

REFINAMENTO DE ESTRUTURAS E DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE AMORFO UTILIZANDO O PROGRAMA DDM

G. G. Gomes Junior^{1,3}, E. R. Bispo^{2,3}, A. Polasek³, H. S. Amorim⁴, T. Ogasawara¹

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

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

georgeg@metalmat.ufjr.br

²PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - RJ

³CEPEL – Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, Grupo Eletrobras, RJ

⁴UFRJ – Instituto de Física - RJ

O estudo de formação da fase supercondutora de alta temperatura crítica (Bi, Pb)-2223 por fusão parcial e recristalização tem o objetivo de melhorar a microestrutura do material. Foi utilizada a difração de Raios X para caracterização das fases presentes. O método DDM foi empregado para o refinamento das estruturas, quantificação das fases e determinação da fração de amorfo presente. A vantagem de se utilizar este método consiste de não ser preciso introduzir um padrão interno para determinar a fração de amorfo. No pó precursor foram observadas as fases (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi, Pb)-2223, 93% da amostra, Bi₂Sr₂CaCu₂O_y (Bi-2212) e Bi₂Sr₂CuO_z (Bi-2201). O pó precursor foi tratado termicamente a 820-870°C. Para minimizar a volatilização do chumbo, o material foi colocado em cadinhos de prata tampados. Para se obter uma maior recuperação da fase (Bi, Pb)-2223, o material foi resfriado lentamente, devido à lenta cinética de formação desta fase.

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

1. INTRODUÇÃO

O objetivo de se utilizar a metodologia da fusão parcial e recristalização na fase (Bi, Pb) - 2223 é obter uma melhoria na microestrutura do material, buscando um melhor transporte de corrente. Esta metodologia consiste em utilizar uma rota de tratamento térmico com o objetivo de promover uma fusão parcial do material na qual a fase (Bi, Pb) - 2223 é decomposta periteticamente em líquido e fases sólidas, havendo em seguida um resfriamento bem lento até atingir o patamar de temperatura para a formação da fase de interesse e então promover a têmpera do material em água à 25°C. Para minimizar a volatilização do chumbo, o pó precursor é colocado em um cadinho de prata com tampa. Pó de prata foi utilizado como

aditivo, pois não reage com o precursor, não oxida em ar durante o tratamento térmico, melhora a densificação, sua ductibilidade possibilitando a produção de fitas e fios, melhora a corrente crítica intergranular e abaixa a temperatura de fusão. Durante a utilização desta metodologia observou-se nos difratogramas a presença de material amorfo. Uma importante informação para o desenvolvimento dos trabalhos é quantificar a fração de amorfo nas amostras recristalizadas, para determinar as condições ideais para o tratamento térmico (temperatura e tempo do patamar).

2 MÉTODO DA MINIMIZAÇÃO DA DIFERENÇA DA DERIVADA (DDM)

O método de refinamento de estrutura desenvolvido por Leonid Solovyov [1], toma como base a minimização da diferença da derivada do perfil completo de difração. Esta é uma alternativa interessante ao método de Rietveld, pois não é necessária a modelagem da linha de base, o que reduz os erros sistemáticos causados por uma inadequada forma de descrevê-la. A dificuldade em descrever a linha de base descrita acima torna este método muito interessante no uso em materiais contendo uma grande quantidade de fase amorfa. Este programa foi desenvolvido a partir do programa DBWS-9006 com algumas modificações e correções. Nele está implementado tanto o método de Rietveld convencional [2], como o DDM, com todas as rotinas para utilização em difração de nêutrons e raios X, método LeBail, análise quantitativa de fases e análise microestrutural. Um diferencial neste programa é a possibilidade de calcular as distâncias interatômicas. A função de minimização pode ser descrita como:

$$\sum \left\{ w \left[\frac{\partial}{\partial \theta} (I_0 - I_c) \right]^2 + w^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} (I_0 - I_c) \right]^2 + \dots + w^k \left[\frac{\partial^k}{\partial \theta^k} (I_0 - I_c) \right]^2 \right\} \quad (\text{A})$$

onde I_0 e I_c são as intensidades observada e calculada, θ é o ângulo de difração, w é o peso. Aplicando o formalismo de Savitzky-Golay [3] para o cálculo da derivada, escrevemos a função de minimização como:

