

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

KELLY CORDEIRO MIRANDA

DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DE
SÍNTESE COM RELAÇÃO A ESTRUTURA
CRISTALINA DA CERÂMICA
SUPERCONDUTORA DE $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

VITÓRIA

2017

KELLY CORDEIRO MIRANDA

**DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DE
SÍNTESE COM RELAÇÃO A ESTRUTURA
CRISTALINA DA CERÂMICA
SUPERCONDUTORA DE $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos.

VITÓRIA

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Tecnológica,
Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

M672d Miranda, Kelly Cordeiro, 1989-
Dependência dos parâmetros de síntese com relação a
estrutura cristalina da cerâmica supercondutora de
 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Kelly Cordeiro Miranda. – 2017.
88 f. : il.

Orientador: Carlos Augusto Cardoso Passos.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) –
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Supercondutores. 2. Cerâmica. 3. Supercondutores
cerâmicos. 4. Oxigenação. 5. Síntese. I. Passos, Carlos Augusto
Cardoso. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro
Tecnológico. III. Título.

CDU: 621

**DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE COM
RELAÇÃO A ESTRUTURA CRISTALINA DA CERÂMICA
SUPERCONDUTORA DE $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Kelly Cordeiro Miranda

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Apresentada em 20 de março de 2017.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos (Orientador)

Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Marcos Tadeu D' Azeredo Orlando (Examinador Interno)

Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. José Luis Passamai Junior (Examinador Externo)

Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Marcio de Souza Bolzan (Examinador Externo)

Instituto Federal do Espírito Santo

”[...] O que adquire entendimento ama a sua alma; o que cultiva a inteligência achará o bem. [...]”

Provérbios 19-8

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por me conceder forças para conseguir chegar até o final, me abençoando ricamente.

Meu orientador Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos pela dedicação e sempre motivado em transmitir conhecimento.

Aos meus colegas de mestrado Rodolpho Lepich e Janaína Simões pela ajuda em preparar as amostras e analisar os resultados.

A FAPES pelo apoio financeiro.

Ao meu noivo João Claudio, uma pessoa maravilhosa que Deus colocou em minha vida, sempre esteve ao meu lado me ajudando em todos os aspectos. Obrigada pela paciência e compreensão durante essa caminhada.

Aos meus pais Valdir e Maria por sempre me incentivarem a continuar aos estudos e ao meu irmão Esdras pelo apoio, sempre pensando positivo.

RESUMO

Amostras policristalinas supercondutoras de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Sm123) foram preparadas pela técnica de reação sólido-vapor a partir de óxidos de samário, cobre e carbonato de bário. Os reagentes foram macerados em gral de ágata por uma hora e prensados sob uma pressão uniaxial de 3 toneladas. Em seguida, as amostras foram submetidas à diferentes tratamentos térmicos (Processo de Calcinação) cujas temperaturas foram 850°C (amostra A), 900°C (amostra B) e 930°C (amostra C), onde permaneceram por um período de 40 horas. Após isto, as amostras foram maceradas, pastilhadas e submetidas a um segundo tratamento térmico (Processo de Sinterização). Neste caso, o aquecimento foi realizado com taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 900°C e $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 1060°C e permaneceu neste patamar por 30 minutos. O forno foi resfriado até atingir o patamar de 520°C onde permaneceu por 24 horas. O fluxo de oxigênio utilizado foi de 10 bolhas/min ($0,2/\text{cm}^3/\text{s}$). A fim de induzir a formação da estrutura cristalina ortorrômbica, todas as amostras foram retratadas termicamente com os mesmos parâmetros de síntese, exceto pela rampa de decréscimo de temperatura que foi de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ até o patamar de 500°C , onde permaneceu por 10 horas e finalizando com $1^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente. As amostras foram caracterizadas por difração de pó de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e magnetização. Os resultados de DRX após o terceiro tratamento térmico indicaram composições com fases supercondutoras que apresentam duas estruturas cristalinas: tetragonal ($>50\%$), ortorrômbica ($>24\%$) e alguns picos não identificados ($<25\%$). Além disso, as amostras tiveram a porcentagem da fase tetragonal reduzida e as amostras B e C tiveram um aumento da fase ortorrômbica. Ainda através dos resultados de DRX, foi possível calcular os parâmetros de rede e verificou-se que amostra B, teve um menor volume de célula unitária na fase ortorrômbica. Através das imagens de MEV foi obtido o tamanho médio de junção e constatou-se que o tamanho de junção aumentou com crescimento da temperatura utilizada no processo de calcinação. A medida de magnetização indicou que a amostra B teve uma melhor blindagem magnética. Com o método da derivada encontrou-se o valor de T_c e a largura de transição. A amostra B teve o maior valor de T_c $39,1\text{K}$ e a menor largura de transição (ΔT). Isso indica que a amostra B teve uma melhor distribuição homogênea de oxigênio entre os grãos.

