

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação

Síntese, microestrutura e método Rietveld em amostras supercondutoras de
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Gabriel Martins dos Santos

Pelotas, 2025

Gabriel Martins dos Santos

**Síntese, microestrutura e método Rietveld em amostras supercondutoras de
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias
Coorientador(es): Profa. Dra. Águeda Maria Turatti e
Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira.

Pelotas, 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

S237s Santos, Gabriel Martins dos

Síntese, microestrutura e método Rietveld em amostras supercondutoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [recurso eletrônico] / Gabriel Martins dos Santos ; Fábio Teixeira Dias, orientador ; Águeda Maria Turatti, Valdemar das Neves Vieira, coorientadores. — Pelotas, 2025.
116 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Supercondutor. 2. Microestrutura. 3. Método Rietveld. I. Dias, Fábio Teixeira, orient. II. Turatti, Águeda Maria, coorient. III. Vieira, Valdemar das Neves, coorient. IV. Título.

CDD 537.623

Gabriel Martins dos Santos

**Síntese, microestrutura e método Rietveld em amostras supercondutoras de
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 21 de fevereiro de 2025.

Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **FABIO TEIXEIRA DIAS**
Data: 21/03/2025 10:57:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias (Orientador)
Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Documento assinado digitalmente
 **CARLOS ALBERTO VAZ DE MORAIS JUNIOR**
Data: 21/03/2025 11:03:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Alberto Vaz de Moraes Junior
Doutor em Física pela Universidade Federal de Santa Maria.

Documento assinado digitalmente
 **PAULA ROBERTA KERN**
Data: 21/03/2025 18:58:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof(a). Dr(a). Paula Roberta Kern
Doutora em Física pela Universidade Federal de Santa Maria.

**À minha irmã Gislândia,
que desde a graduação me incentiva na busca pelo conhecimento
e é minha maior inspiração profissional e de vida.**

AGRADECIMENTOS

Sou profundamente grato à todos que, de alguma forma, estiveram ao meu lado ao longo desta jornada acadêmica. Com amizade, incentivo e apoio, todos voês tornaram este trabalho possível. Em especial, meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador, professor Dr. Fábio Teixeira Dias, por sua paciência, orientação e valerosos conselhos, tanto acadêmicos quanto alguns pessoais, que me ajudaram a superar desafios nos momentos finais deste trabalho e a concluir esta dissertação. Sua ajuda, desde a iniciação científica, foi fundamental para o meu crescimento, e sua generosidade em compartilhar conhecimento, em todas as discussões que tivemos, fez toda a diferença.

À minha família. Mesmo de longe, vocês foram a base e meu apoio em diversos momentos desta jornada. Obrigado por acreditarem em mim em meus diversos momentos de incerteza e dificuldades.

Ao meu namorado, Juliano, que desde o momento que o conheci, na metade desta jornada acadêmica, me apoiou incondicionalmente, ouviu pacientemente minhas reclamações, e também serviu de grande base em diversos momentos de incerteza. Foi a maior sorte do mundo ter conhecido você, te amo.

Ao meu coorientador, professor Dr. Valdemar, pelos ricos momentos em que passamos juntos no laboratório e pelos conhecimentos trocados durante as disciplinas. À minha coorientadora, professora Dra. Águeda, pelas medidas de raios-X, MEV e EDS, realizadas no laboratório do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-Sul) e por toda sua disponibilidade e conhecimento compartilhado para a realização deste trabalho. Ao professor Dr. Carlos, sinto que de forma singela, suas considerações desde a qualificação acertada deste trabalho fizeram grande diferença para mim. Ao professor Dr. Douglas, que me ajudou em um dos momentos mais difíceis na elaboração desta dissertação, que foi o refinamento Rietveld de minhas amostras, seu apoio e disponibilidade para me ajudar a resolver todos os problemas que tive foi essencial para a finalização deste trabalho.

Aos meus colegas de mestrado, especialmente à minha amiga Sarah, com quem compartilho desabafos, conquistas e desafios. Seu apoio e a troca de experiências que obtivemos desde a graduação foram essenciais para o meu crescimento acadêmico e pessoal. À minha amiga e colega de grupo Alice, com quem sempre troco valorosas discussões sobre a área de pesquisa, dicas, desabafos e que sempre está disponível para ajudar. Vocês ajudaram a tornar essa jornada muito mais leve e mais interessante.

Aos meus amigos Adam, Kael e Juliana, que de uma forma muito especial e indireta contribuíram com este trabalho, com risadas, desabafos, fofocas durante os cafés e as nossas jogatinas. Vocês fazem eu me sentir mais leve e mais capaz. Obrigado por sempre estarem comigo e acreditarem mim quase como a minha família. Amo vocês.

À CAPES, pelo apoio financeiro por meio da bolsa de pesquisa, possibilitando a realização deste trabalho.

“Podemos ser pequenos e frágeis em comparação com o cosmos, mas de uma forma muito real ele existe só para você. Porque o universo que você vê é o que escolheu dentre todos os universos possíveis, e é por isso que você está aqui. Portanto, por pior que as coisas fiquem eu sempre digo, não olhe para baixo, mas para as estrelas.”
Stephen Hawking.

RESUMO

SANTOS, Gabriel Martins dos. **Síntese, microestrutura e método Rietveld em amostras supercondutoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 2025. 116 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

O presente trabalho investigou a formação de microestruturas em amostras monocristalinas e policristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e do método Rietveld. Para a realização destas análises, foram utilizadas duas técnicas de crescimento, a técnica de sinterização para a fabricação da amostra policristalina e a técnica de auto-fluxo para a monocristalina. Nas imagens obtidas por MEV, observou-se que a amostra policristalina apresentou uma superfície porosa e heterogênea, com variados tamanhos de grãos, enquanto a amostra monocristalina exibiu uma estrutura compacta e sem porosidade. A análise química feita através da Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) confirmou a pureza dos elementos e a homogeneidade composicional de ambas as amostras. A partir do refinamento Rietveld para a amostra policristalina foram obtidos importantes resultados, como os parâmetros de rede da amostra, a identificação de fases extras presentes e o percentual referente a cada uma delas. Para a amostra monocristalina o refinamento Rietveld não pode ser realizado, como será explicado durante o trabalho, porém foram utilizados métodos alternativos para se obter informações sobre sua microestrutura. Utilizando a equação de Scherrer, foi possível determinar o tamanho do cristalito, para a amostra policristalina (52, 34 nm), e com isso foi possível verificar a orientação do plano que está presente em maior quantidade nesta amostra.

Palavras-chaves: supercondutor, microestrutura, método Rietveld.

ABSTRACT

SANTOS, Gabriel Martins dos. **Síntese, microestrutura, difração de raios-X e método Rietveld em amostras supercondutoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 2025. 116 f. Dissertation (Masters in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Institute of Physics and Mathematics, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

This work investigated the formation of microstructures in single-crystal and polycrystalline samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), and the Rietveld method. For these analyses, two growth techniques were employed: the sintering method for fabricating the polycrystalline sample and the self-flux method for the single-crystal sample. SEM images revealed that the polycrystalline sample exhibited a porous and heterogeneous surface with varying grain sizes, while the single-crystal sample displayed a compact and non-porous structure. The chemical analysis by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) confirmed the elemental purity and compositional homogeneity of both samples. Through the Rietveld refinement of the polycrystalline sample, significant results were obtained, including the lattice parameters, the identification of secondary phases, and their respective proportions. For the single-crystal sample, Rietveld refinement could not be performed, as explained in the study, however, alternative methods were employed to gather information about its microstructure. Using the Scherrer equation, the crystallite size of the polycrystalline sample is 52,34 nm, which also enabled the identification of the plane orientation most prominently present in this sample.

Keywords: superconductor, microstructure, Rietveld method.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Evolução na temperatura crítica de supercondutores ao longo dos anos	15
Figura 2 – Estrutura cristalina do $La_{2-x}Ba_xCuO_4$	16
Figura 3 – Diagrama de fases do sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$	17
Figura 4 – Difratoograma de raios X do sistema Y211	18
Figura 5 – Estrutura cristalina do Y_2BaCuO_5	19
Figura 6 – Resistência do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino em função da temperatura	20
Figura 7 – Comportamento de T_c em função de δ	21
Figura 8 – Estrutura cristalina (célula unitária) do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	22
Figura 9 – Esquema para representação da interferência de O nas cadeias de $Cu - O$	23
Figura 10 – Resistividade nas direções a, b e c para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	24
Figura 11 – Resistência elétrica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em função da temperatura para diversos valores de campo magnético aplicado	25
Figura 12 – Curvas de $d\rho/dT$ para para diferentes valores de campos magnéticos aplicados do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	25
Figura 13 – Etapas do processo de sinterização	27
Figura 14 – Representação de uma amostra crescida por (a) processo não direcional (b) processo direcional	28
Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura para uma amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescida pela técnica Sol-Gel	29
Figura 16 – Representação esquemática da técnica de <i>deep coating</i> . a) imersão; b) umidificação; c) retirada do substrato	31
Figura 17 – Representação esquemática da técnica de <i>spin coating</i> . a) solução precursora é depositada sobre o substrato; b) devido à força centrífuga a solução precursora se espalha uniformemente sobre o substrato	32
Figura 18 – Representação esquemática do fenômeno de polarização parcial que ocorre em um feixe de raios X ao ser difratado pela amostra. A ilustração mostra como as componentes perpendiculares do feixe se comportam, com a intensidade da componente vertical diminuindo em função do ângulo de difração, enquanto a componente horizontal permanece inalterada	38
Figura 19 – Representação do fator de espalhamento para o átomo j em repouso (f_{j0}) e incluindo os efeitos das vibrações térmicas (f_j)	40
Figura 20 – Tela de abertura do programa Fullprof	51

Figura 21 – Interface ED-PCR do software Fullprof evidenciando a opção de conversão CIF para PCR e as opções de refinamento desativadas . . .	51
Figura 22 – Interface ED-PCR - <i>Aba: Pattern Calculation/Peak Shape</i>	52
Figura 23 – Interface ED-PCR - <i>Aba: Refinement</i>	53
Figura 24 – Interface ED-PCR - <i>Aba: Refinement - Profile</i>	53
Figura 25 – Interface ED-PCR - <i>Aba: Refinement - Instrumental</i>	54
Figura 26 – Interface ED-PCR - <i>Aba: Refinement - Background</i>	54
Figura 27 – Interface ED-PCR evidenciando a opção <i>Run</i> do programa	54
Figura 28 – Tratamento térmico utilizado para a primeira calcinação da amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	57
Figura 29 – Tratamento térmico utilizado para a segunda calcinação da amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	58
Figura 30 – Tratamento térmico utilizado para a terceira calcinação da amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	58
Figura 31 – Tratamento térmico utilizado para a sinterização da amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	59
Figura 32 – Amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizada neste trabalho . . .	60
Figura 33 – Disposição do cadinho com inclinação de 20° em relação à horizontal do forno	62
Figura 34 – Tratamento térmico utilizado para o crescimento do monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	63
Figura 35 – Cadinho com monocristais e resíduo de fluxo sólido	64
Figura 36 – Tamanho de um monocristal usando folha quadriculada de 1x1mm .	65
Figura 37 – Tratamento térmico adotado para oxigenação do monocristal	65
Figura 38 – Esquema representativo da parte interna de um tubo de raios X . .	68
Figura 39 – Espectro de emissão de raios X, destacando em (a) as duas radiações que compõem o espectro e, em (b), um zoom no pico K_α , evidenciando as contribuições individuais $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$	69
Figura 40 – Espectro característico de raios X, ilustrando as condições (a) sem filtragem e (b) com filtragem	69
Figura 41 – Ilustração geométrica da lei de Bragg	70
Figura 42 – Difratorômetro de raios X	71
Figura 43 – Parte interna do difratorômetro de raios X com configuração Bragg-Brentano($\theta - \theta$) onde em 1 - temos o tubo de raios X, 2 - Goniômetro, 3 - Detector e 4 - suporte para o porta amostra	72
Figura 44 – Configurações para a geometria parafocal Bragg-Brentano a) ($\theta - \theta$); b) e c) ($\theta - 2\theta$)	72
Figura 45 – Geometria Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$)	73

Figura 46 – Perfil e profundidade de penetração do feixe de elétrons em formato de pera	74
Figura 47 – Influência do ângulo de incidência do feixe de elétrons	75
Figura 48 – Relação linear entre o número atômico e a quantidade de elétrons retroespalhados emitidos pela amostra	75
Figura 49 – Diagrama dos elementos que compõem o funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura	77
Figura 50 – Microscópio eletrônico de varredura (Jeol - JSM6610LV) utilizado neste trabalho	80
Figura 51 – Porta amostra de alumínio com fragmento da amostra policristalina utilizada neste trabalho	81
Figura 52 – Micrografia da amostra policristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura - SEI com aumento de 500x à 15KV	82
Figura 53 – Micrografia da amostra policristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura - SEI com aumento de 1000x à 15KV	83
Figura 54 – Micrografia da amostra policristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura - BEC com aumento de 1000x à 15KV	84
Figura 55 – Micrografia da amostra policristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica - SEI com aumento de 10000x à 15KV	85
Figura 56 – Micrografia da amostra monocristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica - SEI com aumento de 200x à 15KV	86
Figura 57 – Micrografia da amostra monocristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica - SEI com aumento de 1000x à 15KV - região fraturada	87
Figura 58 – Resultado obtido por MEV- EDS para a amostra policristalina	88
Figura 59 – Resultado obtido por MEV- EDS para a amostra monocristalina . . .	89
Figura 60 – Difratoograma da amostra policristalina na faixa angular de 20° à 90°	91
Figura 61 – Difratoograma da amostra monocristalina na faixa angular de 10° à 100°	92
Figura 62 – Primeiro refinamento realizado para a amostra policristalina utilizando o programa Fullprof	92
Figura 63 – Segundo refinamento realizado para a amostra policristalina utilizando o programa Fullprof	93
Figura 64 – Difratoograma para a amostra policristalina com os principais picos identificados com suas respectivas fases	95
Figura 65 – Difratoograma para a amostra monocristalina com os principais picos identificados	97

Figura 66 – Difratoograma para a amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com os principais picos identificados utilizado para comparação com os dados deste trabalho	98
Figura 67 – Difratoograma para uma amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com todos os eixos de reflexão que foram utilizados para comparação com os dados deste trabalho	99
Figura 68 – Plano de reflexão que mais se repete na amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	100
Figura 69 – Pico utilizado para determinação da largura a meia altura	102
Figura 70 – Plano de difração na região do cristalito	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas supercondutores da família $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e suas respectivas temperaturas críticas e ano de descoberta	19
Tabela 2 – Parâmetros de rede para diferentes sistemas cristalinos	70
Tabela 3 – Fatores de qualidade obtidos para o primeiro refinamento	93
Tabela 4 – Fatores de qualidade obtidos para o segundo refinamento	94
Tabela 5 – Parâmetros de rede encontrados no refinamento Rietveld para amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e suas respectivas fases secundárias comparadas às fichas cristalográficas	94
Tabela 6 – Porcentagem de cada fase presente na amostra	94
Tabela 7 – Principais picos do difratograma para uma amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizados para comparação com os dados deste trabalho	97
Tabela 8 – Parâmetros de rede para a amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ baseada na comparação dos picos de difração com os trabalhos citados	100

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	MATERIAIS SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA	14
2.1	Descoberta	14
2.2	Os Cupratos Supercondutores	15
2.2.1	O primeiro cuprato supercondutor	16
2.2.2	Sistemas baseados em Ítrio	17
2.3	O Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	20
2.3.1	Sua resistividade e a estrutura cristalina	20
2.3.2	Seu comportamento magnético	24
2.4	Métodos de síntese do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	26
2.4.1	Sinterização	26
2.4.2	Texturização	27
2.4.3	Sol-Gel	28
2.4.4	Auto-fluxo	30
2.4.5	Filmes finos	30
2.5	Aplicações Tecnológicas	32
3	MÉTODO RIETVELD	34
3.1	Apresentação	34
3.2	O método dos mínimos quadrados	35
3.3	Fator de escala (s)	37
3.4	Fator Lorentz-Polarização(L_k)	37
3.4.1	Fator de Polarização	37
3.4.2	Fator Lorentz	39
3.5	Fator de estrutura (F_k)	39
3.6	Largura de linha à meia altura (H_k)	41
3.7	Perfil de reflexão (Ω)	41
3.8	Fator de Absorção (A_k)	44
3.9	Fator de orientação preferencial (P_k)	46
3.10	Background - Correção de fundo ($y_i(\text{bkg})$)	47
3.11	Indicadores de qualidade do refinamento	47
3.12	O programa FullProf	49
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	56

4.1	Crescimento da amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	56
4.2	Crescimento da amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	61
4.3	Difração de Raios X	66
4.3.1	Introdução à técnica	66
4.3.2	Fundamentos teóricos da difração de raios X	67
4.3.3	O difratômetro de raios X	70
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	73
4.4.1	Introdução à técnica	73
4.4.2	Componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura	76
4.4.3	O Microscópio Eletrônico de Varredura	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
5.1	Resultados obtidos por MEV para a amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	82
5.2	Resultados obtidos por MEV para a amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	86
5.3	Resultados obtidos por MEV - EDS	88
5.3.1	Resultado obtido por MEV - EDS - amostra policristalina	88
5.3.2	Resultado obtido por MEV - EDS - amostra monocristalina	89
5.4	Resultados obtidos por difração de raios X	90
5.4.1	Resultados obtidos por difração de raios X para amostra policristalina	90
5.4.2	Resultados obtidos por difração de raios X para a amostra monocristalina	90
5.5	Refinamento estrutural - Método Rietveld	90
5.5.1	Refinamento - Amostra Policristalina	91
5.5.2	Refinamento estrutural - Amostra Monocristalina	96
5.6	Determinação do tamanho do cristalito	101
6	CONCLUSÕES	103
	REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

Com o advento da corrida em direção à física das baixas temperaturas no início do século XX, é que foi realizado em 1908, pelo físico Holândes Heike Kammerling Onnes, a liquefação do gás hélio, a uma temperatura de 4,2K (REIF-ACHERMAN, 2011). Com isso, os estudos criogênicos tomaram conta do laboratório de Onnes, o qual começou a investigar a condução elétrica em metais, com objetivo de verificar sua resistividade, na época ainda tratada através da teoria proposta por Drude (COSTA; PAVAO, 2012a). Ao testar essa teoria em uma amostra de mercúrio, em 1911, Onnes verificou que a resistividade desse material caiu abruptamente à zero ao atingir a temperatura do hélio líquido, e para esse fenômeno ele deu o nome de supercondutividade (ONNES, 1911). A relevância desse tema, rendeu à Onnes e seus colaboradores o prêmio Nobel de Física em 1913 por suas investigações sobre as propriedades da matéria em baixas temperaturas e, principalmente, pela liquefação do gás hélio.

A partir de então, diversos outros materiais supercondutores foram sendo descobertos e suas propriedades puderam ser caracterizadas. Em suma, a supercondutividade pode ser caracterizada pela resistência elétrica nula no interior do material, estando ele abaixo de sua temperatura crítica (T_c) de transição.

Em 1986, os materiais cerâmicos supercondutores representaram um avanço na pesquisa em supercondutividade com a descoberta, por Berdnorz e Müller, do cuprato $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{5(3-\delta)}$, que embora devesse apresentar a característica de um material isolante, por ser um material cerâmico, apresentou o estado supercondutor e, ainda para a surpresa de Berdnorz e Müller, com um alto valor de temperatura crítica, de 30K (BEDNORZ; MÜLLER, 1986). Um ano mais tarde, um novo cuprato foi descoberto por Wu e colaboradores, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Esse material representou um avanço para aplicações tecnológicas em larga escala dos supercondutores, por suportar valores altos de campos magnéticos, incluindo a geração de campos magnéticos intensos para a ressonância magnética nuclear (RMN) e a levitação magnética, assim como por apresentar uma temperatura crítica elevada, de aproximadamente 93K, acima do ponto de ebulição do nitrogênio (77 K) (WU et al., 1987).

Este trabalho é fundamentado na síntese do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e sua caracterização. As técnicas de caracterização aqui utilizadas foram: a microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de raios X, com auxílio do refinamento realizado através do método Rietveld.

Este trabalho será estruturado da seguinte forma:

No capítulo 2, será apresentado um breve histórico da supercondutividade até a descoberta dos cupratos supercondutores, com destaque para a família do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Após, será feita a caracterização desse material com uma abordagem sobre sua estrutura cristalina, formas de síntese do supercondutor e resultados experimentais esperados, obtidos através da literatura.

No capítulo 3, será apresentado detalhadamente os fatores que contribuem para o cálculo dos mínimos quadrados, fundamental para o entendimento do funcionamento do método Rietveld.

No capítulo 4, serão apresentadas as técnicas experimentais de síntese das amostras monocristalinas e policristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Serão discutidos, também, os princípios da difração de raios X, bem como uma descrição dos equipamentos utilizados para descrição da microestrutura das amostras, Difratorômetro de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

No capítulo 5, serão apresentadas as medidas de difração de raios X obtidas para uma amostra policristalina, bem como uma discussão sobre o refinamento Rietveld e as fases presentes nas amostras. Por fim, serão apresentadas e analisadas as imagens obtidas por MEV e as quantificações químicas do EDS.

No capítulo 6, serão apresentadas as conclusões bem como as perspectivas futuras.

2 MATERIAIS SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

2.1 Descoberta

Georg Berdnorz e Karl Alex Müller foram os responsáveis pela descoberta dos materiais supercondutores de alta temperatura crítica (HTS - sigla em inglês para High-Temperature Superconductors), quando em 1986 sintetizaram pela primeira vez o composto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, com uma temperatura crítica (T_c) de aproximadamente 30K (BEDNORZ; MÜLLER, 1986). Por este material ser um cerâmico, que usualmente apresenta a característica de ser um isolante, surpreendeu a todos por apresentar o estado supercondutor. No mesmo ano, Berdnorz e Müller verificaram que a substituição de Ba por Sr no composto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ eleva o valor de sua temperatura crítica para 40K (BEDNORZ; MÜLLER; TAKASHIGE, 1987).

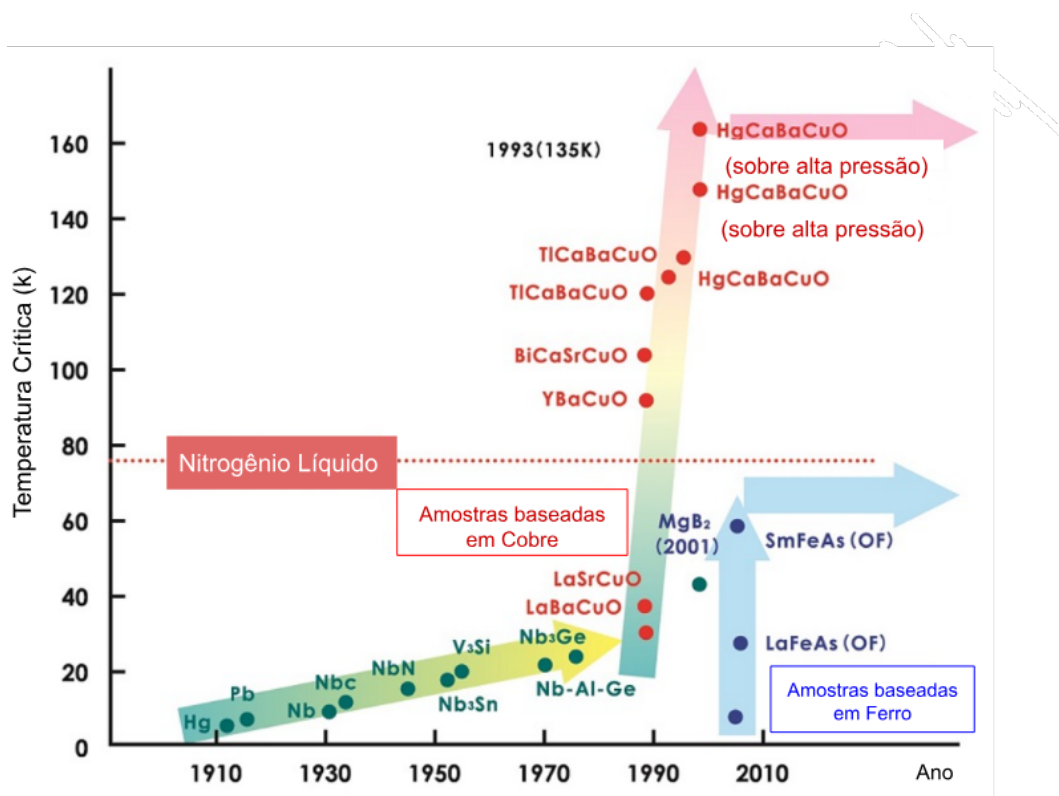
Baseado nesse fato, o La^{3+} foi substituído por um elemento de íon menor, o Y^{3+} , no composto LaBaCuO (WU et al., 1987). Surgiu então um dos materiais mais estudados, o supercondutor YBaCuO , o qual foi inicialmente produzido na forma de um material cerâmico multifásico apresentando a seguinte composição nominal $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CuO}_{4-\delta}$. Porém, pesquisas mais detalhadas identificaram que a fase responsável pela supercondutividade era a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, onde δ representa o desvio à estequiometria ideal para o oxigênio, e com isso foi obtida uma temperatura crítica de 93K (VIEIRA, 2004). Isso significou muito para a comunidade científica, pois além de encontrar um composto cuja temperatura crítica é elevada, ainda se permitiu a substituição do líquido refrigerante, hélio (usado em amostras descobertas antes do $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CuO}_{4-\delta}$) pelo nitrogênio (GARCIA, 2017).

Além da substituição do La^{3+} pelo Y^{3+} no composto LaBaCuO , e seguindo o mesmo princípio de Wu e colaboradores, pode-se substituir o ítrio na fórmula do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por diversos outros elementos terra-raras, como La, Sm, Er, Eu, Nd, Ho, Gd, Dy e Lu, obtendo assim novos sistemas. Com a inserção desses novos supercondutores, pesquisadores intensificaram suas pesquisas a fim de obter materiais com temperaturas críticas ainda maiores, possibilitando então a descoberta de novos compostos, como por exemplo: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ com $T_c = 110\text{K}$; $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ com $T_c = 125\text{K}$; $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ com $T_c = 94\text{K}$; e o composto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ que quando submetido a uma pressão de 30 GPa apresenta $T_c = 164\text{K}$ (GARCIA, 2017).

Na figura 1, é possível observar a evolução na temperatura crítica dos materiais supercondutores que foram sendo sintetizados ao longo do tempo, podendo diferenciar

aqueles que possuem maior temperatura crítica, sendo sistemas baseados em cobre (em vermelho), dos que possuem uma temperatura crítica menor, sistemas baseados em ferro (em azul) e supercondutores simples (em verde).

Figura 1 – Evolução na temperatura crítica de supercondutores ao longo dos anos



Fonte: Adaptado de (TOKURA, 2015).

Nas próximas seções, serão apresentadas as características estruturais de alguns cupratos supercondutores, bem como do material alvo de estudo desta dissertação, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

2.2 Os Cupratos Supercondutores

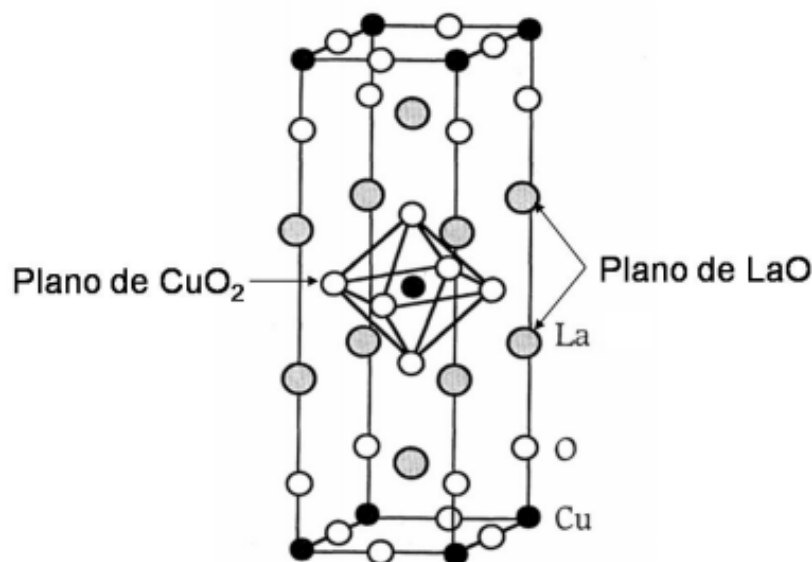
Os cupratos supercondutores são materiais que possuem cobre e oxigênio em sua composição estequiométrica. Eles possuem elevados valores de temperatura crítica, além de diversas propriedades que estão diretamente relacionadas com a estrutura cristalina desses materiais. Usualmente, possuem um ou mais planos atômicos de Cu-O_2 adjacentes por célula unitária, variando de acordo com o sistema. Por convenção, esses planos são paralelos ao plano-ab e estão separados por átomos metálicos. Essas estruturas de planos de Cu-O_2 encontram-se intercaladas por um número variável de planos atômicos de vários outros óxidos e elementos do tipo terra-rara.

Uma das características mais importantes dos supercondutores de alta temperatura crítica é a acentuada anisotropia planar, a qual se deve essencialmente à estrutura cristalina destes materiais. Como os planos de Cu-O_2 , que são excelentes condutores, são separados por camadas de baixa condutividade, espera-se uma acentuada anisotropia na resistividade elétrica. O comprimento de coerência dos cupratos supercondutores, que representa a distância máxima sobre a qual os pares de Cooper se mantêm relacionados dentro do material supercondutor, é da ordem da célula unitária, com dimensões de ângstrôms, devido a natureza planar destes compostos (OLIVEIRA, 2014).

2.2.1 O primeiro cuprato supercondutor

O primeiro cuprato supercondutor a ser descoberto foi o $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{5(3-\delta)}$ (BEDNORZ; MÜLLER, 1986), que apresentou $T_c = 30\text{K}$, porém somente o composto com estequiometria $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ foi o responsável pela alta temperatura crítica, com T_c de aproximadamente 35K. Pouco tempo depois, foi verificado que a substituição do bário (Ba) por estrôncio (Sr) não altera a estrutura cristalina do composto (BEDNORZ; MÜLLER; TAKASHIGE, 1987), e com isso foram publicados novos trabalhos que comprovaram a supercondutividade deste composto (CHU et al., 1987) (UCHIDA et al., 1987).

Figura 2 – Estrutura cristalina do $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$

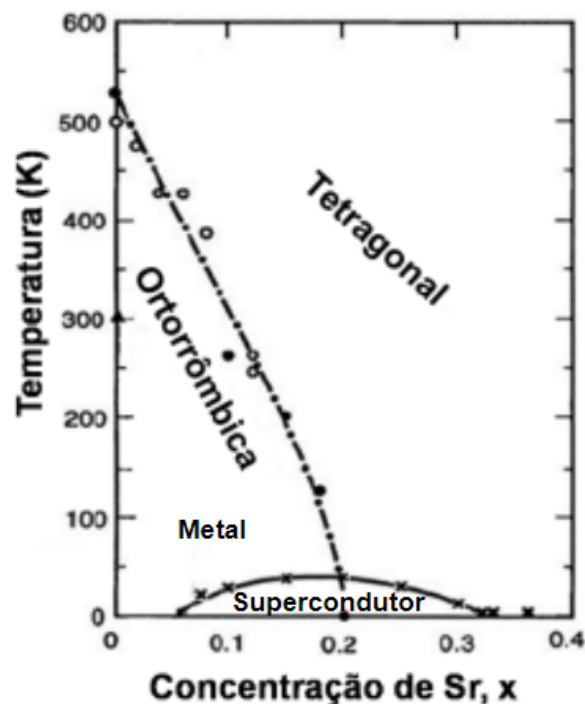


Fonte: Adaptado de (DAGOTTO, 1994).

A figura 2 ilustra a estrutura tetragonal de corpo-centrado do sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, que contém um único plano de CuO_2 no centro de sua estrutura, sendo este o responsável pelas propriedades supercondutoras. O plano de CuO_2 está envolto de dois planos de LaO que forma o reservatório de carga dessa estrutura, o qual captura elétrons dos planos condutores. Os planos de CuO_2 estão separados dos planos de LaO por 6,6 Å (DAGOTTO, 1994).

O diagrama de fase desse material é mostrado na figura 3, em que pode ser observado o comportamento da temperatura em função da concentração de Sr no composto. Para valores de dopagem próximos a $x = 0,2$ a ordem ferromagnética é observada através dos domos que separam as regiões ortorrômbica da tetragonal e a região metálica da supercondutora.

Figura 3 – Diagrama de fases do sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$



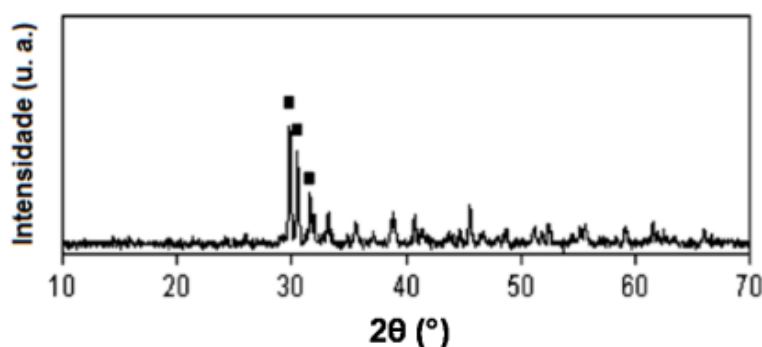
Fonte: Adaptado de (DAGOTTO, 1994).

2.2.2 Sistemas baseados em Ítrio

Em 1981, Michael e Raveau descobriram o primeiro composto da família YBCO, cuja estequiometria é Y_2BaCuO_5 (MICHEL; RAVEAU, 1982), mais conhecido como Y211. Este sistema é conhecido por não ser um composto supercondutor e apresentar coloração esverdeada. A fase Y211, também chamada de fase verde, é comumente empregada como centro de aprisionamento de fluxo magnético em outros compostos da

família YBCO, para melhorar o desempenho das densidades de corrente e estabilidade de fases (FANG et al., 1997) (VARANASI; GINN; SENGUPTA, 1994). Além disso, ao diluir porcentagens desse composto em outros sistemas da família YBCO, pode-se melhorar a resistência à fraturas e diminuir a formação de fissuras (LI; VIPULANANDAN, 2007). Com isso, é importante conhecer o difratograma do composto Y211, ilustrado na figura 4, uma vez que ele pode aparecer como fase adicional em outros compostos da família YBCO e não apresenta propriedades supercondutoras (GARCIA, 2017). A posição dos principais picos de difração para a fase Y211 estão destacados com um quadrado em preto na figura 4.