$$MF = \sum_{i=m+1}^{N-m} \sum_k w_i^k \left(\sum_{j=-m}^m c_j^k \Delta_{i+j} \right)^2 \quad (\text{B})$$

onde c_j^k são os coeficientes para a derivada de ordem k com o intervalo de convolução $[-m,m]$, N é o número de pontos no perfil e Δ é a diferença $l_o - l_c$. A variável de estrutura e os parâmetros do perfil v_r são refinados resolvendo a equação:

$$\sum_{i=m+1}^{N-m} \sum_k w_i^k \left(\sum_{j=-m}^m c_j^k \Delta_{i+j} \right) \left[\sum_{j=-m}^m c_j^k \frac{\partial I_{c,i+j}}{\partial v_r} \right] = 0 \quad (C)$$

Onde:

$$w_i^k = \left[\sum_{j=-m}^m (c_j^k)^2 (\sigma_{i+j})^2 \right]^{-1}$$

σ_i é a variância no perfil da intensidade observada l_{oi} .

As figuras de mérito para o DDM podem ser calculadas analogamente ao refinamento de Rietveld convencional. Com os indicadores do refinamento definidos como:

$$R - DDM = 50 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^2 \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left[\sum_{j=-m}^m s_j^k (Y_{O_{i+j}} - Y_{C_{i+j}}) \right]^2 + \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i \left[Y_{O_i} - \sum_{j=-m}^m s_j^0 Y_{O_{i+j}} \right]^2}{\sum_{k=2}^2 \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left[\sum_{j=-m}^m s_j^k Y_{O_{i+j}} \right]^2 + \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i Y_{O_i}^2}} \quad (D)$$

$$DDM - R_W = 100 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^2 \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left[\sum_{j=-m}^m s_j^k (Y_{O_{i+j}} - Y_{C_{i+j}}) \right]^2}{\sum_{k=2}^2 \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left[\sum_{j=-m}^m s_j^k Y_{O_{i+j}} \right]^2}} \quad (E)$$

$$DDM - R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{2(N - P + C)}{\sum_{k=2}^2 \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left[\sum_{j=-m}^m s_j^k Y_{O_{i+j}} \right]^2}} \quad (F)$$

onde N é o número de pontos utilizados no refinamento, P é o número de parâmetros refinados, e C é o número total de vínculos.

2.1 Refinamento de Estruturas utilizando o programa DDM

Uma das principais fontes de erros sistemáticos durante o refinamento é a descrição da linha de base, principalmente no refinamento de materiais que possuem grande quantidade de fase amorfa. A maioria dos programas utiliza duas alternativas de modelamento da linha de base, um ajuste polinomial de 5ª ordem ou uma interpolação linear de pontos. O programa DDM para o método de refinamento de estrutura toma como base a minimização da diferença da derivada do perfil completo de difração, o que torna desnecessário um modelo para descrever a linha de base.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a fabricação do precursor de $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ utilizamos pós de partida de alta pureza Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 e CuO . 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. Foram adicionados 0-20% de prata e tratadas em diferentes temperaturas, com temperaturas de patamar entre 820-900°C. Para a caracterização do material foi utilizada a difração de raios X (DRX) [4,5].

Em todos os difratogramas obtidos foram utilizadas as mesmas condições experimentais, sendo a faixa de varredura de 3-65° (2θ), passo de 0.04°, condição necessária para realização de um bom refinamento [6]. Para realizar o refinamento da estrutura cristalina e a quantificação das fases presente foi utilizado o programa DDM. A função de perfil utilizada foi a pseudo-Voigt e para corrigir o efeito da orientação preferencial foi utilizada a função de March-Dollase.

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 [7]. O precursor possui a fase principal (Bi, Pb) – 2223 com 93,09%, Bi-2212, 4,13% e Bi-2201 2,78%. O valor de R-DDM obtido foi de 1.58, indicando um bom refinamento.

