

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS PARA MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X COM LUZ SÍNCROTRON EM ALTAS PRESSÕES

L. G. Martinez¹, M. T. D. Orlando^{1,2}, J. L. Rossi¹, J. L. Passamai Jr.²
F. C. L. Melo³, F. F. Ferreira⁴

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP
Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária - São Paulo, 05508-900 - SP
lgallego@ipen.br

(2) Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Vitória - ES

(3) Centro de Tecnologia Aeroespacial – CTA, S. J. dos Campos - SP

(4) Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, Campinas - SP

RESUMO

Diversos fenômenos da física da matéria condensada podem ser estudados quando a matéria é submetida a condições extremas de pressões, campos magnéticos ou temperaturas. Uma vez submetida a essas condições geralmente se faz necessário realizar medidas in situ para a determinação das propriedades estruturais da matéria. A existência de um laboratório de radiação síncrotron no país abre a possibilidade de se estudar materiais em condições extremas por técnicas de raios X, como difração e absorção. Entretanto, quando comparada a aceleradores síncrotron de altas energias, a fonte brasileira se limita a uma estreita faixa de energias e fluxo comparativamente menor. Isto limita a possibilidade de se realizar experimentos de difração por dispersão de energia e o uso de células de pressão com bigornas mais densas, como diamante, que são comumente empregadas. Porém, para uma faixa inferior de pressões, estudos preliminares mostraram a viabilidade de serem realizadas medidas com dispersão angular e o uso de bigornas de carbeto de boro. Neste trabalho descreve-se o desenvolvimento de uma célula de pressão hidrostática para medidas de difração de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, empregando materiais e tecnologias nacionais, dominadas pelas instituições e pesquisadores envolvidos no projeto (IPEN, UFES, CTA e LNLS). Esse desenvolvimento proverá a comunidade científica da possibilidade de realizar medidas de difração de raios X com dispersão angular sob pressão hidrostática, inicialmente até 2 GPa com possibilidades futuras de aumento dessa pressão, com ou sem aplicação de campos magnéticos e altas ou baixas temperaturas. A célula de pressão foi utilizada no estudo de uma transição estrutural de monoclinica para ortorrômbica do óxido de rênio ReO_2 .

Palavras-chave: XRD, altas pressões, radiação síncrotron, LNLS.

INTRODUÇÃO

O Brasil dispõe da única fonte de radiação síncrotron em funcionamento no hemisfério sul do planeta e isso tem possibilitado à comunidade científica do país, e

também de países vizinhos, a realização de pesquisas antes somente possíveis nos poucos países detentores dessas fontes de radiação. O acesso às facilidades experimentais existentes no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, tem permitido um grande avanço qualitativo e quantitativo no número de artigos publicados em revistas científicas especializadas por pesquisadores do país. Particularmente nas áreas de física da matéria condensada e ciência dos materiais, as técnicas de absorção e difração de raios X utilizando radiação síncrotron, têm sido ferramentas importantes nos estudos mais avançados.

O estudo de propriedades estruturais e transformações de fases de materiais em altas pressões vêm se tornando um importante campo de pesquisa e despertando o interesse de diversos grupos em todo o mundo. As técnicas de obtenção de altas pressões são, em geral, bastante complexas e acessíveis a poucos grupos. Esses fatores levaram a proposição do desenvolvimento de uma célula de pressão hidrostática para medidas de absorção em modo de dispersão de energia para a estação experimental DXAS do LNLS. Esse desenvolvimento mostrou-se promissor e já possibilitou diversos trabalhos científicos [1-7]. Como seqüência desse desenvolvimento, foi proposto e vem sendo construída uma célula de pressão para medidas de difração de raios X em policristais nas estações de difração XRD1, XRD2 e XPD do LNLS [1-3]. Em um estudo, ainda em andamento, verificou-se a transição da fase monoclinica para ortorrômbica do óxido de rênio ReO_2 .

EXPERIMENTAL

Um fator importante nos experimentos de absorção ou difração de raios X numa fonte síncrotron é o fluxo de fótons e sua faixa de energia. A fonte síncrotron brasileira, quando comparada às fontes síncrotron mais modernas, tem fluxo mais baixo e uma estreita faixa de energia, conforme pode ser visto na Fig. 1.

