostra os resultados :

O difratograma A corresponde a uma fase "quase pura" do composto supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, a fase verde e o óxido de Cu juntos representam uma pequena percentagem (<1%). No difratograma B a situação é diferente; estas fases aparecem acrescentadas em percentagens maiores que 10%, diminuindo no difratograma C. É no difratograma D que estas fases alcançam suas maiores percentagens.

T A B E L A 10

INTENSIDADES DE REFERENCIA

	M	Lp	$ F ^*$	V (Å ³)	ρ (gr/cc)	$\mu(\text{cm}^{-1})$ $\left[\frac{\lambda}{\text{cu}\mu\alpha} \right]$	$\gamma \times 10^9$	k_i
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	3.987	124.9	0.518	1.0
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	4	22.28	175.5	173.54	6.37	-	-	4.44
Y_2BaCuO_5	8	27.3	310.0	490.94	6.20	-	-	4.33
CuO	4	18.69	83.09	81.08	6.51	-	-	3.72
BaCuO_2	6	28.42	3748.1	6111.42	5.69	-	-	3.49

(&) : LAZY-PULVERIX

T A B E L A 11

CONCENTRAÇÕES DAS FASES (X_i)

DIF. AMOSTRA FASES			PICOS SELEC.		K _i	CONCENTRAÇÃO		
			2θ	I*		X _i	%	X _T
A	YBC-2	V	29.65	0.02	4.33	0.0056	<1	~ 1
		Y	32.92	3.63	4.44	0.9927	99.3	
		C	35.61	0.005	3.72	0.0016	<1	
B	YBC-5	V	29.86	0.24	4.33	0.1003	10.0	1
		Y	32.89	1.92	4.44	0.7829	78.3	
		C	35.61	0.24	3.72	0.1168	11.7	
C	YBC-3	V	29.91	0.27	4.33	0.0904	9.0	1
		Y	32.85	2.68	4.44	0.8746	87.5	
		C	35.63	0.09	3.72	0.0350	3.5	
D	YBC-4	V	29.85	0.53	4.33	0.1379	13.8	1
		Y	32.79	2.93	4.44	0.7438	74.4	
		C	35.53	0.39	3.72	0.1182	11.8	
E	YBC-1	V	29.88	0.03	4.33	0.0125	1.2	1
		Y	32.82	1.93	4.44	0.7855	78.6	
		B	29.28	0.39	3.49	0.2019	20.2	

I* : Intensidade Integrada.

Na amostra do difratograma E a concentração de BaCuO_2 é aproximadamente 25% da concentração da fase supercondutora. A fase verde está presente em aproximadamente 1%, se consideramos a superposição com um dos picos do óxido de Ba-Cu.

Em todas as amostras a fase supercondutora representa a fase dominante, com a mais alta percentagem de concentração, de 74% a 99%.

C A P I T U L O V

C O M E N T Á R I O S E C O N C L U S Õ E S

Logo que a ciência da Natureza e da História tenham incorporado a si a doutrina dialética, toda essa miscelânea filosófica - com exceção da teoria pura do pensamento - será superflua e se dissolverá no corpo da ciência positiva.

F. ENGELS.

5.1 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.

Os difratogramas de misturas, em geral, são diagramas complicados e de difícil identificação por métodos tradicionais como o formulado por Hanawalt et.al.¹ A falta de resolução de picos por superposição de reflexões de duas ou mais fases constitui um dos grandes inconvenientes deste método, pois geralmente é preciso fazer vários testes demorados assumindo criteriosamente as fases mais prováveis, até encontrar as que permitam uma boa correspondência entre as reflexões observadas e as reportadas pelo PDF.

Neste sentido, programas de simulação de difratogramas como os utilizados neste trabalho representam uma alternativa muito eficaz em razão da precisão dos resultados, da qualidade da simulação e da rapidez do processo de identificação. Na simulação de nossos difratogramas, considerando adequadamente as fases mais prováveis, medimos as intensidades dos picos a partir de suas alturas. As alturas máximas de cada fase foram usadas como referência para conseguir uma representação qualitativa aproximada dos difratogramas experimentais.