ABSTRACT

Superconducting polycrystalline samples of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Sm123) were prepared by the solid-vapor reaction technique from samarium, copper and barium carbonate oxides. The reagents were macerated in grams of agate for one hour and pressed under a 3-tonne uniaxial pressure. Then, the samples were submitted to different heat treatments (Calcination Process) whose temperatures were 850°C (sample A), 900°C (sample B) and 930°C (sample C), where they remained for a period of 40 hours. After this, the samples were macerated, pastilled and submitted to a second heat treatment (Sintering Process). In this case, heating was carried out at a rate of $5^\circ\text{C} / \text{min}$ to 900°C and $2^\circ\text{C} / \text{min}$ until reaching the temperature of 1060°C and remained at this level for 30 minutes. The oven was cooled to 520°C where it remained for 24 hours. The oxygen flow used was 10 bubbles / min ($0,2\text{cm}^3/\text{s}$). In order to induce the formation of the orthorhombic crystal structure, all samples were thermally plotted with the same synthesis parameters, except for the temperature decrease ramp which was $1^\circ\text{C} / \text{min}$ to the 500°C plateau, where it remained for 10 Hours and ending at $1^\circ\text{C} / \text{min}$ to room temperature. The samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and magnetization. The results of XRD after the third heat treatment indicated compositions with superconducting phases that have two crystalline structures: tetragonal ($>50\%$), orthorhombic ($>24\%$) and some unidentified ($<25\%$) peaks. In addition, the samples had the percentage of the tetragonal phase and samples B and C had an increase in the orthorhombic phase. Also through the results of XRD, it was possible to calculate the network parameters and it was verified that the sample B, had a smaller unit cell volume in the orthorhombic phase. Through the SEM images, the average size of the junction was obtained and it was found that the size of the junction increased with increase of the temperature used in the calcination process. The magnetization measurement indicated that sample B had better magnetic shielding. With the derivative method, the value of T_c and the transition width were found. Sample B had the highest value of T_c 39.1K and the lowest transition span (δT). This indicates that the sample B had a better homogeneous distribution of oxygen between the grains.

Lista de Figuras

1.1	Comportamento da resistência elétrica em função da temperatura obtida para o mercúrio(Hg).	15
1.2	A evolução da temperatura crítica ao longo dos anos.	17
1.3	Estrutura ortorrômbica da cerâmica supercondutora Sm-123.	18
2.1	Esquema do efeito meissner.	24
2.2	A figura da esquerda mostra o comprimento de penetração de London dentro do supercondutor; A figura da direita mostra o comprimento de penetração de London em função da temperatura.	29
2.3	Diagrama de fases magnéticas dos supercondutores (a) tipo I e (b) tipo II.	33
2.4	Comportamento do campo crítico em função de k . O valor de $\frac{1}{\sqrt{2}}$ divide o sistema em dois grupos tipo I e tipo II	36
3.1	Primeiro tratamento térmico para as cerâmicas.	39
3.2	Parâmetro do forno para o segundo tratamento térmico	40
3.3	Parâmetro do forno para o terceiro tratamento térmico.	40
3.4	Difratômetro de raios X da marca Bruker modelo Discover D8.	42
3.5	Profundidade dos elétrons.	43
3.6	Equipamento de MEV da marca JEOL modelo JSM-6490LV do CBPF.	44
3.7	Imagem de como configurar a escala de medidas.	46
3.8	Imagem da Amostra A, mostrando como traçar o tamanho de junção.	47

