AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPOSTO SUPERCONDUTOR $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ - Hg,Re - 1223

LUIS GALLEGO MARTINEZ

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi

São Paulo
2005

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPOSTO SUPERCONDUTOR $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ - Hg,Re - 1223

LUIS GALLEGO MARTINEZ

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi

São Paulo
2005

Edição revisada pelo autor

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO E IPEN

Ao meu pai, Luis Martinez Vicente (in memorian), por ter me ensinado o valor do trabalho, da honestidade, da perseverança e da justiça.

À minha mãe, Victória A. Gallego Rojas de Martinez, por ter me ensinado a importância da bondade, do amor e do desprendimento.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Jesualdo Luiz Rossi, pela orientação deste trabalho, pela amizade e pelo apoio.

Ao Prof. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando, pela intensa colaboração e por ter incentivado e ter tornado possível a realização deste trabalho, pelas lições de física, de vida e, principalmente, pela amizade.

Ao amigo Dr^{ando} Hamilton Perez Soares Corrêa, pela amizade e pela inestimável ajuda nos refinamentos de Rietveld e discussões sobre cristalografia (nos infindáveis dias e noites diante do computador "Ientium").

Às famílias do Marcão e do Hamilton (Cíntia, Caio, Joyce, Bel e Miguel), por tê-los "cedido, em tempo parcial", para me ajudarem neste trabalho.

Ao Prof. Carlos de Oliveira Paiva-Santos, pela amizade e pelo apoio na utilização do Método de Rietveld.

Aos colegas e amigos do IPEN que, de diversas maneiras, colaboraram para a realização deste trabalho.

Aos amigos que, nas horas boas e, principalmente, nas horas difíceis, sempre estiveram por perto para dar um apoio.

Ao IPEN, por ter viabilizado a minha dedicação ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, pela utilização de suas instalações nas medidas de difração e absorção de raios X e pela visão estratégica de seus fundadores, que souberam reconhecer a importância do investimento na formação científica de toda uma geração de pesquisadores, mesmo antes que o LNLS entrasse em funcionamento.

À minha família, amigos e à Walkiria, por terem me "cedido, em tempo integral", durante a execução deste trabalho.

Ao CNPq, pelo financiamento da produção das amostras estudadas, através do projeto CT-Energ CNPq 504578/2004-9.

À "Fundação LGM" por ter financiado integralmente a execução deste trabalho.

Hay hombres que luchan un dia y son buenos.
Hay otros que luchan un año y son mejores.
Hay quienes luchan muchos años y son muy buenos.
Pero hay los que luchan toda la vida: esos son los imprescindibles.

Bertolt Brecht

Caminante, no hay camino.
Se hace camino al andar.

Antonio Machado

Pesquisador, não há caminho.
O caminho se faz ao pesquisar.

Versão de L. G. Martinez

ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPOSTO SUPERCONDUTOR $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ - Hg,Re -1223

Luis Gallego Martinez

RESUMO

Amostras do composto supercondutor Hg,Re-1223 de composição nominal $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ com diferentes teores de oxigênio foram estudadas por técnicas de absorção e difração de raios X. Os tratamentos com fluxos de mistura de gases oxigênio / nitrogênio (5%, 10% e 15% de oxigênio) durante o processo de síntese, produziram amostras classificadas como "subdopada", "otimamente-dopada" e "sobredopada", respectivamente. Por meio da técnica de XANES determinou-se que o cátion Re nestes compostos tem valência +7 e que a coordenação octaédrica deste cátion é distorcida, similarmente à encontrada no óxido ReO_3 quando submetido a alta pressão ou alta temperatura. Os estudos por EXAFS determinaram que as distâncias de ligação no octaedro de coordenação Re–O são da ordem de 1,85 Å para os oxigênios equatoriais e 2,10 Å para os oxigênios apicais. O refinamento de Rietveld de dados de difração de raios X mostraram que as amostras estudadas apresentam a segregação de duas fases supercondutoras com estruturas cristalinas *P 4/mmm* e parâmetros de rede distintos. A fase principal é associada a uma fase Hg,Re-1223 e a fase supercondutora secundária é associada a uma fase Hg-1223 não dopada. A amostra "otimamente-dopada" apresentou maior proporção de fases supercondutoras, maior ocupação do sítio cristalográfico do Hg(Re) e maior temperatura crítica de transição - T_c. Foram determinadas as estequiometrias de Hg, Re e O para a fase dopada de cada amostra.

STUDY ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE SUPERCONDUCTING COMPOUND $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ - Hg,Re-1223

Luis Gallego Martinez

ABSTRACT

Samples of the superconducting compound Hg,Re-1223, nominal composition $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ and different oxygen content were studied using X-ray absorption and diffraction techniques. During the synthesis process, treatments with gas mixture oxygen / nitrogen (oxygen 5%, 10% and 15%), produced samples classified as "underdoped", "optimally-doped" and "overdoped", respectively. Using the XANES technique it was determined that in these compounds the Re cation has valence +7 and the octahedral co-ordination is distorted, similarly as encountered in the ReO_3 oxide, when submitted to high pressures and/or high temperatures. The study by EXAFS determined that the distances of Re-O bonds are of the order of 1.85 Å for equatorial oxygen and 2.10 Å for the apical ones. The Rietveld refinement of X-ray diffraction data shown that the studied samples presented segregation of two superconducting phases with crystalline structures P *4/mmm* and distinct lattice parameters. The main phase is associated to the phase Hg,Re-1223 with higher oxygen content and the secondary superconducting phase is associated with the undoped Hg-1223 phase. The "optimally-doped" sample presented higher content of superconducting phases, higher occupation in the crystalline site of Hg(Re), higher critical temperature – T_c. It was determined the stoichiometry of Hg, Re and O for the doped phase of each sample.

SUMÁRIO

Página

1 INTRODUÇÃO *1*
1.1 Breve revisão histórica da supercondutividade *1*
1.2 Supercondutores cerâmicos de alta T_c a base de Hg *7*
1.3 A história dos cupratos de Hg dopados com rênio *17*

2 OBJETIVOS DO TRABALHO *20*

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DAS TÉCNICAS *22*
3.1 O método de Rietveld *22*
3.2 A técnica de espectroscopia de absorção de raios X – XAS *32*

4 EXPERIMENTAL *49*
4.1 Produção das amostras *49*
4.2 Microscopia eletrônica de varredura e análises por EDS *51*
4.3 Medidas de difração de raios X *54*
4.4 Medidas de absorção de raios X *58*

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO *63*
5.1 Resultados de absorção de raios X *63*
5.1.1 Estudo por XANES *63*
5.1.2 Estudo por EXAFS 69
5.2 Análises de difração de raios X com refinamento pelo método de Rietveld 79
5.2.1 Refinamentos preliminares 79
5.2.2 Refinamentos finais 101

6 CONCLUSÕES *119*

7 TRABALHOS FUTUROS *120*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *121*

ANEXO PRODUÇÃO TÉCNICA *136*
A.1 Artigos em periódicos *136*
A.2 Trabalhos em congressos *137*

1 INTRODUÇÃO

1.1 Breve revisão histórica da supercondutividade

Em 10 de julho de 1908, Heike Kamerlingh Onnes, professor de física experimental da Universidade de Leiden na Holanda, conseguiu pela primeira vez a liquefação do gás hélio e, além de determinar o ponto de ebulição do He a 4,3 K, conseguiu ainda diminuir sua temperatura até 1,7 K através da redução da pressão do sistema [1]. Onnes e seu grupo passaram então a estudar a resistividade elétrica de metais nessa faixa de temperaturas, visando a utilização da resistividade como propriedade termométrica para a medida de baixas temperaturas. O grupo de Leiden, como ficou conhecido, iniciou suas medidas com fios de platina e observou que a resistência caia continuamente com a temperatura até um valor mínimo finito, e que esse valor mínimo diminuía com o aumento da pureza do metal [2].

Na busca de um metal com a maior pureza possível, o grupo de Leiden começou a fazer destilações de mercúrio e, por volta de 1911, quando obtiveram Hg de altíssima pureza e iniciaram os experimentos de resistividade, depararam-se com um comportamento totalmente inesperado: a resistividade do Hg apresentava uma diminuição continua até a temperatura de 4,2 K e, neste ponto, caia a um valor cerca de 500 vezes menor que a sua resistividade no do ponto de fusão. Ao resfriar muito lentamente o material, a partir dessa temperatura, a resistividade caiu abruptamente a valores não mensuráveis pelos equipamentos então disponíveis. Essa queda ocorre de forma descontínua, o que configura uma transição de fase de um estado onde a matéria apresenta resistividade elétrica, para um novo estado onde a resistividade é nula. Esse estado foi denominado "estado supercondutor" e como essa transição descontínua da resistividade se da sem a ocorrência de calor latente, a temperatura associada à transição recebeu o nome de "temperatura de transição no ponto crítico" ou simplesmente "temperatura crítica de transição", representada por T_c [3].

Na seqüência dos estudos observou-se que o estado supercondutor se extingue na presença de campo magnético suficientemente intenso. Esta propriedade limita a corrente que pode ser transportada pelo fio supercondutor, uma vez que o campo magnético gerado pela própria corrente pode extinguir a supercondutividade. O valor do campo magnético que destrói a propriedade supercondutora foi chamado "campo crítico", e é representado por H_c [2].

Posteriormente observou-se também que, ao passar correntes elétricas muito intensas (da ordem de 1000 A/mm^2 a 2,45 K), o estado supercondutor desaparecia e o Hg retornava ao seu estado condutor normal [3]. Esse valor máximo de corrente, hoje chamado "corrente crítica", é uma das propriedades mais importantes para as aplicações práticas da supercondutividade.

Entre 1912 e 1913 descobriu-se que outros metais como Sn (T_c = 3,8 K) e Pb (T_c entre 6 K e 7,2 K) também apresentam supercondutividade [4, 5]. Entre os anos de 1928 e 1930 três novos supercondutores foram identificados pelo grupo de Walther Meissner: Ta (T_c = 4,4 K), Th (T_c = 1,4 K) e Nb (T_c = 9,2 K) [6]. Este grupo determinou que a maioria dos elementos de transição dos grupos IV e V da tabela periódica tem propriedades supercondutoras. Na FIG. 1.1 são mostrados, na tabela periódica, os elementos químicos com propriedades supercondutoras.

Os primeiros elementos supercondutores descobertos eram facilmente revertidos mesmo por campos magnéticos relativamente fracos. Esses supercondutores são ditos supercondutores do tipo I. Já os supercondutores do tipo II apresentam dois campos magnéticos críticos. O primeiro é um campo magnético de baixa intensidade, H_{c1}, que extingue parcialmente a supercondutividade do material. O segundo, H_{c2}, é um campo de alta intensidade que extingue completamente a supercondutividade. Os supercondutores do tipo II permitem a passagem de correntes suficientes para gerar altos campos magnéticos e são usados na construção de eletroímãs supercondutores [11].

Em 1929, o grupo liderado por Wander Johannes de Haas descobriu que uma solução sólida de 4% de bismuto em ouro se torna supercondutora a 1,9 K [7], apesar dos elementos bismuto e ouro não apresentam supercondutividade à pressão ambiente. No mesmo ano, Meissner encontrou supercondutividade em CuS (T_c = 1,1 K), que é uma substância composta de um isolante (S) e um condutor metálico (Cu) [8]. Este grupo viria ainda a descobrir supercondutividade

em um grande número de carbetos e nitretos, em particular NbC (T_c >10 K) [9, 11-20]

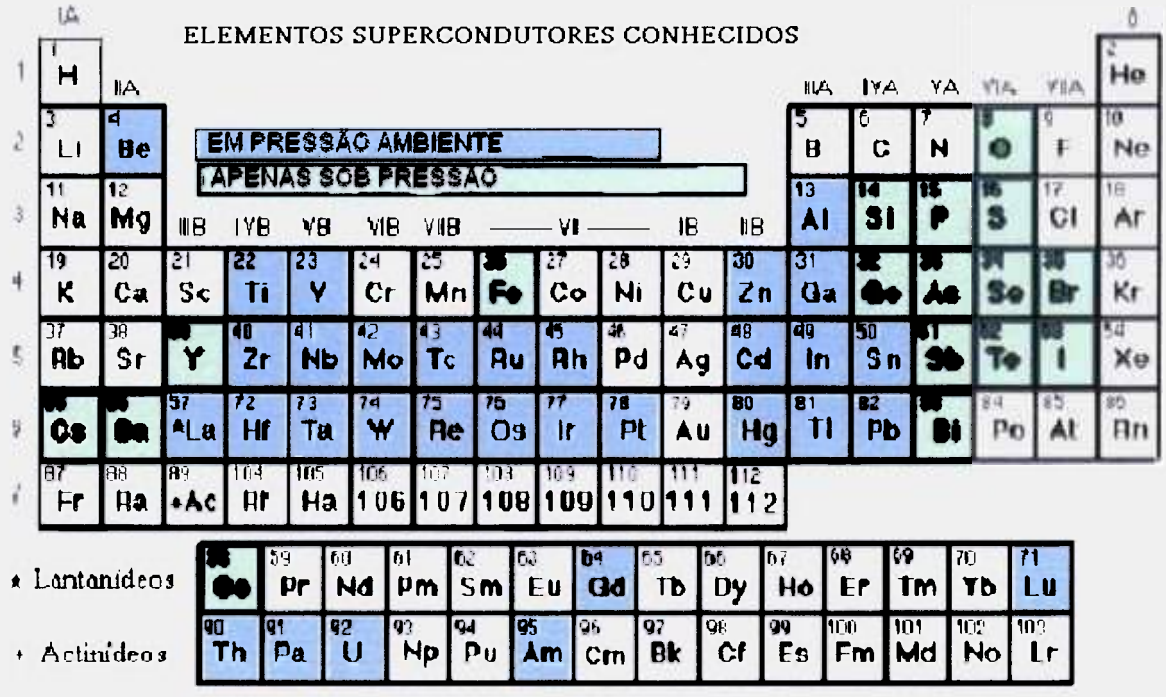


FIGURA 1.1 – Tabela periódica ressaltando os elementos químicos que apresentam supercondutividade sob pressão ambiente (em azul) ou sob alta pressão (em verde) [17].

Em 1933, Meissner e Ochsenfeld demonstraram que os supercondutores são fortemente diamagnéticos, ou seja, ao se resfriar um supercondutor abaixo de T_c na presença de um campo magnético (menor que H_c), o fluxo magnético no interior do supercondutor é expelido, provocando uma repulsão entre o supercondutor e o campo magnético. Este fenômeno é conhecido como efeito Meissner [9].

Em 1953, Bern Matthias descobriu supercondutividade em NbN-NbC com T_c = 17,86 K. No mesmo ano o grupo de John Hulm descobriu o supercondutor V_3Si com T_c = 17 K. No ano seguinte, outro material supercondutor, Nb_3Sn com T_c = 18 K, foi descoberto nos Laboratórios Bell [11-20].

Apenas em 1954 foi construído o primeiro imã supercondutor com aplicações práticas, utilizando fio de Nb, que demonstrou alcançar melhor campo crítico que qualquer dos outros materiais supercondutores conhecido [12,14-16,19]. Este eletroímã produziu um campo de 0,71 T à temperatura de 4,2 K. Também foi descoberto que a deformação plástica aumenta a densidade de corrente que o material pode transportar, deixando claro que a corrente crítica é uma propriedade

que pode ser aumentada independentemente das propriedades intrínsecas do material como H_{c2} e T_c [11, 13, 15-20].

Nas décadas de 1960 e 1970 surgiram novas ligas supercondutoras tais como Nb-Sn, Nb-Zr, Nb-Ti e Nb-Ge, sendo que em 1973 foi alcançada a maior temperatura de transição até então (23,2 K) para a liga Nb_3Ge [12,14-16,19]. Esse período foi marcado também por um grande avanço no desenvolvimento de teorias sobre a condutividade e pela utilização de dispositivos supercondutores em aplicações tecnológicas.

Um novo capítulo na história da supercondutividade começaria a ser escrito em 1986, quando Alex Müller e Georg Bednorz, nos laboratórios da IBM em Rüschlikon na Suíça, desenvolveram uma cerâmica a base de lantânio, bário, cobre e oxigênio, que apresentou supercondutividade a 35 K [21]. Essa descoberta deu início à chamada era da supercondutividade de alta temperatura crítica [11 - 20]. Este composto, verificou-se posteriormente, continha uma pequena quantidade de uma segunda fase supercondutora (devido à contaminação com chumbo) a 58 K. O impacto desta descoberta rendeu imediatamente aos autores, o Prêmio Nobel e foi o marco inicial de uma nova era da supercondutividade [15 –20].

Em 1987 outros grupos obtiveram supercondutividade nesses óxidos a base de La (LaBaCuO), com temperaturas críticas próximas de 40 K à pressão ambiente [11-20, 26-28] e, ao se aplicar pressão hidrostática externa sobre esse material, obteve-se uma nova temperatura de transição em torno de 52 K [28]. Neste mesmo ano, os grupos de Paul Chu da Universidade de Houston e Maw-Kuen Wu da Universidade do Alabama fizeram uma série de substituições químicas usando átomos com raios iônicos menores, procurando causar uma pressão química no sítio ocupado pelo lantânio (La^{+3}). Trocando o La por Y obtiveram as cerâmicas supercondutoras do sistema YBaCuO, com T_c da ordem de 92 K [22,23,26-30]. Assim, no intervalo de um ano, a temperatura crítica saltou de 23,2 K (para Nb_3Ge) para 35 K e, em seguida, para 92 K, portanto bem acima da temperatura de nitrogênio líquido (77 K) [30].

Em 1988, um novo recorde em T_c foi obtido por Allen Hermann e Z. Z. Sheng da Universidade do Arkansas com um composto de Tl-Ca-Ba-Cu-O, supercondutor a 120 K [23]. Seguindo o mesmo princípio de substituições químicas, em 1993 foram sintetizados os primeiros compostos supercondutores da família HgBaCaCuO, que à pressão ambiente apresentam temperaturas

críticas de até 135 K [24,25,30-32] e, quando submetidos a pressões hidrostáticas externas, atingem temperaturas críticas da ordem de 160 K [33].

É curioso ressaltar que após oito décadas da descoberta da supercondutividade no Hg metálico, este elemento químico voltou a ocupar um papel central no desenvolvimento de materiais supercondutores, porém desta vez combinado com outros elementos químicos na forma de óxidos metálicos para formar um composto cerâmico.

Na TAB. 1.1 são apresentados os compostos supercondutores mais representativos, suas temperaturas críticas e os anos de sua descoberta.

TABELA 1.1 – Relação dos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição [11-20,35-37].

Número	Composto	T_c (K)	Ano
1	Hg	4,2	1911
2	Pb	7,2	1913
3	Nb	9,2	1930
4	$NbN_{0,96}$	15,2	1950
5	Nb_3Sn	18,1	1954
6	$Nb_3(Al_{0,75}Ge_{0,25})$	20-21	1966
7	Nb_3Ga	20,3	1971
8	Nb_3Ge	23,2	1973
9	$Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_y$	30-35	1986
9a	$(Ba_{0,1}La_{0,9})Cu_{4-d}$ com pressão 1 GPa	52	1986
10	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	92	1987
11	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	1988
12	$Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125	1988
12a	$Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ com pressão de 7 GPa	131	1993
13	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$	133	1993
14	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ com pressão 25 GPa	155	1993
14a	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ com pressão 30 GPa	164	1994
14b	$(Hg_{0,8}Pb_{0,2})Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$	134	1994
14c	$(Hg_{0,8}Re_{0,2})Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$	134	1995
15	MgB_2	40	2001

Considerando a cronologia das descobertas, pode-se classificar o período de 1930 a 1986 como representado pelos supercondutores baseados nas ligas de Nb e, a partir de 1986, pelos supercondutores a base de óxido de cobre,

embora em março de 2001 tenha sido reportada a descoberta um novo composto supercondutor de fórmula MgB_2, com T_c da ordem de 39 K [34]. Esse novo supercondutor difere dos supercondutores a base de óxido de cobre pois é um composto intermetálico.

Na FIG. 1.2 mostra-se a evolução cronológica das temperaturas críticas dos compostos supercondutores (sob pressão ambiente) e a linha da temperatura do nitrogênio líquido. Os números, na FIG. 1.2, correspondem à primeira coluna da TAB. 1.1.

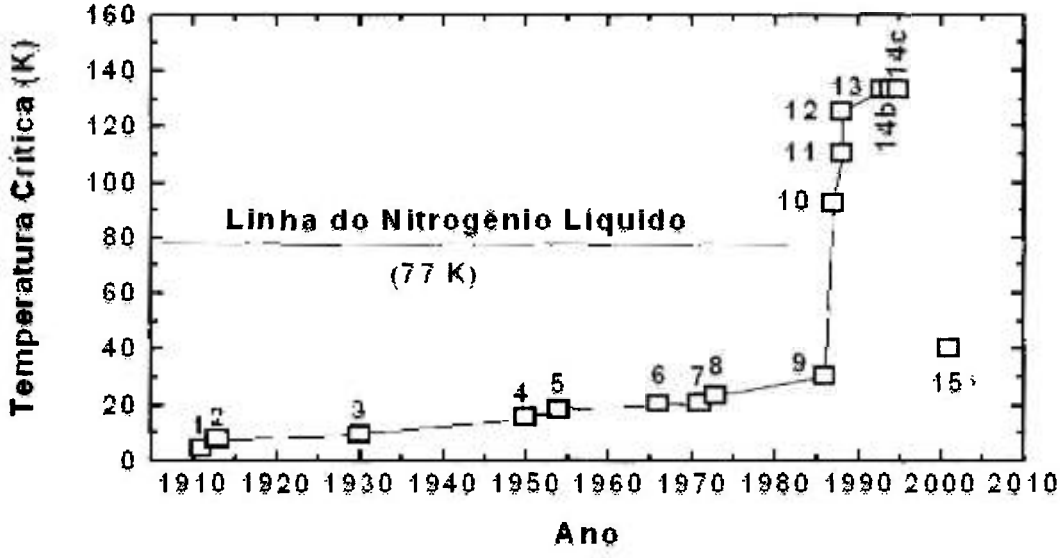


FIGURA 1.2 – Evolução cronológica das descobertas de novos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição, conforme TAB. 1.1.

Atualmente está bem estabelecido que a pressão hidrostática externa provoca o aumento da temperatura de transição. Isto sugere a possibilidade de se encontrar novos compostos que possam atingir temperaturas críticas ainda maiores. Para tanto, a substituição de elementos nos compostos atuais, visando gerar uma pressão interna conhecida como pressão química, pode levar à obtenção de novos compostos com valores de T_c ainda maiores [38].

As temperaturas críticas acima da linha do nitrogênio líquido (77 K) representam um marco histórico no que se refere à aplicabilidade dos supercondutores, uma vez que o custo de resfriamento com nitrogênio líquido é da ordem de 100 vezes menor que com hélio líquido, que é ainda a forma usada para esfriar os supercondutores à base de Nb [38].

1.2 – Supercondutores cerâmicos de alta T_c a base de mercúrio

A síntese do primeiro composto supercondutor de fórmula geral $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$, também representada na forma Hg-12(n-1)n, foi reportada pela primeira vez por Putilin et al. em 1993 [31]. Esta família de supercondutores baseados em Hg é, dentre os supercondutores de alta T_c, a que apresenta as maiores temperaturas críticas ($T_c \approx 135$ K para n = 3, à pressão ambiente e $T_c \approx 164$ K, aplicando pressão hidrostática) [38]. Desde então, novas composições vêm sendo testadas nestes compostos, conhecidos como mercurocupratos, visando melhorar além de sua temperatura crítica, outras propriedades, tais como corrente crítica, campo irreversível, estabilidade do composto ou ainda tentando simplificar o processo de síntese do composto [32, 33, 35 – 48]

A produção destes supercondutores cerâmicos é bastante complexa devido à alta reatividade dos materiais precursores com o ambiente, à alta toxicidade do Hg e também à alta pressão de vapor deste, o que requer o uso de ambiente controlado (*glove-box*) e ampolas de quartzo seladas[38,48]. Após a síntese, os compostos também se mostram extremamente sensíveis ao CO_2 e H_2O presentes na atmosfera, que degradam suas propriedades supercondutoras ao longo do tempo[38,46]. Estas características fazem com que seja muito difícil obter materiais monofásicos e de composição perfeitamente conhecida, e isto dificulta enormemente a análise do efeito das variáveis de composição sobre as propriedades físicas, o que explica a grande dispersão de resultados sobre a correlação entre as propriedades supercondutoras e a estrutura de defeitos, em especial, o grau de oxigenação (ou seja, o termo δ na fórmula $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$) [38-60].

Vários trabalhos mostram que substituições químicas permitem estabilizar estes compostos [38,39,42,44]. Dentre os elementos químicos testados, o rênio (Re) é um dos que apresenta melhores resultados, favorecendo a formação e a estabilidade química das fases Hg-1212 e Hg-1223 [38,40]. Esta estabilização deve-se ao fato que a substituição de Hg por elementos de maior valência, como é o caso do Re, leva à incorporação de átomos extras de oxigênio no plano Hg-O. Na FIG. 1.3 são mostradas as estruturas dos supercondutores de alta T_c da família do Hg, ou seja, a série $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ com n = 1, 2, 3 e 4, que são as bases para entender a formação dos compostos de Hg dopados com Re.

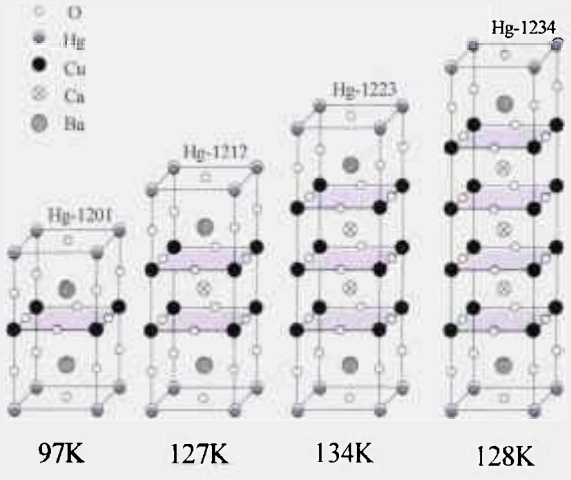


FIGURA 1.3 – Estruturas cristalinas da família $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ (também representada como Hg-12(n–1)n). Da esquerda para a direita tem-se n = 1, n = 2, n = 3 e n = 4, sendo a T_c indicada abaixo da estrutura. Todas estruturas têm simetria *P 4/mmm* e os planos de CuO são ressaltados.

Os compostos supercondutores da família dos cupratos baseados em Hg têm simetria tetragonal do grupo espacial P 4/mmm. A FIG. 1.4 mostra os três primeiros membros da série (n = 1, 2 e 3).

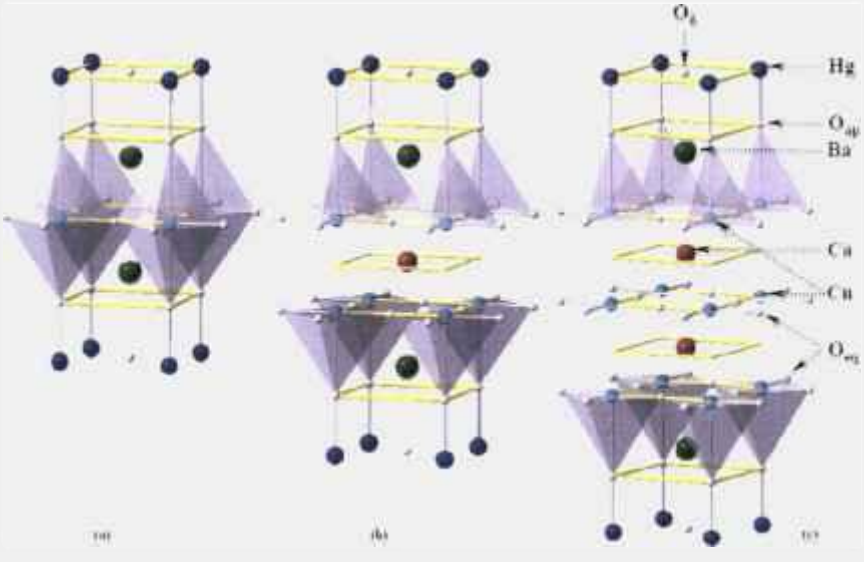


FIGURA 1.4 – Representação das estruturas cristalinas dos compostos Hg-1201 (a), Hg-1212 (b) e Hg-1223 (c).

A coordenação do Cu no Hg-1201 é um octaedro (número de coordenação NC = 6) e no Hg-1212 é uma pirâmide tetragonal (NC = 5). A partir do terceiro membro da série há duas posições cristalográficas distintas para os átomos de Cu. Portanto, a coordenação do Cu pode ser uma pirâmide tetragonal (NC = 5) ou uma coordenação planar quadrada (NC = 4) [44].

Nos dois primeiros membros dá série os átomos de Cu e O, que formam o plano de cobre, são aproximadamente co-planares (∠ O–Cu–O ≈ 180°). Para o Hg-1223 a camada CuO_2 central é plana enquanto as camadas CuO_2 mais externas (mais próximas das camadas de HgO) são ligeiramente onduladas (∠ O–Cu–O ≈ 178°). Para os membros de ordem superior a distorção das camadas CuO_2 externas aumenta com o número de planos de Cu (ou seja, com o valor de n) [44].

Os parâmetros de rede da cela unitária variam com n. O parâmetro ***a*** diminui ligeiramente, enquanto o parâmetro ***c*** aumenta com o número de planos de Cu. Os maiores valores para ***a*** ocorrem para o Hg-1201 (***a*** ≈ 3,880 Å) e para o Hg-1212 (***a*** ≈ 3,856 Å). A diferença para o Hg-1123 é muito pequena (***a*** ≈ 3,852 Å) e se estabiliza (***a*** ≈ 3,850 – 3,852 Å) para valores maiores de n. O parâmetro ***c*** aumenta com o número planos CuO_2 (ou com a espessura do bloco condutor)[44].

A existência de um ânion oxigênio extra no plano HgO_δ é uma das características específicas da estrutura cristalina dos cupratos baseados no Hg. Este ânion é fracamente ligado aos cátions Hg^{+2} e Ba^{+2} adjacentes (d_{Hg-O} ≈ 2,73 Å; $d_{Ba-O\delta}$ ≈ 2,83 Å), o que permite uma grande variação para o valor de **δ**. O valor de **δ** está diretamente associado ao estado de oxidação médio (ou valência média) do Cu ($v_{med\text{-}Cu}$). Os diferentes planos CuO_2 têm valências diferentes e, por simplicidade costuma-se usar a valência média $v_{med\text{-}Cu}$[44].

Considerando $v_{Hg} = v_{Ba} = v_{Ca} = +2$, $v_O = -2$ e também o princípio da neutralidade elétrica:

$$v_{med\text{-}Cu} = (2 / \mathbf{n}) \times (\mathbf{n} + \boldsymbol{\delta}) \qquad (1.1)$$

$$\boldsymbol{\delta} = (v_{med\text{-}Cu} \times \mathbf{n} - 2\mathbf{n}) / 2 \qquad (1.2)$$

Sabe-se que a variação de **δ** (ou de $v_{med\text{-}Cu}$) afeta o valor de T_c e que essa dependência $T_c(\boldsymbol{\delta})$ para cada composto da série tem a forma de cúpula, como pode ser visto na FIG. 1.5. O valor máximo de T_c (T_{cmax}) corresponde a um valor ótimo de **δ** ($\boldsymbol{\delta}_{opt}$). Para valores de $\boldsymbol{\delta} < \boldsymbol{\delta}_{opt}$ diz-se que o material subdopado ($\boldsymbol{\delta}_{subdop}$) e para valores de $\boldsymbol{\delta} > \boldsymbol{\delta}_{opt}$ diz-se que o material está sobredopado ($\boldsymbol{\delta}_{sobredop}$) e, em ambos os casos $T_c < T_{cmax}$ [36, 44].

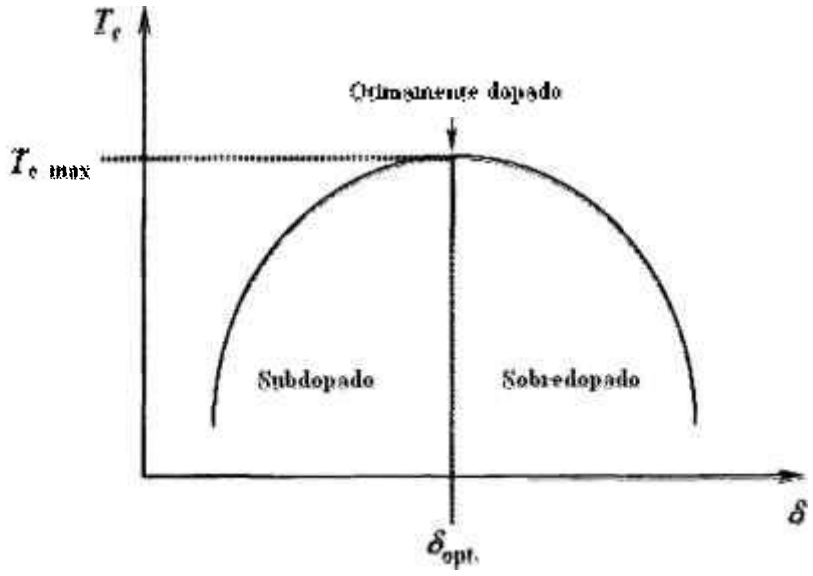


FIGURA 1.5 – Diagrama do comportamento de T_c em função de δ para os compostos supercondutores a base de Hg (onde δ é a concentração de oxigênios extras).

Assim, cada amostra em particular, dependendo de seu valor de **δ**, pode ser considerada subdopada, otimamente-dopada ou sobredopada. A relação entre T_{cmax} e n para os cupratos da família do Hg tem um formato parabólico, como mostrado na FIG. 1.6. O valor de T_{cmax} aumenta do Hg-1201 (T_{cmax} = 97 K) para o Hg-1212 (T_{cmax} = 127 K) e atinge o valor máximo para o Hg-1223 (T_{cmax} = 135 K). A partir daí T_{cmax} decresce para os membros superiores Hg-1234 (T_{cmax} = 126 K) , Hg-1245 (T_{cmax} = 110 K) e Hg-1256 (T_{cmax} = 100 K).

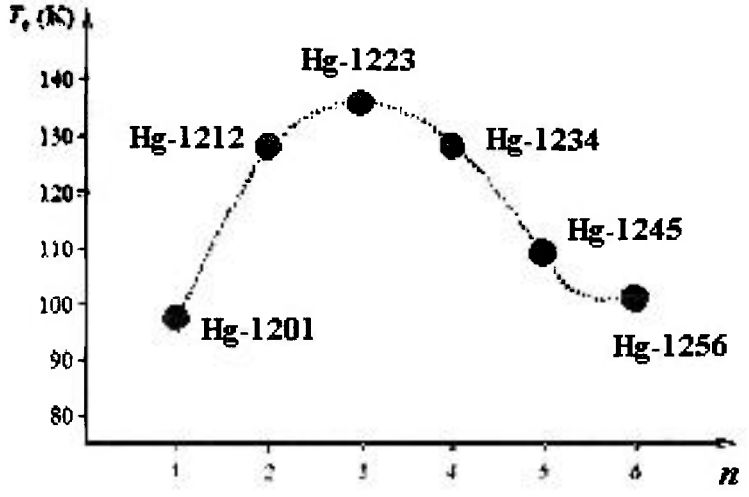


FIGURA 1.6 – Valores máximos de T_c (T_{cmax}) em função de n (onde n é a ordem da série Hg-12(n-1)n.

Nas TAB. 1.2, 1.3 e 1.4 são sumarizados os valores de parâmetros de rede ***a*** e ***c***, **δ** e T_c para as fases Hg-1201, Hg-1212 e Hg-1223, obtidos por diversos autores [44 – 66].

TABELA 1.2 – Parâmetros de rede, **δ** e T_c para diferentes amostras de Hg-1201[44 – 66]

Parâmetros de rede		δ (método de determinação) [a]	T_c (K)
a (Å)	c(Å)		
3,87766(4)	9,5073(1)	0,08(2) (TI)	94
3,8887(5)	9,540(2)	0,01(1) (TI)	68
3,8818(5)	9,525(2)	0,08(1) (TI)	94
3,8806(6)	9,525(2)	0,08(1) (TI)	95
3,880(1)	9,521(5)	0,08(1) (TI)	97
3,8757(5)	9,514(5)	0,12(1) (TI)	89
3,8829(6)	9,513(1)	0,06(1) (TI)	94
3,8731(1)	9,4829(5)	0,23(3) (TI)	NS[b]
3,8743(1)	9,5001(7)	0,10(2) (TI)	35
3,8745(1)	9,5069(7)	0,09(2) (TI)	36
3,8798(1)	9,5123(6)	0,07(2) (TI)	91
3,88051(7)	9,5288(3)	0,18(1) (DNp)	95
3,89276(9)	9,5451(3)	0,08(1) (DNp)	53
3,89554(9)	9,5331(3)	0,04(1) (DNp)	NS
3,87513(8)	9,5175(3)	0,23(1) (DNp)	30
3,8762(1)	9,5217(4)	0,21(1) (DNp)	80
3,88062(8)	9,5279(3)	0,18(1) (DNp)	94
3,87320(2)	9,4808(8)	0,12(2) (DRXp)	50
3,874(1)	9,504(9)	0,07(1) (DRXp)	95
3,8815(4)	9,485(7)	0,12(1) (DRXm)	90
3,8873(1)	9,5423(1)	0,05(1) (DNp)	94

[a] **TI**: titração iodométrica; **DNp**: difração de nêutrons - pó; **DRXp**: difração de raios X - pó; **DRXm**: difração de raios X - monocristal; [b] **NS**: não supercondutor.

TABELA 1.3 – Parâmetros de rede, **δ** e T_c para diferentes amostras de Hg-1212[44 – 66]

Parâmetros de rede		Δ (método de determinação) [a]	T_c (K)
a (Å)	c(Å)		
3,8577(4)	12,656(3)	0,26(5) (DRXp)	120
3,8580(2)	12,681(1)	0,22(4) (DNp)	127
3,8630(1)	12,6978(2)	0,08(1) (DNp)	92 - 126
3,8552(1)	12,6651(2)	0,22(1) (DNp)	
3,8594(1)	12,6946(5)	0,22(2) (DNp)	112 - 120
3,8554(1)	12,6836(5)	0,36(2) (DNp)	
3,8526(2)	12,6367(8)	0,35(2) (DNp)	104 - 123
3,8543(2)	12,6416(7)	0,28(2) (DNp)	
3,8570(1)	12,6923(6)	0,33(3)	122 - 126
3,8601(1)	12,7030(5)	0,21(2)	

[a]**DNp**: difração de nêutrons - pó; **DRXp**: difração de raios X – pó.

TABELA 1.4 – Parâmetros de rede, **δ** e T_c para diferentes amostras de Hg-1223[44 – 66]

Parâmetros de rede		δ (método de determinação) [a]	T_c (K)
a (Å)	c(Å)		
3,8532(6)	15,818(2)	-	135
3,8527(1)	15,8476(7)	0,24(4) (DNp)	134 - 124
3,8538(1)	15,8511(7)	0,24(4) (DNp)	
3,8860(5)	15,887(3)	0,16 (TI)	101 - 135
3,854(1)	15,855(8)	0,29 (TI)	
3,842(5)	15,832(8)	0,25 (DRXp)	134
3,8502(1)	15,7829(9)	0,44(3) (DNp)	133
3,85159(3)	15,7644(4)	0,16(3) (DNp)	135
3,851(2)	15,830(7)	0,19 (DRXp)	135
3,84753(6)	15,7782(3)	0,27(4) (DNp)	135
3,854530(6)	15,8252(4)	0,22(4) (DNp)	107
3,85465(3)	15,8251(2)	0,18(4) (DNp)	94

[a] **DNp**: difração de nêutrons - pó; **TI**: titração iodométrica; **DRXp**: difração de raios X – pó.

Na TAB. 1.5 são apresentadas todas as fases cristalinas catalogadas no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)[163], para supercondutores da família Hg-1223, com e sem dopagem. As estruturas são apresentadas por ano, com um índice alfabético para diferenciar as entradas dentro do mesmo ano. São relacionados os autores, parâmetros de rede, volumes de cela unitária, valor do teor de oxigênio (δ) reportado e o método de determinação para cada uma das fases catalogadas.

TABELA 1.5 – Estruturas dos compostos Hg-1223 e Hg,M-1223 (onde M é um dopante) reportadas no banco de dados de estruturas cristalinas ICSD [163].

Ano	nº ficha	a	c	Vol	δ	dopante	técnica[a]
1993	80721	3,8439(1)	15,7326(10)	232,46(2)	0,40	-	DNp
1993	80718	3,8507(0)	15,7955(3)	234,21(1)	0,50	-	DNp
1993	80719	3,8502(1)	15,7829(9)	233,97(2)	0,44	-	DNp
1993	80720	3,8501(1)	15,7837(9)	233,97(2)	0,41	-	DNp
1993	80722	3,8438(1)	15,7329(10)	232,45(2)	0,39	-	DNp
1994	75733	3,8430(1)	15,7454(6)	232,54(1)	0	-	P-DNp
1994	75734	3,8414(1)	15,7316(6)	232,14(1)	0	-	P-DNp
1994	75735	3,8402(1)	15,7207(6)	231,84(1)	0	-	P-DNp
1994	75736	3,8096(11)	15,472(9)	224,55(16)	0	-	P-DNp
1994	75730	3,8460(1)	15,7730(5)	233,31(1)	0	-	P-DNp
1994	75732	3,8445(1)	15,7584(6)	232,91(1)	0	-	P-DNp
1994	75731	3,8453(10)	15,7713(7)	233,20(9)	0	-	P-DNp
1994	75737	3,765(2)	15,090(2)	213,90(16)	0	-	P-DNp
1994	75779	3,842(5)	15,832(8)	233,70(45)	0,26	Cu	DRXm
1994	75896	3,8510	15,8220	234,64	0	-	DRXm
1995	79048	3,8652(1)	15,6486(4)	233,79(1)	0,60	-	SDRXp
1995	79045	3,8489(1)	15,816(1)	234,30(2)	0,33	Tl	DNp
1995	41654	3,7608(6)	15,018(7)	212,41(11)	0,16	-	P-DNp
1995	41652	3,8516(0)	15,7644(4)	233,86(1)	0,16	-	P-DNp
1995	41599	3,8479(0)	15,7782(3)	233,61(1)	0,27	-	DNp
1995	41601	3,8547(0)	15,8251(2)	235,13(0)	0,18	-	DNp
1995	41653	3,8089(3)	15,400(4)	223,42(6)	0,16	-	P-DNp
1995	41600	3,8545(1)	15,8252(4)	235,12(1)	0,22	-	P-DNp
1995	78617	3,8510(2)	15,830(7)	234,76(20)	0,19	Cu	DRXm

continua

continuação

1996	82058	3,8553(2)	15,858(1)	235,70(2)	0,24	-	DNp
1996	82059	3,8565(2)	15,862(1)	235,91(2)	0,28	-	DNp
1996	83090	3,8464(2)	15,739(1)	232,86(2)	0,30	Au	DNp
1996	83077	3,8529(5)	15,8513(6)	235,31(4)	0,35	-	SDRXp
1996	83078	3,8457(1)	15,8252(7)	234,05(1)	0,45	Pb	DNp
1996	87235	3,8457(1)	15,8252(7)	234,05(1)	0,45	Pb	DNp
1997	84112	3,8529(5)	15,8513(6)	235,31(4)	0,35	-	SDRXp
1997	84113	3,8458(1)	15,8255(6)	234,06(1)	0,46	Pb	SDRXp
1997	86539	3,8597(2)	15,806(3)	235,47(5)	0,233	Pb	DRXm
1997	86538	3,8523(3)	15,692(1)	235,47(5)	0,284	Sr	DRXm
1997	86537	3,8592(5)	15,7812(3)	235,04(4)	0,17	-	DRXm
1997	86536	3,8577(3)	15,715(1)	233,87(3)	0,03	-	DRXm
1997	86527	3,8577(3)	15,715(1)	233,87(3)	0,03	-	DRXm
1997	86526	3,8580(2)	15,801(2)	235,18(3)	0,33	Pb	DRXm
1997	85285	3,8527(0)	15,7355(3)	233,56(1)	0,605	Re	DNp
1997	85287	3,8539(1)	15,7036(3)	233,23(1)	0,982	Re	DNp
1997	85286	3,8518(0)	15,7105(2)	233,09(0)	0,76	Re	DNp
1997	50262	3,858(1)	15,840(2)	235,77(9)	0,11	-	DRXm
1998	87366	3,848(1)	15,812(3)	234,13(10)	0,33	Tl	DRXp
1998	87376	3,852(1)	15,823(5)	234,78(11)	0,09	Tl	DRXp
1998	87375	3,850(1)	15,847(5)	234,89(11)	0,33	Tl	DRXp
1998	87374	3,849(1)	15,827(5)	234,47(11)	0,33	Tl	DRXp
1998	87373	3,847(1)	15,825(5)	234,20(11)	0,33	Tl	DRXp
1998	87372	3,844(1)	15,809(5)	233,60(11)	0,33	Tl	DRXp
1998	87371	3,845(1)	15,816(5)	233,82(11)	0,33	Tl	DRXp
1998	87370	3,848(1)	15,820(3)	234,25(10)	0,33	Tl	DRXp
1998	87369	3,845(1)	15,808(3)	233,71(10)	0,33	Tl	DRXp
1998	87378	3,850(1)	15,816(5)	234,43(11)	0,09	Tl	DRXp
1998	87367	3,848(1)	15.811(3)	234,12(10)	0,33	Tl	DRXp
1998	87379	3,846(1)	15,806(5)	233,80(11)	0,09	Tl	DRXp
1998	87365	3,847(1)	15,816(3)	234,07(10)	0,33	Tl	DRXp
1998	87364	3,848(1)	15,817(3)	234,2(1)	0,33	Tl	DRXp
1998	87363	3,8507(3)	15,8457(18)	234,96(4)	0,1	Tl	DRXp
1998	87362	3,8600(3)	15,8767(18)	236,56(4)	0,05	Tl	DRXp
1998	87377	3,851(1)	15,817(5)	234,57(11)	0,09	Tl	DRXp
1998	87386	3,857(1)	15,861(5)	235,96(11)	0,09	Tl	DRXp

continua

continuação

1998	87385	3,853(1)	15,831(5)	235,02(11)	0,09	Tl	DRXp
1998	87384	3,852(1)	15,828(5)	234,85(11)	0,09	Tl	DRXp
1998	87383	3,853(1)	15,831(5)	235,02(11)	0,09	Tl	DRXp
1998	87382	3,850(1)	15,818(5)	234,46(11)	0,09	Tl	DRXp
1998	87381	3,849(1)	15,813(5)	234,27(11)	0,09	Tl	DRXp
1998	87380	3,850(1)	15,831(5)	234,65(11)	0,09	Tl	DRXp
1998	87590	3,8553(2)	15,858(1)	235,70(2)	0,24	-	DRXp
2000	92016	3,829(1)	15,41(1)	225,93(17)	0,31	Pb-Sr	DRXm
2000	92015	3,828(1)	15,42(1)	225,96(17)	0,31	Pb-Sr	DRXm
2000	92014	3,827(1)	15,41(1)	225,69(17)	0,31	Pb-Sr	DRXm
2000	92013	3,826(1)	15,40(1)	225,43(17)	0,31	Pb-Sr	DRXm
2000	92010	3,826(1)	15,39(1)	225,28(17)	0,31	Pb-Sr	DRXm
2000	92012	3,826(1)	15,40(1)	225,43(17)	0,31	Pb-Sr	DRXm
2000	92009	3,826(1)	15,40(1)	225,43(17)	0,31	Pb-Sr	DRXm
2000	92011	3,825(1)	15,40(1)	225,31(17)	0,31	Pb-Sr	DRXm
2000	92017	3,831(1)	15,43(1)	226,46(17)	0,31	Pb-Sr	DRXm

[a] **DNp**: difração de nêutrons – pó; **DRXp**: difração de raios X – pó; **DRXm**: difração de raios X – monocristal; **SXRDp**: difração de radiação síncrotron - pó; ; **P**: sob pressão.