Figura 4 – Difratograma de raios X do sistema Y211



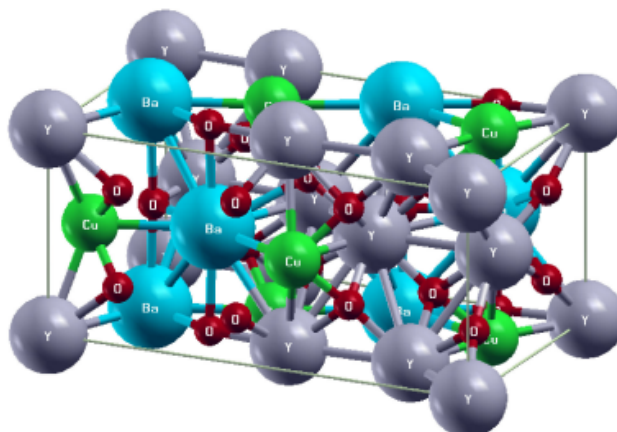
Fonte: (GARCIA, 2017).

A estrutura cristalina deste composto, mostrado na figura 5, foi identificada como sendo ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 7,1$, $b = 12,2$, $c = 5,6$, com grupo espacial Pbnm (MICHEL; RAVEAU, 1982).

A partir do Y_2BaCuO_5 , foram descobertos vários outros sistemas da mesma família, como pode ser observado na tabela 1. A nomenclatura empregada para estes compostos é dada, geralmente, conforme o : $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ = Y123, onde a letra (Y) representa o elemento ítrio, e os números representam a quantidade de átomos para cada elemento químico. O δ representa o desvio da estequiometria ideal do oxigênio.

O sistema supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123), foi o primeiro da família a ter temperatura crítica de transição acima da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido. Algumas das principais diferenças entre os compostos da família na tabela 1 são a temperatura crítica de transição, a quantidade de planos de CuO_2 e as cadeias de

Figura 5 – Estrutura cristalina do Y_2BaCuO_5



Fonte : (MATSUSHIMA et al., 2020).

Tabela 1 – Sistemas supercondutores da família $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e suas respectivas temperaturas críticas e ano de descoberta

Sistema	T _c (K)	Ano de descoberta
Y211	-	1981
Y123	93	1987
Y124	80	1988
Y247	40	1988
Y358	102	2009
Y156	93	2010
Y3811	94	2010
Y5813	94	2010
Y7-11-18	93	2010
Y13-20-33	92	2010

Fonte : Adaptado de (GARCIA, 2017).

CuO existentes na estrutura cristalina, bem como a estequiometria apresentada pelos compostos (ALIABADI; FARSHCHI; AKHAVAN, 2009).

Temos como exemplo o composto Y247, ou $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$, que possui uma estrutura que se diferencia pelo arranjo de um plano de CuO_2 , uma cadeia de CuO , além de uma cadeia dupla de CuO . Essa configuração única influencia na densidade de portadores de carga e modifica a interação entre os planos de CuO_2 e as cadeias de CuO , o que consequentemente resulta em uma temperatura crítica diferente do Y123. Essa peculiaridade estrutural faz com que o Y247 seja um composto de interesse para estudos comparativos sobre a relação entre estrutura e temperatura crítica de transição, especialmente para entender como a cadeia dupla pode influenciar a supercondutividade (ALIABADI; FARSHCHI; AKHAVAN, 2009).

Por outro lado, o composto Y358, ou $\text{YBa}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$, apresenta uma estrutura ainda

mais complexa, com cinco planos de CuO_2 e três cadeias de CuO . Essa maior quantidade de planos e cadeias aumenta o número de camadas condutoras e, teoricamente, pode influenciar a densidade de portadores de carga, afetando a supercondutividade de forma mais significativa do que em compostos como Y123 e Y247. A presença de três cadeias de CuO em uma estrutura com mais planos de CuO_2 torna o Y358 um material valioso para o estudo de como o aumento na complexidade estrutural pode modificar as propriedades eletrônicas e a temperatura crítica (ALIABADI; FARSHCHI; AKHAVAN, 2009).

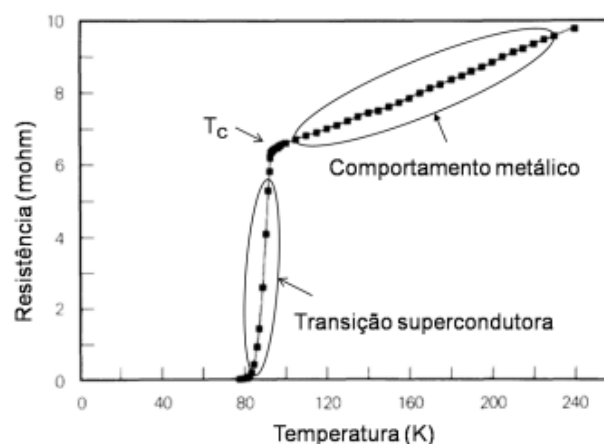
Acima, apresentamos uma breve comparação entre dois compostos específicos de uma ampla variedade de sistemas supercondutores à base de Ítrio. As diferenças nas temperaturas críticas de transição e nos anos de descoberta desses compostos estão detalhadas na tabela 1.

2.3 O Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

2.3.1 Sua resistividade e a estrutura cristalina

O supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) é o composto mais estudado no mundo científico e uma das descobertas mais significativas da física experimental (SKAKLE, 1998). Nele, a transição supercondutora ocorre em $T_c = 93\text{K}$, como pode ser observado na figura 6.

Figura 6 – Resistência do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ policristalino em função da temperatura



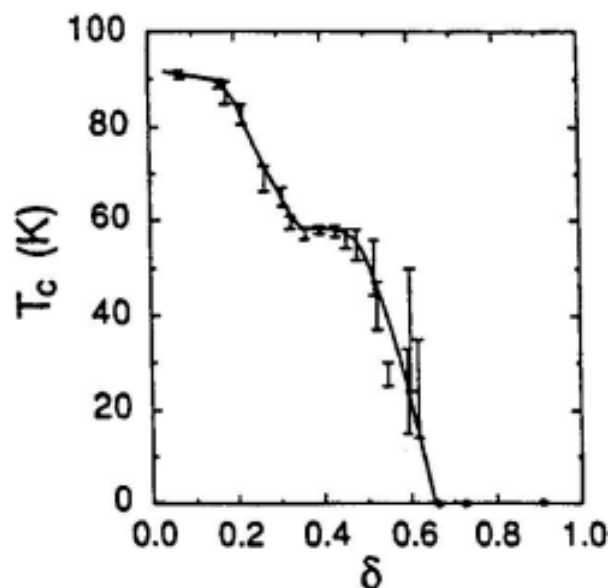
Fonte : (GARCIA, 2017)

A estrutura cristalina do Y123 pode ser observada em duas simetrias estruturais diferentes, as quais são dependentes de δ . Podemos observar através da figura 7

que para valores de δ entre 0,3 - 0,5 a temperatura crítica permanece constante em aproximadamente 60K. A variação abrupta de T_c para δ em torno de 0,6 está relacionada com a transição estrutural ortorrômbica-tetragonal para esta concentração de O. Para $\delta > 0,65$ a estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é tetragonal (não supercondutora).

Conforme os átomos de oxigênio, são introduzidos ao longo do eixo b da estrutura tetragonal, esta passa por uma distorção e adota uma configuração ortorrômbica, conforme ilustrado na figura 8. A redução de T_c de 80 para 60K, observada para $\delta \approx$ em torno de 0,2 à 0,35 está relacionada à transferência de cargas negativas dos planos de CuO_2 para as cadeias de Cu-O. Dado que a temperatura de transição é altamente sensível a δ , o T_c pode ser usado como indicador do conteúdo de oxigênio nas amostras. O comportamento apresentado na figura 7 pode ser explicado pelo modelo de transferência de cargas, que descreve a interação entre elétrons e as vibrações na rede cristalina. Essa interação é fundamental para a formação dos pares de Cooper, essenciais para a supercondutividade, pois permite o movimento de elétrons pelo cristal sem dissipação de energia quando a temperatura é suficientemente baixa (ALLOUL et al., 2009)(HNEDA et al., 2012).

Figura 7 – Comportamento de T_c em função de δ



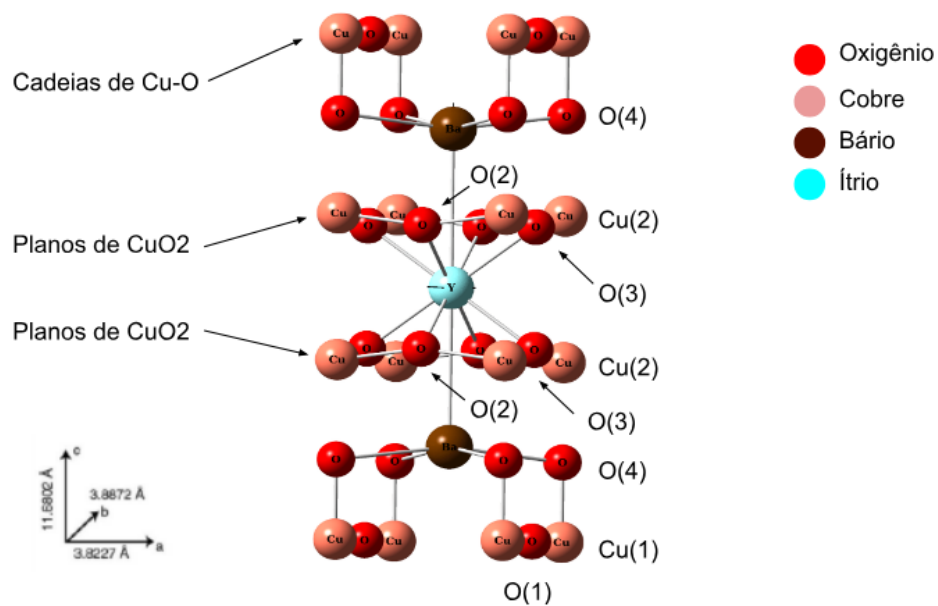
Fonte: (JORGENSEN et al., 1990).

O conteúdo de oxigênio no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pode variar de 6 a 7 átomos por célula unitária, o qual para um $T_c = 93\text{K}$, temos que o teor de oxigênio é de $\delta \approx 0,07$ (OLIVEIRA, 2014).

Na composição $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, considerando $\delta = 0$, os parâmetros de rede apresentam os valores de $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$, $c = 11,69 \text{ \AA}$ (BEYERS et al., 1987)(TA-

RASCON et al., 1987). A célula unitária contém 13 átomos e é composta por duas camadas de CuO_2 intercaladas por átomos de Y, conforme ilustrado na figura 8. Sobre e sob cada plano de CuO_2 , encontra-se uma camada de Ba-O, onde cada átomo de Ba compartilha ligações com quatro átomos de oxigênio. Os átomos de cobre, por sua vez, ocupam posições distintas: dois deles, designados como Cu(2), localizam-se nos planos de CuO_2 e se ligam com cinco átomos de oxigênio; o terceiro, denominado Cu(1), conecta-se à quatro átomos de oxigênio e compõe as cadeias de Cu-O ao longo do eixo b. Essas cadeias de Cu-O espaçadas por aproximadamente 8 Å, com uma sequência de camadas intermediárias que seguem a ordem: Cu(1) e O, Ba e O, Cu(2) e O, Ba e O, e novamente Cu(1) e O, ao longo do eixo C. As camadas contendo Cu(2) e O, Y Cu(2) e O constituem os planos de condução, enquanto a sequência de Ba e O, Cu(1) e O, Ba e O forma o chamado reservatório de cargas (HNEDA et al., 2012).

Figura 8 – Estrutura cristalina (célula unitária) do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



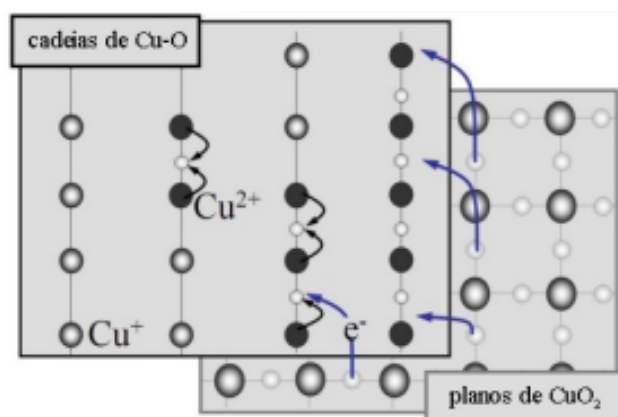
Fonte: Adaptado de (COSTA; PAVAO, 2012b)

A adição de átomos de oxigênio, na estrutura Y123 gera lacunas, que atuam como portadores de cargas nos planos de CuO_2 . Esse fenômeno ocorre porque a área ao redor dos íons de Ba se torna eletricamente desbalanceada devido à formação das cadeias de Cu-O. Esse desbalanceamento induz a extração de elétrons dos planos de CuO_2 , aumentando, assim, o número de portadores de cargas no sistema à medida que o teor de oxigênio aumenta (HNEDA et al., 2012)(ALLOUL et al., 2009).

Quando o parâmetro de dopagem $\delta = 1$ (correspondente ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), as cadeias são compostas exclusivamente por átomos de Cu^{1+} , ou seja,

não há átomos de oxigênio nas cadeias, conforme ilustrado no lado esquerdo da figura 9. A inserção de um átomo de oxigênio entre dois átomos de cobre resulta na mudança de valência do íon Cu^{2+} . Contudo, mesmo nesse caso, não ocorre transferência de elétrons dos planos CuO_2 para as cadeias. A transferência de elétrons só começa quando uma cadeia é formada com pelo menos dois sítios de oxigênio adjacentes, como evidenciado pela figura 9. Para valores de δ entre 0,5 e 0,3 o oxigênio adicionado entre as cadeias não é suficiente para dopar os planos, já que os segmentos de cadeia com pelo menos dois átomos de oxigênio ainda não foram formados. Este fenômeno explica o platô observado na figura 7, no qual a temperatura crítica (T_c) permanece constante em cerca de 60K. Para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $\delta = 0$, as cadeias de Cu-O são totalmente ocupadas, o que resulta em uma leve superdopagem dos planos, com um T_c de aproximadamente 1K menor do que a observada na dopagem ótima. No lado direito da figura 9, são mostradas as cadeias de Cu-O já formadas, exibindo um padrão bem definido (HNEDA et al., 2012)(ALLOUL et al., 2009).

Figura 9 – Esquema para representação da interferência de O nas cadeias de Cu – O



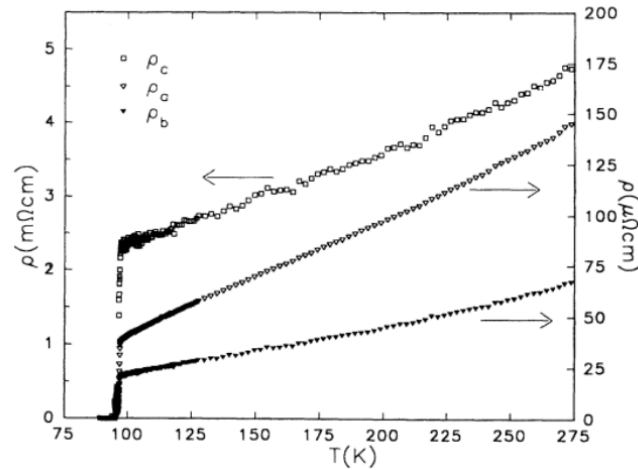
Fonte: (HNEDA et al., 2012).

Outra característica importante desse composto é a acentuada anisotropia planar. Essa característica é revelada a partir de medidas de resistividade elétrica no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e se mostra presente nos eixos cristalográficos a, b e c. A anisotropia deve-se principalmente à estrutura cristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Os planos de CuO_2 , que se estendem ao longo do plano ab, são excelentes condutores, porém, são intercalados por planos de baixas condutividade.

A figura 10 apresenta o comportamento da resistividade ao longo dos eixos a, b e c em função da temperatura para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de excelente qualidade. Verifica-se que a resistividade ρ_a é cerca de duas vezes maior que ρ_b para temperaturas entre T_c e 275K. A componente ρ_c apresenta o maior valor de resistividade

entre os três orientações. Esses valores evidenciam a anisotropia significativa na resistividade elétrica no material(VIEIRA, 2004).

Figura 10 – Resistividade nas direções a, b e c para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



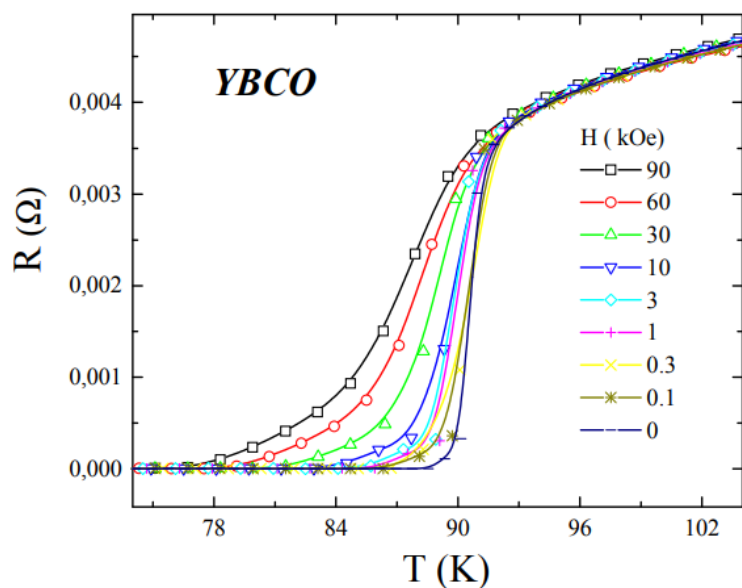
Fonte: (FRIEDMANN et al., 1990).

2.3.2 Seu comportamento magnético

Em amostras monocristalinas, policristalinas e na forma de filmes finos, a transição resistiva é sensível à aplicação de campo magnético. Quando campos magnéticos elevados são aplicados, a região intragranular começa a ser influenciada (DIAS, 2003). Como ilustrado na figura 11, a aplicação de campo magnético provoca uma redução na temperatura de transição da fase normal para a fase supercondutora. A figura mostra uma faixa de campo magnético varindo de 90 à 0 kOe, evidenciando que para $H = 0$ a amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tem o maior valor de temperatura crítica.

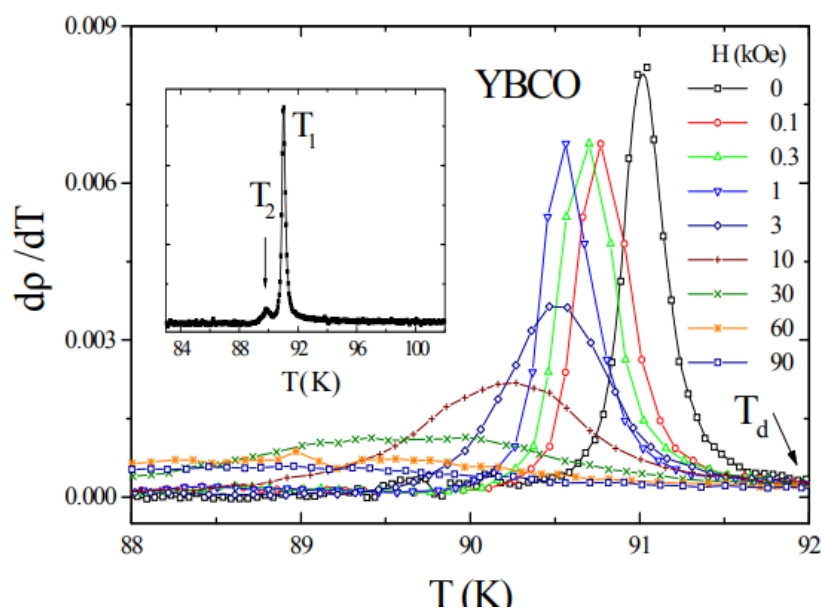
A análise do comportamento dos gráficos de $\rho(T)$ e da derivada primeira da resistividade ($d(\rho)/dT$) nos permite verificar a qualidade das amostras ajudando na detecção de possíveis inomogeniedades nas propriedades supercondutoras destas. A posição em temperatura do máximo das curvas de $d\rho/dT$ é tomada como sendo aproximadamente o valor da temperatura de transição supercondutora, T_c das amostras, conforme figura 12(OTT, 2003).

Figura 11 – Resistência elétrica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em função da temperatura para diversos valores de campo magnético aplicado



Fonte: (ACOSTA, 2006).

Figura 12 – Curvas de $d\rho/dT$ para diferentes valores de campos magnéticos aplicados do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



Fonte: (ACOSTA, 2006).

O comportamento das derivadas da figura 12 para $H = 0$ revela-se em dois picos, um de maior intensidade em $T_1 = 91\text{K}$ com uma largura média de $0,3\text{K}$, seguido por outro bem menor em intensidade localizado em $T_2 = 89,9\text{K}$ (as temperaturas T_1 e T_2 para $H = 0$ foram indicadas no zoom da figura 12). Com o aumento do campo até 3kOe ,

o pico correspondente a T_1 move-se ligeiramente na direção das baixas temperaturas a uma taxa de $8 \cdot 10^{-5} K/Oe$, exibindo uma pequena redução na intensidade e um aumento na largura que passa a ser de $0,7 K$ para $H = 3 kOe$. Para campos maiores de $10 kOe$ as mudanças tornam-se mais evidentes (ACOSTA, 2006).

2.4 Métodos de síntese do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Existem diversas técnicas de crescimento para amostras supercondutoras, cada uma destinada a uma finalidade específica, podendo resultar em amostras policristalinas por meio da técnica de sinterização ou texturização, ou ainda amostras monocristalinas através da técnica de auto-fluxo. Cada uma dessas abordagens influencia diretamente as propriedades estruturais da amostra, além de apresentar processos de preparação distintos entre si. Nesta seção, será discutido de maneira geral o emprego dessas técnicas para o crescimento de uma amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

2.4.1 Sinterização

A sinterização pode ser definida como um processo físico termicamente ativado, assim como os demais métodos de síntese. Ela faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquiram resistência mecânica. A técnica de sinterização por forno resistivo é a mais utilizada em escala laboratorial. Trata-se simplesmente do uso de um forno resistivo no qual o elemento a ser aquecido é a própria amostra, onde a estrutura vai sinterizar a partir da elevada temperatura do forno (SILVA; JÚNIOR, 1998). Em amostras supercondutoras, geralmente, trabalha-se com altas taxas de aumento da temperatura e baixas taxas de resfriamento, características da reação de estado sólido, como será descrito a seguir.

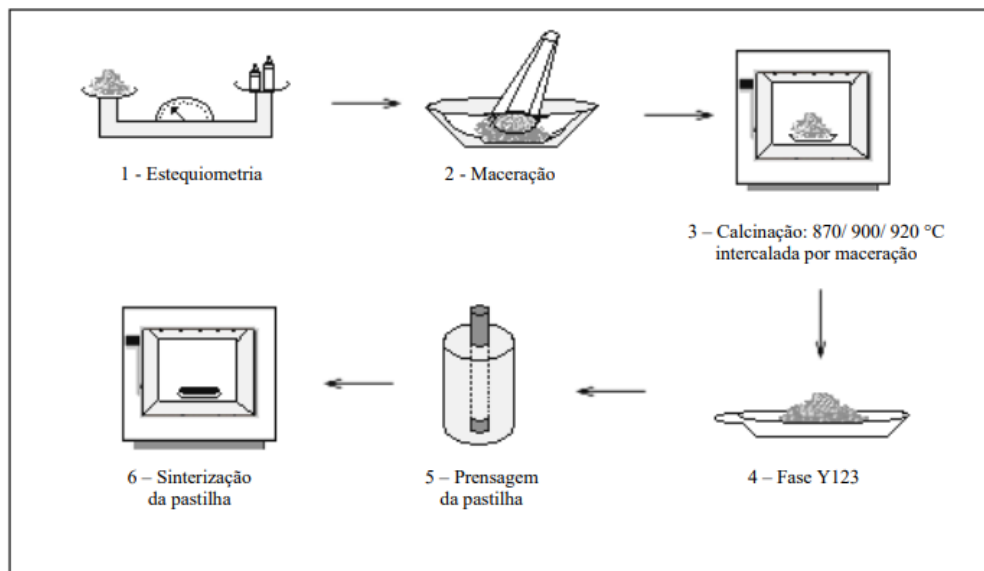
Uma das abordagens mais utilizadas para a produção de amostras de Y123 é a sinterização utilizando um forno resistivo, devido à sua simplicidade e eficiência. Esse método resulta em amostras volumétricas, sólidas e que podem ser fabricadas a um baixo custo.

As amostras sinterizadas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ podem ser produzidas a partir de pós comerciais prontos ou através de pós precursores de alta pureza de óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário ($BaCO_3$) e monóxido de cobre (CuO). Esse material é previamente pesado conforme estequiometria desejada e após misturado e macerado para melhor homogeneização.

Após a maceração, os precursores são submetidos à calcinação em uma faixa de temperatura entre $840^\circ C$ e $950^\circ C$ por um período de 12 a 24 horas em atmosfera de ar. Posteriormente, as amostras são prensadas em forma de pastilha e submetidas a uma última etapa de sinterização em forno, a uma temperatura em torno de $950^\circ C$

ao longo de 24 horas, o que pode ser observado conforme figura 13. Todo o processo descrito acima pode ser seguido para a produção de uma amostra sinterizada, porém pode haver variações quanto à faixa de temperatura e o tempo a serem adotados nas etapas de calcinação e sinterização, e por isso não devem ser tomados como regra a ser seguida. O processo detalhado da amostra crescida para realização deste trabalho será descrito no capítulo 4.

Figura 13 – Etapas do processo de sinterização



Fonte: (AZAMBUJA et al., 2008).

Espera-se que este método resulte em amostras com alta porosidade, desordem granular e uma fraca ligação entre os grãos supercondutores.

2.4.2 Texturização

As amostras policristalinas são constituídas de vários pequenos cristais monocristalinos. Cada um deles possui uma direção cristalográfica diferente de seus vizinhos e podem estar organizados de forma aleatória, como acontece em uma amostra sinterizada, ou concentrada ao redor de uma orientação particular. Nesse último caso, o agregado policristalino apresenta orientação preferencial ou textura (PADILHA; JUNIOR, 2005).

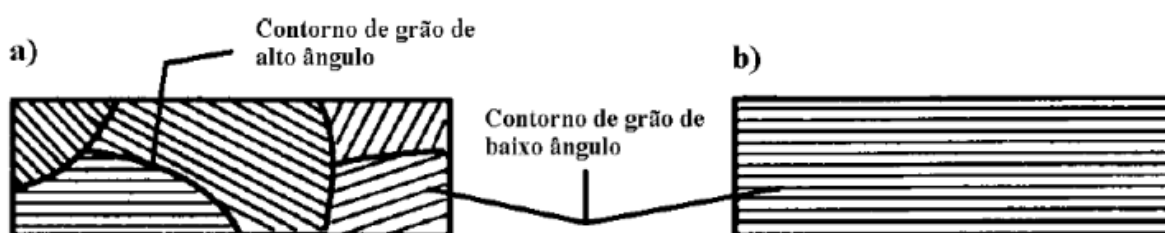
É possível realizar o processo de texturização através de três métodos diferentes, denominados texturização mecânica, texturização por alinhamento magnético e texturização por fusão. A texturização mecânica é utilizada principalmente para obtenção de fios supercondutores. A texturização por alinhamento magnético é utilizado de forma complementar aos outros dois métodos. A texturização por fusão é a mais

utilizada tanto para fins tecnológicos quanto para científicos. Este último pode ser subdividido em processos direcionais e não direcionais.

No processo de texturização por fusão não direcional ocorre um resfriamento lento da amostra através da temperatura de solidificação sem o uso de gradiente de temperatura no interior do forno. Em alguns casos, pode haver uso de um gradiente de temperatura dentro do forno, mas não existe um mecanismo ativo para mover a amostra ou o forno em relação à amostra durante o resfriamento. Isso significa que o gradiente térmico, se presente, é geralmente estático e não contribui diretamente para o direcionamento do crescimento cristalino da amostra. Por outro lado, no processo de texturização direcional há a presença de um gradiente de temperatura mais significativo, o que promove a solidificação da amostra de maneira controlada e direcionada. Esse gradiente térmico é crucial, pois induz a formação de texturas nos materiais, o que é importante para otimizar suas propriedades, como a anisotropia e a condutividade elétrica (DIAS, 2003).

Com a utilização de processos não direcionais, o alinhamento entre os cristalinos não é estabelecido por toda a extensão da amostra, de modo que há formação de domínios texturizados separados uns dos outros por fronteiras de alto ângulo, como ilustra a figura 14(a). Por outro lado, nos processos direcionais uma estrutura alinhada se forma em quase todo o comprimento da amostra, geralmente chamada de monodomínio, conforme ilustra a figura 14(b) (DIAS, 2003).

Figura 14 – Representação de uma amostra crescida por (a) processo não direcional (b) processo direcional



Fonte: (DIAS, 2003).

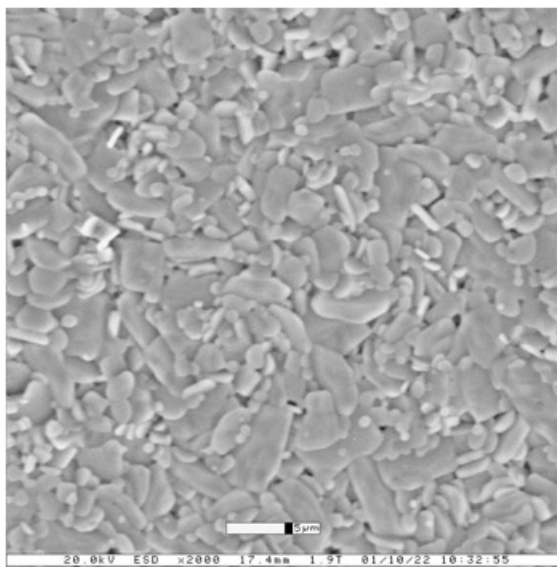
2.4.3 Sol-Gel

Um dos primeiros trabalhos que contribuíram para o desenvolvimento da técnica Sol-Gel foi desenvolvido por (EBELMEN, 1846), porém a mesma se tornou mais utilizada somente na década de 80 quando se iniciou sua aplicação na fabricação de filmes finos e na construção de baterias recarregáveis de lítio. Essa técnica é utilizada para sintetizar óxidos inorgânicos e consiste na reação de hidrólise e na polimerização

de precursores. Ela vem sendo utilizada como alternativa para produção de óxidos devido a sua alta pureza, simplicidade metodológica, versatilidade e homogeneidade química do processo, uma vez que o óxido final apresenta também uma composição homogênea. (GOMES et al., 2013).

No termo Sol-Gel, o Sol se refere a solução, que é definida como a dispersão de partículas sólidas em um líquido, sendo que essas partículas devem ser suficientemente pequenas para se moverem indefinidamente em movimento Browniano. Por sua vez, um Gel pode ser definido como um sólido que tem um líquido como componente em sua estrutura. Em uma versão simplificada, uma síntese Sol-Gel de materiais óxidos é um processo em várias etapas que envolvem a conversão de uma solução precursora em um Gel e, em seguida, a conversão do Gel em um material óxido. A solução é condensada, lenta e controlada em temperaturas elevadas até o estágio final, onde o pH da solução deve ser ácido, próximo de três. Então, com a redução da água e o aumento do pH começam a ser retiradas as barreiras que impediam a formação de estados ligados entre as partículas, dando início ao processo de obtenção do Gel (NUNES, 2005).

Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida pela técnica Sol-Gel



Fonte: (ASLANOGLU et al., 2003).

A investigação da microestrutura de um filme de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida pela técnica Sol-Gel, figura 15, mostra que o filme é fino, denso e apresenta alto grau de porosidade, o qual se deve a precursores não queimados e ao curto tempo de queima. O tamanho médio dos grãos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtidos com essa amostra foi de $3\text{-}5\mu\text{m}$. A maioria dos grãos tem um formato semelhante ao de placas, que são os que contribuem para a textura para fora do plano da imagem analisada (ASLANOGLU

et al., 2003).

2.4.4 Auto-fluxo

A técnica de auto-fluxo é uma das mais empregadas no crescimento de monocristais supercondutores. Essa técnica caracteriza-se pelo crescimento de monocristais em temperaturas abaixo da fase líquida. Inicialmente, uma mistura é preparada segundo uma estequiometria específica empregada para a obtenção dos monocristais supercondutores desejados. Nessa solução inicial, alguns dos componentes químicos de mais baixo ponto de fusão são adicionados em excesso, comportando-se como fluxo. Além disso, o excesso desses elementos tem por objetivo compensar a evaporação de grandes quantidades de monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro. Os elementos adicionados em excesso são o carbonato de bário (BaCO_3) e principalmente o óxido de cobre (CuO). Este fluxo excedente atuará como meio líquido onde os outros elementos são dissolvidos a partir da mistura estequiométrica em que os futuros monocristais serão nucleados(VIEIRA, 2004).

Os cristais crescidos por essa técnica são tipicamente plaquetas finas com alguns milímetros de largura e dimensão mais curta ao longo do eixo c. A proporção (largura e espessura) diminui com a desaceleração da taxa de resfriamento e o aumento do gradiente de temperatura(LIANG; BONN; HARDY, 2012).

O cadinho em que o monocristal é crescido influencia diretamente na pureza e qualidade da amostra. Cadinhos de Alumina (Al_2O_3) reduzem a viscosidade da amostra e promovem a estabilidade de crescimento do cristal, portanto, o cristal resultante pode não ser puro(LIANG; BONN; HARDY, 2012).