3.9	Esquema de um Magnômetro SQUID.	48
3.10	Magnômetro SQUID do CPBF.	49
3.11	Aparato experimental para a medida de resistividade elétrica e corrente crítica. A linha de cor verde é responsável pelo o percurso que a corrente faz na montagem experimental, já os de cores azul claro e vermelho indicam como se mede a diferença de potencial.	50
3.12	A figura da esquerda representa as dimensões da amostra e a figura da direita mostra como a amostra é colocada no suporte de safira.	51
4.1	Difratograma das amostras após o primeiro tratamento.	54
4.2	Difratograma das amostras após o segundo tratamento.	55
4.3	Difratograma após o terceiro tratamento.	57
4.4	Micrografia da amostra A - Região 1.	59
4.5	Micrografia da amostra A - Região 2.	60
4.6	Micrografia da amostra A - Região 3.	60
4.7	Micrografia da amostra A - Região 4.	61
4.8	Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra A. . .	61
4.9	Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra B. . .	62
4.10	Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra C. . .	62
4.11	Resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra C com corrente aplicada de 20 mA.	64
4.12	Medida de magnetização das Amostras A, B e C.	64
4.13	Derivada da magnetização em relação a temperatura utilizando o método da interseção das duas retas para definir a temperatura crítica de transição. . . .	66
4.14	Largura de transição em relação a temperatura de calcinação.	67
6.1	Micrografias da amostra B (região 1).	77
6.2	Micrografias da amostra B (região 2).	78

6.3	Micrografias da amostra B (região 3).	79
6.4	Micrografias da amostra B (região 4).	80
6.5	Micrografias da amostra C (região 1).	81
6.6	Micrografias da amostra C (região 2).	82
6.7	Micrografias da amostra C (região 3).	83
6.8	Micrografias da amostra C (região 4).	84

Lista de Tabelas

2.1	Comprimento de penetração Λ para alguns materiais [20].	29
3.1	1 mol dos elementos químicos.	37
3.2	Massa de cada reagente.	38
3.3	Dimensão da Amostra C em mm.	51
4.1	Massa antes e após os tratamentos térmicos.	53
4.2	Porcentagem de fase das amostras após o primeiro tratamento.	54
4.3	Porcentagem de fase das amostras após o segundo tratamento.	56
4.4	Parâmetros de rede das amostras na fase tetragonal.	56
4.5	Parâmetros de rede das amostras na fase Ortorrômbica.	56
4.6	Porcentagem de fase das amostras após o terceiro tratamento.	57
4.7	Parâmetros de rede das amostras na fase tetragonal.	58
4.8	Parâmetros de rede das amostras na fase Ortorrômbica.	58
4.9	Parâmetros α e β e o tamanho de médio de junção das amostras.	63
4.10	Massa das amostras para medida de magnetização.	63
4.11	Valores de temperatura na transição supercondutora.	65

Sumário

Agradecimentos	5
Resumo	6
Abstract	7
Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	10
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Fatos histórico da supercondutividade	14
1.2 O sistema supercondutor $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	17
1.3 Aplicação Tecnológica	19
1.4 Motivação	20
2 O ESTADO SUPERCONDUTOR	22
2.1 Propriedades elétricas	22
2.2 Efeito Meissner	23
2.3 Teoria de London	25
2.4 Teoria de Ginzburg-Landau	29
2.4.1 Termodinâmica da transição de fase	29
2.4.2 Supercondutores do tipo I e II	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Preparação e sínteses das amostras	37