A partir dos dados apresentados na TAB. 1.5 pode-se afirmar que, do ponto de vista estrutural, há ainda diversas características destes compostos a serem estudas, devido principalmente às discrepâncias observadas nos valores de δ_{opt}. Note-se que os estudos estruturais precisos destes compostos geralmente são dificultados pela qualidade das amostras (presença de impurezas) que provocam dúvidas em vários dos dados apresentados. Diferenças na composição, presença de impurezas amorfas, formação de defeitos na microestrutura, entre outros, são alguns dos fatores que causam variação nos valores de δ_{opt} obtidos experimentalmente ou calculados. Estas são as razões pelas quais é importante entender como as condições de síntese influenciam a estrutura e as propriedades;

Os supercondutores de alta T_c baseados no Hg, assim como vários outros cupratos supercondutores, são compostos com condução por vacâncias. As vacâncias (h) podem ser formadas pelo processo:

$$O \rightarrow O^{-2} + 2h \qquad (1.3)$$

Este processo ocorrendo no bloco reservatório de carga corresponde a um aumento de δ, ou seja, um decréscimo da carga na camada HgO_{δ}. Nesta situação a carga das camadas CuO_2 deve aumentar devido ao aumento da valência média do Cu ($v_{med\text{-}Cu}$):

$$Cu^{+2} + h \rightarrow Cu^{+3} \qquad (1.4)$$

Assim, os portadores de carga são transferidos do reservatório de carga para o bloco condutor. Obviamente a concentração de oxigênios extras O_{δ} (ou seja, o nível de dopagem) determina a concentração de vacâncias ***p***. A relação entre δ e ***p*** pode ser diferente, dependendo do mecanismo de dopagem. O modelo de dopagem iônico parece ser o mais simples e intuitivo, do ponto de vista químico. A incorporação de cada oxigênio extra é seguida pela formação de duas vacâncias (equação 1.3), ou seja:

$$\boldsymbol{p} = 2 \times \delta \qquad (1.5)$$

Vários trabalhos confirmam este modelo [45, 51, 55, 61, 67-69], porém outros resultados [70,71] apontam que a incorporação deste oxigênio extra só pode resultar na formação de uma única vacância (ou seja, $\boldsymbol{p} = \delta$):

$$O \rightarrow O^{-} + h \qquad (1.6)$$

De acordo com este modelo, considera-se que possam existir ânions O^{-} na estrutura [70,71]. Outra possível explicação do valor de ***p*** pode ser uma forte interação covalente entre o Hg e os íons extras O. Cálculos teóricos confirmam este modelo [72]. Pode-se considerar também que podem existir vários defeitos na estrutura cristalina dos cupratos baseados no Hg. A presença desses defeitos pode resultar num aumento de δ enquanto ***p*** permanece constante (por exemplo na substituição isovalente de fragmentos HgO_2^{-2} por grupos carbonatos CO_3^{-2}).

Note-se que a descrição do mecanismo de dopagem é mais simples no caso do primeiro membro da série (Hg-1201) uma vez que ele contém apenas uma camada CuO_2 e, conseqüentemente, apenas um tipo de átomo de Cu na sua

estrutura. Para o Hg-1212 (com duas camadas CuO_2 e um tipo de átomo de Cu) e para o Hg-1223 (três camadas CuO_2 e dois tipos de átomos de Cu) o mecanismo de dopagem pode ser mais complicado, especialmente se for considerada uma distribuição não emparelhada de portadores de carga entre planos CuO_2 não equivalentes (interno e externo) [44].

1.3 – A história dos cupratos de Hg dopados com rênio

E. M. Kopnin [43] estudou amostras supercondutoras a base de Hg com n = 3 (Hg-1223), produzidas a partir de carbonatos ($BaCO_3$ e $CaCO_3$) tratados termicamente (calcinados), e observou que as amostras apresentavam diminuição de T_c em relação a trabalhos de outros autores e ainda que os compostos apresentavam a fase Hg-1234 (n = 4). A provável causa desse problema seria a entrada do carbono na posição do Hg, que provoca distorções locais na camada de CuO_2 [73].

Para solucionar o problema causado pelo carbono, foi proposta a substituição do Hg por cátions de maior valência, visando estabilizar a estrutura do composto. Shimoyama [73] testou a introdução de diversos elementos químicos como dopantes, sendo que os melhores resultados encontrados foram para o elemento rênio - Re. O trabalho de Yamaura[40] mostra inequivocamente que o Re substitui parcialmente o sítio do Hg, como é mostrado na FIG. I.7. A substituição parcial dos sítios de Hg pelo Re retarda o processo conhecido como envelhecimento, que é a contaminação do composto pelo carbono presente na atmosfera na forma de CO_2.

Na FIG. 1.8 mostra-se a cela unitária do composto Hg,Re-1201, onde pode-se observar que cada cátion de Re introduz quatro oxigênios extras no sitio cristalográfico do Hg [41, 42].

Apesar da grande quantidade de trabalhos publicados sobre os compostos supercondutores cerâmicos a base de Hg, ainda existem dúvidas sobre o papel dos elementos estabilizantes tais como o Re e a estequiometria do oxigênio. Para se estudar o efeito da substituição com Re na estrutura de defeitos, a não estequiometria de oxigênio e as propriedades supercondutoras é necessário encontrar as condições ótimas para a preparação de amostras monofásicas [38, 48, 51, 53, 55, 60, 74 -76, 79].

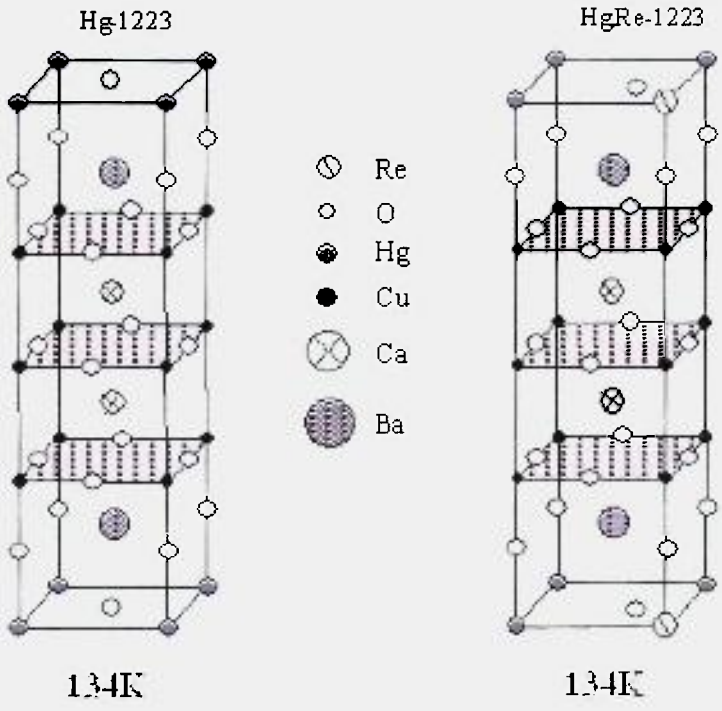


FIGURA 1.7 – Cela unitária dos compostos Hg-1223 e Hg,Re-1223. As respectivas temperaturas de transição encontram-se indicadas abaixo da estrutura.

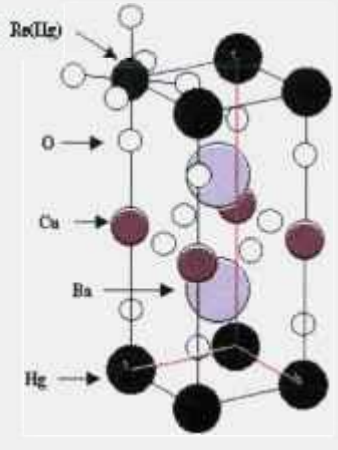


FIGURA 1.8 – Cela unitária do composto Hg,Re-1201 [41, 42] onde se pode ver em destaque o sítio cristalográfico do Hg ocupado pelo Re e os oxigênios adicionais introduzidos por esta substituição.

A partir dessas conclusões vários grupos de pesquisa passaram a estudar a dopagem com rênio, visando determinar a concentração ideal de dopante para a obtenção de amostras com as melhores propriedades [74,75]. Uma

minuciosa investigação de Orlando[76] mostra que a concentração nominal de 18% de Re é a que apresenta as maiores temperaturas críticas e maiores blindagens magnéticas. Segundo esse trabalho, esta concentração nominal, na verdade, corresponde a uma concentração real de 23%, o que se aproxima do limite de solubilidade do Re no Hg, que é de 25% [76].

A produção dos compostos do tipo $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ teve um avanço significativo com o desenvolvimento e utilização de uma técnica para o controle da pressão interna nos tubos de quartzo selados[78]. Isto passou a permitir a obtenção de amostras com maior proporção de fase supercondutora e com composições mais bem controladas [77,78].

Somente após a determinação do teor de Re que resulta nas melhores propriedades [76] e o aprimoramento das técnicas de síntese [77, 78], foi possível estudar isoladamente a influência isolada do teor de oxigênio, a partir da síntese de amostras com a mesma composição e diferentes graus de oxigenação [36, 79]. Estas amostras apresentaram diferentes propriedades supercondutoras [79], confirmando a influência do teor de oxigênio sobre as propriedades. Entretanto, fazia-se importante estudar a estrutura cristalina dessas amostras para compreender, do ponto de vista estrutural, as diferenças entre elas. Essas amostras foram o objeto de estudo deste trabalho.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Neste trabalho foram estudadas amostras do composto supercondutor Hg,Re-1223 de composição nominal $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, produzidas pelo método tradicional de precursores[36,38-42,44,47-51,55,58,60,74,75,78,79]. As amostras foram produzidas com três diferentes teores de oxigênio através da produção do precursor $Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ sob diferentes pressões parciais de O_2[36,79]. O controle do teor de oxigênio é devido às diferentes frações de fases não estequiométricas, tais como $BaCuO_{2+x}$ e $Ba_2Cu_3O_{3+x}$, nos precursores. O precursor $Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ com diferentes teores de oxigênio foi então misturado ao HgO na proporção 1:0,82 para a etapa final da síntese.

A investigação consistiu em estudar a estrutura cristalina de amostras produzidas com pressões parciais de oxigênio de 5%, 10% e 15% [79], denominadas amostras A, B e C, respectivamente. Para isso foram empregadas técnicas de absorção e difração de raios X.

Foram realizadas medidas de absorção de raios X na borda de absorção L_{III} do elemento Re (E = 10535 eV) nas amostras do supercondutor Hg,Re-1223 e nos óxidos ReO_2 e ReO_3 (usados como padrões), para estudos junto à borda de absorção (XANES – X-Ray Absoption Near Edge Spectroscopy) e na região extendida (EXAFS – Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Os estudos por XANES visaram a determinação da valência do cátion Re nos compostos supercondutores e os estudos por EXAFS objetivaram fornecer a coordenação de oxigênios em torno do cátion Re. Este estudo mostrou-se muito importante pois, como os oxigênios presentes no plano basal da cela unitária (vide FIG. I.7, por exemplo) encontram-se num plano cristalino também ocupado por átomos pesados (Re e Hg), o espalhamento de raios X pelo ânion O^{-2} fica encoberto pelos espalhamentos dos cátions. Além disso, a ocupação é parcial para o oxigênio O_δ nos compostos não dopados e existente na coordenação octaédrica do Re apenas nas celas unitárias em que efetivamente o Re entra como dopante. Assim, medidas apenas de difração de raios X não seriam capazes de fornecer informações sobre posições e ocupação dos ânions nesse

plano.

Os estudos por difratometria de raios X foram feitos em equipamento convencional de laboratório e, depois da identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, procedeu-se um estudo preliminar da estrutura cristalina da fase supercondutora através do método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas [115], ou simplesmente método de Rietveld, para estabelecer os principais parâmetros de sua estrutura. Este estudo preliminar forneceu informações usadas como *input* para o modelo teórico utilizado nos cálculos das medidas de EXAFS.

Para o estudo definitivo das estruturas cristalinas pretendia-se usar difração de nêutrons e também difração anômala com fonte de luz síncrotron. Entretanto, não foi possível dispor de medidas de difração de nêutrons no país, a tempo da conclusão deste trabalho. As medidas de difração anômala de raios X com radiação síncrotron foram realizadas, porém, devido a problemas instrumentais da estação XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS/CNPq/MCT, estas medidas não apresentaram o nível de qualidade necessário para que fosse possível fazer bons refinamentos pelo método de Rietveld. Como alternativa foram realizadas medidas de difração de raios X convencional com a melhor resolução possível e estas medidas foram utilizadas para o refinamento das estruturas cristalinas. Foram também realizadas medidas de composição química semi-quantitativa em grãos das fases supercondutoras, via espectroscopia por dispersão de energia (EDS) em um microscópio eletrônico de varredura.

A caracterização de propriedades elétricas e magnéticas destas amostras foram realizadas em outros trabalhos já publicados [36,79] e não fazem parte do escopo desta tese, embora esses resultados tenham sido usados para fundamentar o presente trabalho.

Assim, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo minucioso da estrutura cristalina do composto supercondutor $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, com três valores de dopagem de oxigênio (δ), utilizando principalmente técnicas de absorção e difração de raios X, visando esclarecer algumas das questões ainda controversas na literatura técnica, sobre a cristalografia destes compostos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DAS TÉCNICAS

3.1 O método de Rietveld

No final da década de 1960 Hugo M. Rietveld [123] desenvolveu um método para refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons por policristais, baseado no ajuste entre um padrão de difração calculado e um padrão medido. Esta metodologia, batizada método de Rietveld consiste basicamente em obter-se um padrão de difração representado por expressões analíticas e ajustá-lo ao padrão medido, pelo método de mínimos quadrados. O processo é feito de modo iterativo e, a cada ciclo, as variáveis da função analítica são alteradas (ou, como se costuma dizer, refinadas) de modo a ajustar o padrão calculado ao padrão medido, de modo a minimizar a diferença entre eles. Ao atingir-se um bom ajuste entre os dois padrões pode-se considerar que as funções do padrão calculado representam bem os parâmetros instrumentais e estruturais do padrão medido e, conseqüentemente, a estrutura do material analisado [122].

Embora o método tenha sido originalmente desenvolvido para dados obtidos por difração de nêutrons, na década seguinte foi adaptado para utilização com dados obtidos por difração de raios X por Young et al [124, 125].

Desde então a importância do método de Rietveld cresceu exponencialmente, pois mostrou que pode ser aplicado com muito sucesso na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de cela, estudos estruturais e de características físicas tais como determinação de tamanho de cristalitos e microdeformações, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e fatores de ocupação atômica[122,126,127]. Uma das principais razões do crescimento da utilização do método de Rietveld a partir do final da década de 1980 foi a descoberta dos supercondutores cerâmicos de alta T_c e a conseqüente necessidade do estudo de sua cristalografia em amostras policristalinas, além da disseminação de difratômetros automáticos capazes de obter dados digitais (2θ versus intensidade, em intervalos Δθ constantes) e a explosiva evolução dos recursos computacionais.

O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para a definição das intensidades, uma função analítica que é dependente do ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos e uma função que descreve a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é comparado ao padrão observado para cada ponto medido e os parâmetros do modelo calculado são ajustados ao padrão medido, pelo método dos mínimos quadrados [122, 125].

Os requisitos básicos para a utilização do método de Rietveld para um refinamento de padrão de difração são:

a. medidas precisas de intensidades em função de 2θ;

b. um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal;

c. um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos das posições dos picos de Bragg.

Uma importante vantagem do método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas, provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X.

A expressão analítica para o cálculo das intensidades de um padrão que melhor se ajusta ao padrão observado para uma única fase é [122],

$$Y_{ci} = S_r \left[\sum_p S_p A_b \left[\sum_k \left[|F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) L_k O_k A_s \right] \right]_p + Y_{bi} \right] \qquad (3.1)$$

onde, para cada ponto medido *i*:

Y_{ci} é a intensidade calculada no ponto *i*, S_r é o fator de escala (que depende do volume de amostra que está difratando, da intensidade do feixe incidente, da geometria de difração e da eficiência do detetor), *k* representa os índices de Miller (*hkl*) de uma reflexão de Bragg;

L_k contém os fatores de Lorentz e de polarização (trigonométricos) e um termo de multiplicidade (que dependente da simetria), Φ é a função perfil de

reflexão, dada na forma analítica, como uma função de Voigt, que é a convolução de uma função gaussiana com uma função de Cauchy;

O_k é o termo de orientação preferencial que leva em conta a distribuição não randômica das orientações dos cristalitos, que resulta em um aumento sistemático das intensidades dos picos de algumas classes de reflexões, A_b é um fator de absorção (que depende da espessura da amostra, da geometria da difração e do coeficiente de absorção linear **μ**), S_r é o fator de rugosidade superficial, A_s é a função de assimetria do perfil, y_{bi} é o valor do *background* para o ponto *i*, F_k é o fator de estrutura para reflexão de Bragg *k*, normalmente descrito como:

$$F_k = f_{j_0} \exp\left(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2\right) \sum_j N_j \exp\left[2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right] \quad (3.2)$$

onde:

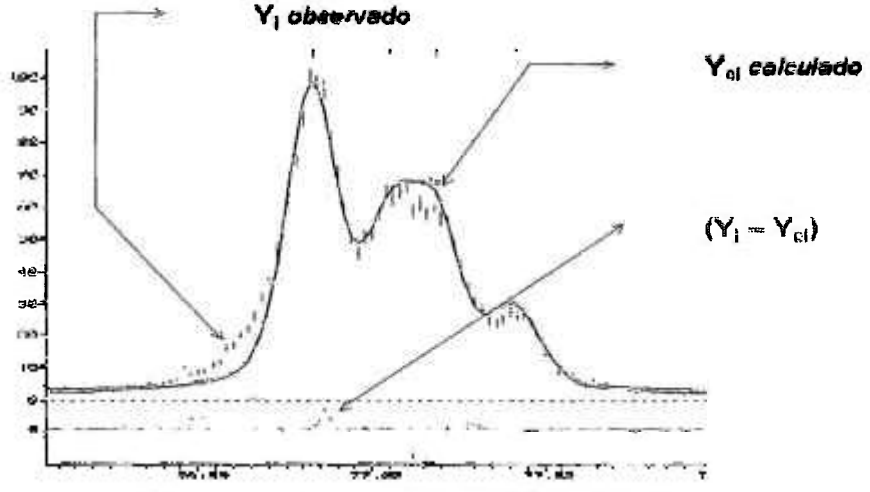
h,*k* e *l* são os índices e Miller da reflexão *k*;

x_j, y_j e z_j são as coordenadas do átomo *j* na cela unitária;

N_j é a ocupação do sítio cristalográfico do átomo *j* dividida pela multiplicidade do sítio;

f_{j0} é o fator de forma atômico (corrigido para partes real e imaginária) do átomo *j*;

B_j é, para uma aproximação isotrópica, o parâmetro de deslocamento atômico (em Å^2) do átomo *j*.



Y_i intensidade observada no i-ésimo ponto
Y_{ci} intensidade calculada no i-ésimo ponto

FIGURA 3.1 – Padrão calculado ajustado ao padrão observado.

O ajuste do padrão de difração calculado ao observado, conforme é ilustrado na FIG. 3.1, é feito por meio de um algoritmo que aplica métodos estatísticos que minimizam os erros durante os ciclos de refinamento. Este método apresenta algumas vantagens como rapidez de resolução e determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento. No entanto, devido à grande correlação entre as variáveis envolvidas, o método pode levar a uma divergência dos valores durante os ciclos do refinamento. Os resultados devem ser observados e comparados ao modelo teórico em cada ciclo, para evitar a convergência para um falso mínimo.

A quantidade

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \qquad (3.3)$$

fornece uma estimativa quantitativa do ajuste entre os dados observados e calculados. Nesta expressão:

w_i é tomado como $1/y_{oi}$;

y_{oi} é a intensidade observada para o dado i;

y_{ci} é a intensidade calculada para o dado i.

Considerando que S_y depende fortemente das estimativas reais de vários parâmetros (instrumentais e estruturais, alguns deles indicados na TAB. 3.1) representados por $P = \{p_1, p_2, ..., p_n\}$, aplica-se uma rotina de minimização para calcular, por vários ciclos de mínimos quadrados não lineares, o melhor conjunto de parâmetros $P' = \{p'_1, p'_2, ... p'_n\}$, ou seja, aquele que torna a quantidade S_y a menor possível. Isto significa que o método de Rietveld, sendo nada mais que um procedimento complexo de minimização, não pode ser considerado uma ferramenta ativa, uma vez que só consegue modificar ligeiramente um modelo preconcebido, construído a partir de conhecimento externo. Conseqüentemente, o método de Rietveld é capaz de refinar P a P', mas não acrescenta informação que não tenha sido fornecida originalmente. Porém, é verdade que a inspeção visual da concordância entre os padrões observados e calculados pode ajudar na atribuição de novos parâmetros de refinamento, o que pode levar a um melhor ajuste.

Durante a fase final de um refinamento é importante levar em

consideração alguns cuidados:

i) os parâmetros de saída devem estar razoavelmente próximos dos valores finais;

ii) a convergência deve ser alcançada muito lentamente, por exemplo, introduzindo-se fatores de amortecimento;

iii) a seqüência na qual os diferentes parâmetros vão sendo refinados precisa ser estudada cuidadosamente; podem ser encontradas algumas regras práticas na literatura, mas é a experiência pessoal na classe particular de amostras do usuário que leva ao modelo final;

iv) a introdução sagaz de vínculos quimicamente sólidos, adicionando-se equações observacionais às rotinas de mínimos quadrados, pode reduzir o espaço de conformação a ser medido.

TABELA 3.1 – Exemplos de variáveis refináveis [122].

Funções	Variáveis refináveis
$y_{bi} = \sum_i b_i (2\theta_i)^i$	Séries de potência de $2\theta_i$ (b_i)
S	Fator de escala (S)
$H_k^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + CT \cot^2\theta$	Dependência angular da largura do perfil (U, V, W e CT)
$2\theta_k = 2\theta_0 - S_d \cos\theta + f(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma)$	Ângulo zero e deslocamento (θ_0 e S_d)
a,b,c,α,b,γ	Parâmetros de rede do cristal
x_j, y_j, z_j, B_j, N_j	Coordenadas atômicas, deslocamento atômico e ocupação
$O_k = \left(G_1^2 \cos^2\alpha + \left(1/G_1\right)^2 \mathrm{sen}^2\alpha \right)^{-3/2}$	Fórmula de Dollase para a orientação preferencial (G_1)

A radiação de fundo é conseqüência de vários fatores, como fluorescência da amostra, ruído do detetor, espalhamento por difusão térmica na amostra, fases amorfas na amostra, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios X no ar, nas fendas do difratômetro e no porta-amostra. Um método para se estimar a radiação de fundo para um padrão simples é selecionar vários pontos no padrão que estejam fora dos picos de Bragg e modelar a radiação de fundo

por interpolação linear entre estes pontos. Para padrões mais complexos, os coeficientes da radiação de fundo devem ser incluídos como variáveis no refinamento.

A função que modela a radiação de fundo deve considerar a contribuição de componentes amorfos e do espalhamento por difusão térmica (TDS). As funções aplicadas são, em geral, polinômios cuja ordem depende da curvatura da linha de radiação de fundo; com o aumento da curvatura aumenta-se a ordem do polinômio. O tipo de polinômio utilizado neste trabalho, por exemplo, foi a função polinomial de Chebyschev [132].

Quando a forma do pico é bem definida, o background pode ser ajustado mesmo nos padrões mais complexos. Entretanto, se o padrão não tiver boa resolução, os parâmetros da radiação de fundo tenderão a se correlacionar com outros parâmetros, particularmente os fatores de temperatura. A correlação leva a um valor subestimado do desvio padrão para os fatores de temperatura.

Um fator que deve ser considerado cuidadosamente durante o ajuste é a forma do perfil dos picos de difração. A adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado. A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg são obtidas as informações mais importantes contidas em um padrão de difração: intensidades das reflexões, posições dos picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada.

As larguras dos picos são modeladas no refinamento como função de tanθ e relacionam a largura à meia altura H_k (*FWHM = full width at half maximum*) com o ângulo de difração. A função do perfil utilizada neste trabalho é conhecida como função Pseudo-Voigt de Thompson, Cox, Hastings modificada (ou, abreviadamente, pV -TCHZ) [127,132]:

$$\eta L + (1-\eta)G \qquad (3.4)$$

onde

$$\eta = 1{,}36603q - 0{,}47719q^2 + 0{,}1116q^3 ;$$

$$q = \Gamma_L/\Gamma ;$$

$$\Gamma = \left(\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5\right)^{0,2} = H_k ;$$

A = 2,69269, B = 2,42843, C= 4,47163, D = 0,07842

$$\Gamma_G = \left(U\tan^2\theta + V\tan\theta + W + Z/\cos^2\theta\right)^{1/2} ;$$

$$\Gamma_L = X\tan\theta + Y/\cos\theta .$$

A escolha de uma função adequada para o perfil durante o refinamento pode garantir em muito a qualidade do ajuste e, portanto, a confiabilidade dos resultados. A utilização de uma função gaussiana quando os picos têm caráter lorentziano pode causar a exclusão parcial da intensidade difratada dos picos e a incorporação desta parte da intensidade na radiação de fundo (*background*). Um ajuste não adequado dos picos pode afetar fortemente os fatores de ocupação, os parâmetros térmicos e, em menor grau, os parâmetros de posição. Uma função pseudo-Voigt (*pV*) pode ajustar-se melhor ao perfil do pico, resolvendo os efeitos de tamanho de cristalitos e deformação, pois tem uma componente gaussiana para modelar as contribuições da deformação e uma lorentziana para modelar o alargamento. Em muitos casos a escolha de uma função combinada com esta pode levar a melhores resultados [133].

A função do perfil inclui os efeitos das características instrumentais e das características da amostra, como absorção (transparência), deslocamento da amostra, alargamento dos perfis devido ao tamanho de cristalitos e microdeformação. Os resultados obtidos no refinamento para os efeitos instrumentais podem ser avaliados pela geometria utilizada. Os efeitos gerados pela amostra, no entanto, podem exigir uma avaliação microestrutural mais detalhada [123, 132].

A orientação preferencial (O_k) ocorre quando os cristalitos presentes na amostra tendem a se orientar de forma não aleatória em alguma direção da amostra. O efeito da orientação preferencial é alterar as intensidades relativas das reflexões. Por exemplo, todas as reflexões *00l* são fortes e todas as *hk0* fracas. A

correção deste efeito é possível pela modelagem matemática de funções, sendo que originalmente as primeiras aplicadas ao perfil calculado foram [123]:

$$O_k = \exp\left(-G_1\alpha_k^2\right) \qquad (3.5)$$

$$O_k = \left(G_2 + (1-G_2)\exp\left(-G_1\alpha_k^2\right)\right) \qquad (3.6)$$

Posteriormente, foi desenvolvida uma função que mostrou ser uma melhor aproximação para este efeito,

$$O_k = \left(G_1^2\cos^2\alpha + \left(1/G_1\right)^2 \operatorname{sen}^2\alpha\right)^{-3/2} \qquad (3.7)$$

onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e α (ângulo de orientação) é o ângulo entre o vetor da direção *hkl* e o vetor de orientação preferencial.

Embora os programas de refinamento de Rietveld permitam refinar tais parâmetros, isto levará apenas a uma aproximação, sendo melhor eliminar (ou minimizar) o problema experimentalmente, utilizando métodos como: rotação da amostra (spinner), pós finamente triturados e técnicas de preparação da amostra que evitem a orientação dos cristalitos.

Os *softwares* para aplicação do método de Rietveld possuem um termo para correção da assimetria. Este termo corrige a assimetria causada pela divergência axial do feixe em ângulos baixos. O efeito denominado divergência axial é devido à divergência dos raios X no plano da amostra, ou seja, na trajetória entre o tubo de raios X e a amostra. Para a redução da divergência axial do feixe, são introduzidos colimadores de placas paralelas (fendas Soller) na trajetória do feixe, atrás e/ou diante da amostra. Porém, a utilização de colimadores muito estreitos reduz significativamente a intensidade do feixe. É possível remover o segundo colimador (entre a amostra e a fenda de recepção) quando há necessidade de aumento na intensidade, porém isto acarreta o aumento da radiação de fundo (*background*).

A amostra a ser utilizada em experimentos de difração deve ter

superfície plana, de modo que a superfície intercepte todo o feixe incidente, formando ângulos iguais entre a radiação incidente e a radiação espalhada. Entretanto, na prática a amostra pode conter pequenas irregularidades, cujo efeito é a redução da intensidade espalhada para todos os ângulos de espalhamento, de modo que a superfície irradiada total não seja efetiva. Suortti [128] e depois Sparks [129] e Pitschke [130, 131] fizeram uma análise teórica dos tamanhos e formas de partículas e da dependência da granulosidade com a absorção, e assim propuseram funções que procuram corrigir os efeitos da rugosidade superficial na intensidade do feixe difratado.

As formas comumente usadas para as correções de rugosidade superficial são:

1. Suortti,

$$S_r = 1 - p\,[\exp(-q)] + p[\exp(-q / \mathrm{sen}\theta)] \qquad (3.8)$$

2. Pitschke,

$$S_r = 1 - [pq\,(1 - q)] - (pq / \mathrm{sen}\,\theta)(1 - q / \mathrm{sen}\,\theta) \qquad (3.9)$$

onde os parâmetros refináveis são p e q.

O efeito da rugosidade superficial é um efeito de absorção específico que reduz a intensidade mais em ângulos baixos do que em ângulos altos. Para amostras com rugosidade superficial alta, observa-se um decréscimo das intensidades dependente do ângulo, causado por microabsorção dos raios X. Os deslocamentos atômicos obtidos durante o refinamento podem ser afetados por este efeito, resultando em valores negativos. A introdução de um modelamento para a rugosidade superfícial pode melhorar os resultados obtidos para o refinamento dos deslocamentos atômicos.

A qualidade do refinamento pode ser avaliada observando-se os fatores de concordância (ou resíduos) definidos a partir das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas, indicadas na TAB. 3.2.

TABELA 3.2 – Resíduos mais utilizados. [122].

$R_P = \sum_i \lvert y_{oi} - y_{ci} \rvert \Big/ \sum_i \lvert y_{oi} \rvert$	(3.10)	Perfil *R* ou *R*-padrão
$R_{WP} = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci}) \Big/ \sum_i w_i (y_{oi})^2$	(3.11)	Perfil *R* ponderado ou *R*-padrão ponderado
$R_B = \sum_K \lvert I_{oK} - I_{cK} \rvert \Big/ \sum_K \lvert I_{oK} \rvert$	(3.12)	Fator de Bragg *R* ou *R*-Bragg
$R_F = \sum_K \left\lvert I_{oK}^{1/2} - I_{cK}^{1/2} \right\rvert \Big/ \sum_K \left\lvert I_{oK}^{1/2} \right\rvert$	(3.13)	Fator de estrutura *R* ou *R*-fator de estrutura

O resíduo R_{WP} considera o erro associado a cada valor da intensidade como sendo uma função do número de contagens, de forma que o fator de ponderação é dado por:

$$w_i = 1 \Big/ [\textit{variância de } y_{oi}] = 1 \Big/ y_{oi} \qquad (3.14)$$

O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos.

O resíduo R_B é uma medida da concordância entre as intensidades de Bragg medidas e calculadas. As intensidades observadas estão ligadas ao modelo estrutural e R_B é um indicador do ajuste dos parâmetros estruturais. I_{oK} e I_{cK} são as intensidades observada e calculada, respectivamente, para as reflexões de Bragg.

Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de R_{wp} com o valor esperado para ele R_{exp}. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas:

$$R_{\exp} = \left[(N - P) \Big/ \sum_i w_i (y_{io})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (3.15)$$

onde *N* é o número de observações e *P* é o número de parâmetros variáveis.

O denominador contém a soma ponderada das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo, menor será o resíduo.

Um critério numérico útil é a quantidade conhecida como "Goodness of fit" *S*:

$$S = \left[S_y / (N - P) \right]^{\frac{1}{2}} = R_{wp} / R_{\exp} \qquad (3.16)$$

Segundo Young [122], "um valor de *S* entre 1,0 e 1,3 é, geralmente, considerado bastante satisfatório. Um valor de 1,7, por exemplo, é provavelmente um alerta para se procurar a razão deste resultado e questionar a adequação do modelo adotado. Por outro lado, um valor de *S* pequeno pode querer dizer simplesmente que os erros estatísticos da medida superam em muito os erros do modelo, seja devido a uma baixa estatística ou a um alto nível de *background*."

3.2 A técnica de espectroscopia de absorção de raios X – XAS

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS: *X-ray Absorption Spectroscopy*) corresponde à medida da seção de choque de absorção de fótons, pelos elétrons de camadas internas de uma espécie atômica. Devido à sua seletividade atômica, esta técnica permite o estudo do arranjo estrutural local em torno de um dado átomo embebido em uma matriz complexa, a determinação da sua estrutura eletrônica e, devido às possibilidades proporcionadas pelas propriedades de polarização bem definidas da luz síncrotron, o conhecimento da sua estrutura anisotrópica, tanto geométrica quanto magnética[134]. Essas informações podem ser obtidas pela combinação de estudos próximos à borda de absorção (XANES) e também da estrutura oscilatória, na parte estendida a centenas de elétrons-volt acima da borda (EXAFS). Esta técnica normalmente está relacionada às fontes síncrotron devido à necessidade de um espectro intenso e contínuo de radiação policromática.

A interação entre um fóton de raios X e a matéria ocorre, basicamente, por meio de dois fenômenos: espalhamento e absorção. No processo de espalhamento pode-se considerar como havendo dois fótons envolvidos: um fóton que entra e um fóton que sai. No processo de absorção, apenas um fóton está

envolvido e toda a sua energia é transferida. Essa energia excita um elétron de um nível ligado para a banda de estados disponíveis, criando assim um fotoelétron. Esse fotoelétron é criado com uma energia cinética igual à diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron. Este processo é conhecido como emissão fotoelétrica.

Na FIG. 3.2 pode ser visto o comportamento geral da seção de choque de absorção do fóton incidente em função da sua energia. As descontinuidades são as bordas de absorção do material e suas energias correspondem às transições eletrônicas. Na FIG.3.2 as curvas σ_E, σ_{FE} e σ_{PR} são as seções de choque por espalhamento Compton, efeito fotoelétrico e produção de pares, respectivamente e σ_{total} é a soma das seções de choque parciais. Cada um desses processos tem uma probabilidade de ocorrer que depende do elemento absorvedor e da energia do fóton incidente. Na região de raios X o processo mais comum é o efeito fotoelétrico, pelo qual um átomo absorve um fóton que possua energia suficiente para promover elétrons do átomo para níveis energéticos superiores desocupados ou para o contínuo de energias. No caso em que o elétron é arrancado do material, a sua energia cinética é igual à diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo. Esse é o princípio das técnicas de fotoemisão de elétrons (UPS, XPS) [134, 137]. No caso das técnicas de absorção, o fotoelétron permanece no material e interage com o mesmo.

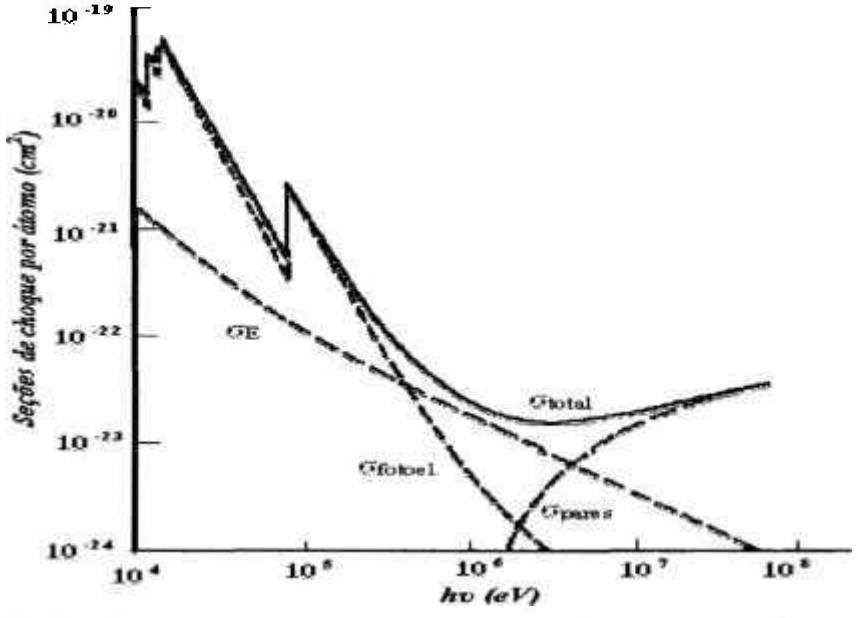


FIGURA 3.2 - Seção de choque, σ, de um átomo isolado em função da energia do fóton incidente[134].

O coeficiente de absorção (μ) de um material é definido por [135]:

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \qquad (3.17)$$

onde I é a intensidade do feixe de radiação que atravessa uma camada do material com espessura t para uma intensidade do feixe incidente I_0. O coeficiente de absorção linear μ depende do material e é uma função da energia. O produto μt é chamado de absortância e é uma grandeza adimensional. A representação gráfica da absortância de uma amostra versus a energia é chamada espectro de absorção.

O espectro de absorção de um material decresce monotonicamente com o aumento da energia [136]. Porém, quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do átomo, observa-se um salto no espectro de absorção, conforme pode ser visto na FIG. 3.2. Esse salto é chamado borda de absorção, e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo e é, portanto, uma característica de cada elemento químico. Após cada borda de absorção o espectro continua em um decréscimo monotônico até a próxima borda de absorção.

Na FIG. 3.3 está ilustrado o processo de absorção que ocorre para um átomo isolado em torno de uma borda de absorção: o fóton é absorvido, o fotoelétron é emitido na forma de uma onda propagante a partir do átomo central e, a menos de pequenos detalhes muito próximos à borda, observa-se o decaimento contínuo da absorção a partir da borda.

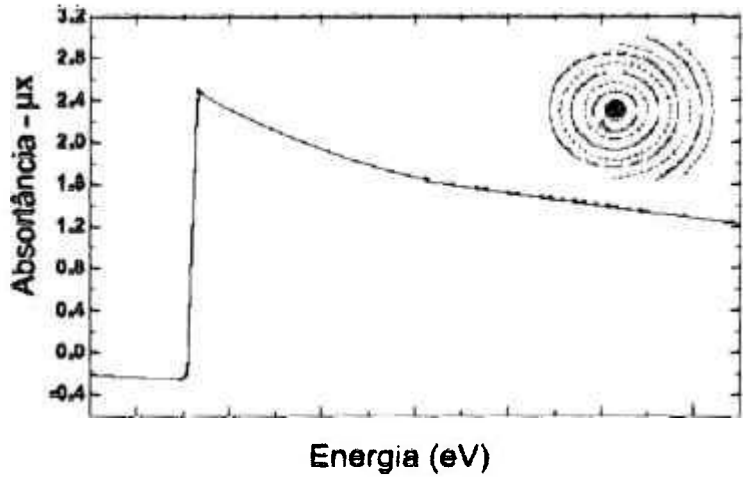


FIGURA 3.3 – Processo de absorção para um átomo isolado.

Por outro lado, quando a absorção se dá em um material denso (estado sólido ou líquido), após a borda de absorção são observadas oscilações superpostas ao decaimento do coeficiente de absorção, como é mostrado na FIG. 3.4. Essas oscilações são chamadas estrutura fina do espectro de absorção (EXAFS) e são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do fotoelétron e a porção dessa função de onda espalhada pelos átomos vizinhos de volta ao átomo absorvedor.

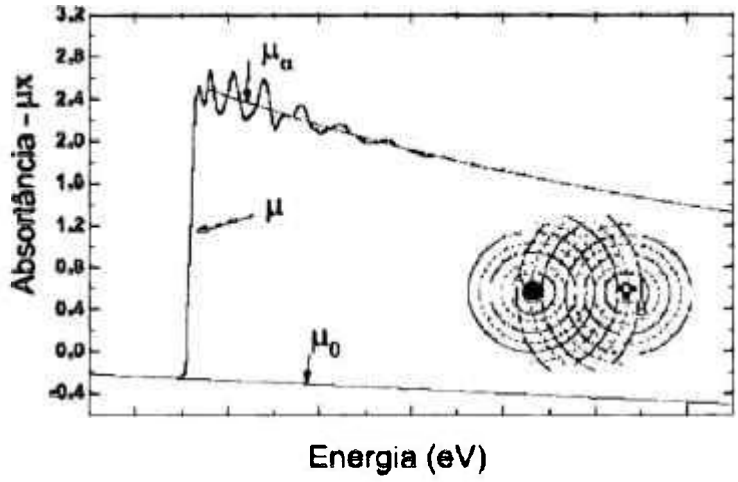


FIGURA 3.4 – Processo de absorção para a matéria condensada.

Na região de raios X duros o feixe tem energia suficiente para atravessar amostras da ordem de micrômetros e o modo mais usual de medida da absorção é na configuração de transmissão [134-142]. Essa medida é feita por meio de detetores baseados em câmaras de ionização. Todavia, mesmo para a faixa de raios X duros, nem todas as amostras podem ser medidas no modo transmissão, por exemplo, nos casos em que a amostra for muito espessa ou estiver depositada em um substrato que absorva demais o feixe de raios X. Nesses casos, é possível medir a absorção por elétrons secundários ou pela fluorescência da amostra [137,141,142]. A FIG. 3.5 ilustra, de forma esquemática, a montagem mais simples utilizada para realizar medidas de absorção no modo transmissão. A fonte de radiação síncrotron produz um feixe intenso de radiação branca que é monocromatizado por um monocromador de duplo cristal. O feixe monoenergético atravessa um detetor que monitora a intensidade incidente I_0. Após atravessar a amostra, o feixe é medido pelo detetor de intensidade transmitida I. Todo processo é automaticamente controlado por um computador.

Não estão representadas as fendas utilizadas para delimitar a área iluminada sobre a amostra.

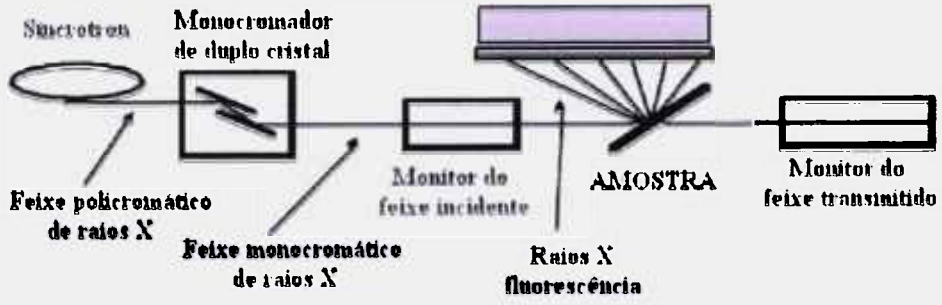


FIGURA 3.5 – Representação esquemática da montagem experimental utilizada para a obtenção dos espectros de absorção.

O espectro de absorção normalmente apresenta uma região pré-borda, a borda propriamente dita e a região pós-borda [140-142]. Conforme é ilustrado na FIG. 3.6, a região pós-borda pode ser dividida em duas partes. A primeira, que se estende por algumas dezenas de eV a partir da borda, é conhecida como XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) ou NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*). A porção mais afastada da borda, que vai tipicamente de cerca de 50 eV após a borda e se estende por aproximadamente 1000 eV, é conhecida como espectro de EXAFS *(Extended X-ray Absorption Fine Structure*), conforme é ilustrado na FIG. 3.6.

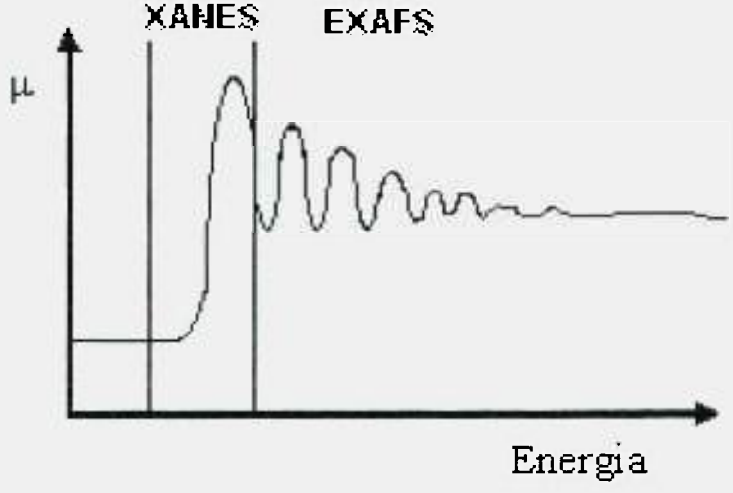


FIGURA 3.6 – Representação esquemática do espectro de absorção de um material mostrando a região de XANES e a região de EXAFS.