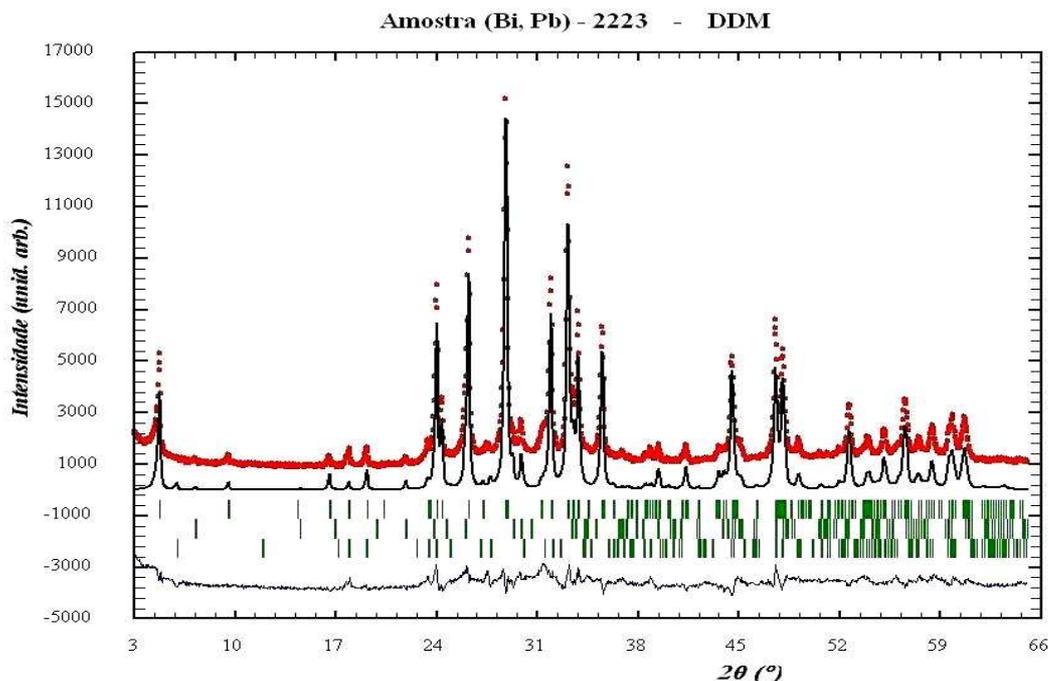


Figura 1 – Difratoograma da amostra (Bi, Pb) – 2223. Os pontos em vermelho representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em azul é a diferença entre as intensidades observada e calculada.

A figura 1 apresenta o difratograma refinado usando o DDM. Podemos observar que todos os picos são descritos corretamente no DDM, inclusive o efeito de textura do plano 001. O método DDM consegue descrever bem a linha de base.

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 [8].

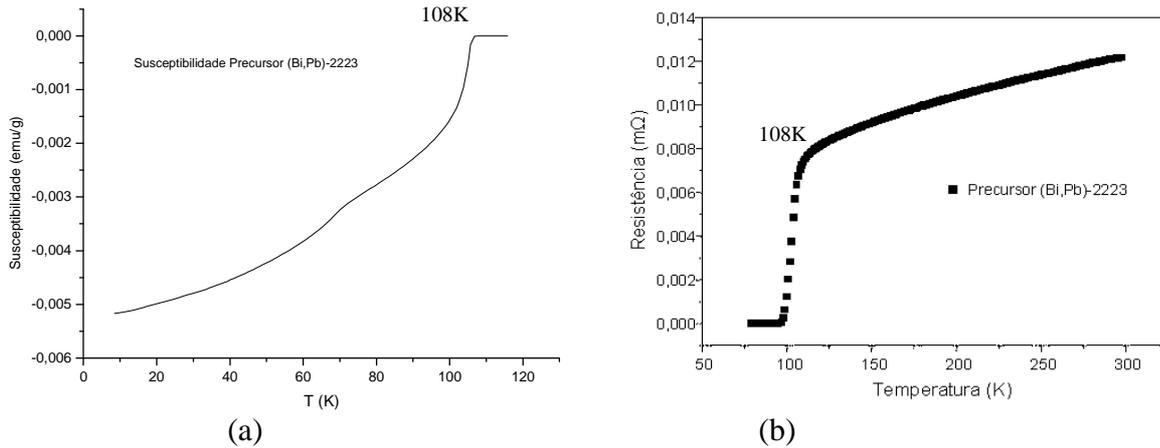


Figura 2 – Em (a) observamos curva de susceptibilidade magnética e (b) a curva R vs T, indicando o comportamento supercondutor com uma $T_c = 108K$.