2.4.5 Filmes finos

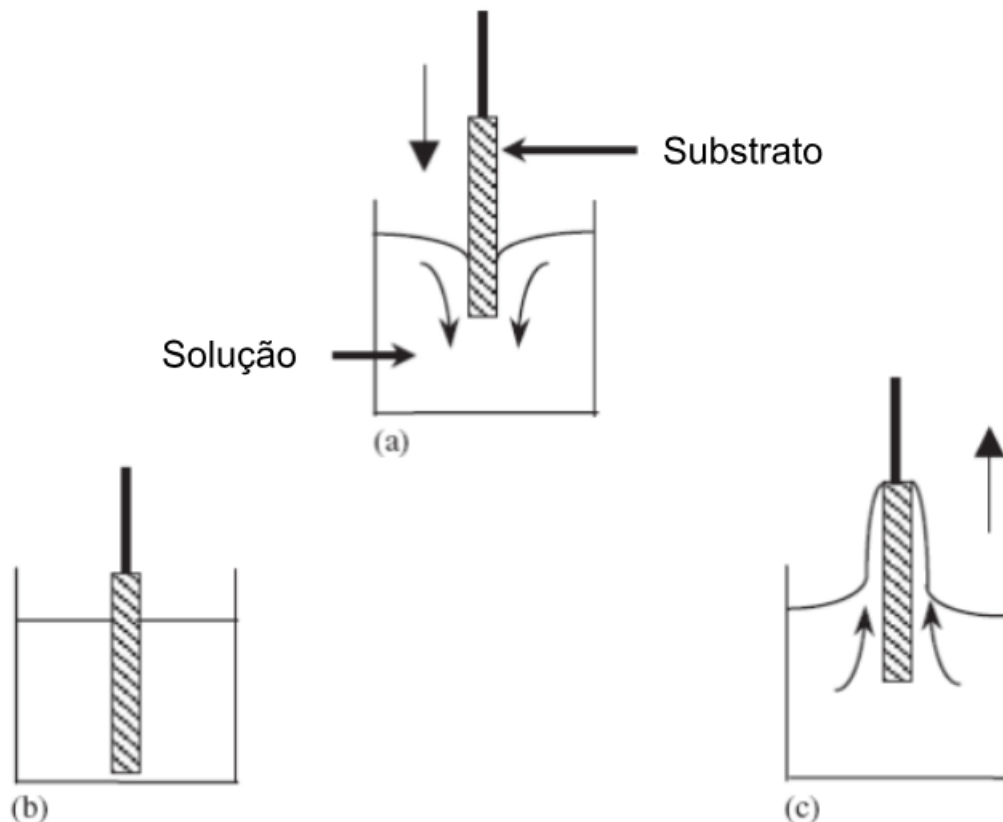
A produção de filmes finos consiste na deposição de um precursor sobre um substrato com posterior tratamento térmico. Muitas técnicas para deposição deste precursor no substrato podem ser utilizadas, tais como a deposição química de vapor (CVD) e a deposição física a vapor (PVD). A técnica de deposição de solução química (CSD - do inglês: *Chemical Solution Deposition*) surgiu como um método bastante atrativo para a fabricação de filmes finos supercondutores, por conta de seu baixo custo e aos bons resultados obtidos (OBRADORS et al., 2004)(PUIG et al., 2005)(ALMEIDA, 2011).

O processo de deposição do precursor no substrato pode ser realizado a partir de duas técnicas distintas: o *dip coating* e o *spin coating*.

A técnica *dip coating* é uma das técnicas mais difundidas no crescimento de filmes finos. Este processo envolve a imersão do substrato em um reservatório que

contenha a solução precursora (líquido) seguido por uma lenta retirada do substrato do recipiente. Com esta lenta retirada há a formação de uma camada da solução na superfície do substrato, conforme ilustra a figura 16 (ARAKI; HIRABAYASHI, 2003) (ALMEIDA, 2011).

Figura 16 – Representação esquemática da técnica de *deep coating*. a) imersão; b) umidificação; c) retirada do substrato



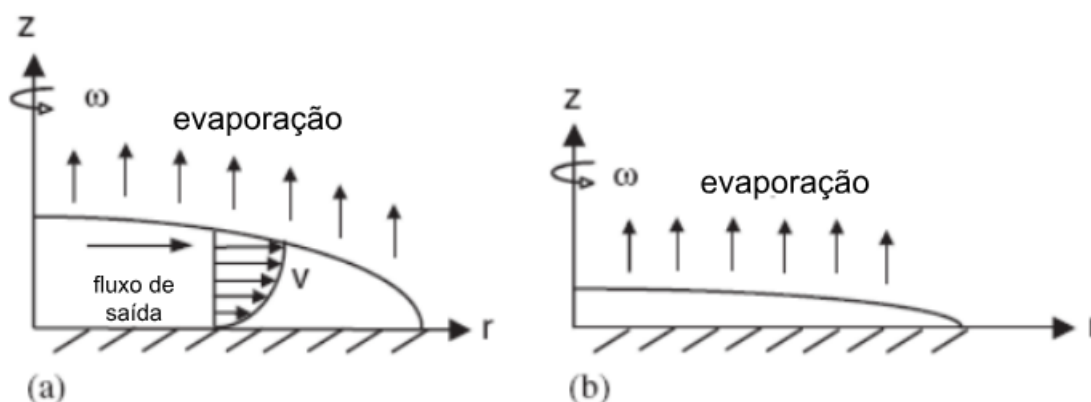
Fonte: Adaptado de (ARAKI; HIRABAYASHI, 2003).

A inserção e a retirada do substrato devem ser feitas com velocidades controladas para assegurar a deposição do filme de forma uniforme. Essa técnica é bastante utilizada na indústria para o crescimento de filme finos e fitas supercondutoras de grandes comprimentos para aplicação tecnológica (ALMEIDA, 2011).

Já a técnica de *spin coating* consiste na deposição da solução precursora sobre um plano substrato, o qual é posto para girar em rotação controlada. A figura 17 representa esquematicamente a técnica de *spin coating* (ALMEIDA, 2011).

O substrato é posto a girar em altas velocidades, fazendo com que a solução se espalhe uniformemente sobre a superfície do substrato devido à força centrífuga. A espessura do filme depende da velocidade de rotação do substrato, bem como a viscosidade da solução precursora. Com o passar do tempo, parte do excesso é evaporado, como ilustra a figura 17 (ARAKI; HIRABAYASHI, 2003) (ALMEIDA, 2011).

Figura 17 – Representação esquemática da técnica de *spin coating*. a) solução precursora é depositada sobre o substrato; b) devido à força centrífuga a solução precursora se espalha uniformemente sobre o substrato



Fonte: Adaptado de (ARAKI; HIRABAYASHI, 2003).

2.5 Aplicações Tecnológicas

Os materiais supercondutores já são aplicados em diversas áreas, porém a maioria dos supercondutores de alta temperatura crítica não faz parte do universo comum da população. Com o acelerado avanço na descoberta de novos materiais com o T_c cada vez maior, é esperado que a gama de aplicações do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ torne-se cada vez maior e se aproxime do dia-a-dia do cidadão comum. Para a elaboração desta seção, foi utilizado como referência o artigo de (COSTA; PAVAO, 2012b), o qual contém uma ampla diversidade de aplicações.

Como exemplos de aplicações dos materiais supercondutores é possível citar: SQUID's em magnetoencefalograma (CLARKE; BRAGINSKI, 2006a)(CLARKE; BRAGINSKI, 2006b) e medidas de magnetização, transformadores(LIPO, 1989), suporte magnético(LIPO, 1989), ressonância magnética nuclear (RMN)(LIPO, 1989)(BUCKEL; KLEINER, 2008), armazenagem de energia, motores, SQUID's em magnetocardiografia, geradores, separação magnética, blindagem magnética, propulsores eletromagnéticos (BUCKEL; KLEINER, 2008). Transmissores (ITOZAKI et al., 2003)(KHARE, 2003), imagem por ressonância magnética (MRI)(LIPO, 1989)(SHEAHEN, 1994), aceleradores de partículas(LIPO, 1989), ressonadores de altíssima frequência(ITOZAKI et al., 2003)(FOSSHEIM; SUDBØ, 2004), sensores(POLUSHKIN, 2004)(MOON, 2008), antenas(HANSEN, 2006), filtros(GUTIERREZ-D; DEEN; CLAEYS, 2000), linhas de transmissão (OWENS; JR, 1999)(KRABBES et al., 2006)etc. O emprego de materiais supercondutores em fusão termonuclear(BUCKEL; KLEINER, 2008), dispositivos eletrônicos(ITOZAKI et al., 2003)(KHARE, 2003), sistemas de transporte(MOON, 2008), e computação quântica (TAKAYANAGI; NITTA; NAKANO, 2008) encontram-se em estudo como tema central de pesquisas avançadas.

Esse grande conjunto de aplicações aliado ao amplo espectro de pesquisas avançadas demonstram a importância estratégica do desenvolvimento da supercondutividade para a sociedade moderna. É razoável pensar que não se trata de uma opção, mas de um dever o investimento de pesquisas neste campo. Benefícios significativos poderão ser obtidos com o investimento contínuo nessa área, o que justifica a necessidade de um comprometimento com essa causa.

3 MÉTODO RIETVELD

3.1 Apresentação

Sabendo-se que a intensidade relativa de diferentes conjuntos de picos que representam as fases minerais relaciona-se à proporção das mesmas numa amostra, foram desenvolvidos diferentes métodos quantitativos de fases através da difração de raios X, tais como o método da adição, o método do padrão interno, curvas de calibração, dentre outros (ANTONIASSI, 2010).

O método Rietveld (RIETVELD, 1969) foi proposto como uma alternativa ao método das intensidades integradas, que consideravam os picos difratados individualmente. Os principais problemas do método das intensidades integradas estão relacionados com as reflexões superpostas e consequentemente perda de informações por não levar em conta a forma dos respectivos picos. O método Rietveld considera todo o conjunto dos picos do difratograma, além de levar em conta os detalhes dos perfis destes e conseguir, de forma mais qualificada, separar as contribuições dos picos superpostos (KINAST, 2000). Esses ajustes eram feitos durante o refinamento através de uma função de Gauss (SANTOS, 1990).

Do ano de publicação de seu trabalho, em 1969, até meados dos anos 70, o método desenvolvido por Hugo Rietveld (RIETVELD, 1969) era utilizado apenas a partir de difratogramas gerados por difração de nêutrons. Já no ano de 1977, o método finalmente pode ser utilizado para o refinamento de difratogramas de raios X (YOUNG, 1993). Porém, uma adaptação foi necessária, pois o aparato e o procedimento experimental são diferentes dos usados na difração de nêutrons, resultando em picos com formatos diferentes (KINAST, 2000). Essa adaptação se dá na escolha da função utilizada em cada um dos difratogramas, para o perfil de um pico de difração de nêutrons uma função gaussiana se encaixa bem, agora para um perfil de difração de raios X é necessário mudá-la para uma função Voight (uma combinação das funções gaussiana e de lorentz utilizadas para modelar picos de difração). A função Voight envolvia uma quantidade de cálculos exorbitantes, tornando inviável a sua implementação em um programa, considerando os recursos computacionais da época. Ao longo dos anos, com a implementação de outras funções que foram inseridas no método Rietveld e com a maior sofisticação computacional, o método vem sendo rotineiramente usado para caracterização estrutural. O método Rietveld analisa o perfil de padrão difratométrico como um todo e utiliza as intensidades individuais de cada passo angular, além de realizar o refinamento de estruturas cristalinas complexas e a determinação quantitativa

de fases a partir do difratograma com ótima precisão (DIAS, 2023).

Neste capítulo, serão discutidos alguns dos aspectos teóricos do método Rietveld, como a correção dos principais fatores e parâmetros relacionados à difração de raios X. Além disso, será abordada a principal técnica que fundamenta o bom funcionamento do método Rietveld: o método dos mínimos quadrados.

3.2 O método dos mínimos quadrados

O método dos mínimos quadrados é uma técnica utilizada para ajustar um conjunto de dados observados à uma função ou modelo (como para o caso do refinamento Rietveld) que melhor se ajuste à esses dados. O objetivo é então minimizar a diferença de valores entre o conjunto de dados observados e a função ou modelo que melhor os represente.

Conforme explicado por (BEVINGTON; ROBINSON, 2019), no caso de ajuste para uma função linear, o método encontra os parâmetros a e b na equação linear $y = ax + b$ que minimize a função objetivo, representada pela equação 3.1:

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2. \quad (3.1)$$

Aqui, S representa a função residual que quantifica a diferença entre os dados observados y_i e os valores estimados pela função. O termo x_i refere-se às variáveis independentes, enquanto a e b são os coeficientes que definem a reta de melhor ajuste. De forma geral, no método dos mínimos quadrados são utilizadas funções adequadas ao modelo para calcular as diferenças entre os valores observados e os valores estimados.

Em contrapartida ao caso linear apresentado acima, muitos problemas práticos apresentam uma relação não linear entre os parâmetros do modelo e dos dados observados. Neste sentido, o método dos mínimos quadrados pode ser compreendido também a partir da aproximação de funções não lineares.

Um dos casos práticos onde a aproximação de funções não lineares é utilizada é no refinamento feito através do método Rietveld, no qual a busca pela otimização de parâmetros é fundamental para a obtenção de resultados precisos. Além disso, o método dos mínimos quadrados para o caso não linear, na maioria das vezes, é feito a partir de programas computacionais, com o emprego de algoritmos. Um dos algoritmos mais utilizados para esse propósito é o Gauss-Newton, que é eficaz quando a função residual é suavemente não linear, ele consegue alcançar convergências rápidas quando as estimativas iniciais estão próximas do mínimo. Porém esse método

apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, a limitação ao se obter uma convergência e uma tendência a convergir no caso dos mínimos locais (IZUMI, 1989). Para se resolver esse problema no método Rietveld, são utilizados mais dois métodos complementares para seu bom funcionamento.

O segundo algoritmo que complementa o método Gauss-Newton é o de Levenberg-Marquardt. Uma das suas principais vantagens é a estabilidade do algoritmo em situações onde os dados podem apresentar ruídos. Além disso, esse método apresenta a capacidade de uma convergência acelerada (IZUMI, 1989).

E por fim, temos o método das direções conjugadas. Esse é um dos algoritmos mais eficientes para minimizar a função objetivo. Ele é capaz de resolver problemas mal condicionados principalmente nas etapas finais do refinamento. Ele também ajuda a testar se um mínimo local é, de fato, um mínimo global, ajudando a escapar dos mínimos locais, ajustando seu processo iterativo em cada uma das situações (IZUMI, 1989).

Esse processo de otimização se mostra crucial em refinamentos mais complexos, como os realizados pelo refinamento Rietveld, amplamente utilizado na análise de difração de raios X para ajustar perfis experimentais. O método Rietveld, implementado em uma série de softwares, como o FullProf que foi utilizado neste trabalho, busca minimizar a diferença entre o perfil difratométrico observado e o perfil calculado, utilizando o método dos mínimos quadrados (YOUNG, 1993) (DIAS, 2023). A função residual minimizada, S_y , utilizada no método Rietveld, é definida como:

$$S_y = \sum_i W_i (y_i(exp) - y_i(calc))^2. \quad (3.2)$$

Com esta equação, podemos fazer uma comparação com a equação 3.1, para o caso linear, onde y_i e $y_i(exp)$ representam a intensidade dos dados experimentais observados no i -ésimo passo, e $y_i(calc)$ corresponde a função que melhor ajusta os dados experimentais, assim como a função $y = ax + b$, utilizada como exemplo para o caso linear. No método Rietveld, ainda temos a inclusão do termo $W_i = 1/y_i(exp)$, que ajusta a contribuição de cada ponto de dados no refinamento.

A função modelo que está presente no método Rietveld, $y_i(calc)$, é dada por:

$$y_i(calc) = s \sum_k [L_k |F_k|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) A_k P_k] + y_i(bkg). \quad (3.3)$$

Nessa equação, os índices de soma k estão relacionados com os índices de Miller (hkl), que determinam as contribuições na intensidade de difração. O parâmetro s é o fator escala. O parâmetro L_k incorpora os fatores Lorentz-polarização e multiplici-

dade. F_k refere-se ao fator de estrutura. Ω determina a função que melhor irá descrever o perfil de reflexão, dependendo da posição $2\theta_i - 2\theta_k$ e da largura de linha à meia altura H_k . A posição do pico de Bragg é dada por $2\theta_k$, enquanto A_k representa o fator de absorção e P_k a orientação preferencial da amostra. Por fim, $y_i(bkg)$ corresponde à correção de fundo (Background).

Nas seções seguintes, serão descritos detalhadamente os fatores que influenciam no cálculo da intensidade $y_i(calc)$ no método Rietveld.

3.3 Fator de escala (s)

O fator escala (S) é um parâmetro utilizado no método Rietveld que tem como objetivo ajustar a intensidade dos picos no padrão de difração. Ele se torna especialmente relevante em amostras que apresentem volumes ou massas diferentes, além de ser crucial quando há mais de uma fase presente na amostra (DIAS, 2023). Esse fator garante então que a soma das intensidades calculadas para os picos teóricos se iguale à soma das intensidades observadas no experimento, possibilitando uma boa concordância entre as intensidades observadas e aquelas do modelo. O fator escala é descrito pela seguinte equação:

$$S = C \frac{\rho' N_e^2 \nu}{\rho}. \quad (3.4)$$

Aqui, C é uma constante, a qual depende das condições experimentais e permanece constante durante todo o experimento. ρ' e ρ são as densidades reais e teóricas da amostra, respectivamente. ν é o volume da amostra atingido pelos raios X. Por fim, N_e é o número de células unitárias por unidade de volume.

Segundo (SANTOS, 1990), quando o refinamento apresenta mais de uma fase, ϕ , a equação pode ser reescrita como:

$$S = C \frac{\rho'_\phi N_{e\phi}^2 \nu}{\rho_\phi}. \quad (3.5)$$

Na equação acima, (ϕ) , denota a fase específica calculada da amostra.

3.4 Fator Lorentz-Polarização(L_k)

3.4.1 Fator de Polarização

Conforme já explicado por (KINAST, 2000), o feixe de raios X incidente na amostra não é polarizado inicialmente. Contudo, ao interagir com a superfície da

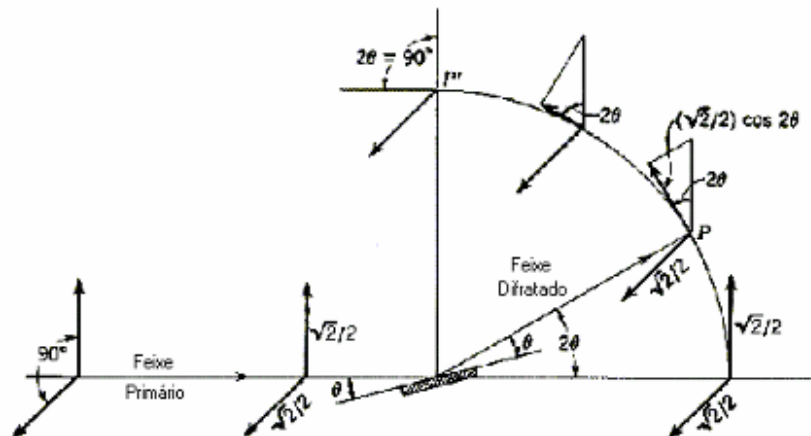
amostra, ocorre uma polarização parcial. Esse efeito se dá pela dispersão das ondas eletromagnéticas, na qual a intensidade do feixe polarizado depende do ângulo de incidência. O feixe difratado pode ser composto em duas componentes perpendiculares: uma horizontal, que não sofre alteração da amplitude, e outra vertical, cuja intensidade é reduzida conforme o ângulo de difração aumenta. Isso acontece porque os elétrons irradiam com menos intensidade na direção paralela à sua vibração. A componente vertical diminui proporcionalmente à $\cos 2\theta$ (aqui θ representa o ângulo de difração entre o feixe de raios X incidente e os planos cristalinos do material), enquanto a componente horizontal permanece constante, resultando na seguinte relação para a intensidade (I) do feixe difratado:

$$I \propto (\sqrt{2}/2)^2 + (\sqrt{2}/2)^2 \cos^2 2\theta. \quad (3.6)$$

$$I \propto \frac{2}{4} + \frac{2}{4} \cos^2 2\theta = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta). \quad (3.7)$$

Esse fenômeno é ilustrado na Figura 18, que demonstra a polarização parcial do feixe difratado

Figura 18 – Representação esquemática do fenômeno de polarização parcial que ocorre em um feixe de raios X ao ser difratado pela amostra. A ilustração mostra como as componentes perpendiculares do feixe se comportam, com a intensidade da componente vertical diminuindo em função do ângulo de difração, enquanto a componente horizontal permanece inalterada



Fonte: (KINAST, 2000).

Em arranjos experimentais como o difratômetro com geometria Bragg-Brentano, a equação se torna mais complexa, uma vez que o feixe já é parcialmente polarizado após passar por um cristal monocromador. Nesse caso, a intensidade total do feixe é dada por:

$$I \propto \frac{1 + 2 \cos^2 2\theta_M \cos 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M}. \quad (3.8)$$

Aqui, $2\theta_M$ é o ângulo de difração do cristal monocromador.

3.4.2 Fator Lorentz

De acordo com (KINAST, 2000), o fator Lorentz está relacionado ao fato de que o feixe de raios X não é estreitamente monocromático ou paralelo, mas possui uma pequena divergência angular. Isso, aliado ao movimento do cristal, permite um tempo maior em que os planos cristalinos ficam na posição de difração, aumentando a intensidade difratada (SANTOS, 1990)(KLUG; ALEXANDER, 1974). O fator Lorentz para difração de pó é expresso pela equação:

$$L \propto \frac{1}{(2\sin^2\theta\cos\theta)} = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta}. \quad (3.9)$$

Esse fator é combinado com o fator de polarização para formar o chamado fator lorentz-polarização, que, no caso de uso de monocromador, é dado por:

$$L_k = L \cdot I = \frac{1}{2\sin^2\theta\cos\theta} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 2\theta_M} \cong \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (3.10)$$

Aqui, o valor de $2\theta_M$ corresponde ao ângulo do monocromador. Esse fator combinado é essencial para corrigir a intensidade das reflexões obtidas experimentalmente, levando em consideração as diferentes geometrias e as características de polarização.

3.5 Fator de estrutura (F_k)

O fator de estrutura é uma quantidade que descreve como a intensidade dos raios - X difratados por um cristal é afetada pela disposição dos átomos dentro da célula unitária. Ele é definido para um espalhamento específico de um plano (hkl) e leva em consideração a posição dos átomos, o tipo de átomos presentes e suas fases (SANTOS, 1990). No refinamento Rietveld, esse fator é fundamental para modelar a intensidade dos picos no difratograma. A medida que os parâmetros da estrutura (como as posições atômicas e fatores de temperatura) são alterados, o fator de estrutura é recalculado para evidenciar essas mudanças. A qualidade do refinamento está fortemente relacionada à precisão do fator estrutura e à modelagem adequada das posições atômicas. A expressão do fator estrutura é calculada como a soma dos fatores de cada átomo, j , na célula unitária, dada por:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp (-M_j). \quad (3.11)$$

Aqui, N_j representa o número de átomos na ocupação j . Já o termo

$$f_j = f_0 \exp [-B_j (\sin \theta / \lambda)^2], \quad (3.12)$$

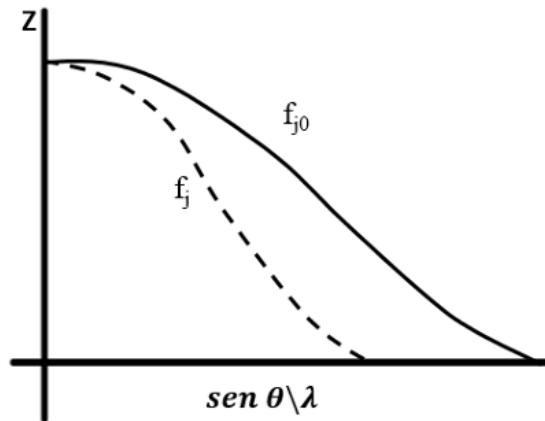
é o fator de espalhamento do átomo, e as variáveis x_j, y_j, z_j são as coordenadas atômicas. Os índices de Miller (hkl) correspondem à reflexão considerada. E por fim, o termo M_j se refere ao fator de dispersão térmica associado ao átomo j .

Da mesma forma, para a descrição do fator de espalhamento em condições anisotrópicas, a equação é ajustada para incluir variáveis que representam as vibrações térmicas dos átomos, sendo descritas como:

$$f_j = f_{j0} \exp \left[-\frac{1}{4} \left(B_{11jr} h^2 a^2 z^2 \right) + \dots + B_{23jr} h l b^z c^z \right]. \quad (3.13)$$

O fator de espalhamento para o átomo em repouso (f_{j0}) é influenciado pela variação de $\sin \theta / \lambda$, onde λ representa comprimento de onda da radiação incidente, conforme ilustrado na figura 19,

Figura 19 – Representação do fator de espalhamento para o átomo j em repouso (f_{j0}) e incluindo os efeitos das vibrações térmicas (f_j)



Fonte: (DIAS, 2023).

onde Z = número atômico.

Adicionalmente, o fator de espalhamento pode ser expresso por :

$$f_{j0} = \sum_s a_{js} \exp(-b_{js}s^2) + c_j + df'_j + idf''_j. \quad (3.14)$$

Aqui, a_{js} , b_{js} e c_j são coeficientes para correção do fator de espalhamento do átomo "j". Os termos df'_j e idf''_j são as componentes real e imaginária que corrigem os efeitos da dispersão. Por fim, S é definido como $\sin\theta/\lambda$.

3.6 Largura de linha à meia altura (H_k)

A largura de linha à meia altura refere-se à distância angular entre os dois pontos em um pico de difração que possuem metade da altura máxima do pico, o método para calcular esse parâmetro foi introduzido por (CAGLIOTI; PAOLETTI; RICCI, 1958). Esse parâmetro é utilizado para quantificar o alargamento dos picos difratométricos, estando relacionado a fatores como o tamanho de cristalito e a microdeformação no material. A equação que determina esse parâmetro é:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W. \quad (3.15)$$

Aqui, U , V e W são os parâmetros que descrevem a largura de linha à meia altura. Segundo (KINAST, 2000), esta equação consegue modelar de forma precisa a variação das larguras de linha ao longo de todo o difratograma. Além disso, a equação pode ser modificada para incluir o efeito do tamanho de partícula ao incorporar o tipo de equação que vai determinar o perfil difratométrico no refinamento (podendo ser pseudo-Voight, Pearson VII, dentre outras) conforme apresentado na seção 2.7.

Quando se utilizam diferentes comprimentos de onda, as larguras de linha costumam apresentar uma dependência angular distinta. Por isso, em sistemas com tubos de raios X de cobre, cobalto ou outros materiais que gerem dois comprimentos de onda, como as ondas k_{α_1} e k_{α_2} característica de tubos de raios X, é necessário aplicar duas funções semelhantes à equação 3.15, cada uma para representar a dependência angular das larguras de linha para cada comprimento de onda. Nesse caso, em vez de três parâmetros de largura de linha, são usados seis: U_1 , V_1 , W_1 , U_2 , V_2 , W_2 . Esses seis parâmetros podem ser refinados manualmente, dependendo do programa de refinamento escolhido pelo usuário.

3.7 Perfil de reflexão (Ω)

A distribuição dos pontos em torno da posição de Bragg é conhecida como linha de reflexão ou perfil do pico difratado (KINAST, 2000). Para modelar esses perfis, várias funções de forma foram desenvolvidas e são amplamente utilizadas em programas de análise de dados pelo método de Rietveld (KINAST, 2000). Essas funções ajustam a largura e a forma dos picos de difração, permitindo uma melhor correspondência entre os dados experimentais e o modelo teórico.

A primeira descrição formal do cálculo da forma dos picos de difração de raios X em laboratório foi proposta por (ONTON et al., 1976), onde utilizaram sete funções Lorentzianas para modelar os picos. Atualmente, as funções mais comumente empregadas incluem a função Gaussiana (G), a Lorentziana (L), a função Pseudo-Voight (V) e a função Pearson (P). As funções Voight e Pseudo-Voight combinam as características Gaussianas e Lorentzianas, o que permite uma maior flexibilidade na modelagem de picos assimétricos.

O método Rietveld utiliza principalmente as seguintes funções para descrever o perfil dos picos:

1. Gaussiana (Ω_G)

A função Gaussiana é representada como:

$$\Omega_G = \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp \left[\frac{-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]. \quad (3.16)$$

Essa função descreve perfis simétricos e bem comportados, com largura do pico dependendo do parâmetro refinável H_k .

2. Lorentziana (Ω_L)

A função Lorentziana é representada por:

$$\Omega_L = \frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1}. \quad (3.17)$$

A função Lorentziana é a mais adequada para modelar picos com caudas mais longas.

3. Lorentziana Modificada 1 e 2 : (Ω_{ML1}) e (Ω_{ML2})

Para o caso onde os difratogramas apresentam caudas ainda mais pronunciadas, as Lorentzianas modificadas podem ser utilizadas. As funções Lorentzianas modificadas 1 e 2, estão representadas, respectivamente, a seguir:

$$\Omega_{ML1} = \frac{2C_2^{1/2}}{H_k \pi} \left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-2}. \quad (3.18)$$

$$\Omega_{ML2} = \frac{C_3^{1/2}}{2H_k \pi} \left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-3/2}. \quad (3.19)$$

Essas funções oferecem maior flexibilidade no ajuste de picos com diferentes graus de assimetria.

4. Pseudo-Voight(Ω_{pv})

A função Pseudo - Voight é uma combinação linear das funções Lorentziana e Gaussiana, ajustando a contribuição de cada componente através de um parâmetro η , refinado como função de 2θ :

$$\Omega_{pv} = \eta\Omega_L + (1 - \eta)\Omega_G, \quad (3.20)$$

$$\eta = \eta_0 + 2\theta \cdot X. \quad (3.21)$$

Aqui, η_0 e X são parâmetros refináveis.

5. Pearson VII (Ω_{pVII})

A função Pearson VII é representada por:

$$\Omega_{pVII} = \frac{C_4}{H_k} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-m}. \quad (3.22)$$

Ela possui um parâmetro m refinável como função de 2θ :

$$m = m_0 + 100 \frac{X}{2\theta} + 10000 \frac{Y}{(2\theta)^2}. \quad (3.23)$$

Aqui, m_0 , X , e Y são parâmetros refináveis.

6. Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voight (Ω_{TCHpV})

Uma das representações mais avançadas e comumente usadas no método Rietveld é a função Pseudo-Voight modificada de Thompson, Cox e Hastings, representada por:

$$\Omega_{TCHpV} = \eta\Omega_L + (1 - \eta)\Omega_G. \quad (3.24)$$

O parâmetro η é calculado pela expressão :

$$\eta = 1,36603 \frac{\Gamma_L}{H_k} - 0,47719 \frac{\Gamma_L}{H_k} + 0,1116 \frac{\Gamma_L}{H_k}. \quad (3.25)$$

As larguras de linha à meia altura, H_k , são compostas pelas contribuições Gaussiana (Γ_G) e Lorentziana (Γ_L);

$$\Gamma_G = [(U + DTS^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + IG \cos^{-2} \theta]^{1/2}, \quad (3.26)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + (Y + F) \cos^{-1} \theta. \quad (3.27)$$

Os parâmetros U , V e W decrevem a largura à meia altura, refletindo a resolução instrumental do equipamento. O termo DTS está associado à contribuição Gaussiana de micro-estresse, enquanto o parâmetro IG está relacionado com o tamanho dos grãos, de caráter gaussiano. Os parâmetros X , Y e F representam as contribuições Lorentzianas, onde X refere-se ao estresse, e tanto Y como F estão relacionados com o tamanho dos grãos, desta vez em uma função lorentziana.

A largura do pico H_k é determinada pela combinação das contribuições gaussiana e lorentziana, e pode ser expressa pela seguinte equação:

$$H_k = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5}, \quad (3.28)$$

com os coeficientes numéricos $A = 2,69269$; $B = 2,42843$; $C = 4,47163$ e $D = 0,07842$.

As constantes C , mostradas nas equações anteriores, têm os seguintes valores:

$$C_0 = 4 \ln 2; C_1 = 4; C_2 = 4(2^{1/2} - 1); C_3 = 4(2^{2/3} - 1); C_4 = 2\sqrt{\frac{(2^{1/m} - 1)m}{(m - 0,5)\pi}}.$$

3.8 Fator de Absorção (A_k)

O fator de absorção no método Rietveld está diretamente relacionado à interação da radiação incidente, seja de raios X ou nêutrons, com a amostra durante um experimento de difração. Quando o feixe atravessa a amostra, parte de sua intensidade é absorvida, impactando as intensidades das reflexões observadas, o que precisa ser corrigido para que os resultados representem adequadamente a estrutura cristalina do material. Essa absorção ocorre porque, à medida que os raios X penetram no material, uma fração da energia do feixe incidente é absorvida, enquanto a outra parte é transmitida. A diminuição da intensidade do feixe, I , ao passar por uma substância homogênea, é proporcional à espessura, x , da amostra (CULLITY, 1956) (DIAS, 2023). Este comportamento é descrito pela seguinte relação:

$$-dI \approx dx. \quad (3.29)$$

Além disso, a variação na intensidade dI é também proporcional à intensidade original do feixe, I :

$$-dI \approx I. \quad (3.30)$$

Ao combinar as relações 3.29 e 3.30, obtemos:

$$-dI \approx I dx. \quad (3.31)$$

Introduzindo o coeficiente de absorção μ , (medido em cm^{-1}), como uma constante de proporcionalidade, a equação 3.31 se torna:

$$-dI = \mu I dx. \quad (3.32)$$

Rearranjando essa equação, temos:

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx. \quad (3.33)$$

Integrando ambos os lados da equação 3.33, temos:

$$-\log I_0 + \log I = -\mu x, \quad (3.34)$$

o que pode ser reorganizado para a forma:

$$\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\mu x. \quad (3.35)$$

Ou, expressando a equação de maneira exponencial:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}. \quad (3.36)$$

Aqui, I_0 representa a intensidade de radiação incidente, I_x é a intensidade transmitida após percorrer uma distância x , e μ é o coeficiente de absorção linear, que depende tanto da natureza do material quanto do comprimento de onda da radiação. Essa expressão final nos mostra que a intensidade de radiação cai exponencialmente à medida em que ela atravessa a amostra (DIAS, 2023).

Esse fator é essencial para evitar possíveis distorções nas intensidades dos picos de difração, o que poderia comprometer a análise da estrutura cristalina. O fator ajusta os dados com base nas características da amostra, como sua espessura, densidade e coeficiente de absorção. Amostras densas ou espessas tem efeitos de absorção mais acentuados, enquanto as mais finas ou menos densas, como as feitas em experimentos com nêutrons, apresentam absorção menor.

3.9 Fator de orientação preferencial (P_k)

Na difração de raios - X, a orientação preferencial desempenha um papel importante na interpretação dos padrões de difração, afetando diretamente as intensidades das reflexões observadas. Esse fenômeno ocorre quando os cristais em uma amostra não estão orientados de maneira aleatória, mas apresentam um alinhamento preferencial de certos planos cristalinos. Em uma amostra com orientação preferencial, a intensidade das reflexões podem ser amplificadas ou suprimidas dependendo da razão angular entre os planos preferenciais e os raios - X incidentes. Para compreender melhor o impacto de uma orientação preferencial na intensidade de outros conjuntos cristalinos, é necessário considerar o ângulo entre essas estruturas.