As oscilações de EXAFS têm origem na interferência entre a função de onda do fotoelétron criado no processo de absorção, e a porção dessa função de onda retroespalhada pelos vizinhos do átomo absorvedor. Essa interferência modula a probabilidade de se encontrar o fotoelétron no material, que se reflete como uma modulação também no coeficiente de absorção. Deve-se salientar que o livre caminho médio do fotoelétron é pequeno e segue o comportamento universal apresentado na FIG. 3.7 [134], onde pode ser visto que, para fotoelétrons com energias entre 30 e 1000 eV (intervalo típico de um espectro de EXAFS), o livre caminho médio é sempre menor que algumas dezenas de ângstrons. Esse fato faz do EXAFS uma técnica de caracterização estrutural sensível apenas à vizinhança do átomo absorvedor (primeiros vizinhos).

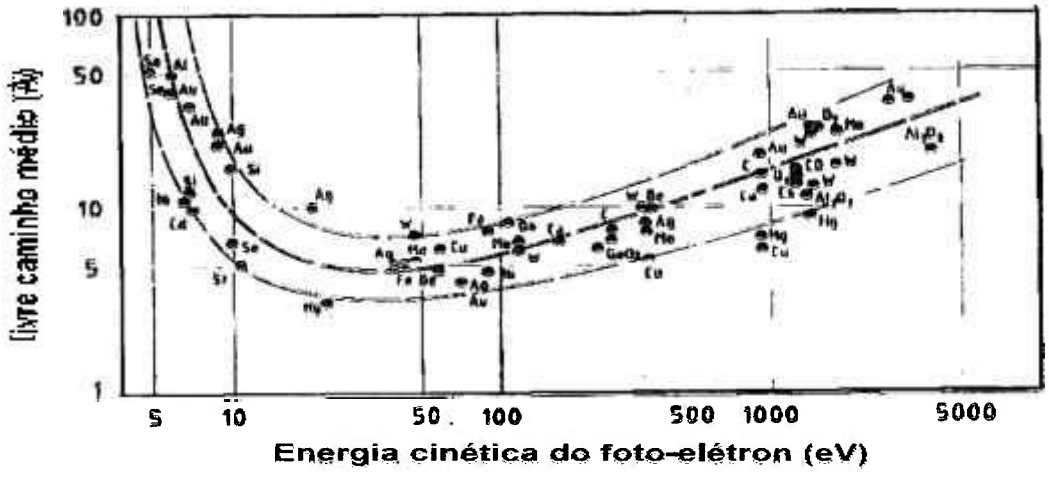


FIGURA 3.7 – O livre caminho médio dos elétrons em um meio condensado depende da energia e praticamente independe do material, seguindo uma "curva universal". Na região de EXAFS (50 a 1000 eV) o livre caminho médio do fotoelétron é de apenas alguns Å, o que confere à técnica sua característica de sonda local[134].

Do espectro de absorção, deve-se extrair apenas as oscilações de EXAFS, $\chi(k)$, que são definidas como:

$$\chi(k) = (\mu - \mu_a) / (\mu_a - \mu_0) \qquad (3.18)$$

onde (conforme mostrado na FIG. 3.4):

μ_0 é o coeficiente de absorção atômico devido à absorção pelos elétrons que estão em camadas diferentes da camada estudada. Representa o decréscimo monotônico da absorção com a energia;

μ_α é o coeficiente de absorção atômico do elemento devido aos elétrons que estão na camada que se deseja estudar. Idealmente representa o espectro de absorção de um átomo isolado;

μ é o coeficiente de absorção total da amostra. É o resultado dos coeficientes de absorção atômicos (μ_0 e μ_α) e dos efeitos devido ao fato dos átomos do material em questão estarem em um estado condensado. É a grandeza medida na experiência de EXAFS.

É habitual mudar a dependência do espectro de absorção com a energia para a dependência com o módulo do vetor de onda do fotoelétron. Isso é feito utilizando-se a relação:

$$k = [2m\,(E - E_0) / h^2]^{1/2} \qquad (3.19)$$

onde **k** é o módulo do vetor de onda do fotoelétron, **m** a massa do elétron, **E** a energia do fóton absorvido e E_0 a energia de ligação do elétron que foi excitado. As oscilações de EXAFS referentes ao espectro de absorção original, mostrado na FIG. 3.8-a, são mostradas na FIG. 3.8-b. A FIG. 3.8-c ilustra a função de distribuição radial (RDF) das esferas de coordenação, obtida a partir da transformada de Fourier das oscilações e a FIG. 3.8-d ilustra o ajuste da função $\chi(k)$ aos dados experimentais.

É importante salientar que os espectros são realizados em torno de uma das bordas de absorção de um dos elementos da amostra e, como cada elemento possui bordas de absorção com energias diferentes dos demais elementos químicos, isso confere à técnica de EXAFS sua primeira característica importante: é uma técnica sensível ao elemento. Como as informações estruturais obtidas são de ordem local (primeiras camadas de átomos em torno do átomo absorvedor), isso significa que se pode escolher o sítio atômico do material que se pretende estudar. Além disso, não é preciso que a amostra seja ordenada, uma vez que os resultados obtidos são uma média de curto alcance sobre a região iluminada da amostra (segunda característica importante). Isso torna a técnica especialmente atraente para a pesquisa de materiais com impurezas, de baixa cristalinidade ou mesmo amorfos.

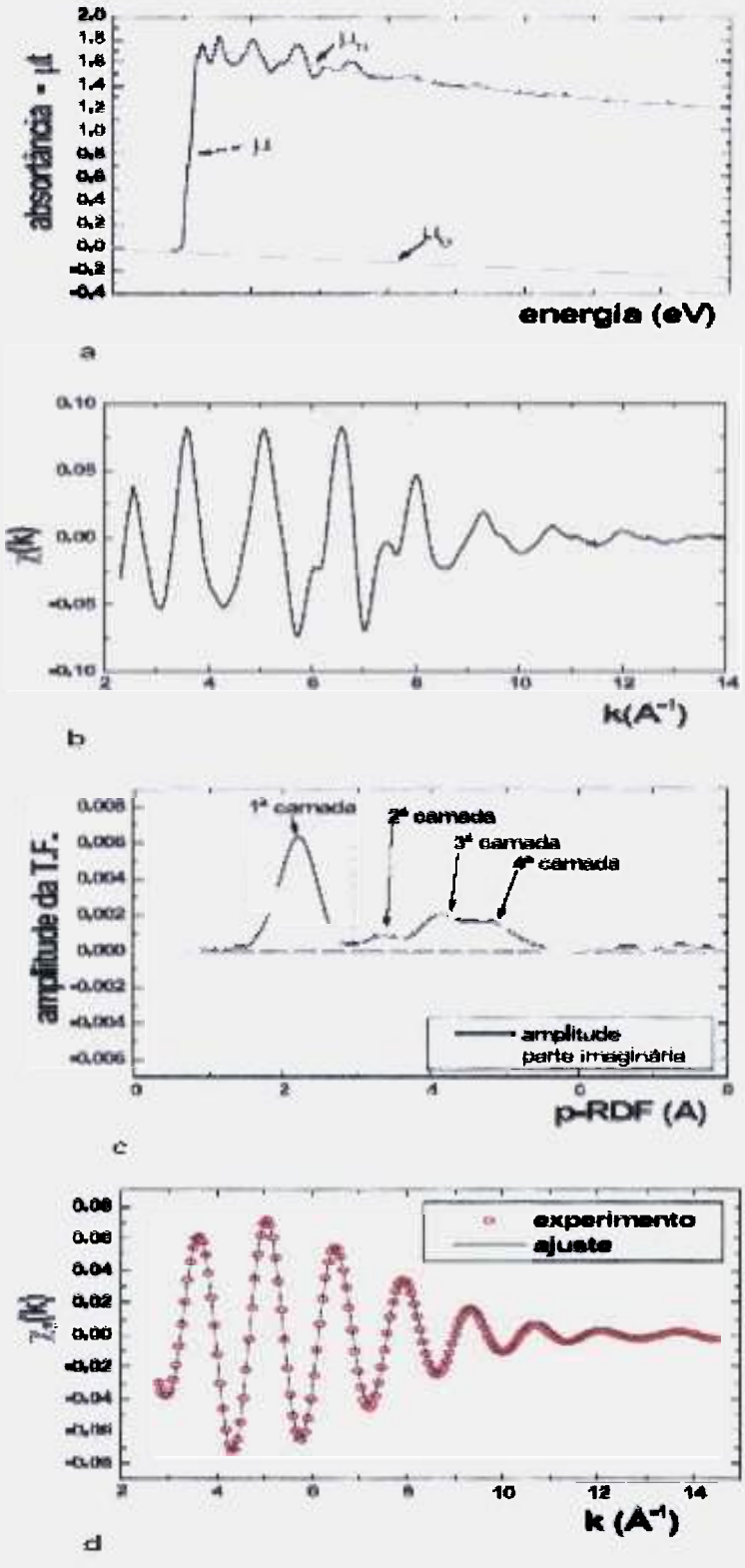


FIGURA 3.8 – Exemplo de medida e análise de dados de EXAFS.

Na análise de XANES a forma da própria borda de absorção é examinada numa varredura de alta resolução. Na região de energia próxima de uma borda de absorção o fotoelétron lento interage com os estados eletrônicos não ocupados do átomo e a estrutura resultante, dentro da faixa de cerca de 30

eV do patamar, é rica em informações químicas e estruturais. Embora o quadro teórico seja muito complexo para permitir uma análise compreensiva, vários aspectos da forma espectral podem ser usados para determinar a valência do átomo e da simetria de sua vizinhança. Por exemplo, o estado de valência do átomo absorvedor num material, assim como a simetria local de seus orbitais não ocupados, podem ser deduzidos a partir da forma e do deslocamento da borda de absorção [138 140].Para se extrair informações estruturais quantitativas de um espectro de absorção, é necessário adotar um modelo que leve em conta o espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. Essa análise é feita tomando um intervalo do espectro que vai de cerca de 50 até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção. Nesse intervalo o livre caminho médio do fotoelétron criado é suficientemente pequeno (menor que 10 Å) para que se considere o fenômeno como de espalhamento simples do fotoelétron pelos átomos vizinhos [134].

Com o objetivo de se obter um modelo teórico para a região de EXAFS, são feitas as seguintes aproximações [134]:

- *Hamiltoniano dipolar elétrico para a interação entre os fótons e os átomos.* Para se sondar os níveis profundos dos átomos (camadas K ou L), podem ser desprezadas as variações espaciais do potencial vetor do campo eletromagnético do fóton. Esta aproximação é sempre válida no caso de raios X duros;

- *simetria esférica do potencial do átomo absorvedor.* Esta aproximação pode não ser válida para sistemas altamente anisotrópicos. À medida que a energia do fotoelétron aumenta, os efeitos da anisotropia são menos sensíveis. Esta aproximação é necessária para derivar a equação de EXAFS. Quando o sistema estudado é anisotrópico, pode-se derivar uma equação equivalente;

- *átomo pequeno.* A função de onda do fotoelétron tem simetria esférica. Porém pode-se considerar o átomo espalhador suficientemente pequeno para desprezar-se a curvatura da função de onda e utilizar a aproximação de onda plana. Essa aproximação é melhor quanto maior for a energia cinética do fotoelétron, uma vez que à medida que a energia aumenta são as camadas internas do átomo espalhador que têm maior influência no processo de espalhamento;

• *espalhamento simples do fotoelétron.* Considera-se apenas o percurso de ida e volta da função de onda do fotoelétron até o átomo espalhador. Essa aproximação é válida desde que não se inclua na análise a região do espectro próxima à borda de absorção, onde o fotoelétron tem energia cinética pequena (menor que 50 eV) e um grande livre caminho médio.

Considerando estas aproximações, pode-se derivar a equação de EXAFS a partir de princípios físicos básicos. A energia do fotoelétron pode ser definida como:

$$P^2/2m = h\nu - E_0 \qquad (3.20)$$

onde,

E_0 é a energia de ligação do fotoelétron,

$h\nu$ é a energia do fóton.

Pode-se considerar que a absorção do fóton é proporcional à amplitude do fotoelétron e à sua parte imaginária, conforme mostra a FIG. 3.9.

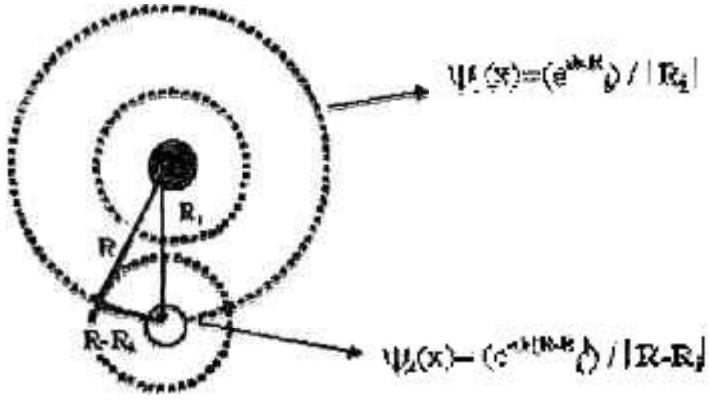


FIGURA 3.9 – Representação esquemática do espalhamento da onda do fotoelétron ejetado.

Como,

$$P = \int \psi^*_2 \psi_1 d\delta \qquad (3.21)$$

Então,

$$F_i(k) = \frac{e^{ikR_i}}{R_i} \frac{e^{ik|R-R_i|}}{|R-R_i|} \tag{3.22}$$

Onde F_i é a amplitude de espalhamento relativo ao átomo "**i**".

Resolvendo a equação para a origem (R = 0), tem-se:

$$F_i(k) = \frac{e^{i2kR_i}}{R_i^2} \tag{3.23}$$

Essa expressão é adequada se o fotoelétron movimenta-se sob um potencial constante. Porém ao ser espalhado não leva em consideração a forma do potencial espalhador, tratando o átomo como objeto puntual. Se considerarmos a presença de um potencial atômico, tem-se uma defasagem na onda espalhada causada por esse potencial associado ao átomo. Essa defasagem pode ser descrita por:

$$\partial(k) = \frac{\pi}{2} \tag{3.24}$$

Portanto, a equação (3.23) pode ser reescrita como:

$$F_i(k) = \frac{e^{i\left[2kR_i + \partial(k) - \pi/2\right]}}{R_i^2} \tag{3.25}$$

A onda retroespalhada modifica a absorção quando interfere com a onda emitida pelo átomo. Esta modificação é, por definição o fenômeno de EXAFS. A parte real da equação (3.25) é, então, proporcional ao EXAFS, e é descrita por:

$$\chi_i(k) = G\frac{F_i(k)}{R_i^2}\sin\left[2kR_i + \delta_i(k)\right] \tag{3.26}$$

Na expressão (3.26) G representa a constante de proporcionalidade.

Pode-se incorporar G em *F*(k) pela definição:

$$GF_i(k) = \frac{mk}{2\pi\hbar^2 k} f_i(k) \qquad (3.27)$$

A expressão para o EXAFS torna-se, então:

$$\chi_i(k) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} f_i(k) \frac{\sin[2kR_i + \delta_i(k)]}{R_i^2 k} \qquad (3.28)$$

Considerando que num sólido existem vários centros espalhadores trabalhando em conjunto, pode-se rescrever essa expressão para todos esses *N* centros como:

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) = \sum_i \frac{m}{2\pi\hbar^2} N_i \frac{f_i(k)}{R_i^2 k} \sin[2kR_i + \delta_i(k)] \qquad (3.29)$$

Porém, é necessário que se considere o tempo de vida do fotoelétron excitado. Existem duas contribuições para esse tempo de vida. Uma delas é a contribuição da vacância deixada no átomo pela saída do elétron. No caso do cobre, por exemplo, o tempo de recombinação é da ordem de 10^{-15} s para um elétron da camada K. A outra contribuição é o tempo de vida do próprio fotoelétron, que tem um valor de tempo de vida finito. Esse processo de recombinação pode destruir a coerência entre a onda retroespalhada e a onda incidente, diminuindo com isso o efeito de interferência (EXAFS). O tempo de vida pode ser fenomenologicamente descrito como:

$$e^{\left(\frac{-2R_i}{\lambda(k)}\right)} \qquad (3.30)$$

onde λ(k) é o termo associado ao livre caminho médio. Assim, tem-se:

$$\chi(k) = \sum_i \frac{m}{2\pi\hbar^2} N_i \frac{f_i(k) e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}}}{kR_i^2} \sin[2kR_i + \delta_i(k)] \qquad (3.31)$$

A somatória da equação (3.31) é feita levando em conta todos os átomos que se encontram a uma distância R_i do átomo absorvedor de raios X. Pode-se obter o mesmo resultado se a vizinhança desse átomo absorvedor for dividida em camadas de coordenação. A soma sobre os primeiros átomos que se encontram a uma distância R_i do centro absorvedor representaria a primeira camada de coordenação. Desta forma soma-se as influências das camadas.

Com a soma das camadas de coordenação obtém-se a expressão mais comum para descrever o EXAFS, conhecida como equação de EXAFS:

$$\chi(k)=\sum_i \frac{m}{2\pi\hbar^2} N_i \frac{f_i(k)}{kR_i^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \sin\left[2kR_i+\delta_i(k)\right] \qquad (3.32)$$

Para qualquer das camadas de coordenação, os átomos não terão exatamente a mesma distância devido às vibrações térmicas e desordens estruturais. Então, as contribuições desses átomos para a interferência não estarão todas perfeitamente em fase. Se a desordem for pequena e tiver uma distribuição gaussiana em torno da distância média R_j, ela tem a probabilidade de desviar-se da média por:

$$\left(2\pi\sigma_i^2\right)^{\frac{1}{2}} e^{\left[\frac{(R_i-R_j)^2}{2\sigma_i^2}\right]} \qquad (3.33)$$

e, então, a equação final do EXAFS fica:

$$\chi(k)=\sum_i \frac{m}{2\pi\hbar^2} N_i \frac{f_i(k)}{kR_i^2} e^{-2k^2\sigma_i^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \sin\left[2kR_i+\delta_i(k)\right] \qquad (3.34)$$

Comprimentos de onda curtos ou k longos geram grandes efeitos de defasagem e, portanto, a intensidade de EXAFS é pequena. A soma mantida na equação (3.34) se estende sobre toda a camada de coordenação de distância media R_i. Supõe-se aqui que somente átomos iguais são pertencentes a uma esfera de um mesmo $f_i(2k)$. Se existirem diferentes átomos na mesma distância média, então cada tipo de átomo irá construir uma esfera diferente e assim a somatória se fará sobre cada diferente esfera de coordenação. Pode-se, então, rescrever a expressão acima como:

$$\chi(k) = \sum_i S_0^2 \left(\frac{N_i}{kR_i^2} \right) e^{-2k^2\sigma_i^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} f_i(k) \sin\left[2kR_i + \delta_i(k)\right] \qquad (3.35)$$

Onde:

- ***k*** é o modulo do vetor de onda do fotoelétron criado no processo de fotoabsorção;
- $\chi(k)$ é o coeficiente de absorção normalizado. É a parte do espectro de absorção ligada somente às oscilações de EXAFS, conforme equação (3.35);
- i é o índice referente a cada camada de átomos em torno do átomo estudado (átomo absorvedor);
- S_0 é o fator de redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica;
- N_i é o número de átomos da i-ésima camada;
- R_i é a distância média entre átomos na i-ésima camada e o átomo absorvedor;
- σ_i é o fator de Debye-Waller da i-ésima camada;
- $\lambda(k)$ é o livre caminho médio do fotoelétron;
- $f_i(k)$ é a amplitude de retro-espalhamento do fotoelétron pelos átomos da i-ésima camada;
- $\delta_i(k)$ é a defasagem devida ao i-ésimo átomo absorvedor;
- ϕ_i é a defasagem devida ao átomo vizinho.

Nessa expressão, conhecida como a equação de EXAFS, pode se separar os parâmetros em dois grupos:

1. N_i e R_i: parâmetros estruturais;
2. $\lambda(k)$, $f_i(k)$, $\delta_i(k)$ e ϕ_i: parâmetros atômicos.

Do espectro de absorção, devemos extrair apenas as oscilações de EXAFS, $\chi(k)$, definidas na equação 3.18.

Em princípio, obtendo-se experimentalmente $\chi(k)$ e conhecendo-se um dos conjuntos de parâmetros, podemos determinar o outro conjunto. Assim, um dos procedimentos na técnica de EXAFS é obter o espectro de absorção de um composto padrão, cujos parâmetros estruturais sejam conhecidos. Deste padrão podem-se extrair os parâmetros que serão utilizados na determinação dos parâmetros estruturais de sistema desconhecidos. Estes sistemas devem ser

semelhantes ao padrão para que se possa aplicar os parâmetros atômicos obtidos a partir do mesmo. Outro procedimento possível é obter a função de fase e amplitude a partir de cálculos teóricos *ab initio*. Vários programas de análise utilizam este procedimento servindo-se do avanço no conhecimento das funções de onda e dos potenciais modelos [141-144].

Neste trabalho foi utilizada a metodologia desenvolvida por Ravel [144], que utiliza a estrutura cristalina do material em estudo como ponto de partida para a análise de EXAFS. Esse método é conhecido por FEFF ou FEFFIT que são os nomes de dois dos programas computacionais utilizados.

O programa FEFF necessita, entre outras informações, uma lista de coordenadas de todos os átomos da cela unitária do cristal. Isto é feito pelo programa ATOMS [145] que gera os arquivos de entrada utilizados pelo programa FEFF, para materiais cristalinos.

Para o cálculo utiliza-se um modelo estrutural do material em estudo ou, caso não se tenha esse modelo para o material, do modelo de um material similar. Neste trabalho utilizou-se como ponto de partida a estrutura das próprias amostras em estudo, determinadas a partir do refinamento de Rietveld de dados de difração de raios X [144 - 148].

As estruturas refinadas foram utilizadas como dados iniciais e utilizadas pelo programa ATOMS, para calcular as coordenadas dos possíveis átomos que espalham o fotoelétron ejetado do átomo cuja borda de absorção está sendo estudada. Este programa tem como saída um arquivo com o nome "feff.inp" que é utilizado como *"input"* pelo programa FEFF. O programa FEFF calcula todos os possíveis caminhos de espalhamento do fotoelétron dentro do cristal e, para cada caminho (ou *path*), gera um arquivo "feffnnnn.dat". O número de caminhos calculados é definido pela distância da esfera de coordenação ao átomo "*probe*", que é definida pelo usuário. Até este ponto o cálculo é puramente teórico, a partir do modelo físico.

Paralelamente a esse cálculo, faz-se a correção da linha de base (ou *background*) do espectro experimental de absorção por meio do programa AUTOBK [146, 147], que é amplamente utilizado no cálculo de dados de EXAFS.

O programa AUTOBK fornece como saída arquivos com as funções $\mu_0(E)$ e $\chi(k)$ que podem ser graficados. Na FIG. 3.10 são mostrados exemplos desses gráficos.

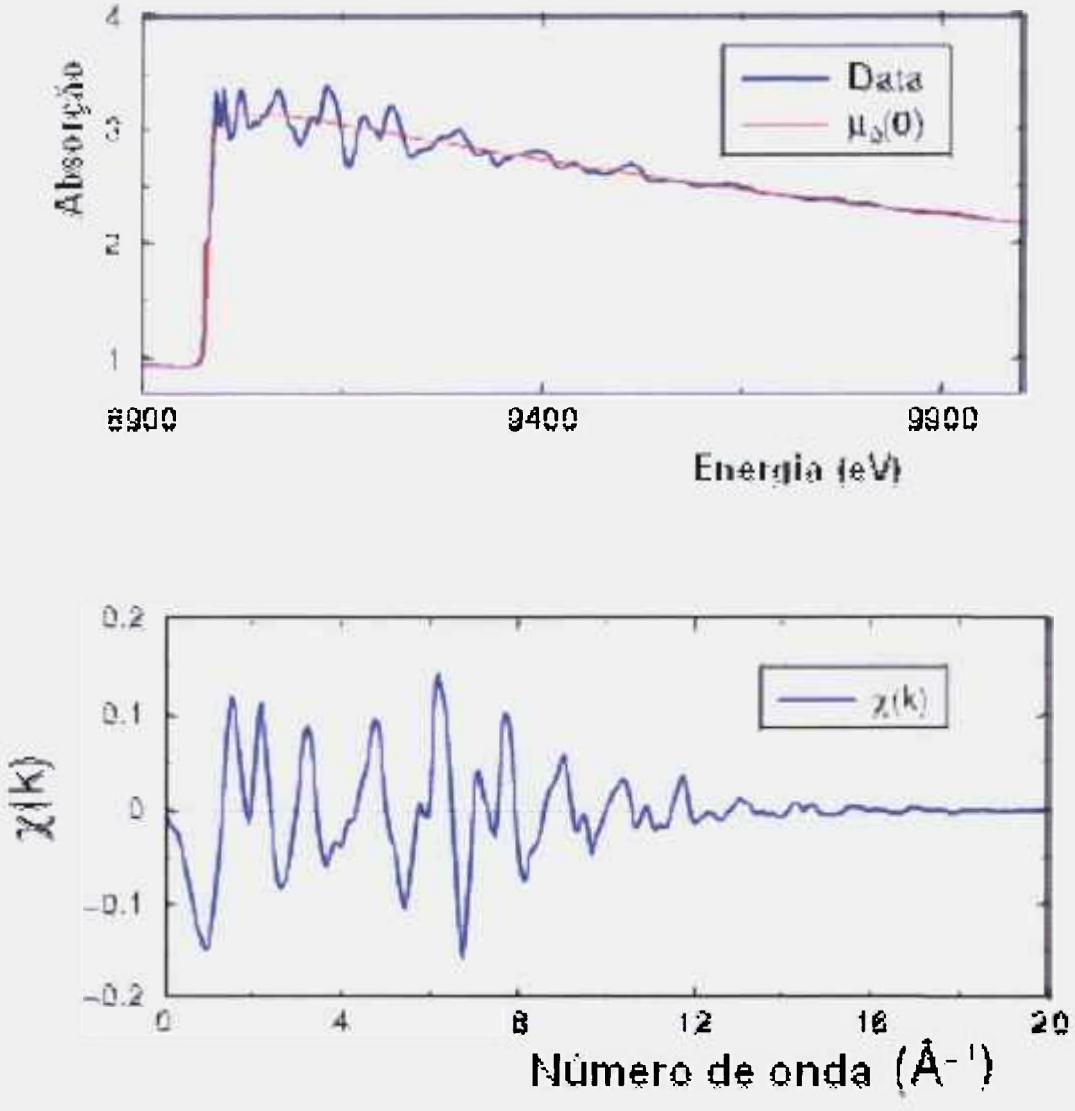


FIGURA 3.10 – Gráficos dos arquivos de saída do programa AUTOBK.

Uma vez obtido o modelamento teórico (com os programas ATOMS e FEFF) e os dados experimentais corrigidos (com o programa AUTOBK), por meio do programa FEFFIT se faz o ajuste do modelo aos dados experimentais. Esse programa faz este ajuste pelo método de mínimos quadrados e oferece uma análise estatística da qualidade do ajuste, além dos resultados de distâncias das esferas de coordenação, deslocamento (ou *shift*) de energia, amplitude, fatores de vibração térmica (Debye-Waller) de cada átomo. O programa FEFFIT utiliza o método de mínimos quadrados não linear de Levenberg–Marquardt, no qual a quantidade minimizada é [144-147]:

$$\chi^2 = \frac{N_{idp}}{N_{pts}\varepsilon^2}\sum_{i=1}^{N_{pts}}\left\{\left[\mathrm{Re}(\bar{\chi}_{data}(R_i)-\bar{\chi}_{th}(R_i))\right]^2+\left[\mathrm{Im}(\bar{\chi}_{data}(R_i)-\bar{\chi}_{th}(R_i)\right]^2\right\} \qquad (3.36)$$

Um diagrama esquemático do processo de cálculo utilizando esta metodologia, é mostrado na FIG. 3.11.

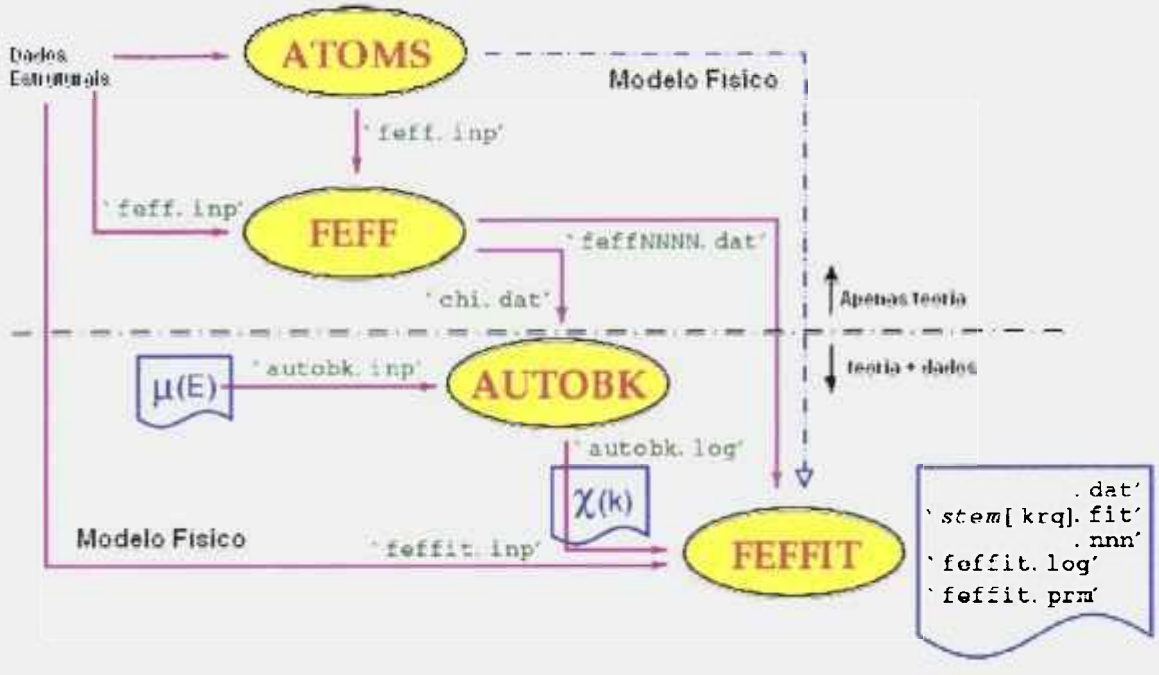


FIGURA 3.11 – Diagrama esquemático do calculo de EXAFS com os programas ATOMS, FEFF, AUTOBK e FEFFIT [144].

4 EXPERIMENTAL

4.1 Produção das amostras

As amostras estudadas neste trabalho foram produzidas por Passos et al. [36, 79] através do método de precursores, com reações em estado sólido, que é fartamente descrito na literatura [36,38-42,44,47-51,55,58,60,74,75,78,79]. Para a produção dos precursores foram utilizados os compostos comerciais $Ba_2Ca_2Cu_3O_{7,17}$ (Praxair-99,9%) e ReO_2 (Aldrich – 99%) na razão molar de 1:0,18, na forma de pó, misturados em almofariz de ágata. A pesagem dos pós foi realizada em atmosfera de N_2 de modo a evitar a absorção de umidade, que provocaria erros nos valores das massas nominais. Após a mistura o pó foi compactado à pressão de 0,5 GPa e tratado termicamente por sete vezes, sob fluxo constante de oxigênio, com rampas de aquecimento e resfriamento de 300 °C/h em todos os tratamentos. Os patamares de temperatura dos tratamentos térmicos foram de 850 °C, 900 °C, 910 °C e 900 °C para o primeiro, segundo, terceiro e quarto tratamentos, respectivamente, com duração de 12 horas. Para o quinto, sexto e sétimo tratamentos o patamar foi de 900 °C e os tempos de 12 horas para o 5º tratamento e 24 horas para o 6º e 7º tratamentos.

Após cada tratamento o precursor foi pulverizado em almofariz, compactado e reconduzido para o tratamento subseqüente. Para acompanhar a evolução deste precursor foram realizadas análises por difração de raios X após cada tratamento, sempre sob atmosfera de N_2. Com essas análises verificou-se que o precursor estabiliza sua composição após o sexto tratamento[36,79].

A segunda parte da preparação das amostras consistiu em tratar termicamente o precursor produzido no sétimo tratamento, sob fluxo de gás com diferentes concentrações de oxigênio. O precursor foi dividido em três partes e cada uma delas foi submetida a tratamento sob fluxo de uma mistura de argônio e oxigênio (ambos com pureza de 99,5%), mantido à pressão de 1 bar. A mistura dos gases foi realizada em um misturador de fluxo QuantaCrome. Foram utilizadas três diferentes razões O_2:Ar visando estudar a influência da oxigenação sobre as propriedades supercondutoras: 5:95, 10:90 e 15:85. As amostras foram

tratadas em forno com taxa de aquecimento e de resfriamento de 300 °C/h e patamar de 24 horas a 850 °C.

As massas destes precursores foram medidas antes e depois da oxigenação e, dessa forma, foi possível classificá-las como "subdopada" (5% de O_2 e 95% de Ar), "otimamente dopada" (10% de O_2 e 90% de Ar), "sobredopada" (15% O_2 e 85% de Ar). Essa classificação foi baseada nos resultados de T_C medidos por susceptibilidade AC e resistência elétrica AC.

Este controle do teor de oxigênio nos precursores garantiu a qualidade das amostras supercondutoras, pois assim não é necessária qualquer oxigenação após a síntese, uma vez que o teor de oxigênio está pré-definido nos precursores.

Com estes três precursores de composição $Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (Re-223) com diferentes teores de oxigênio (δ) foram produzidas três diferentes amostras do composto supercondutor $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (Hg,Re-1223) por reações em estado sólido, feitas em tubos de quartzo selados de modo a preservar a estequiometria.

Para obter a estequiometria desejada, utilizou-se um mol de precursor $Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (Re-223) e 0,82 moles de HgO (Aldrich – 99%), misturados em almofariz de ágata. Da mesma forma que o preparo dos precursores, toda a manipulação dos pós para a pesagem e mistura foi realizada sob atmosfera de N_2 para evitar absorção de umidade e, conseqüentemente, erros nos valores de massas nominais. Os pós depois de homogeneizados foram compactados uniaxialmente à pressão de 0,5 GPa e as pastilhas obtidas foram envolvidas em folhas de ouro e colocadas em tubos de quartzo. Estes tubos foram evacuados por uma hora por uma bomba de vácuo de duplo estágio e selados, visando preservar a estequiometria e evitar a contaminação da amostra com CO_2 e H_2O. Os tubos de quartzo evacuados e selados contendo as três amostras foram colocados de uma só vez num forno de pressão e aquecidos à taxa de 300 °C/h até 700 °C e a partir daí com uma taxa de 120 °C/h até o patamar de 860 °C no qual permaneceram durante 72 h. A taxa de resfriamento foi de 600 °C/h até atingir a temperatura ambiente.

As amostras assim produzidas foram receberam as seguintes denominações:

Amostra A: amostra "subdopada": precursor tratado sob fluxo de 5% de O_2.

Amostra B: amostra "otimamente dopada": precursor tratado sob fluxo de 10% de O_2.

Amostra C: amostra "sobredopada": precursor tratado sob fluxo de 15% de O_2.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura e análises por EDS

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópico eletrônico, equipado com microanálise via espectroscopia por dispersão de energia (EDS). As análises elementares por EDS foram feitas em diferentes regiões de cristais para se verificar a sua homogeneidade. Para cada amostra foram analisados bordas dos grãos, centros dos grãos, pequenas singularidades e médias globais de grãos.

A análise da micrografia eletrônica da amostra A (subdopada), mostrada na FIG. 4.1, mostrou uma composição global média de $Hg_{0,60}Re_{0,16}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$, o que indica uma perda relativa de mercúrio e rênio. Verificou-se que existem diferenças de composição entre as bordas e os centros dos grãos. Nas bordas foram encontradas composições compatíveis com os compostos $Hg_{0,80}Re_{0,20}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ e $BaCuO_{2+x}$. Nos centros dos grãos encontrou-se composições compatíveis com os compostos $Hg_{0,90}Re_{0,10}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$, $Ba_2Cu_3O_5$ e $CaCu_2O_3$.

FIGURA 4.1 – Micrografia do composto $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (amostra A).

Na FIG. 4.1 podem ser observadas algumas partículas de morfologia diferenciada (pontos P1 e P2). Esses pontos foram analisados mais detalhadamente e suas composições mostraram a presença do composto $BaCuO_2$ no ponto P1 e $BaCuO_2$ e CaO no ponto P2. Globalmente a mostra A apresentou como fases residuais $Ba_2Cu_3O_5$, $CaCu_2O_3$, $BaCuO_2$ e CaO. Considerando-se a estequiometria nominal de partida da síntese, a existência destes compostos indica uma perda de Hg e Re durante a síntese.

Para a amostra "B" ("otimamente-dopada"), a análise por EDS da micrografia mostrada na FIG. 4.2 mostra que a composição global média indica a existência dois compostos predominantes: $Hg_{0,72}Re_{0,16}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ e CuO_2. Nas bordas dos grãos foram detectadas composições compatíveis com $Hg_{0,76}Re_{0,21}Ba_2Ca_{1,86}Cu_{3,03}O_x$ e $HgCaO_2$. A análise dos centros de grãos indicou a composição $Hg_{0,80}Re_{0,20}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ e CuO. A análise de singularidades com morfologia diferenciada (pontos P1 e P2) indicou a presença de CuO_2 e $Ba_2Cu_3O_5$ no ponto P1 e $Ba_4CaCu_3O_8$ e CaCu2O3 no ponto P2. As fases residuais encontradas na amostra B foram: CuO_2, $HgCaO_2$, $Ba_2Cu_3O_5$, $Ba_4CaCu_3O_8$ e $CaCu_2O_3$.

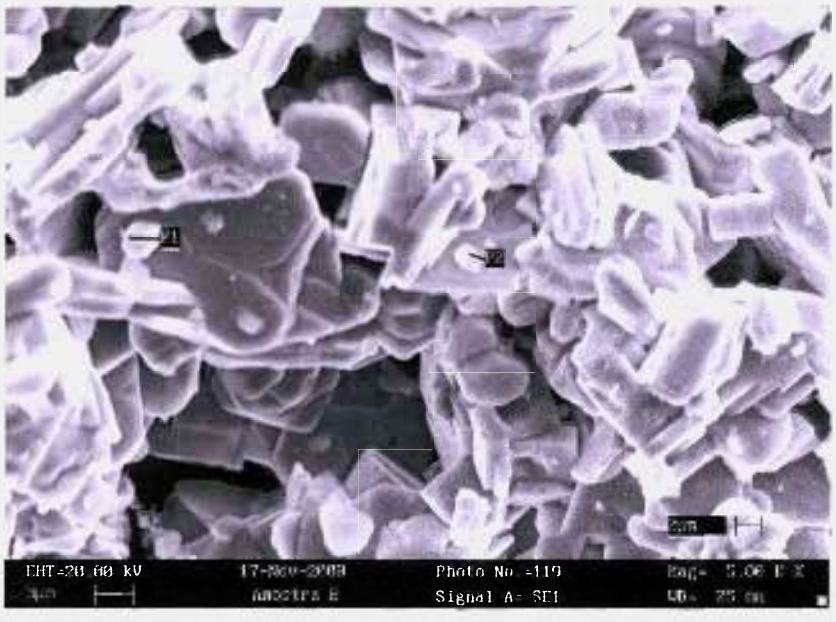


FIGURA 4.2 – Micrografia do composto $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (amostra B).

A microanálise da amostra "C" ("sobredopada"), cuja micrografia é mostrada na FIG. 4.3, mostra uma composição global média que indica a presença dos compostos $Hg_{0,70}Re_{0,14}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ e CuO_2. Nas regiões de

bordas dos grãos encontrou-se a composição $Hg_{0,79}Re_{0.21}Ba_2Ca_{1,94}Cu_{2,94}O_x$ e, nas regiões centrais dos grãos, composições $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ e $Re_2Ca_5O_{12}$. Na micrografia da amostra C mostrada na FIG. 4.3 podem ser vistos pontos com morfologias distintas da média (pontos P1, P2 e P3). As composições destes pontos indicam a presença dos compostos $HgCaO_2$ e $CaCu_2O_3$ no ponto P1, $HgCaO_2$ no ponto P2 e $HgCaO_2$, $Re_2Ca_5O_{12}$ e $Ba_2Cu_3O_5$ no ponto P3. As fases residuais na amostra C são CuO_2, $HgCaO_2$, $CaCu_2O_3$, $Re_2Ca_5O_{12}$ e $Ba_2Cu_3O_5$.

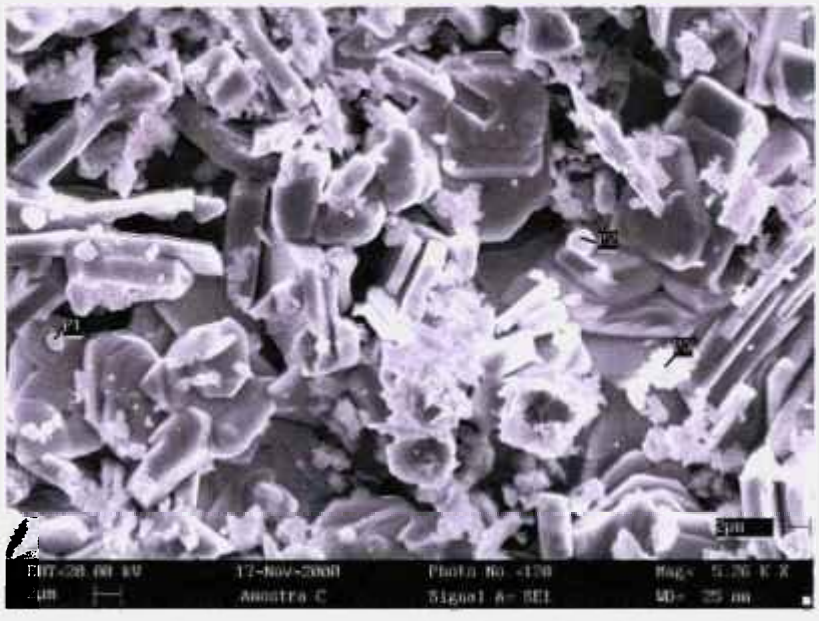


FIGURA 4.3 – Micrografia do composto $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, (amostra C).

Na TAB. 4.1 são apresentadas, de forma sumarizada, as composições globais médias medidas para as três amostras, obtidas das análises elementares por EDS.

TABELA 4.1 – Análise global média das amostras medidas por EDS.

Amostra	Composição global da amostra
A	$Hg_{0,60}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ e $HgCaO_2$
B	$Hg_{0,72}Re_{0,16}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ e CuO_2
C	$Hg_{0,70}Re_{0,14}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ e CuO_2

Note-se que todas as amostra apresentam concentrações globais medidas diferentes das composições nominais de partida, sendo que a amostra B é a que mais se aproxima dos valores originais.

Na TAB. 4.2 são apresentadas as composições médias de grãos e de contornos de grãos para as amostras.

TABELA 4.2 – Análise do centro e o contorno do grão das amostras medidas por EDS.

Amostra	Composição no centro do grão	Composição na borda do grão
A	$Hg_{0,90}Re_{0,10}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$, $CaCu_2O_3$ e $Ba_2Cu_3O_5$	$Hg_{0,80}Re_{0,20}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ e $BaCuO_2$
B	$Hg_{0,80}Re_{0,20}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ e CuO_2	$Hg_{0,76}Re_{0,21}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ e $HgCaO_2$
C	$Hg_{0,82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ e $Re_2Ca_5O_{12}$	$Hg_{0,79}Re_{0,21}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$

Na TAB. 4.3 são apresentadas as composições de partículas denominadas singularidades para as três amostras.

TABELA 4.3 – Análise das partículas identificadas nas micrografias para cada amostra

Amostra	Concentração na singularidade P1	Concentração na singularidade P2	Concentração na singularidade P3
A	$BaCuO_2$	$BaCuO_2$ e CaO	-
B	$Ba_2Cu_3O_5$	$Ba_4CaCu_3O_8$ e Ca Cu_2O_3	-
C	$CaCu_2O_3$ e $HgCaO_2$	$HgCaO_2$	$HgCaO_2$, $Re_2Ca_5O_{12}$ e $Ba_2Cu_3O_5$

4.3 – Medidas de difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetros Rigaku, modelos DMAX-2000 e MULTIFLEX (ambos os goniômetros com geometria Bragg-Brentano e raio goniométrico de 185 mm), com tubos selados com ânodo de Cu, operando com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, monocromadores do feixe difratado de grafite pirolítico e detetores de cintilação. O range das medidas foi de 2° a 122° (em 2θ) com passo de 0,01°. Os tempos de contagem por passo variaram entre 5 e 8 segundos para as medidas preliminares e entre 15 e 20 segundos para as medidas finais. A temperatura ambiente média

durante as medidas foi de 21 ± 1 °C. As medidas preliminares foram realizadas com uma configuração de fendas de alta resolução (0,5° para as fendas de divergência e espalhamento e 0,3 mm para a fenda de recepção) e com configuração de máxima resolução para as medidas finais (0,5° para as fendas de divergência e espalhamento e 0,15 mm para a fenda de recepção). Em cada série de medidas foram feitos, também, difratogramas de uma amostra de LaB_6 (padrão NIST) nas mesmas condições experimentais das amostras, para obtenção dos parâmetros instrumentais dos difratômetros.