Estas características dificultam ou limitam a utilização de materiais densos no caminho óptico do feixe de radiação e a utilização de técnicas por dispersão de energia. Para medidas sob pressão há a necessidade de utilização de materiais de alta dureza como bigornas (ou *anvils*, em inglês) e na construção do corpo da célula de pressão. Esses materiais devem possuir propriedades mecânicas que lhes permitam suportar as altas solicitações às quais estarão submetidos em serviço.

Entretanto, há a necessidade de que o feixe de radiação interaja com o material em estudo e, portanto, atravesse a célula de pressão. Para isso, é necessário que um dos materiais, em geral as bigornas, sejam suficientemente transparente à radiação. Por razões de estabilidade mecânica é também necessário que o projeto da célula de pressão procure configurações robustas, limitando ou evitando furos ou janelas para o feixe. Isto faz com que haja limitações quanto às aberturas angulares das janelas de entrada e saída do feixe.

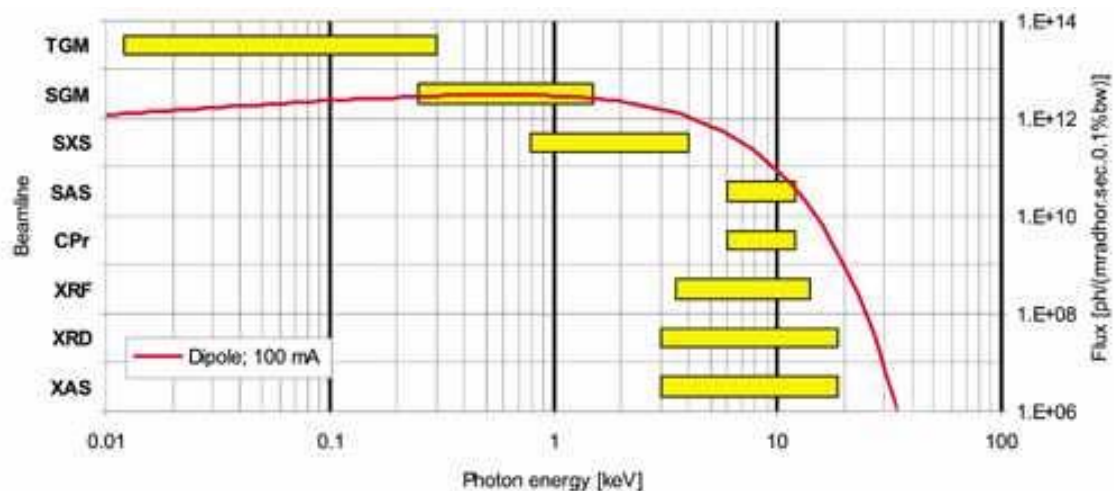


Figura 1 – Espectro de energia dos fótons do LNLS

Em fontes síncrotron de maior potencia o feixe é suficientemente intenso para que se utilizem bigornas de diamante sem que a perda de intensidade por absorção seja limitante. Nestas fontes síncrotron, onde a faixa de energia dos fótons se estende a várias dezenas de keV com fluxo intenso, há ainda a possibilidade de se varrer uma região do espaço de Bragg por dispersão de energia, sem a necessidade de janelas para varredura angular.

Existem várias montagens que podem ser utilizadas para construção de células de pressão, dentre elas as montagens com auto-aprisionamento são as mais seguras no quesito reprodutibilidade. No projeto da célula de pressão hidrostática para o LNLS foram levadas em conta as limitações existentes e optou-se pela utilização de bigornas de carbeto de boro - B₄C, ao invés de diamante, pela sua menor absorção. Como material do corpo da célula foi empregada a liga Cu-Be (1,9 at.% Be) pela sua alta dureza e por permitir a aplicação de campos magnéticos externos. A célula desenvolvida acha-se representada na Fig. 2.

Essa é uma célula com bigornas feitas de B₄C sintetizados no IAE-CTA, usando o processo de prensagem a quente sem aditivos de sinterização. As pastilhas das quais são confeccionadas as bigornas apresentam alta dureza (1600 HV 1 kg) e densidade de 98% do valor teórico. As bigornas são lapidadas com diâmetro de contato de 4 mm, em retífica com disco de diamante e são incrustadas em berços de CuBe. O meio transmissor de pressão é uma mistura de isopropanol com n-pentano (1:1) e o anel de vedação é feito de Cu. Pretende-se, ainda, desenvolver uma variante desta célula para aplicação adicional de altas ou baixas temperaturas e, ainda, uma célula para difração de nêutrons no IPEN.