Por outro lado, a perda de informação como resultado da superposição de picos é uma inconveniência quase sempre esperada quando usamos o método de pó. Nosso caso não foi a exceção, foram encontrados vários picos com esta característica, mas afortunadamente os picos mais representativos por sua intensidade foram suficientemente resolvidos, o que permitiu ter uma idéia inicial das possíveis fases presentes na mistura e fazer as simulações.

No que se refere ao aspecto quantitativo do trabalho apresentado aqui, a conveniência do método quantitativo aplicado é evidente, pois não requereu o uso de padrão interno na mistura

para calcular a concentração das fases, este interviu somente nos cálculos, através das Intensidades de Referência. No PDF podem ser encontrados os valores destas intensidades para diversos compostos; caso contrário, podem ser medidas experimentalmente ou, ainda melhor, calculadas pelo método teórico aqui descrito, como fizemos para as fases analisadas.

As concentrações foram calculadas considerando as intensidades integradas; estas foram obtidas medindo as áreas descritas pelos perfis de pico.

A precisão na medida das intensidades é fundamental na análise quantitativa, como temos visto; por tal razão é preciso levar em conta os fatores que provocam erros sistemáticos nestas medições, como os numerados no Capítulo I.

É importante destacar a influência da orientação preferencial por ser um dos efeitos indesejáveis mais freqüentes e de difícil controle. A aplicação adequada de métodos corretivos como os sugeridos no Capítulo I pode diminuir consideravelmente esta ocorrência. No nosso caso, a falta de amostra em quantidade suficiente para repetir as experiências, além das condições experimentais relativas ao equipamento, não permitiram melhorar os resultados respeito da orientação preferencial.

A identificação de todas as fases constitui aspecto fundamental para a aplicação do método quantitativo estudado, não sendo válido para componentes ou fases desconhecidas e não cristalinas. Neste último caso o método convencional de Padrão Interno é o indicado, pois pode ser usado quando nosso interesse está referido a apenas uma ou algumas das fases da mistura.

5.2. CONCLUSÕES.

Da avaliação anterior podemos estabelecer as seguintes conclusões :

1. A simulação de diagramas de difração por métodos computacionais constitui um importante instrumento na identificação de fases em misturas, proporcionando resultados aceitáveis como os obtidos no nosso caso. A utilidade dos programas DEBYE e MIXDEB para este objetivo é evidente.
2. As concentrações das fases em misturas são satisfatoriamente calculadas pelo método de Padrão Externo, não se precisando incluir padrão na mistura. É necessário, no entanto, o cálculo teórico das intensidades de referência.
3. A análise por Difractometria de Raios X determinou a ocorrência das fases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Y_2BaCuO_5 , CuO e BaCuO_2 em amostras de Y-Ba-Cu-O preparadas com diferentes relações catiónicas. As concentrações foram calculadas usando o Método de Padrão Externo. As intensidades de referência para estes compostos, não existentes na literatura, foram calculadas teóricamente.

Os resultados apresentados aqui podem ser melhorados se atenuarmos os efeitos da orientação preferencial nas amostras e da superposição de picos nos difratogramas. A superposição pode ser resolvida aplicando programas de refinamento de perfil como o elaborado por Rietvelt¹⁴.

Segue em continuação um esquema que descreve a metodologia proposta neste trabalho.

MÉTODOS DE ANÁLISE DE FASES CRISTALINAS

INTERPRETAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS

ANÁLISE QUALITATIVA

MÉTODOS COMPUTACIONAIS

PROGRAMA DEBYE

PROGRAMA MIXDEB

ANÁLISE QUANTITATIVA PELO
MÉTODO DE PADRÃO INTERNO

NÃO

FASES IDENTIFICADAS

SIM

ANÁLISE QUANTITATIVA PELO
MÉTODO DE PADRÃO EXTERNO

PROGRAMA LAZY-PULVERIX

CÁLCULO DAS INTENSIDADES
DE REFERÊNCIA

CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES

No fluxograma mostramos as duas etapas do processo : a identificação das fases da mistura (análise qualitativa) e a determinação das concentrações (análise quantitativa).