Segundo (DIAS, 2023), se a direção (500) apresentar uma orientação preferencial, as reflexões dos planos como os (600) que são próximos e paralelos à ele, terão suas intensidades aumentadas. Em contrapartida, as reflexões dos planos paralelos ao (500) sofrerão uma diminuição em suas intensidades. Esse fenômeno pode ser quantificado pelo cálculo do ângulo θ_k entre a orientação preferencial $p_1 = (h_1, k_1, l_1)$ e outro conjunto $p_k = (h_k, k_k, l_k)$. Como o ângulo entre dois planos equivale ao ângulo entre seus vetores normais, θ_k pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$\cos(\theta_k) = \frac{\vec{p}_1}{\|\vec{p}_1\|} \cdot \frac{\vec{p}_k}{\|\vec{p}_k\|}. \quad (3.37)$$

Cabe ressaltar que, para esses cálculos, não se utilizam diretamente os índices de Miller, mas os ângulos reais da rede cristalina. A relação entre os ângulos entre diferentes planos dependem da geometria da célula unitária do cristal, os quais são fornecidos para cada tipo de estrutura.

Uma vez calculado o ângulo entre os planos, é necessário aplicar uma função que relacione esse ângulo com um fator de correção que ajuste as intensidades observadas no padrão de difração. O método Rietveld resolve essa questão utilizando uma função gaussiana, introduzindo um parâmetro ajustável G , que é otimizado para cada padrão específico. Segundo (KINAST, 2000), a equação que descreve esse efeito é dada por:

$$P_k = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha^2). \quad (3.38)$$

Nessa equação, G_1 e G_2 são parâmetros refináveis, enquanto α representa o ângulo entre o vetor de espalhamento e a normal entre os grãos. A equação P_k expressa a correção na intensidade devido à orientação preferencial, sendo aplicada a cada pico de Bragg. Assim, o efeito da orientação preferencial precisa ser calculado para todos os planos que contribuem para um dado pico, determinando se sua intensidade

aumentará ou diminuirá de acordo com a posição e a orientação dos grãos no material (DIAS, 2023).

Com isso, o refinamento Rietveld consegue corrigir a interferência da orientação preferencial nas intensidades de difração, resultando em uma análise estrutural mais precisa e fiel às características intrínsecas do material. Nos materiais supercondutores, essa correção é fundamental para obter informações precisas sobre parâmetros como o tamanho de grãos, distorções da rede e a distribuição dos planos cristalinos, as quais afetam diretamente as propriedades supercondutoras.

3.10 Background - Correção de fundo ($y_i(bkg)$)

Para lidar com a correção de fundo (Background) em análises de difração, o modelo $y_i(bkg)$ é utilizado para estimar a linha de base em cada ponto de medição. Ela permite isolar as contribuições reais dos picos difratados, ou seja, removemos as interferências ou ruídos que não fazem parte dos picos de difração verdadeiros da amostra. Segundo (IZUMI, 1989), a função de fundo é modelada por uma expressão polinomial de grau 3, com seis parâmetros ajustáveis (b_0 à b_5). Esses parâmetros são usados para ajustar o background de maneira linear, considerando os ângulos máximos e mínimos de difração ($2\theta_{max}$ e θ_{min}). Estando representado pela equação:

$$y_i(bkg) = \sum_{j=0}^5 b_j \left[\frac{2\theta_i - 2\theta_{max} - \theta_{min}}{\theta_{max} - \theta_{min}} \right]. \quad (3.39)$$

A normalização dos dados entre -1 e 1 ajuda a reduzir as correlações entre os parâmetros, facilitando o ajuste dos mínimos quadrados. Esse procedimento é fundamental, especialmente quando há sobreposições de picos em regiões de altos valores de 2θ , o que dificulta a separação clara entre os picos de difração e o background. Assim, a modelagem apropriada para o fundo melhora a precisão dos resultados obtidos.

3.11 Indicadores de qualidade do refinamento

A qualidade dos refinamentos realizados pelo método Rietveld é avaliada em diversos indicadores estatísticos. Esses indicadores são utilizados tanto durante o processo iterativo dos cálculos quanto após sua conclusão, para ser feita uma verificação se o refinamento atingiu um resultado satisfatório (ANTONIASSI, 2010).

O refinamento é conduzido até que seja obtido um ajuste adequado ou que os critérios de convergência estabelecidos sejam atingidos. Diferentes critérios podem

ser aplicados para avaliar a qualidade do ajuste, incluindo diversos fatores importantes (DIAS, 2023), como os mencionados a seguir:.

- **Fator de Perfil (R_p)**

O fator *R-pattern* (R_p) mede a concordância entre as intensidades de reflexão calculadas a partir de um modelo cristalográfico e as observadas experimentalmente, conforme descrito pela equação abaixo:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i(exp) - y_i(calc)|}{\sum_i |y_i(exp)|}. \quad (3.40)$$

Aqui y_{exp} e y_{calc} representam, respectivamente, as intensidades experimentais e calculadas para o ponto $2\theta_i$.

- **Fator de Perfil Ponderado (R_{wp})**

O fator *R-Weighted pattern* (R_{wp}) reflete com precisão o processo de refinamento, pois pondera o resíduo, dando maior importância aos pontos de dados com intensidades mais altas. Valores adequados de R_{wp} , geralmente variam entre 2% e 10%, mas é comum encontrar valores que variem entre 10% e 20% (ANTONIASSI, 2010). A equação que define R_{wp} é descrita a seguir:

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_k w_i |y_i(exp) - y_i(calc)|^2}{\sum_k w_i |y_i(obs)|^2} \right]^{1/2}. \quad (3.41)$$

Aqui, w_i corresponde ao peso estatístico observado no ponto $2\theta_i$.

- **Fator de Bragg (R_B)**

Similar ao R_p , o fator *R-Bragg* (R_B) avalia a concordância entre as intensidades de reflexão calculadas e as experimentais, sendo definido por:

$$R_B = 100 \frac{\sum_i |I_k(exp) - I_k(calc)|}{\sum_i |I_k(exp)|}. \quad (3.42)$$

Nesta equação, $I_k(exp)$ e $I_k(calc)$ são, respectivamente, as intensidades integradas calculadas e observadas para a k-ésima reflexão. O fator R_B é útil no método Rietveld pois é sensível ao ajuste dos parâmetros estruturais (posição atômica, parâmetros de célula unitária), mas não aos de perfil (como largura de linha à meia altura ou parâmetros que corrigem efeitos instrumentais).

- **Fator esperado (R_e)**

O fator *R-expected* (R_e) avalia a qualidade dos dados, considerando que dados com mais ruídos ou picos de baixa intensidade tendem a resultar em valores maiores para este indicador. Ele é definido pela seguinte equação:

$$R_e = 100 \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2(exp)} \right]^{1/2}. \quad (3.43)$$

Aqui, $(N-P+C)$ representa o número de graus de liberdade, com N sendo o número de pontos do difratograma, P o número de parâmetros refinados e C o número de vínculos entre os parâmetros.

- **Fator de qualidade de refinamento (χ^2)**

A qualidade do refinamento, ou *Goodness of fit* (GOF), é expresso pela equação:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2. \quad (3.44)$$

Segundo (DIAS, 2023), um valor de χ^2 inferior à 2 geralmente é considerado satisfatório, sendo que valores abaixo de 1 podem indicar que os erros de contagem são maiores que os do modelo.

Embora esses indicadores numéricos sejam essenciais para avaliar a qualidade do ajuste, eles não substituem a necessidade de uma análise visual cuidadosa dos gráficos de refinamento. A verificação visual dos picos no difratograma experimental em relação ao modelo proposto permite identificar possíveis falhas e aprimorar o refinamento.

É importante salientar que esses fatores de qualidade de ajuste são essencialmente numéricos e, por esse motivo, não podem refletir de fato a qualidade do ajuste. É necessário que o usuário possa analisar visualmente os gráficos do refinamento, principalmente averiguar se os picos propostos pelo modelo usado aparecem no difratograma experimental. Essa rotina de visualização dos gráficos dará ao usuário capacidade de reconhecer falhas de ajuste e tirar melhores conclusões sobre os refinamentos realizados (KINAST, 2000).

3.12 O programa FullProf

O software Fullprof (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1990), empregado para realizar o refinamento Rietveld nesse estudo, utiliza padrões de difração gerados por nêutrons ou raios X que são coletados em passos de contagem no ângulo 2θ . Para realizar o refinamento estrutural ou a indexação das reflexões de Bragg, é necessário o uso de

dois arquivos: um contendo os dados experimentais (*.dat) e outro com informações estruturais e parâmetros do perfil de picos correspondentes (*.pcr) (DIAS, 2023).

Desenvolvido por Rodríguez-Carvajal em 1990, o Fullprof teve sua base originada a partir do código de Wiles e Young (WILES; YOUNG, 1981). O programa foi originalmente escrito em Fortran 77 e sua estrutura permite adaptação a diferentes plataformas computacionais. Atualmente, é compatível com sistemas operacionais como Linux, Windows e macOS, e pode ser obtido gratuitamente no site oficial: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>.

Segundo (KINAST, 2000), o Fullprof oferece diversas funcionalidades que se mostraram particularmente úteis para este trabalho, dentre as quais estão incluídas:

- A possibilidade de selecionar diferentes funções de linhas de pico (Gaussiana, Lorentziana, pseudo-Voigt, entre outras) para cada fase;
- Realizar refinamentos com dados de difração de raios x;
- Ajustar a linha de base experimental por meio de um polinômio de até quinto grau ou realizar a interpolação com pontos selecionados manualmente;
- Utilizar duas funções de orientação preferencial;
- Gerar uma lista de picos difratados, fornecendo valores de (hkl), multiplicidade, 2θ , intensidade integrada, observada e calculada, largura à meia altura e erro;
- Produzir relatórios detalhados sobre o refinamento realizado;
- Visualização facilitada de gráficos com o uso do programa complementar Win-PlotR.

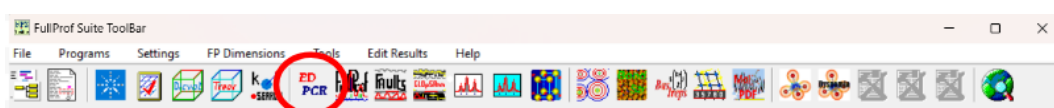
Para exemplificar o processo de refinamento utilizando o programa Fullprof e propiciar um entendimento mais claro de suas funcionalidades, serão detalhadas, a seguir, as etapas de refinamento aplicadas neste trabalho. Este detalhamento inclui desde a preparação dos arquivos de entrada até os ajustes finos dos parâmetros estruturais e de perfil. A análise dos resultados, assim como os dados obtidos a partir do refinamento, serão apresentados no capítulo 5.

Antes de iniciar o refinamento é necessário encontrar um arquivo (*.cif), que contém o modelo cristalográfico padrão da amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. No software Fullprof, esse arquivo deve ser convertido para o formato (*.pcr), utilizado para o refinamento dos dados. A sigla CIF, abreviado do inglês *Crystallographic Information File*, foi introduzida em 1990 como um padrão internacional para o arquivamento e compartilhamento de informações cristalográficas (DIAS, 2023). Esses arquivos

estão disponíveis em uma ampla variedade de bases de dados, tanto gratuitas quanto pagas. No estudo apresentado, utilizei o BdEC (Base de Estruturas Cristalinas), que oferece acesso a diversas bases, como o COD (*Crystallographic Open Database*), de acesso livre, e o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), uma base paga. No entanto, estudantes de pós-graduação que acessam o ICSD pelo portal BdEC, vinculado à CAPES, obtêm acesso gratuito. O site do BdEC pode ser acessado através de: <https://bdec.dotlib.com.br/bases>.

Após baixar o CIF, o próximo passo é abrir o Fullprof e iniciar a conversão. Ao abrir o programa encontramos a seguinte tela inicial.

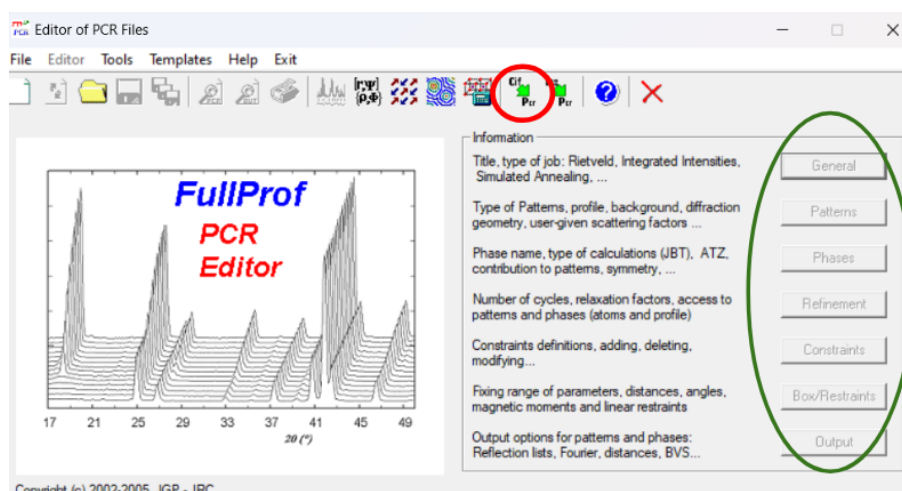
Figura 20 – Tela de abertura do programa Fullprof



Fonte: Adaptado de uma captura de tela do software Fullprof.

Na tela de abertura do software, deve-se clicar no ícone ED-PCR, circulado em vermelho na Figura 20, para dar início ao processo de refinamento. O ED-PCR refere-se ao editor de arquivos (*.pcr), que é uma ferramenta integrada ao software Fullprof para modificar e integrar arquivos nesse formato. Ao clicar neste ícone, obtemos a tela ilustrada na figura 21.

Figura 21 – Interface ED-PCR do software Fullprof evidenciando a opção de conversão CIF para PCR e as opções de refinamento desativadas



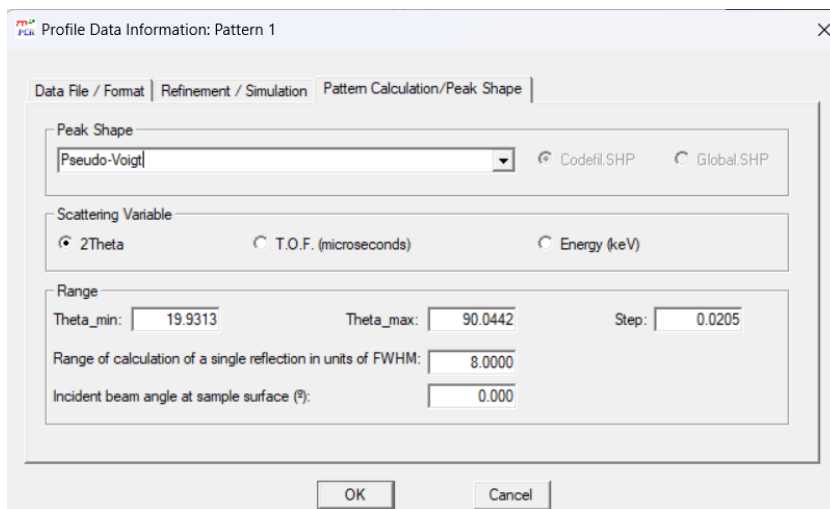
Fonte: Adaptado de uma captura de tela do software Fullprof.

Para efetuar a conversão do arquivo (*.cif), baixado de uma base de dados, para o (*.pcr), deve-se clicar no ícone circulado em vermelho. Depois disto, o programa

estará pronto para realizar o refinamento. Vale destacar que, caso o arquivo CIF não seja inserido, ou esteja inserido incorretamente no software, os botões relacionados ao refinamento permanecerão desabilitados, como mostrado pelo círculo em verde na figura 21.

Estando os botões essenciais para a realização do refinamento habilitados, um dos primeiros passos é determinar a função que melhor pode se ajustar ao material objeto de estudo. Para isso, ao clicar no ícone "*Patterns*", mostrado na figura 21, após em "*Data file/Peak shape*" e em seguida "*Pattern Calculation/Peak Shape*" é aberta uma nova janela, conforme ilustrado na figura 22. Nela, observa-se que a função que melhor se ajustou ao refinamento foi a Pseudo-Voigt. Ainda na interface "*Patterns Calculation/Peak Shape*", é mostrado que o refinamento ocorreu numa faixa angular de $\theta = 19,9313$ à $\theta = 90,0442$ e com passo de 0,0205.

Figura 22 – Interface ED-PCR - *Aba: Pattern Calculation/Peak Shape*



Fonte: Adaptado de uma captura de tela do software Fullprof.

Na aba "*Patterns*" → "*Data file/Peak Shape*", especificamente em "*Data file/Format*", é fundamental selecionar o formato de entrada dos dados como "*X,Y,SIGMA(XYDATA)*". Em seguida, acessando a aba "*Refinement/Simulation*" no mesmo menu, é possível definir o comprimento de onda, escolhendo o valor correspondente ao do cobre.

Em seguida, ao selecionar "*Refinement*", da interface inicial do ED-PCR, são exibidos diversos campos de refinamento, conforme ilustrado na figura 23. Ainda nesta aba, no campo "*Cycles of Refinement*", é possível inserir o número de ciclos de refinamento. Quanto maior o número de ciclos, mais preciso será o refinamento realizado pelo programa. Neste estudo foram realizados 20 ciclos de refinamento.

No mesmo menu, ao selecionar o campo *Profile*, uma nova aba é aberta, na qual é possível visualizar alguns dos parâmetros essenciais que foram refinados neste

Figura 23 – Interface ED-PCR - *Aba: Refinement*

Refinement Information

Cycles of Refinement:

Stop Criterion of Convergence
 Forced Termination when shifts < x E.S.D.
 Others:

Relaxation Factors for Shifts
 Atomic: Anisotropic: Profile: Global:

Reflections ordering
☒ Only at the first cycle ☐ Each cycle ☐ Bragg R-Factor excluding reflections limiting excluded regions

Pattern 1 | Pattern 2 | Pattern 3 | Pattern 4 | Pattern 5 | Pattern 6 | Pattern 7

Refinement weighting model
☒ Least Squares ☐ Maximum Likelihood ☐ Unit Weights
 Background Instrumental Micro-Absorption

Reduction factor of number of data points:

OK Cancel

Phase 1 | Phase 2 | Phase 3 | Phase 4 | Phase 5 | Phase 6 | Phase 7

Atoms Prop. Vectors

Patterns
☒ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 ☐ 6 ☐ 7
 Profile Micro-Structure
 HKL Shifts Further Parameters

Fonte: Adaptado de uma captura de tela do software Fullprof.

estudo, conforme ilustrado na figura 24.

Figura 24 – Interface ED-PCR - *Aba: Refinement - Profile*

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors

	Scale	Overall B-factor
Coefficients	0.33993E-02	-3.3258

Cell Parameters

	a	b	c	alpha	beta	gamma
Coefficients	3.846350	3.891039	11.655959	90.000	90.000	90.000

FWHM / Shape Parameters Asymmetry Parameters Preferred Orientation

FWHM Parameters

	U	V	W	IG
Coefficients	0.259036	-0.007618	0.005343	0.000000

Shape Parameters

	Eta_0	X
Coefficients	0.000010	0.036998

☐ Refine FWHM for second wavelength

	U2	V2	W2
Coefficients			

Refine All Fix All Cancel OK

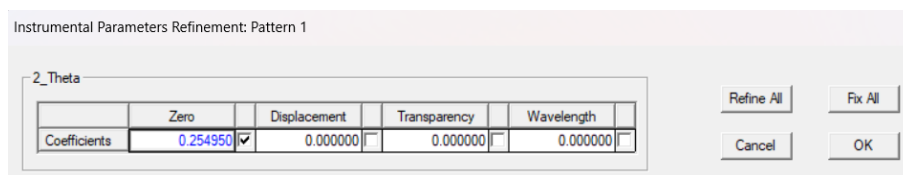
Fonte: Adaptado de uma captura de tela do software Fullprof.

Os fatores refinados foram o fator escala (*Scale*), dispersão térmica (*Overall B-factor*), parâmetros de rede (*Cell parameters*), Largura de linha à meia altura (FWHM), orientação preferencial (*Preferred Orientation*) e parâmetro de forma (*Shape Parameters*).

Ainda na aba *Refinement*, agora ao selecionar o campo *Instrumental*, uma nova aba contendo os fatores instrumentais que podem ser refinados é aberta, conforme figura 25. Nessa aba, o único parâmetro que foi refinado foi o *Zero*.

Novamente na aba *Refinement*, agora ao selecionar o campo *Background*, uma nova aba é aberta, ao realizar testes para verificar em qual ordem o refinamento se tornou eficiente, verificou-se um bom refinamento de background de segunda ordem (d_2). Os coeficientes selecionados na interface Background podem ser observados na

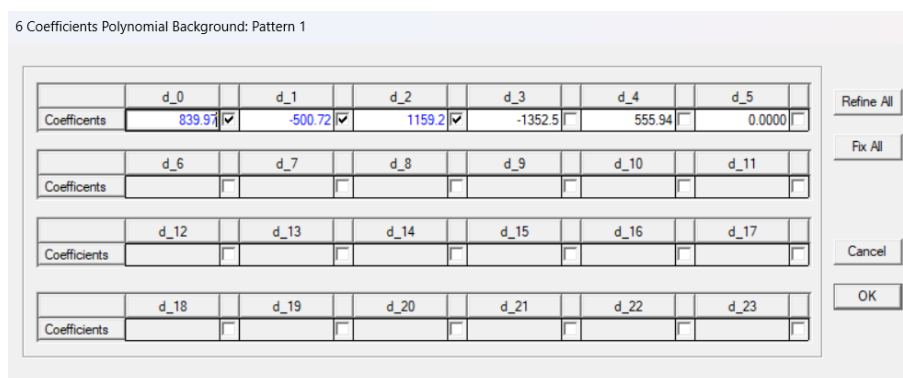
Figura 25 – Interface ED-PCR - *Aba: Refinement - Instrumental*



Fonte: Adaptado de uma captura de tela do software Fullprof.

figura 26.

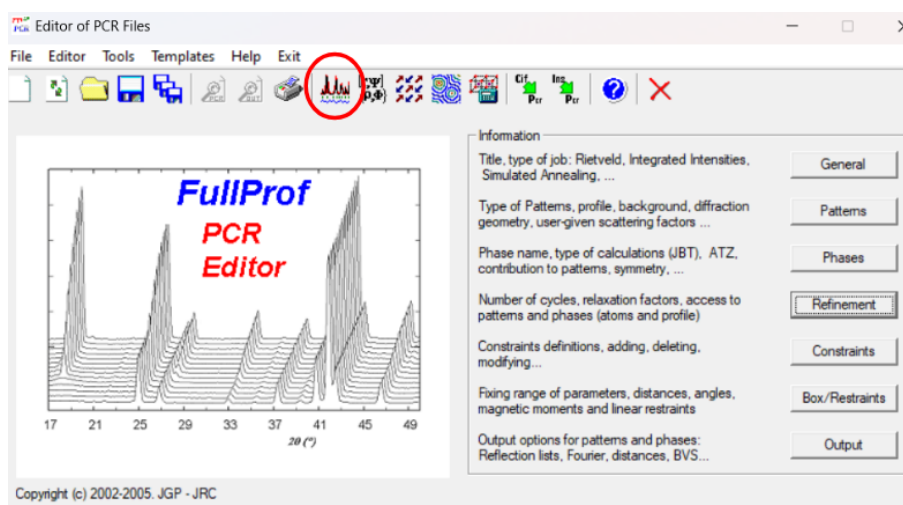
Figura 26 – Interface ED-PCR - *Aba: Refinement - Background*



Fonte: Adaptado de uma captura de tela do software Fullprof.

Após a seleção e o refinamento dos fatores discutidos, o programa Fullprof foi executado clicando na opção "Run", conforme ilustrado pelo círculo em vermelho da figura 27. Esse procedimento foi repetido a cada ajuste nos parâmetros, permitindo um refinamento consistente dos dados cristalográficos da amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Figura 27 – Interface ED-PCR evidenciando a opção *Run* do programa



Fonte: Adaptado de uma captura de tela do software Fullprof.

Como será discutido no capítulo 5, o refinamento para a amostra policristalina apresentou mais de uma fase, porém, os parâmetros refinados foram os mesmos para

todas as fases. Mais detalhes sobre os resultados do refinamento e a discussão sobre fases extras serão abordados no capítulo 5.

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

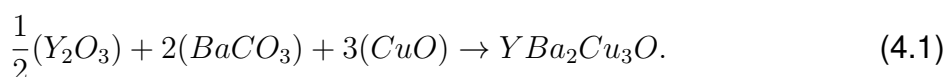
Nesse capítulo serão descritos os processos experimentais empregados na produção da amostra policristalina e da monocristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, bem como a caracterização estrutural das mesmas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e difração de raios X. Serão apresentados também os equipamentos e os procedimentos experimentais adotados na obtenção de medidas, e por fim, os procedimentos utilizados para o refinamento Rietveld.

Todas as amostras discutidas nestes trabalho foram produzidas no Laboratório de Materiais Supercondutores, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Pelotas (UFPeI).

4.1 Crescimento da amostra policristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

O policristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Amostra 1) foi crescido segundo o método de reação de estado sólido e utilizando a técnica de sinterização. A amostra foi preparada a partir de precursores químicos de alta pureza (99,999%) de óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário ($BaCO_3$) e monóxido de cobre (CuO) produzidos pela empresa *Sigma-Aldrich®*. Antes do início do processo de fabricação das amostras, os pós precursores passaram por um processo de desumidificação, no qual permaneceram durante 1 hora à uma temperatura de 150 °C, com esse processo foi eliminado qualquer indício de umidade da amostra.

Com objetivo de crescer 1 grama de amostra, um cálculo estequiométrico descrito pela equação 4.1 foi realizado com o fim de obter a quantidade, em gramas, de cada um dos precursores.

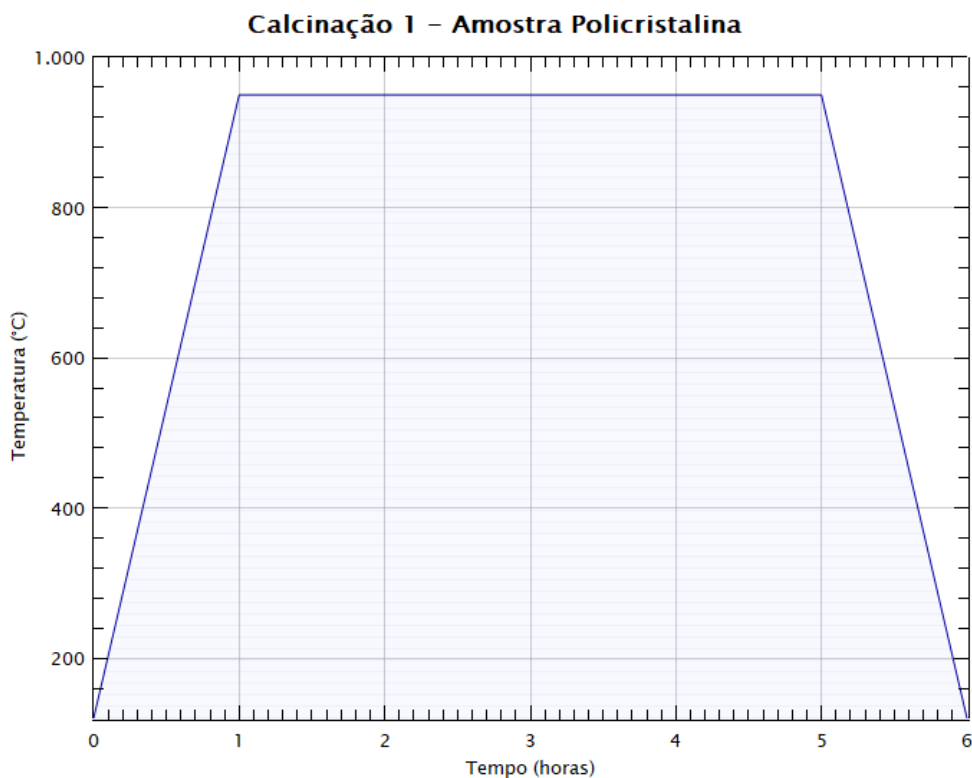


Com isso, a quantidade ideal calculada para cada um dos precursores foi: $Y_2O_3 = 0,180647g$; $BaCO_3 = 0,631411g$; $CuO = 0,333816g$. De posse dessas informações, foi realizada a pesagem utilizando uma balança analítica de precisão, resultando nas quantidades finais de $Y_2O_3 = 0,1806g$; $BaCO_3 = 0,6314g$; $CuO = 0,3389g$. Após isto, os precursores foram misturados em um almofariz de ágata e depois macerados por aproximadamente 30 minutos, com o objetivo de tornar a amostra mais homogênea.

O precursor resultante foi colocado em um cadinho de alumina e logo após

levado ao forno para a primeira calcinação, que segue a rampa de temperatura ilustrada na figura 28 .

Figura 28 – Tratamento térmico utilizado para a primeira calcinação da amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



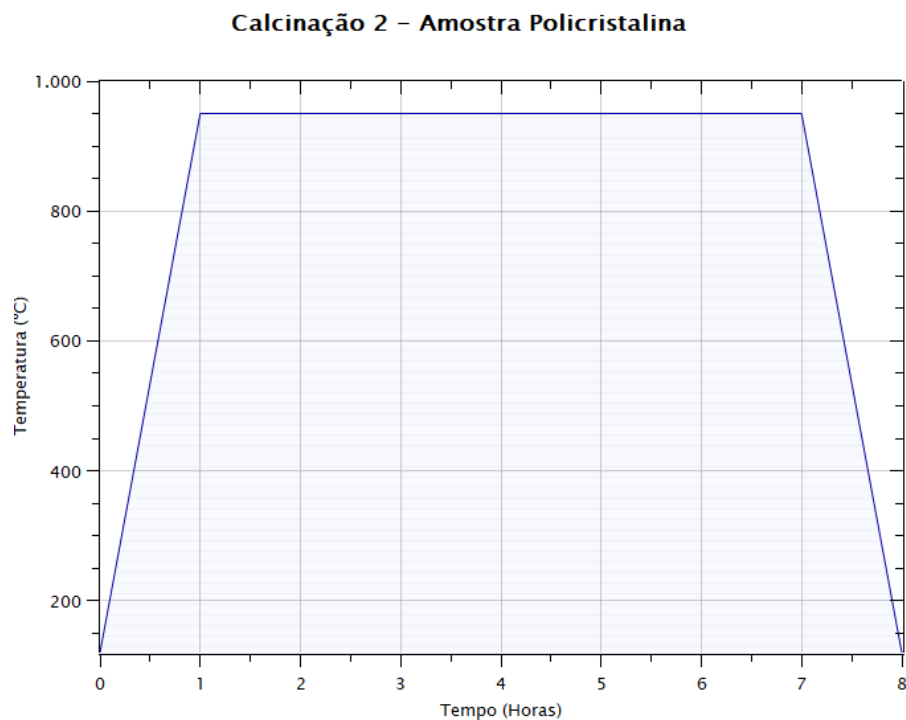
Fonte: Autoral.

Feito isto, o pó foi colocado novamente no almofariz de ágata para uma segunda maceração, desta vez por 15 minutos. Após, a amostra foi levada ao forno novamente para uma segunda calcinação, desta vez seguindo uma rampa de temperatura diferente, conforme ilustrado na figura 29.

Pela terceira e última vez, todos os procedimentos mencionados anteriormente foram realizados novamente, com a exceção de que o tempo desta calcinação foi de 24 horas, conforme ilustrado na figura 30.

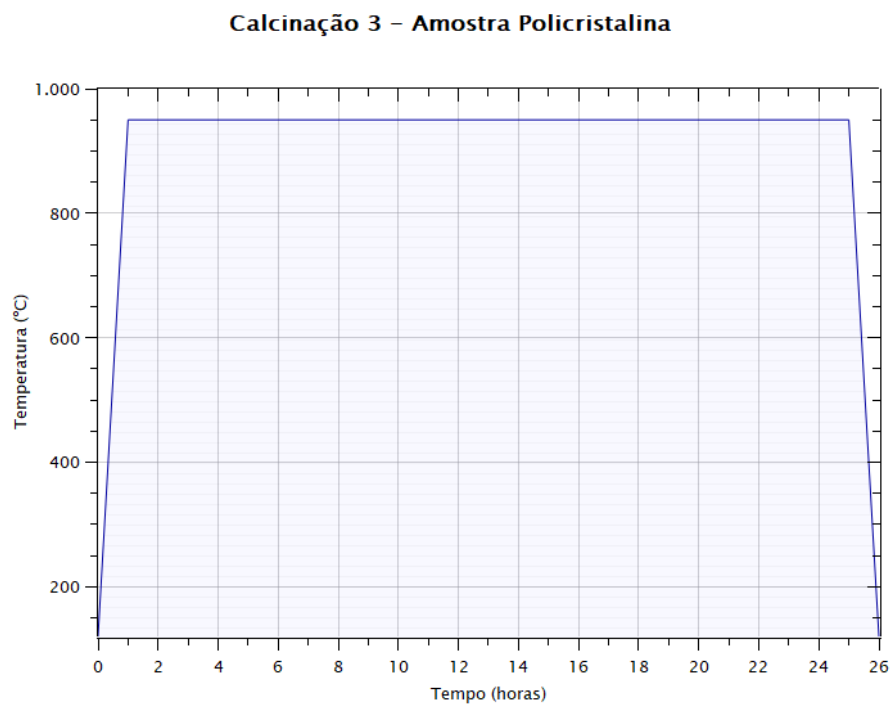
Após as três calcinações, foi utilizada uma prensa hidráulica e pastilhadores para compactar o pó em uma pastilha. Essa etapa tem como objetivo evitar a perda ou desperdício significativo de material durante o manuseio. Depois da prensagem, a pastilha é levada ao forno uma última vez para a sinterização, que também inclui a oxigenação em um tubo de quartzo sob pressão de oxigênio entre 0,5 e 1,0 kgf/cm^2 . A sinterização segue a rampa de temperatura ilustrada na figura 31. O tratamento térmico é dividido em sete etapas, nomeadas de A até G, cada uma descrevendo a faixa de temperatura e o tempo necessários para atingi-la.