Com a preparação da amostra (Bi, Pb) – 2223 introduzimos material amorfo em diferentes quantidades (5-90%) e realizamos o refinamento de todas as amostras. A figura 3 mostra o refinamento de uma mistura contendo 5% (Bi, Pb) – 2223 e 95% de vidro.

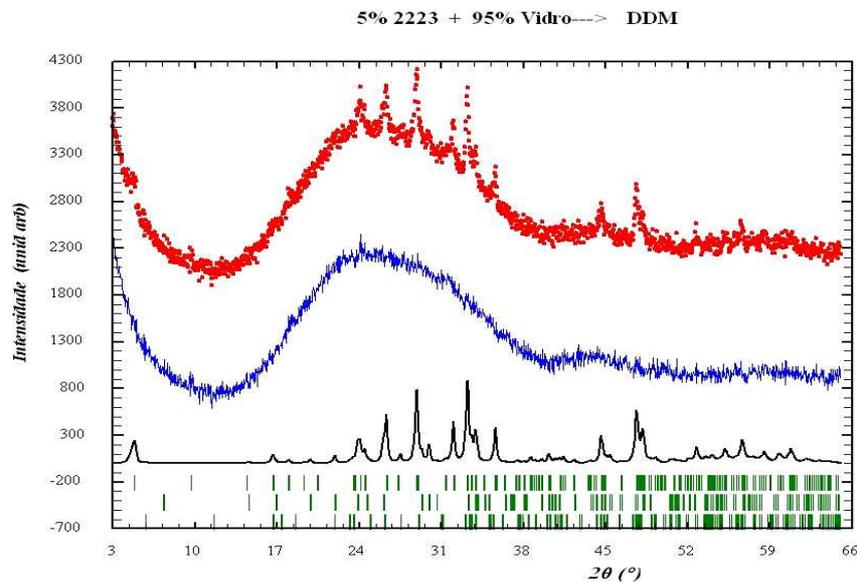


Figura 3 – Difratoograma da amostra contendo 5% (Bi, Pb) – 2223 + 95% vidro. Os pontos em vermelho representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em azul é a diferença entre as intensidades observada e calculada.

No arquivo de saída do programa DDM contém as intensidades observada e calculada e a diferença entre elas. Em uma outra coluna trás a linha de base

modelada pelo programa, logo retiramos esta informação de todas as amostras refinadas contendo as diferentes quantidades de material amorfo (figura 4).

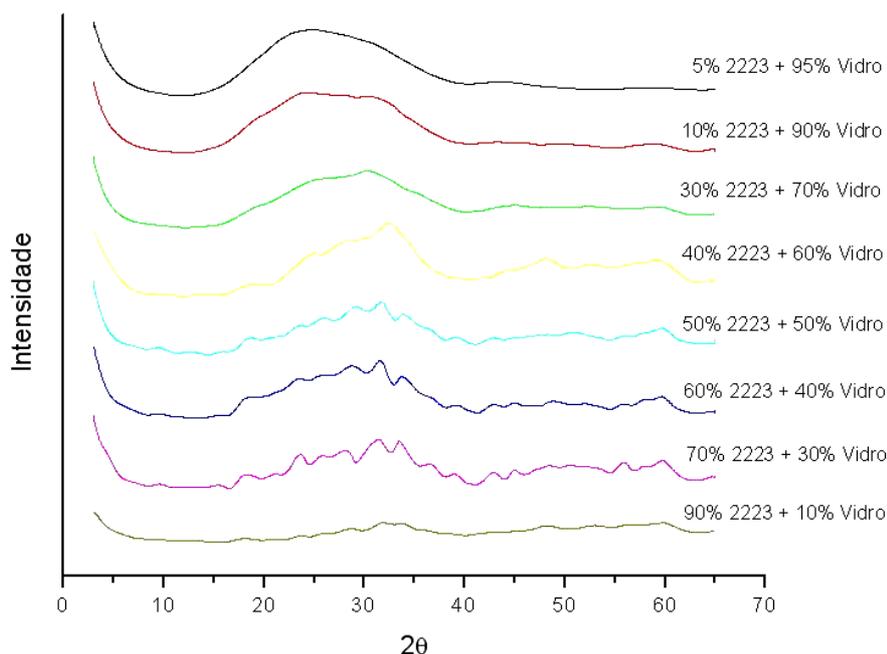


Figura 4 – Linhas de base para as diferentes frações de amorfo adicionado a amostra (Bi, Pb) – 2223.