A identificação das fases está precedida de uma consulta previa ao diagrama de fases do sistema em estudo e uma interpretação dos difratogramas experimentais, o que facilita a análise qualitativa. A partir desta interpretação aplicamos os programas de simulação DEBYE e MIXDEB que permitirão confirmar a presença das fases cuja existência foi asumida, sempre que o difratograma calculado e o experimental chegem a uma coincidência aceitável.

Quando a análise qualitativa descrita é bem sucedida e todas as fases são identificadas, então o cálculo das concentrações é feito pelo Método de Padrão Externo usando as Intensidades de Referência. Se todas as fases não são identificadas, então o Método de Padrão Interno é o indicado para obter as concentrações das fases identificadas.

A P Ê N D I C E A

DESCRIÇÃO DAS FASES

DO MATERIAL SUPERCONDUTOR Y-Ba-Cu-O

SIMETRIA : Ortorrômbico

GRUPO ESPACIAL : Pmmm

PARAMETROS : $a = 3.821$

DE REDE (Å) $b = 3.885$

$c = 11.676$

POSIÇÕES ATÔMICAS : Y $(1/2, 1/2, 1/2)$

Ba $(1/2, 1/2, 0.1841)$

Cu $(0, 0, 0)$

Cu $(0, 0, 0.3549)$

O $(0, 0, 0.1581)$

O $(1/2, 0, 0.3779)$

O $(0, 1/2, 0.3777)$

O $(0, 1/2, 0)$

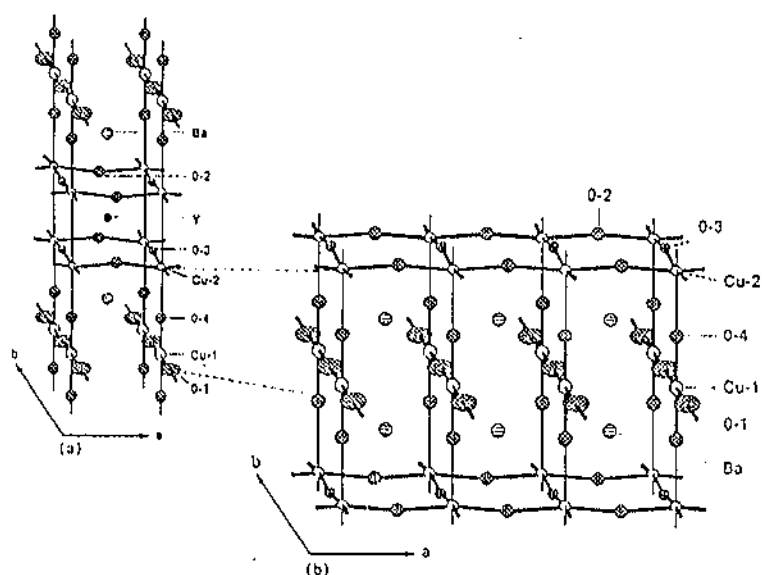


FIGURA A.1. (a) Estrutura ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
(b) Acoplamento das camadas de CuO_2 .