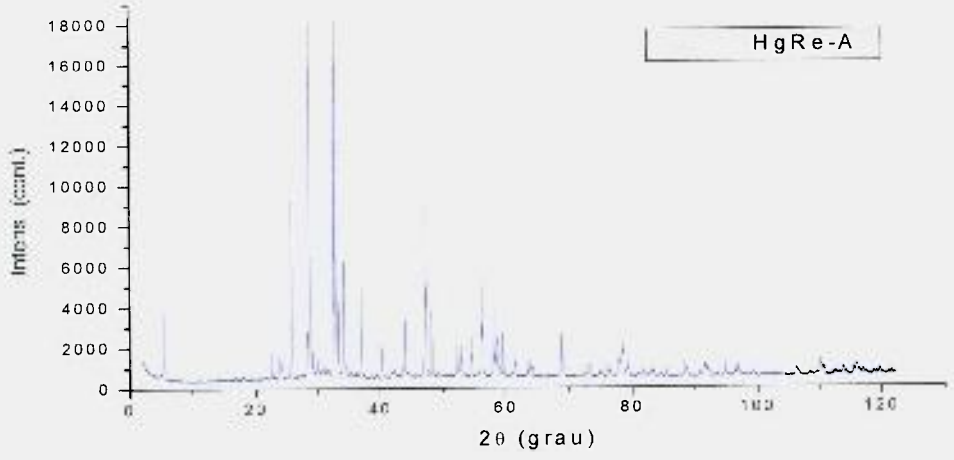
As medidas de difração preliminares foram usadas na determinação das fases presentes, em estudos iniciais de parâmetros de rede da fase Hg,Re-1223 e nos refinamentos de Rietveld preliminares. Os dados das medidas de difração de raios X finais foram utilizados para os refinamentos de Rietveld finais apresentados no CAP. 5.

Todas as amostras para as medidas de difração de raios X foram finamente trituradas manualmente em almofariz de ágata e selecionadas em peneira de malha de 325 Mesh.

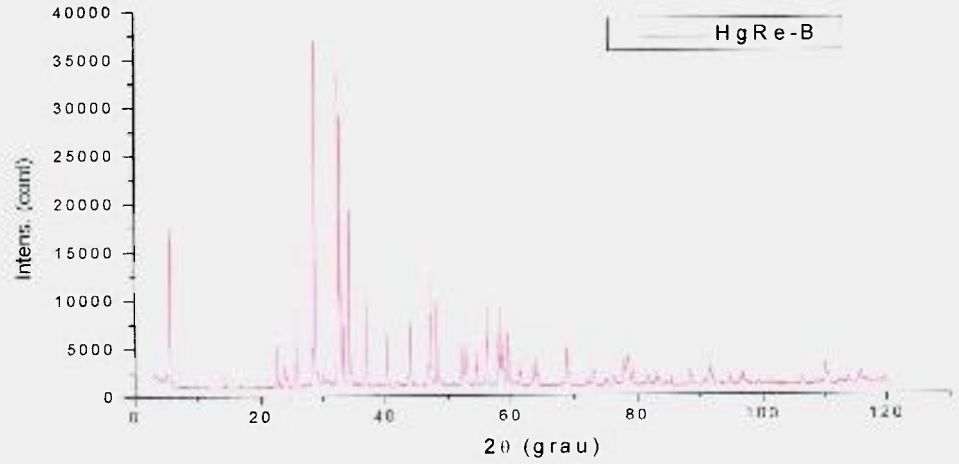
Como já era conhecido, a partir medidas feitas em nossos trabalhos anteriores [36, 38, 74-79], estes materiais tendem a apresentar orientação preferencial, especialmente para os planos da família (00l), quando preparados em porta-amostras planos. Para minimizar esta interferência, as amostras para medidas por difração de raios X foram preparadas com extremo cuidado, evitando-se pressionar a superfície e também revolvendo e alisando a superfície da amostra várias vezes. As medidas realizadas no difratômetro modelo DMAX-2000 foram feitas com as amostras girando em torno da normal à superfície (*spinner*), com velocidades tais que ocorresse um número inteiro de giros para cada contagem (ou passo). Nas medidas feitas no difratômetro modelo MULTIFLEX não foi possível utilizar esse recurso, que não é disponível neste modelo. Porém, como neste aparelho as amostras ficam em posição horizontal, não há necessidade de pressioná-las e pode-se, então, apenas espalhar o pó e alisar a superfície da amostra, minimizando assim a orientação de grãos nessa superfície. Dessa forma, pôde-se assegurar uma sensível diminuição na orientação preferencial observada nos espectros de difração, quando comparados aos nossos trabalhos anteriores e também a outros trabalhos reportados na literatura.

Na FIG. 4.4 são apresentados difratogramas típicos das amostras A, B

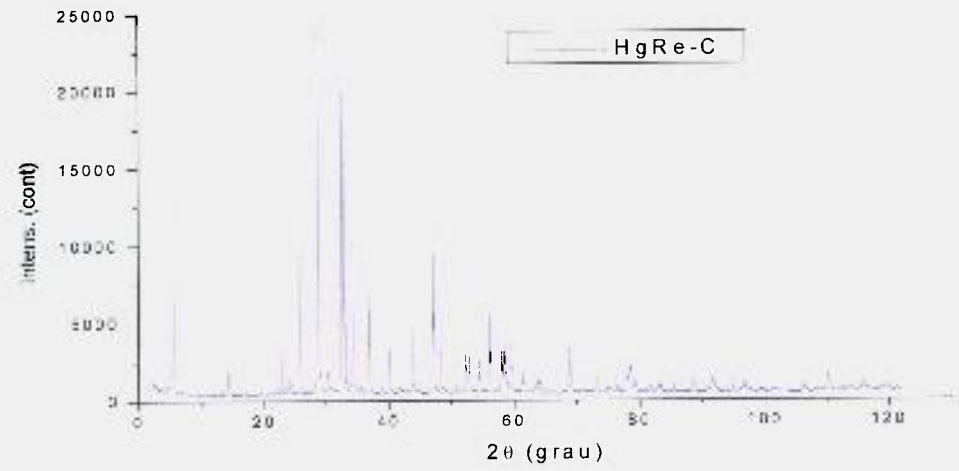
e C.



a



b



c

FIGURA 4.4 – Difratogramas das amostra A (a), B (b) e C (c) medidos com radiação $Cu_{k-\alpha}$.

Para as medidas de difração com radiação síncrotron que, conforme será discutido no capítulo V, não serviram para os refinamentos de Rietveld, foram empregadas as mesmas técnicas de preparação das amostras.

Para a primeira medida (preliminar) em síncrotron, na estação XRD1 do LNLS, foi utilizado o comprimento de onda da raia $Cu_{K-\alpha 1}$.

Na segunda série de medidas com radiação síncrotron, realizada em março de 2004, pretendia-se usar a técnica de espalhamento anômalo de raios X [135, 149] para ressaltar o espalhamento dos átomos do dopante Re. Para tanto, tentou-se fazer as medidas nas amostras A, B e C com duas diferentes energias: 10.600 eV (próximo à borda de absorção L_{III} do Re) e 12.125 eV (próximo à borda de absorção L_{III} do Hg). Na TAB. 4.4 são apresentados os fatores de espalhamento atômico para os elementos Hg e Re nessas energia e também na energia da emissão $Cu_{K\alpha}$.

TABELA 4.4 – Fatores de espalhamento atômico dos elementos Re e Hg para as energias 10,600 keV, 12,125 keV e 8,048 keV. (valores de espalhamento obtidos através do programa fprime [150]).

Raia	Energia (eV)	Re		Hg	
		f'	f''	f'	f''
Re_{LIII}	10600	-12,640	10,118	-6,242	4,956
Hg_{LIII}	12125	-8,131	11,196	-10,887	3,990
$Cu_{K\alpha}$	8048	-5,222	5,889	-4,292	7,682

Porém, devido a problemas instrumentais da estação de difração de raios X para policristais do LNLS (estação XPD), não foi possível obter dados com qualidade suficiente para o refinamento de Rietveld. Mesmo numa nova tentativa de realizar as medidas, em maio de 2004, quando alguns dos problemas instrumentais da estação XPD haviam sido resolvidos, não foi, ainda, possível obter dados com a qualidade mínima necessária. Por essas razões, as medidas de difração de raios X com fonte síncrotron não foram utilizadas para os refinamentos de Rietveld deste trabalho.

Também não foi possível utilizar a técnica de difração de nêutrons, pois o difratômetro de nêutrons do IPEN, que é o único no país, encontrava-se não operacional devido a um processo de modernização de seu monocromador e

banco de detetores. Quando do início deste trabalho de doutorado havia a perspectiva de poder-se utilizar esse difratômetro de nêutrons dentro do prazo disponível para a sua conclusão. Entretanto, o projeto de modernização sofreu uma série de atrasos e somente no final do trabalho foi concluída a reforma e sua entrada em operação. A técnica de difração de nêutrons seria de vital importância para o estudo da coordenação de oxigênios dos cátions e para a determinação da estequiometria de Re, Hg e O. Como alternativa à difração de nêutrons optou-se por utilizar apenas as técnicas de absorção de raios X (XANES e EXAFS) para o estudo da coordenação e valência do Re.

4.4 – Medidas de absorção de raios X

As medidas de absorção de raios X (ou XAS - *X-ray Absorption Spectroscopy*) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS/CNPq, nas estações D04B - XAFS1 e D06A - DXAS, em diferentes projetos entre os anos 2000 e 2005.

O feixe de elétrons no anel do acelerador do LNLS tem energia de 1,37 GeV, com correntes entre 100 e 250 mA. Na estação D04B o feixe incidente na amostra tem tamanho típico entre 0,5 e 1,5 mm na vertical e entre 1,0 e 10,0 mm na horizontal. O fluxo na amostra é de $3x10^9$ fótons/s.mrad na energia de 6 keV, para uma corrente de 100 mA. Para as medidas foi empregado um monocromador de duplo cristal de silício (111) cuja resolução em energia ($E/\Delta E$) está entre 5.000 e 10.000. As medidas foram feitas na geometria de transmissão e foram utilizadas câmaras de ionização como detetores.

Na estação D06A – DXAS é utilizado um monocromador curvo focalizador de Si e um espelho focalizante vertical com cobertura de Rh, de 720 mm de comprimento e curvatura ajustável. A deteção foi feita com uma câmara CCD (Charge Coupled Device) com conversão de raios X para luz visível.

Experimentalmente, um espectro de absorção de uma dada borda é obtido com uma varredura da energia do fóton incidente em torno dessa borda de absorção. As bordas de absorção são identificadas pela notação da espectroscopia atômica. As bordas mais interessantes são as bordas K, L_2, L_3, M_4, M_5, pois têm grande seção de choque. Por se tratar de uma transição eletrônica entre um nível atômico muito bem definido e uma determinada banda

de valência, a energia da borda de absorção acaba sendo uma impressão digital do elemento químico que está sendo analisado, ou seja, o espectro de absorção é específico ao elemento. A TAB. 4.5 mostra as energias para as principais bordas de absorção do Re.

TABELA 4.5 – Energias das bordas de absorção do Re [151].

Borda	K	L_{II}	L_{III}
Energia (eV)	71676,4	11958,7	10535,3

Devido à energia máxima do espectro no LNLS estar próxima de 14 keV, para o presente estudo foi utilizada a borda L_{III}, pois nessa energia foi possível obter intensidades suficientes para ter estatística de contagens confiável.

Foram realizadas medidas de EXAFS nas amostras com tratamentos de 5%, 10% e 15 % de pressão parcial de oxigênio (amostras A, B e C) e em amostras de ReO_3 e ReO_2, utilizadas como padrões (ou calibres). Idealmente deveriam ser medidos também padrões de rênio metálico e Re_2O_7, porém não foi possível dispor desses materiais.

As amostras para as medidas de absorção foram preparadas de forma a preservar a espessura, homogeneidade e a estabilidade mecânica. Para isso, o material foi triturado em almofariz de ágata e os pós obtidos foram selecionados por peneiramento para a granulometria de 20 μm. Com os pós assim selecionados foram feitas suspensões em álcool isopropílico e as suspensões depositadas em filtros de papel por meio um sistema de filtragem a vácuo. Os pós depositados nos filtros de papel formam, assim, camadas homogêneas e estáveis que podem ser manuseadas durante as medidas de absorção. A espessura da camada de material para medidas de absorção de raios X por transmissão deve ser tal que otimize o salto da borda de absorção, porém com suficiente transparência ao feixe de radiação para que se obtenha uma boa intensidade transmitida. Em outras palavras, deseja-se uma boa relação entre o salto da borda de absorção (o quanto varia o sinal da absorção ao passar por uma borda) e o número de fótons detectados na segunda câmara de ionização (a intensidade do feixe transmitido). Para uma amostra muito espessa tem-se um grande salto, porém a intensidade transmitida será baixa. Por outro lado, para uma amostra

muito fina a intensidade do feixe transmitido será alta, porém o salto da borda de absorção será pequeno. Há, portanto, um estreito compromisso entre a espessura e o coeficiente de absorção da amostra para que se obtenha uma boa medida de absorção com intensidades suficientes para garantir boas estatísticas de contagens.

Pode-se otimizar essa relação fazendo com que:

$$\ln(I_d/I_0) - \ln(I_a/I_0) = 1 \qquad (4.1)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, I_d é a intensidade do espectro de absorção depois da borda e I_a a intensidade do espectro antes da borda de absorção.

Conhecendo o coeficiente de absorção do elemento (μ), pode-se determinar a espessura ideal "t" da amostra pela equação de absorção:

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \qquad (4.2)$$

O produto μt é chamada de absortância e é uma grandeza adimensional.

Para as amostras estudadas neste trabalho, considerando a área utilizada do filtro, a densidade do material e o coeficiente de absorção, a massa ideal de amostra é da ordem de 20 mg.

As medidas foram realizadas no intervalo de 10.400 eV até 11.600 eV em passos de 1 eV próximo à borda e 2 eV após a borda. Os tempos de contagem foram calculados para se obter intensidades suficientes para uma boa estatística e, portanto, dependiam da corrente do anel de armazenamento da fonte síncrotron (entre 1 e 2 segundos). Para cada amostra foram feitas seis medidas e os vários espectros foram somados e tratados estatisticamente para eliminar pontos espúreos.

Na FIG. 4.5 são mostrados espectros de absorção típicos destas medidas. Na FIG. 4.6 são mostrados os mesmos espectros de absorção já corrigidos pela linha de base, antes e depois da borda de absorção, através do programa AUTOBK [147].

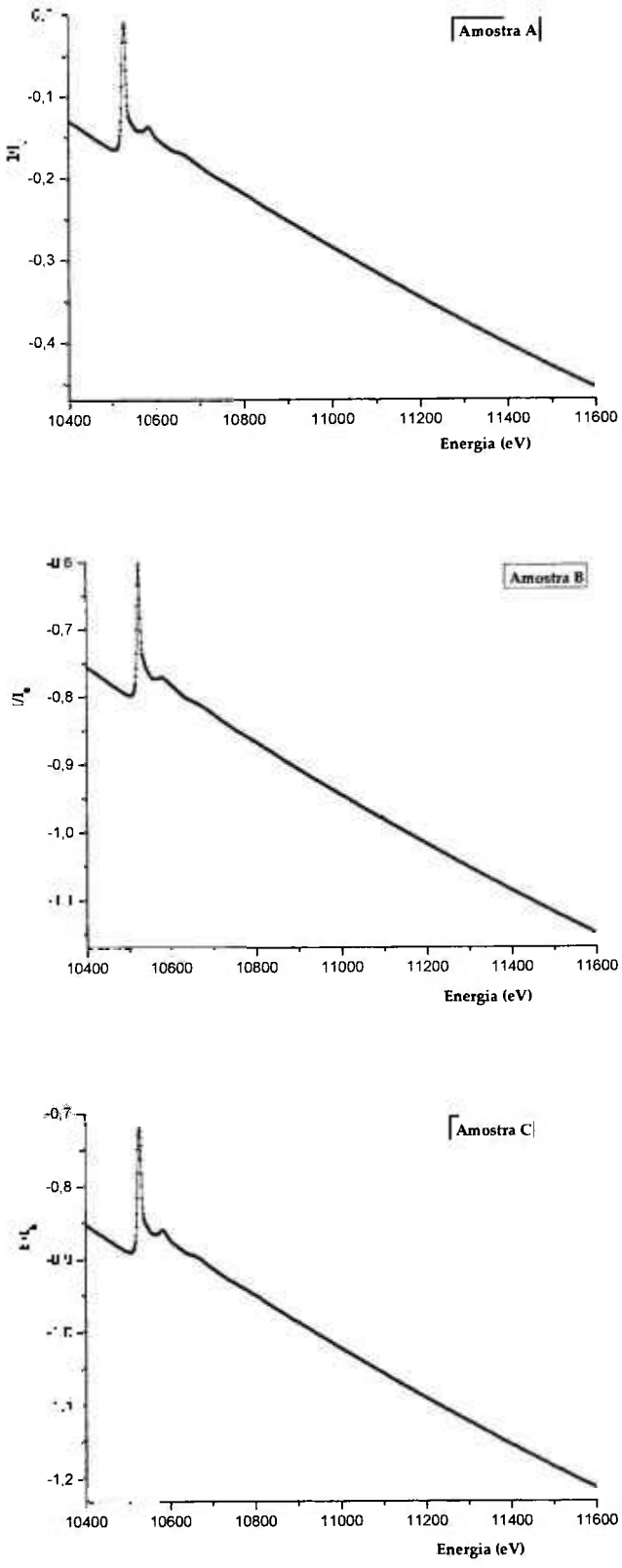


FIGURA 4.5 – Espectros de absorção de raios X das amostras de supercondutores Hg,Re-1223, na borda L_{III} do Re.

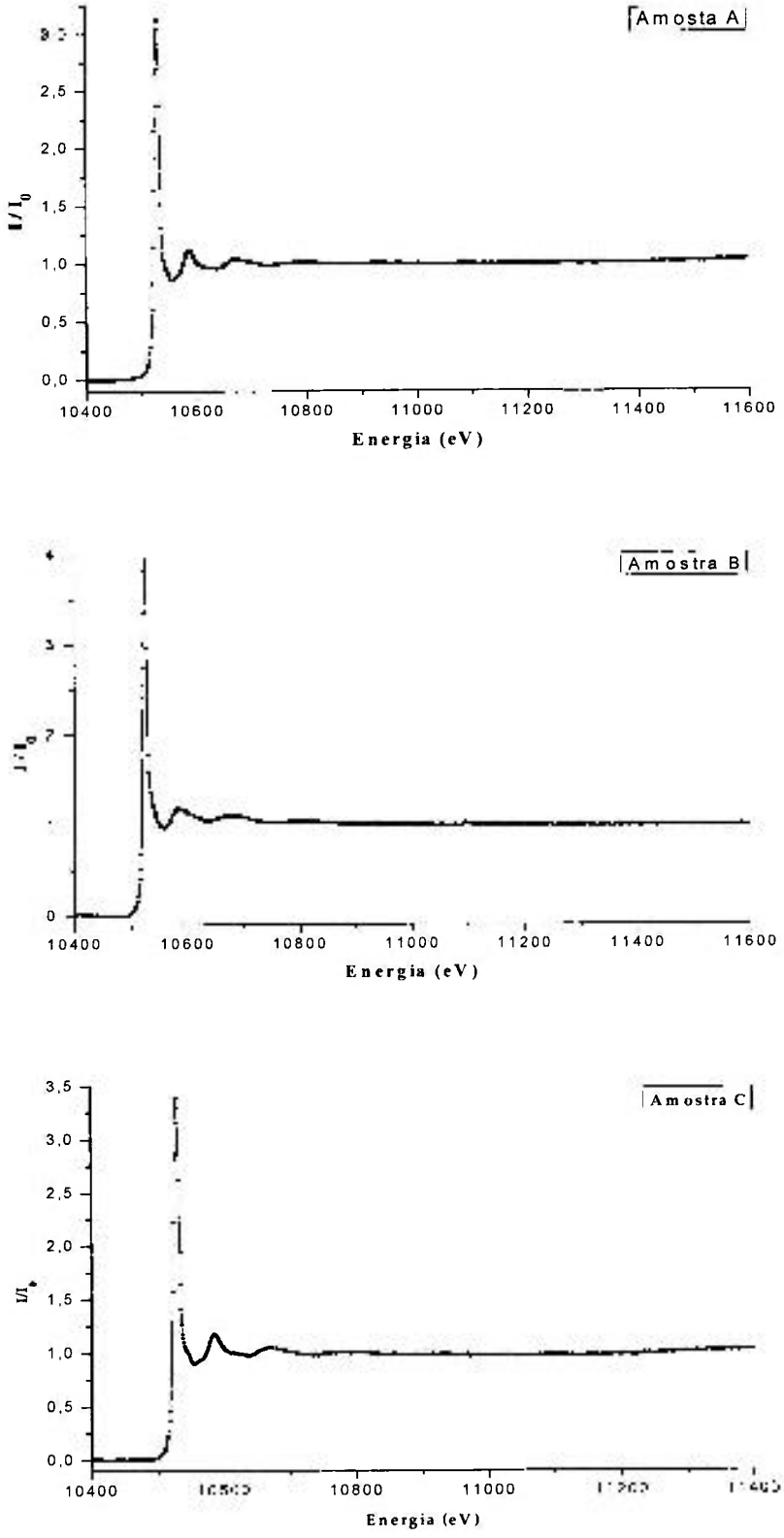


FIGURA 4.6 – Espectros de absorção de raios X das amostras de supercondutores Hg,Re-1223, na borda L_{III} do Re, corrigidos pela linha de base antes e após a borda.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados de absorção de raios X

As amostras do composto supercondutor de composição nominal $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, com três diferentes teores de oxigênio foram estudadas por espectroscopia de absorção de raios X (XAS – X-Ray Absorption Spectroscopy), com medidas feitas nas estações XAS1 e DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS/CNPq/MCT. Essas medidas foram utilizadas para duas diferentes técnicas experimentais, capazes de fornecer diferentes resultados:

- Espectroscopia de absorção de raios X próxima da borda, cujo acrônimo, do inglês, é XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) e
- Espectroscopia da estrutura fina estendida de absorção de raios X, cujo acrônimo do inglês é EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

5.1.1 Estudo por XANES

O estudo de XANES consistiu em relacionar a valência conhecida do cátion Re ao deslocamento, em energia, da sua borda de absorção L_{III}, para o Re elementar e dois diferentes óxidos de Re, com a aplicação desse comportamento para o deslocamento da borda de absorção do cátion Re nos compostos supercondutores, de modo a estimar a sua valência nestes.

Sabe-se que as diferenças no estado eletrônico de um átomo absorvedor provocam deslocamentos da borda de absorção desse elemento e esses deslocamentos podem ser diretamente correlacionados à carga média efetiva do íon num composto [139, 140]. Assim, a análise do deslocamento da borda de absorção L_{III} do Re nas amostras supercondutoras, quando comparada com o deslocamento dessa mesma borda nos óxidos de rênio ReO_2 e ReO_3, permitiu estimar a valência do cátion Re no composto supercondutor. A FIG. 5.1 mostra as

bordas de absorção do Re nos óxidos ReO_2, ReO_3 e nas amostras A, B e C do composto supercondutor Hg,Re-1223.

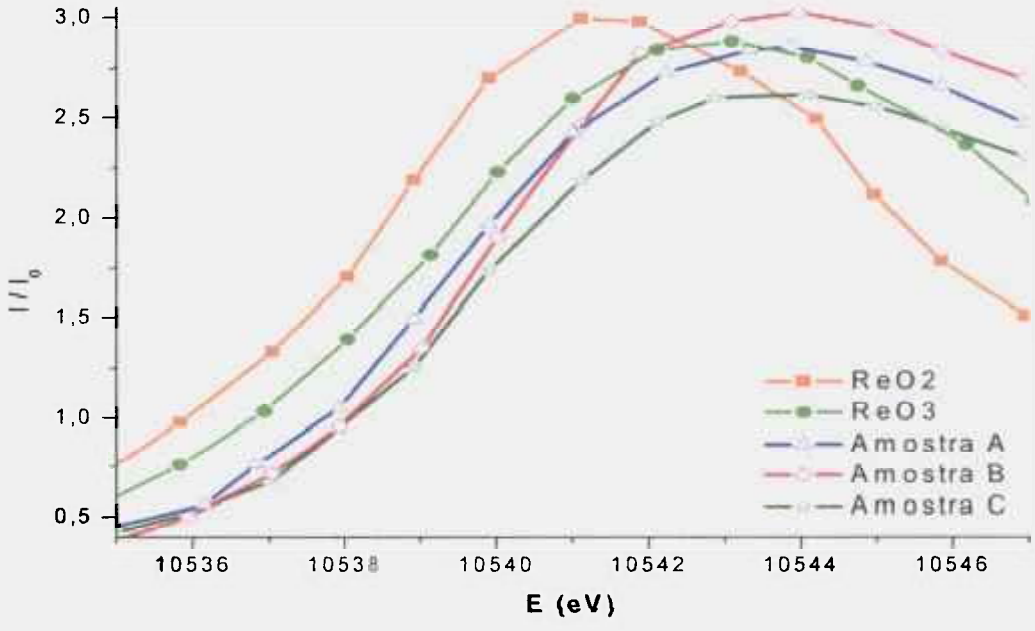


FIGURA 5.1 – Detalhes das bordas de absorção L_{III} do Re nos óxidos ReO_2, ReO_3, e nas amostras A, B e C do composto supercondutor Hg,Re-1223.

Sabendo-se que energia da borda de absorção do elemento Re (valência zero) tem energia 10,535 eV [151] e que as valências do cátion Re no ReO_2 é +4 e no ReO_3 é +6 e medindo os deslocamentos das bordas de absorção do Re em amostras destes óxidos, pode-se correlacionar o deslocamento da borda e a valência do cátion [140]. Graficando-se a valência do Re versus o deslocamento da borda para estes óxidos, juntamente com a energia da borda para o Re elementar, verificou-se haver uma relação linear entre estas grandezas. Com esta curva de calibração e os deslocamentos medidos das bordas de absorção L_{III} do Re nos três compostos supercondutores, estabeleceu-se a valência do cátion Re em cada uma das composições do composto supercondutor, a partir do deslocamento medido das bordas para cada composição, conforme pode ser visto na FIG. 5.2.

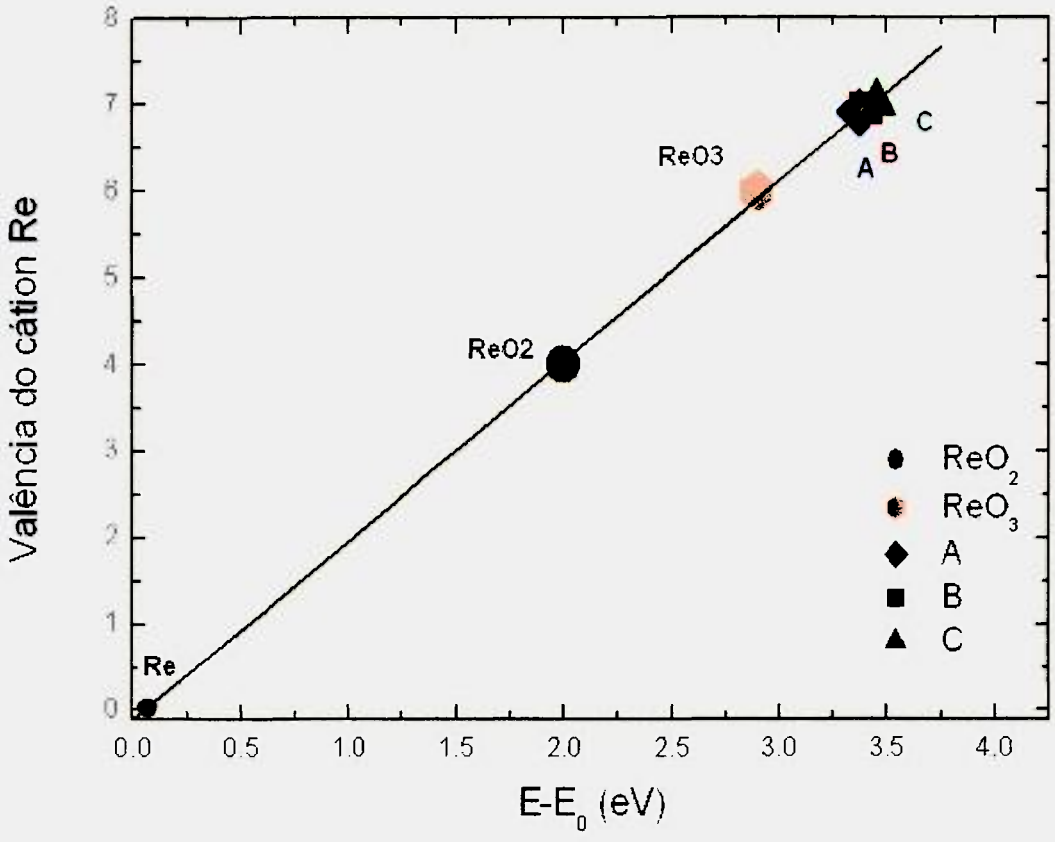


FIGURA 5.2 – Valências do cátion Re nas amostras do Hg,Re-1223 A, B e C, obtidas a partir dos deslocamentos das bordas de absorção L_{III}. Os valores de valência e energia da borda do Re para Re elementar e para o cátion Re nos óxidos ReO_2 e ReO_3 determinam a reta de calibração.

Assim foram estimados os valores de valência do cátion Re nos compostos supercondutores que são apresentados na TAB. 5.1.

TABELA 5.1 – Valência do cátion Re nos óxidos de Re e nos compostos supercondutores.

	Re	ReO_2	ReO_3	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Valência	0	+4	+6	+6,89	+6,93	+7,00

Os valores de valência para as três diferentes amostras do composto supercondutor estão em boa concordância com o valor 6,85 estimado por Chmaissem [42] para uma amostra similar, usando o Método de "Bond Valence" proposto por Brown e Altermatt [152].

A aplicação desta metodologia é inédita para estes supercondutores. Por ela foi possível, pela primeira vez, determinar experimentalmente que a valência do cátion Re nestes compostos é igual ou da ordem de +7, como no óxido Re_2O_7. Entretanto, no óxido Re_2O_7, onde o cátion Re tem valência +7, há duas coordenações octaédricas distorcidas e duas tetraédricas, como pode ser visto na FIG. 5.3. As distâncias Re-O no Re_2O_7, apresentadas na TAB. 5.3, foram calculadas a partir dos dados do banco de dados ICSD (ICSD #15217)[163] mostrados na TAB. 5.2.

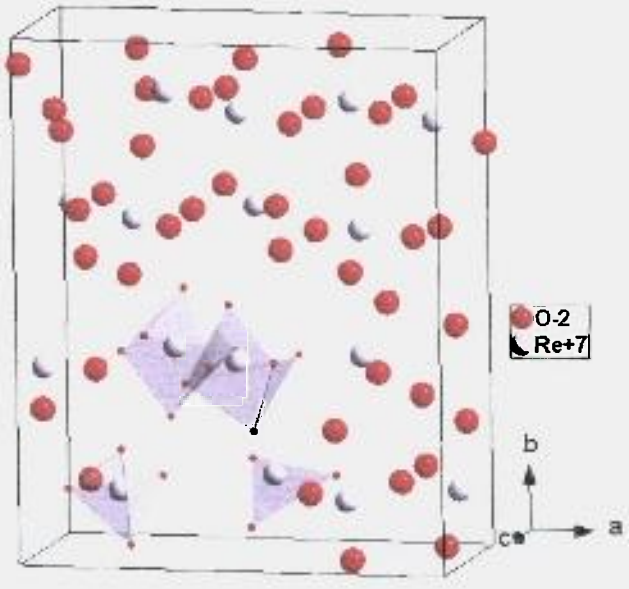


FIGURA 5.3 – Estrutura cristalina do Re_2O_7, onde estão ressaltados os dois tipos de coordenação octaédrica e os dois tipos de coordenação tetraédrica.

Assim, a valência do cátion Re nos sítios 000 do composto supercondutor é igual ou próxima à sua valência no óxido Re_2O_7, porém o octaedro de coordenação do Re não pode ser distorcido como no Re_2O_7. O sítio 000 na estrutura P 4/mmm tem uma simetria de rotação de ordem 4 e isto implica que os oxigênios que estão no plano equatorial do octaedro de coordenação sejam simétricos em relação ao cátion. Isto significa que a distância do Re a cada um dos oxigênios do octaedro de coordenação situados no plano basal da cela unitária é a mesma. Entretanto a simetria deste sítio no grupo espacial não impõe restrição à distância de ligação entre o Re e os oxigênios apicais. Assim, podemos esperar que o octaedro de coordenação do cátion Re no composto

supercondutor Hg,Re-1223 seja simétrico no plano equatorial, mas não na ligação do Re com os oxigênios apicais, de modo que essa configuração octaédrica de oxigênios seja compatível com a valência medida da ordem de +7.

TABELA 5.2 – Dados cristalográficos do Re_2O_7 (ICSD #15217) do banco de dados ICSD[163].

Nome: Renio (VII) Óxido					
Fórmula: $Re_2 O_7$					
Autor: Krebs, B., Mueller, A., Beyer, H.H.					
Título: *The crystal structure of rhenium (VII) oxide*					
Referência: *Inorganic Chemistry* 8 (3): 436 - 1969					
Fórmula: O_7Re_2					
Sistema cristalino: ortorrômbico					
Grupo espacial: *P* 21 21 21 (no. 19)					
Dimensões da cela unitária: ***a*** = 12,508(8) Å ***b*** = 15,196(10) Å ***c*** = 5,448(5) Å					
Volume: 1035,51(134) $Å^3$ ***Z*** = 8					
coordenadas atômicas					
Átomo	***Ox.***	***Wyck.***	***x***	***y***	***z***
Re1	+7	4*a*	0,47488(9)	0,36970(9)	0,5656(3)
Re2	+7	4*a*	0,26741(9)	0,36367(10)	0,0629(3)
Re3	+7	4*a*	0,52621(10)	0,14267(9)	0,3255(3)
Re4	+7	4*a*	0,21967(10)	0,13646(10)	0,8080(3)
O1	-2	4*a*	0,3753(17)	0,3372(17)	0,255(5)
O2	-2	4*a*	0,5837(17)	0,3687(17)	0,283(4)
O3	-2	4*a*	0,5006(19)	0,2349(14)	0,513(4)
O4	-2	4*a*	0,5809(21)	0,3822(18)	0,766(5)
O5	-2	4*a*	0,4482(21)	0,4747(17)	0,519(5)
O6	-2	4*a*	0,4853(24)	0,0496(22)	0,463(7)
O7	-2	4*a*	0,4480(24)	0,1579(22)	0,079(7)
O8	-2	4*a*	0,3739(17)	0,3375(17)	0,762(5)
O9	-2	4*a*	0,6614(18)	0,1378(18)	0,231(4)
O10	-2	4*a*	0,2478(21)	0,2275(17)	0,011(5)
O11	-2	4*a*	0,1606(18)	0,3641(18)	0,250(5)
O12	-2	4*a*	0,2843(18)	0,4727(16)	0,017(4)
O13	-2	4*a*	0,2628(25)	0,0437(22)	0,967(7)
O14	-2	4*a*	0,2904(18)	0,1500(17)	0,542(5)

TABELA 5.3 – Distâncias das ligações Re – O nos dois octaedros e nos dois tetraedros de coordenação do cátion Re no óxido Re_2O_7, calculadas a partir da TAB. 5.2.

Coordenação	Octaedro 1	Octaedro 2	Tetraedro 1	Tetraedro 2
Distâncias das ligações Re – O (Å)	1,650 (26)	2,079 (22)	1,710 (26)	1,769 (23)
	2,093 (21)	1,680 (24)	1,806 (26)	1,764 (22)
	1,728 (27)	1,754 (24)	1,773 (21)	1,677 (36)
	2,055 (22)	2,149 (25)	1,740 (35)	1,680 (34)
	2,158 (25)	1,689 (24)		
	1,726 (24)	2,103 (26)		

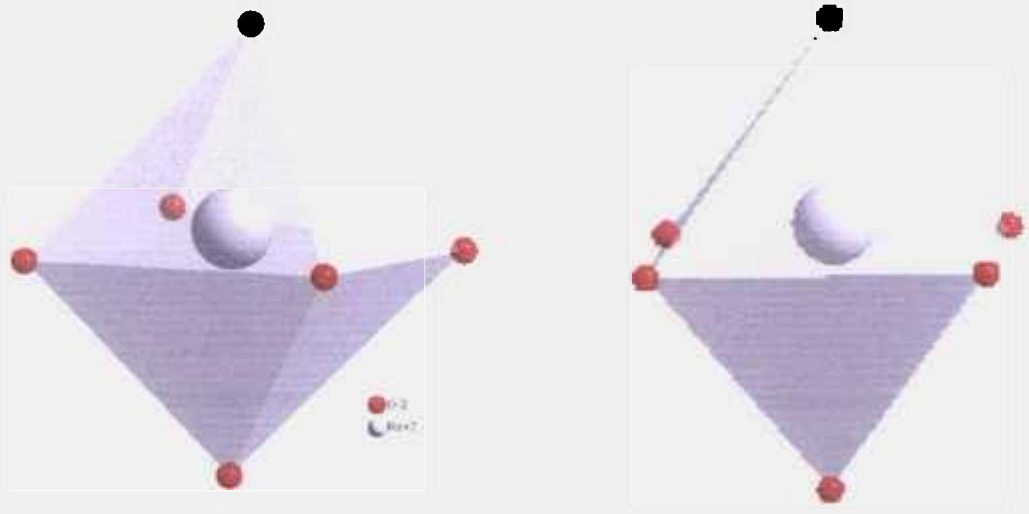


FIGURA 5.4 – Os dois octaedros de coordenação do Re no óxido Re_2O_7 da TAB. 5.3.

O espalhamento de raios X pelos planos que contém os átomos Hg e Re (conforme pode ser visto na estrutura mostrada no Capítulo I) é majoritariamente determinado pelos cátions, uma vez que a intensidade do espalhamento de raios X é proporcional ao quadrado do número atômico. No composto Hg,Re-1223 esse plano é ocupado pelo Re (Z = 75), Hg (Z = 80) e pelo O (Z = 8) e, conseqüentemente, a intensidade espalhada pelos cátions é da ordem de 100 vezes maior que a espalhada pelo ânion O^{-2} . Isto faz com que a contribuição do ânion O^{-2} nestas reflexões de raios X seja muito pequena para se obter

informações sobre suas posições atômicas, deslocamentos atômicos e ocupação. Para contornar esta dificuldade utilizou-se o estudo por EXAFS que é uma técnica de curto alcance, capaz de fornecer informações sobre a coordenação local em torno do átomo absorvedor. Assim, a técnica de EXAFS forneceu as informações estruturais sobre a coordenação local do cátion Re nestes compostos supercondutores, onde a técnica de difração de raios X é insensível, e a técnica de difração de raios X forneceu informações estruturais de longo alcance, onde a técnica de EXAFS não se aplica.

Pode-se considerar que a aplicação destas duas técnicas de forma complementar, nestes materiais, que não se encontrada reportada em nenhum outro trabalho na literatura técnica consultada, é uma importante contribuição deste trabalho ao estudo da estrutura cristalina dos compostos supercondutores Hg,Re-1223.

5.1.2 Estudo por EXAFS

As análises de EXAFS dos espectros de absorção foram feitas a partir do modelo estrutural obtido dos refinamentos de Rietveld preliminares, considerando então a existência de duas esferas de coordenação do cátion Re: uma referente aos oxigênios equatoriais e outra referente aos oxigênios apicais. Entretanto, as distâncias de ligação Re –O obtidas pelo refinamento de dados difração de raios X pelo Método de Rietveld não foram consideradas neste modelo de partida. Para os oxigênios de coordenação do cátion Re foram usadas como ponto de partida as distâncias reportadas por Chmaissem [42].

Esses refinamentos pelo Método de Rietveld, que foram denominados refinamentos preliminares, foram efetuados usando um artifício, que é descrito adiante, visando obter com maior precisão os parâmetros da cela unitária, necessários para o estabelecimento do padrão teórico para o cálculo de EXAFS.

O modelo teórico de EXAFS, calculado pelos programas ATOMS e FEFF, parte dos valores dos parâmetros de rede, do grupo espacial e de um modelo para as posições atômicas. Porém, as medidas de difração de raios X em equipamento de laboratório, mesmo empregando as fendas mais finas disponíveis, normalmente não são capazes de registrar a reflexão 001 deste composto. Essa reflexão, que tem distância interplanar $d \approx 15{,}7$ Å, medida com

radiação $Cu_{K\alpha}$, aparece no difratograma em um ângulo $2\theta \approx 5,6^{o}$, o que implica que o registro do difratograma deve iniciar, pelo menos, em $2\theta = 3^{o}$. Com o difratômetro utilizado e com as fendas disponíveis, nesse ângulo se registra parte da radiação do feixe primário (ou direto) espalhada pelo ar. Além disso, para um feixe incidindo num ângulo $\theta = 1,5^{o}$ com divergência de $0,5^{o}$, seria necessário que a superfície da amostra tivesse ao menos 61,7 mm de comprimento na dimensão de incidência do feixe. Como isto não é viável num equipamento de laboratório e também não se dispunha de quantidade suficiente de amostra, fez-se as medidas a partir de $2\theta = 3^{o}$ mesmo sabendo-se que nesse ângulo o feixe de raios X estaria iluminando uma área maior que a da amostra. Isto implica que as intensidades das reflexões com ângulos menores que aproximadamente 12^{o}, medidas nessa condição, não mantém proporcionalidade com as intensidades medidas na condição normal (ou seja, com o feixe incidindo apenas na amostra).

Para um refinamento da estrutura este procedimento certamente levaria a resultados errados. Entretanto, nesses refinamentos preliminares pretendia-se obter principalmente os parâmetros de rede com a melhor precisão possível e, para isto, seria importante registrar a reflexão *001*. Os detalhes destes refinamentos preliminares são descritos no sub-capítulo 5.2.1.

As análises pela técnica de EXAFS foram realizadas nos mesmos espectros de absorção empregados para XANES, porém usando a região mais distante da borda de absorção, (de ~ 30 eV a ~ 1000 eV acima da energia da borda). Para a análise pela técnica de EXAFS, inicialmente empregamos o programa ATOMS [145], que parte de um modelo estrutural fornecido e calcula as coordenadas dos átomos da cela unitária. Após a correção da linha de base (ou background) pelo programa AUTOBK[147], o programa FEFF[148] calcula as amplitudes espalhadas, ângulos de espalhamento e fase da onda espalhada para todos os caminhos (ou *paths*) de espalhamento entre o átomo que emite o fotoelétron e cada um dos átomos vizinhos que o espalha. Após esse cálculo dos espalhamentos, baseado no modelo estrutural de partida, por meio do programa FEFFIT [144], faz-se um ajuste entre o espectro calculado e o espectro medido. Este ajuste fornece as variações (ou deltas) do ajuste do espectro calculado ao medido e a estimativa estatística do grau de confiabilidade do ajuste, dado pelos resíduos "r-fit" e χ^2. Além da análise dos resíduos, é necessário analisar a coerência física do ajuste, através da consistência dos parâmetros de vibração

térmica de cada átomo e das distâncias ajustadas. Mesmo obtendo um ajuste com resíduos baixos, o mesmo não é aceitável se os fatores de vibração térmica tiverem valores incompatíveis com a dinâmica da rede do cristal, ou ainda se as distâncias entre átomos forem incompatíveis com o modelo ou com valores obtidos por outros métodos [144,145].

TABELA 5.4 – Resultados da análise de EXAFS obtidos através programa FEFFIT[144].

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
independent points in data	70,859	70,859	70,859
number of variables in fit	43	65	50
degrees of freedom in fit	27,859	5,859	20,859
r-factor of fit	0,008405	0,009172	0,008689
chi-square	88,897079	15,912498	47,984413
reduced chi-square	3,190922	2,715733	2,300376
e_0 (eV)	2,6 (10)	5,1 (14)	4,7 (2)
amp	1,71 (16)	1,06 (19)	1,69 (23)
Sigma2 Opl (Å2)	0,0155 (9)	0,0137 (17)	0,0157 (13)
Dist. Re - Opl (Å)	1,85 (5)	1,83 (9)	1,87 (9)
Sigma2 Oap (Å2)	0,0201 (20)	0,0165 (17)	0,0204 (34)
Dist. Re – Oap (Å)	2,09 (10)	2,15 (2)	2,00 (14)
Sigma^2 Ba (Å^2)	0,0156 (99)	0,0102 (70)	0,0149 (55)
Dist. Re – Ba (Å)	4,45 (6)	3,87 (11)	4,11 (81)
Sigma^2 Hg (Å^2)	0,0127 (42)	0,0151 (158)	0,0111 (107)
Dist. Re – Hg (Å)	3,8544	3,8544	3,8535
Sigma^2 Cu (Å^2)	0,0101 (11)	0,0089 (190)	0,0151 (41)
Dist. Re – Cu (Å)	4,66 (23)	4,66 (67)	4,61 (30)
Sigma^2 O_{Cu} (Å^2)	0,0273 (180)	0,0216 (733)	0,0233 (155)
Dist. Re - O_{Cu} (Å)	5,94 (70)	5,30 (31)	4,99 (12)

No presente caso, por não se dispor de medidas por difração de nêutrons, considerou-se como aceitáveis os valores obtidos na literatura [42] para estruturas de compostos similares aos deste trabalho, medidos por difração de nêutrons.

Os resultados obtidos nos ajustes de EXAFS estão sumarizados na TAB. 5.4. Nesta tabela são apresentados apenas os resultados para os átomos nas primeiras esferas de coordenação, no formato do arquivo de saída do programa FEFFIT[144,145], onde:

independent points in data: é o número de pontos no espectro de absorção medido;
number of variables in fit: é o número de parâmetros ajustados;
degrees of freedom in fit: é o número de graus de liberdade do ajuste;
r-factor of fit: é o fator **r** do ajuste;
chi-square: é o parâmetro estatístico χ^2;
reduced chi-square: é o parâmetro estatístico χ^2 reduzido;
e_0 (eV): é o deslocamento da borda em energia;
amp: é a amplitude da transformada de Fourier;
Sigma^2 AtomX (Å^2): é o deslocamento atômico do átomo **X** (em Å^2);
Dist. X - Y (Å): Distância de ligação do átomo **X** ao átomo **Y** (em Å);
O_{pl}: são os oxigênios de coordenação do Re situados no plano basal da cela unitária e
O_{ap}: são os oxigênios de coordenação do Re situados nas posições apicais do octaedro.

Os valores entre parênteses são os erros estatísticos dos valores que os precedem.

Para confirmar a consistência destes resultados, calculamos a valência do cátion Re para a coordenação octaédrica de oxigênios, com as distâncias de ligação dadas na TAB. 5.4, pelo método de Bond-Valence [152]. Para este cálculo utilizamos o programa "softBV 0.96" [153]. Este cálculo forneceu os valores de valência dados na TAB. 5.5.

TABELA 5.5 – Valores de valência do cátion Re calculado pelo Método de Bond-Valence *para as distâncias de ligação Re – O da TAB. 5.4*

	Amostra A	**Amostra B**	**Amostra C**
Valência	6,98	7,07	7,09

Os valores apresentados na TAB. 5.5 estão em boa concordância com os valores medidos por XANES apresentados na TAB. 5.1, o que confirma a consistência do modelo.