Com posse destas linhas de base para diferentes proporções de fase amorfa presente em cada uma das amostras, pode-se fazer uma comparação direta com os difratogramas, para determinar a fração de amorfo. Mas antes podemos testar à validade deste método comparando-o com o método convencional utilizando um padrão interno adicionado a amostra. Este padrão é introduzido em uma quantidade conhecida, devendo ser refinado como mais uma fase cristalina. Todos os cálculos são realizados de forma a fornecer esta mesma quantidade ao final do refinamento. Todas as outras fases devem ser corrigidas pelo mesmo fator. A diferença 100% menos a soma das fases corrigidas é a fração de amorfo no material. Foi utilizado como padrão interno o coríndum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) na quantidade de 20% em massa adicionado a 80% de uma mistura contendo 50% (Bi, Pb) – 2223 e 50% de fase amorfa. Todas as quantidades são conhecidas para termos um melhor controle do método. A figura 5 mostra o refinamento da mistura com o padrão interno.

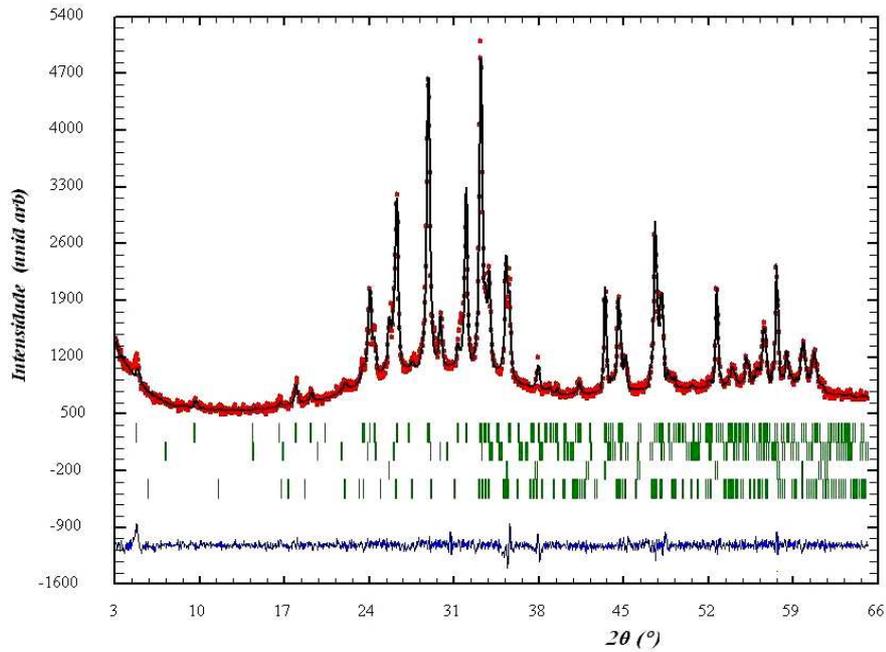


Figura 5 – Difratoograma da amostra contendo 50% (Bi, Pb) – 2223 + 50% vidro, onde foi adicionado 20% de Al_2O_3 como padrão interno. Os pontos em vermelho representam a intensidade observada, a linha contínua preta representa a intensidade calculada e a linha contínua mais abaixo em azul é a diferença entre as intensidades observada e calculada

A proporção em massa de Al_2O_3 determinado pelo refinamento é 27,53%, logo o fator de correção será a quantidade inicial de Al_2O_3 dividido pelo valor obtido após ao refinado, sendo este fator igual a 0,726. Todas as demais proporções devem ser corrigidas por este fator. A tabela 1 mostra os valores determinados pelo refinamento e corrigidos pelo fator calculado acima.

Tabela 1 – Valores das proporções das fases presentes na amostra

Fase	Proporção em massa obtida no refinamento	Proporção em massa corrigida pelo fator 0,726
2223	65,42	47,49
2212	4,56	3,31
2201	2,49	1,81
Al_2O_3	27,53	-----

Logo para determinarmos a fração de amorfo presente basta diminuir 100% pela soma obtida das proporções corrigidas (52,61%). Então a fração de amorfo presente na amostra obtido pelo método do padrão interno é 47,39%.