SIMETRIA : Ortorrômbico

GRUPO ESPACIAL : Pnma

PARAMETROS : a = 12.176
DE REDE (Å) b = 5.655
c = 7.130

POSIÇÕES ATÔMICAS : Y (0.0738, 0.75, 0.3959)
Y (0.2883, 0.75, 0.1163)
Ba (0.0952, 1/4, 0.0698)
Cu (0.6595, 0.75, 0.7126)
O (0.5681, 0.507, 0.8345)
O (0.7712, 0.503, 0.6432)
O (0.60, 0.75, 0.422)

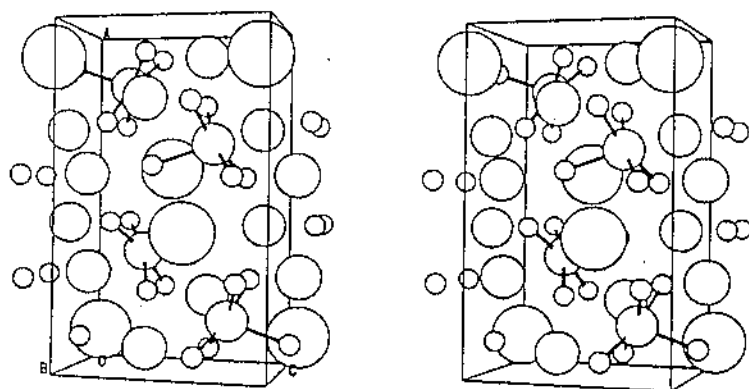


FIGURA A. 2. Vista da cela unitária de Y_2BaCuO_5 . Os enlaces Cu-O são mostrados. Os círculos maiores são Ba^{2+} .

SIMETRIA : Monoclínico

GRUPO ESPACIAL : C 2/c

PARÂMETROS : a = 4.6837

DE REDE b = 3.4226

c = 5.1288

β = 99.54°

POSIÇÕES ATÔMICAS : Cu (1/4, 1/4, 0)

O (0, y, 1/4)

y = 0.4184

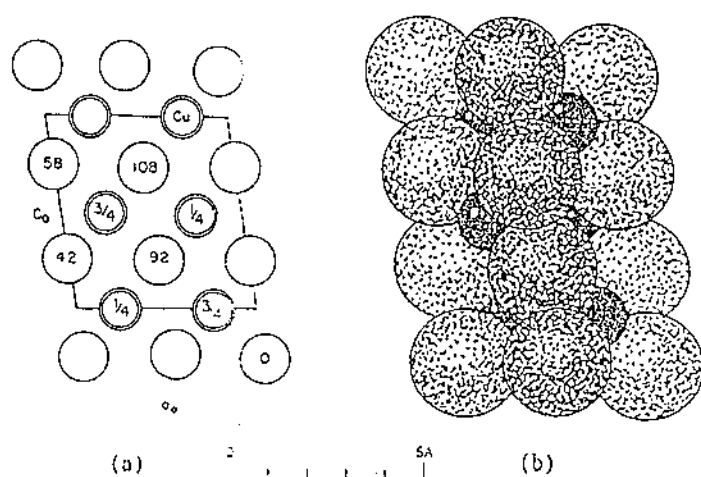


FIGURA A.3. (a) Estrutura monoclinica do CuO projetada na direção do eixo b_0 . (b) Empacotamento de CuO. Os círculos pretos são átomos de oxigênio.

A. 4. BaCuO_2 .¹⁸

SIMETRIA : Cúbico

GRUPO ESPACIAL : $I m\bar{3}m$

PARAMETROS : $a = 18.283$
DE REDE (Å)

POSICÕES ATÔMICAS : Ba (0, 0.1506, 0.3097)
Ba (0, 0.3651, 0.3651)
Ba (0.177, 0.177, 0.177)
Cu (0.25, 0.3505, 0.1495)
Cu (0, 0.1257, 0.1257)
Cu (0.2059, 0, 0,)
Cu (0.4292, 0, 0,)
O (0.075, 0.075, 0.186)
O (0, 0, 0.329)
O (0.144, 0.144, 0.345)
O (0.231, 0.231, 0.587)
O (0, 0.5, 0.25)
O (0, 0.092, 0.447)