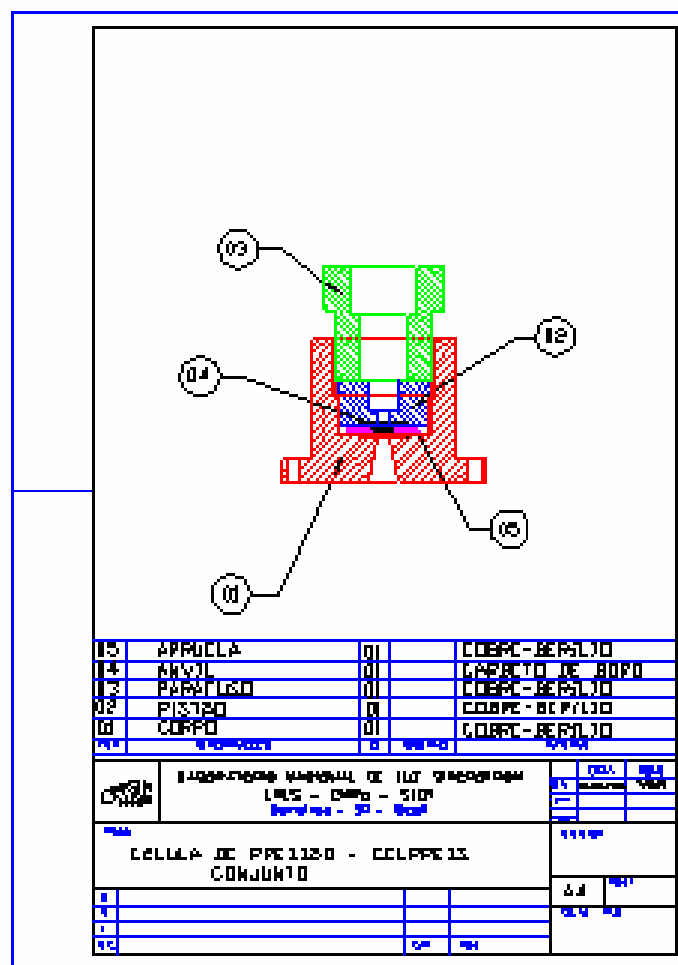


Figura 2 – Desenho da célula de pressão.

RESULTADOS

O dióxido de rênio - ReO₂ - pode se apresentar nas formas monoclinicas e ortorrômbicas, sendo que a primeira é metaestável e sofre uma transformação

irreversível para a segunda à temperatura de 300 °C [11]. A transição induzida por pressão foi testada no dispositivo acima descrito. Os resultados qualitativos são apresentados na Fig. 3.

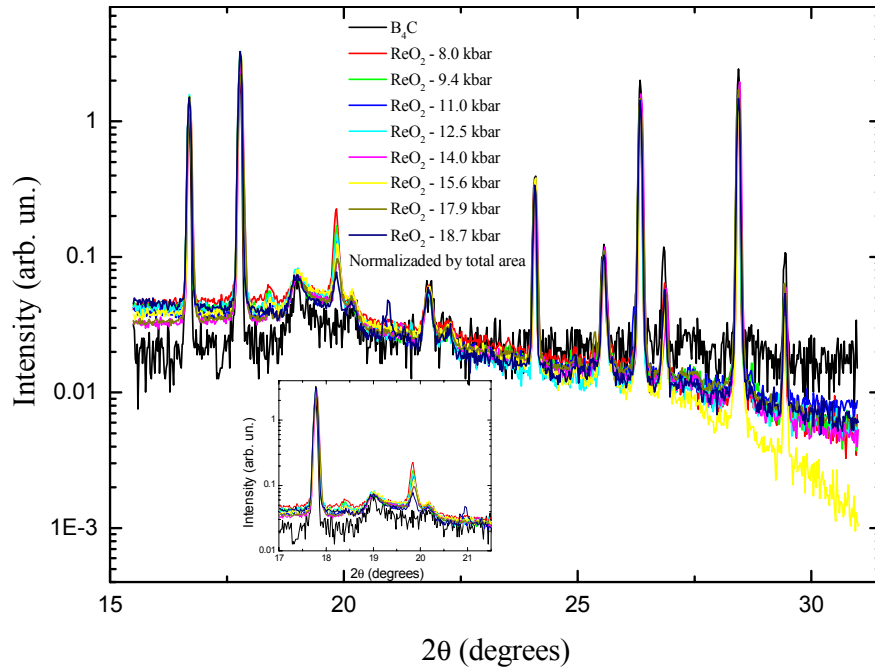


Figura 3 – Espectros de difração do ReO₂ sob pressão.