Como EXAFS é uma técnica de curto alcance, os resultados para a primeira e a segunda esferas de coordenação têm erros menores e são mais confiáveis. Para as demais esferas de coordenação os erros nos valores calculados de distância de ligação e fatores de deslocamento atômico são maiores e o resultado em si, menos preciso. Porém, os resultados de refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios X para estes átomos pesados são mais precisos. Por essas razões, no refinamento de Rietveld foram introduzidos os resultados de distância de ligação e fatores de deslocamento atômico para os oxigênios do octaedro de coordenação do Re obtidos por EXAFS (valores em negrito na TAB. 5.4) e esses valores foram mantidos fixos durante o refinamento. Os resultados de EXAFS para os demais átomos foram utilizados como valor de partida do refinamento, porém seus valores foram refinados e os resultados do refinamento prevaleceram sobre os de EXAFS.

É comum nas análises de absorção graficar-se a grandeza $\chi(k^2)$ versus k (onde k é o vetor de onda) para ressaltar as oscilações de EXAFS. Um gráfico deste tipo, com os espectros de absorção dos óxidos ReO_2 e ReO_3 e das três amostras do composto supercondutor Hg,Re-1223 é mostrado na FIG. 5.5. Nessa figura pode se observar que a forma dos espectros de EXAFS das três amostras do supercondutor Hg,Re-1223, com diferentes teores de oxigênio, é muito parecida ao formato do espectro de ReO_2, embora ligeiramente deslocados em relação a este.

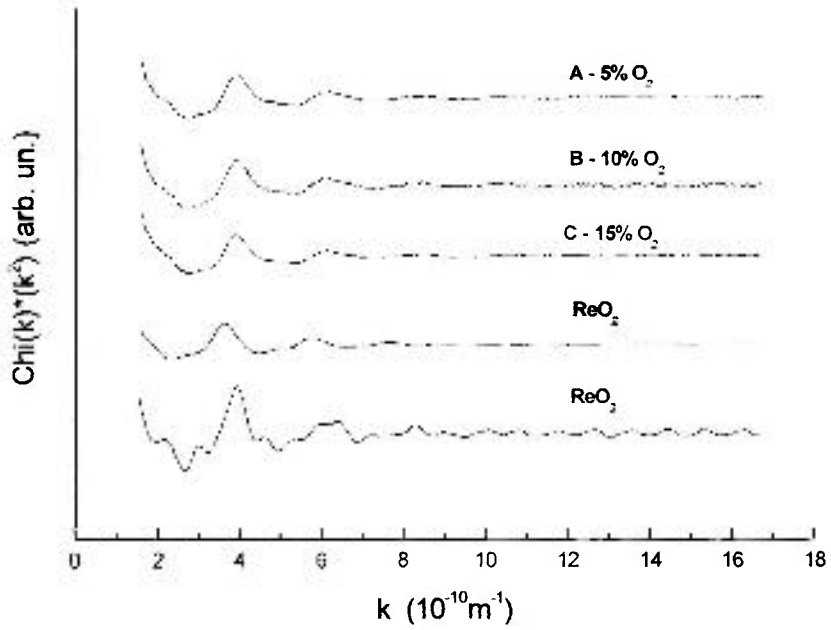


FIGURA 5.5 – Gráfico de $\chi(k^2)$ versus k para os óxidos de Re e as amostras de supercondutores.

O octaedro de coordenação do Re no ReO_2 ortorrômbico é distorcido (ou assimétrico) apresentando o cátion Re com valência +4 e as distâncias do cátion aos ânions sendo: 1,941 Å para o oxigênio equatorial e 2,11 Å para o oxigênio apical [133]. O ReO_2 monoclínico, utilizado nestas medidas, tem também o octaedro distorcido e as distâncias do cátion aos ânions são: 1,941 Å para o oxigênio planar e 2,110 Å para o oxigênio apical [133]. A coordenação de oxigênios do cátion Re^{+6} no ReO_3 é um octaedro regular onde as distâncias Re – O são de 1,872 Å [133].

A maior semelhança entre os espectros de absorção das amostras supercondutoras e o espectro do ReO_2 é mais um indicativo da distorção no octaedro de coordenação do Re nas amostras do supercondutor Hg,Re-1223. Como o fenômeno de EXAFS é devido à interferência das ondas dos fotoelétrons espalhados pelos átomos vizinhos, no octaedro regular do ReO_3 há a interferência construtiva dos seis oxigênios eqüidistantes ao Re. Essa superposição de seis ondas em fase, provenientes da primeira esfera de coordenação, resulta em uma ressonância que faz com que o primeiro vale na curva de absorção (em torno de k = 2,7 $Å^{-1}$ na FIG. 5.4) seja bastante estreito. No ReO_2 e nas amostras do supercondutor esse mesmo vale é menos acentuado, indicando que, como no

ReO_2, a interferência das ondas é menos efetiva, pois há duas esferas de coordenação espalhando as ondas fora de fase. O deslocamento desse vale nos espectros dos supercondutores, em relação ao mesmo vale no ReO_2 é devido à diferença da valência do cátion Re entre eles.

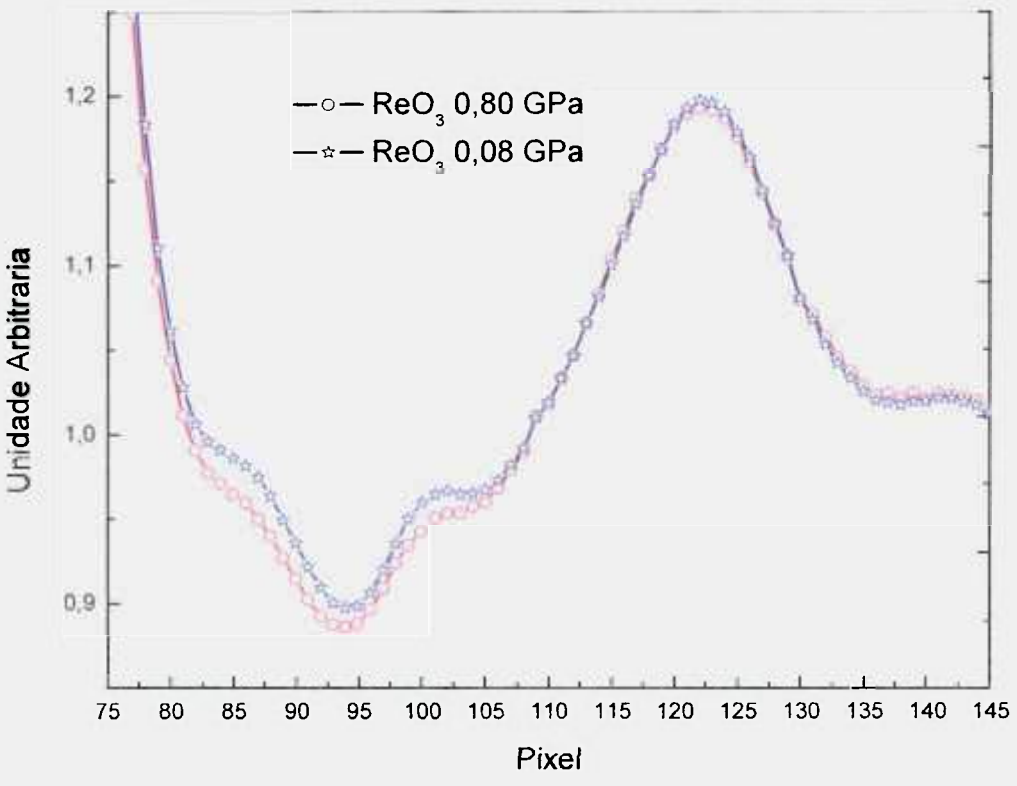


FIGURA 5.6 – Parte dos espectros de absorção do ReO_3 sob pressão, medidos na estação DXAS do LNLS.

Em medidas de absorção de raios X sob pressão realizadas pela primeira vez no país durante desenvolvimento de instrumentação para a estação DXAS do LNLS [154 - 159], observamos que o espectro de absorção do ReO_3 sob pressão da ordem de 1 GPa se diferencia do espectro à pressão ambiente e se torna mais parecido com os espectros dos supercondutores. Este espectro de absorção sob pressão, que é mostrado na FIG. 5.6, confirma resultados similares apresentados na literatura e mostrados na FIG. 5.7 [160].

Houser et al. [160] explicam essa mudança no espectro de absorção como sendo resultante de uma rotação coordenada dos octaedros, fazendo com que o ReO_3, que tem estrutura *Pm3m* à pressão ambiente, passe para uma estrutura

Im3m quando submetido à pressão hidrostática, conforme é mostrado na FIG. 5.8.

Medidas de absorção de raios X desde a temperatura ambiente até a temperatura de decomposição do ReO_3 (a 673 K)[161] mostram que ocorre a diminuição da simetria do octaedro de coordenação do Re e o aumento da carga efetiva do cátion, com o aumento da temperatura. Essa distorção do octaedro se inicia a partir de 380 K e, em 563 K, ocorre uma outra distorção mais severa. Estas distorções são explicadas por Kuzmin [161] como sendo devidas às modificações da estrutura eletrônica do ReO_3 pelo efeito Jahn-Teller. Na FIG. 5.9 são mostrados os espectros de absorção para as diversas temperaturas e na FIG. 5.10 é mostrado o modelo de Kuzmin para a evolução das distorções do octaedro com a temperatura.

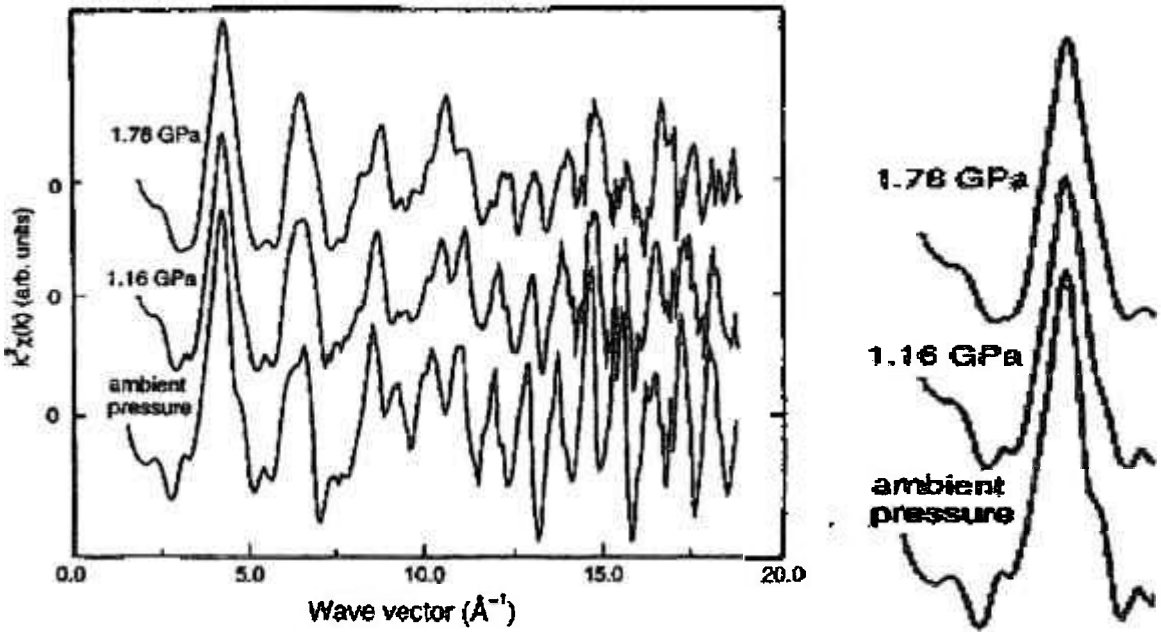


FIGURA 5.7 – Espectros de EXAFS de ReO_3 à pressão ambiente e sob pressão e, à direita, um detalhe ampliado da mesma figura [160], correspondendo aproximadamente à mesma região do espectro mostrada na FIG. 5.6.

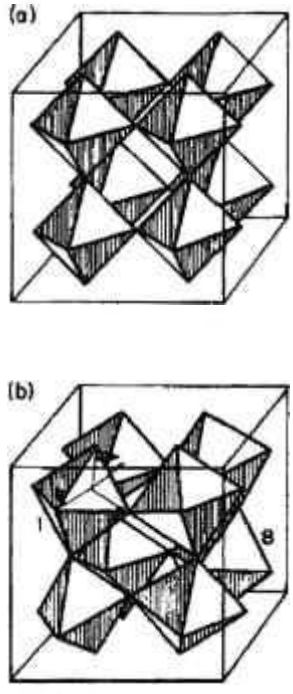


FIGURA 5.8 – Representação da estrutura do tipo perovskita *Pm3m* do ReO_3 à pressão ambiente (a) e a estrutura *Im3m* da fase de alta pressão e as rotações coordenadas do octaedro ReO_6 (b).[160]

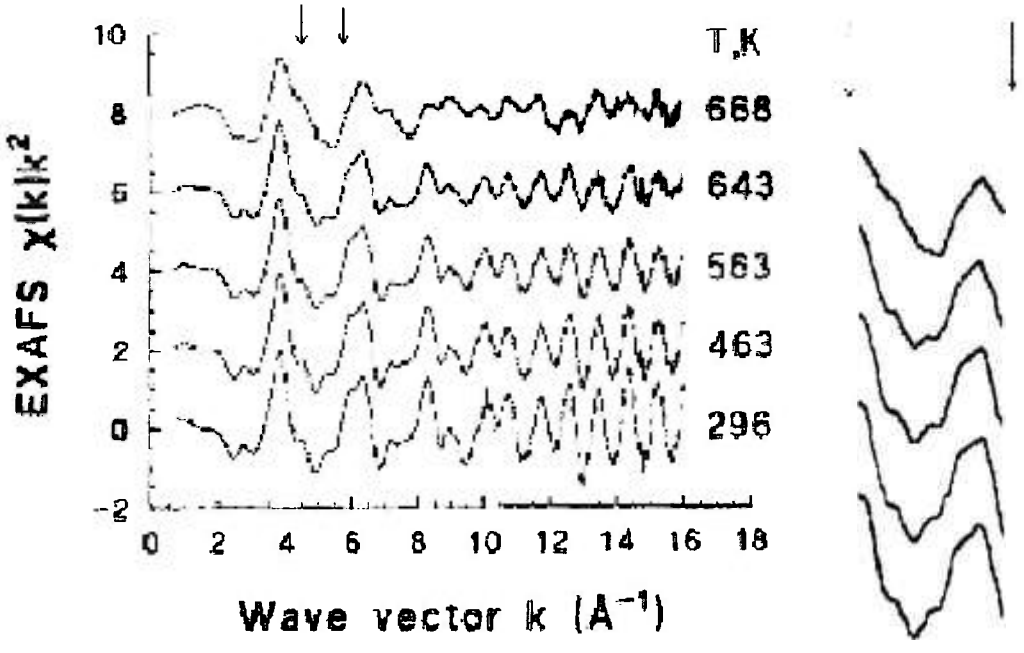


FIGURA 5.9 – Espectros de EXAFS de ReO_3 em diferentes temperaturas [161] e, à direita, um detalhe ampliado da mesma figura, correspondendo aproximadamente à mesma região do espectro mostrada na FIG. 5.5.

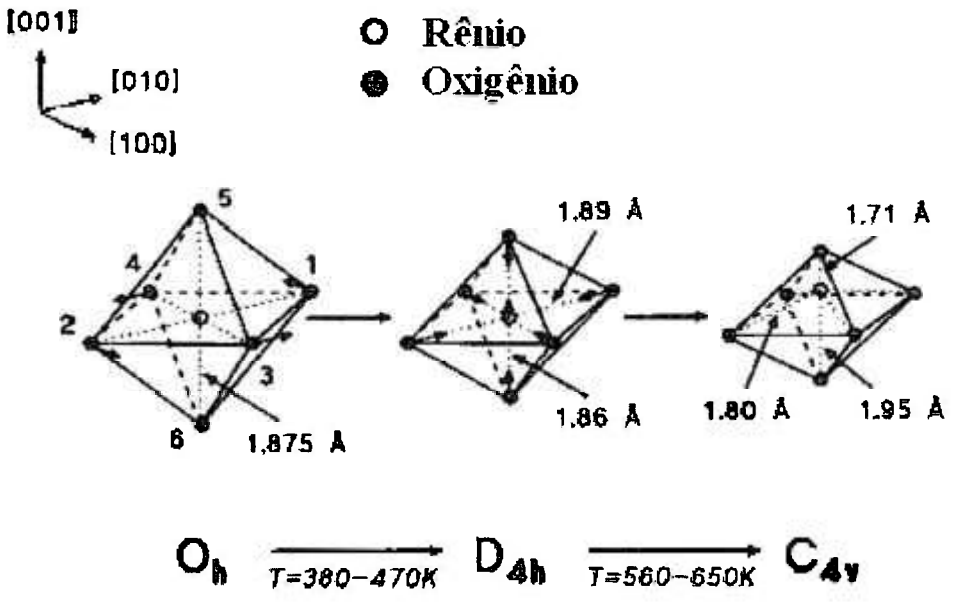


FIGURA 5.10 – Modelo de Kuzmin[161] para o decréscimo de simetria na primeira esfera de coordenação do ReO_3 com o aumento da temperatura.

Estas comparações indicam que o Re, na estrutura do composto supercondutor Hg,Re-1223, tem uma coordenação octaédrica distorcida, tal como a coordenação existente no ReO_2. Porém, como a valência do cátion Re no supercondutor é +7 e a simetria do grupo espacial *P 4/mmm* impõe restrições à distorção do octaedro no plano equatorial, essa coordenação assume uma configuração D_{4h} simétrica, de ligações mais curtas para os oxigênios do plano e de ligações mais longas para os oxigênios apicais, de modo a ajustar as distâncias de ligação à valência medida, que é da ordem de +7. Para o ReO_3, que à pressão ambiente tem uma coordenação octaédrica regular O_h, a coordenação do Re passa a ser um octaedro distorcido em altas pressões.

Os comportamentos da coordenação do Re nos óxidos em altas temperaturas e altas pressões permitem sugerir um modelo para o mecanismo da incorporação do Re na estrutura do supercondutor Hg-1223 durante a síntese. Como o composto é produzido a 850° C, o óxido de Re encontra-se acima da temperatura de decomposição do ReO_3. Durante o resfriamento rápido (-100° C/h) forma-se o óxido de Re, com uma coordenação octédrica (o que é comum a todos os óxidos de Re). Esta coordenação faz com que o cátion Re se localize nos corners da estrutura perovskita, que é o único sítio capaz de acomodar essa

coordenação octaédrica. Assim, como observado por Yamaura [40], o Re só pode ocupar substitucionalmente os sítios do Hg na estrutura dos compostos supercondutores da família Hg. Na continuidade do resfriamento o octaedro ReO_6, de simetria C_{4v}, sofre uma transição para D_{4h} entre 560 e 470 K. Abaixo de 380 K, onde o octaedro do óxido sofreria uma transição para a simetria O_h, o octaedro ReO_6 embebido na estrutura do composto $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ mantém a sua configuração D_{4h} por estar sujeito a uma condição similar à de aplicação de uma pressão externa. Na temperatura ambiente a coordenação octaédrica mantém a configuração D_{4h} com as distâncias de ligação Re – O dadas na TAB. 5.4 e o cátion assume a valência +7 por estar numa condição equivalente à que estaria quando submetido a uma pressão externa (esta condição é também conhecida por pressão química). Comparando-se os espectros de EXAFS à pressão ambiente de nossas amostras com os espectros de EXAFS de ReO_3 sob pressão de Houser [160] pode-se estimar que o valor desta pressão seria da ordem de 1GPa.

5.2 Análises de difração de raios X com refinamento pelo método de Rietveld

Os refinamentos dos dados de difração de raios X pelo método de Rietveld foram realizados em duas etapas. A primeira etapa, que foi denominada preliminar, visou obter um modelo estrutural de partida para as análises por EXAFS. Na segunda etapa foram feitos os refinamentos definitivos já com a introdução das distâncias de ligações Re – O obtidas por EXAFS.

5.2.1 Refinamentos preliminares

Antes do processo de refinamento os espectros de difração foram analisados, inicialmente com os programas comerciais de tratamento de dados e identificação de fases do difratômetro Rigaku e, principalmente, pela comparação manual com os bancos de dados de difração. Nesta etapa foram identificadas as

fases Hg,Re-1223, $HgCaO_2$, $BaCO_3$ e $BaCuO_{2,07}$, por comparação com o banco de dados PDF-2 do International Centre for Diffraction Data [162].

Das fases supercondutoras Hg,Re-1223 reportadas no banco de dados de estruturas PDF-ICCD [162] e sumarizadas na TAB. 5.6, a de estequiometria mais próxima às deste trabalho é a de número 82285, reproduzida na TAB. 5.7.

TABELA 5.6 – Fases cristalinas identificadas pelo PDF- ICDD [162]

Fase	Número PDF	Grupo espacial	Parâmetros (Å)
$Hg_{0,80}Re_{0,20}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$	51-0490	P4/mmm	a = 3,853 c = 15,683
$Hg_{0,79}Re_{0,132}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8,603}$	88-972	P4/mmm	a = 3,852 c = 15,735
$Hg_{0,68}Re_{0,22}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8,98}$	88-0973	P4/mmm	a = 3,851 c = 15,710
$Hg_{0,742}Re_{0,173}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8,76}$	88-0974	P4/mmm	a = 3,853 c = 15,703
$HgCaO_2$	86-0037	$R\bar{3}m$	a = 3,586 c = 18,653
$BaCO_3$	85-0720	Pmcn	a = 5,280 b = 8,830 c = 6,390
$Ba_{0,98}CuO_{2,07}$	84-1973	Im3m	a = 18,28

Os valores apresentados na TAB. 5.7, levantados por Chmaissem [42] para um composto similar aos do presente trabalho, por difração de nêutrons, foram utilizados como modelo de partida para os refinamentos pelo método de Rietveld das fases supercondutoras Hg,Re-1223.

TABELA 5.7 – Compilação da ficha 85285 do ICSD[163]

COL ICSD Collection Code 85285							
DATE Recorded Jun 2, 1999							
NAME Mercury rhenium barium calcium copper oxide (0.79/0.13/2/2/3/8.6)							
FORM (Hg0.79Re0.132)Ba2Ca2Cu3O8.603 = Ba2 Ca2 Cu3 Hg.79 O8.603 Re.132							
TITL Effect of Re substitution on the defect structure and superconducting properties of (Hg1-x Rex) Ba2 Can-1 Cun O2n+2+d (n=2,3,4)							
REF Physica C (Amsterdam) (152,1988-) PHYS C 292 (1997) 305-314							
AUT Chmaissem O, Guptasarma P, Welp U, Hinks D G, Jorgensen J D							
CELL a=3.853(0) b=3.853(0) c=15.736(0) α=90.0 β=90.0 γ=90.0 V = 233.6 Z=1							
SGR P 4/m m m (123) – tetragonal CLAS 4/mmm (Hermann-Mauguin) - D4h (Schoenflies)							
PRS tP17 ANX AB2C2D3X9							
PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	X	Y	Z	SOF
	Hg	1	2.000	1a	0.	0.	0.	0.79(1)
	Re	1	6.000	1a	0.	0.	0.	0.132(9)
	Ba	1	2.000	2h	1/2	1/2	0.1724(3)	
	Ca	1	2.000	2h	1/2	1/2	0.3939(3)	
	Cu	1	2.278	2g	0.	0.	0.2996(2)	
	Cu	2	2.278	1b	0.	0.	1/2	
	O	1	-2.000	4i	1/2	0.	0.2988(2)	
	O	2	-2.000	2g	0.	0.	0.1236(3)	
	O	3	-2.000	2e	1/2	0.	1/2	
	O	4	-2.000	4j	0.345(2)	0.345(2)	0.	0.1325(100)
	O	5	-2.000	1c	1/2	1/2	0.	0.073(16)
WYCK j i h2 g2 e c b a								
ITF Hg 1 B=0.67(6)								
ITF Re 1 B=0.67(6)								
ITF Ba 1 B=1.25(9)								
ITF Ca 1 B=0.49(6)								
ITF Cu 1 B=0.24(5)								
ITF Cu 2 B=0.42(8)								
ITF O 1 B=0.68(5)								
ITF O 2 B=1.30(9)								
ITF O 3 B=0.55(6)								
ITF O 4 B=0.1(3)								
ITF O 5 B=0.8(3)								
REM NDP (neutron diffraction from a powder)								
REM RVP								
RVAL 0.034								
TEST At least one temperature factor is implausible or meaningless but agrees with the value given in the paper. (Code 52)								

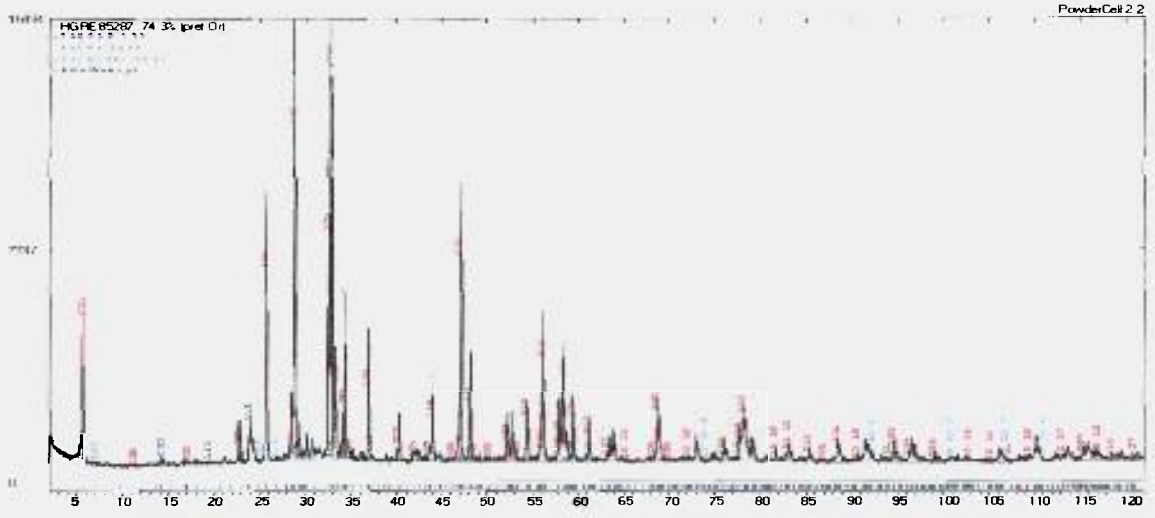


FIGURA 5.11 – Ajuste do espectro de difração da amostra A pelo programa Powdercell [164].

TABELA 5.8 – Resultados do ajuste pelo programa Powdercell [164] mostrado na FIG. 5.10.

Refinement of AmostraA.cpi

HGRE85287 74,27 vol.% (scf: 0,7138)
CAHGO2 3,69 vol.% (scf: 0,0355)
BACO3 10,50 vol.% (scf: 0,1010)
BACUO207 11,53 vol.% (scf: 0,1108)
R-values Rp=11,65 Rwp=16,07 Rexp=3,27

HGRE85287			
Parameter		old	new
Lattice	a:	3,8565	3,8563
	c:	15,7021	15,7008
profile	U:	0,0116	0,0256
PsVoigt1	V:	0,0180	0,0000
	W:	0,0018	0,0079
mixing	na:	0,9138	0,8886
	nb:	0,0000	-
pref. orient.	o1:	1,3644	1,9438
Rietv.-Toraya	o2:	0,2097	0,4427 (0 0 1)

CAHGO2			
parameter		old	new
lattice	a:	3,6444	-
	c:	18,7530	-
profile	U:	-0,1482	-
PsVoigt1	V:	0,0000	-
	W:	0,1808	-
mixing	na:	0,5052	-
	nb:	0,0000	-

BACO3			
parameter		old	new
lattice	a:	5,3112	-
	b:	8,9958	-
	c:	6,3768	-
profile	U:	0,0176	-
PsVoigt1	V:	0,0569	-
	W:	0,0182	-
mixing	na:	0,5670	-
	nb:	0,0001	-

BACUO207			
parameter		old	new
lattice	a:	18,2622	-
profile	U:	0,2774	-
PsVoigt1	V:	0,1370	-
	W:	0,0903	-
mixing	na:	0,5000	-
	nb:	0,0000	-

global parameters		
zero shift:	0,0000	-
Displacement:	0,0015	0,0069
backgr. polynom:	10	10

Como primeira opção para o tratamento dos dados utilizou-se o programa Powdercell[164] versão 2.4, que permite refinar alguns parâmetros, tais como parâmetros de rede, alargamento dos perfis e fatores de escala. Na FIG. 5.11 é mostrado um gráfico típico e, na TAB. 5.8, os resultados desse ajuste.

Esse ajuste, embora rudimentar quando comparado com o refinamento de Rietveld, oferece várias informações importantes que serviram como ponto de

partida dos refinamentos, tais como parâmetros de perfil, parâmetros de rede etc. Além disso, a análise cuidadosa desse ajuste permite algumas conclusões importantes. Primeiramente, pode se verificar a coincidência das fases propostas e as raias experimentais e a existência de raias ainda não identificadas. Além disso, observa-se que a primeira raia, correspondente à reflexão 001 da fase supercondutora tem uma forte assimetria e se sobrepõe ao espalhamento do feixe direto pelo ar. Observa-se também que as intensidades calculadas, principalmente para a fase supercondutora, apresentam grandes diferenças com as intensidades medidas, especialmente nas reflexões da família (00l). A intensidade calculada para a primeira reflexão (raia 001) é muito maior que a medida. A explicação disto é, principalmente, o fato da área iluminada pelo feixe neste ângulo ser maior que a superfície da amostra, além de possíveis efeitos de orientação preferencial.

Partindo dessas observações, iniciou-se o processo de refinamento de Rietveld utilizando primeiramente o programa DBWS 9807 [165] e, posteriormente, o programa FullProf[166]. O programa FullProf apresenta, atualmente, mais recursos que o DBWS, com mais ferramentas para o ajuste de perfil, correção de assimetrias, correção de orientação preferencial e correção de *background,* entre outras, além de uma interface gráfica mais amigável e prática. Um refinamento típico para a amostra A é apresentado na TAB. 5.9.

TABELA 5.9 – Condições do refinamento de Rietveld para a amostra A com o programa FullProf.

N° de fases	4
Fase 1	$Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$
Fase 2	$HgCaO_2$
Fase 3	$BaCO_3$
Fase 4	CuO
Função de perfil	Pseudo-Voigt assimetria de divergência axial
Background	Função polinomial de 6 coeficientes
Parâmetros refinados	*Background*, deslocamento da amostra, escala, parâmetros de rede, *parâmetros de largura, forma e assimetria dos perfis, orientação* preferencial, posições atômicas*, parâmetros térmicos* e fatores de ocupação atômica*. (* parâmetros refinados quando os valores convergiam de maneira estável).
Resíduos	Rp = 13,3; Rwp = 13,4; Rexp = 6,67; Chi^2 = 4,018
R-F Fase 1	4,64

O ajuste gráfico do refinamento mostrado na TAB. 5.9 pode ser visto na FIG. 5.12.

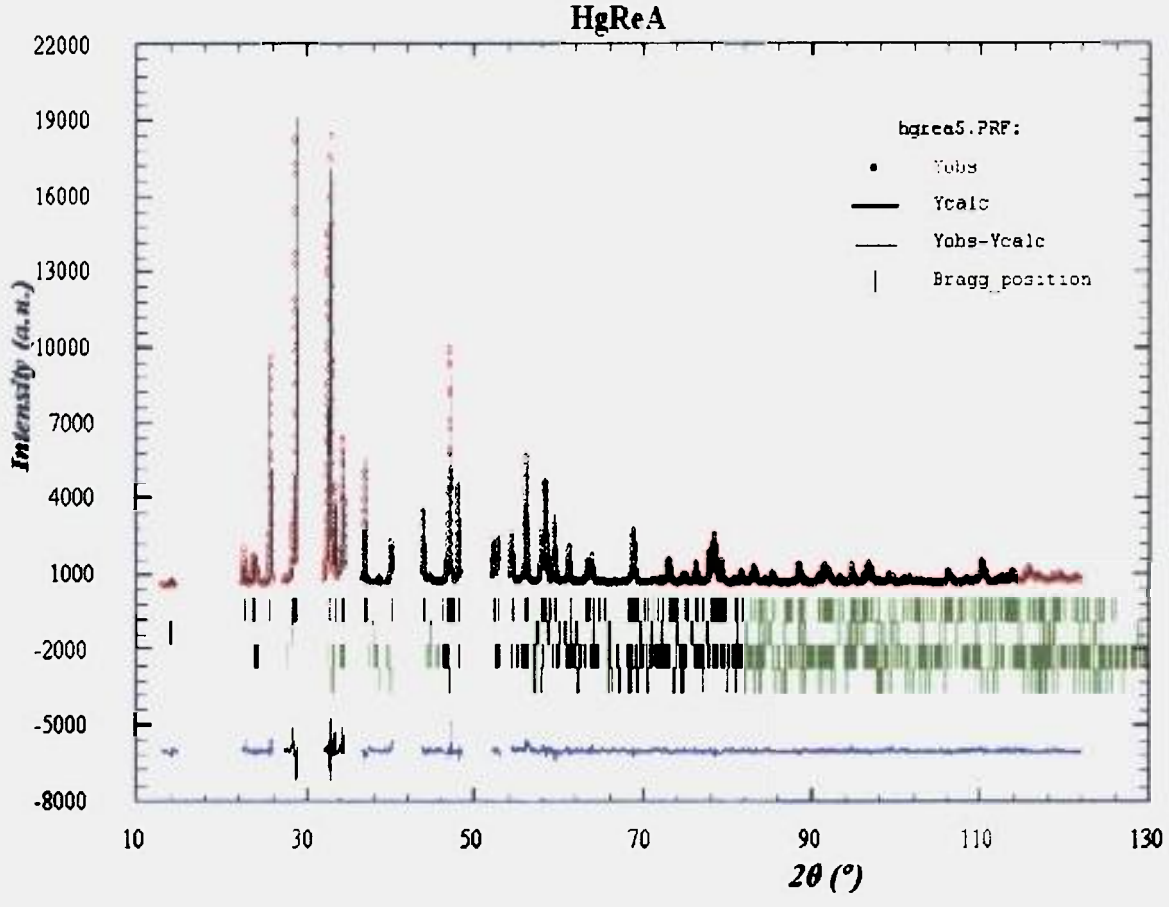


FIGURA 5.12 – Gráfico do refinamento da amostra A com o programa FullProf [166]

Os resultados desse refinamento para a fase supercondutora são apresentados na TAB. 5.10.

Os refinamentos com o programa FullProf para as três amostras, feitos de forma similar ao refinamento apresentado acima, forneceram resultados semelhantes, com resíduos da mesma ordem de grandeza. Pode-se observar na FIG. 5.12 que foram feitas exclusões de regiões do espectro, onde a existência de raias não pertencentes às fases refinadas indica a presença de fases não identificadas. Por meio destes refinamentos não foi possível fazer um bom ajuste das assimetrias dos perfis, e isto fez com que o resíduo chi^2 fosse da ordem de 4

e os resíduos RF^2 tivessem valores altos, denotando possíveis problemas no refinamento.

TABELA 5.10 – Resultados de um dos refinamentos da amostra A como apresentado pelo programa FullProf.

Refined structure parameters phase: 1					
Atm	X	Y	Z	B	occ.
Hg	0.00000	0.00000	0.00000	0.75000	0.04638
Re	0.00000	0.00000	0.00000	0.75000	0.01081
Ba	0.50000	0.50000	0.17146	1.06000	0.12500
Ca	0.50000	0.50000	0.39724	0.56000	0.12500
Cu1	0.00000	0.00000	0.29895	0.43000	0.12500
Cu2	0.00000	0.00000	0.50000	0.21000	0.06250
O1	0.50000	0.00000	0.29961	0.66000	0.25000
O2	0.00000	0.00000	0.12783	1.26000	0.12500
O3	0.50000	0.00000	0.50000	0.45000	0.12500
O4	0.31245	0.31245	0.00000	1.30000	0.04312
O5	0.50000	0.50000	0.00000	0.80000	0.00438
Direct cell parameters:					
a = 3.854085 b = 3.8540851 c = 15.688376 alpha = 90.000 beta = 90.000 gamma = 90.000					
Rp = 13.3 Rwp = 13.4 Re = 6.67 Chi2 = 4.018					
Phase: 1					
RF-factor = 4.64 Vol: 233.035(0.002) Fract(%): 82.17(0.26)					
Phase: 2					
RF-factor = 6.92 Vol: 203.245(0.051) Fract(%): 5.64(0.12)					
Phase: 3					
RF-factor = 6.37 Vol: 303.702(0.104) Fract(%): 9.68(0.12)					
Phase: 4					
RF-factor = 11.2 Vol: 78.682(0.046) Fract(%): 2.52(0.15)					

Como estes refinamentos, até então, não se mostravam satisfatórios, optou-se por passar a utilizar o programa GSAS [167] que, entre os usuários do método de Rietveld, é considerado um dos que têm melhores recursos matemáticos no ajuste de perfis, correção de background, correção de orientação preferencial e correção da absorção por rugosidade superficial, entre outros. Além disso, o programa GSAS fornece um recurso de grande utilidade para controlar e evitar a divergência durante os ciclos de refinamento, denominado "Marquardt Dumping" [167].

Quando iniciamos a utilização do programa GSAS, foram ainda encontradas dificuldades no ajuste da função de perfil e, como forma de melhorar este ajuste, introduziu-se uma segunda fase supercondutora idêntica à primeira. Este procedimento é normalmente usado como uma forma de levar em conta uma distribuição bimodal de tamanhos de cristalitos, que resultam na sobreposição de

duas funções de perfil diferentes: um perfil mais estreito para os cristalitos maiores e um perfil mais alargado para os cristalitos menores. Simultaneamente a esta tentativa, teve-se a oportunidade de realizar uma medida de difração de uma das amostras, na estação XRD1 do LNLS. Esta medida foi realizada num curto intervalo de tempo, durante a execução de um outro projeto. Por essa razão, só pôde ser realizada numa única amostra e em condições não ideais (passo de contagem 0,02° e intensidade relativamente baixa). Esse espectro de difração, feito em energia próxima à energia da raia $Cu_{K\alpha}$, é mostrado na FIG. 5.13. Essa medida, embora não tenha qualidade para um refinamento em razão da baixa resolução devida ao pouco tempo disponível, serviu para elucidar o problema da assimetria da reflexão 001 que vinha sendo encontrada nas medidas feitas em laboratório. Nestas medidas ocorria uma intensa assimetria na reflexão 001, que vinha sendo considerada como sendo causada pela divergência axial do feixe de raios X, e que não se conseguia ajustar bem por nenhuma função disponível nos programas de Rietveld.

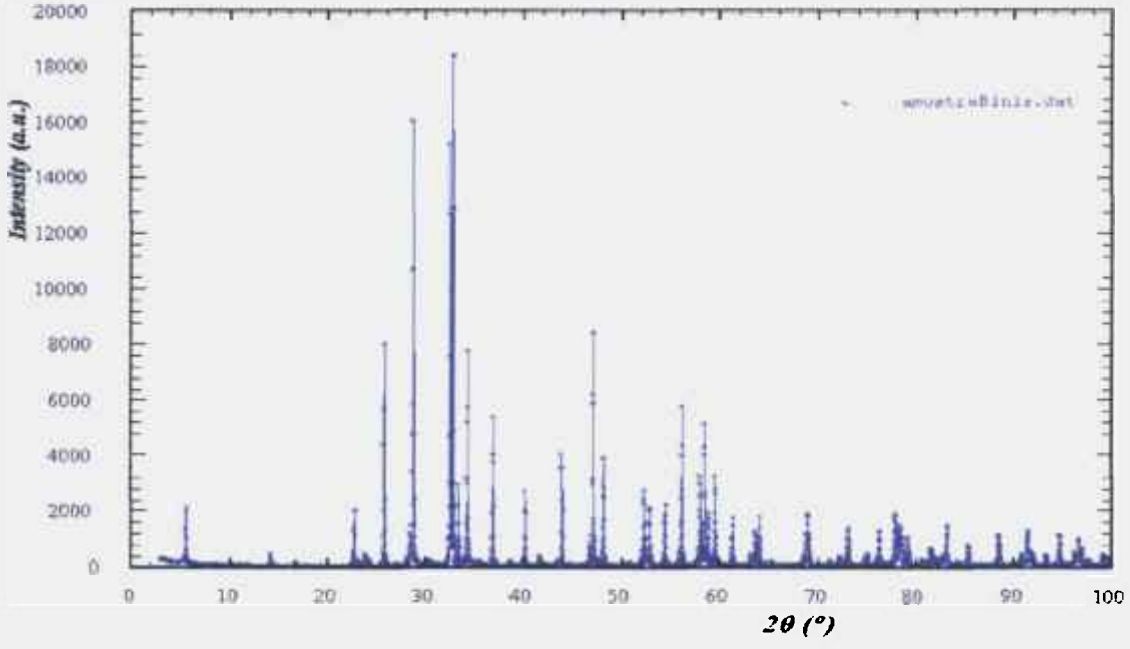


FIGURA 5.13 – Espectro de difração da amostra B medido no LNLS.

Analisando em detalhe a reflexão 001 desse difratograma pode-se verificar que ocorre uma "quase-separação" ou "split" da reflexão 001 da fase HgRe-1223, conforme é mostrado na FIG. 5.14.

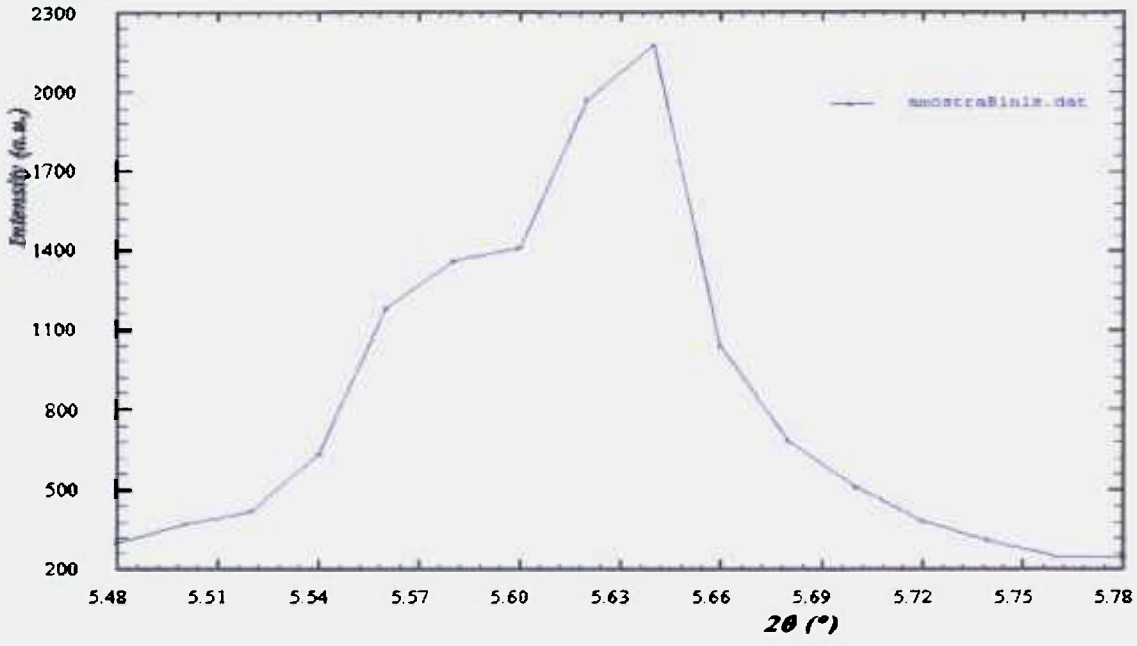


FIGURA 5.14 – Detalhe da reflexão 001 do difratograma feito no LNLS

Nas medidas feitas em equipamento convencional não há a resolução desse "split", e o resultado se confunde com o efeito de assimetria axial devido à óptica parafocal do feixe de raios X na geometria de Bragg-Brentano. Essa assimetria foi observada também, embora menos acentuada, para as reflexões de baixos ângulos nas medidas feitas nos difratômetros convencionais, com o padrão de LaB_6.

A aparente assimetria dos perfis de difração, que não era perfeitamente ajustada no refinamento de Rietveld com dados de equipamento de laboratório, pôde ser resolvida nessa medida, o que levou a formular-se a hipótese da existência de duas fases supercondutoras com a mesma estrutura, porém com uma pequena diferença nos parâmetros de rede.

A revisão na literatura e nos bancos de dados PDF2 [162] e ICSD [163] apresentada no CAP. 1 mostra que, tanto o composto Hg-1223 como o composto dopado Hg,Re-1223, apresentam simetria cristalina do grupo espacial *P 4/mmm*. Entretanto, o composto dopado tem parâmetros de cela unitária ligeiramente menores que o não dopado. O "split" da reflexão *001* da fase supercondutora leva à hipótese de que poderia estar havendo a segregação de duas fases supercondutoras, sendo uma delas Hg,Re-1223 com parâmetros de cela menores e a outra Hg-1223 com parâmetros maiores, especialmente o parâmetro c.

Calculando-se, a partir da FIG. 5.14, a diferença entre os parâmetros *c* das duas fases seria da ordem de 0,02 Å.

Esse achado experimental veio a corroborar a necessidade de introduzir as duas fases supercondutoras nos refinamentos de Rietveld, visando acomodar uma possível distribuição bimodal de tamanhos de cristalitos. É comum nos refinamentos de Rietveld, quando não se obtém um bom ajuste de perfil, tentar-se ajustar duas fases e permitir que o refinamento acomode as funções de perfil para dois alargamentos distintos, o que significaria dois diferentes tamanhos médios de cristalitos [127]. Ao se fazer isso, os refinamentos não apenas se ajustaram melhor com dois alargamentos distintos, como também indicaram que os parâmetros de rede dessas duas fases eram ligeiramente diferentes, tal como indicado pelo "split" da medida com radiação síncrotron. A partir dessa nova estratégia de refinamento com a introdução das duas fases cristalinas, passou-se a utilizar o programa GSAS [167] e começou-se a obter melhores ajustes dos refinamentos. Isto resultou em melhor definição das reflexões e permitiu identificar outras fases residuais minoritárias.