Figura 29 – Tratamento térmico utilizado para a segunda calcinação da amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



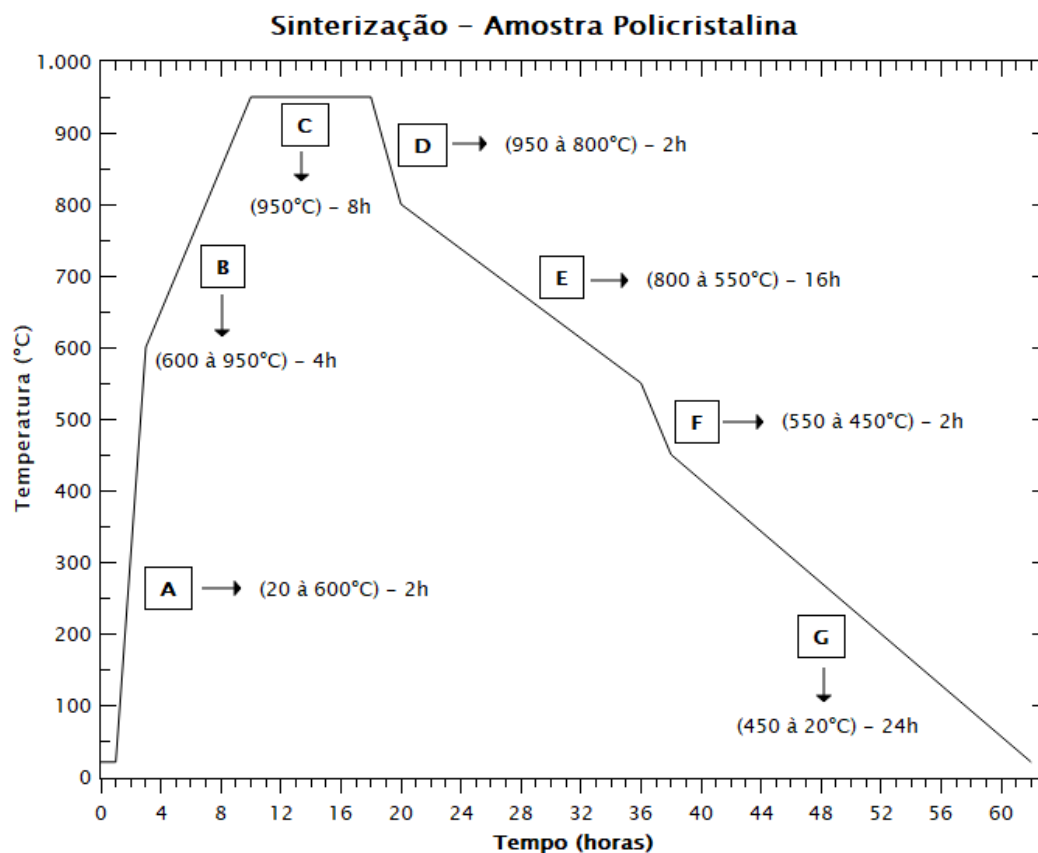
Fonte: Autoral.

Figura 30 – Tratamento térmico utilizado para a terceira calcinação da amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



Fonte: Autoral.

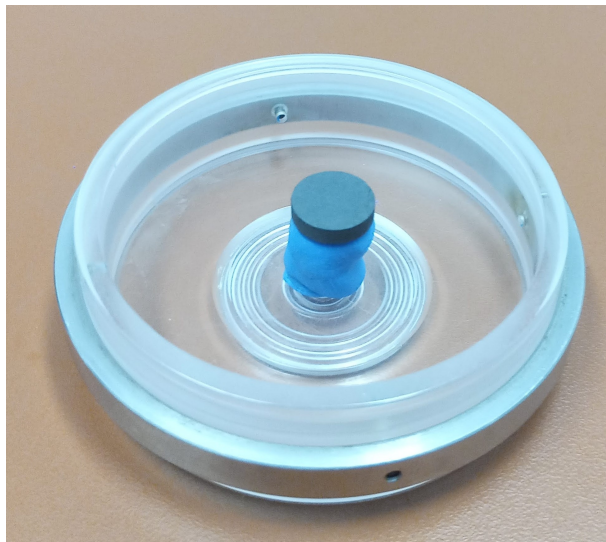
Figura 31 – Tratamento térmico utilizado para a sinterização da amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



Fonte: Autoral.

No resultado final do processo de síntese, a amostra adquiriu um formato cilíndrico com 1 centímetro de diâmetro, conforme ilustrado na figura 32. Na figura, a amostra está posicionada sobre um suporte de difração de raios X.

Figura 32 – Amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizada neste trabalho

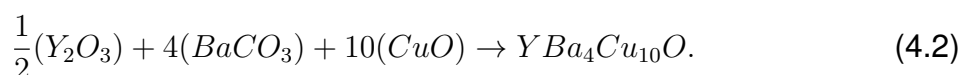


Fonte: Autoral.

4.2 Crescimento da amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

O monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Amostra 2) foi crescido segundo a técnica de auto-fluxo, descrita na seção 2.4.4. Esta amostra também foi produzida a partir de precursores de alta pureza (99,999%) de óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário (BaCO_3) e monóxido de cobre (CuO) produzidos pela empresa *Sigma-Aldrich®*. Assim como para a amostra 1, os pós passaram por um processo de desumidificação, ficando 1 hora no forno à 150°C .

Para o monocristal, tínhamos como objetivo crescer 5g da amostra, para isso um cálculo estequiométrico descrito pela equação 4.2 foi realizado a fim de obter a quantidade, em gramas, de cada um dos precursores.



Feito isso, obtivemos novamente a quantidade ideal calculada para cada um dos precursores, que foi de: $\text{Y}_2\text{O}_3 = 0,3533\text{g}$; $\text{BaCO}_3 = 2,4706\text{g}$; $\text{CuO} = 2,1767\text{g}$. Com esses dados, partimos para a pesagem na balança analítica de precisão, resultando nas quantidades finais de: $\text{Y}_2\text{O}_3 = 0,3531\text{g}$; $\text{BaCO}_3 = 2,4707\text{g}$; $\text{CuO} = 2,1774\text{g}$. Para esta pesagem foram consideradas apenas quatro casas decimais. Após, os precursores foram misturados em um almofariz de ágata e depois macerados por 30 minutos, assim como o processo realizado para a amostra 1.

O precursor resultante foi colocado em um cadinho de alumina inclinado em um ângulo de aproximadamente 20° com relação à horizontal do forno conforme figura 33. No cadinho de alumina, a amostra ficou toda compactada na parte mais elevada do cadinho, de forma a escorrer e assim formarem-se os monocristais. Outros cuidados essenciais foram tomados na montagem do esquema para o crescimento do monocristal, como a adição de tijolos finos entre o resistor e a amostra, evitando a radiação direta dos resistores sobre a mistura e, assim, prevenindo a evaporação excessiva do fluxo. Além disso, um cadinho de alumina foi apoiado sobre os tijolos, evitando um gradiente de temperatura indesejado sobre a amostra.

Feito isso, foi iniciado o tratamento térmico da amostra, que segue a rampa de temperatura ilustrada na figura 34. Nela, o tratamento térmico é separado em nove etapas, nomeadas de A até I, cada uma delas descrevendo uma faixa de temperatura e o tempo necessário para atingi-la. Dentre as etapas, podemos destacar a etapa G. Nesta etapa, ocorre um decréscimo de temperatura muito lento, em torno de $5,88^\circ\text{C/h}$. Esse decréscimo de temperatura lento é o principal responsável pela formação dos monocristais, no qual ocorre a evaporação do fluxo e surgem os centros de nucleação.

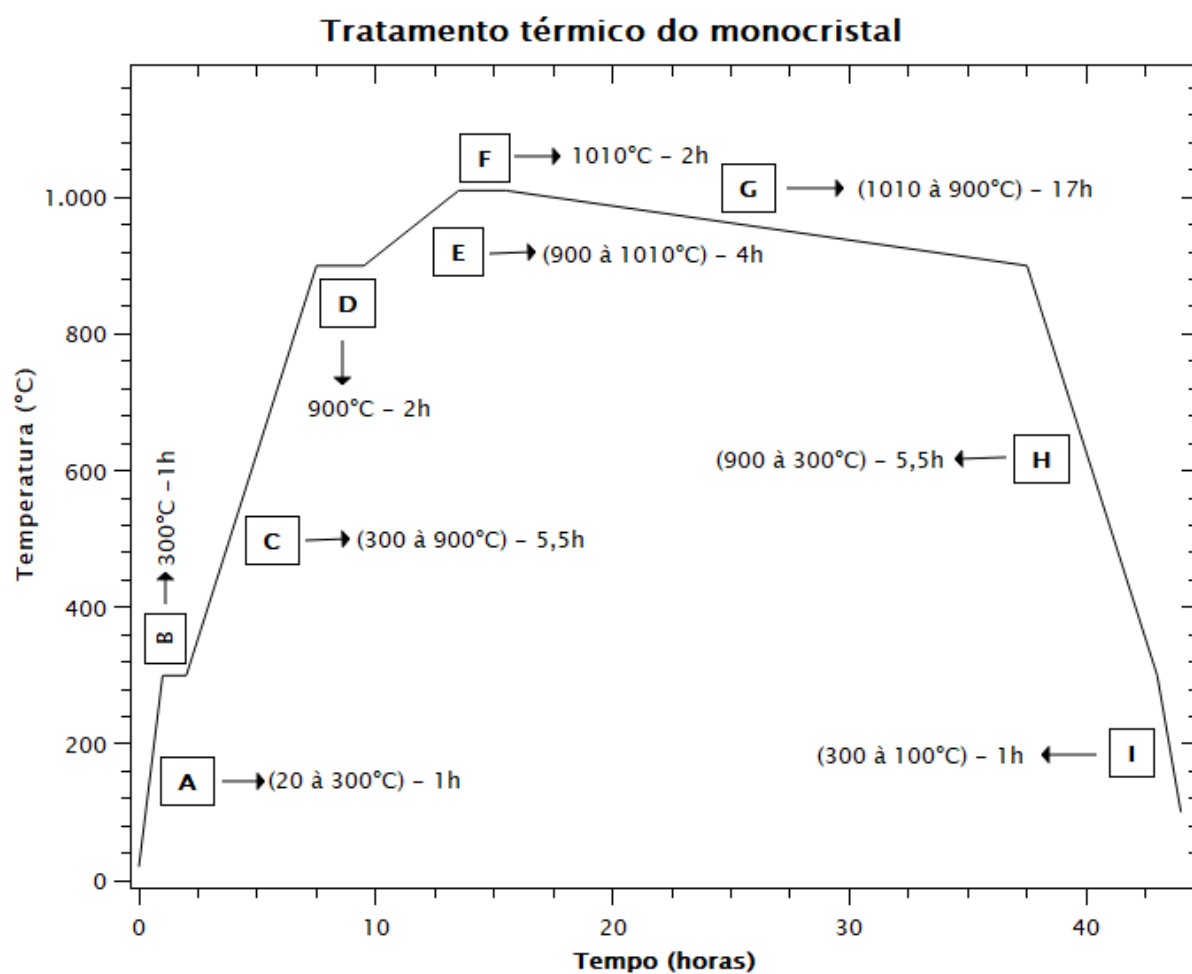
Figura 33 – Disposição do cadinho com inclinação de 20° em relação à horizontal do forno



Fonte: Autoral.

A etapa H, marca o fim do processo de crescimento dos monocristais.

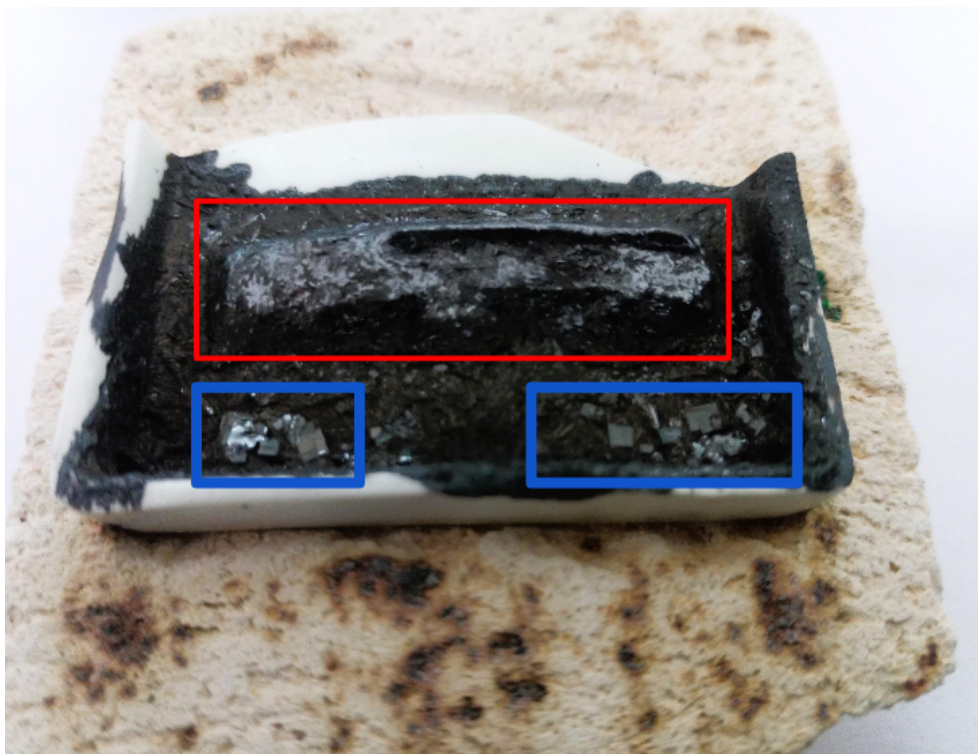
Figura 34 – Tratamento térmico utilizado para o crescimento do monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



Fonte: Autoral.

Ao final do processo de crescimento, os monocristais foram removidos manualmente do resíduo de fluxo sólido, que nem sempre evapora completamente durante o procedimento. Na Figura 35, os monocristais formados e separados do restante do resíduo após o resfriamento estão destacados dentro dos retângulos azuis. O retângulo vermelho indica a área onde o pó precursor foi inicialmente colocado e onde se concentrou a maior parte do resíduo.

Figura 35 – Cadinho com monocristais e resíduo de fluxo sólido



Fonte: Autoral.

Após separados, os monocristais apresentaram tamanho médio de aproximadamente 1mm, conforme figura 36:

Após os cristais serem minuciosamente selecionados, foi realizada a última etapa do processo de crescimento, a oxigenação. Os monocristais puros de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ são deficientes de oxigênio e por isso esta etapa se torna importante (VIEIRA, 2004).

Para a oxigenação de monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, é necessário avaliar a dependência de diversos fatores. O primeiro deles é a temperatura, que deve ocorrer na faixa de 200 à 500°C. Outro fator é o valor da pressão de atmosfera de oxigênio, que deve ser de até algumas dezenas de atmosferas e, por fim, o tempo de oxigenação que pode variar de 10 à 30 dias (ROUTBORT; ROTHMAN, 1994) (CONDER; KRÜGER, 1996) (GAGNON; OUSSENA; AUBIN, 1991).

Neste trabalho, a rampa de temperatura para oxigenação adotada para a amostra

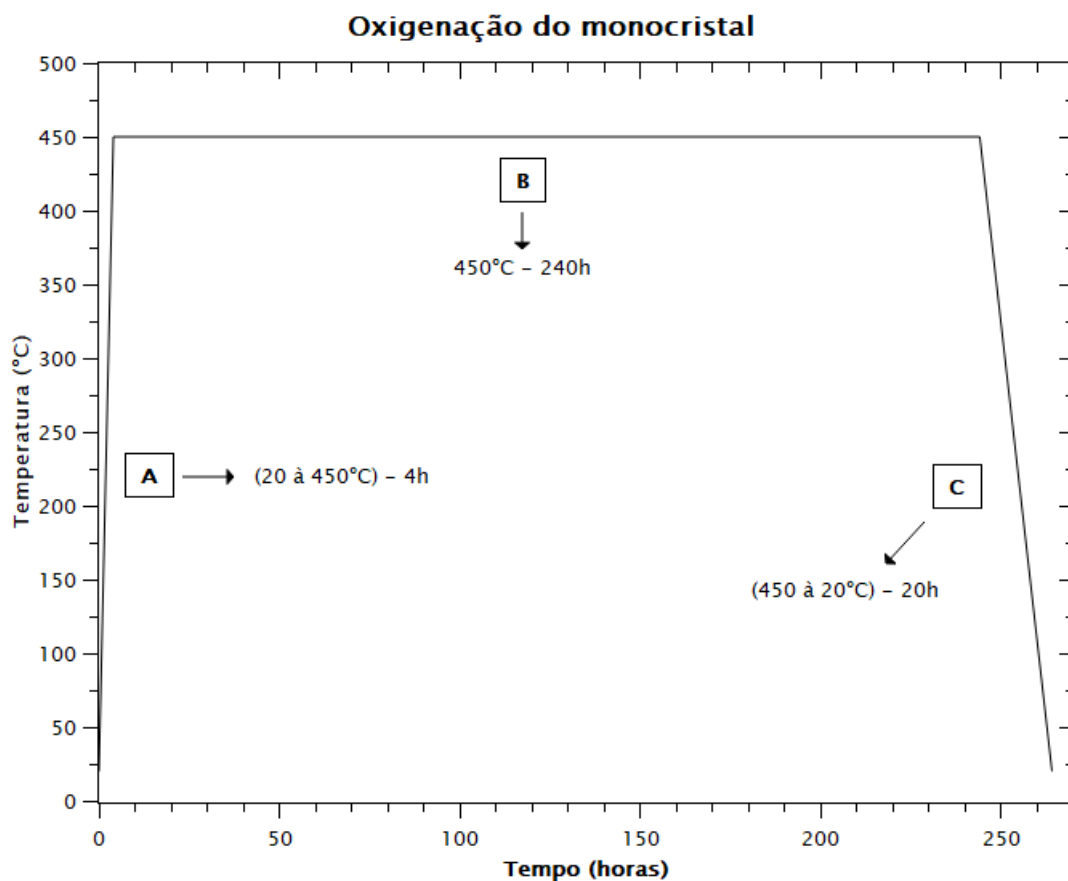
Figura 36 – Tamanho de um monocristal usando folha quadriculada de 1x1mm



Fonte: Autoral.

está ilustrada na Figura 37. O processo total teve a duração de 11 dias, durante os quais a pressão da atmosfera de oxigênio variou entre 0,5 e 1,0 kgf/cm². A pressão foi mantida o mais próximo possível de 1,0 kgf/cm².

Figura 37 – Tratamento térmico adotado para oxigenação do monocristal



Fonte: Autoral.

Para este tratamento térmico temos que:

Na etapa A, a temperatura do forno foi elevada de 20°C até 45°C. Durante esta etapa, foi necessário ter um cuidado especial com a pressão no interior do tubo de oxigênio, pois a pressão aumenta conforme a temperatura sobe. Para controlar a pressão e evitar o rompimento da vedação do tubo de quartzo, monitoramos manualmente a pressão ao longo de 4 horas.

Na etapa B, os monocristais ficam no forno por 10 dias (240h) à uma temperatura de 450°C. Nesta etapa, não há necessidade de monitoramento do tubo de oxigênio, uma vez que ele estabiliza ao atingir a temperatura. É nesta fase que ocorre efetivamente a oxigenação do material.

Na etapa C, diminuimos a temperatura de 450°C até 20°C ao longo de 20 horas.

4.3 Difração de Raios X

4.3.1 Introdução à técnica

Os raios X descobertos em 1895 por Wilhlem Röntgen foram inicialmente usados sem que sua natureza fosse completamente entendida. Diferente da luz visível, esses raios possuíam a capacidade de atravessar materiais opacos, como corpo humano e metais, permitindo a captura de imagens internas de objetos. Logo após a descoberta, os raios X foram aplicados por médicos e engenheiros para inspecionar fraturas em ossos e falhas em peças metálicas, criando imagens de sombra em radiografias com base na densidade dos materiais(CULLITY; STOCK, 2014).

Somente em 1912 foi compreendida a verdadeira natureza dos raios X, com a descoberta da difração por cristais, que demonstrou seu comportamento ondulatório e abriu caminho para métodos avançados da análise estrutural da matéria. Comparada à radiografia, a difração de raios X revela detalhes em uma escala muito menor, permitindo investigar estruturas com resoluções microscópicas e trazendo uma compreensão mais profunda dos materiais(CULLITY; STOCK, 2014).

Dentre as técnicas disponíveis para a caracterização de materiais, a difração de raios X é especialmente recomendada para identificar as fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Essa técnica é eficaz porque, em muitos sólidos cristalinos, os átomos estão organizados em planos que possuem espaçamentos comparáveis ao comprimento de onda dos raios X, permitindo que sua estrutura seja analisada com alguma precisão(ALBERS et al., 2002). Com isso, na seção aqui apresentada, além desta breve introdução à técnica da difração de raios X, serão discutidos seus fundamentos teóricos e um exemplo de um espectro de difração com aplicação.

4.3.2 Fundamentos teóricos da difração de raios X

Quando a radiação atinge um cristal, ela pode dispersar de várias maneiras. Caso a distância entre os átomos do cristal seja comparável ao comprimento de onda da radiação incidente, o fenômeno observado é chamado de difração, resultando em uma disposição geométrica específica conhecida como padrão de difração (CULLITY, 1956).

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda na ordem de angstroms, semelhantes à luz visível porém muito menores, variando aproximadamente entre 0,5 e 2,5 angstroms. A emissão de raios X ocorre quando um elétron se move de uma camada mais externa para uma camada mais interna dentro de um átomo, liberando uma quantidade de energia na forma de um fóton, que é uma partícula de luz. Esse fenômeno é chamado de radiação característica, pois a energia do fóton depende do tipo de átomo envolvido.

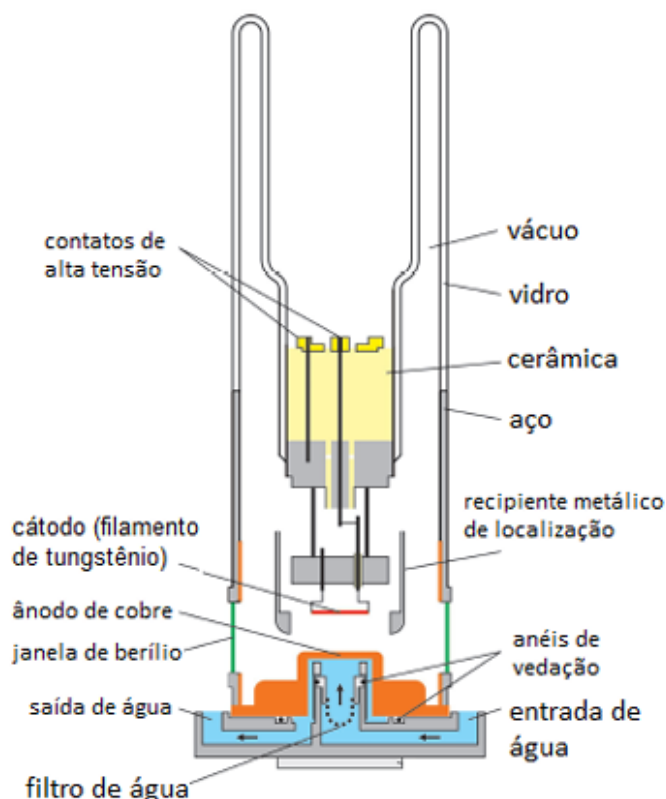
A produção de raios X em um difratômetro se dá em um tubo de vidro a vácuo, conforme pode ser visto na figura 38, onde os elétrons gerados no cátodo são acelerados até 60kV e colidem com um ânodo metálico, gerando a radiação X. Os ânodos devem ser bons condutores térmicos e elétricos e com pontos de fusão adequados, sendo mais comuns os de cobre, molibdênio, cromo, ferro, cobalto, prata e tungstênio (GARCIA, 2017).

A radiação emitida pelo tubo de raios X é composta de diferentes componentes e, por isso, não é monocromática. Ela inclui a radiação característica, que possui valores discretos de energia e depende do material do ânodo, e a radiação branca (bremsstrahlung), gerada pela desaceleração dos elétrons. A figura 39 apresenta o espectro resultante, que combina uma componente contínua com picos que correspondem a transições específicas, como K_{α} e K_{β} (GARCIA, 2017).

Nos experimentos de difração de raios X, a radiação K_{α} é preferida devido à sua maior intensidade, exigindo a redução ou eliminação de outras radiações, como K_{β} e a radiação branca, por meio do uso de filtros ou monocromadores nos difratômetros de raios X, na figura 40, a linha tracejada representa a quantidade de radiação absorvida pelo filtro, contribuindo para minimizar esses efeitos indesejados (GARCIA, 2017).

Partindo agora para os princípios da difração de raios X, temos que quando um feixe de raios X incide sobre um cristal, a difração ocorrerá somente se a configuração geométrica estabelecida pelos planos cristalográficos (hkl), conforme ilustrado na figura 41, atender à condição estipulada pela lei de Bragg (BRAGG, 1913). Ela define a relação necessária entre o ângulo de incidência da radiação e as distâncias interplanares do cristal para que a difração seja efetiva.

Figura 38 – Esquema representativo da parte interna de um tubo de raios X



Fonte: (GARCIA, 2017).

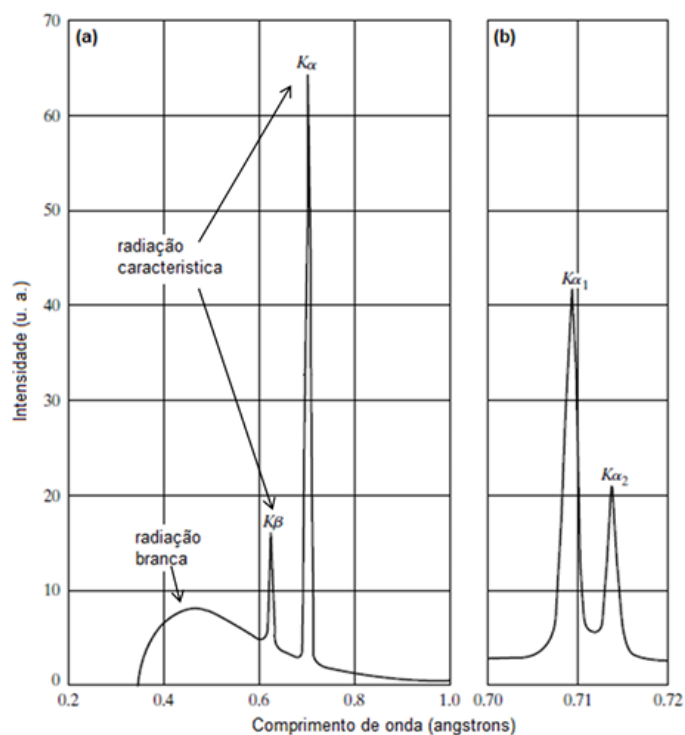
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (4.3)$$

Aqui, d_{hkl} representa a distância entre os planos cristalinos, em que θ é o ângulo de difração, n é um número inteiro e λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente. A interferência das ondas difratadas será construtiva, resultando em picos de alta intensidade no difratograma, quando a diferença de caminho percorrido for um múltiplo inteiro de λ . Se a condição não for satisfeita, ocorrerá interferência destrutiva e, conseqüentemente, não se observarão picos de intensidades (CULLITY, 1956).

Utilizando a equação 4.3, é viável calcular tanto a distância entre os planos quanto os parâmetros de rede do sistema.

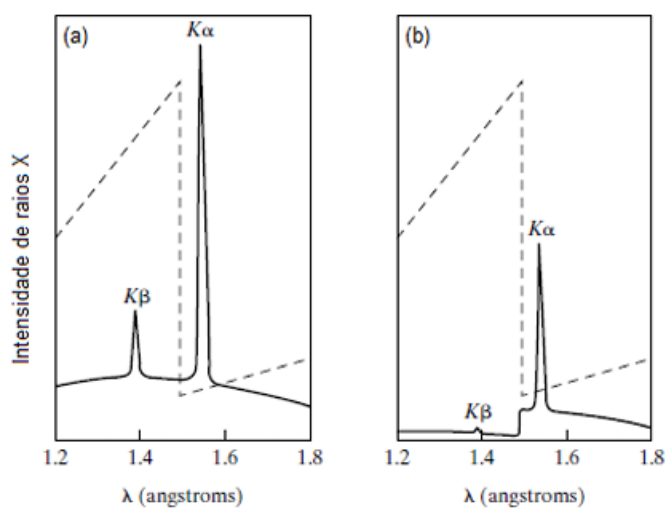
Os materiais sólidos com estrutura cristalina são classificados em sete sistemas distintos (CULLITY, 1956): cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, trigonal, monoclinico e triclinico. Para identificar a que sistema cada um pertence, utiliza-se as distâncias interplanares obtidas a partir da equação 4.3, permitindo assim calcular os parâmetros de rede. A tabela 2 apresenta as distâncias interplanares e os parâme-

Figura 39 – Espectro de emissão de raios X, destacando em (a) as duas radiações que compõem o espectro e, em (b), um zoom no pico K_{α} , evidenciando as contribuições individuais $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$



Fonte: (GARCIA, 2017).

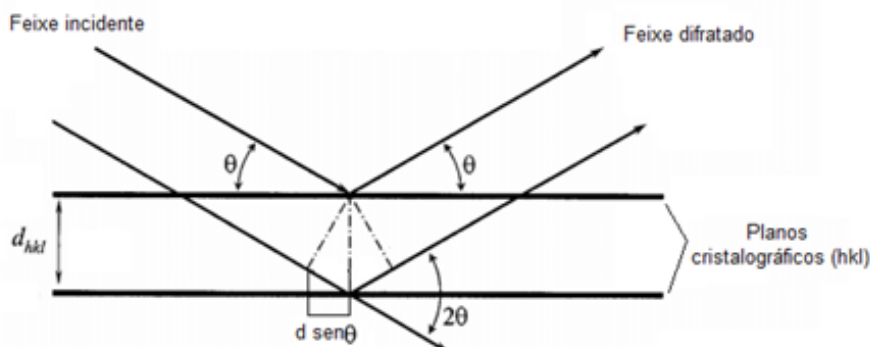
Figura 40 – Espectro característico de raios X, ilustrando as condições (a) sem filtragem e (b) com filtragem



Fonte: (GARCIA, 2017).

tros de rede associados aos sistemas tetragonal e ortorrômbico, que são comumente relacionados ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Figura 41 – Ilustração geométrica da lei de Bragg



Fonte: (GARCIA, 2017).

Tabela 2 – Parâmetros de rede para diferentes sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Distância interplanar	Parâmetros de rede
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$(a = b \neq c)(\alpha = \beta = 90, \gamma = 90)$
Ortorrômico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$(a \neq b \neq c)(\alpha = \beta = \gamma = 90)$

Fonte: (CULLITY, 1956)

4.3.3 O difratômetro de raios X

As medidas de difração de raios X foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), e no Laboratório de Conformação Nanométrica localizado no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ambos com um difratômetro de pó D8 Advance da Bruker, figura 42. Os componentes básicos de um difratômetro, são: um tubo de raios X, um detector e um goniômetro. O difratômetro usado para realização deste trabalho é equipado com tubo de cobre ($CuK_{\alpha} = 1,540598$), com filtro de níquel e monocromador de grafite, operando com uma tensão máxima de $50kV$ e corrente de $60mA$.

Os difratômetros em pó utilizam essencialmente a geometria parafocal Bragg-Brentano. As combinações mais comuns para a geometria Bragg-Brentano são: (i) $\theta - \theta$ - em que ambos o tubo de raios - X e o detector se movem sincronicamente para um ângulo θ enquanto o porta amostra é fixo e (ii) $\theta - 2\theta$ - o tubo de raios X é fixo, e o porta amostra e o detector deslocam-se sincronicamente na razão angular de 1:2. Na figura 42, temos o modelo do difratômetro utilizado para realização de medidas. A figura 43 ilustra a parte interna do difratômetro assim como os principais elementos presentes para a realização de medidas e, por fim, a figura 44 mostra as possíveis configurações

Figura 42 – Difratorômetro de raios X



Fonte: (CEME-SUL-FURG, 2024).

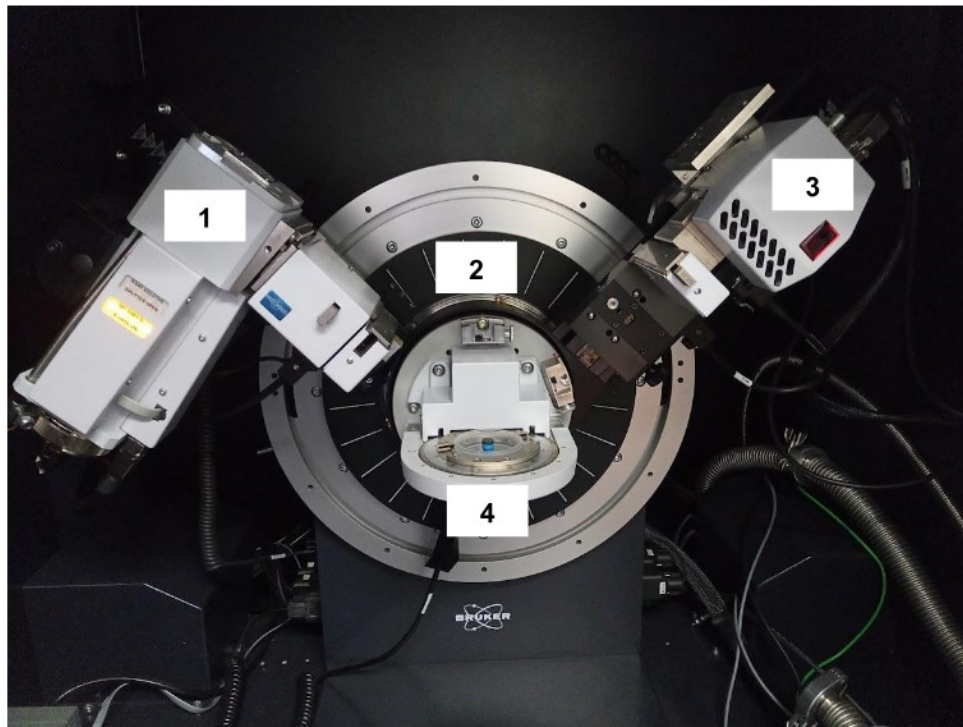
da geometria Bragg-Brentano.

A figura 45 ilustra de modo esquemático o funcionamento de um difratômetro com geometria $(\theta - 2\theta)$. Nesta configuração, a fonte de raios - X é fixa e o goniômetro move-se segundo o círculo (H) com velocidade angular $(2\theta/\text{passo do tempo})$ sobre o eixo da amostra (C), que por sua vez move-se com metade dessa velocidade angular $(\theta/\text{passo de tempo})$. Para estabelecer a condição de parafoco, o goniômetro deve apresentar distâncias simétricas entre o tubo de raios X e o detector, ou seja, à distância percorrida pelos fótons será a mesma do tubo à amostra e da amostra ao detector.