Para comparar os resultados da determinação da fração de amorfo, iremos comparar o difratograma com a linha de base modelada pelo DDM. Para uma melhor conclusão, a figura 6 mostra três linhas de base (40%, 50% e 60%).

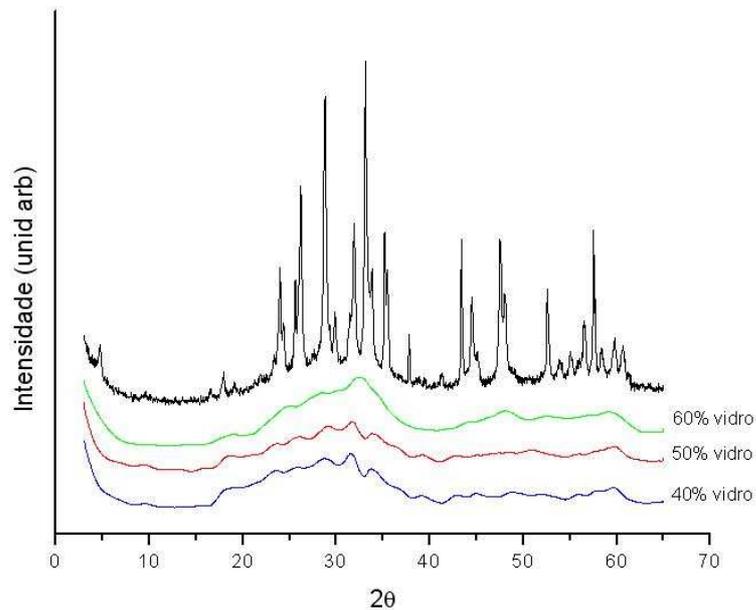


Figura 6 – Comparação do difratograma com as diferentes linhas de base modelada pelo programa DDM.

A figura 7 mostra com mais detalhe que a curva em vermelho (50% vidro) descreve melhor a linha de base de nossa amostra, validando o método utilizando o programa DDM para descrever a linha de base sem que haja a necessidade de introduzir um padrão interno na amostra.

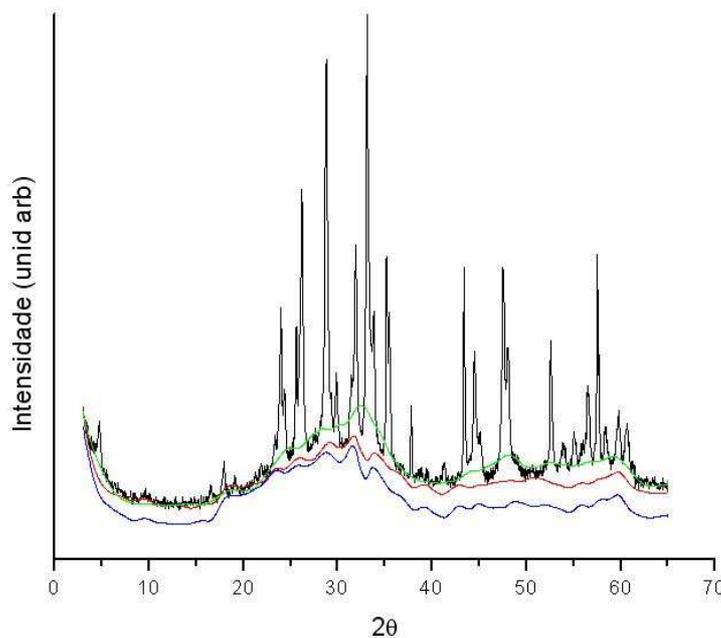


Figura 7 – Superposição do difratograma com as linhas de base para uma melhor comparação. Em verde 60% vidro, vermelho 50% vidro e azul 40% vidro.

Com a possibilidade de usar este método, usaremos em outras duas amostras. Uma amostra (Bi, Pb) – 2223 com adição de prata, obtida pelo método de fusão parcial e recristalização. A figura 8a mostra o difratograma refinado e em 8b a o difratograma com a linha de base que melhor descreve a amostra. Sendo esta a linha de base obtida pela amostra que possui 70% (Bi, Pb) – 2223 + 30% Vidro, logo a amostra (Bi, Pb) – 2223 com a adição de prata contém 30% de fase amorfa.

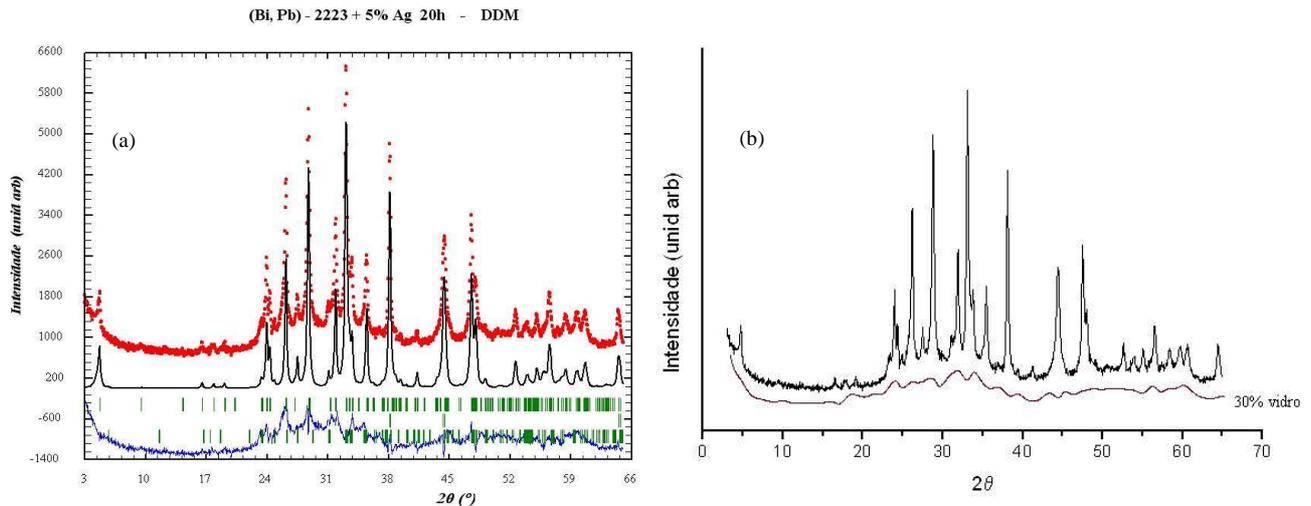


Figura 8 – Difratograma da amostra (Bi, Pb) – 2223 com adição de prata (a) difratograma refinado e (b) linha de base com 30% de vidro em vermelho.

A segunda amostra que foi utilizada para determinar a fração de amorfo presente foi uma amostra de (Bi, Pb) – 2223 fundida parcialmente e recristalizada sem aditivos (prata ou chumbo). Na amostra foram observadas as fases Bi – 2223 (85,29%), Bi – 2201 (10,17%) e Ca_2PbO_4 (6,54%) [9]. Na figura 9 pode-se observar o difratograma refinado (fig 9a) e a melhor linha de base que o descreve, a amostra contendo 60% de fase amorfa (fig 9b). Indicando que somente 40% do material foi recristalizado e que o método utilizado para realização do tratamento térmico deve ser melhorado para que a recristalização seja mais eficiente.