A determinação experimental da existência de duas fases supercondutoras coexistindo nas amostras do supercondutor Hg,Re-1223 é outra contribuição original deste trabalho. Em nossa rigorosa revisão bibliográfica, apresentada no CAP. 1, não foi encontrado nenhum trabalho experimental que houvesse reportado esse comportamento.

Conforme discutido no CAP. 4, as medidas de difração realizadas na estação XPD do LNLS não apresentaram a qualidade necessária para que os dados fossem utilizados para refinamentos pelo método de Rietveld. Entretanto, estes espectros de difração, obtidos em duas energias, permitiram confirmar, não apenas a existência de duas fases supercondutoras, como também que uma destas fases é mais rica em Re que a outra. As medidas foram realizadas na energia de 8950 eV e na energia de 10600 eV (próxima à energia da borda L_{III} do Re). Com a medida feita nesta última energia, o espalhamento dos átomos de Re foi ressaltado pelo espalhamento anômalo junto à borda de absorção, fazendo com que a intensidade difratada pela fase rica em Re fosse amplificada em relação à medida feita na outra energia.

Os dois espectros de difração para uma mesma amostra (amostra C) são mostrados nas FIG. 5.15 e 5.16. [168].

Conforme pode ser visto nos detalhes da reflexão 001 inseridos nas FIG. 5.15 e 5.16, não foi possível fazer um ajuste de função a essas reflexões com uma única curva. O melhor ajuste obtido foi para duas funções Lorentzianas deslocadas entre si.

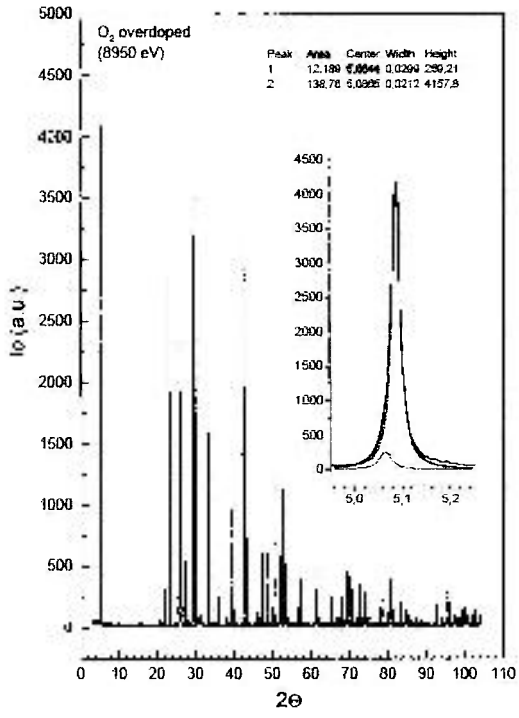


FIGURA 5.15 – Espectro de difração da amostra C medido na energia de 8950 eV no LNLS. Na figura inserida é mostrado o detalhe da reflexão 001 [168].

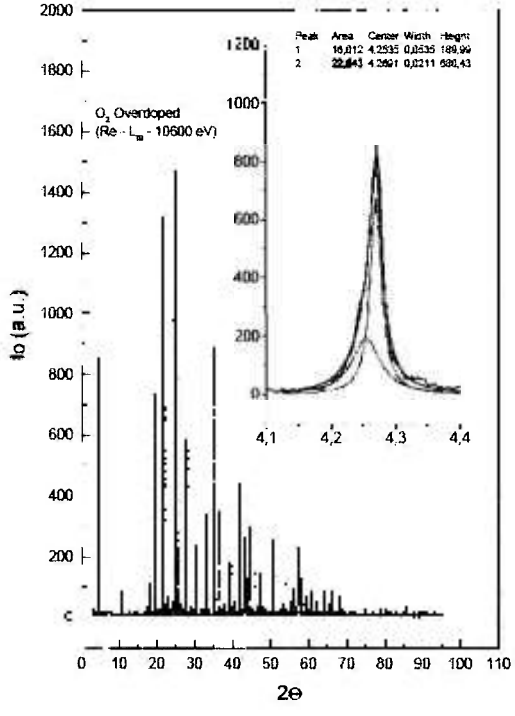


FIGURA 5.16 – Espectro de difração da amostra C medido na energia de 10600 eV no LNLS. Na figura inserida é mostrado o detalhe da reflexão 001 [168].

É fato bem conhecido que a forma de perfis de difração com fonte síncrotron é essencialmente Lorentziana [122, 137]. O ajuste dessa reflexão por duas curvas de Lorentz deslocadas confirma a existência de duas raias de difração de raios X parcialmente sobrepostas, referentes às raias 001 das duas fases supercondutoras.

Embora não tenha sido possível estabelecer-se uma relação quantitativa, do ponto de vista qualitativo o fato das razões entre as áreas integradas das duas curvas ajustadas às reflexões 001 para, cada energia, serem diferentes é um indicativo de que as composições dessas fases são diferentes. Isto é mais um indício que reforça a hipótese de que uma fase seja mais rica em Re que a outra, uma vez que a estequiometria dos demais elementos é basicamente igual em ambas as fases, conforme confirmam os refinamentos finais, apresentados no CAP. 5.2.2.

Estes espectros, por terem menores alargamentos que os medidos em laboratório, melhoraram a resolução de diversas reflexões que se apresentavam sobrepostas e permitiram, assim, a identificação de outras fases residuais minoritárias não identificadas anteriormente.

A partir destes avanços obtidos, passou-se a fazer os refinamentos de Rietveld visando obter os modelos estruturais que viriam a ser usados pelo programa ATOMS [144, 145] para o modelamento de EXAFS. Nestes refinamentos utilizou-se um artifício para poder utilizar todo o espectro medido em laboratório. Conforme já foi mencionado anteriormente, para um goniômetro de raio 185 mm, com fenda de divergência de 0,5°, seria necessário que a amostra tivesse ao menos 61,7 mm de comprimento na direção de incidência do feixe para uma medida a partir de 3° ou, para essa configuração com uma amostra de aproximadamente 20 mm de comprimento, o menor ângulo de medida seria $2\theta_{min}$= 9,3°. Para ângulos menores que este o feixe estará iluminando parte do porta-amostras de vidro, e o espectro registrado terá intensidades menores do que teria se todo o feixe de raios X estivesse sendo difratado. A intensidade difratada é proporcional ao volume de amostra que está difratando e, na geometria de Bragg-Brentano, esse volume é constante para qualquer ângulo, desde que o feixe incida inteiramente na amostra. Como no presente caso não seria possível dispor uma amostra de tamanho tal que todo o feixe incidisse na

amostra para uma medida a partir de 3°, simulou-se esse efeito como sendo equivalente à absorção por rugosidade superficial.

A rugosidade superficial da amostra provoca uma intensa redução das intensidades das reflexões de Bragg a baixos ângulos e é causada por um gradiente na densidade de empacotamento da amostra em função da profundidade [132]. Materiais com alta absorção são mais susceptíveis aos efeitos de rugosidade superficial que, se não forem corrigidos, podem fazer com que os valores de fatores de deslocamento atômico assumam valores negativos. No programa GSAS há vários métodos de correção de absorção, sendo que as funções de absorção de números três e quatro são duas formas para o efeito de rugosidade superficial na geometria de Bragg-Brentano, com dois coeficientes refináveis: A_{B1} e A_{B2}. A função número três, que foi utilizada para essa correção, é uma forma normalizada da função descrita por Pitschke, Hermann e Mattern [169]:

$$A_b = \frac{1 - A_{B1}\left(1/\sin\Theta - A_{B2}/\sin^2\Theta\right)}{1 - A_{B1} + A_{B1}A_{B2}}$$

Estes refinamentos preliminares, utilizando a correção de rugosidade superficial para compensar a variação do volume de amostra que difrata os raios X a baixo ângulo, embora conceitualmente incorretos, apresentaram resíduos aceitáveis. Obviamente seus resultados para posições atômicas, deslocamentos atômicos e ocupação atômica estão comprometidos pela utilização desta correção. Entretanto, estes resultados foram usados apenas para o modelo teórico dos cálculos de EXAFS. Os resultados destes refinamentos preliminares são apresentados nas TAB. 5.11 a 5.16 e nas FIG. 5.17 a 5.22 abaixo.

TABELA 5.11 – Resultados do refinamento preliminar da fase HgRe-1223 da amostra A.

Amostra A

Crystal data

Formula sum	$Hg_{0.82}\ Re_{0.18}\ Ca_2\ Ba_2\ Cu_3\ O_{8.75}$
Formula weight	878.99
Crystal system	tetragonal
Space group	*P* 4/m m m (no. 123)
Unit cell dimensions	*a* = 3.8547(1) Å
	c = 15.6899(1) Å
Cell volume	233.13(1) $Å^3$
Z	1
Density, calculated	6.260 g/cm^3
Pearson code	tP21
Formula type	NO2P2Q3R13
Wyckoff sequence	kih^2g^2fdcb

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $Å^2$)

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
Hg	1*d*	0.82	½	½	½	0.0141
Re	1*d*	0.18	½	½	½	0.0141
Ca	2*g*		0	0	0.89643	0.0080
Ba	2*g*		0	0	0.32852	0.0080
Cu1	1*c*		½	½	0	0.0057
Cu2	2*h*		½	½	0.79889	0.0080
O1	2*f*		0	½	0	0.0160
O2	4*i*		0	½	0.79999	0.0159
O3	1*b*	0.03	0	0	½	0.0210
O4	2*h*		½	½	0.61579	0.0130
O5	4*k*	0.18	0.08686	0.08686	½	0.0210

Selected geometric parameters (Å, °)

Re — $O5^{i}$	2.252	HgRe — O4	1.817
Re — $O5^{ii}$	2.252	Hg — $O3^{v}$	2.726
Re — O5	2.252	Hg — $O3^{vi}$	2.726
Re — $O5^{iii}$	2.252	Hg — O3	2.726
HgRe — $O4^{iv}$	1.817	Hg — $O3^{vii}$	2.726

FIGURA 5.17 – Cela unitária da fase HgRe-1223 da amostra A obtida pelo refinamento preliminar com o programa GSAS.

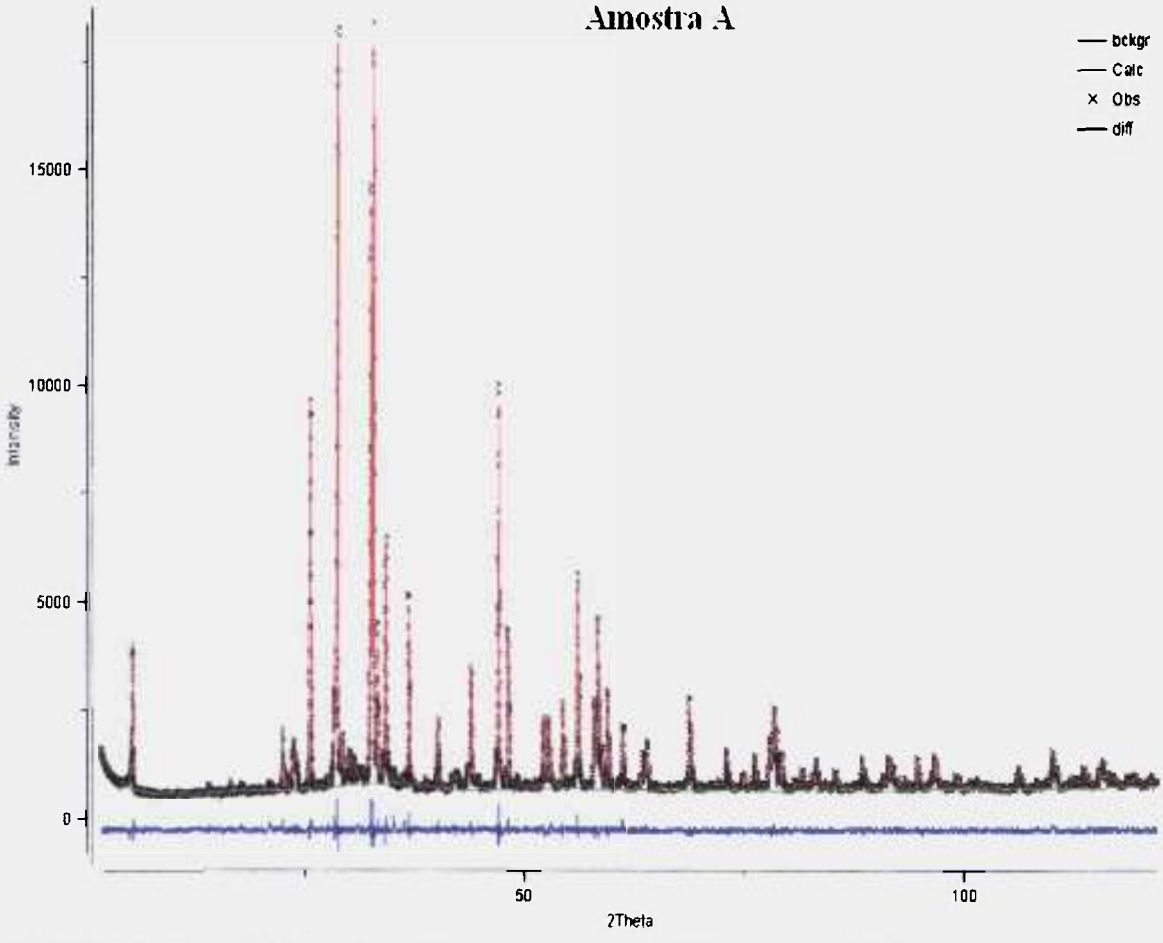


FIGURA 5.18 – Gráfico do refinamento preliminar da amostra A.

TABELA 5.12 – Resultados do refinamento preliminar da fase HgRe-1223 da amostra A.

Powder data	statistics	Fitted		-Bknd			
Bank Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	DWd	Integral
Hstgm1 PXC1	11999 21433.	0.0437	0.0337	0.0367	0.0311	1.136	0.893
Powder totals	11999 21433.	0.0437	0.0337	0.0367	0.0311	1.136	

Cycle1602 There were 11999 observations.

Reduced CHI**2 = 1.833 for 309 variables

Histogram 1 Type PXC Nobs= 2799 R(F**2) = 0.0589

Phase/element fractions for phase no. 1 - HgRe 1223

Wt. Frac.: 0.71822

Phase/element fractions for phase no. 2 – Hg 1223

Wt. Frac.: 0.65385E-01

Phase/element fractions for phase no. 3 – HgCaO2

Wt. Frac.: 0.11711E-01

Phase/element fractions for phase no. 4 – Hg 1212

Wt. Frac.: 0.48398E-01

Phase/element fractions for phase no. 5 – CaCuO2

Wt. Frac.: 0.77628E-01

Phase/element fractions for phase no. 6 - HgO

Wt. Frac.: 0.11649E-01

Phase/element fractions for phase no. 7 – BaCuO2

Wt. Frac.: 0.67013E-01

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
Phase 1	3.854676	3.854676	15.689974	90.000	90.000	90.000	233.130
Phase 2	5.249598	8.883025	6.434614	90.000	90.000	90.000	300.061
Phase 3	3.610395	3.610395	18.606596	90.000	90.000	120.00	210.042
Phase 4	3.869019	3.869019	15.703259	90.000	90.000	90.000	235.067
Phase 5	2.809157	6.320901	10.570512	90.000	90.000	90.000	187.694
Phase 6	6.638325	5.535839	3.428285	90.000	90.000	90.000	125.985
Phase 7	18.281322	18.281322	18.281322	90.000	90.000	90.000	6109.741

TABELA 5.13 – Resultados do refinamento preliminar da fase HgRe-1223 da amostra B.

Amostra B

Crystal data

Formula sum	$Hg_{0.82}\ Re_{0.18}\ Ca_2\ Ba_2\ Cu_3\ O_{8.82}$
Formula weight	887.31
Crystal system	tetragonal
Space group	*P* 4/m m m (no. 123)
Unit cell dimensions	*a* = 3.8542(1) Å
	c = 15.6900(1) Å
Cell volume	233.07(1) $Å^3$
Z	1
Density, calculated	6.321 g/cm^3
Pearson code	P21
Formula type	NO2P2Q3R13
Wyckoff sequence	kih^2g^2fdcb

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $Å^2$)

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
Hg	1*d*	0.82	½	½	½	0.0147
Re	1*d*	0.18	½	½	½	0.0147
Ca	2*g*		0	0	0.89475	0.0086
Ba	2*g*		0	0	0.32868	0.0088
Cu1	1*c*		½	½	0	0.0052
Cu2	2*h*		½	½	0.79883	0.0086
O1	2*f*		0	½	0	0.0098
O2	4*i*		0	½	0.79931	0.0098
O3	1*b*	0.10	0	0	½	0.0193
O4	2*h*		½	½	0.62142	0.0108
O5	4*k*	0.18	0.14557	0.14557	½	0.0227

Selected geometric parameters (Å, °)

Re — $O5^{i}$	1.932	HgRe — O4	1.905
Re — $O5^{ii}$	1.932	Hg — $O3^{v}$	2.725
Re — O5	1.932	Hg — $O3^{vi}$	2.725
Re — $O5^{iii}$	1.932	Hg — O3	2.725
HgRe — $O4^{iv}$	1.905	Hg — $O3^{vii}$	2,725

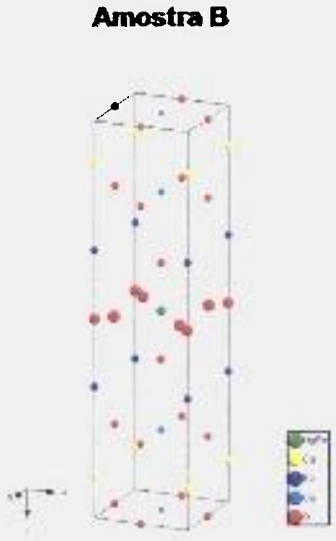


FIGURA 5.19 – Cela unitária da fase HgRe-1223 da amostra B obtida pelo refinamento preliminar com o programa GSAS.

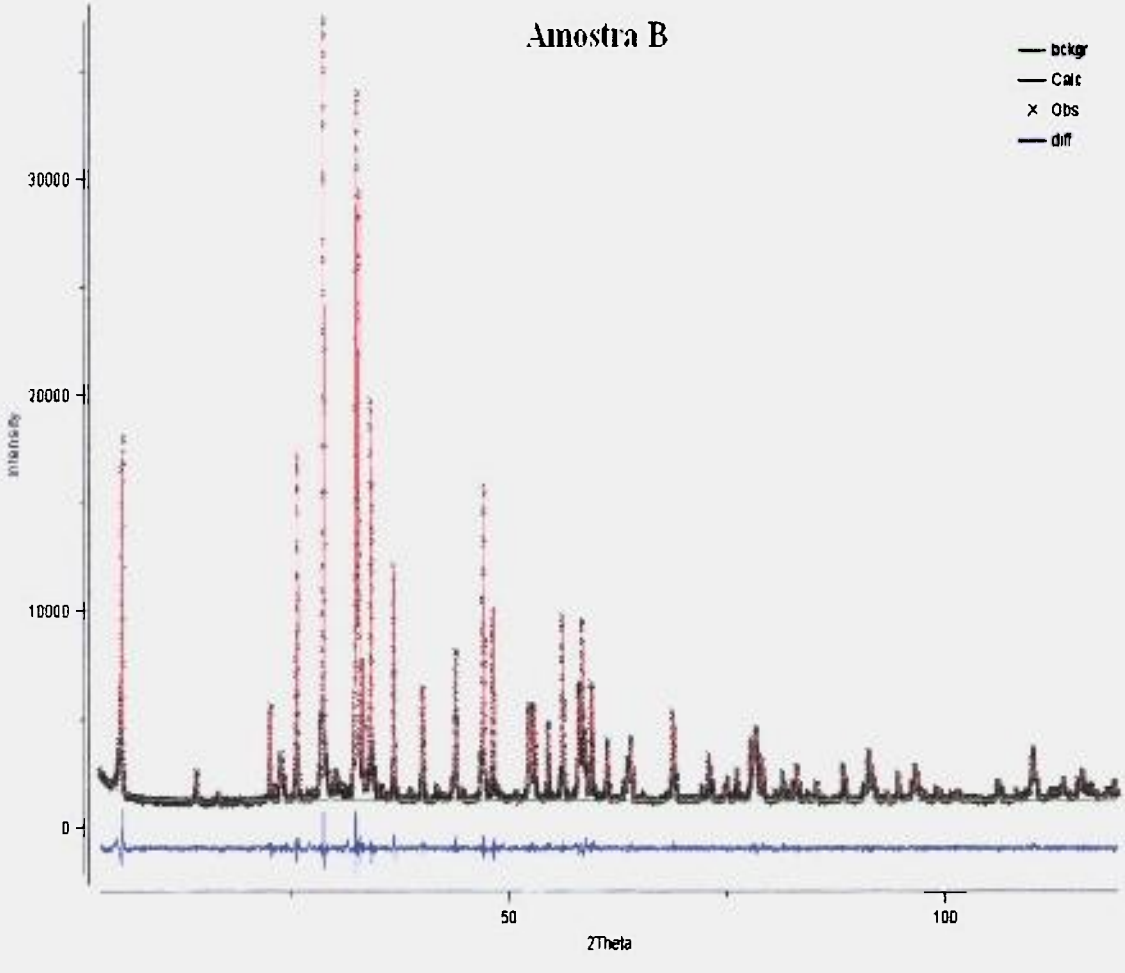


FIGURA 5.20 – Gráfico do refinamento preliminar da amostra B.

TABELA 5.14 – Resultados do refinamento preliminar da fase HgRe-1223 da amostra B.

Powder data	statistics	Fitted		-Bknd			
Bank Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	DWd	Integral
Hstgm1 PXC1	11699 31859.	0.0375	0.0283	0.0369	0.0285	0.769	0.929
Powder totals	11699 31859.	0.0375	0.0283	0.0369	0.0285	0.769	
Cycle1033 There were 11699 observations.							
Reduced CHI**2 = 2.736 for 53 variables							
Histogram 1 Type PXC Nobs= 1675 R(F**2) = 0.0310							
Phase/element fractions for phase no. 1 – HgRe 1223							
Wt. Frac.: 0.64227							
Phase/element fractions for phase no. 2 – Hg 1223							
Wt. Frac.: 0.15263							
Phase/element fractions for phase no. 3 – HgCaO2							
Wt. Frac.: 0.26033E-01							
Phase/element fractions for phase no. 4 – BaCO3							
Wt. Frac.: 0.39199E-01							
Phase/element fractions for phase no. 5 – CaCuO2							
Wt. Frac.: 0.69521E-01							
Phase/element fractions for phase no. 6 - HgO							
Wt. Frac.: 0.74385E-02							
Phase/element fractions for phase no. 7 - CuO							
Wt. Frac.: 0.62907E-01							
Lattice parameters for powder data:							

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
Phase1	3.854173	3.854173	15.689984	90.000	90.000	90.000	233.069
Phase 2	3.853710	3.853710	15.709526	90.000	90.000	90.000	233.303
Phase 3	3.610512	3.610512	18.959522	90.000	90.000	120.00	214.040
Phase 4	5.307197	8.919402	6.433982	90.000	90.000	90.000	304.566
Phase 5	2.804941	6.317901	10.574786	90.000	90.000	90.000	187.399
Phase 6	3.523072	3.523072	8.850611	90.000	90.000	120.00	95.136
Phase 7	4.718659	.457529	5.132073	90.000	99.658	90.000	82.542

TABELA 5.15 – Resultados do refinamento preliminar da fase HgRe-1223 da amostra C.

Amostra C

Crystal data	
Formula sum	$Hg_{0.82}\ Re_{0.18}\ Ca_2\ Ba_2\ Cu_3\ O_{9.03}$
Formula weight	888.85
Crystal system	tetragonal
Space group	*P* 4/m m m (no. 123)
Unit cell dimensions	*a* = 3.8544(1) Å
	c = 15.6902(1) Å
Cell volume	233.10(1) $Å^3$
Z	1
Density, calculated	6.332 g/cm^3
Pearson code	tP21
Formula type	NO2P2Q3R13
Wyckoff sequence	kih^2g^2fdcb

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $Å^2$)

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
Hg	1*d*	0.82	½	½	½	0.0145
Re	1*d*	0.18	½	½	½	0.0145
Ca	2*g*		0	0	0.89501	0.0089
Ba	2*g*		0	0	0.32858	0.0090
Cu1	1*c*		½	½	0	0.0069
Cu2	2*h*		½	½	0.79801	0.0086
O1	2*f*		0	½	0	0.0089
O2	4*i*		0	½	0.79644	0.0093
O3	1*b*	0.31	0	0	½	0.0183
O4	2*h*		½	½	0.62262	0.0132
O5	4*k*	0.18	0.18724	0.18724	½	0.0183

Selected geometric parameters (Å, °)

Re — $O5^{i}$	1.705	HgRe — O4	1.924
Re — $O5^{ii}$	1.705	Hg — $O3^{v}$	2.725
Re — O5	1.705	Hg — $O3^{vi}$	2.725
Re — $O5^{iii}$	1.705	Hg — O3	2.725
HgRe — $O4^{iv}$	1.924	Hg — $O3^{vii}$	2.725

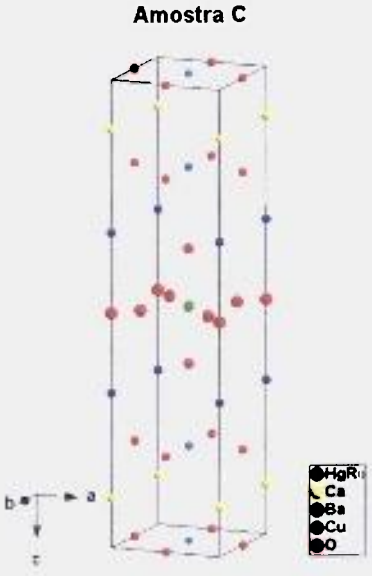


FIGURA 5.21 – Cela unitária da fase Hg,Re-1223 da amostra C obtida pelo refinamento preliminar com o programa GSAS.

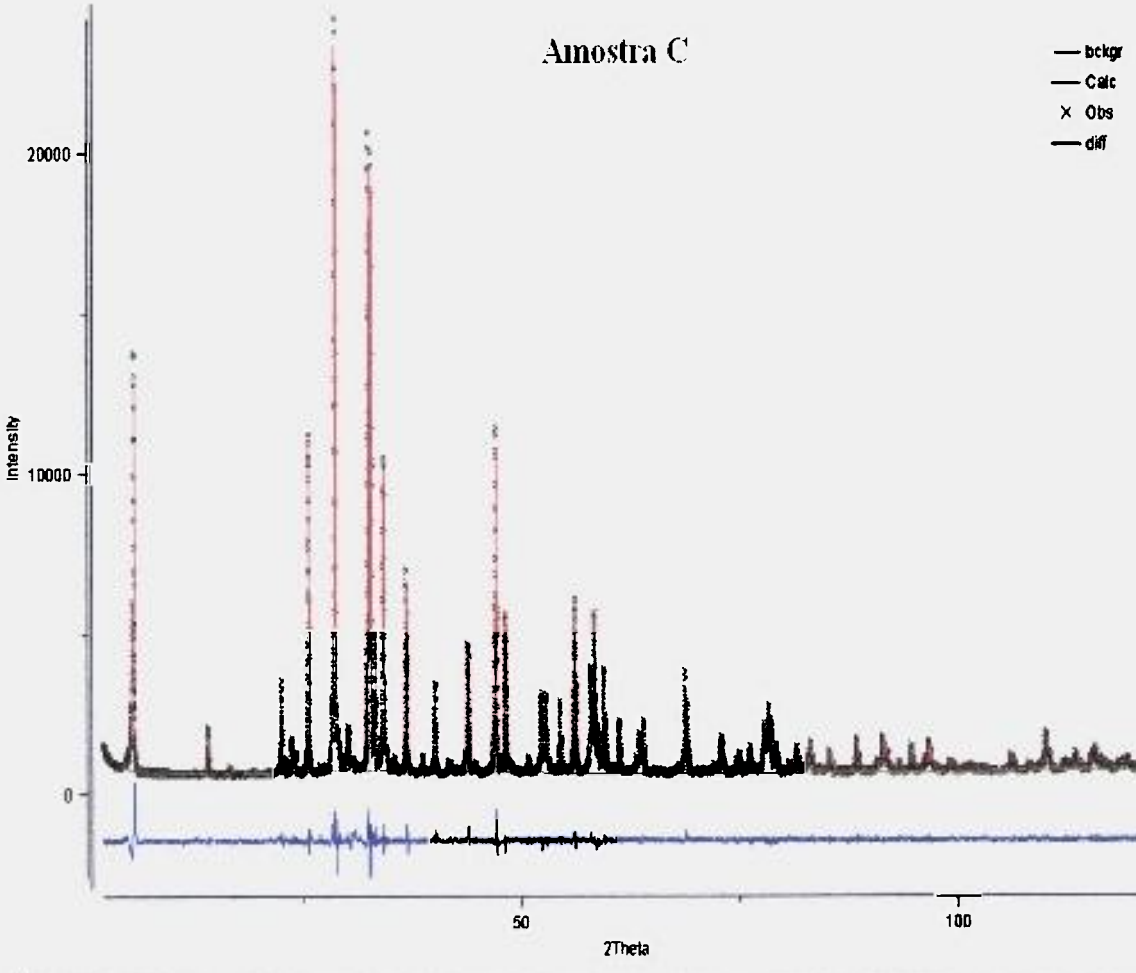


FIGURA 5.22 – Gráfico do ajuste preliminar pelo programa GSAS para a amostra C.

TABELA 5.16 – Resultados do Refinamento preliminar de Rietveld da amostra C

Powder data statistics			Fitted		-Bknd			
Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	DWd	Integral
Hstgm1	PXC1	11999 34306.	0.0522	0.0395	0.0549	0.0416	0.737	0.901
Powder totals		11999 34306.	0.0522	0.0395	0.0549	0.0416	0.737	
Cycle1854 There were 11999 observations.								
Reduced CHI**2 = 2.872 for 55 variables								
Histogram 1 Type PXC Nobs= 1622 R(F**2) = 0.0442								
Phase/element fractions for phase no. 1 – HgRe 1223								
Wt. Frac.: 0.74439								
Phase/element fractions for phase no. 2 – BaCO3								
Wt. Frac.: 0.52118E-01								
Phase/element fractions for phase no. 3 – HgCaO2								
Wt. Frac.: 0.40482E-01								
Phase/element fractions for phase no. 4 – CaCuO2								
Wt. Frac.: 0.72992E-01								
Phase/element fractions for phase no. 5 – CuO								
Wt. Frac.: 0.37405E-01								
Phase/element fractions for phase no. 6 – Hg 1223								
Wt. Frac.: 0.52611E-01								
Lattice parameters for powder data:								
	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume	
Phase 1	3.854441	3.854441	15.690236	90.000	90.000	90.000	233.105	
Phase 2	5.306775	8.905170	6.436192	90.000	90.000	90.000	304.160	
Phase 3	3.588783	3.588783	18.653088	90.000	90.000	120.00	208.054	
Phase 4	2.803849	6.312924	10.544475	90.000	90.000	90.000	186.642	
Phase 5	4.701216	3.422583	5.120799	90.000	99.602	90.000	81.241	
Phase 6	3.890842	3.890842	15.712205	90.000	90.000	90.000	237.862	

Nestes refinamentos a origem da cela unitária da fase 1 foi deslocada de x y z para as coordenadas x+½ y+½ z+½ e foi tentado refinamento das posições atômicas do oxigênio de coordenação planar do Re (oxigênio O5) e a ocupação do oxigênio O_{δ}. Os resultados destes refinamentos para a estrutura cristalina da fase Hg,Re-1223 foram usados como *input* do programa ATOMS, conforme descrito no item 5.1.2.

5.2.2 – Refinamentos finais

Os refinamentos finais foram feitos com as distâncias de ligação Re – O e os deslocamentos atômicos obtidos por EXAFS, dados na TAB. 5.4, mantidos como parâmetros não refinados. A ocupação do oxigênio da primeira esfera de coordenação foi refinada com um vínculo à ocupação do Re, uma vez que esse oxigênio vai estar presente somente se o sítio do cátion for ocupado pelo Re. Os deslocamentos atômicos para o sítio 000, ocupados tanto pelo Hg como pelo Re foram refinados com vínculo. O oxigênio central do plano basal da cela unitária (O_δ), cuja ocupação é reportada na literatura e nos bancos de dados (vide TAB. 5.7) como sendo extremamente baixa, não foi introduzido nestes refinamentos pois, pela sua baixa ocupação e por concorrer com a ocupação do oxigênio equatorial do octaedro de coordenação do Re, não seria passível de refinamento com dados de raios X.

Para estes refinamentos foram introduzidas oito fases cristalinas: além das fases supercondutoras Hg,Re-1223 e Hg-1223 foram identificadas as fases residuais $CaHgO_2$, $BaCO_3$, $CaCuO_2$, $CaCuO_3$, $BaCuO_2$ e CuO.

Os refinamentos foram feitos com a exclusão da parte inicial do espectro (entre 2θ = 2° e 20°), para evitar a região angular onde o feixe não incide totalmente na amostra. Em razão disto não foi utilizada a correção de absorção por rugosidade superficial.

Para os refinamentos foi utilizada a função de perfil de Cox, Thompson, Hastings (função número quatro) e o background foi ajustado pela função número um, com o número de termos que melhor se adaptou a cada medida (entre 22 e 28 termos) [132]. Os parâmetros instrumentais foram obtidos pelo refinamento de um padrão de LaB_6 [170] medido nas mesmas condições das amostras.

Os principais resultados destes refinamentos para a fase supercondutoras Hg,Re-1223 e Hg-1223 são apresentados nas TAB. 5.17 a 5.22 e nas FIG. 5.23 a 5.28.

TABELA 5.17 – Resultados do refinamento final da fase HgRe-1223 da amostra A.

Amostra A

Crystal data

Formula sum	$Hg_{0.738}\ Re_{0.177}\ Ca_2\ Ba_2\ Cu_3\ O_{8.707}$
Formula weight	865.78
Crystal system	tetragonal
Space group	*P* 4/m m m (no. 123)
Unit cell dimensions	*a* = 3.8545(1) Å
	c = 15.6874(1) Å
Cell volume	233.07(1) $Å^3$
Z	1
Density. Calculated	6.168 g/cm^3
Pearson code	tP20
Formula type	NO2P2Q3R12
Wyckoff sequence	ih^2g^2eba

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $Å^2$)

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
Hg	1*a*	0.738	0	0	0	0.0113
Re	1a	0.177	0	0	0	0.0113
Ca	2*h*		½	½	0.39612(16)	0.0071
Ba	2*h*		½	½	0.82921(5)	0.0077
Cu1	1*b*		0	0	½	0.0085
Cu2	2*g*		0	0	0.29979(10)	0.0079
O1	2*e*		½	0	½	0.0075
O2	4*i*		½	0	0.29649(33)	0.0125
O3	2*g*		0	0	0.13323	0.0201
O4	4*j*	0.177	0.66061	0.66061	0	0.0155

Selected geometric parameters (Å, °)

Re — $O4^{i}$	1.85	HgRe — $O3^{v}$	2.09
Re — $O4^{ii}$	1.85	Hg — Ba^{vi}	3.822(1)
Re — $O4^{iii}$	1.85	Hg — Cu2	4.703(2)
Re — $O4^{iv}$	1.85	Hg — Ca	6.786(2)
HgRe — O3	2.09	$Cu2^{vii}$—O2—Cu2	176.92

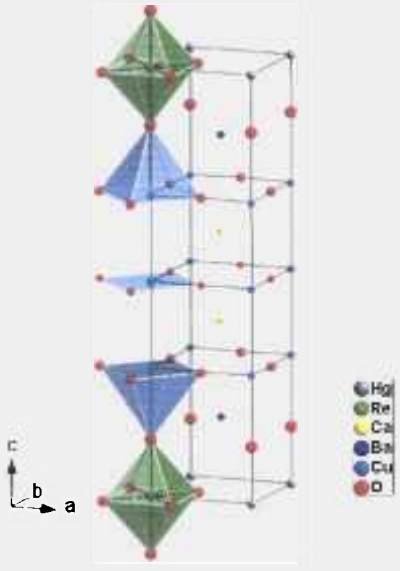


FIGURA 5.23 – Cela unitária da fase HgRe-1223 da amostra A obtida pelo refinamento final com o programa GSAS. São destacadas as coordenações do Re e dos dois sítios do Cu.

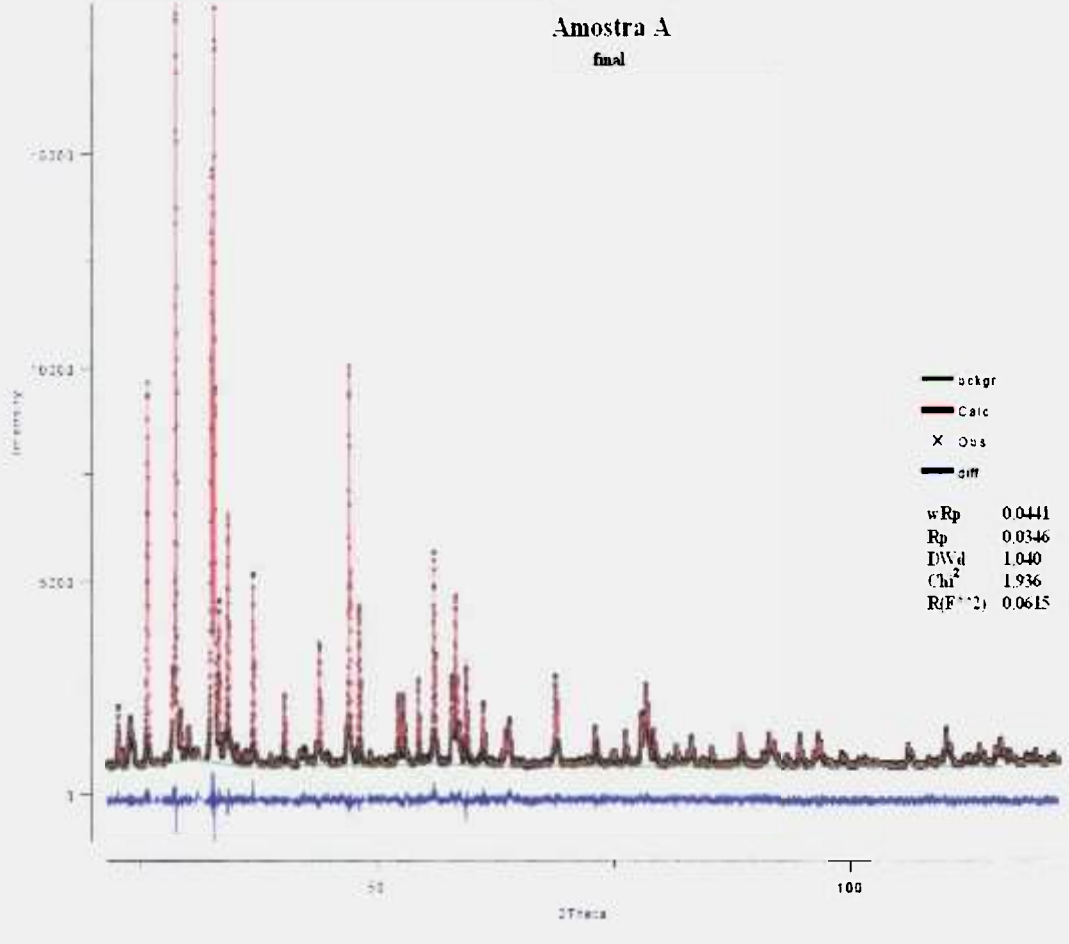


FIGURA 5.24 – Gráfico do ajuste pelo programa GSAS para a amostra A.

TABELA 5.18 – Resultados do Refinamento de Rietveld da amostra A.

Powder data	statistics	Fitted		-Bknd			
Bank Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	DWd	Integral
Hstgm1 PXC1	9738 18709.	0.0441	0.0346	0.0406	0.0333	1.040	0.887
Powder totals	9738 18709.	0.0441	0.0346	0.0406	0.0333	1.040	

No serial correlation in fit at 90% confidence for 1.952 < DWd < 2.048

Cycle2028 There were 9738 observations.

Total before-cycle CHI**2 (offset/sig) = 1.8709E+04 (6.5047E+01)

Reduced CHI**2 = 1.936 for 73 variables

Reflection data statistics

Histogram 1 Type PXC Nobs= 2860 R(F**2) = 0.0615

Phase/element fractions for phase no. 1 – HgRe 1223

Wt. Frac.: 0.61421

Phase/element fractions for phase no. 2 – Hg-1223

Wt. Frac.: 0.16140

Phase/element fractions for phase no. 3 – $HgCaO_2$

Wt. Frac.: 0.12049E-01

Phase/element fractions for phase no. 4 – $BaCO_3$

Wt. Frac.: 0.54566E-01

Phase/element fractions for phase no. 5 – $CaCuO_2$

Wt. Frac.: 0.46388E-01

Phase/element fractions for phase no. 6 – $CaCuO_3$

Wt. Frac.: 0.28722E-01

Phase/element fractions for phase no. 7 – $BaCuO_2$

Wt. Frac.: 0.67616E-01

Phase/element fractions for phase no. 8 - CuO

Wt. Frac.: 0.15050E-01

Lattice parameters for powder data:

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
Phase 1	3.854512	3.854512	15.687437	90.000	90.000	90.000	233.072
Phase 2	3.854295	3.854295	15.698784	90.000	90.000	90.000	233.215
Phase 3	3.537826	3.537826	18.400812	90.000	90.000	120.00	199.453
Phase 4	5.262124	8.900681	6.411540	90.000	90.000	90.000	300.294
Phase 5	2.809695	6.319647	10.573339	90.000	90.000	90.000	187.743
Phase 6	12.197862	3.762420	3.265237	90.000	90.000	90.000	149.853
Phase 7	18.282373	18.282373	18.282373	90.000	90.000	90.000	6110.794
Phase 8	4.639923	3.581007	5.161211	90.000	98.624	90.000	84.787

TABELA 5.19 – Resultados do refinamento final da fase Hg,Re-1223 da amostra B.

Amostra B

Crystal data

Formula sum	$Hg_{0.749}\ Re_{0.187}\ Ca_2\ Ba_2\ Cu_3\ O_{8.747}$
Formula weight	870.52
Crystal system	tetragonal
Space group	*P* 4/m m m (no. 123)
Unit cell dimensions	*a* = 3.8541(1) Å
	c = 15.6881(1) Å
Cell volume	233.03(1) $Å^3$
Z	1
Density, calculated	6.203 g/cm^3
Pearson code	tP20
Formula type	NO2P2Q3R12
Wyckoff sequence	jih^2g^2eba

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $Å^2$)

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
Hg	1[a]	0.749	0	0	0	0.0100
Re	1[a]	0.187	0	0	0	0.0100
Ca	2*h*		½	½	0.39561(11)	0.0068
Ba	2*h*		½	½	0.82843(3)	0.0100
Cu1	1*b*		0	0	½	0.0055
Cu2	2*g*		0	0	0.29866(7)	0.0075
O1	2*e*		½	0	½	0.0071
O2	4*i*		½	0	0.29874(21)	0.0126
O3	2*g*		0	0	0.13704	0.0165
O4	4*j*	0.187	0.66425	0.66425	0	0.0137

Selected geometric parameters (Å, °)

Re — $O4^{i}$	1.83	HgRe — O3	2.15
Re — $O4^{ii}$	1.83	Hg—Ba^{vi}	3.83
Re — $O4^{iii}$	1.83	Hg—$Cu2^{v}$	4.685(1)
Re — $O4^{iv}$	1.83	Hg—Ca^{vii}	6.778(2)
HgRe — $O3^{v}$	2.15	$Cu2^{viii}$—O2—Cu2	179.93

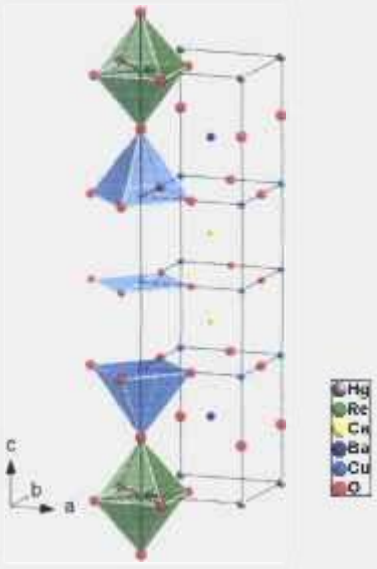


FIGURA 5.25 Cela unitária da fase Hg,Re-1223 da amostra B obtida pelo refinamento final com o programa GSAS. São destacadas as coordenações do Re e dos dois sítios do Cu.

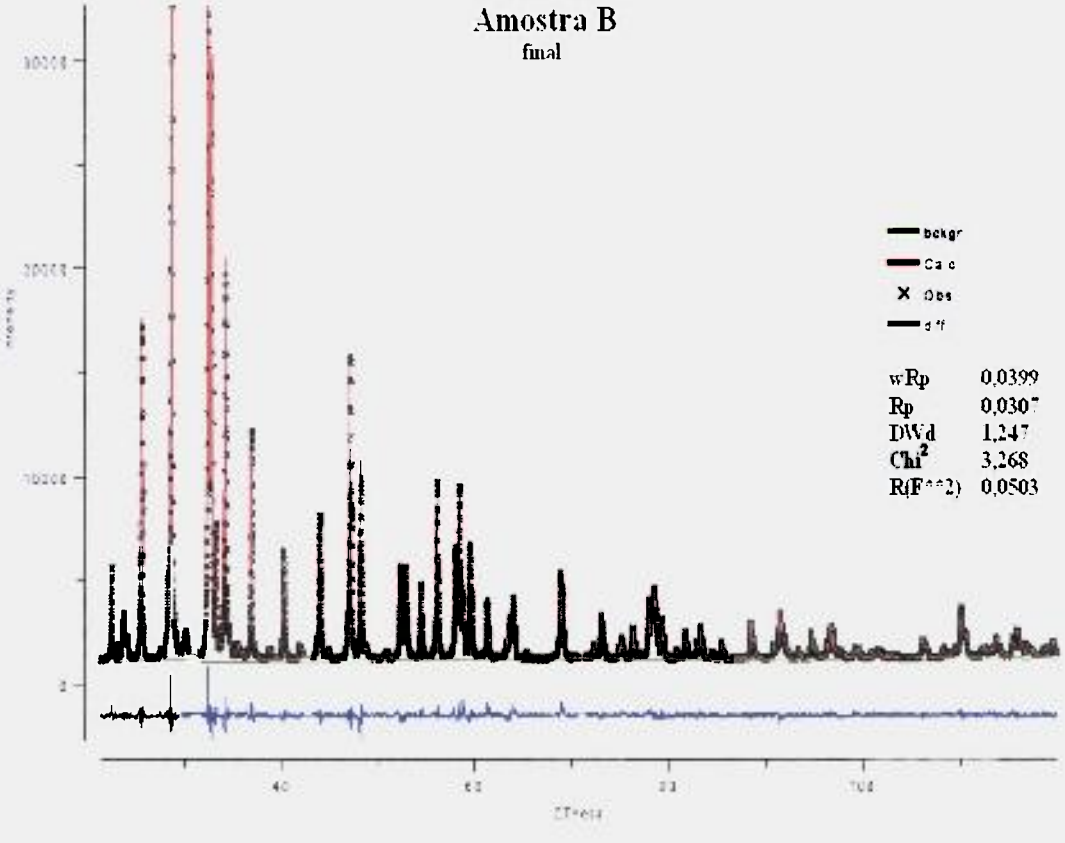


FIGURA 5.26 – Gráfico do ajuste pelo programa GSAS para a amostra B.