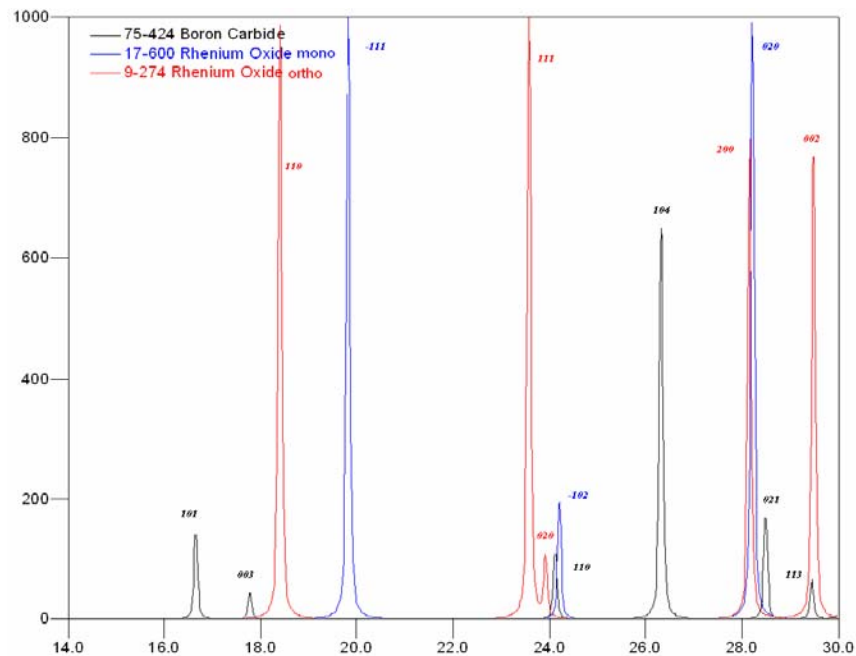


Figura 4 – Simulação do espectro de difração da mistura B₄C com ReO₂ monoclinico e com ReO₂ ortorrômbo.

Pode ser verificado na evolução com a pressão dos espectros de difração normalizados que a reflexão $\bar{1}11$ da fase monoclinica (em torno de $2\theta = 19,83^\circ$)

sofre uma redução na sua intensidade, denotando o início da transição monoclinica para ortorrômbica. Na Fig. 4 é mostrada a simulação dos espectros de difração das fases ReO_2 monoclinica (em azul) e ortorrômbica (em vermelho) e do B_4C (em preto) no mesmo comprimento de onda da medida ($\lambda = 1,17029 \text{ \AA}$), para comparação.