	13
3.1.1 Sínteses das cerâmicas	39
3.2 Difração de Raios X	40
3.3 Microscopia eletrônica de varredura	41
3.3.1 Tamanho médio de junções	43
3.4 Magnetização	46
3.5 Resistividade elétrica	49
4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	52
4.1 Massa das amostras	52
4.2 Difração de Raios X	53
4.3 Microscopia eletrônica de varredura	58
4.3.1 Tamanho da junção	59
4.4 Resistividade elétrica	63
4.5 Medidas Magnetização	63
5 CONCLUSÃO	68
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A	77
Imagens do MEV usadas para contagem de junções	77
APÊNDICE C	85
Cálculo do tamanho médio das junções	85
APÊNDICE D	88
Produção científica	88

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

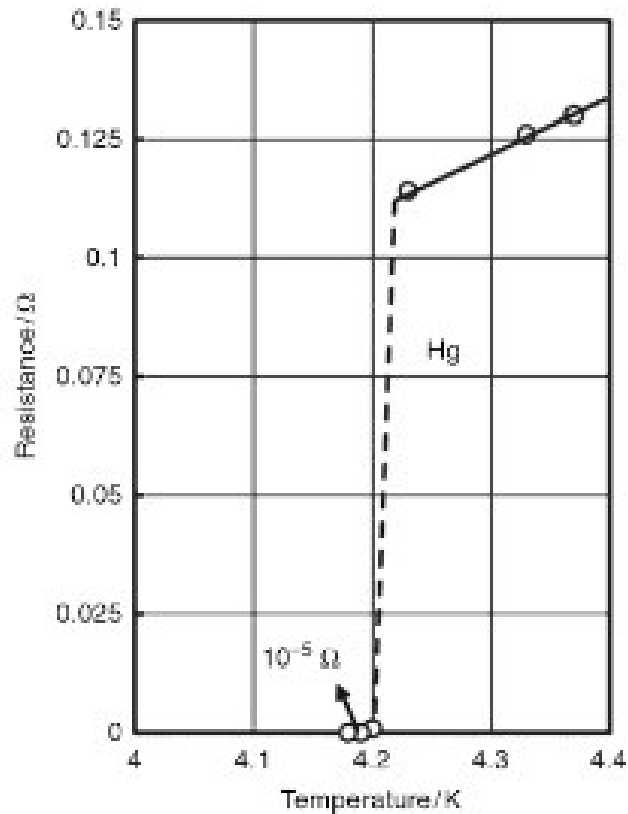
1.1 Fatos histórico da supercondutividade

A história da supercondutividade iniciou-se em 1908 na Universidade de Leiden, quando físicos desenvolvendo técnicas para liquefação do hélio começaram uma investigação de resistência elétrica em metais puros com temperaturas muito baixas [1].

Então, em 1911, Onnes investigou o comportamento da resistividade elétrica do mercúrio em função da temperatura. E quando a temperatura atingiu 4,2K a resistividade do mercúrio apresentou um comportamento de queda, como mostra a figura 1.1. Nesta temperatura ocorreu uma mudança de comportamento do material e foi denominada de temperatura crítica T_c . Isso caracterizou uma transição de fase de 2° ordem, onde a mesma substância passa a apresentar propriedades completamente distintas. E abaixo de T_c , o estado foi chamado de estado supercondutor [2] no qual as propriedades dos materiais são modificadas.

Um pouco tempo depois, em 1933, Walther Meissner e Robert Ochsenfeld descobriram que os supercondutores interagem com campo magnético externo. Assim o fluxo magnético no interior do supercondutor é nulo. Isto foi denominado de diamagnético perfeito ou como é conhecido hoje Efeito Meissner [3]. Dois anos depois, os irmãos Fritz

Figura 1.1: Comportamento da resistência elétrica em função da temperatura obtida para o mercúrio(Hg).



Fonte: Adaptado da Referência [1].

e Heinz London propuseram usar teoria eletromagnética para o Efeito Meissner [4]. Duas décadas depois, V. L. Ginzburg e L. D. Landau desenvolveram uma teoria que descrevia o comportamento dos supercondutores. Eles utilizaram conceitos de transição de fase e conseguiram descrever várias propriedades do estado supercondutor. Além disso, observaram que havia duas classes de supercondutores devido ao comportamento em relação ao campo magnético aplicado ao composto supercondutor. E, por fim, de sua teoria eles conseguiram obter as equações de London [5]. Entretanto, nenhuma das propostas teóricas eram capazes de explicar a origem da supercondutividade.

O estágio seguinte foi buscar uma teoria universal para os materiais supercondutores daquela época. Assim, John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer (BCS) propuseram

uma teoria que fornece o mecanismo microscópico para explicar a origem da supercondutividade. Conforme a teoria, abaixo da T_c os elétrons formam pares sob a influência de uma interação atrativa [6]. Este acoplamento denominou-se pares de Cooper.

Entre 1953 a 1973, pesquisas foram realizadas em ligas e sistemas supercondutores e os compostos A15 tiveram a T_c mais elevada. O físico Mathias apontou que a temperatura de transição era maior quando a razão de elétrons por átomo fosse ímpar [7]. Então, em 1973 descobriu que o $NbGe_3$ possuía $T_c=23K$, este recorde permaneceu até 1986 [8].

Nesse ano, Bernorz e Müller demonstraram que o composto La-Ba-Cu-O apresentou uma temperatura crítica superior ao $NbGe_3$, ou seja, 30K [9]. Esta descoberta despertou interesses em cientistas a procurarem a supercondutividade nesta nova classe de materiais. Assim, um ano após, os físicos Paul Chu e Maw-Kuen Wu substituíram o íon de Lantânio (La) por Ítrio (Y), e encontraram uma temperatura crítica de 92K para este composto [10]. Esta descoberta foi um grande avanço na área de supercondutividade, pois a cerâmica $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ foi a primeira a exibir supercondutividade acima de 77K, que é a temperatura de liquefação do nitrogênio.

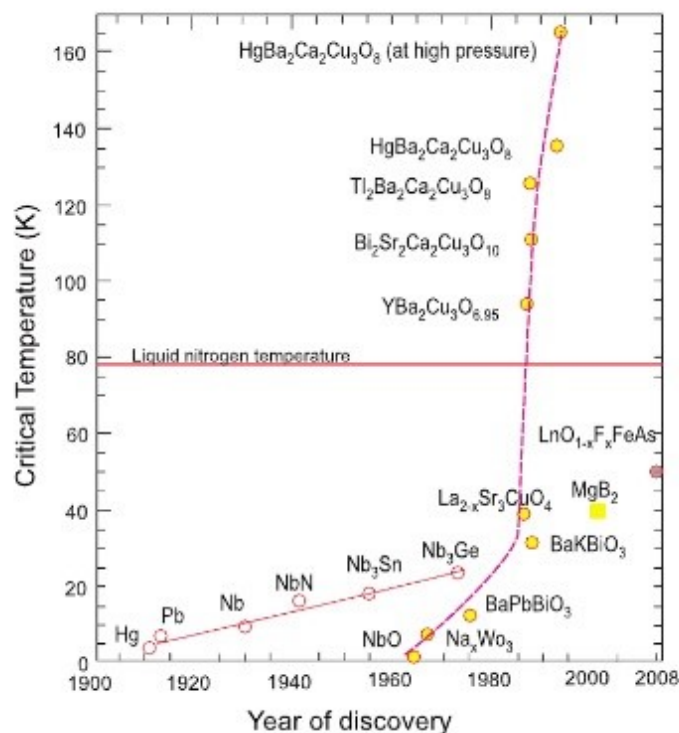
Depois da descoberta da cerâmica de alta temperatura crítica, começaram os estudos sobre a substituição do Ytrio (Y) por elementos de "terras raras" (Sm, Gd, Nd,...). Após um ano, um grupo de pesquisadores franceses substituíram o Ítrio(Y) por elementos de terras raras, e encontraram valores aproximados de densidade de corrente e temperatura crítica como o do composto original. No mesmo ano, foram descobertas as cerâmicas Bi-Ca-Sr-Cu-O e Tl-Ca-Ba-Cu-O, com temperatura crítica de 110K e 125K respectivamente [11].