TABELA 5.20 – Resultados do Refinamento de Rietveld da amostra B.

Powder data	statistics	Fitted		Bknd			
Bank Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp		DWd	Integral
Hstgm1 PXC 1	9412 30537.	0.0399	0.0307	0.0422	0.0324	1.247	0.895
Powder totals	9412 30537.	0.0399	0.0307	0.0422	0.0324	1.247	

No serial correlation in fit at 90% confidence for 1.950 < DWd < 2.050

Cycle2123 There were 9412 observations.

Total before-cycle CHI**2 (offset/sig) = 3.0537E+04 (1.5503E+02)

Reduced CHI**2 = 3.268 for 68 variables

Reflection data statistics

Histogram 1 Type PXC Nobs= 2724 R(F**2) = 0.0503

Phase/element fractions for phase no. 1 – HgRe 1223

Wt. Frac.: 0.68732

Phase/element fractions for phase no. 2 – Hg-1223

Wt. Frac.: 0.14659

Phase/element fractions for phase no. 3 – $HgCaO_2$

Wt. Frac.: 0.29390E-01

Phase/element fractions for phase no. 4 – $BaCO_3$

Wt. Frac.: 0.41278E-01

Phase/element fractions for phase no. 5 – $CaCuO_2$

Wt. Frac.: 0.27208E-01

Phase/element fractions for phase no. 6 – $CaCuO_3$

Wt. Frac.: 0.10950E-01

Phase/element fractions for phase no. 7 – $BaCuO_2$

Wt. Frac.: 0.25815E-01

Phase/element fractions for phase no. 8 - CuO

Wt. Frac.: 0.31449E-01

Lattice parameters for powder data:

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
Phase 1	3.854124	3.854124	15.688051	90.000	90.000	90.000	233.035
Phase 2	3.853526	3.853526	15.701567	90.000	90.000	90.000	233.163
Phase 3	3.590518	3.590518	18.661709	90.000	90.000	120.00	208.351
Phase 4	5.309090	8.927037	6.434586	90.000	90.000	90.000	304.964
Phase 5	2.806391	6.320587	10.577255	90.000	90.000	90.000	187.620
Phase 6	12.243954	3.774939	3.284594	90.000	90.000	90.000	151.814
Phase 7	18.278656	18.278656	18.278656	90.000	90.000	90.000	6107.068
Phase 8	4.720952	3.458124	5.133618	90.000	99.634	90.000	82.628

TABELA 5.21 – Resultados do refinamento final da fase Hg,Re-1223 da amostra C.

Amostra C	
Crystal data	
Formula sum	$Hg_{0.749}\ Re_{0.188}\ Ca_2\ Ba_2\ Cu_3\ O_{8.752}$
Formula weight	870.76
Crystal system	tetragonal
Space group	*P* 4/m m m (no. 123)
Unit cell dimensions	*a* = 3.8544(1) Å
	c = 15.6891(1) Å
Cell volume	233.08(1) $Å^3$
Z	1
Density, calculated	6.203 g/cm^3
Pearson code	tP20
Formula type	NO2P2Q3R12
Wyckoff sequence	jih^2g^2eba

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $Å^2$)

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
Hg	1*a*	0.749	0	0	0	0.0111
Re	1*a*	0.188	0	0	0	0.0111
Ca	2*h*		½	½	0.39709(18)	0.0076
Ba	2*h*		½	½	0.82973(5)	0.0066
Cu1	1*b*		0	0	½	0.0065
Cu2	2*g*		0	0	0.29901(12)	0.0073
O1	2*e*		½	0	½	0.0078
O2	4*i*		½	0	0.3008(4)	0.0114
O3	2*g*		0	0	0.12748	0.0204
O4	4*j*	0.188	0.65692	0.65692	0	0.0157

Selected geometric parameters (Å, °)

Re — $O4^{i}$	1.87	HgRe — $O3^{v}$	2.00
Re — $O4^{ii}$	1.87	Hg—Ba^{vi}	3.816(1)
Re — $O4^{iii}$	1.87	Hg—$Cu2^{v}$	4.691(2)
Re — $O4^{iv}$	1.87	Hg—Ca^{vii}	6.800(3)
HgRe — O3	2.00	Cu2—O2—$Cu2^{viii}$	178.33

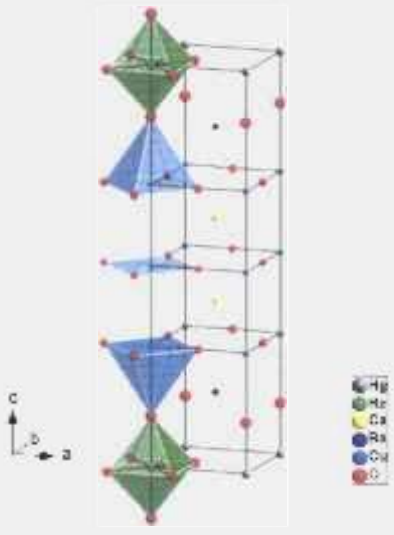


FIGURA 5.27 – Cela unitária da fase Hg,Re-1223 da amostra C obtida pelo refinamento final com o programa GSAS. São destacadas as coordenações do Re e dos dois sítios do Cu.

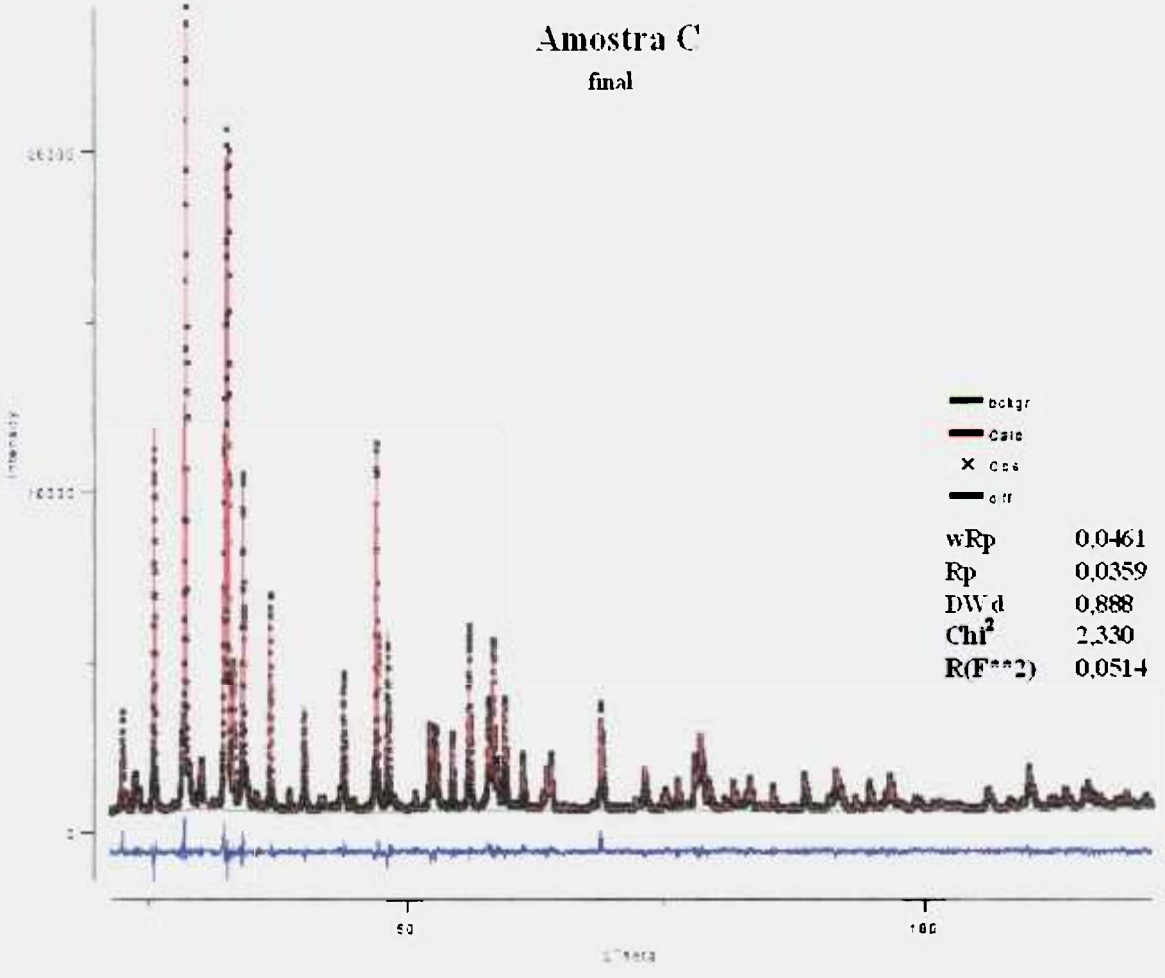


FIGURA 5.28 – Gráfico do ajuste pelo programa GSAS para a amostra C.

TABELA 5.22 – Resultados do Refinamento de Rietveld da amostra C.

Powder data statistics			Fitted		-Bknd			
Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	DWd	Integral
Hstgm1	PXC1	9893 22890.	0,0461	0,0359	0,0466	0,0361	0,888	0,882
Powder totals		9893 22890.	0,0461	0,0359	0,0466	0,0361	0,888	
No serial correlation in fit at 90% confidence for 1,952 < DWd < 2,048								
Cycle1698 There were 9893 observations.								
Total before-cycle CHI**2 (offset/sig) = 2,2890E+04 (9,3216E+01)								
Reduced CHI**2 = 2,330 for 69 variables								
Reflection data statistics								
Histogram 1 Type PXC Nobs= 2903 R(F**2) = 0,0514								
Phase/element fractions for phase no. 1 – HgRe-1223								
Wt. Frac.: 0,50267								
Phase/element fractions for phase no. 2 – Hg-1223								
Wt. Frac.: 0,30784								
Phase/element fractions for phase no. 3 – $HgCaO_2$								
Wt. Frac.: 0,31660E-01								
Phase/element fractions for phase no. 4 – $BaCO_3$								
Wt. Frac.: 0,37717E-01								
Phase/element fractions for phase no. 5 – $CaCuO_2$								
Wt. Frac.: 0,28554E-01								
Phase/element fractions for phase no. 6 – $CaCuO_3$								
Wt. Frac.: 0,21065E-01								
Phase/element fractions for phase no. 7 – $BaCuO_2$								
Wt. Frac.: 0,48540E-01								
Phase/element fractions for phase no. 8 - CuO								
Wt. Frac.: 0,21953E-01								
Lattice parameters for powder data:								
	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume	
Phase 1:	3,854388	3,854388	15,689096	90,000	90,000	90,000	233,082	
Phase 2:	3,854320	3,854320	15,692780	90,000	90,000	90,000	233,129	
Phase 3:	3,587621	3,587621	18,651031	90,000	90,000	120,00	207,896	
Phase 4:	5,310040	8,911571	6,420805	90,000	90,000	90,000	303,838	
Phase 5:	2,807370	6,323468	10,571044	90,000	90,000	90,000	187,660	
Phase 6:	12,540339	3,843013	3,321104	90,000	90,000	90,000	160,053	
Phase 7:	18,310987	18,310987	18,310987	90,000	90,000	90,000	6139,531	
Phase 8:	4,691423	3,416888	5,144356	90,000	99,773	90,000	81,268	

Os principais resultados dos refinamentos dos dados de raios X pelo Método de Rietveld, para as amostras A, B e C, estão sumarizados na TAB. 5.23.

TABELA 5.23 – Sumário dos principais resultados dos refinamentos finais de Rietveld para as amostras A, B e C.

Parâmetro	Amostra A	Amostra B	Amostra C
$\%_{massa}$ fase Hg,Re-1223	61,4	68,7	50,3
$\%_{massa}$ fase Hg-1223	16,1	14,7	30,8
$\%_{massa}$ fases supercondutoras	77,5	83,4	81,1
$\%_{massa}$ fases residuais	22,5	16,6	19,0
Parâmetro *a* fase Hg,Re-1223 (Å)	3,854512	3,854124	3,854388
Parâmetro *c* fase Hg,Re-1223 (Å)	15,687437	15,688051	15,689096
***c/a* fase Hg,Re-1223**	4,070	4,070	4,070
Vol. cela unit. fase Hg,Re-1223 ($Å^3$)	233,072	233,035	233,082
Ângulo *Cu-O-Cu* fase Hg,Re-1223 (º)	176,92	179,93	178,33
Esteq. do oxigênio δ fase Hg,Re-1223	8,707	8,747	8,752
Ocupação Hg fase Hg,Re-1223	0,738	0,749	0,749
Ocupação Re fase Hg,Re-1223	0,177	0,187	0,188
Ocupação sítio *000* fase Hg,Re-1223	0,915	0,936	0,937
Parâmetro *a* fase Hg-1223 (Å)	3,854295	3,853526	3,854320
Parâmetro *c* fase Hg-1223 (Å)	15,698784	15,701567	15,692780
***c/a* fase Hg-1223**	4,073	4,075	4,071
Vol. cela unit. fase Hg-1223 ($Å^3$)	233,215	233,163	233,129
Chi^2	1,936	3,268	2,330
Rwp	0,0441	0,0399	0,0461
Rp	0,0346	0,0307	0,0359
DWd	1,040	1,247	0,0888
RF^2	0,0615	0,0503	0,0514

Os principais resultados apresentados na TAB 5.23 são apresentados na forma de gráficos nas figuras seguintes, para melhor visualização do comportamento dessas grandezas em função do teor de oxigênio na síntese das amostras A, B e C.

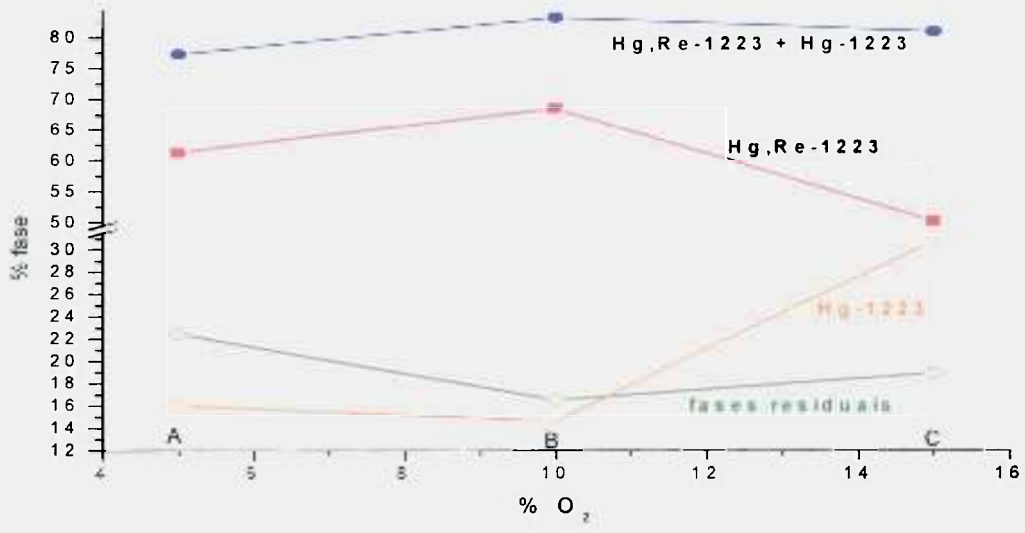


FIGURA 5.29 – Porcentagem das fases Hg,Re-1223, Hg-1223 e das fases residuais nas amostras A, B e C obtidas pelo refinamento de Rietveld.

Na FIG. 5.29 pode-se observar que a amostra B é a que tem o maior teor da fase Hg,Re-1223 e maior teor total de fases supercondutoras. As amostras A e C, têm frações parciais de fases supercondutoras distintas, e seus teores totais de fases supercondutoras são menores que o da amostra B (ou, em outras palavras, maiores teores de fases residuais). Isto pode justificar as melhores propriedades supercondutoras da amostra B, conforme é discutido abaixo.

Pela evolução das curvas que representam os resultados quantitativos das fases supercondutoras, podemos concluir que a amostra B é a que possui maior fração total de fases supercondutoras e maior fração da fase de Hg,Re-1223. Pode-se concluir também que o tratamento com fluxo de oxigênio de 15% (amostra C) favorece a formação da fase Hg-1223 em detrimento da fase Hg,Re-1223.

Na FIG. 5.30 pode-se observar que os parâmetros de rede ***a*** das duas fases supercondutoras têm um mínimo para a amostra B. A fase Hg-1223 apresenta um máximo para o parâmetro ***c*** da amostra B, enquanto esse parâmetro para a fase Hg,Re-1223 varia linearmente com o teor de oxigênio na síntese. Para todas as amostras os parâmetros de rede da fase Hg,Re-1223 são menores que os parâmetros de rede da fase Hg-1223. Estes resultados são coerentes com os valores reportados na literatura (vide TAB. 1.5) para amostras

dopadas e não dopadas. Esses valores levam aos volumes das celas unitárias vistos na FIG 5.31, que mostram que a fase Hg,Re-1223 tem volume menor que a fase Hg-1223 em todas as amostras, e ainda que a amostra B apresenta o menor volume dentre elas.

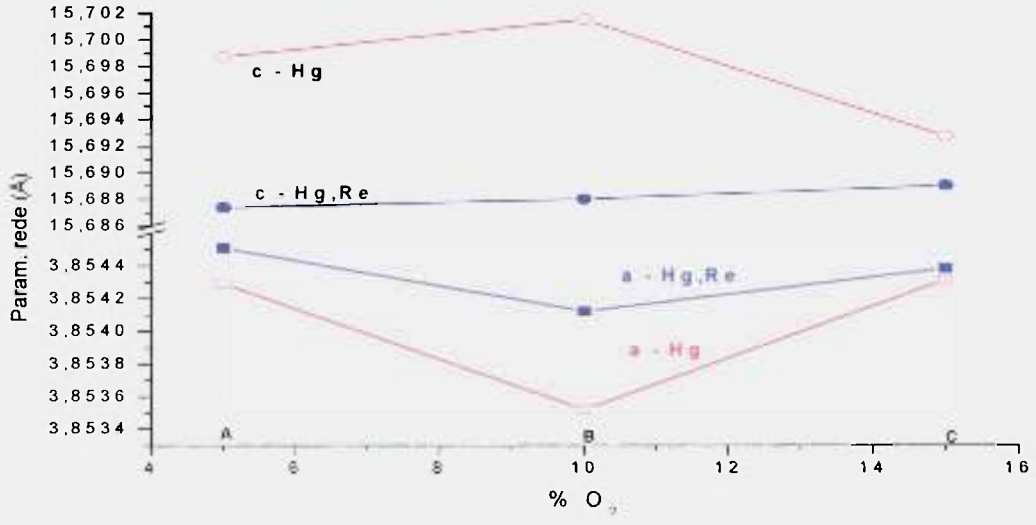


FIGURA 5.30 – Parâmetros de rede ***a*** e ***c*** das fases Hg,Re-1223 e Hg-1223 nas amostras A, B e C obtidos pelo refinamento de Rietveld.

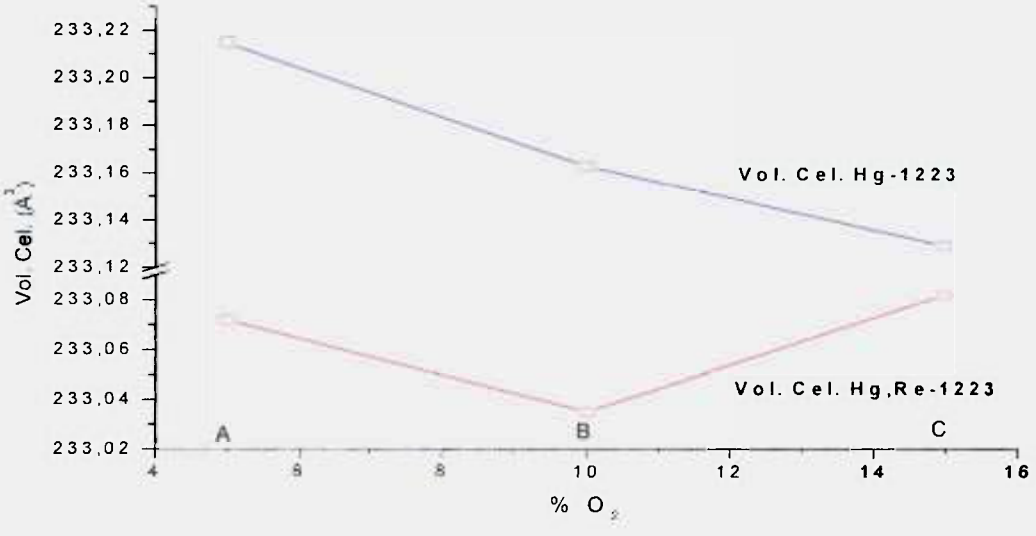


FIGURA 5.31 – Volumes das celas unitárias das fases Hg,Re-1223 e Hg-1223 nas amostras A, B e C obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Na FIG. 5.32 pode-se notar que, para a fase dopada Hg,Re-1223, tanto a ocupação total do sítio cristalográfico *000* como as ocupações parciais de Hg e Re nesse sítio, são menores para a amostra A e estabilizam-se para as amostras B e C. O aumento na ocupação do Re para maiores teores de oxigênio pode ser explicado pelo fato de que o Re, que forma uma coordenação octaédrica ReO_6, necessita de mais oxigênio para poder se incorporar à estrutura da fase Hg,Re-1223. Porém, para teores de oxigênio maiores que o da amostra B há uma saturação na incorporação do Re, conforme é evidenciado pela pequena variação da ocupação do Re da amostra B para a amostra C. Este comportamento também é seguido pela estequiometria do oxigênio na fase Hg,Re-1223, mostrada na FIG. 5.33, onde se nota claramente que há um grande aumento no teor de oxigênio da amostra A para a amostra B, enquanto da amostra B para a amostra C esse aumento é menor.

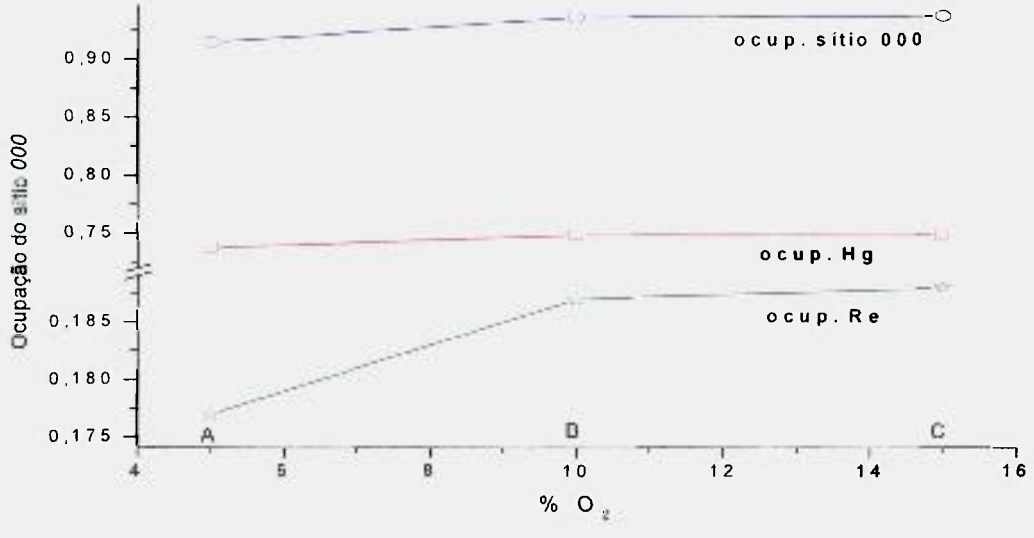


FIGURA 5.32 – Fatores de ocupação de Re, de Hg e total do sítio *000* da fase Hg,Re-1223 nas amostras A, B e C obtidos pelo refinamento de Rietveld.

A tendência assintótica da curva mostrada na FIG. 5.33 confirma o comportamento de saturação na incorporação do Re, que se reflete na estequiometria do oxigênio no composto Hg,Re-1223.

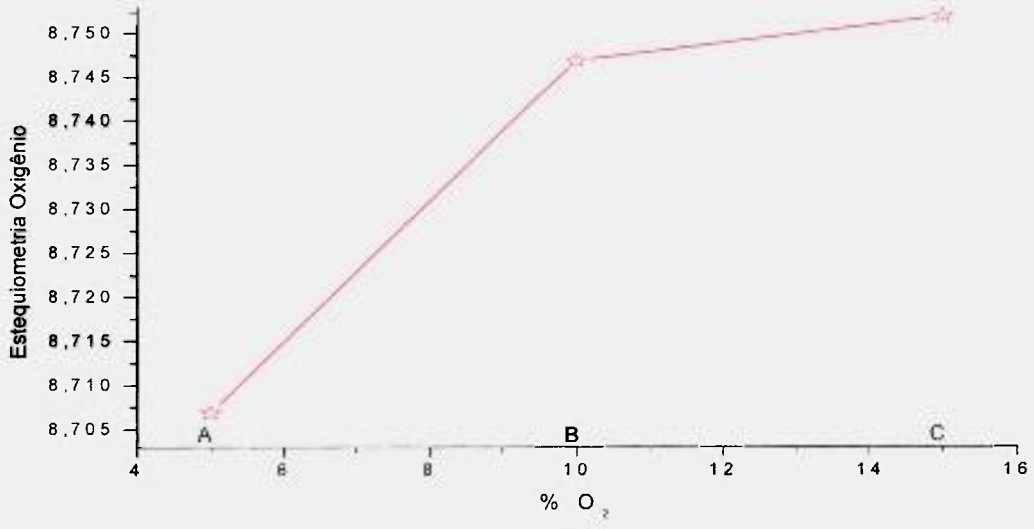


FIGURA 5.33 – Estequiometria do oxigênio na fase Hg,Re-1223 nas amostras A, B e C obtida pelo refinamento de Rietveld.

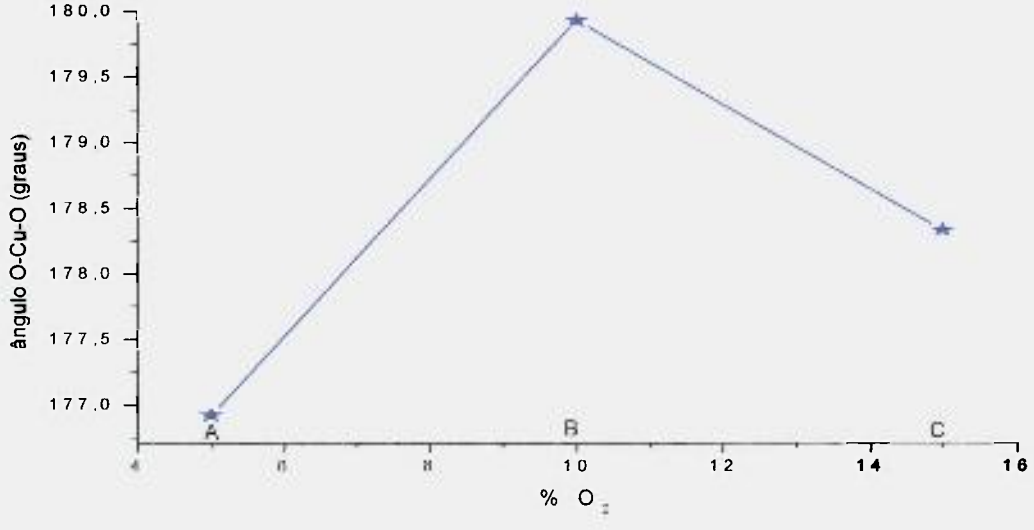


FIGURA 5.34 – Ângulo da ligação O – Cu – O na fase Hg,Re-1223 nas amostras A, B e C obtido pelo refinamento de Rietveld.

Na FIG. 5.34 pode-se observar que o ângulo da ligação O–Cu–O das camadas Cu-O externas (também chamado bloco condutor) da cela unitária. Esse ângulo é muito próximo de 180° na amostra B e menor nas duas outras amostras.

Na FIG. 5.35 são apresentados resultados de medidas de susceptibilidade magnética AC nestas amostras, reportados por Passos et al [79]. No gráfico de T_c versus % de oxigênio (que pode ser visto inserido no gráfico principal) pode-se observar que o comportamento da curva é similar ao apresentado na FIG. 1.5, confirmando a classificação das amostras A, B e C como subdopada, otimamente-dopada e sobredopada, respectivamente. Portanto, pode-se concluir que a estequiometria do oxigênio de 8.747 é a que resultou na maior T_c para estas amostras.

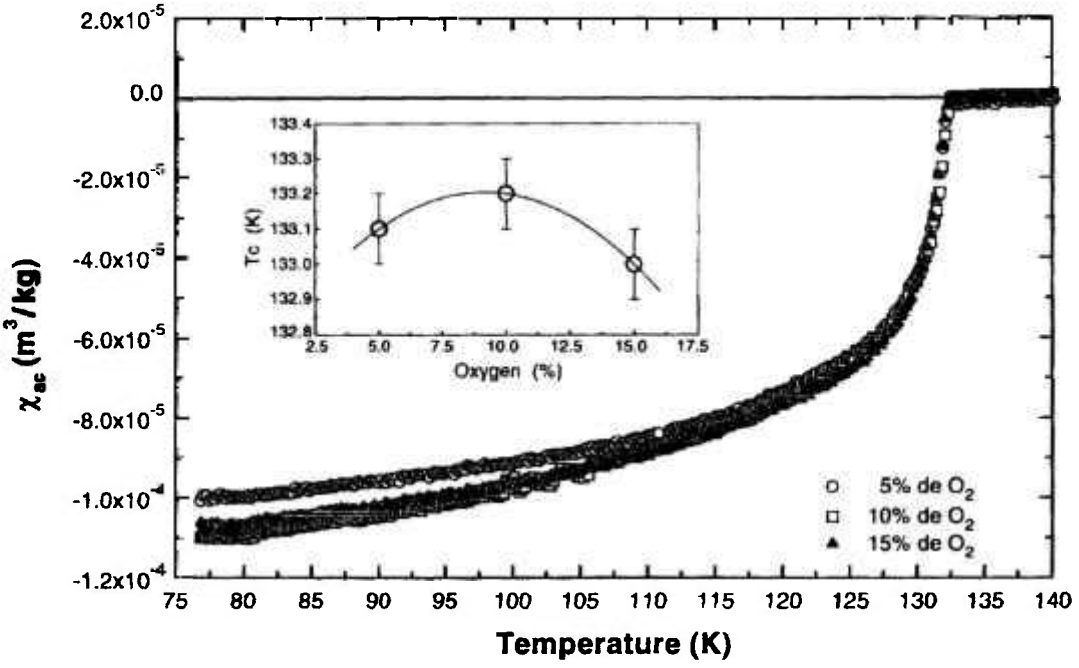


FIGURA 5.35 – Medidas de susceptibilidade magnética AC em função da temperatura para as amostras com 5%, 10% e 15% de O_2 (amostras A, B e C, respectivamente). No gráfico inserido na figura principal são mostradas as temperaturas críticas de transição (Tc) obtidas dessas medidas [79].

Na FIG.5.36 são mostrados resultados de susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra A submetida a diferentes pressões hidrostáticas[79], evidenciando o aumento de T_c com a pressão.

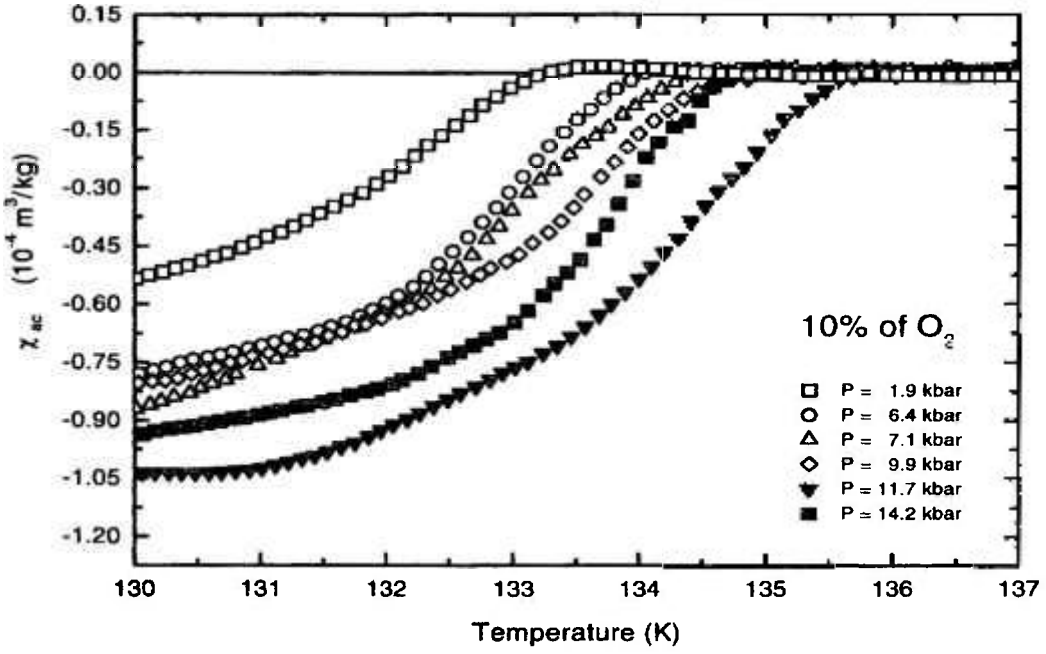


FIGURA 5.36 – Medidas de susceptibilidade magnética AC versus temperatura para a amostra B submetida a diversas pressões hidrostáticas [79].

O comportamento de T_c versus a pressão hidrostática aplicada, para as três amostras, que é mostrado na FIG. 5.37, indica que a amostra B também é a que apresenta melhor comportamento de T_c com a pressão hidrostática aplicada.

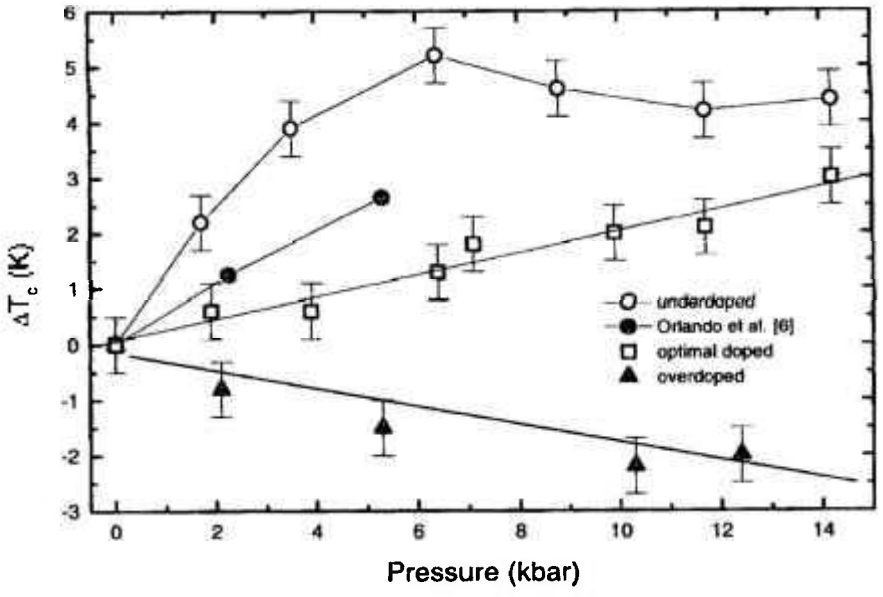


FIGURA 5.37 – Variação da temperatura crítica T_c com a pressão hidrostática aplicada para as amostras A (underdoped), B (optimal doped) e C (overdoped) [79].

Nessa figura pode ser visto que a amostra A (underdoped) apresenta um crescimento de ΔT_c seguido de um decréscimo com a pressão, a amostra C (overdoped) apresenta um decréscimo monotônico com a pressão e a amostra B (optimal doped) apresenta um aumento monotônico de ΔT_c com a pressão. Esse comportamento pode estar relacionado aos ângulos das ligações O-Cu-O nas camadas Cu-O externas, mostrados na FIG. 5.34 e com as distâncias Cu – O_{apical} desse plano. Para o ângulo de ligação igual ou próximo a 180° há uma menor distância entre o Cu e o O apical (distância Cu_2-O_3), conforme é mostrado na TAB. 5.24.

TABELA 5.24 – Distâncias de ligações Cu – O nas camadas de Cu central e externas (bloco condutor) da fase Hg,Re-1223.

Camada	Ligação	Amostra A (Å)	Amostra B (Å)	Amostra C (Å)
Cu central	Cu_1-O_1	1,927	1,927	1,927
Cu externo O_{planar}	Cu_2-O_2	1,928	1,927	1,927
Cu externo O_{apical}	Cu_2-O_3	2,613	2,536	2,691

A diminuição desta distância de ligação no bloco condutor permite uma maior eficiência na transferência de cargas no bloco condutor pelo acoplamento dos orbitais de ligação, quando o material é submetido a pressões hidrostáticas [171-177].

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados no CAP. 5, podemos concluir que:

1. A determinação da existência de duas fase supercondutoras indica que, durante o resfriamento que segue ao processo de síntese do composto, há um ponto onde ocorre a segregação dessas duas fases supercondutoras, sendo uma delas rica em Re (e, conseqüentemente em O) e outra pobre (ou isenta) em Re.

2. Os resultados quantitativos de fases indicam que a formação de fases supercondutoras é maximizada para a amostra tratada com fluxo de 10% de oxigênio (amostra B).

3. A ocupação total e parcial do Re no sítio cristalográfico *000* é máxima na amostra B.

4. O parâmetro de rede *c* e o volume da cela unitária são mínimizados na amostra B e isto se reflete na maior temperatura crítica dessa amostra, conforme pode ser visto na FIG. 5.33.

5. - A valência do cátion Re no composto Hg,Re-1223 é +7 e sua coordenação octaédrica de simetria D_{4h} indicam que, no resfriamento do composto, essa simetria de alta temperatura é mantida no composto por uma processo equivalente ao da aplicação de uma pressão hidrostática externa.

7 TRABALHOS FUTUROS

Tem-se, como propostas de continuidade deste trabalho, as seguintes atividades:

1. Realização de medidas de difração de nêutrons com refinamento pelo método de Rietveld, para confirmação dos resultados de EXAFS para a coordenação do cátion Re e para as posições atômicas dos demais átomos.

2. Realização de medidas de difração anômala de raios X, na energia da borda de absorção do Re e do Hg, para melhor determinação da ocupação desses elementos.

3. Realização de medidas de absorção de raios X nas borda dos demais elementos, para melhor definição das coordenações atômicas.

4. Medidas de difração e absorção de raios X em alta pressão para confirmação do modelo de distorção do octaedro de coordenação do Re.

5. Estudo da composição das fases residuais por microscopia eletrônica de transmissão analítica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Kammerlingh Onnes, H.; **Commun. Physical Lab.**, Leiden, 120b, 1908, apud Ginzburg, V.L.; Andryushin, E.A. **Superconductivity** Revised Edition, World Scientific, Singapore, 2004.

[2] Kammerlingh Onnes, H.; **Commun. Physical Lab.**, Leiden. 124c, 1911, apud Ginzburg, V.L.; Andryushin, E.A. **Superconductivity** Revised Edition, World Scientific, Singapore, 2004.

[3] Kamerlingh Onnes, H.; **Commun. Physical Lab.** Leiden, 133b, 29, 1913, apud Ginzburg, V.L.; Andryushin, E.A. **Superconductivity** Revised Edition, World Scientific, Singapore, 2004.

[4] Kamerlingh Onnes, H.; **Commun. Physical Lab.** Leiden, 133d, 51, 1913, apud Ginzburg, V.L.; Andryushin, E.A. **Superconductivity** Revised Edition, World Scientific, Singapore, 2004.

[5] Kamerlingh Onnes, H.; **Commun. Physical Lab.** Leiden, Suppl., 34b: 55-70, 1913, apud Ginzburg, V.L.; Andryushin, E.A. **Superconductivity** Revised Edition, World Scientific, Singapore, 2004.

[6] Meissner, W.; Franz, H.; Messungen mit Hilfe von flüssigen Helium. VIII. Supraleitfähigkeit von Niobium, **Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Mitteilung**: 558-559, 1930, apud Fosshein, K.; Sudbo, A.; **Superconductivity** Physics ans Applications, Wiley, Sussex, 2005.

[7] De Haas, W. J.; Van Aubel, E.; Voogd, J., A superconductor consisting of two non-superconductors, **Akademie der Wetenschappen**, Amsterdam, **Proceedings**, 32: 730, 1929, apud Fosshein, K.; Sudbo, A.; **Superconductivity** Physics ans Applications, Wiley, Sussex, 2005.

[8] Meissner, W.; Messungen mit Hilfe vo flüssigem Helium. V. Suprleitfähigkeit von Kupfersulfid, **Physikalisch-Technische Reichsanstalt**, Mitteilung, 571, 1929, apud Fosshein, K.; Sudbo, A.; **Superconductivity** Physics ans Applications, Wiley, Sussex, 2005.

[9] Meissner, W.; Oschenfeld, R., Ein neuer Effect bei Eintritt der Supraleitfähigkeit, **Naturwiss**., 21: 787-788, 1933, apud Buckel, W.; Kleiner, R.; **Superconductivity** Fundamentals and Applications, Wiley VCH, Weinheim, 2004.

[10] Abrikosov, A.A., On the magnetic properties of superconductors of the second group, **Sov. Phys. JETP**, **5**: 1174-1182, 1957, apud Fosshein, K.; Sudbo, A.; **Superconductivity Physics ans Applications**, Wiley, Sussex, 2005.

[11] Rose-Innes, A.C.; Rhoderick, F.H., **Introduction to Superconductivity**, *Oxford, UK: Pergamon, 1969.*

[12] Tinkham, M.; **Introduction to Superconductivity**, New York: McGraw-Hill, 1975.

[13] Campbell, A.M.; Evetts, J.E.; Adv. Phys., 21: 199-428, 1972, apud Fosshein, K.; Sudbo, A.; **Superconductivity Physics and Applications**, Wiley, Sussex, 2005.

[14] Applied Superconductivity Conference, **IEEE Trans. Magn**., 23, pp. 354-415, 1986.

[15] Ginzburg, V.L. Superconductivity: the day before yesterday — yesterday — today — tomorrow , **Physics - Uspekhi** 43 (6) 573 ± 583 (2000).

[16] Lee, P.J. (ed.), **Engineering Superconductivity**, Wiley-Interscience, New York, 2001.

[17] Superconductors Org. Página eletrônica de informações sobre *supercondutividade, disponível em* www.superconductors.org. *Acessado em* 09 jul. 2005.

[18] Tinkham M.; **Introduction to Superconductivity**, McGraw-Hill, New York 1975.

[19] Orlando, T.P.; Delin, K.A, **Foundations of Applied Superconductivity**, Reading, MA: Addison-Wesley, 1991.

[20] Buckel, W.; Kleiner, R.; **Superconductivity Fundamentals and Applications**, Wiley VCH, Weinheim, 2004.

[21] Bednorz, G., Müller, K.A., Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu system, **Z. Phys**. B, 64: 189-197, 1986.

[22] Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Q.Y, Chu, C.W.; Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, **Phys. Rev. Lett.**, 58: 908-910, 1987.

[23] Sheng, Z.Z.; Hermann, A.M.; 90 K Tl-Ba-Cu-O and 120 K Tl-Ca-Ba-Cu-O bulk superconductors, **Proc. 1988 World Congress on Superconductivity**. World Scientific, Singapore: p.365-76, 1988.

[24] Cantoni M., Schilling, A., Nissen, H., Ott, H.R. Characterisation of superconducting Hg-Ba-Ca-Cu-oxides. Structural and physical aspects, **Physica C**, 215 (1-2):11-18, 1993.

[25] Dai, P., Chakoumakos, B.C., Sun, G.F., Wong, K.W.,Xin, Y., Lu, D.F.; *Synthesis and neutron powder diffraction study of the superconductor* $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ by Tl substitution, **Physica-C**., 243 (3-4):201-6, 1995.

[26] Cava, R.J., Santoro A., Johnson, D.W., Rhodes, W.W.; Crystal-Structure of *the High Temperature Superconductor* $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_4$ *Above and Below Tc* ; **Phys. Rev. B** 35 (13): 6716-6720, 1987.

[27] Tarascon, J.M., Greene, L.H., Mckinnon, W.R., Hull, G.W., Geballe, T.H.; *Superconductivity at 40 K in the Oxygen-Defect Perovskites* $La_{2-X}Sr_XCuO_{4-Y}$, **Science** 235 (4794): 1373-1376 1987.

[28] Chu, C.W., Hor, P.H., Meng, RL, Gao, I., Huang, Z.J., Wang, Y.Q., Evidence *for Superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O Compound System*, **Phys. Rev. Lett.** 58 (4): 405-407, 1987

[29] Chu C.W., Bechtold, J., Gao, L., Hor, P.H., Huang, Z.J., Meng, R.L., Sun, Y.Y., Wang, Y.Q., Xue, Y.Y., *Superconductivity up to 114 K in the* Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O Compound System Without Rare-Earth Elements; **Phys. Rev. Lett**. 60 (10): 941-943, 1988.

[30] Zhao Z., in "**Cooper Oxide Superconductor**" (C. P. Poole Jr., T. Datta, and H. A. Farach Eds.), p.274, Wiley, New York, 1987.

[31] Putilin, S.N, Antipov, E.V., Chmaissem, O., Marezio, M.; Superconductivity at 94 K in $HgBa_2CuO_{4+delta}$; **Nature** 362 (6417): 226-228 1993.