CONCLUSÕES

Dos resultados apresentados pode-se concluir que a célula de pressão hidrostática para medidas de difração de raios X com radiação síncrotron, em desenvolvimento, mostra-se promissora. Os resultados qualitativos preliminares mostram que é possível observar o início da transição monoclinica / ortorrômbica do ReO_2 , induzida por pressão. Os aperfeiçoamentos do projeto, em curso, deverão melhorar a relação sinal / ruído e permitirão o aumento das pressões. Estes resultados preliminares da transição do ReO_2 da simetria monoclinica para ortorrômbica confirmam a viabilidade do projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 - FERREIRA, F. F.; GRANADO, E. Recent improvements on the X-ray powder diffraction (D10B-XPD) beam line. **XVI Reunião Anual de Usuários do LNLS**. Campinas: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2006. p. 159.
- 2 - FERREIRA, F. F.; GRANADO, E. Future developments of the X-ray powder diffraction (D10B-XPD) beam line. **XVI Reunião Anual de Usuários do LNLS**. Campinas: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2006. p. 153.
- 3 - MARTINEZ, L. G.; ORLANDO, M. T. D.; CORREA, H. P. S.; PASSAMAI Jr., J. L.; MELO, F. C. L.; FERREIRA, F. F.; GRANADO, E. Resultados preliminares da célula de pressão da estação XPD do LNLS. **XVI Reunião Anual de Usuários do LNLS**. Campinas: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2006. p. 144.
- 4 - PASSAMAI Jr., J. L.; ORLANDO, M. T. D.; PASSOS, C. A. C.; MEDEIROS, E.; ORLANDO, C. G. P.; SAMPAIO, R. V.; MELO, F. C. L.; MARTINEZ, L. G.; ROSSI, J. L.; CORREA, H. P. S. Estudo do supercondutor policristalino Hg,Re - 1223 através da técnica de absorção de raios X. **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, São Lourenço, 2006.
- 5 - TAMURA, E.; ORLANDO, M. T. D.; PASSAMAI Jr., J. L.; MELO, F. C. L.; MARTINEZ, L. G.; GARCIA, F. Espectroscopia de absorção em altas pressões na DXAS. **XV Reunião Anual de Usuários do LNLS**, 2005, Campinas, p. 19.
- 6 - MEDEIROS, E.; PASSAMAI JR., J. L.; GARCIA, F.; TAMURA, E.; MARTINEZ, L. G.; ORLANDO, M. T. D.; ORLANDO, C. G. P.; MELO, F. C. L. Exafs study ReO_3 under external pressure. **XV Reunião Anual de Usuários do LNLS**, 2005, Campinas, p. 179.
- 7 - PASSAMAI Jr., J. L.; PASSOS, C. A. C.; BIONDO, A.; ORLANDO, M. T. D.; ORLANDO, C. G. P.; MEDEIROS, E.; GARCIA, F.; TAMURA, E.; MARTINEZ, L. G.; MELO, F. C. L. Investigation of ReO_3 by EXAFS measurements under external

hydrostatic pressure. **XXVIII Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada**, 2005, Santos, p. 510.

8 - PASSAMAI Jr., J. L.; PASSOS, C. A. C.; ORLANDO, C. G. P.; CRUZ, P. C. M.; ORLANDO, M. T. D.; MEDEIROS, E.; MARTINEZ, L. G.; CORREA, H. P. S.; CAVALCANTE, I. P. Estudos das distâncias interplanares no supercondutor de $\text{Hg}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ através da técnica de EXAFS. **XXVIII Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada**, 2005, Santos, p. 173.

9 - CORREA, H. P. S.; ORLANDO, C. G. P.; PASSAMAI Jr., J. L.; SIMONETTI, D. S. L.; CAVALCANTE, I. P.; MARTINEZ, L. G. Análise das estruturas do ReO_3 cúbico e ReO_2 monoclinico. **XXV Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada**, 2002, Caxambu. SBF, 2002, p. 253.

10 - CORREA, H. P. S.; CAVALCANTE, I. P.; PINHEIRO, C. G.; MARTINS, P. C.; PASSAMAI Jr., J. L.; MARTINEZ, L. G.; ORLANDO, M. T. D. Estudo da estrutura do ReO_2 monoclinico. **XII Reunião Anual de Usuários do LNLS**, 2002, Campinas. LNLS, 2002. p. 196.

11 - 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**, Brazil, v. 34, n. 3B, p. 1208-1210, 2004.

12 - ORLANDO, M. T. D.; ORLANDO, C. G. P.; PASSOS, C. A. C.; PASSAMAI, J. L.; SAMPAIO, R. V.; MARTINEZ, L. G.; ROSSI, J. L.; MELO, F.C. L.; MEDEIROS, E. F. Distortion of ReO_6 octahedron in the $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ superconductor. **Physica C**, Holanda, v. 434, n. 1, p. 53-61, 2006.

13 - ORLANDO, M. T. D.; MARTINEZ, L. G.; CORREA, H. P. S.; PASSOS, C. A. C. Structural parameters as a function of the oxygen content in (Hg,Re)-1223. **Activity Report LNLS**, Brazil, v. 1, n. 1, p. 311-312, 2004.

14 - PASSOS, C. A. C.; PASSAMAI, J. L.; ORLANDO, M. T. D.; MELLO, E. V. L.; CORREA, H. P. S.; MARTINEZ, L. G. Resistivity study of the pseudo gap phase for (Hg,Re)-1223 superconductors. **Physical Review B**, EUA, v. 74, n 9, 94514, 2006.

15 - ORLANDO, M. T. D.; MELLO, E. V. L.; PASSOS, C. A. C.; CAPUTO, M. R. C.; MARTINEZ, L. G.; YUGUE, E. S.; VANONI, W.; SAITOVITCH, E. B. Hg,Re -1223 system: T_c dependence on hydrostatic pressure and thermo power measurements. **Physica C**, Holanda, v. 364, n. 1,p. 350-352, 2001.

16 - ORLANDO, C. G. P.; CORREA, H. P. S.; CAVALCANTE, I. P.; CRUZ, P. C. M.; MARTINEZ, L. G.; KUPLICH, L.; ORLANDO, M. T. D. ReO_3 EXAFS studies. **Activity Report LNLS**, Brazil, v.1, n. 1, p. 253-254, 2001.

17- CORREA, H. P. S.; CAVALCANTE, I. P.; ORLANDO, C. G. P.; CRUZ, P. C. M.; PASSAMAI, J. L.; MARTINEZ, L. G.; ORLANDO, M. T. D. Study of monoclinic ReO_2 structure. **Activity Report LNLS**, Brasil, v. 1, n. 1, p. 269-270, 2001.

18 - ORLANDO, M. T. D.; CUNHA, A. G.; MELLO, E. V. L.; SAITOVITCH, E. B.; BELICH, H.; SIN, A.; OBRADORS, X.; BURGHARDT, T.; EICHELER, A. Effect of hydrostatic pressure on $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ superconductor doped with Re. **Physical Review B**, EUA, v. 61, n. 22, p. 15454-15461, 2000.

19 - MELLO, E. V. L.; ORLANDO, M. T. D.; GONZALEZ, J. L.; CAIXEIRO, E. S.; SAITOVITCH, E. B. Pressure studies on the pseudo gap and critical temperatures of a high T_c superconductors. **Physical Review B**, EUA, v. 66, n. 1, p. 1-4, 2002.

20 - GONZALEZ, J. L.; YUGUE, E. S.; SAITOVITCH, E. B.; ORLANDO, M. T.; MELLO, E. V. L. Pressure and magnetic-field effects on the onset of dissipation in $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ ceramic superconductors. **Physical Review B**, EUA, v. 63, n. 1, p. 54516-54524, 2001.

21 - ORLANDO, M. T. D.; CUNHA, A. G.; BUDKO, S. L.; SIN, A.; MARTINEZ, L. G.; VANONI, W.; BELICH, H.; OBRADORS, X.; EMMERICH, F. G.; SAITOVITCH, E. B. $\text{Hg}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ superconductor: sample preparation and transport properties under hydrostatic pressure. **Superconductor Science and Technology**, UK, v. 13, p. 140-147, 2000.

APPARATUS DEVELOPMENT FOR HIGH-PRESSURE X-RAY DIFFRACTION USING SYNCHROTRON RADIATION

ABSTRACT

Some phenomena in the field of condensed matter physics can be studied when the matter is submitted to extreme conditions of pressure, magnetic fields or temperatures. Once submitted to these conditions it is generally necessary to measure the properties of the matter in situ. The existence of a synchrotron light laboratory in Brazil opens up the chance of studying materials in extreme conditions by techniques like X-ray diffraction and absorption. However, when compared to high-energy synchrotrons accelerators, the Brazilian source offers a narrower energy range and lower flux. These facts impose limitation to perform diffraction experiments by energy dispersion and, consequently, the use of pressure cells with denser anvils like diamond. However, for a lower-pressure range, preliminary studies showed the viability of measurements in an angular dispersion configuration. This allows the use of silicon carbide anvils – B_4C . In this work it is described the development of a hydrostatic pressure cell suitable for X-rays diffraction measurements in the Brazilian Synchrotron Light Laboratory using materials and technologies developed by the institutions and researchers involved in this project (IPEN, UFES, CTA and LNLS). This development can provide the scientific community with the possibility of performing X-ray diffraction measurements under hydrostatic pressure, initially up to 2 GPa, with possibilities of increasing the maximum pressure to higher values, with or without application of magnetic fields and high or low temperatures.

Key-words: XRD, high-pressure, synchrotron radiation, LNLS.