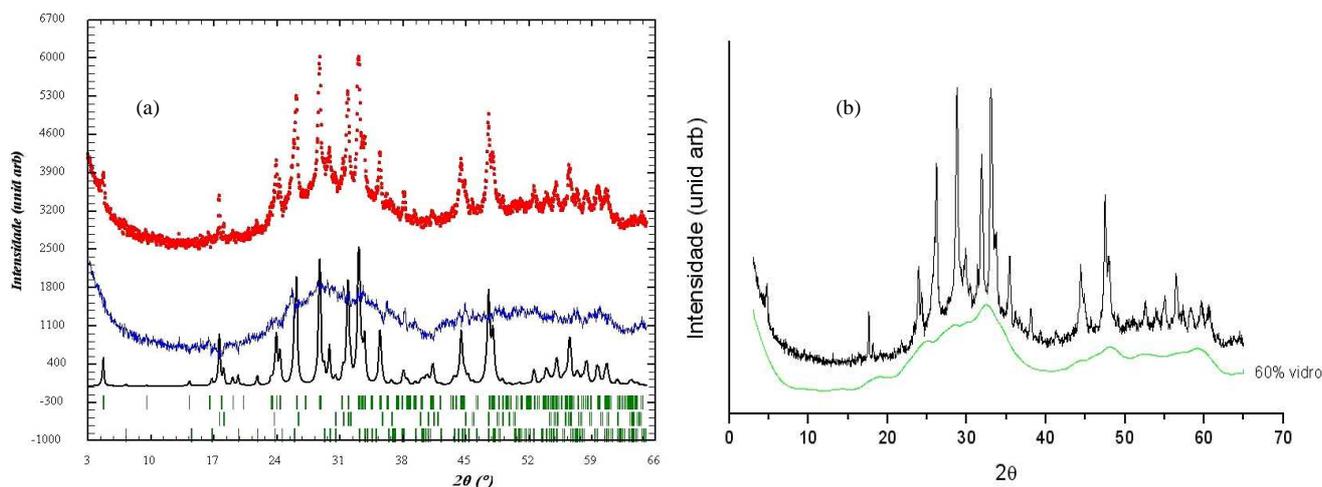


Figura 9 – Difratoograma da amostra (Bi, Pb) – 2223 recristalizada (a) difratoograma refinado e (b) linha de base com 60% de vidro em verde.

5. CONCLUSÕES

Comprova-se a eficiência do programa DDM em realizar o refinamento de estrutura em amostras com a presença de fase amorfa. Erros sistemáticos causados pela modelagem incorreta da linha de base são evitados, causando uma redução do valor de R-DDM.

A determinação da fração de amorfo utilizando a linha de base modelada pelo programa DDM, mostrou-se muito eficiente, sem que haja a necessidade de introduzir um padrão interno na amostra. Assim é possível quantificar a fases presentes e a fração de amorfo sem que a amostra seja danificada.

Com a utilização deste método é possível concluir rapidamente que ajustes devem ser feitos para que haja uma maior recristalização da amostra, com isso melhor o método da fusão parcial e recristalização.

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] SOLOVYOV, L. A. Full-profile refinement by derivative difference minimization, Journal Applied Crystallography. 2004
- [2] RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method For Nuclear And Magnetic Structures. J. Appl. Cryst. 2, 65-71, 1969

- [3] SAVITZKY, A. AND GOLAY, M.J.E. Analytical Chemistry, vol. 36, pp. 1627-1639, 1964
- [4] KLUG, H. P. AND ALEXANDER, L. E. X-Ray Diffraction Procedure For Polycrystalline And Amorphous Materials – Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1972
- [5] CULLITY, D.B. Elements Of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, INC. 1967
- [6] CASAGRANDE, S. P. AND BLANCO, R. C. Método de Rietveld para El Estudio de Estructuras Cristalinas, 2004
- [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
- [8] MAJEWSKI, P. Materials Aspects of the High-Temperature Superconductors in the System Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO, Commentaries And Reviews, 2000
- [9] WAHLBECK, P.G. , MYERS, D.L. , SALAZAR, K.V. Bismuth Activities In A Lead-Doped Bismuth-2223 Superconductor, Physica C. 1995

REFINEMENT OF STRUCTURES AND DETERMINATION OF AMORPHOUS USING THE DDM PROGRAM

ABSTRACT

The study of formation of the (Bi, Pb) – 2223 superconducting phase by partial melting and recrystallization aims at improving the microstructure of this material. X-Ray diffraction was used for phases characterization. The DDM Method was employed for refinement of the structures, quantification of the phases present and determination the fraction of this amorphous. The advantage of using this method is not necessary to introduce an internal standard to determine the amorphous fraction. We analyzed the precursor powder, which contained (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi, Pb) - 2223, 89% of the sample, besides Bi₂Sr₂CaCu₂O_y (Bi-2212) and Bi₂Sr₂CuO_z (Bi-2201). The precursor powder was heat-treated at 820-870°C with addition 0-20% of silver powder . To minimize the volatilization of lead, the material was placed in covered silver crucibles. To get a high recovery of (Bi, Pb) - 2223, the material was cooled slowly, due to slow kinetic of formation of this phase.

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