[32] Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J.D., Ott, H.R., Superconductivity above 130 K in thr Hg-Ba-Ca-Cu-O System; **Nature** 363 (6424): 56-58, 1993.

[33] Gao, L, Xue, Y.Y., Chen, F., Xiong Q., Meng, R.L., Rameriz, D., Chu, C.W., Eggert J., Mao, H.K.; *Universal Enhancement of Tc under High-Pressure in* $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+delta}$; **Physica C** 235: 1493-1494 Part 2,1994.

[34] Nagamatsu, J.; Nakagawa, N.; Muranaka, T,; Zenitani, Y.; Akimitsu, J.; Superconductivity at 39 K in Magnesium Diboride; **Nature** 410, 63-64, 2001.

[35] Poole C. P.; **Superconductivity**, Academic Press, 1995.

[36] Passos, C.A.C.; **Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo** $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, 2001. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

[37] Cava, R.J.; Oxide Superconductors; **J. Am. Ceram. Soc.**, 83 (1) 5-28 (2000).

[38] Orlando, M.T.D., Cunha, A.G.; Budko, S.L.,; Sin, A., Martinez, L.G., Vanoni, W., Belich, H., Obradors, X., Emmerich, F.G., Baggio-Saitovich, E., $Hg_{0.95}Re_{0.05}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ superconductor: sample preparation and transport properties under hydrostatic pressure, **Superconductor Science & Technology** 13, 140-147, 2000.

[39] Serquis, A. **Contenido de oxígeno, estabilidad termodinámica y *Superconductividad en los compuestos* $Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1\pm d}O_y$ y (Hg,Re)Ba_2CuO_{4+d}**, Tesis doctoral, Instituto Balseiro, Argentina, 2000.

[40] K. Yamaura, J. Shimoyama, S. Hahakura, Z. Hiroi, M. Takano y K. Kishio, *High pressure synthesis and superconductivity of a Ba free mercury –based* superconductor (Hg,Re)$Sr_2Ca_2Cu_3O_y$, **Physica C**, 246, 351-356, 1995.

[41] K. Kishio, J. Shimoyama, A. Yoshikawa, K. Kitazawa, O. Chmaissem y J. D. Jorgensen, *Chemical doping and improved flux pinning in Hg-based* superconductors, **J. of Low Temp. Phys.**, 105, 1359-1365, 1996.

[42] O. Chmaissem, P. Guptasarma, U. Welp, D. G. Hinks y J. D.Jorgensen, Effect of Re substitution on the defect structure, and superconducting properties of ($Hg_{1-x}Re_x$)$Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+d}$ (n=2,3,4), **Physica C**, 292, 305-314, 1997.

[43] E. M. Kopnin, E.M., Antipov, E.V., Capponi, J.J., Bordet, P., Chaillout, C., Debrion, S., Marezio, M, Bobylev, A.P., Van Tendeloo, G., Suppression of superconductivity in Hg-1223 and Hg-1234 by partial replacement of Hg by carbon, **Physica C** 243, 222-232, 1995.

[44] Pavlov, D.A,; **Syntesis and Properties of Substituted Hg-Based Superconductors**, 2004, Thesis (doctoral), Stockholm University, Sweden.

[45] Chmaissem, O., Huang, Q., Putilin, S.N., Marezio, M.,Santoro, A.; Neutron Powder Diffraction Study of the Cristal Structures of $HgBa_2CuO_{8+d}$ and $HgBaO_2$, **Physica C**, 212, 259-263, 1993.

[46] Loureiro, S.M., Alexandre,E.T., Antipov, E.V., Capponi, J.J., De Brion, S., Souletie, B., Tholence, L.L., Marezio, M., Huang, Q., Santoro, A., Suppression of Superconductivity and the Overdoped Region in $HgBa_2CuO_{4+d}$, **Physica C**, 243, 1-9, 1995.

[47] Lokshin, K.A., Pavlov, D.A., Kovba, M.L., Antipov, E.V., Kuzemskaya, I.G., Kulikova, L.F., Davydov, V.V., Morozov, I.V., Itskevich, E.S. Synthesis and characterization of overdoped Hg-1234 and Hg-1245 phases; the Universal behaviour of Tc variation in the $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ series, **Physica C** 300, 71–76, 1998.

[48] Alyoshin, V.A., Mikhailova, D.A., Antipov, E.V.; Synthesis of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ under controlled mercury and oxygen pressures, **Physica C**, 271, 197-204, 1996.

[49] Huang, Q., Lynn, J.W., Xiong, Q., Chu, C.W. Oxygen dependence of the crystal structure of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ and its relation to superconductivity, **Physical Review B** 52, 462–470, 1995.

[50] Marezio, M., Alexandre, E.T., Bordet, P., Capponi, J.J., Chaillout, C., Kopnin, E.M., Loureiro, S.M., Radaelli, P.G., Van Tendeloo, G., Cation and anion disorder in $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$, **Journal of Superconductivity**, 8 (4), 507–510, 1995.

[51] Bertinotti, A., Viallet, V., Colson, D., Marucco, J.F., Hammann, J., Le Bras, G., Forget, A., *Synthesis, crystal structure and magnetic properties of* superconducting single crystals of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, **Physica C** 268, 257–265, 1996.

[52] Bordet, P., Duc, F., LeFloch, S., Capponi, J.J., Alexandre, E.T., Rosa-Nunes, M., Putilin, S.N., Antipov, E.V., *Single crystal X-ray diffraction study of the* $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ superconducting compound, Physica C 271, 189–196 1996.

[53] Paranthaman, M., Thompson, J.R., Sun, Y.R., Brynestad, J., Synthesis and magnetic characterization of the high-Tc superconducting compound $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, **Physica C** 213, 271–275, 1993.

[54] Putilin, S.N., Antipov, E.V, Marezio, M., Superconductivity above 120K in $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$, **Physica C**, 212, 266–270, 1993.

[55] Loureiro, S.M., Antipov, E.V, Tholence, J.L., Capponi, J.J., Chmaissem, O., Huang, Q., Marezio, M., Synthesis and structural characterization of the 127K $HgBa_2CaCu_2O_{6.22}$ superconductor, **Physica C,** 217, 253–264, 1993.

[56] Radaelli, P.G., Wagner, J.L., Hunter, B.A., Beno, M.A., Knapp, G.S., Jorgensen, J.D., Hinks, D.G., Structure, doping and superconductivity in $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ (Tc < 128K), **Physica C** 216, 29–35, 1993.

[57] Huang, Q., Lynn, J.W., Meng, R.L., Chu, C.W. Crystal structure of annealed and as-prepared $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ superconductors, **Physica C** 218, 356–364, 1993.

[58] Antipov, E.V., Capponi, J.J., Chaillout, C., Chmaissem, O., Loureiro, S.M., Marezio, M., Putilin, S.N., Santoro, A., Tholence, J.L. Synthesis and neutron powder diffraction study of the superconductor $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ before and after heat treatment, **Physica C** 218, 348–355, 1993.

[59] Paranthaman, M., Chakoumakos B.C. Crystal chemistry of $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ - (n = 1, 2, 3, 4) superconductors, **Journal of Solid State Chemistry** 122, 221–230, 1996.

[60] Antipov, E.V., Loureiro, S.M., Chaillout, C., Capponi, J.J., Bordet, P., Tholence, J.L., Putilin, S.N., Marezio, M. The synthesis and characterization of the $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ - phase and $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$ - phase, **Physica C**, 215, 1–10, 1993.

[61] Fukuoka, A., Tokiwa-Yamamoto, A., Itoh, M., Usami, R., Adachi, S., Tanabe, K. Dependence of Tc and transport properties on the Cu valence in $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2((n+1)+\delta)}$ (n = 2, 3) superconductors, **Physical Review B** 55 (10), 6612-6620, 1997.

[62] Finger, L.W., Hazen, R.M., Downs, R.T., Meng, R.L., Chu, C.W. Crystal chemistry of $HgBa_2CaCu_2O_{8+\delta}$ and $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ - single crystal X-ray diffraction results, **Physica C** 226, 216–221, 1994.

[63] Chmaissem, O., Huang, Q., Antipov, E.V., Putilin, S.N., Marezio, M, Loureiro, S.M., *Capponi, J.J., Tholence, J.L., Santoro, A. Neutron powder diffraction study* at room temperature and at 10K of the crystal structure of the 133K superconductor $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, **Physica C** 217, 265–272, 1993.

[64] Armstrong, A.R., David, W.I.F., Gameson, I., Edwards, P.P., Capponi, J.J., Bordet, P., Marezio, M. Crystal structure of $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ at high pressure (to 8.5GPa) determined by powder neutron diffraction, **Physical Review B** 52, 15551–15557, 1995.

[65] Bertinotti, A., Colson, D., Hammann, J., Marucco, J.F., Luzet, D., Pinatel, A., Viallet, V. *X-ray single-crystal analysis of* $HgBa_2Ca_3Cu_3O_{8+\delta}$ *and influence of* oxygen stoichiometry on the superconducting properties, **Physica C** 250, 213–221, 1995.

[66] Wagner, J.L., Hunter, B.A., Hinks, D.G., Jorgensen, J.D. Structure and superconductivity of $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, **Physical Review B** 51, 15407–15414, 1995.

[67] Fukuoka, A., Tokiwa-Yamamoto, A., Itoh, M., Usami, R., Adachi, S., Yamauchi, H., Tanabe, K. Dependence of superconducting properties on the Cu-valence determined by iodometry in $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, **Physica C** 265, 13–18. 1996.

[68] Aksenov, V.L., Balagurov, A.M., Sikolenko, V.V., Simkin, V.G., Alyoshin, V.A., Antipov, E.V., Gippius A.A., Mikhailova, D.A., Putilin, S.N., Bouree, F. Precision neutron-diffraction study of the high-Tc superconductor $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, **Physical Review B** 55, 3966–3973, 1997.

[69] Hyatt, N.C., Hodges, J.P., Gameson, I., Hull, S., Edwards, P.P. Local *structural perturbations in* $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, ***Journal of Solid State Chemistry*** 148, 119–128, 1999.

[70] Xiong, Q., Xue, Y.Y., Gao, Y., Chen, F., Sun, Y.Y., Gibson, J., Chu, C.W., Liu, L.M., Jacobson, A. Unusual hole dependence of Tc in $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, **Physical Review B** 50, 10346–10349, 1994.

[71] Pellegrin, E., Fink, J., Chen, C.T., Xiong, Q., Lin, Q.M., Chu, C.W. Experimental hole densities in $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ compounds from near-edge X-ray-absorption spectroscopy, **Physical Review B** 53, 2767–2772, 1996.

[72] Singh, D.J., Pickett, W.E. Unconventional oxygen doping behavior in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, **Physical Review Letters** 73, 476–479, 1994.

[73] Shimoyama, J., Hakakura, S., Kobayashi, R., Kitazawa, K., Yamafuji, K., Kishio, K., Interlayer distance and magnetic properties of Hg-based superconductors, **Physica C 235 – 240,** 2795-2796, 1994.

[74] A. Sin, A., **Síntesis a presión controlada y caracterización de superconductores de Hg**, Tesis (doctorado), ICMAB, Barcelona, 1999.

[75] Orlando, M.T.D., **Comparação entre o efeito da pressão química e a pressão externa hidrostática em supercondutores do tipo (Hg,Re)-1223,** Tese (doutorado), CBPF, Rio de Janeiro, 1999.

[76] Orlando, M.T.D., Sin, A., Alsina, F., Cunha, A.G., Mestres, N., Calleja, A., Pinol, S., Emmerich, F.G., Martinez, L.G., Segarra, M., Obradors, X., Baggio-Saitovich, E., Effects of re-doping on superconducting properties and formation of Hg-1223 superconductors, **Physica C** 328 (3-4), 257-269, 1999.

[77] Sin, A., Cunha, A.G., Calleja, A., Orlando, M.T.D., Emmerich, F.G., Baggio-Saitovich, E., Pinol, S., Chimenos, J.M., Obradors, X., Formation and stability of $HgCaO_2$, a competing phase in the synthesis of $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+delta}$ superconductor, **Physica C** 306 (1-2), 34-46, 1998.

[78] Sin, A., Cunha, A.G., Calleja, A., Orlando, M.T.D., Emmerich, F.G., Baggio-Satiovich, E., Segarra, M., Pinol, S., Obradors, X., Pressure-controlled synthesis of the $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+delta}$ superconductor, **ADVANCED MATERIALS** 10 (14), 1126, 1998.

[79] Passos, C.A.C., Orlando, M.T.D., Oliveira, F.D.C., Cruz, P.C.M., Passamai, J.L., Orlando, C.G.P., Eloi, N.A., Correa, H.P.S., Martinez, L.G., Effects of oxygen content on the properties of the $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ superconductor, **SUPERCONDUCTOR SCIENCE & TECHNOLOGY**,15 (8), 1177-1183, 2002.

[80] Alyoshin, V.A., Mikhailova, D.A., Antipov, E.V. Synthesis of monophase $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ under controlled partial oxygen pressure, **Physica C** 255, 173–179, 1995.

[81] Finger, L.W., Hazen, R.M., Downs, R.T., Meng, R.L., Chu, C.W. Crystal chemistry of $HgBa_2CaCu_2O_{8+\delta}$ and $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ - single crystal X-ray diffraction results, **Physica C** 226, 216–221, 1994.

[82] Chmaissem, O., Wessels, L., Sheng, Z.Z. Synthesis and characterization of $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ (n = 1, 2 and 3) **Physica C** 230, 231–238, 1994.

[83] Lee, S.I., Lee, S., Mun, M.O., Bae, M.K. Synthesis and superconductivity of the $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ superconductor **Physica C** 235–240, 895–896, 1994.

[84] Kirschner, I., Laiho, R., Lukacs, P., Bodi, A.C., Dimitrova-Lukacs, M., Lahderanta, E., Zsolt, G. Effect of preparation on Hg-Ba-Ca-Cu-O superconductors **Zeitschrift für Physik** 99, 501–506, 1996.

[85] Shao, H.M., Shen, L.J., Shen, J.C., Hua, X.Y., Yuan, P.F., Yao, X.X. Synthesis of single phase $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ superconductor, **Physica C** 232, 5–9, 1994.

[86] Li, J., Ding, S.Y., Shao, H.M., Zhu, J.S., Wang, Y.N. AC susceptibility and activated energy of high Tc superconductor $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, **Physica C**, 232, 10–14, 1994.

[87] Lee, S., Shlyakhtin, O.A., Mun, M.O., Bae, M.K., Lee, S.I. A freeze-drying *approach to the preparation of* $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ *superconductor*, **Superconductor Science & Technology** 8, 60–65, 1995.

[88] Bryntse, I., Kareiva, A. Sol-gel synthesis and superconducting properties of $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$, **Physica C** 251, 115–125 1995.

[89] Bryntse, I., Kareiva, A. Superconductivity in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ synthesized by different methods, **Materials Research Bulletin** 30, 1207–1216, 1995.

[90] Colson, D., Bertinotti, A., Hammann, J., Marucco, J.F., Pinatel, A., Synthesis and characterization of superconducting single crystals of $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, **Physica C** 233, 231–236, 1994.

[91] Paranthaman, M. Single step synthesis of bulk $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, **Physica C** 222, 7–12, 1994.

[92] Isawa, K., Tokiwa-Yamamoto, A., Itoh, M., Adachi, S., Yamauchi, H. Encapsulation method for the synthesis of nearly single phase superconducting $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ with Tc ≥ 135K, **Physica C** 222, 33–37, 1994.

[93] Tsuchiya, T., Fueki, K. Chemical thermodynamics of the Hg-1212 phase, **Physica C** 288, 47–56, 1997.

[94] Antipov, E.V., Abakumov, A.M., Putilin, S.N. Chemistry and structure of Hg-based superconducting Cu mixed oxides, **Superconductor Science and Technology** 15, R31–R49, 2002.

[95] Knížek, K., Pollert, E., Sedmidubski, D., Bryntse, I. Mercury pressure during synthesis of the $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ superconductor, **Physica C** 371, 111–116, 2002.

[96]Cava, R.J., Krajewski, J.J., Peck, W.F., Batlogg, B., Rupp, L.W., Fleming, R.M., James, A.C.W.P., Marsh, P. *Synthesis of bulk superconducting* $YBa_2Cu_4O_8$ at one atmosphere oxygen pressure, **Nature** 338, 328–330, 1989.

[97] Maignan, A., Pelloquin, D., Malo, S., Michel, C., Hervieu, M., Raveau, B. The great ability of mercury-based cuprates to accommodate transition elements eleven new superconductors $Hg_{1-x}M_xBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ (M = V, Mo, W, Ti, Cr), **Physica C** 243, 233–242, 1995.

[98] Gao, L., Xue, Y.Y., Chen, F., Xiong, Q., Meng, R.L., Ramirez, D., Chu, C.W. Superconductivity up to 164K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ (m = 1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressure, **Physical Review B** 50, 4260–4263, 1994.

[99] Wagner, J.L., Radaelli, P.G., Links, D.G., Jorgensen, J.D., Mitchell, J.F., Dabrowski, B., Knapp, G.S., Beno, M.A. Structure and superconductivity of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ **Physica C** 210, 447–454, 1993.

[100] Asab, A., Armstrong, A.R., Gameson, I., Edwards, P.P. Single-step synthesis and crystal structure of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ with a Tc of 97K, **Physica C** 255, 180–187 1995.

[101] Pelloquin, D., Hardy, V., Maignan, A., Raveau, B., Single crystals of the 96K superconductor $(Hg,Cu)Ba_2CuO_{4+\delta}$: growth, structure and magnetism, **Physica C** 273, 205–212 1997.

[102] Schwer, H., Karpinski, J., X-ray single crystal structure analysis of the $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ (n = 1 - 5) homologous series, in: **Studies of High Temperature Superconductors**, Nova Science Publishers, (24), 49–98, 1997.

[103] Wu, X.S., Gou, C., Chen, D.F., Shao, H.M., Jiang, S.S., A neutron powder diffraction study of the superconductor Hg-1223 via Pb substitution, **Journal of Physics** 8, 3647–3652, 1996.

[104] Sun, G.F., Wong, K.W., Xu, B.R., Xin, Y., Lu, D.F., Tc enhancement of $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ by Tl substitution, **Physics Letters A** 192, 122–124 1994.

[105] Pelloquin, D., Maignan, A., Guesdon, A., Hardy, V., Raveau, B., Single crystal study of the "1201" superconductor $Hg_{0.8}Bi_{0.2}Ba_2CuO_{4+\delta}$, **Physica C** 265, 5–12 1996.

[106] Chae, M.S., Herrmann, J., Han, S.H., Simnad, M.T., Maple, M.B., Superconducting properties of Ce-substituted $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, **Solid State Communications** 98, 333–336 1996.

[107] Letouze, F., Huve, M., Martin, C., Maignan, A., Michel, C., Hervieu, M., Raveau, B., Introduction of lanthanide on the mercury site of the $HgBa_2CuO_4$ superconductor, **Materials Research Bulletin** 31 (6), 657–663, 1996.

[108] Bordet, P., LeFloch, S.L., Capponi, J.J., Chaillout, C., Gorius, M.F., Marezio, M., Tholence, J.L., Radaelli, P.G., Gold substitution in mercury cuprate superconductors, **Physica C** 262, 151–158 1996.

[109] Shao, H.M., Lam, C.C., Fung, P.C.W., Wu, X.S., Du, J.H., Shen, G.J., Chow, J.C.L., Ho, S.L., Hung, K.C., Yao, X.X., The synthesis and characterization of $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ superconductors with substitution of Hg by Pb, **Physica C** 246, 207–215, 1995.

[110] Subramanian, M.A., Whangbo, M.H., Superconductivity and hole source in $Hg(Ba_{2-x}Sr_x)CuO_{4+\delta}$, **Journal of Solid State Chemistry** 109, 410–412, 1994.

[111] Lee, S.R., Kiryakov, N.P., Emelyanov, D.A., Kuznetsov, M.S., Tretyakov, Y.D., Petrykin, V.V., Kakihana, M., Yamauchi, H., Zhuo, Yi, Kim, M.-S., Lee, S.I., Effect of Sr substitution on irreversibility line, lattice dynamics and formation of Hg,Pb-1223 superconductors, **Physica C** 305, 57–67, 1998.

[112] Fuchs, G., Nenkov, K.A., Attenberger, A., Lüders, K., Baenitz, M., Ecker, C., Kajikawa, K., Antipov, E.V., Khan, H.R., *A uniform description of irreversibility lines* for various high-Tc superconductors, **Physica C** 355, 299–306, 2001.

[113] Welp, U., Crabtree, G.W., Wagner, J.L., Hinks, D.G., Flux pinning and the *irreversibility lines in the* $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ and $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ compounds, **Physica C** 218, 373–378, 1993.

[114] Iqbal, Z., Dotta, T., Kirven, D., Lungu, A., Barry, J.C., Owens, F.J., Reidinger, A.G., *Superconductivity above 130K in the Hg-Pb-Ba-Ca-Cu-O system*, **Physical Review B** 49, 12322–12325, 1994.

[115] Isawa, K., Tokiwa-Yamamoto, A., Itoh, M., Adachi, S., Yamauchi, H., The effect of Pb doping in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ superconductor, **Physica C** 217, 11–15, 1993.

[116] Salem, A., Jakob, G., Adrian, H., Resistivity and irreversibility line of $(Hg_{0.9}Re_{0.1})Ba_2CaCu_2O_{6+\delta}$ HTS thin films, **Physica C** 388–389, 747–748, 2003.

[117] Pelloquin, D., Hardy, V., Maignan, A., Synthesis and characterization of single crystals of the superconductors $Hg_{0.8}Bi_{0.2}Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ (n = 2, 3), **Physical Review B** 54, 16246–16253, 1996.

[118] Fujinami, K., Ito, T., Suematsu, H., Matsuura, K., Karppinen, M., Yamauchi, H., Establishment of strongly overdoped states in the $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ superconductor, **Physical Review B** 56, 14790–14796, 1997.

[119] Tokiwa-Yamamoto, A., Isawa, K., Itoh, M., Adachi, S., Yamauchi, H., Composition, crystal-structure and superconducting properties of Hg-Ba-Cu-O and Hg-Ba-Ca-Cu-O superconductors, **Physica C** 216, 250–256, 1993.

[120] Lokshin, K.A., Kuzemskaya, I.G., Kulikova, L.F., Antipov, E.V., Itskevich, E.S., High-pressure synthesis of Hg-1234 and strongly overdoped Hg-1223 phases, **Physica C** 279, 11–17, 1997.

[121] Nuñez-Regueiro, M., Tholence, J.L., Antipov, E.V., Capponi, J.J., Marezio, M., Pressure-induced enhancement of Tc above 150K in Hg-1223, **Science** 262, 97–99, 1993.

[122] Young, R.A. (Ed.), **The Rietveld Method**, IUCr Monographs on Crystallography – 5, IUCr, Oxford, 1995.

[123] Rietveld, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.** 2, 65-71, 1969.

[124] Wiles, D.B., Young, R.A., A new computer-program for Rietveld analysis of X-ray-powder diffraction patterns, **J. Appl. Cryst.** 14, 149-151, 1981.

[125] Young, R.A., Larson, A.C., Paiva-Santos, C.O., **User's guide to program *dbws-9807a for Rietveld analysis of X-Ray and Neutron powder diffraction* patterns with a PC and various other computers**, School of Physics, Georgia Institute of Thechnology. Atlanta, GA, EUA, 2000.

[126] Masciocchi, N.; The contribution of powder diffraction methods to structural crystallography: Rietveld and Ab-initio techniques. **The Rigaku Journal**, v. 14, n. 2, 1997.

[127] Paiva-Santos, C.O., **Aplicações do Método de Rietveld**., 2001, disponível em http://labcacc.iq.unesp.br,.

[128] Suorti, P., Effects of porosity and surface roughness on the X-ray intensity reflected from a powder specimen **J. Appl. Cryst.**, v. 5, p.325-331, 1972.

[129] Sparks, C.J.; Kumar, R.; Specht, E.D.; Zschack, P.; Ice, G.E.; Effect of Powder granularity on Fluorescent Intensity and on Thermal Parameters in X-ray Diffraction Rietveld analysis. **Adv. in X-Ray Analysis**, v. 35, p. 57-62, 1992.

[130] Pitschke, W., Herman, H., Mattern, N., The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg-Brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis. **Powder Diffraction**, 8, 74-83, 1993.

[131] Pitschke, W, Mattern, N, Hermann, H, Incorporation of microabsorption corrections into Rietveld analysis. **Powder Diffraction** 8, 223-228, 1993.

[132 Larson, A.C., Von Dreele, R.B., **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).

[133] Correa, H.P.S, **Estudo da estrutura cristalina do ReO_3 cúbico e do ReO_2 monoclínico por método de difração de raios-x de pó**, Dissertação (mestrado), UFES, Vitória, 2001.

[134] Cezar, J.C., Vicentin, F.C., Tolentino, H.C.N., Aplicações de técnicas de absorção de raios X no estudo de materiais magnéticos, **Revista Brasileira de Ensino de Física** 22 (3), 363-377, 2000.

[135] Cullity, B. D., **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley, 1978.

[136] Eisberg, R., Resnick, R., **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Edit. Campus, Rio de Janeiro, 1979.

[137] Margaritondo, G., **Introduction do Synchrotron Radiation**, OUP, Oxford, 1988.

[138] Kodre, A., Arčon, I. Proceedings of 36th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials, MIDEM, Postojna, Slovenia, October 28-20, 191-196 2000. in http://www.p-ng.si/~arcon/xas/xanes/xanes6.htm .

[139] Arčon, I., Mirtič, B., Kodre, A., Determination of valence states of chromium *in calcium chromates by using X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES)* Spectroscopy, **J. Am. Ceram. Soc.** 81 (1), 222-224, 1998.

[140] Mastelero, V.R., Souza, D.P.F., Mesquita, R.A., X-ray absorption *spectroscopic studies of Mn atoms in* $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d}$ *compounds*, **X-Ray Spectrom.** 31, 154-157, 2002.

[141] Rehr, J.J., Albers, R.C., Theoretical approaches to x-ray absorption fine *structure*, **Reviews of Modern Physics** 72 (3), 621-654, 2000.

[142] Koningsberger, D.C., Prins, R. (ed), **X-Ray Absorption – Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES,** John Willey, 1988.

[143] Koch, E.E., **Principles and Applications of EXAFS** cap. 10 in: E. A. Stern, E.A., Heald, S. M. (ed), **Handbook of Síncrotron Radiation**, 995–1014, North-Holland, 1983.

[144] Ravel, B., **Introduction to EXAFS Analysis Using Theoretical Standards**, disponível em http://leonardo.phys.washington.edu/~ravel/software/Welcome.html

[145] Ravel, B., **Atoms 3.0 - Crystallography for the X-ray Absorption Spectroscopist**, disponível em : http://leonardo.phys.washington.edu/~ravel/software/doc/Atoms/Atoms.pdf

[146] Rehr, J.J., Albers, R.C., **Phys. Rev. B** 41, 8139 (1990); Rehr,J.J., Zabinsky, S.I., Albers, R.C. **Phys. Rev. Let**. 69, 3397 (1992); Rehr, J.J., Mustre de Leon, J., Zabinsky, S.I., Albers, R.C., **J. Am. Chem. Soc.** 113, 5135 (1991); Mustre de Leon, J., Rehr, J.J., Zabinsky, S.I., Albers, R.C., **Phys. Rev. B** 44, 4146 (1991) **apud** http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/license.html

[147] Newville, M., Livins, P., Yacoby, Y., Stern, E.A., Rehr, J.J., Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment, **Phys. Rev. B** 47, pp14126--14131 (1993).

[148] Newville, M., Ravel, B., Haskel, D., Rehr, J.J., Stern, E.A., Yacoby, Y., *Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards*, **Physica B** 208 & 209, 154-155, 1995.

[149] Hammond, C., The basics of crystallography and diffraction, IUCr Texts on *Crystallography – 3, IUCr, Oxford, 1998*

[150] Programa FPRIME (Program to interpolate cross sections and compute anomalous scattering factors), Don T. Cromer, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, EUA. Cromer D.T., Liberman, D. J., Chem. Phys. 53 (5), p1891, 1970.

[151] Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, **X-Ray Data Booklet** X-Ray Booklet, Lawrence Berkeley Nacional Laboratory, USA, 2001.

[152] Brown, I.D., Altermatt, D. Bond-valence parameters obtained from a *systematic analysis of the inorganic crystal structure database.* **Acta Crystallogr.** B41, 244-247, 1985.

[153] Programa SoftBV, (Bond Valence Wizard) by Ivan P. Orlov and Konstantin Popov (disponível on-line no site http://kristall.uni-mki.gwdg.de/softbv/index.html).

[154] Tamura, E., Orlando, M.T.D., Passamai, J.L., Melo, F.C.L., Martinez, L.G., Garcia, F., Espectroscopia de absorção em altas pressões na DXAS. In: XV Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2005, Campinas. Resumos da XV RAU. Campinas: LNLS, v 1, 11, 2005.

[155] Passamai, J.L., Medeiros, E.F., Martinez, L.G., Correa, H.P.S., Cavalcante, I.P., Passos, C.A.C., Orlando, C.G.P., Cruz, P.C.M., Orlando, M.T.D., Estudos das distâncias interplanares no supercondutor $Hg_{0.8}Re_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ através da *técnica de EXAFS. In: XV Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2005,* Campinas. Resumos da XV RAU. Campinas: LNLS, v 1, 122, 2005.

[156] Medeiros, E.F., Passamai, J.L., Garcia, F., Tamura, E., Martinez, L.G., *Orlando, M.T.D., Orlando, C.G.P., Melo, F.C.L., EXAFS study of* ReO_3 under external pressure. In: XV Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2005, Campinas. Resumos da XV RAU. Campinas: LNLS, v 1, 171, 2005.

[157] Martinez, L.G., Rossi, J.L., Correa, H.P.S., Orlando, M.T.D., Passos, C.A.C., Estudo da Estrutura Cristalina do Composto Supercondutor $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ pelas técnicas de EXAFS e DRX. In: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos - SP. Resumos do XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, v. 1, 2005.

[158] Martinez, L.G., Rossi, J.L., Correa, H.P.S., Orlando, M.T.D., Passos, C.A.C., Cavalcante, I.P., Estudo da Coordenação do Re na Estrutura do Composto Supercondutor (Hg,Re)-1223 por EXAFS. In: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos - SP. Resumos do XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Paulo : Sociedade Brasileira de Física, v. 1, 2005.

[159] Martinez, L.G., Passamai, J.L., Passos, C.A.C., Orlando, C.G.P., Cruz, P.C.M., Orlando, M.T.D., Medeiros, E.F., Correa, H.P.S., Cavalcante, I.P., Estudo das Distâncias Interplanares no Supercondutor $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ através da Técnica de EXAFS. In: XXVIII Encontro Naciona de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos - SP. Resumos do XXVIII Encontro Naciona de Física da Matéria Condensada. São Paulo : Sociedade Brasileira de Física, v. 1, 2005.

[160] Houser, B., Ingalls, R., X-ray absorption fine structure determination of pressure-induced bond-angle changes in ReO_3, **Phys. Rev. B** 61 (10), 6615-6520, 2000.

[161] Kuzmin, A., Purans, J., Dalba, G., Fornasini, P., Rocca, F., A high-*temperature x-ray absorption spectroscopy study of* ReO_3, ***J. Phys.: Condens.* Matter** 8, 9083–9102, 1996.

[162] Internacional Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File, PDF2-*ICDD, USA, edição 2003.*

[163] Inorganic Cristal Structure Database, FIZ Karlsruhe,Eggenstein-Leopoldshafen, Alemanha, edição 01/2005.

[164] Programa Powdercell, Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Berlin, Alemanha, versão 2.4.

[165] Programa DBWS-9807ª, Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutrons Powder Diffraction Patterns with a PC and various other computers RA Young, Allen C Larson, CO Paiva-Santos, disponivel em http://labcacc.iq.unesp.br

[166] Programa Fullprof, Rodriguez-Carvajal, J., Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), *França, 2003.*

[167] Programa GSAS, Allen C. Larson and Robert B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, EUA.

[168] Orlando, M. T. D., Martinez, L. G., Corrêa, H. P. S., Passos, C. A. C., Strucutral *parameters as a function of the Oxygen Content in* (Hg,Re)-1223. Activity Report LNLS 2003. Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brasil, 2004.

[169] Paiva-Santos, C. O., Marques, R. C. F., Franco M. K., Silva, M. T., Jafelicci-Jr, M., Surface Roughness Effect on the B's Values in the Rietveld Refinement – the Crystal Structure of La1-φ Srφ MnO3 (φ ≈ 0.35), disponivel em: http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/sr/sreffect.pdf

[170] Nacional Institute of Standards and Technology, EUA, NIST Standard *Reference Materials.*

[171] Jansen, L., Model analysis of superconductivity in Tl-Ca-Ba-Cu-O and Bi-Ca-Sr-Cu-O compounds in terms of exchange induced cooper pair formation via oxygen anions, **Phys. C** 156 (4), 501-514, 1988.

[172] Gonzalez, J. L., Orlando, M. T. D., Yugue, E. S., Mello, E. V. L., Baggio-Saitovitch, E. M. *Influence of the pressure on the onset of the dissipation in* Hg0.82Re0.18Ba2Ca2Cu3O8+d ceramic superconductors. **Phys. C** , 341, 485 - 486, 2000.

[173] Orlando, M. T. D., Cunha, A. G., Mello, E. V. L., Baggio-Saitovitch, E. M., Belich, H., Sin, A., Obradors, X., Bughardt, T., Eicheler, A.; Effect of hydrostatic pressure on HgBa2Ca2Cu3O8+d superconductor doped with Re. **Phys. Rev. B - Condensed Matter.**, 61 (22), 15454 - 15461, 2000.

[174] Orlando, M. T. D., Mello, E. V. L., Passos, C. A. C., CaputoO, M. R. C., *Martinez, L. G., Yugue, E. S., Vanoni, W., Saitovitch, E. B.; Hg,Re-1223 system:* Tc dependence on hydrostatic pressure and thermopower measurements. **Phys. C** , 364, 350 - 352, 2001.

[175] Mello, E. V. L., Orlando, M. T. D., Gonzalez, J. L., Caixeiro, E. S., Saitovitch, E. B. Pressure studies on the pseudogap and critical temperatures of a high Tc superconductors. **Phys. Rev. B** - Condensed Matter And Materials Physics. , 66 (1) , 1 , 2002.

[176] Gonzalez, J. L., Orlando, M. T. D., Mello, E. V. L., Yugue, E. S., Saitovitch, E. B.; *Pressure dependence of the transport critical current density in optimally* doped Hg0.82Re0.18Ba2Ca2Cu3O8+d polycrystaline compound. **Solid State Communications**. 123, (1) , 405 - 409, 2002.

[177] Gonzalez, J. L., Mello, E. V. L., Yugue, E. S., Orlando, M. T. D., Saitovitch, E. B.; Pressure effects on the intergrain coupling in (Tl0.5Pb0.5)(Ba0.2Sr0.8)Ca2Cu3Oy. **Phys. C** , 384 (1) , 102 - 110, 2003.

ANEXO: PRODUÇÃO TÉCNICA

São apresentados, neste anexo, os trabalhos diretamente relacionados a esta tese, produzidos durante a sua execução. Não estão relacionados os trabalhos submetidos ou em elaboração quando da sua apresentação, os quais deverão conter os principais resultados aqui apresentados.

1 Artigos em periódicos:

1. Correa, H. P. S.; Cavalcante, I. P.; Martinez, L. G.; Orlando, C. G. P.; Orlando, M. T. D.; Refinement of Monoclinic ReO_2 Structure from XRD by Rietveld Method. Brazilian Journal of Physics, São Paulo, v. 34, n. 3b, p. 1208-1210, 2004.

2. Orlando, M. T. D.; Martinez, L. G.; Correa, H. P. S.; Passos, C. A. C.; *Structural Parameters as a Funtion of the Oxigen Content in (Hg,Re)-1223.* 2003 Activity Report - Brasilian Synchrotron Ligth Laboratory, Campinas - Brazil, v. 1, n. 1, p. 311-312, 2004.

3. Passos, C. A. C.; Orlando, M. T. D.; Martinez, L. G.; Effects of Oxygen Content on the Properties of the $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ Superconductor. Supercond. Sci. Technol.; Bristol v. 15, n. 8, p. 1177-1183, 2002.

4. Cunha, A. G.; Orlando, M. T. D.; Alves, K. M. B.; Martinez, L. G.; Emmerich, F. G.; *Baggio-Saitovich, E.; Rhenium Effect in the Formation and Stability of* $HgCaO_2$ and $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+delta}$ Superconductor. Physica C, Amsterdam, v. 356, n. 1-2, p. 97-106, 2001.

5. Orlando, M. T. D.; Mello, E. V. L.; Passos, C. A. C.; Caputo, M. R.; Martinez, L. G.; Zeini, B.; Yugue, E. S.; Vanoni, W.; Baggio-Saitovich, E.; Hg,Re-1223 System: Tc Dependence on Hydrostatic Pressure and Thermopower Measurements. Physica C, Amsterdam, v. 364, p. 350-352, 2001.

6. Orlando, M. T. D.; Cunha, A. G.; Bud'ko, S. L.; Sin, A. ; Martinez, L. G.; *Vanoni, W.; Belich, H.; Obradors, X.; Emmerich, F. G.;* Baggio-Saitovich, E.; $Hg_{0.95}Re_{0.05}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+delta}$ Superconductor: Sample Preparation and Transport Properties under Hydrostatic Pressure. Supercond. Sci. and Technol.; Bristol, v. 13, n. 2, p. 140-147, 2000.

7. Orlando, M. T. D.; Sin, A.; Alsina, F.; Cunha, A. G.; Mestres, N.; Calleja, A.; Pinol, S.; Emmerich, F. G.; Martinez, L. G.; Segarra, M.; Obradors, X.; Baggio-Saitovich, E.; Effects of Re-doping on Superconducting Properties and Formation of Hg-1223 Superconductors. Physica C, Amsterdam, v. 328, n. 3-4, p. 257-269, 1999.

2 Trabalhos em congressos:

1. Tamura, E.; Orlando, M. T. D.; Passamai, J. L.; Melo, F. C. L.; Martinez, L. G.; Garcia, F.; Espectroscopia de Absorção em Altas Pressões na DXAS. in: XV Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2005, Campinas. Resumos da XV RAU. Campinas : LNLS, 2005. v. 1. p. 11-11.

2. Martinez, L. G.; Correa, H. P. S.; Orlando, M. T. D.; Paiva-Santos, C. O.; *Evolução da Qualidade das Medidas na Estação XPD do LNLS. in:* XV Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2005, Campinas. Resumos da XV RAU. Campinas : LNLS, 2005. v. 1. p. 15-15.

3. Passamai, J. L.; Medeiros, E. F.; Martinez, L. G.; Correa, H. P. S.; Cavalcante, I. P.; Passos, C. A. C.; Orlando, C. G. P.; Cruz, P. C. M.; Orlando, M. T. D.; Estudos das Distâncias Interplanares no Supercondutor $Hg_{0.8}Re_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ através da Técnica de EXAFS. in: XV Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2005, Campinas. Resumos da XV RAU. Campinas : LNLS, 2005. v. 1. p. 122-122.

4. Medeiros, E. F. ; Passamai, J. L.; Garcia, F.; Tamura, E.; Martinez, L. G.; Orlando, M. T. D.; Orlando, C. G. P.; Melo, F. C. L.; EXAFS Study of ReO_3 under External Pressure. in: XV Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2005, Campinas. Resumos da XV RAU. Campinas : LNLS, 2005. v. 1. p. 171-171.

5. Martinez, L. G. ; Rossi, J. L.; Correa, H. P. S.; Orlando, M. T. D.; Passos, C. A. C.; *Estudo da Estrutura Cristalina do Composto Supercondutor* $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ pelas Técnicas de EXAFS e DRX. in: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos - SP. Resumos do XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2005. v. 1.

6. Martinez, L. G. ; Rossi, J. L.; Correa, H. P. S.; Orlando, M. T. D.; Passos, C. A. C.; *Cavalcante, I. P.; Estudo da Coordenação do Re na Estrutura do* Composto Supercondutor Hg,Re-1223 por EXAFS. in: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos - SP. Resumos do XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Paulo : Sociedade Brasileira de Física, 2005. v. 1.

7. Martinez, L. G. ; Passamai, J. L.; Passos, C. A. C.; Orlando, C. G. P.; Cruz, P. C. M.; *Orlando, M. T. D.; Medeiros, E. F.; Correa, H. P. S.; Cavalcante, I.* P.; Estudo das Distâncias Interplanares no Supercondutor $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ Através da Técnica de EXAFS. in: XXVIII Encontro Naciona de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos - SP. Resumos do XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Paulo : Sociedade Brasileira de Física, 2005. v. 1.

8. Andreatta, M. K.; Orlando, C. G. P.; Passos, C. A. C.; Passamai, J. L.; *Branco, T. T.; Cruz, P. C. M.; Martinez, L. G.; Orlando, M. T. D.;* The EXAFS Study of $Hg_{0,8}Re_{0,20}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ Oxigen Doped Superconductors. in: XIII Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2003, Campinas. Resumos da XIII Rau LNLS. Campinas : Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2003. p. 103-103.
9. Pinheiro, C. G.; Correa, H. P. S.; Cavalcante, I. P.; Martins, P. C.; Martinez, L. G.; Kuplich, L.; Orlando, M. T. D.; Estudos de EXAFS do Composto ReO_3. in: XII Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2002, Campinas. Resumos - XII Reunião Anual de Usuários do LNLS. Campinas : Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2002. p. 120-120.

10. Orlando, M. T. D.; Correa, H. P. S.; Pinheiro, C. G.; Cavalcante, I. P.; Martinez, L. G.; Martins, P. C.; Análise de Rietveld e EXAFS do Composto $(La_{0.85}Sr_{0.15})_3ReO_8$. in: XII Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2002, Campinas. Resumos - XII Reunião Anual de Usuários do LNLS. Campinas : Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2002. p. 121.

11. *Correa, H. P. S.; Cavalcante, I. P.; Pinheiro, C. G.; Martins, P. C.;* Passamai, J. L.; Martinez, L. G.; Orlando, M. T. D.; Estudo da Estrutura do ReO_2 Monoclínico. in: XII Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2002, Campinas. Resumos - XII Reunião Anual de Usuários do LNLS. Campinas : Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2002. p. 196.

12. Passos, C. A. C.; Cunha, A. G.; Passamai, J. L.; Cruz, P. C. M.; Azevedo, N. E. O.; *Orlando, M. T. D.; Correa, H. P. S.; Martinez, L. G.;* The Influence of the Y-Doping on the $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_{n-1}YCu_2O_{2n+2+d}$ Samples. in: XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002, Caxambu. Resumos do XXV ENFMC. São Paulo : SBF, 2002. v. 1. p. 583.

13. Passos, C. A. C. ; Passamai, J. L.; Cruz, P. C. M.; Azevedo, N. E. O.; Orlando, M. T. D.; Correa, H. P. S.; Martinez, L. G.; O Comportamento T* para Amostras Supercondurtoras do tipo $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ com Diferentes Quantidades de Oxigênio. in: XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002, Caxambu. Resumos do XXV ENFMC. São Paulo : SBF, 2002. v. 1. p. 584.

14. Martinez, L. G.; Orlando, C. G. P.; Correa, H. P. S.; Martins, P. C.; Passos, C. A. C.; Orlando, M. T. D.; Cavalcante, I. P.; Estudos de EXAFS do Composto ReO_3. in: XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002, Caxambu. Resumos do XXV ENFMC. São Paulo : SBF, 2002. v. 1. p. 252.

15. Correa, H. P. S.; Orlando, C. G. P.; Passamai, J. L.; Orlando, M. T. D.; Cavalcante, I. P.; Martinez, L. G.; Análise das Estruturas do ReO_3 Cúbico e ReO_2 Monoclínico. in: XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002, Caxambu. Resumos do XXV ENFMC. São Paulo : SBF, 2002. v. 1. p. 253.

16. Cotta, R.; Passos, C. A. C.; Cruz, P. C. M.; Orlando, M. T. D.; Caputo, M. R.; *Correa, H. P. S.; Belich, H.; Martinez, L. G.; The Influence of Re Doping* on the Hg-1223 Superconductors Properties. in: XI Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2001, Campinas. Anais da XI Reunião Anual de Usuários do LNLS. Campinas : LNLS, 2001. p. 70.

17. Vanoni, W.; Yugue, E. S.; Baggio-Saitovich, E. ; Orlando, M. T. D.; Passos, C. A. C.; Martinez, L. G. ; Mello, E. V. L.; Hg,Re-1223 System: Tc Dependence on Hydrostatic Pressure and Thermopower Measurements. in: XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2001, São Lourenço. Resumos do XXIV ENFMC. São Paulo : sbf, 2001. p. 376.

18. Passos, C. A. C.; Cruz, P. C. M.; Cotta, R.; Virgens, M. G.; Orlando, M. T. D.; Martinez, L. G.; Effects of Y-Doping on the $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{6+d}$ Superconducting Properties. in: XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2001, São Lourenço. Resumos do XXIV ENFMC. São Paulo : SBF, 2001. p. 363.

19. *Correa, H. P. S.; Passos, C. A. C.; Cruz, P. C. M.; Cotta, R.; Orlando, M. T.* D.; Cavalcante, I. P.; Martinez, L. G.; The Study of ReO_2 Structure by Using a Rietveld Analysis. in: XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2001, São Lourenço. Resumos do XXIV ENFMC. São Paulo : SBF, 2001. p. 363.

20. Cotta, R.; Passos, C. A. C.; Cruz, P. C. M.; Correa, H. P. S.; Orlando, M. T. D.; *Martinez, L. G. ; Caputo, M. R.; Belich, H.; The Influence of Re Doping* on the Hg-1223 Sperconductors Properties. in: XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2001, São Lourenço. Resumos do XXIV ENFMC. São Paulo : SBF, 2001. p. 363.

21. Orlando, M. T. D.; Cunha, A. G.; Baggio-Saitovich, E.; Vanoni, W.; Belich, H.; Mello, E. V. L.; Martinez, L. G. ; Soares, J.; Caputo, M. R.; Sin, A.; Obradors, X.; Effects of Re-Doping on Superconducting Properties and the Correlation with the External Hydrostatic Pressure in n = 3 Mercury Phase Hg,Re-1223. in: XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2000, São Lourenço. Resumos do XXIII ENFMC. São Paulo : SBF, 2000. p. 327.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN