

## ANÁLISE QUÍMICA ATRAVÉS DO MÉTODO DE RIETVELD APLICADO A FASE SUPERCONDUTORARA (Bi, Pb) - 2223

G. G. Gomes Junior<sup>1,3</sup>, E. R. Bispo<sup>2,3</sup>, A. Polasek<sup>3</sup>, H. S. Amorim<sup>4</sup>, T. Ogasawara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Eng. Metalúrgica e Materiais, COPPE/UFRJ, Bl.F sala F210

Cidade Universitária, CEP 21941-972, Rio de Janeiro – RJ

georgeg@metalmat.ufjr.br

<sup>2</sup>PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - RJ

<sup>3</sup>CEPEL – Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, Grupo Eletrobras, RJ

<sup>4</sup>UFRJ – Instituto de Física - RJ

*Dentre os principais sistemas supercondutores, o sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) é de extrema importância, pois apresenta três fases supercondutoras, sendo duas de alta temperatura crítica. Para a fabricação da amostra de  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  foram utilizados pós de partida de alta pureza  $Bi_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$  e  $CuO$ . A mistura foi calcinada e sinterizada por 100-200h ao ar. Para a caracterização do material foi utilizada a difração de raios X. O Método de Rietveld foi utilizado para o refinamento de estrutura e quantificação das fases. Utilizando o Método de Rietveld na determinação da composição química da amostra, obteve-se um maior controle na composição química da amostra utilizando-se somente os dados de difração de raios X. Os resultados obtidos pelo refinamento foram comparados com os resultados da fluorescência de raios X e foi observada uma discrepância de 8%, mostrando-se ser uma interessante alternativa para a realização de análise química.*

Palavras-chave: Método de Rietveld, supercondutor de alta temperatura crítica, Bi-2223, difração de raios X, análise quantitativa de fases, análise química.

### 1. INTRODUÇÃO

Dentre os principais sistemas supercondutores, o sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) é de extrema importância, pois apresenta três fases supercondutoras, sendo duas de alta temperatura crítica ( $T_c$ ). As composições dessas três fases foram identificadas como  $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$  (Bi-2201) com  $T_c = 8-20K$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  (Bi-2212), com  $T_c = 80-90K$  e  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$  (Bi-2223), com  $T_c = 110K$ . Uma fórmula descrita por Peter Majewski é utilizada para descrever os três sistemas,  $Bi_{2+x+z}Sr_{2-x-y}Ca_{n-1-z+y}Cu_{n-u}O_{2n+4+d}$  com  $n = 1, 2, 3$  representando o número de planos  $CuO_2$  presentes na estrutura [1]. Desde a descoberta do sistema BSCCO observou-se a dificuldade em se obter amostras com alta pureza da fase de mais alta  $T_c$  deste

sistema, a Bi-2223. Mesmo com a escolha correta da composição inicial da mistura e empregando-se reagentes de alta pureza, observa-se a formação de frações significativas de outras fases, tais como: Bi-2201, Bi-2212,  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$  e CuO durante o processo de sinterização. Contudo, fitas de Bi-2223 revestidas com prata já são produzidas em escala industrial, alcançando densidades de corrente crítica ( $J_c$ ) acima de  $50 \text{ kA/cm}^2$ . A fase (Bi, Pb) - 2223 é sintetizada através da sinterização de um pó precursor.

No presente trabalho investiga-se a viabilidade de processar a fase (Bi, Pb) - 2223 por fusão e recristalização, empregando-se o método de Rietveld para análise quantitativa dos resultados de difração de raios X.

## 2. MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld (MR) baseia-se na minimização das diferenças entre os padrões difratométricos observado e teórico, calculada a partir de dados de estrutura cristalina das fases presentes no material, através do método dos mínimos quadrados, fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó [2,3]. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime o melhor possível do difratograma observado.

A função minimizada durante o processo de refinamento do padrão de difração pelo MR é o Resíduo,  $S_y$ , que é definido como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (\text{A})$$

onde  $w_i = 1/y_{oi}$ ,  $y_{oi}$  como o  $i$ -ésimo ponto medido do difratograma, e  $y_{ci}$  a intensidade calculada para esse ponto, durante o refinamento de Rietveld.

Um refinamento chegou ao fim quando os parâmetros não variam mais e a função a ser minimizada atingiu um valor mínimo. Os parâmetros usados para avaliar o andamento do refinamento são os índices numéricos  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$  e o  $R_{BRAGG}$

$$R_{wp} = 100 \cdot \left( \frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right)^{1/2} \quad (\text{B})$$

$$R_{exp} = 100 \left[ (N - P) / \sum w_j (y_{oj})^2 \right]^{1/2} \quad (C)$$

sendo  $N$  o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento, e  $P$  é o número de parâmetros refinados.

O parâmetro  $\chi^2$  é o quociente das equações (B) e (C), que para um bom refinamento deve possuir um valor próximo de 1.

O parâmetro  $R_{BRAGG}$  está relacionado com a qualidade do modelo estrutural refinado, sendo descrito como:

$$R_{BRAGG} = 100 \left[ \left( \sum (I_o - I_{cal}) \right) / \left( \sum I_o \right) \right] \quad (D)$$

Este fator é função das intensidades integradas dos picos, que estão relacionadas com os tipos dos átomos, posições e deslocamentos atômicos.

## 2.1 Análise Quantitativa das Fases

A relação entre a concentração das fases presentes numa amostra e as intensidades observadas no difratograma obtido geralmente não é linear, pois a intensidade depende de fatores como o coeficiente de absorção da amostra. Os programas de refinamento determinam a fração em massa de cada fase, supondo que a soma de todas deve ser 100%, através da equação:

$$W_p = \frac{S_p (MV)_p}{\sum_{i=1}^N S_i (MV)_i} \quad (E)$$

onde  $p$  é o valor de  $i$  para uma fase particular entre as  $N$  fases presentes,  $M$  é a massa da cela unitária em unidade de massa atômica,  $V$  é o volume da cela unitária,  $S$  o fator de escala

## 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 Produção da amostra (Bi, Pb) – 2223

No presente trabalho emprega-se a composição nominal  $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,32}\text{Sr}_{1,84}\text{Ca}_{1,97}\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Para produzir a amostra mistura-se óxidos e carbonatos de alta pureza (Alfa Aesar, 99,99%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  na estequiometria desejada 1,84 : 0,32 : 1,84 : 1,97: 3, respectivamente. A tabela 1 contém os valores de massa de cada reagente necessário para preparar 35g de amostra.

Tabela 1 – Valores das massas utilizadas para preparação de 35 gramas.

Óxidos e carbonatos	Peso Molar (g/mol)	Elementos	Massa Total (g)	Massa Necessária (g)
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	465,9590	$\text{Bi}_{1,84}$	428,6822	12,4249
$\text{PbO}$	223,2094	$\text{Pb}_{0,32}$	71,4270	2,0702
$\text{SrCO}_3$	147,6299	$\text{Sr}_{1,84}$	271,6390	7,8732
$\text{CaCO}_3$	100,0870	$\text{Ca}_{1,97}$	197,1719	5,7148
$\text{CuO}$	79,5457	$\text{Cu}_3$	238,6371	6,9166
Total			1207,5573	34,9997

Após a pesagem de cada reagente, os pós foram misturados e homogeneizados em um gral de ágata e levados ao forno para uma série de tratamentos térmicos, a fim de promover a formação da fase (Bi, Pb) – 2223. A mistura é calcinada a 700-800°C por 12-60h, ao ar. Após ser calcinado, o material é então sintetizado à cerca de 850°C por 100-200h ao ar. Para a caracterização do material utilizamos a difração de raios X (DRX), realizando a varredura de 3-65° (2 $\theta$ ), passo de 0.04°, condição necessária para realização do refinamento [4]. Para realizar o refinamento da estrutura cristalina e a quantificação das fases presentes foi utilizado o programa FullProf [5]. A função de perfil utilizada foi a pseudo-Voigt e para corrigir o efeito da orientação preferencial foi utilizada a função de March-Dollase.

Para verificar se o material obtido era de fato supercondutor, empregou-se Susceptibilidade Magnética AC e medição de resistividade vs. temperatura pelo método dos quatro pontos.

### **3.2 Análise química por fluorescência de raios X**

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite uma análise qualitativa, possibilitando a identificação dos elementos presentes na amostra, e também análise quantitativa para estabelecer a proporção de cada elemento presente no material.

A fluorescência de raios X consiste na exposição da amostra a uma fonte de radiação X de elevada energia para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Os elétrons arrancados situam-se nos níveis mais internos K ou L. O espectro de energia correspondente às transições eletrônicas  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$  ou  $M \rightarrow L$ , que são únicas para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o difratograma do precursor (Bi, Pb) - 2223, no qual a fase Bi-2223 foi obtida pelo método convencional de sinterização. O precursor possui a fase principal Bi-2223 com 93,09%, Bi-2212, 4,13% e Bi-2201 2,78%. O valor de  $\chi^2$  obtido foi de 1.62, indicando um bom refinamento.

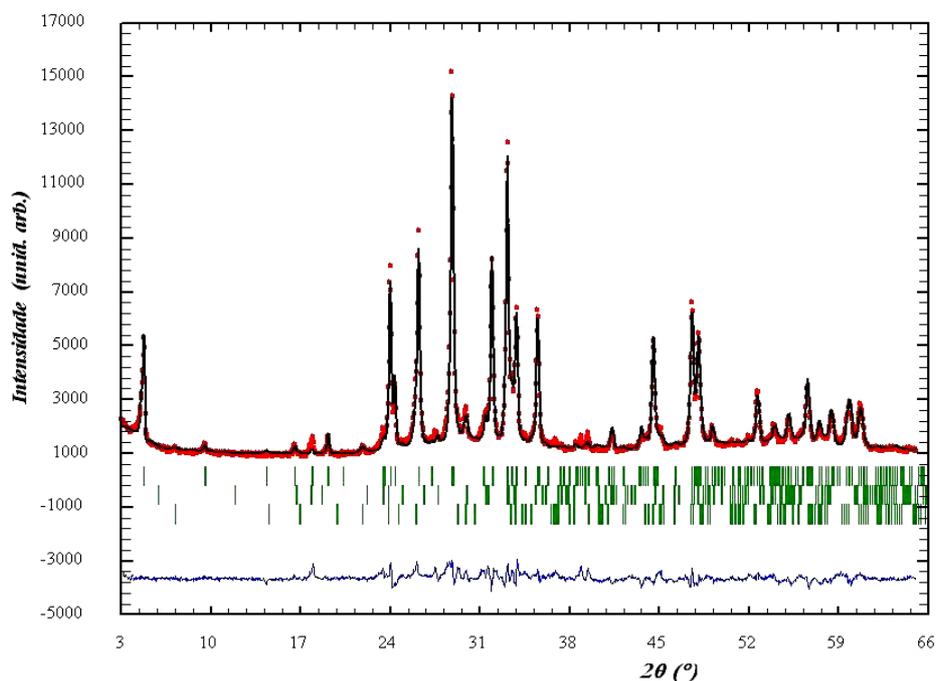


Figura 1 – Difratograma da amostra (Bi, Pb) – 2223. Os pontos em vermelho representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em azul é a diferença entre as intensidades observada e calculada. As barras na vertical representam os índices de Miller das fases Bi-2223, Bi-2212 e Bi-2201, respectivamente.

A presença da fase de interesse é importante, mas deve-se averiguar se o material é realmente supercondutor. As duas exigências para que um material seja supercondutor é de que abaixo da  $T_c$  sua resistência caia a aproximadamente zero e que o campo magnético seja expulso do interior do material (Efeito Meissner). A figura 2 mostra as curvas de susceptibilidade magnética e da resistência em função da temperatura, onde é possível observar a temperatura crítica de transição do estado normal para o estado supercondutor à 108K.

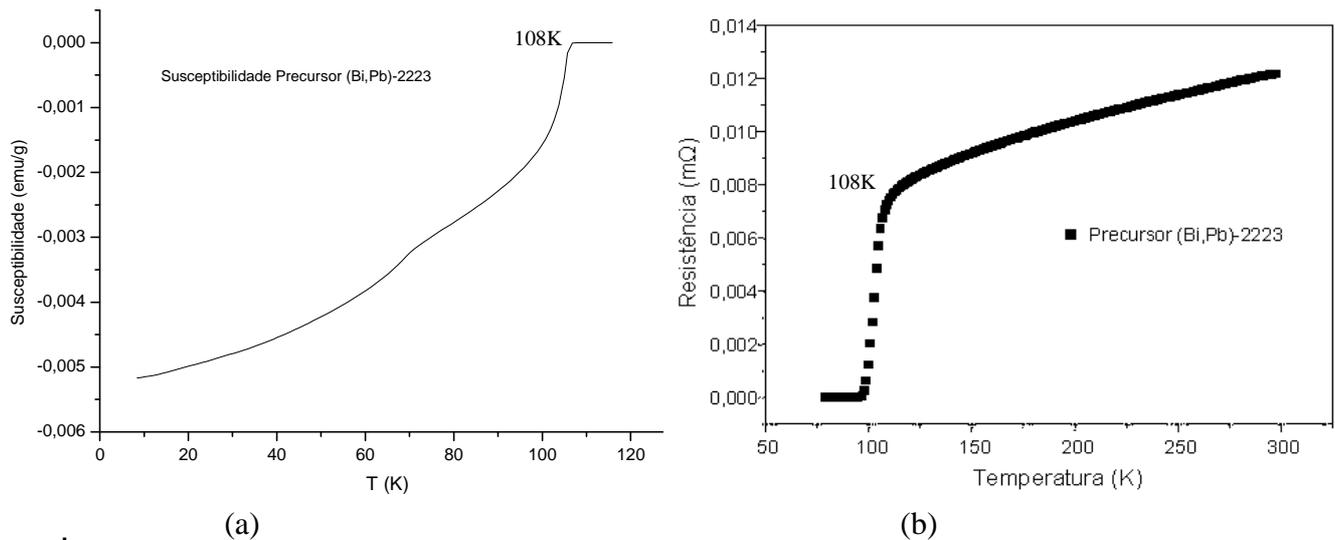


Figura 2 – Em (a) observamos curva de susceptibilidade magnética e (b) a curva R vs T, indicando o comportamento supercondutor com uma  $T_c = 108K$ .

#### **4.1 Análise Química por Meio do Método de Rietveld**

O método de Rietveld é uma poderosa ferramenta para refinamento de estrutura. Propõe-se aqui nesta seção a sua utilização na determinação da composição química da amostra (Bi, Pb) – 2223. Para isso realiza-se a medida de Fluorescência de Raios X (FRX) para encontrar as porcentagens dos óxidos presentes. Porém é necessária a conversão das porcentagens dos óxidos, obtidos pela FRX, à porcentagem de íons [6]. A partir das porcentagens obtidas pela FRX, divide-se cada porcentagem pela massa molecular do óxido correspondente. Esse valor deve ser multiplicado pelo número de átomos de oxigênios na fórmula do respectivo óxido. Deve-se dividir o total de átomos de oxigênio do composto pela soma dos resultados obtidos anteriormente. O número de cátions associados aos

íons de oxigênio é o resultado da divisão do número de cátions divididos pelo número ânions de oxigênio do respectivo óxido. A tabela 2 mostra os resultados obtidos pela FRX e o resultado em íons.

Tabela 2 – Resultado da FRX da amostra (Bi, Pb) – 2223.

	Análise Química (FRX) (%)	Molécula grama	Fração molar Óxidos	Fração de Átomos de O	Nº de anions	Nº de ions
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,6270	465,9590	0,0893	0,2680	2,7797	1,8531
PbO	6,5500	223,2094	0,0293	0,0293	0,3044	0,3044
SrO	19,1260	103,6204	0,1846	0,1846	1,9144	1,9144
CaO	10,2310	56,0778	0,1824	0,1824	1,8922	1,8922
CuO	22,4660	79,5457	0,2824	0,2824	2,9293	2,9293

Para obtemos o número de íons a partir do método de Rietveld nós devemos dividir a porcentagem de cada fase presente pela sua respectiva massa molecular (1). Este resultado dever ser somado (2) e o valor obtido em (1) deve ser novamente dividido pela soma (2). Este resultado final deve ser multiplicado pelo número de cátions presentes em cada fase. A tabela 3 mostra o número de íons obtidos por meio do método de Rietveld.

Tabela 3 – Número de íons obtido pelo MR

	2223	2212	2201	Total de íons
Bi	1,557367	0,092091	0,075713	1,725171
Pb	0,274829	-----	-----	0,274829
Sr	1,832196	0,092091	0,075713	2,000000
Ca	1,557367	0,046045	-----	1,603412
Cu	2,748294	0,092091	0,037857	2,878241
O	9,160981	0,417630	0,227140	9,805751

A tabela 4 mostra a comparação dos dados obtidos pela FRX com aqueles obtidos pelo MR a partir dos resultados das tabelas 2 e 3. Pode-se concluir que o método de Rietveld fornece valores muito próximos aos obtidos pela FRX, diferença de 5 - 15%. Pelo MR obtem-se o total de íons a partir do modelo de estrutura proposto para o refinamento das estruturas. Este método não substitui uma análise química, mas consegue-se obter bons resultados a partir da difração de raios X aliada ao MR.

Tabela 4 - Comparação entre FRX e MR para determinar os coeficientes iônicos de cada elemento presente, usando a normalização Cu = 3.

	FRX	MR	Discrepância (%)	Composição Nominal
Bi	1,89	1,80	5	1,84
Pb	0,31	0,29	6	0,32
Sr	1,96	2,08	6	1,84
Ca	1,94	1,68	15	1,97
Cu	3,00	3,00	---	3,00
O	9,78	10,22	8	10,00

## 5. CONCLUSÃO

O método de Rietveld mostrou-se bastante bom na análise química de amostras de BSCCO, com diferenças da ordem de 10 a 15% em relação aos resultados fornecidos pela técnica tradicional de fluorescência de raios X (FRX) [7]. Possibilitando um maior controle na preparação das amostras, a partir da análise de difração de raios X. Técnica amplamente utilizada nos laboratórios.

Um refinamento mais detalhado de algumas variáveis que foram mantidas fixas, como o valor da amplitude de vibração térmica dos átomos e o fator de ocupação dos Sr, Cu e O pode resultar em uma melhora nos resultados. Esta verificação será feito para o melhoramento da técnica.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho agradecem ao CEPEL, ao CNPq, a CAPES e a FAPERJ pelo suporte financeiro em termos de Bolsas e Auxílio à Pesquisa, bem como taxas de bancada e outras ajudas correlatas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MAJEWSKI, P. – Materials Aspects Of The High-Temperature Superconductors In The System Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-CaO-CuO, Commentaries And Reviews, 2000
- [2] RIETVELD, H. M. – A Profile Refinement Method For Nuclear And Magnetic Structures. J. Appl. Cryst. 2, 65-71 , 1969
- [3] YOUNG, R. A.– The Rietveld Method. Oxford University Press., 1993
- [4] CASAGRANDE, S. P. AND BLANCO, R. C. Método De Rietveld Para El Estudio De Estructuras Cristalinas, 2004
- [5] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. An Introduction to the Program FullProf 2000, 2001
- [6] DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. 1966
- [7] GOMES JUNIOR, G.G. Refinamento de Rietveld Aplicado a Cerâmicas Supercondutoras de Alta Temperatura Crítica do Sistema Bi-Ca-Sr-Cu-Pb-O.2009, 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - PEMM-COPPE/UFRJ

### CHEMICAL ANALYSIS THROUGH RIETVELD METHOD APPLIED TO THE (Bi, Pb)-2223 SUPERCONDUCTOR PHASE

#### ABSTRACT

*Among the main superconducting systems, the system Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) is extremely important because it presents three superconducting phases, with two high temperature critical. For the manufacturing sample (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> were used powders high-purity Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CuO. The mixture was calcined and sintered for 100-200h in air. To characterize the material was used to X-ray diffraction The Rietveld method was used for structure refinement and quantification of phases. Using the Rietveld Method to determine the chemical composition of the sample, we obtained a greater control on the chemical composition of the sample using only the data of X-ray diffraction The results were compared with the refinement results of X-ray fluorescence and was observed a discrepancy of 8%, proving to be an interesting alternative to perform chemical analysis.*

Key-words: Rietveld Method, high temperature superconductor, Bi-2223, X-Ray diffraction, Quantitative analysis of Phases, chemical analysis