A fonte (F) gera um feixe de raios X. Esse feixe passa primeiro pelas fendas Soller (S) e, em seguida, por uma fenda de divergência (D) incidindo posteriormente na amostra (A), enquanto a mesma rotaciona sobre o eixo (C). Os raios difratados deixam a amostra com um ângulo 2θ com o feixe incidente, passam através da fenda de recepção (R), através de um segundo colimador ou fenda Soller (S), até chegarem no detector (T). Antes ou depois da fenda de recepção pode ser colocada uma fenda anti-espalhamento(E)(JENKINS; SNYDER et al., 1996a)(GARCIA, 2017).

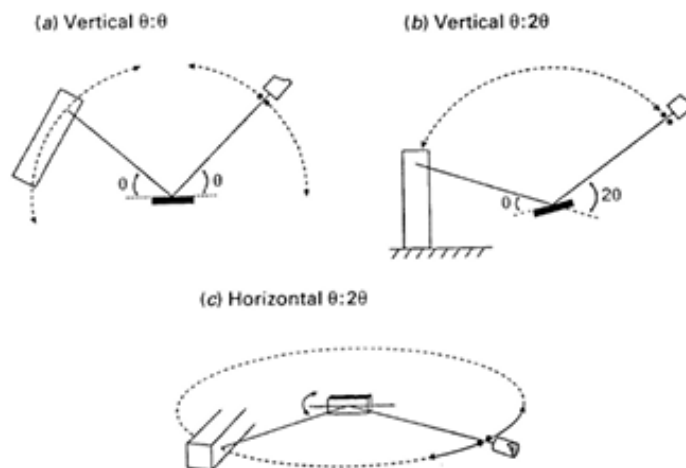
As fendas Soller tem como função limitar a irradiação do porta-amostra e a

Figura 43 – Parte interna do difratômetro de raios X com configuração Bragg-Brentano($\theta - \theta$) onde em 1 - temos o tubo de raios X, 2 - Goniômetro, 3 - Detector e 4 - suporte para o porta amostra



Fonte: Autoral.

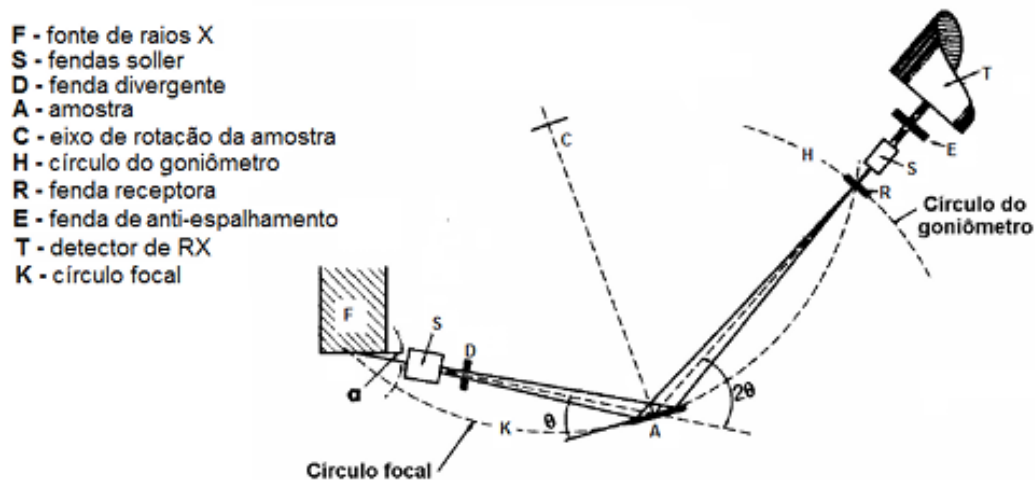
Figura 44 – Configurações para a geometria parafocal Bragg-Brentano a) ($\theta - \theta$); b) e c) ($\theta - 2\theta$)



Fonte: (GARCIA, 2017).

divergência lateral do feixe de raios X, fazendo com que a superfície da amostra receba o máximo possível da radiação colimada.

Figura 45 – Geometria Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$)



Fonte: (GARCIA, 2017).

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

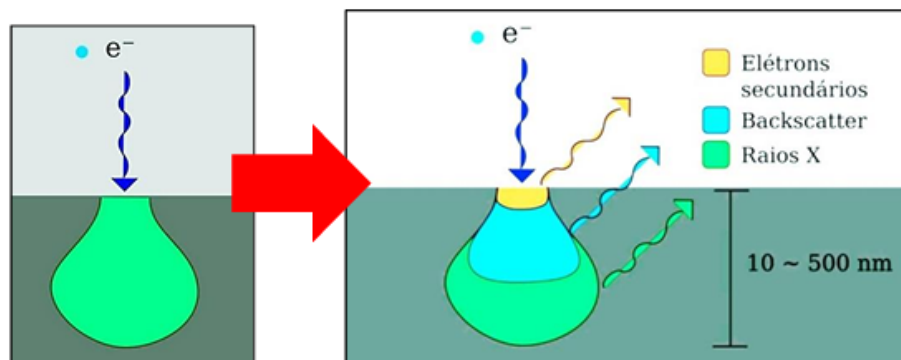
4.4.1 Introdução à técnica

O início da microscopia eletrônica de varredura aconteceu em 1931, quando Ernst Ruska e Max Knoll desenvolveram o primeiro protótipo do microscópio eletrônico de transmissão (RUSKA, 1933). Após 55 anos (em 1986), Ruska recebeu o Prêmio Nobel por seu trabalho pioneiro na microscopia eletrônica. Desde então, a microscopia eletrônica passou por rápidos avanços, com o desenvolvimento de novos equipamentos que ampliaram consideravelmente as técnicas disponíveis. Atualmente, a microscopia eletrônica conta com diversos métodos baseados na interação entre feixes de elétrons e a matéria. Na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) são utilizados feixes de elétrons que atravessam e se difratam pela amostra, enquanto na microscopia eletrônica de varredura (MEV), a formação da imagem ocorre pela detecção de elétrons secundários e retroespalhados em função do ponto onde o feixe eletrônico incide sobre a superfície da amostra (Fotografia Científica, 2021).

O princípio físico da MEV baseia-se em um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, gerado pelo aquecimento de um filamento de tungstênio, que escaneia a superfície da amostra ponto a ponto. Esse método permite análises detalhadas apenas da superfície de uma amostra, revelando ainda informações topológicas e de composição em alta resolução. Quando um feixe de elétrons primários atinge a amostra, ela interage com seus elétrons, gerando uma série de radiações com diferentes comprimentos de onda. Os principais tipos de radiações resultantes dessa interação são os elétrons secundários, os elétrons retroespalhados, além de outras emissões que não serão discutidas neste trabalho, como os elétrons de Auger e os fótons de raios X fluorescentes (PINHEIRO, 2023).

Para a formação de imagens no MEV, os elétrons secundários e restroespalhados são particularmente importantes, pois fornecem informações específicas que contribuem para a criação de micrografias detalhadas em preto e branco, úteis para analisar a topografia. O feixe de elétrons incidentes que penetra em uma amostra, devido a natureza do espalhamento, forma uma trajetória característica no interior do sólido, muito conhecido como formato de pera, conforme ilustrado na figura 46.

Figura 46 – Perfil e profundidade de penetração do feixe de elétrons em formato de pera

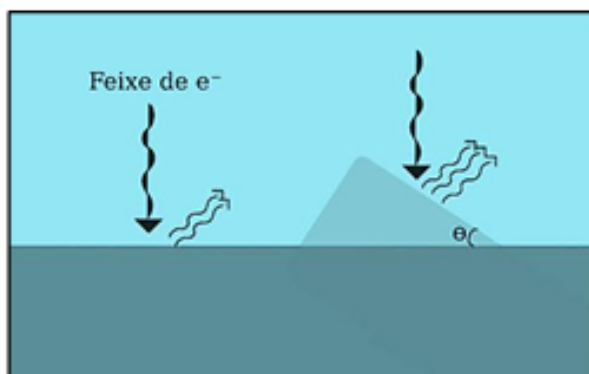


Fonte: (PINHEIRO, 2023).

A profundidade de penetração do feixe no formato de pera varia tipicamente entre 10 e 500 nm, dependendo da energia aplicada. Em condições usuais, o tamanho médio alcançado pela pera é de aproximadamente 59nm, mas a profundidade ideal pode ser ajustada de acordo com os parâmetros experimentais escolhidos. Por exemplo, para uma energia de 1KeV, a penetração do feixe na amostra tende a atingir cerca de 2,5nm.

A uma profundidade rasa, de cerca de 2 nm, apenas os elétrons secundários (SEI) conseguem escapar da amostra, devido ao seu curto caminho livre médio e à proximidade da superfície. Esses elétrons, gerados por meio de espalhamento inelástico, possuem baixa energia (inferior a 50 eV), o que os torna mais fáceis de capturar e restringir sua origem de camadas superficiais. Os elétrons secundários são essenciais para a formação de imagens tridimensionais, onde regiões de borda surgem mais brilhantes, destacando as saliências na superfícies da amostra. Essas emissões oferecem uma visão mais detalhada da topografia e morfologia, diferenciando aspectos como planicidade e presença de porosidade. Topografia e morfologia, por sua vez, são percebidas através das variações em profundidade e dos aclives e declives da superfície, respectivamente. Além disso, o ângulo de incidência do feixe desempenha um papel crucial na análise, pois a detecção dos elétrons secundários é altamente sensível às variações topográficas da amostra. A figura 47 ilustra que a quantidade de elétrons emitidos depende não apenas da energia do feixe incidente, mas também do ângulo com o qual ele atinge a superfície (PINHEIRO, 2023)(DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)(DUARTE et al., 2003).

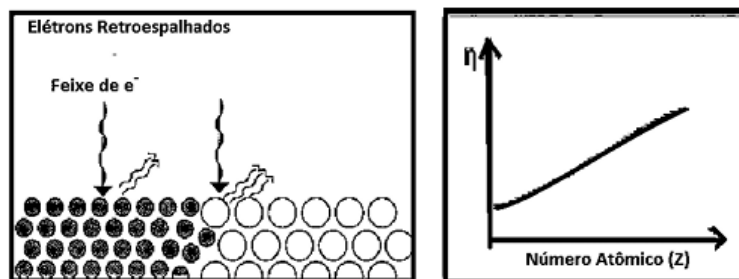
Figura 47 – Influência do ângulo de incidência do feixe de elétrons



Fonte: (PINHEIRO, 2023).

Na região intermediária da profundidade de penetração do feixe, os próximos elétrons que conseguem ser ejetados da amostra são retroespalhados (Backscatter - BEC). Estes possuem energia mais elevada, superior a 50 eV, o que permite sua liberação de áreas mais profundas das amostras. Os elétrons retroespalhados desempenham um papel essencial na criação de contrastes nas imagens, proporcionando tons claros e escuros nas micrografias. Essas variações em tons de cinza refletem a composição química da amostra, pois indicam a presença de elementos com diferentes números atômicos. Em geral, elementos com maior número atômico emitem mais elétrons retroespalhados, resultando em áreas mais claras na imagem, enquanto elementos com menor número atômico emitem menos elétrons, aparecendo mais escuros. A figura 48 ilustra a relação entre a quantidade de elétrons retroespalhados emitidos e o número atômico dos mesmos presente na amostra (PINHEIRO, 2023) (DUARTE et al., 2003) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Figura 48 – Relação linear entre o número atômico e a quantidade de elétrons retroespalhados emitidos pela amostra



Fonte: (PINHEIRO, 2023).

Partindo para a última camada, que o feixe de elétrons primários consegue incidir, temos as linhas de raios X característicos, que são específicas para cada elemento com base em seu número atômico. Essas linhas, que correspondem ao comprimento de onda ou energia dos raios X emitidos, permitem identificar os elementos presentes em

uma amostra. Em teoria, é possível obter espectros de raios X para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. No entanto, elementos com baixo número atômico (temos como exemplo carbono, oxigênio e nitrogênio) apresentam espectros na região de baixa energia, onde as perdas por absorção são consideráveis, dificultando sua detecção. Por esse motivo, a composição desses elementos é frequentemente determinada por meio de cálculos estequiométricos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Neste trabalho, a discussão se concentrará no detector de raios X característicos por dispersão de energia (EDS), técnica que foi utilizada em nossas análises. Embora exista também o detector por dispersão em comprimento de onda (WDS), ele não será abordado aqui.

A Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica analítica amplamente utilizada em conjunto com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a caracterização química de materiais. O EDS permite a identificação e quantificação de elementos presentes em uma amostra, baseando-se na detecção de raios X emitidos quando a amostra é excitada por um feixe de elétrons de alta energia. Ele opera pela emissão de raios X característicos que ocorrem quando os elétrons de alta energia, provenientes do feixe de elétrons primários, ionizam os átomos da amostra. Esse processo resulta no deslocamento de elétrons das camadas internas dos átomos, criando lacunas que são preenchidas por elétrons de camadas externas, liberando energia na forma de raios X. Cada elemento químico emite raios X com energias específicas, permitindo a identificação dos elementos com base em seus números atômicos (PINHEIRO, 2023).

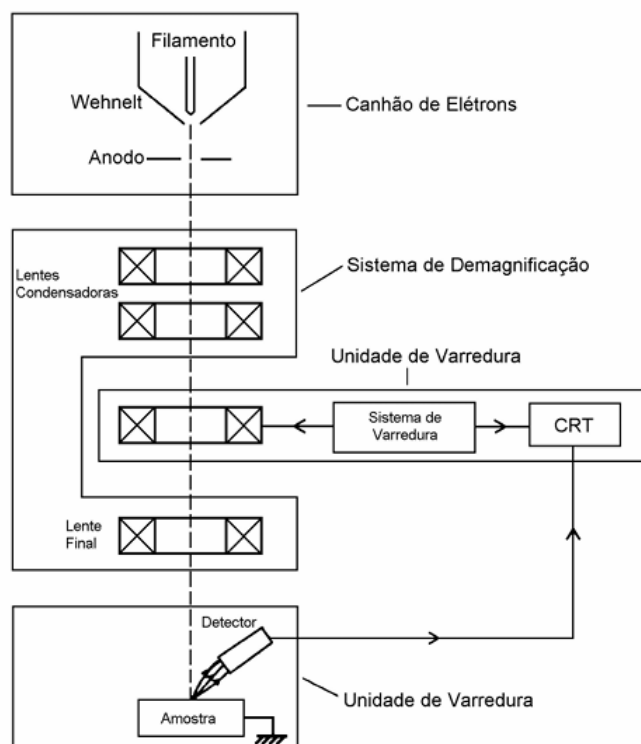
O princípio de detecção se baseia na Lei de Moseley, que estabelece uma relação entre a energia dos raios X emitidos e o número atômico dos elementos. Em espectros de raios X, as linhas K e L são as mais comuns, sendo que a voltagem de aceleração aplicada ao feixe de elétrons é fundamental para a excitação das linhas características de cada elemento (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

4.4.2 Componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura

Na figura 49, está esquematizado a parte interna de um microscópio eletrônico de varredura. Ele é composto de uma coluna óptico-eletrônica (que inclui o canhão de elétrons e o sistema de demagnificação), uma unidade de varredura, uma câmara de amostra, um conjunto de detectores e um sistema para visualização de imagens.

A parte superior do esquema mostra o canhão de elétrons, que é composto pelo filamento, o cilindro de Wehnelt, ou grade catódica, e o ânodo. O filamento de tungstênio usado no equipamento opera com base no efeito termiônico, emitindo elétrons quando

Figura 49 – Diagrama dos elementos que compõem o funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: (MALISCA, s.d.).

aquecido a temperaturas elevadas. Esse material é escolhido por exigir menos energia para emissão de elétrons, resultando em uma boa geração de elétrons e permitindo a produção de um feixe eletrônico denso em temperaturas muito inferiores à sua temperatura de fusão, que é de 3410°C . A temperatura de emissão do tungstênio é de 2427°C , o que minimiza sua evaporação e aumenta sua durabilidade, que é em média de 60 horas, podendo variar (MALISCA, s.d.)(PINHEIRO, 2023).

Durante a operação, o filamento é resistivamente aquecido por uma fonte de alta tensão, geralmente entre 200 V e 30kV. O filamento é mantido em um potencial negativo elevado, o que faz com que os elétrons emitidos se movam em todas as direções. Um cilindro de Wehnelt, que atua como um eletrodo de controle polarizado negativamente, ajuda a focar e regular o fluxo de elétrons emitidos. Os elétrons são então acelerados em direção ao ânodo, que fica embaixo do conjunto filamento-cilindro (MALISCA, s.d.)(PINHEIRO, 2023).

Ao serem emitidos, os elétrons são repelidos pela polarização negativa da grade catódica, passando por um orifício central e sendo acelerados em direção à coluna do Microscópio Eletrônico de Varredura. O ânodo possui uma abertura que permite que apenas uma parte dos elétrons continue em direção à coluna. Durante seu percurso, o

diâmetro do feixe de elétrons é progressivamente reduzido, resultando em uma corrente de $100\ \mu A$ no "crossover", enquanto na amostra pode ser de apenas $1\ pA$ a $1\ \mu A$. O sistema de cilindro de Wehnelt e ânodo funciona como lentes eletrostáticas, criando um feixe de elétrons focalizado em um ponto específico, o entrecruzamento, que é uma imagem da área de emissão do filamento. Para garantir uma corrente de feixe adequada, a área de emissão deve ser suficientemente grande, permitindo a formação de um fino feixe de elétrons primários(MALISCA, s.d.)(PINHEIRO, 2023).

Logo abaixo, temos o sistema de demagnificação, conhecido também como sistema de lentes eletromagnéticas. Ele tem como finalidade reduzir o diâmetro do feixe de elétrons por meio de aberturas em cada lente eletromagnética até que este chegue de forma focalizada à amostra. Essas aberturas desempenham um papel similar ao do ânodo no controle da fração de elétrons que atinge a amostra, embora com um impacto menor. Isso resulta em uma diminuição da corrente de emissão, que inicia em $100\ \mu A$ no filamento e, após as reduções, alcança entre $1\ pA$ e $1\ \mu A$ ao chegar à amostra(PINHEIRO, 2023).

Portanto, a resolução do microscópio não se baseia apenas na tensão de aceleração, mas também no desempenho das lentes condensadoras e na fração de elétrons emitidos, que idealmente é de uma área de emissão reduzida. Para entender como as lentes eletromagnéticas funcionam, é necessário reconhecer que os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou magnéticos. A primeira etapa de foco dos elétrons dentro do canhão, que gera o ponto de "crossover", é feita por um campo eletrostático, onde o cilindro de Wehnelt e o ânodo atuam como um sistema de lentes eletrostáticas. Posteriormente, as lentes utilizadas na coluna são lentes eletromagnéticas, como se observa na maioria dos microscópios eletrônicos de varredura.

O sistema óptico do microscópio é formado por um cilindro de ferro com um orifício central, que abriga três lentes condensadoras, sendo a última delas a lente objetiva. No interior do cilindro, localizam-se bobinas eletromagnéticas, que fazem parte da Unidade de Varredura.

As lentes condensadoras são constituídas por duas lentes, cuja função principal é otimizar a intensidade luminosa do feixe de elétrons que chega à lente objetiva. Elas são responsáveis por colimar os elétrons primários, resultando em uma imagem demagnificada(PINHEIRO, 2023).

A lente objetiva, por sua vez, situada na parte final da coluna, contém bobinas defletoras e de correção de astigmatismo, além de uma abertura final. Por ser a lente mais poderosa do microscópio, devido a elevada corrente que passa por ela, é essencial que essas bobinas sejam refrigeradas. A lente objetiva tem o papel de controlar o tamanho do feixe que incide na amostra, reduzindo seu diâmetro para um

ponto de 2 a 10nm. Assim, seu objetivo é focar a imagem ao ajustar a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo óptico (eixo Z) da coluna(PINHEIRO, 2023).

Por fim, para captar os sinais dos elétrons emitidos, temos a unidade de varredura, a qual irá detectar o sinal das radiações emitidas, nela temos o detector de elétrons secundários e detector de elétrons retroespalhados.

Começaremos com a explicação para os detectores de elétrons retroespalhados. O feixe primário de elétrons provoca espalhamento elástico nos elétrons retroespalhados, resultando em uma mudança na trajetória, mas sem alterar significativamente sua energia, de modo que esses elétrons mantêm altos níveis de energia, superiores a 50eV. Esse processo de retroespalhamento ocorre devido a colisões entre os elétrons do feixe e os núcleos dos átomos da amostra, o que explica a relação entre a intensidade da radiação retroespalhada e o número atômico dos elementos da amostra. Os elétrons retroespalhados são capturados por um detector que se localiza mais distantemente da amostra, em comparação com o detector de elétrons secundários, devido à alta energia com que são dispersados no espalhamento elástico. Durante a detecção, a intensidade do sinal desses elétrons retroespalhados aumenta proporcionalmente ao número atômico do material. Temos como exemplo o chumbo ($z = 82$) aparece mais brilhante que o ferro ($z = 26$) (PINHEIRO, 2023).

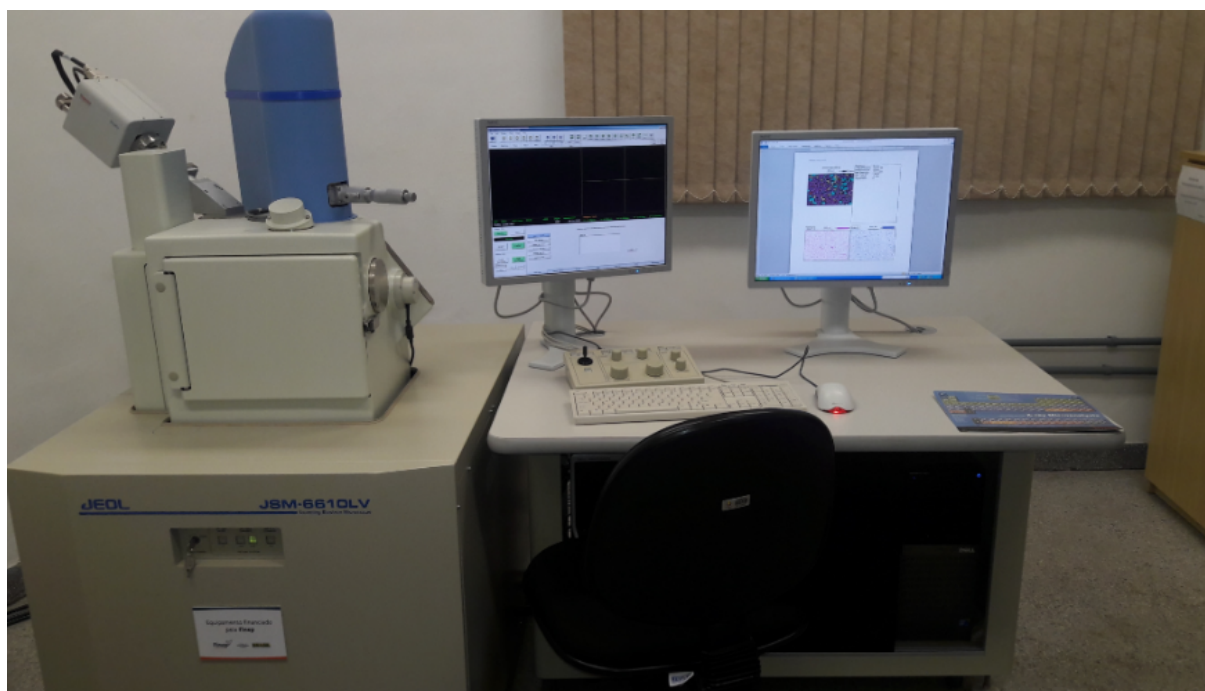
Partimos agora para a explicação da detecção dos elétrons secundários. Estes são emitidos através de espalhamento inelástico, que ocorre quando os elétrons do feixe transferem uma parte significativa de sua energia aos átomos da amostra, resultando na ejeção desses elétrons com energia reduzida. Por conta dessa baixa energia, o detector de elétrons secundários é posicionado mais próximo da amostra para capturar esses elétrons com eficiência. Para sua detecção, utilizam-se detectores de polaridade positiva que atraem os elétrons secundários. No contexto da microscopia eletrônica de varredura (MEV), o detector Everhart-Thornley (ET) é o mais empregado. Esse detector possui uma grade frontal carregada positivamente, o que permite atrair e captar os elétrons emitidos. Além disso, o detector ET pode ser adaptado para captar elétrons retroespalhados ao desligar a grade de Faraday ou ao aplicar uma carga negativa. No entanto, para capturar imagens de alta qualidade dos elétrons retroespalhados, é preferível o uso de detectores específicos para BSE ("*Backscattered Electrons*") (PINHEIRO, 2023).

4.4.3 O Microscópio Eletrônico de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizadas neste trabalho foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-Sul) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). O modelo do microscópio usado foi Jeol JSM6610LV que conta ainda com microssondas de espectroscopia por dispersão

de energia acoplado. O equipamento utilizado está ilustrado na figura 50.

Figura 50 – Microscópio eletrônico de varredura (Jeol - JSM6610LV) utilizado neste trabalho



Fonte: (CEME-SUL-FURG, 2024).

Antes de serem levadas ao MEV, as amostras policristalinas e monocristalinas foram fixadas em um porta amostra de alumínio com uma fita de carbono dupla face. Esta fita tem como finalidade conduzir a eletricidade da amostra para o porta amostra, não prejudicando então as imagens feitas por elétrons retroespalhados (BEC). Esse arranjo pode ser observado na figura 51.

Após a amostra estar colada, é finalmente levada para serem feitas as imagens dentro do MEV.

Neste trabalho, utilizamos os três modos de operação do MEV, a espectroscopia por energia dispersiva (EDS), a imagem de elétrons secundários (SEI) e a imagem por elétrons retroespalhados (BEC) nas amostras policristalinas e monocristalinas para obter o máximo de detalhes possível sobre as amostras. Os detalhes e as discussões dessas imagens serão apresentados no próximo capítulo.

Figura 51 – Porta amostra de alumínio com fragmento da amostra policristalina utilizada neste trabalho



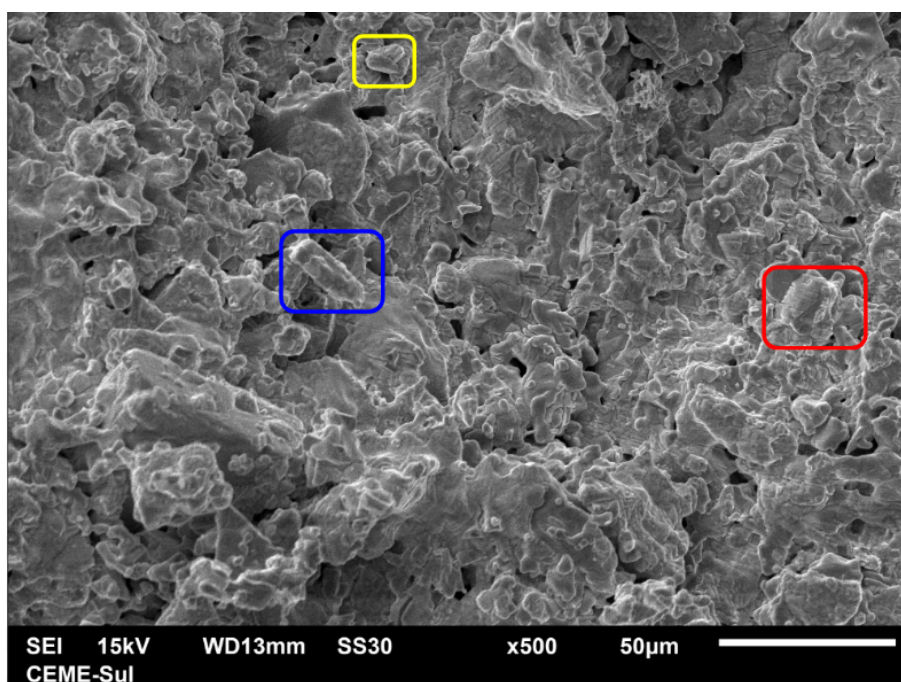
Fonte: Autoral.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados obtidos por MEV para a amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

As micrografias da amostra 1 (policristalina), produzida a partir da técnica de sinterização descrita no capítulo 4, observadas a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura serão analisadas nesta seção.

Figura 52 – Micrografia da amostra policristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura - SEI com aumento de 500x à 15KV



Fonte: Autoral.

Na figura 52, com baixa ampliação (500x) e utilizando elétrons secundários (SEI), foi possível observar a topografia da superfície da amostra, que apresentou um grau de sinterização satisfatório. Nota-se uma quantidade significativa de espaços vazios entre os grãos, característica esperada para uma amostra supercondutora policristalina e que está de acordo com a literatura sobre o tema. Esses espaços refletem a porosidade típica de materiais deste tipo, embora a baixa ampliação da imagem dificulte a visualização detalhada dessa porosidade.

Além disso, podemos observar que os grãos da amostra apresentam tamanhos variados, como era esperado. Utilizando o software *ImageJ*, foi realizada uma estimativa dos tamanhos de alguns grãos específicos. O grão circulado em azul apresentou um

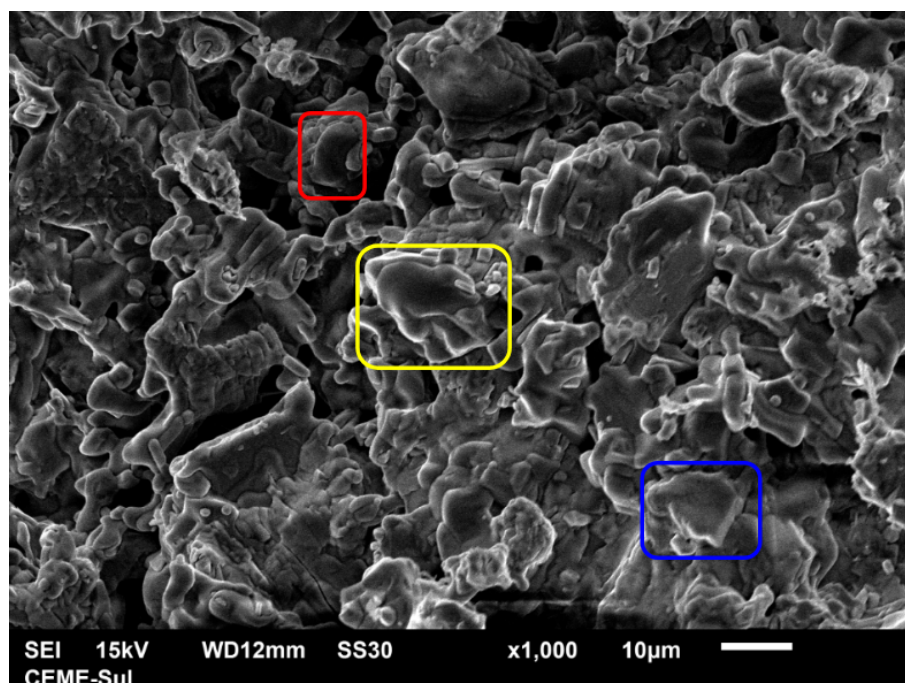
tamanho médio de $24,008\mu\text{m}$; o grão em vermelho de $16,676\mu\text{m}$; e o grão em amarelo de $10,659\mu\text{m}$.

Ainda na figura 52, é possível notar que a amostra apresenta uma estrutura lamelar, característica frequentemente associada a este tipo de material. As estruturas lamelares são tipicamente formações compostas por camadas finas e alternadas, que podem se originar durante o processo de solidificação ou sinterização.

Ao analisar a micrografia da amostra policristalina com uma ampliação de 1000x, figura 53, os espaços entre os grãos são observados de forma mais nítida e aparentam ser maiores, evidenciando ainda mais o caráter altamente poroso do material. Essa porosidade é uma característica de amostras policristalinas e está de acordo com os resultados esperados. A figura também destaca a aleatoriedade na orientação e disposição dos grãos, uma propriedade típica de policristais.

Além disso, foi realizada novamente uma estimativa do tamanho de alguns grãos específicos utilizando o software *ImageJ*. O grão circulado em vermelho apresentou um tamanho médio de $8,644\mu\text{m}$; o grão em amarelo de $14,266\mu\text{m}$; e o grão em azul de $11,368\mu\text{m}$. Esses valores reforçam a heterogeneidade nos tamanhos dos grãos, o que também é característica esperada em amostras deste tipo.

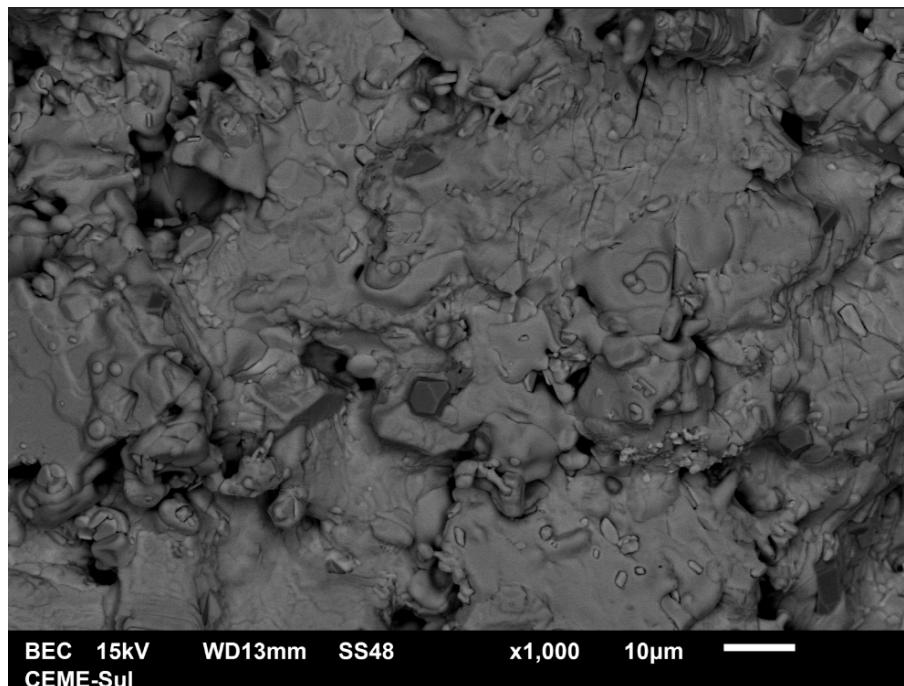
Figura 53 – Micrografia da amostra policristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura - SEI com aumento de 1000x à 15KV



Fonte: Autoral.