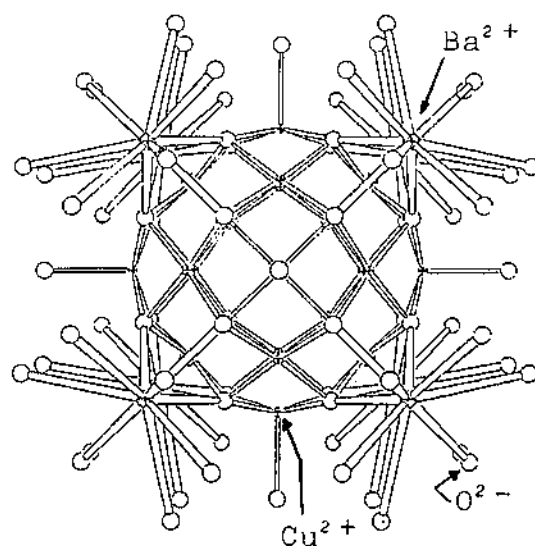


FIGURA A. 4. Estrutura do BaCuO_2 . Círculos pequenos com cruz: Cu^{2+} ,
círculos grandes com cruz: Ba^{2+} , círculos sem cruz: O^{2-}

B I B L I O G R A F I A

1. J.D. Hanawalt, H. Rinn e L.K. Frevel. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 457 (1938).
2. H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.J.C. Wilson. X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials. Reinhold Pub. Corp. N.Y., 399 (1960).
3. Powder Diffraction File-Inorganic. Ed. JCPDS. Swarthmore, USA (1973).
4. M. Calligaris e S. Geremia. X-Ray Powder Programmes on IBM Compatible PC. U. Trieste.
5. K. Yvon, W. Jeitschko e E. Parthé. LAZY-PULVERIX. J. Appl. Cryst., 10, 73 (1977).
6. H.P. Klug e L.E. Alexander. X-Ray Diffraction Procedures (2da. ed.). John Wiley & Sons, Inc. (1974).
7. F.H. Chung. J. Appl. Cryst., 7, 519 (1974).
8. F.H. Chung. J. Appl. Cryst., 7, 526 (1974).
9. C.R. Hubbard e E.H. Evans. J. Appl. Cryst., 9, 169 (1976).
10. B.E. Warren. X-Ray Diffraction. Adison-Wesley Publ. Co. (1964).
11. G.W. Brindley. Phil Mag. 36, 347-369 (1945).
12. O.F.de Lima, A.C.G. Martins, I. Torriani, S.P. de Campos. Superconducting Transition for Y-Ba-Cu-O samples aged and measured under Oxygen. Proc. of the Int. Conf. on Transport Prop. of Supercond. Rio de Janeiro, Brasil, 1990. Ed. R.Nicol'sky (World Scientific).

13. W. Wong-Ng, M.A. Kuchinski, H.F. McMurdie e B.Paretzkin. Powder Diffraction, Vol.4, No.1 (1989).
14. H.M. Rietveld. J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969).
15. M.A. Beno, L. Soderholm, D.W. Capone, et.al. Appl. Phys. Lett. 51, 1 (1987).
16. S.F. Watkins e F.R. Fronczek. Acta Cryst., C44, 3-6 (1988).
17. S. Asbrink e L-J.Norrby. Acta Cryst., B26, 8 (1970).
18. W. Gutau e Müller-Buschbaum. J. Less-Common Met., 152, (1989) L11-L13.
19. B. Grzeta e S. Popovic. J. Appl. Cryst., 18, 80-84 (1985).
20. L.V. Azároff e M.J. Buerger. The Powder Method. Ed. Mc Graw-Hill Book Company (1958).
21. L.V. Azároff. Elements of X-Ray Crystallography. Ed. Mc Graw-Hill Book Company (1968).
22. E.W. Nuffield. X-Ray Diffraction Methods. John Wiley and Sons, Inc. (1966).
23. M. Oda, T. Murakami, Y. Enomoto, M. Suzuki. Japanese Journal of Appl. Phys. Vol.26, No.5, L804-L806 (1987).
24. R.W.G. Wyckoff. Crystal Structures. John Wiley & Sons, N.Y. (1964).