Na figura 54, temos uma micrografia feita através do detector de elétrons retroespalhados (BEC). Nela, não observamos um contraste muito evidente de tons de cinza, em que a presença de elementos químicos mais pesados aparece em regiões mais

Figura 54 – Micrografia da amostra policristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura - BEC com aumento de 1000x à 15KV

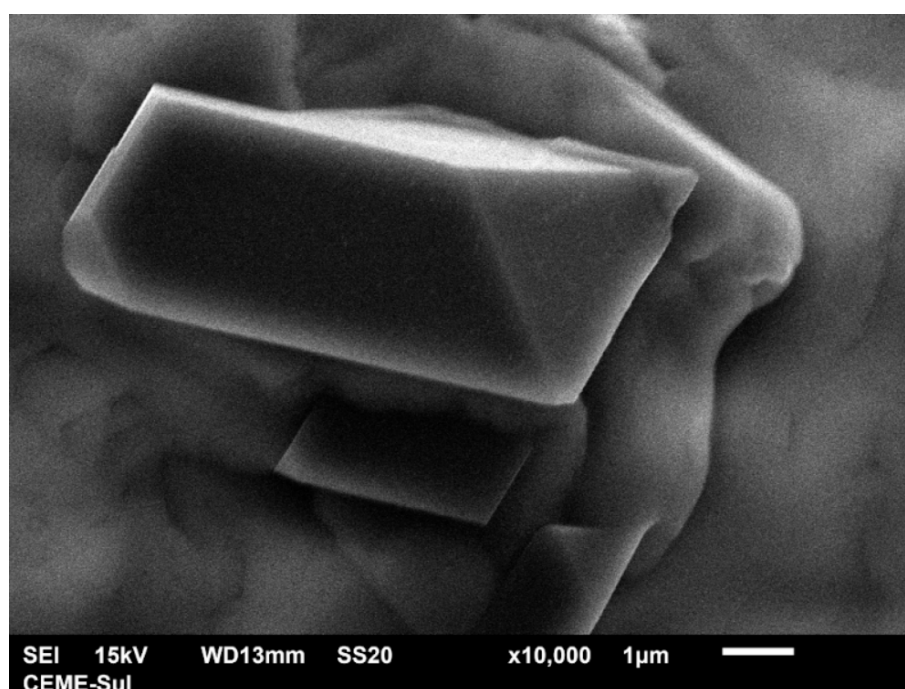


Fonte : Autoral.

esbranquiçadas e elementos mais leves nas regiões mais escuras. Na imagem acima, o tom de cinza claro aparece de forma predominante em toda a imagem, havendo pouquíssimas regiões onde aparece o tom mais escuro, indicando assim que a maior parte dos elementos que aparecem na imagem são representadas por elementos mais pesados como o ítrio ($Z = 39$) e o bário ($Z = 56$).

Na figura 55, feita por elétrons secundários, foi observado um resultado interessante: o crescimento de um monocristal ancorado entre os grãos da amostra. Um fenômeno que acontece raramente no crescimento de amostras policristalinas, uma vez que a formação de monocristais acontecem em condições muito específicas de estequiometria da amostra, pureza e taxa de resfriamento durante o processo de crescimento. A estimativa para o tamanho desse grão foi de $7,451\mu\text{m}$.

Figura 55 – Micrografia da amostra policristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica
- SEI com aumento de 10000x à 15KV



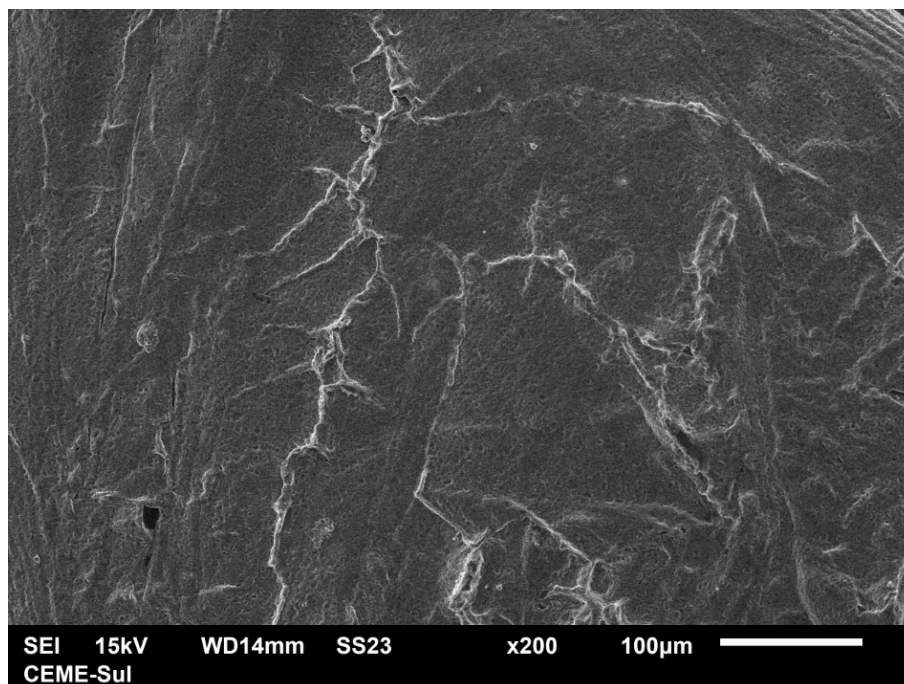
Fonte: Autoral.

5.2 Resultados obtidos por MEV para a amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Nesta seção, serão apresentadas as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra 2 (monocristalina), crescida a partir da técnica de auto-fluxo, descrita no capítulo 4.

Na figura 56, temos uma micrografia que mostra uma superfície compacta com rachaduras presentes em grande parte da amostra. Como esperado para uma amostra monocristalina, a estrutura não apresenta porosidade evidente e as bordas dos grãos não são visíveis. Esta ausência de porosidade e de bordas de grãos é uma característica dos monocristais, quando comparados com as amostras policristalinas onde essas características são comuns.

Figura 56 – Micrografia da amostra monocristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica - SEI com aumento de 200x à 15KV



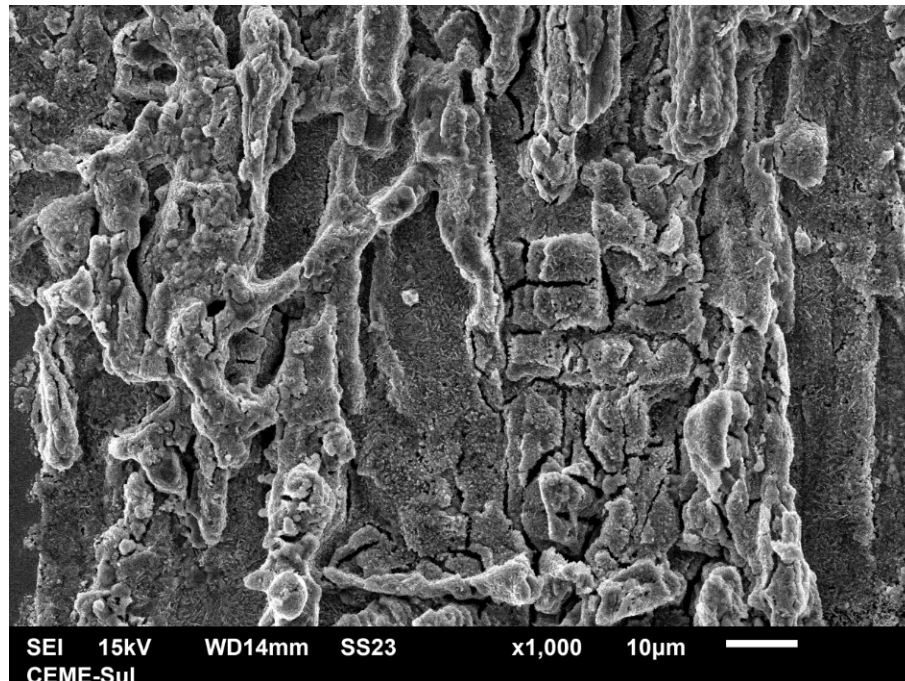
Fonte: Autoral.

Na figura 57, temos uma micrografia de uma pequena região fraturada da amostra monocristalina com ampliação de 1000x. Nessa imagem, observa-se uma superfície altamente irregular e rugosa, característica típica de regiões fraturadas. Apesar disso, a quantidade de grãos pequenos é limitada, o que está de acordo com a natureza monocristalina da amostra. Em materiais monocristalinos, a presença de grãos menores é menos pronunciada, pois, idealmente, o cristal é composto por uma única estrutura cristalina contínua, sem fronteiras internas.

Os contornos de grãos que aparecem na imagem não são resultado de ver-

dadeiras interfaces cristalográficas, como em amostras policristalinas, mas sim das características geradas pelo processo de fratura.

Figura 57 – Micrografia da amostra monocristalina observada a partir da técnica de microscopia eletrônica - SEI com aumento de 1000x à 15KV - região fraturada



Fonte: Autoral.

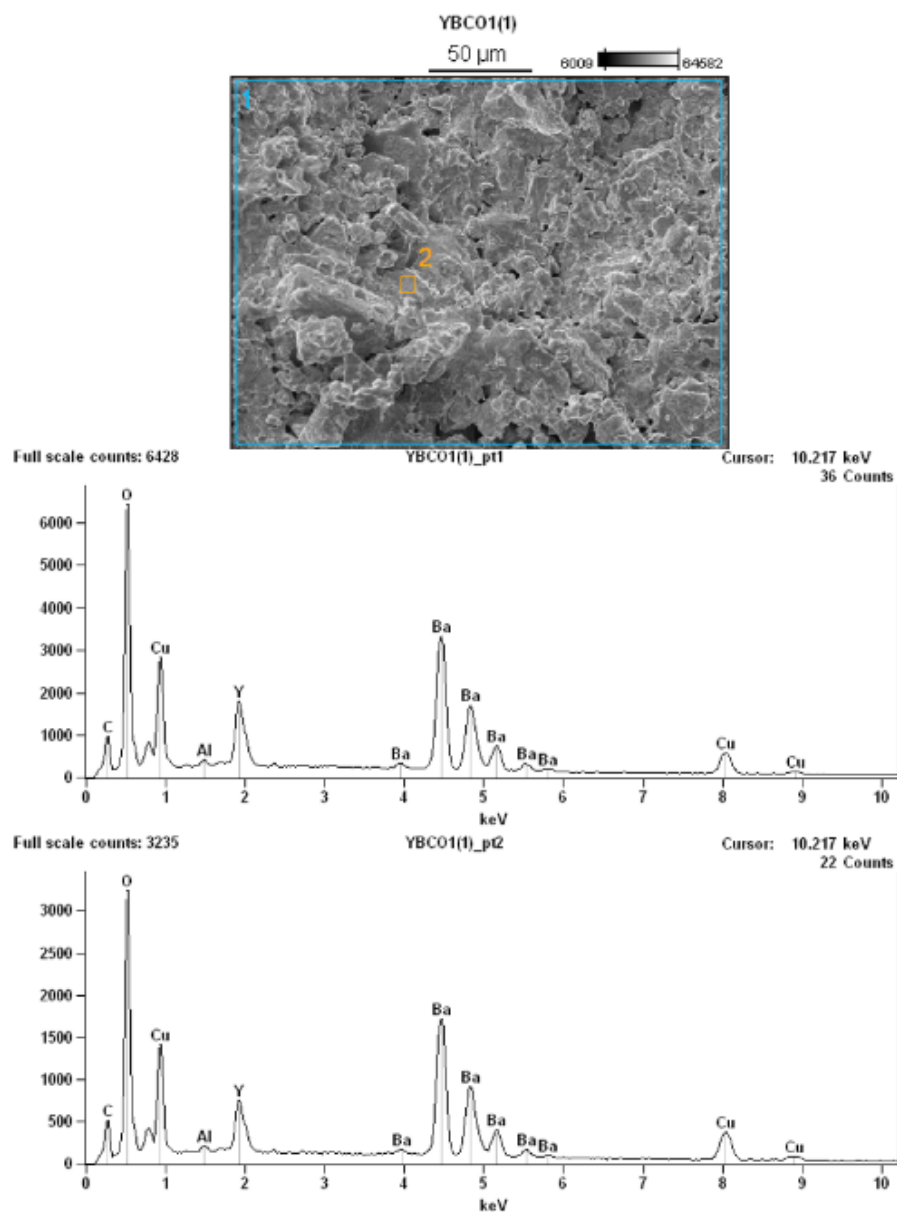
5.3 Resultados obtidos por MEV - EDS

Nesta seção, serão discutidos os resultados obtidos por EDS, sendo que as imagens obtidas através de elétrons secundários apresentam regiões destacadas e numeradas, representando a posição dos pontos analisados e seus respectivos espectros.

5.3.1 Resultado obtido por MEV - EDS - amostra policristalina

O resultado com base na análise da composição química da amostra policristalina, verificada pela técnica EDS, é apresentado a seguir:

Figura 58 – Resultado obtido por MEV- EDS para a amostra policristalina



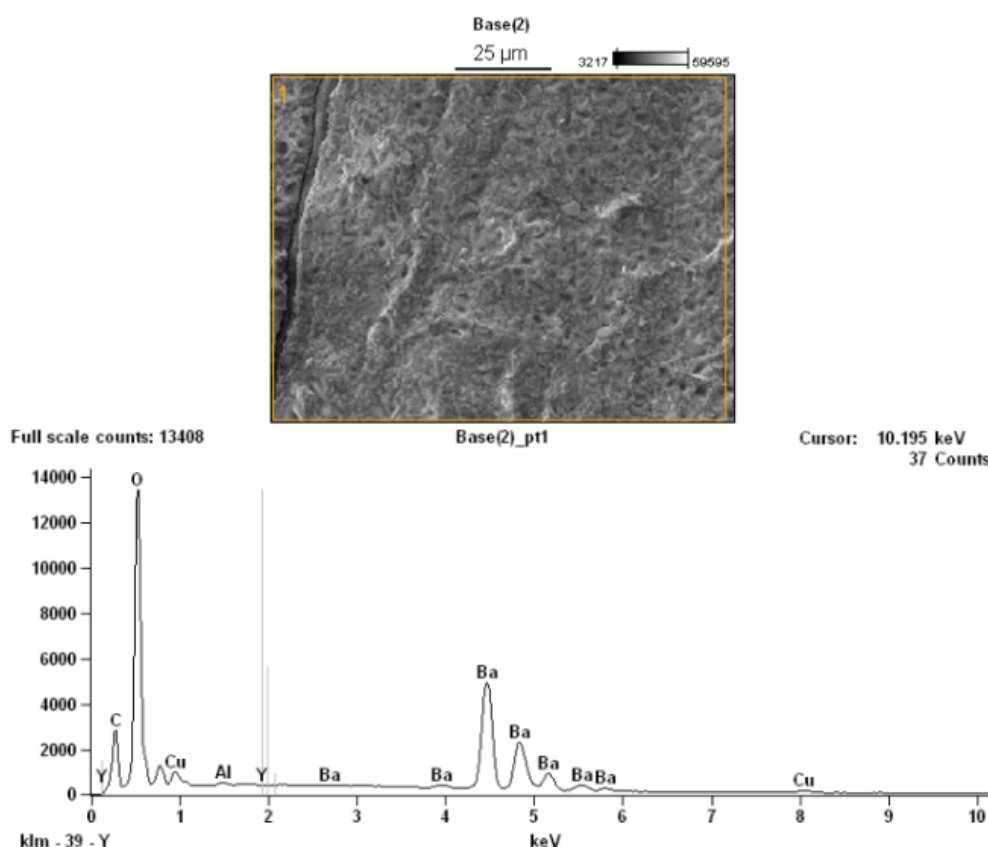
Fonte: Autoral.

Com esses resultados, observamos pelo espectro do EDS que a composição química observada na amostra foi analisada em duas áreas, uma com o gráfico do EDS intitulado como YBCO1(1)pt1, referente a área analisada pelo quadrado em azul claro e a outra intitulada como YBCO1(1)pt2, referente a área analisada pelo quadrado menor em laranja. Neles, vemos que ambos os gráficos apresentam os elementos que estão de acordo com o esperado, contendo como elementos o ítrio, bário, cobre e oxigênio. É verificado também a presença de uma ínfima quantidade de alumínio, o qual se deve ao porta amostra e portanto deve ser desconsiderada.

5.3.2 Resultado obtido por MEV - EDS - amostra monocristalina

O resultado com base na análise da composição química da superfície da amostra monocristalina, verificada pela técnica EDS, é apresentado a seguir:

Figura 59 – Resultado obtido por MEV- EDS para a amostra monocristalina



Fonte: Autoral.

No resultado de EDS para o monocristal, temos apenas uma área verificada. A composição química encontrada na amostra descrita pelo espectro é a esperada. Assim como o EDS para a amostra policristalina, nesta também há uma pequena quantidade de alumínio que deve ser desconsiderado por fazer parte do porta amostra.

5.4 Resultados obtidos por difração de raios X

Nesta seção, serão apresentados os dados obtidos a partir da difração de raios X para as amostras policristalina e monocristalina, sem o refinamento Rietveld. O refinamento de ambas será discutido na seção 5.5.

5.4.1 Resultados obtidos por difração de raios X para amostra policristalina

Na figura 60, apresentamos o difratograma da amostra policristalina antes do refinamento, com uma faixa angular de varredura entre 20° e 90° . Para este difratograma, foi realizado um tratamento inicial no qual foram retirados os ângulos iniciais, devido ao efeito de espalhamento em baixos ângulos, que estava fortemente presente no difratograma. Além disso, foi aplicado um ajuste de *background* para corrigir a alta ruidez observada no difratograma original, juntamente com um processo de *smooth* para suavizar a curva e melhorar a visualização.

Esses procedimentos foram realizados com o objetivo de preparar o difratograma para o refinamento Rietveld, discutido na próxima seção, garantindo boas condições para a obtenção de resultados confiáveis. É importante ressaltar que todas as etapas de tratamento buscaram preservar ao máximo as características originais do difratograma, assegurando a fidelidade dos dados experimentais.

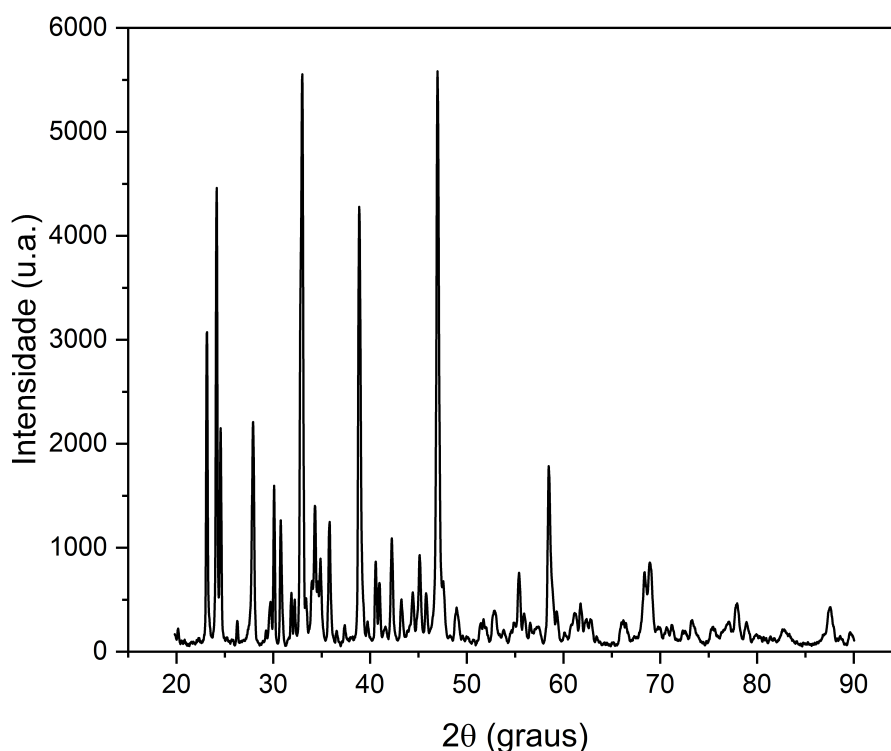
5.4.2 Resultados obtidos por difração de raios X para a amostra monocristalina

Na figura 61, temos o difratograma sem refinamento obtido para a amostra monocristalina. Para este difratograma não foi necessário realizar um tratamento inicial, uma vez que os dados se apresentaram de maneira muito satisfatória para leitura, o refinamento e a discussão acerca desse difratograma será realizada na próxima seção.

5.5 Refinamento estrutural - Método Rietveld

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir do refinamento realizado nos difratogramas ilustrados na seção 5.4. A discussão se iniciará pelo refinamento da amostra policristalina. Após, serão apresentados os argumentos da impossibilidade do refinamento da amostra monocristalina (seção 5.5.2).

Figura 60 – Difratoograma da amostra policristalina na faixa angular de 20° à 90°



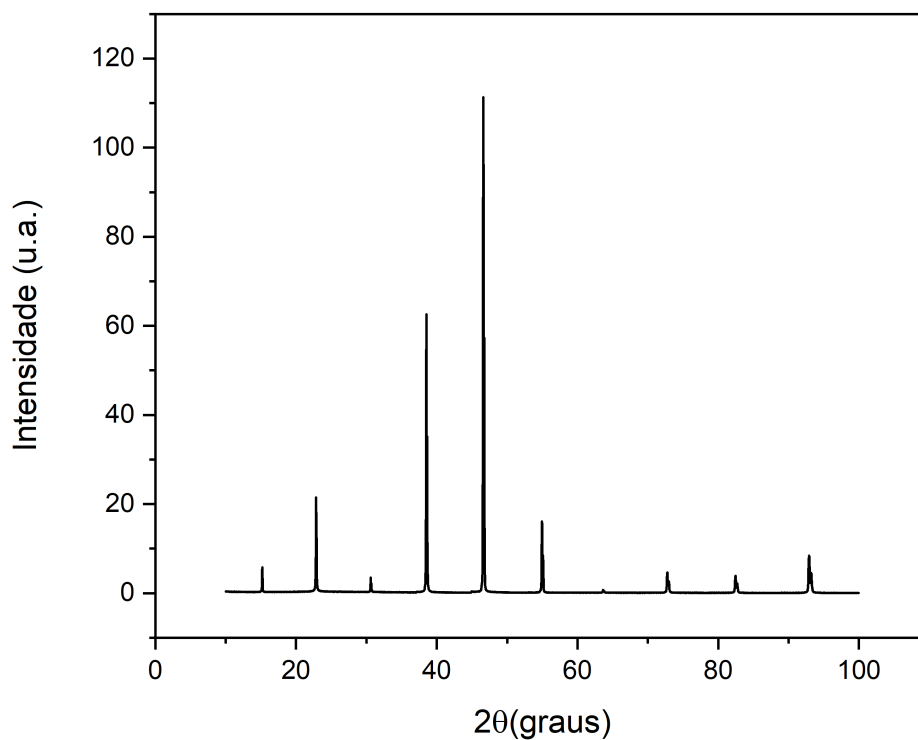
Fonte: Autoral.

5.5.1 Refinamento - Amostra Policristalina

Na figura 62, temos o resultado do primeiro refinamento realizado através do software FullProf para a amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, os dados para o refinamento se encontram numa faixa angular de $\theta = 20^\circ$ à $\theta = 90^\circ$. Neste primeiro difratograma ajustado, a curva em vermelho representam os dados obtidos, a curva em preto representa o ajuste realizado pelo programa (difratograma calculado), os traços em verde representam os picos de Bragg para cada pico do difratograma e, por fim, a curva em azul representa a diferença, ou resíduo, obtido entre a curva vermelha e a preta.

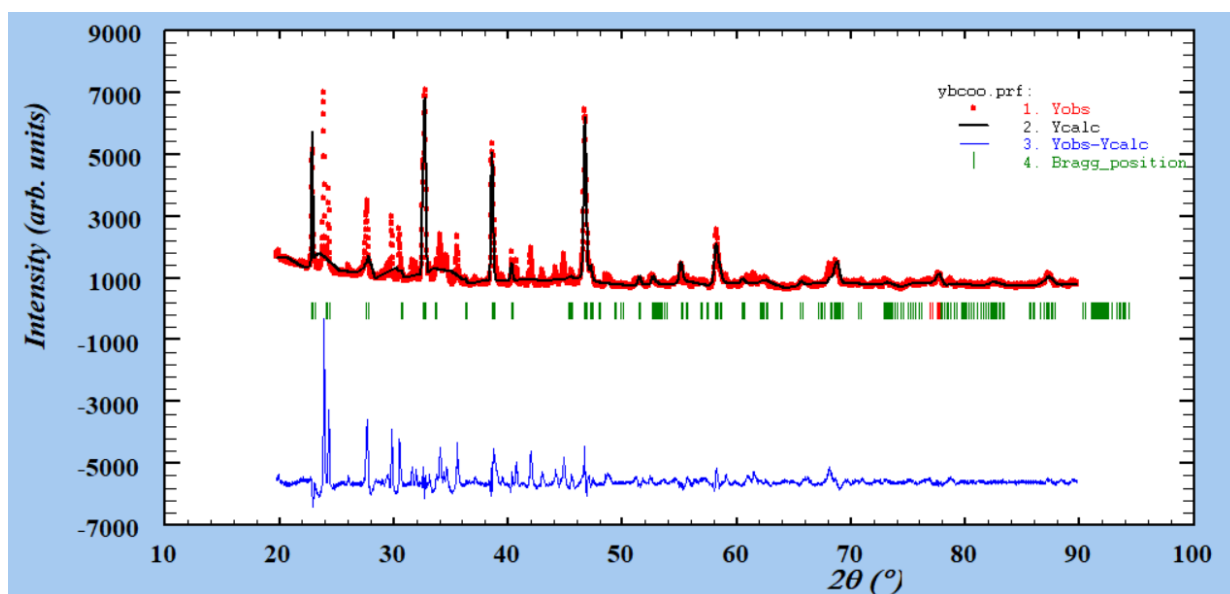
Para a realização deste refinamento, foi utilizada apenas uma ficha cristalo-gráfica do banco de dados COD (*Crystallographic Open Database*), com número de referência 1000030. Porém, esse refinamento não apresentou resultados satisfatórios, pois como pode se observar na figura 62, um dos picos mais intensos e outros de menor intensidade não foram refinados. Isso pode ser observado pela curva em preto que não acompanha os dados experimentais da curva em vermelho. Além disso, alguns dos índices de qualidade do refinamento também não se mostraram minimamente aceitáveis, conforme pode ser observado na tabela 3.

Figura 61 – Difratograma da amostra monocristalina na faixa angular de 10° à 100°



Fonte: Autoral.

Figura 62 – Primeiro refinamento realizado para a amostra policristalina utilizando o programa Fullprof



Fonte: Autoral.

Tendo em vista que o valor do χ^2 estava muito acima do esperado, juntamente com o índice R_{wp} - que mede a quantidade de pontos experimentais obtidos que

Tabela 3 – Fatores de qualidade obtidos para o primeiro refinamento

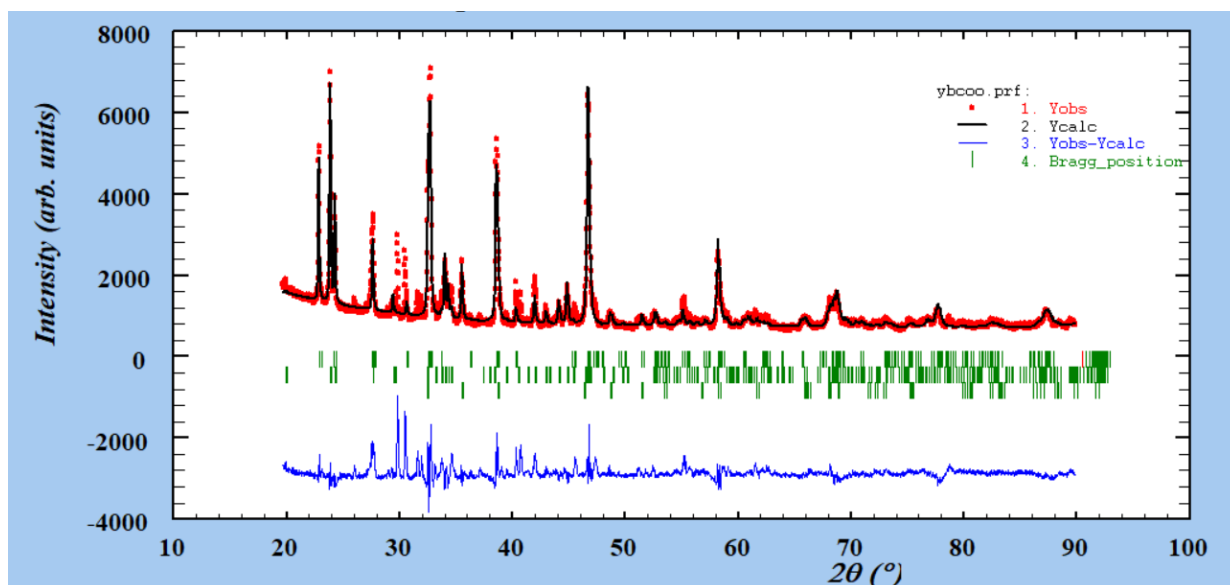
Sistema	χ^2	R_{wp}	R_p	R_e
Y123	29,7	54,5	70,2	9,98

Fonte: Autoral

correspondem aos pontos calculados - também elevado, além de um pico intenso não identificado, levantou-se a hipótese de presença de fases adicionais na amostra 1. Para verificar essa possibilidade, foram incluídas no refinamento, além da ficha principal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, duas fichas adicionais dos pós precursores usados no crescimento da amostra: o carbonato de bário (BaCO_3) e óxido de cobre (CuO).

As fichas utilizadas para o segundo refinamento dessa amostra foram retiradas da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). O número das fichas são: para o carbonato de bário (ICSD-15196) e para o óxido de cobre (ICSD-69757). Com isso, após feito o refinamento, obtivemos como resultado o ajuste ilustrado na figura 63.

Figura 63 – Segundo refinamento realizado para a amostra policristalina utilizando o programa Fullprof



Fonte: Autoral.

No segundo refinamento, os resultados apresentaram uma concordância bastante superior à do primeiro, com maior proximidade entre os valores experimentais e calculados. Isso pode ser observado pelos picos, que desta vez foram quase completamente ajustados. Entretanto, algumas discrepâncias nas intensidades persistiram, possivelmente devido à diferença entre a ficha de referência, baseada em dados ideais, e as características reais da amostra policristalina. A orientação preferencial dos grãos na amostra também pode ter causado variações nas intensidades relativas. Apesar

dessa limitação, os índices de qualidade do refinamento mostraram uma melhora expressiva, conforme ilustrado na tabela 4.

Tabela 4 – Fatores de qualidade obtidos para o segundo refinamento

Sistema	χ^2	R_{wp}	R_p	R_{exp}
Y123	12,8	33,6	37,4	9,37

Fonte: Autoral

A tabela 5 apresenta a comparação entre os parâmetros de rede das fases cristalinas determinadas pelo método Rietveld com os valores fornecidos pelas fichas cristalográficas. Os resultados indicam que o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ possui estrutura ortorrômbica, em conformidade com as características esperadas para uma amostra supercondutora. Além disso, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária das fases secundárias mostraram-se bastante próximos dos valores reportados nas fichas cristalográficas.

Tabela 5 – Parâmetros de rede encontrados no refinamento Rietveld para amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e suas respectivas fases secundárias comparadas às fichas cristalográficas

Sistema	Refinamento e Referência	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	Refinamento	3,8486	3,8797	11,6571	173,8724
	COD-1001452	3,8128	3,8806	11,6303	172,0813
BaCO_3	Refinamento	5,3137	8,8937	6,4489	304,7644
	ICSD-15196	5,3126	8,8958	6,4284	303,8050
CuO	Refinamento	4,7072	3,4236	5,1153	81,2969
	ICSD-69757	4,6927	3,4283	5,1370	81,4995

Fonte: Autoral.

Ainda utilizando dados do arquivo (.OUT) do refinamento Rietveld, obtivemos também a porcentagem de cada fase presente na amostra, com predominância do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, como mostrado na tabela 6.

Tabela 6 – Porcentagem de cada fase presente na amostra

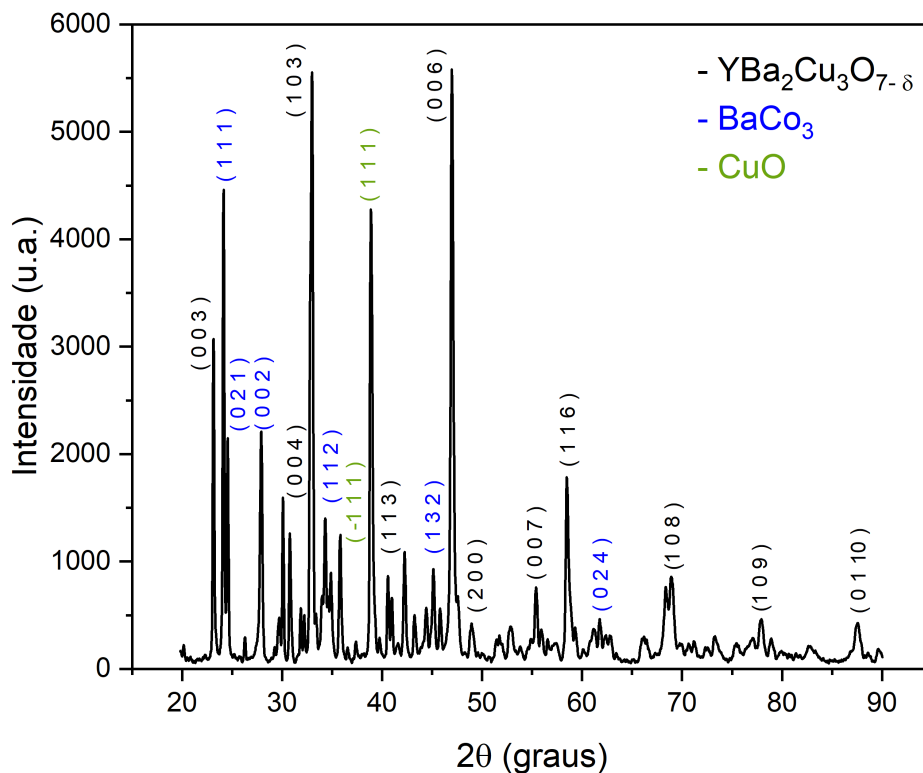
Fase	Porcentagem (%)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	80,53
BaCO_3	15,64
CuO	3,82

Fonte: Autoral

A identificação dos picos, no difratograma de raios X, para cada fase pode ser observadas através da figura 64. Nela, os picos referentes ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ são

representados pelos índices de Miller em preto, os picos referentes ao BaCo_3 , são representados pelos índices de Miller em azul, e por fim, os picos referentes ao CuO são representados pelos índices de Miller em verde.

Figura 64 – Difratograma para a amostra policristalina com os principais picos identificados com suas respectivas fases



Fonte: Autoral.

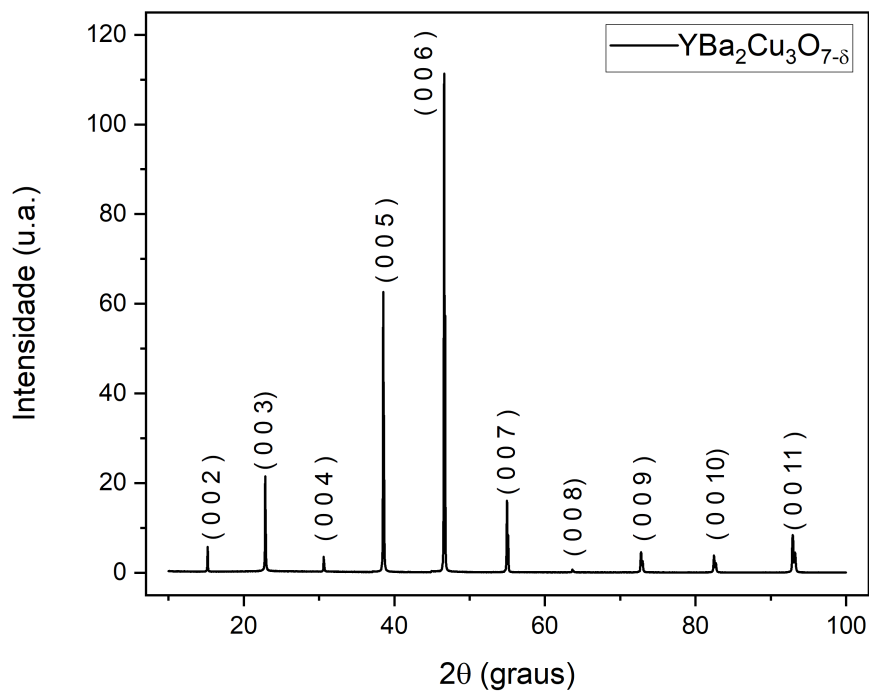
5.5.2 Refinamento estrutural - Amostra Monocristalina

Para realização deste trabalho, também tínhamos como objetivo realizar o refinamento estrutural da amostra monocristalina, porém, ele não pode ser realizado devido à limitação dos dados obtidos a partir do difratograma. As reflexões obtidas estão todas concentradas no eixo cristalográfico *c*, sem informações suficientes sobre os planos *a* e *b*. Essa restrição impede a caracterização completa dos parâmetros de rede, uma vez que o refinamento exige a medição dos múltiplos planos cristalográficos para ser determinado com precisão as dimensões da célula unitária e seu volume, por exemplo. Além disso, o tamanho reduzido da amostra (1 mm x 1 mm) compromete a intensidade e a qualidade dos picos de difração, reforçando a inviabilidade do refinamento neste caso.

Como alternativa para determinar os parâmetros de rede da amostra e comprovar que ela é um material supercondutor, foi realizada uma comparação com dois difratogramas distintos e uma tabela com os principais picos de difração de uma amostra texturizada. Essa abordagem permite uma análise comparativa entre os picos característicos, levando em consideração que a amostra texturizada, conforme o método de crescimento que foi descrito na seção 2.4.2, possui orientação preferencial que favorece a detecção de determinados planos cristalográficos, possibilitando uma melhor identificação estrutural. Vale ressaltar que essa comparação, embora útil, é de caráter semiquantitativo, uma vez que a amostra texturizada não substitui o refinamento estrutural completo, e aqui iremos obter somente valores aproximados de seus parâmetros de rede. Adicionalmente, como a amostra texturizada é formada a partir de monocristais bem orientados, a análise se torna viável, uma vez que os picos de difração podem ser mais bem definidos em comparação com uma amostra monocristalina.

Na figura 65, temos o difratograma da amostra crescida para a realização deste trabalho, nele, temos os picos identificados com seus respectivos índices de Miller, com base nos trabalhos de (DIAS, 1998)(VIEIRA, 2004)(SULLIVAN et al., 1993). Logo após do difratograma obtido neste estudo, temos os difratogramas e tabela com os quais foram realizadas as comparações.

Figura 65 – Difratoograma para a amostra monocristalina com os principais picos identificados



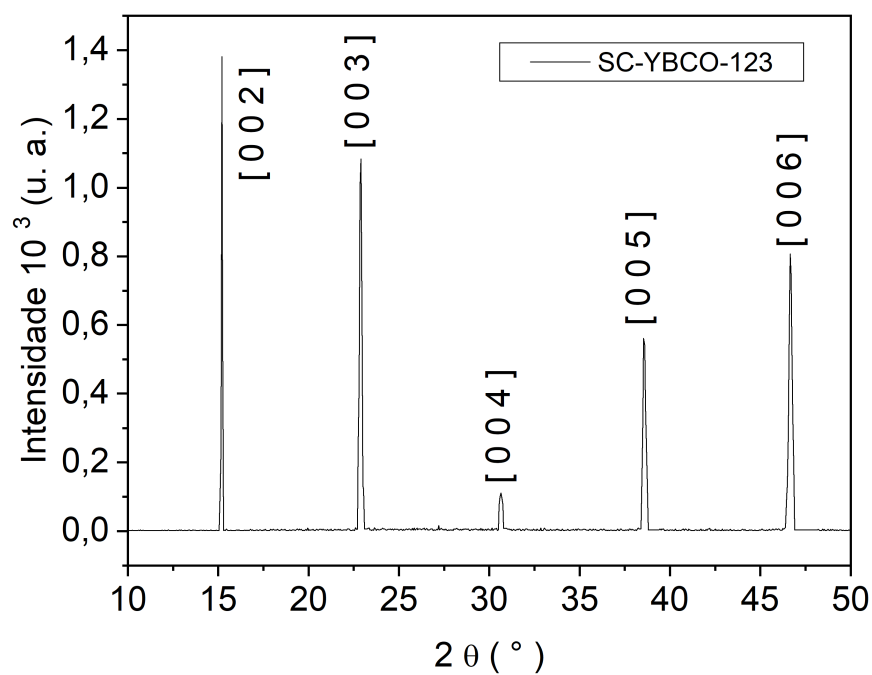
Fonte: Autoral.

Tabela 7 – Principais picos do difratograma para uma amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizados para comparação com os dados deste trabalho

Pico	2θ (graus)	d (Å)	(hkl)
1	7,55	11,6691	(0 0 1)
2	15,1	5,8623	(0 0 2)
3	22,75	3,9053	(0 0 3)
4	30,55	2,9237	(0 0 4)
5	38,45	2,3392	(0 0 5)
6	46,55	1,9493	(0 0 6)
7	54,9	1,6709	(0 0 7)
8	63,6	1,4617	(0 0 8)
9	72,7	1,2995	(0 0 9)
10	82,4	1,1694	(0 0 10)
11	92,85	1,0632	(0 0 11)

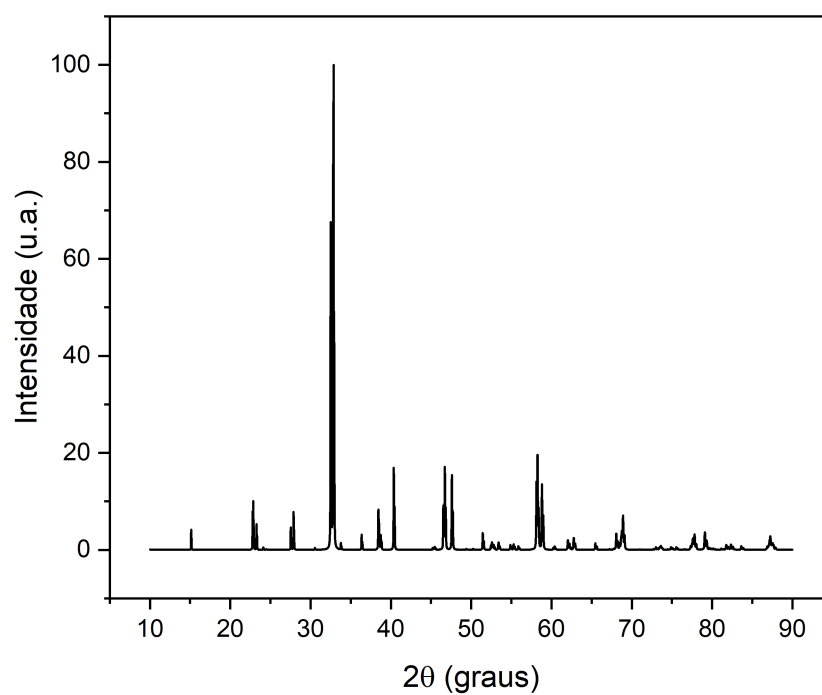
Fonte: (DIAS, 1998)

Figura 66 – Difratoograma para a amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com os principais picos identificados utilizado para comparação com os dados deste trabalho



Fonte: (VIEIRA, 2004)

Figura 67 – Difratoograma para uma amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com todos os eixos de reflexão que foram utilizados para comparação com os dados deste trabalho



Fonte: (SULLIVAN et al., 1993)

Com a análise comparativa, foi constatado que as posições dos picos obtidas neste trabalho apresentam uma variação de aproximadamente $\theta = \pm 0,1^\circ$, quando comparadas às posições dos picos relatados nos trabalhos acima citados. Essa consistência permite determinar os valores aproximados dos parâmetros de rede para a amostra, conforme descrito na tabela 8.

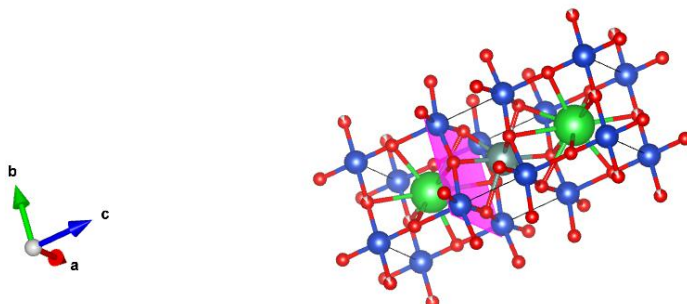
Tabela 8 – Parâmetros de rede para a amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ baseada na comparação dos picos de difração com os trabalhos citados

Sistema	Referência	a ()	b ()	c ()	Volume ($\text{\AA}^3$)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	(SULLIVAN et al., 1993)	3,8184	3,8857	11,7010	173,6095

Fonte: (SULLIVAN et al., 1993).

Por fim, com a análise do difratograma da amostra e com o auxílio do software VESTA, foi possível identificar o plano de reflexão predominante na amostra. Essa identificação baseia-se no pico mais intenso do difratograma, correspondente ao plano (0 0 6). Na figura 68, é possível visualizar o plano que mais se repete.

Figura 68 – Plano de reflexão que mais se repete na amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



Fonte: Autoral.

5.6 Determinação do tamanho do cristalito

Com o difratograma da amostra policristalina foi possível também determinar o tamanho médio do seu cristalito. O termo cristalito se refere à um conjunto de células unitárias que formam um domínio cristalino capaz de difratar de maneira coerente (JENKINS; SNYDER et al., 1996b). Isso acontece pois o cristalito é um domínio onde as células unitárias estão ordenadas regularmente. Em materiais policristalinos, cada grão é formado por múltiplos cristalitos que apresentam diversas orientações. O alargamento dos picos de difração está diretamente relacionado com o tamanho desses cristalitos, que determinam a coerência de difração dentro de cada domínio (OLIVEIRA, 2016).

Diversas equações foram desenvolvidas para o cálculo do tamanho de cristalito, entre elas a equação de Scherrer (SCHERRER et al., 1918). Segundo (OLIVEIRA, 2016), quando o alargamento dos picos de difração de raios X está relacionado com o tamanho individual dos cristalitos, a relação entre o tamanho do cristalito e a largura do pico a meia altura pode ser escrita pela equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{w \cos \theta}. \quad (5.1)$$

Aqui, D é o tamanho do cristalito. K é constante de Scherrer, que depende da forma das partículas (para a esfera $k = 0,94$). λ é o comprimento de onda do ânodo usado para a difração de raios - X. w é a largura de pico à meia altura e θ é o ângulo de difração.

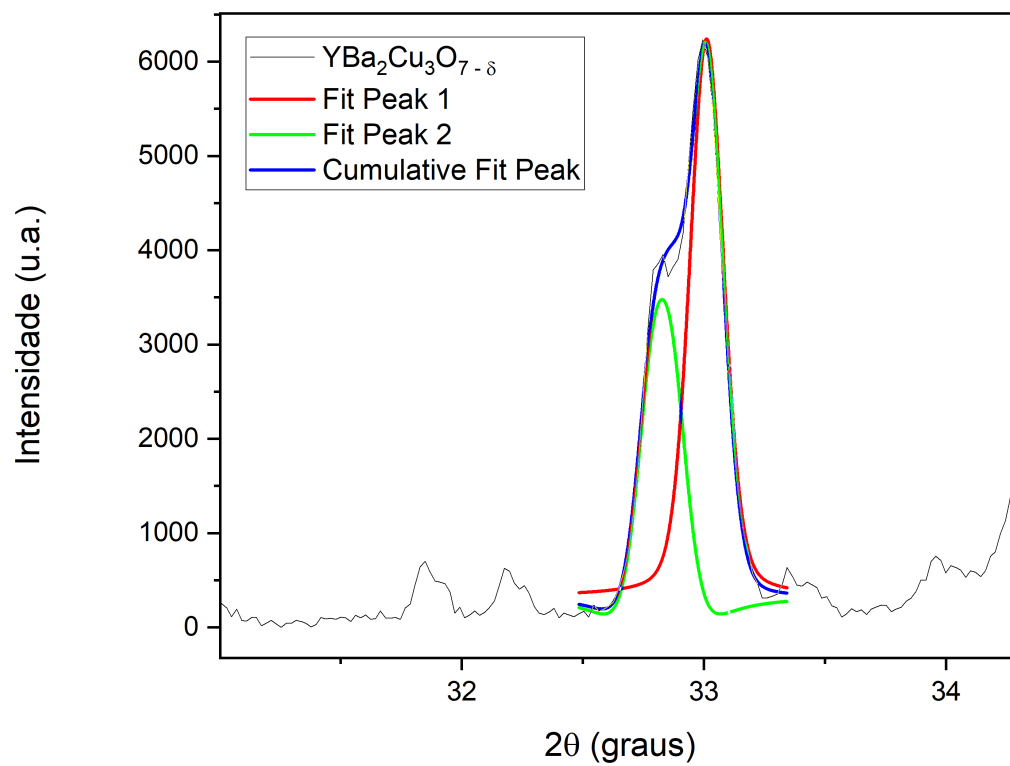
Por fim, segundo (OLIVEIRA, 2016), temos que o tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer representa a média do volume na direção perpendicular ao plano de difração.

Para a obtenção do tamanho do cristalito utilizado neste trabalho, foi utilizado o software Origin para a determinação da largura a meia altura do pico da amostra policristalina de maior intensidade, em $\theta = 33,01^\circ$, conforme pode ser observado na figura 69.

Com isso, obtivemos que a largura a meia altura para este pico de difração foi de $w = 0,16457 \pm 0,00742$. E após feito os cálculos utilizando a equação 5.1, obtivemos $D = 52,34nm$. O cálculo foi realizado utilizando o site da InstaNANO, disponível em: <<https://instanano.com/all/characterization/xrd/crystallite-size/>> (InstaNANO, 2024).

Como dito anteriormente, o tamanho do cristalito representa a média do volume na direção perpendicular ao plano de difração. Como o plano de difração do pico mais intenso deste difratograma foi na direção (1 0 3), foi possível visualizar utilizando o software Vesta, o plano de reflexão referente à região do cristalito na célula unitária do

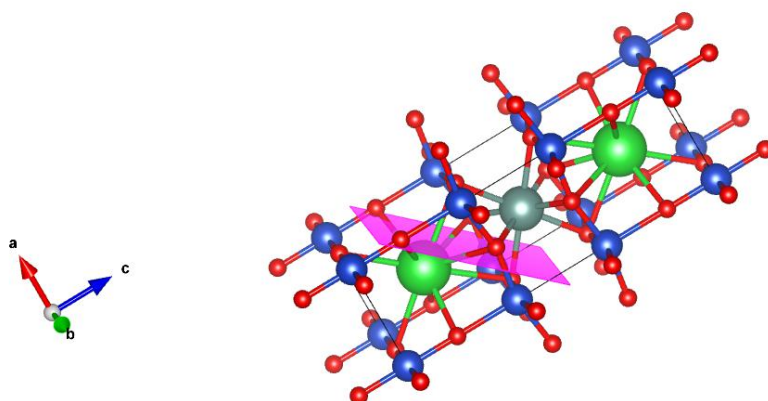
Figura 69 – Pico utilizado para determinação da largura a meia altura



Fonte: Autoral.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, conforme pode ser visualizado pela figura 70.

Figura 70 – Plano de difração na região do cristalito



Fonte: Autoral.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado um estudo da microestrutura de amostras policristalina e monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e o método Rietveld. A partir das análises realizadas, foi possível relacionar as características estruturais com cada um dos métodos de síntese utilizados, destacando aspectos como porosidade, distribuição e tamanho de grãos, formação de estruturas específicas, parâmetros de rede, bem como análise e determinação do tamanho de cristalito para a amostra policristalina.

A análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou características distintas entre as amostras policristalina e monocristalina. A amostra policristalina revelou uma superfície porosa, homogênea e com tamanho de grãos heterogêneos, variando de $7,451\mu\text{m}$ à $24,008\mu\text{m}$. A presença da estrutura lamelar típica da amostra e a verificação de um monocristal ancorado entre os grãos foram observações relevantes.

Nas observações feitas acerca da amostra monocristalina, verificou-se que ela exibiu uma superfície compacta e uniforme, com ausência de porosidade, como esperado para uma amostra dessa natureza. Na análise de uma região fraturada, foi observada uma superfície rugosa e irregular, com contorno típico de fronteira de grãos. Além disso, a amostra apresenta boa conectividade, como esperado. Esses fatores para o monocristal, indicam que a amostra pode ter um elevado transporte de corrente e conseqüentemente suportar um alto valor de campo magnético crítico, ideal para aplicações tecnológicas, como dispositivos de levitação magnética e equipamentos de ressonância magnética, onde a capacidade de suportar altos campos magnéticos é essencial.

As diferenças observadas entre as amostras destacam o impacto da microestrutura nas propriedades físicas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Enquanto a porosidade e os diferentes tamanhos de grãos podem dificultar seu desempenho no transporte de corrente, a uniformidade monocristalina evidencia vantagens para aplicação que dependem de materiais com boa qualidade cristalina, caracterizada por estruturas bem ordenadas e sem porosidade.

As imagens de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) de ambas as amostras revelaram um alto grau de pureza química e confirmam a presença dos elementos esperados na composição química do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A análise evidenciou a homogeneidade composicional na superfície da amostra, com pequenas variações entre as áreas analisadas. A presença de alumínio detectada nos espectros foi atri-

buída ao porta-amostras, enquanto o carbono detectado decorre de uma sinterização incompleta dos precursores. Esses resultados corroboram a integridade química das amostras e fornecem suporte adicional às análises estruturais.

Os resultados obtidos por difração de raios X para a amostra policristalina foram submetidos a tratamento de dados, como correção de espalhamento à baixos ângulos, ajuste de background e suavização, assegurando a qualidade dos resultados para a realização do refinamento Rietveld. Já o difratograma para a amostra monocristalina apresentou excelente qualidade, dispensando ajustes adicionais. O DRX para a amostra policristalina apresentou um resultado consistente para a estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, porém, como observado com o método Rietveld, com adição de fases extras. Já a amostra monocristalina revelou um resultado consistente, sem adição de fases.

A análise detalhada do refinamento Rietveld para a amostra policristalina demonstrou que a inclusão de fases secundárias, como o carbonato de bário (BaCO_3) e o óxido de cobre (CuO), durante o processo de refinamento, foi de fundamental importância para se obter um ajuste satisfatório dos dados experimentais. Os índices de qualidade de refinamento, como o χ^2 e o R_{wp} apresentaram melhorias significativas no segundo refinamento, após a inclusão das fases mencionadas acima, indicando melhor precisão na modelagem estrutural. Além disso, a predominância da fase supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, confirmada pela análise percentual das fases presentes, reforça o sucesso na síntese do material, embora a presença de fases secundárias evidencie desafios no controle geral do processo.

Em contraste, o refinamento estrutural da amostra monocristalina revelou-se inviável devido à limitação nos dados obtidos. A concentração das reflexões ao longo do eixo cristalográfico c impediu a caracterização completa dos parâmetros de rede pelo método Rietveld, assim, tivemos como alternativa comparações com trabalhos anteriores, os quais confirmaram o caráter supercondutor da amostra com base na posição dos picos de difração.

Por fim, foi possível também realizar a determinação do tamanho dos cristalitos para a amostra policristalina utilizando a equação de Scherrer a partir do alargamento do pico de difração de maior intensidade, com $\theta = 33,01^\circ$. O cálculo realizado, resultou em um valor de $D = 52,34$ nm, e após isso foi determinado que o plano de difração que mais se repete na amostra está orientado na direção $(1\ 0\ 3)$. Essa análise fornece uma estimativa importante do tamanho dos cristalitos, revelando o plano de difração de maior predominância na amostra.

Com isso, a principal contribuição deste trabalho para a área de pesquisa está em fornecer um estudo comparativo da microestrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para amostras monocristalinas e policristalinas, utilizando uma combinação de técnicas como o MEV, DRX e o refinamento Rietveld. O estudo das características microestruturais revelou

como a microestrutura impacta as propriedades físicas dos materiais. Além disso, o estudo revelou como as rotas de crescimento utilizadas impactam nas propriedades finais das amostras, o que se tornou interessante com a verificação de fases adicionais presentes com análises feitas através do refinamento Rietveld.

Como perspectiva para o estudo aqui apresentado, seria interessante explorar outras técnicas de crescimento, como o crescimento por filmes finos, para complementar o trabalho, fornecendo dados microestruturais que permitiriam comparações com as técnicas já utilizadas.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, R. C. Propriedades magnéticas, supercondutoras e de transporte do rutênocuprato $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 48, p. 34–37, 2002.
- ALIABADI, A.; FARSHCHI, Y. A.; AKHAVAN, M. A new y-based htsc with tc above 100 k. *Physica C: Superconductivity and its applications*, Elsevier, v. 469, n. 22, p. 2012–2014, 2009.
- ALLOUL, H. et al. Defects in correlated metals and superconductors. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 45, 2009.
- ALMEIDA, M. L. d. *Propriedades Magnéticas do Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na forma de filmes finos e monodomínios texturizados*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pelotas, 2011.
- ANTONIASSI, J. L. *A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2010.
- ARAKI, T.; HIRABAYASHI, I. Review of a chemical approach to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -coated superconductors—metalorganic deposition using trifluoroacetates. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 16, n. 11, p. R71, 2003.
- ASLANOGLU, Z. et al. Influence of the low oxygen partial pressures on thick ybco coated conductor by sol–gel process. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 384, n. 4, p. 501–506, 2003.
- AZAMBUJA, P. d. et al. Processamento e caracterização de compósitos supercondutores $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}/\text{Ag}$. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2008.
- BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high tc superconductivity in the ba- la- cu- o system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Springer, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986.
- BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A.; TAKASHIGE, M. Superconductivity in alkaline earth-substituted $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 236, n. 4797, p. 73–75, 1987.
- BEVINGTON, P. R.; ROBINSON, D. K. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. 4. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2019.
- BEYERS, R. et al. Crystallography and microstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$, a perovskite-based superconducting oxide. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 50, n. 26, p. 1918–1920, 1987.

BRAGG, W. L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of x-rays. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, The Royal Society London, v. 89, n. 610, p. 248–277, 1913.

BUCKEL, W.; KLEINER, R. *Superconductivity: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, Elsevier, v. 3, n. 4, p. 223–228, 1958.

CEME-SUL-FURG, C. de Microscopia Eletrônica do S. *Centro de Microscopia Eletrônica do Sul - CEME-SUL-FURG*. 2024. Acessado em 05 de Junho, 2024. Disponível em: <<https://cemesul.furg.br/página-inicial/infraestrutura.html>>.

CHU, C. et al. Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system. *Physical Review Letters*, APS, v. 58, n. 4, p. 405, 1987.

CLARKE, J.; BRAGINSKI, A. I. *The SQUID handbook: Applications of SQUIDs and SQUID systems*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.

CLARKE, J.; BRAGINSKI, A. I. The squid handbook. vol. 2. applications of squids and squid systems. 2006.

CONDER, K.; KRÜGER, C. Low temperature (< 325° C) chemical diffusion of oxygen in the orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 269, n. 1-2, p. 92–98, 1996.

COSTA, M.; PAVAO, A. C. Supercondutividade: um século de desafios e superação. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 34, p. 2602–2615, 2012.

COSTA, M.; PAVAO, A. C. Supercondutividade: um século de desafios e superação. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 34, p. 2602–2615, 2012.

CULLITY, B.; STOCK, S. *Elements of X-Ray Diffraction*. Third edition. Harlow, Essex, England: Pearson Education Limited, 2014. Pearson New International Edition.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing, 1956.

DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 66, n. 3, p. 763, 1994.

DEDAVID, B.; GOMES, C.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura-aplicação e preparação de amostras.”; edipucrs. *Porto Alegre*, 2007.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, F. *Efeito de Meissner paramagnético e magnetocondutividade em supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizado*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

DIAS, F. T. *Expansão térmica, magnetização e flutuações na condutividade elétrica do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ texturizado*. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, mar. 1998. Defendida em 27 de março de 1998.

DIAS, V. d. S. *Caracterização de amostras mineralógicas por difração de raios - X através do método Rietveld*. 2023.

DUARTE, L. d. C. et al. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (mev) e sistema de energia dispersiva (eds) no estudo de gemas exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 (2003), p. 3-15.*, 2003.

EBELMEN, J. J. *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers*. [S.l.: s.n.], 1846.

FANG, M. et al. Influence of Y_2BaCuO_5 precipitate size on flux pinning effect in melt-texture-growth $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$. *Physica C: Superconductivity and its applications*, Elsevier, v. 282, p. 2127–2128, 1997.

FOSSHEIM, K.; SUDBØ, A. *Superconductivity: physics and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.

Fotografia Científica. *Fotografia científica: microscopia eletrônica*. 2021. Acessado em 15 de Outubro, 2024. Disponível em: <<https://www.fotografia-dg.com/fotografia-cientifica-microscopia-eletronica/>>.

FRIEDMANN, T. et al. Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a-b plane of twin-free, single-crystal, superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, APS, v. 42, n. 10, p. 6217, 1990.

GAGNON, R.; OUSSANA, M.; AUBIN, M. Growth of large $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ crystals in the presence of a temperature gradient. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 114, n. 1-2, p. 186–190, 1991.

GARCIA, R. R. Síntese e caracterização estrutural do supercondutor $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$: difração de raios x e método rietveld. 2017.

GOMES, M. A. et al. Síntese via sol gel proteico e caracterização estrutural e óptica do CaAl_2O_4 : Eu^{3+} , CaAl_2O_4 : Ce^{3+} , CaAl_2O_4 : Eu^{3+} ; dy^{3+} . Universidade Federal de Sergipe, 2013.

GUTIERREZ-D, E. A.; DEEN, J.; CLAEYS, C. *Low temperature electronics: physics, devices, circuits, and applications*. [S.l.]: Elsevier, 2000.

HANSEN, R. C. *Electrically small, superdirective, and superconducting antennas*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.

HNEDA, M. L. et al. Estudo de propriedades elétricas do sistema supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-x}\text{Fe}_x$. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2012.

InstaNANO. *XRD Crystallite (grain) Size Calculator (Scherrer Equation)*. 2024. Acesso em : 7 de Novembro de 2024. Disponível em: <<https://instanano.com/all/characterization/xrd/crystallite-size/>>.

ITOZAKI, H. et al. Applications of htsc squids. *Vortex Electronis and SQUIDs*, Springer, p. 185–248, 2003.

IZUMI, F. Rietan: a software package for the rietveld analysis and simulation of x-ray and neutron diffraction patterns. *The Rigaku Journal*, v. 6, n. 1, p. 10–20, 1989.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. et al. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. [S.l.]: Wiley Online Library, 1996. v. 138.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. et al. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. [S.l.]: Wiley Online Library, 1996. v. 138.

JORGENSEN, J. et al. Structural properties of oxygen-deficient yba₂cu₃o_{7-δ}. *Physical Review B*, APS, v. 41, n. 4, p. 1863, 1990.

KHARE, N. *Handbook of High-Temperature Superconductor*. [S.l.]: CRC Press, 2003.

KINAST, E. J. *Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa FullProf*. 2000.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. [S.l.: s.n.], 1974.

KRABBES, G. et al. *High temperature superconductor bulk materials: fundamentals, processing, properties control, application aspects*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.

LI, F.; VIPULANANDAN, C. Characterization of y₂ba₂cu₃o_{7-δ} nanoparticles synthesized by nano-emulsion method. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 9, p. 841–852, 2007.

LIANG, R.; BONN, D. A.; HARDY, W. N. Growth of ybco single crystals by the self-flux technique. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 92, n. 19-21, p. 2563–2581, 2012.

LIPO, T. *Applied Superconductivity*. [S.l.]: Noyes Data Corporation, New Jersey, 1989.

MALISCA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. s.d. Apostila. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, LABMAT - Laboratório de Materiais, LCMAI - Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens.

MATSUSHIMA, S. et al. Electronic structure and optical properties of y₂ba₂cu₃o_{7-δ} with antiferromagnetic spin arrangements. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, The Ceramic Society of Japan, v. 128, n. 12, p. 1055–1060, 2020.

MICHEL, C.; RAVEAU, B. Les oxydes a₂ba₂cu₃o_{7-δ} (a= y, sm, eu, gd, dy, ho, er, yb). *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 43, n. 1, p. 73–80, 1982.

MOON, F. C. *Superconducting levitation: Applications to bearings and magnetic transportation*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.

NUNES, J. S. Interação entre a matéria de vórtices e arranjos minimamente ordenados de defeitos de aspecto colunar em yba₂cu₃o_{7-δ}. Universidade Federal de São Carlos, 2005.

OBRADORS, X. et al. Chemical solution deposition: a path towards low cost coated conductors. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 17, n. 8, p. 1055, 2004.

OLIVEIRA, C. *Síntese e caracterização do supercondutor Y3Ba5Cu8O18*. 2014.

OLIVEIRA, R. R. d. *Estudo do efeito da tensão residual na microdeformação da rede cristalina e no tamanho de cristalito em aço Cr-Si-V jateado com granalhas de aço*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2016.

ONNES, H. K. The superconductivity of mercury. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, v. 122, p. 124, 1911.

ONTON, A. et al. Structure and magnetic anisotropy of amorphous gd-co films. *IBM Journal of Research and Development*, IBM, v. 20, n. 4, p. 409–411, 1976.

OTT, H. R. High- T_c superconductivity. In: *The Physics of Superconductors: Vol. I. Conventional and High- T_c Superconductors*. [S.l.]: Springer, 2003. p. 385–494.

OWENS, F. J.; JR, C. P. P. *Electromagnetic absorption in the copper oxide superconductors*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1999.

PADILHA, A. F.; JUNIOR, F. S. *Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura*. [S.l.]: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

PINHEIRO, M. E. de M. *A Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura na Caracterização de Amostras Texturizadas do Supercondutor YBCO*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande, Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

POLUSHKIN, V. *Nuclear Electronics: Superconducting Detectors and Processing Techniques*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.

PUIG, T. et al. The influence of growth conditions on the microstructure and critical currents of tfa-mod yba2cu3o7 films. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 18, n. 8, p. 1141, 2005.

REIF-ACHERMAN, S. Liquefação de gases e a descoberta da supercondutividade: dois feitos científicos na física de baixas temperaturas intimamente relacionados. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 33, p. 1–17, 2011.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Fullprof: a program for rietveld refinement and pattern matching analysis. In: TOULOUSE, FRANCE:[SN]. *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*. [S.l.], 1990. v. 127.

ROUTBORT, J.; ROTHMAN, S. Oxygen diffusion in cuprate superconductors. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 76, n. 10, p. 5615–5628, 1994.

RUSKA, E. Über ein magnetisches objektiv für das elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, v. 82, p. 493–507, 1933.

SANTOS, C. d. O. P. *Estudos de cerâmicas piezoelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios-x*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1990.

SCHERRER, P. et al. Nachrichten von der gesellschaft der wissenschaften zu göttingen. *Mathematisch-Physikalische Klasse*, v. 2, p. 98–100, 1918.

SHEAHEN, T. *Introduction to high-temperature superconductivity*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1994.

SILVA, A. G. P. d.; JÚNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 44, p. 225–232, 1998.

SKAKLE, J. Crystal chemical substitutions and doping of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and related superconductors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 1–40, 1998.

SULLIVAN, J. et al. Electron-density fourier maps of an untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.877}$ single crystal by x-ray-diffraction data. *Physical Review B*, APS, v. 48, n. 14, p. 10638, 1993.

TAKAYANAGI, H.; NITTA, J.; NAKANO, H. *Controllable Quantum States: Mesoscopic Superconductivity & Spintronics (MS+ S2006)*. [S.l.]: World Scientific, 2008.

TARASCON, J.-M. et al. Oxygen and rare-earth doping of the 90-k superconducting perovskite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Physical Review B*, APS, v. 36, n. 1, p. 226, 1987.

TOKURA, Y. *Hierarchies in matter*. 2015. Acessado em 13 de Março, 2024. Disponível em: <https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/en/features/f_00070.html>.

UCHIDA, S.-i. et al. High T_c superconductivity of La-Ba-Cu oxides. *Japanese journal of applied physics*, v. 26, n. 1A, p. L1, 1987.

VARANASI, C.; GINN, P. M.; SENGUPTA, S. Factors affecting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ precipitate size during melt processing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Journal of electronic materials*, Springer, v. 23, p. 1143–1150, 1994.

VIEIRA, V. d. N. Efeitos das substituições químicas na irreversibilidade magnética e magnetocondutividade do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. 2004.

WILES, D. T.; YOUNG, R. A new computer program for rietveld analysis of x-ray powder diffraction patterns. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 14, n. 2, p. 149–151, 1981.

WU, M.-K. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical review letters*, APS, v. 58, n. 9, p. 908, 1987.

YOUNG, R. A. *The rietveld method*. [S.l.]: International union of crystallography, 1993. v. 5.