Em 1993, ocorreu a descoberta no composto $HgBaCaCuO$ que atingiu uma temperatura de 134K. Após um ano, investigaram o comportamento em relação a pressão hidrostática e o composto apresentou uma variação de T_c em 30K, chegando a 164K [12]. Em 2001, Nagamatsu et al. demonstraram que a temperatura de transição para o composto MgB_2 era de 39K, sendo considerado uma alta temperatura crítica para um supercondutor inter-

metálico [14]. E em 2008 Kamihara et al. descobriram $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ o primeiro grupo de uma nova família de supercondutores denominados *iron pnictides*, que transicionavam entre 4K e 26K [15]. Esse fato foi muito importante por serem casos raros com elementos magnéticos.

Muitos outros compostos supercondutores foram descobertos, mas para exemplificar na figura 1.2 há alguns compostos com suas T_c 's e seu ano de descoberta.

Figura 1.2: A evolução da temperatura crítica ao longo dos anos.



Fonte: Adaptado da Referência [16].

1.2 O sistema supercondutor $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

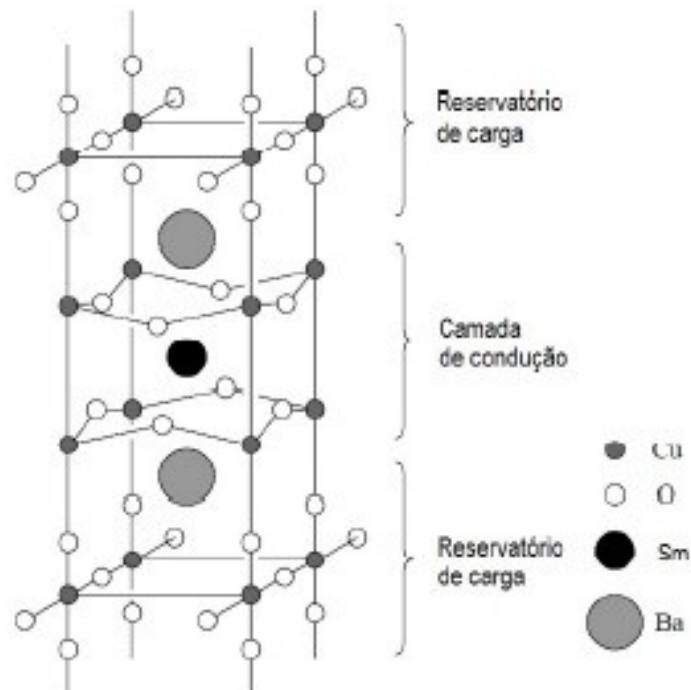
Com a descoberta da cerâmica LaBaCuO de alta temperatura crítica, vários outros foram propostos. De modo particular, a substituição de La pelo Y, no sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$, elevou a temperatura crítica acima do ponto de ebulição do nitrogênio [17]. Outras subs-

tituições foram propostas de tal forma que o composto tem a seguinte estequiometria $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [18]. Nesta fórmula RE indica os elementos de terras raras (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Dy ou Lu), e δ a concentração de oxigênio sendo $0 \leq \delta \leq 1$. A substituição por elementos de terras-raras, não provoca mudanças significativas nas propriedades supercondutoras. No caso desta dissertação de mestrado o elemento RE usado foi o Sm.

As cerâmicas $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, podem apresentar duas estruturas cristalinas: ortorrômbica e tetragonal, em geral, a fase ortorrômbica apresenta uma temperatura crítica maior [19]. A principal característica desse sistema é a presença dos plano de CuO_2 , situados abaixo e acima do íon de Sm e uma camada de ligação de CuO depois do íon de Ba, como mostra a figura 1.3. Os planos e as camadas de ligação são dois fatores muito importantes para a supercondutividade, é através dos planos de CuO_2 que ocorre a condução e a camada CuO, funciona como reservatório de cargas [20].

A inserção de átomos de oxigênios no sistema REBaCuO altera as propriedades da

Figura 1.3: Estrutura ortorrômbica da cerâmica supercondutora Sm-123.



Fonte: Adaptado da Referência [21].

cerâmica. Sendo assim, existe uma dopagem ideal para cada sistema.

No caso das cerâmicas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para $\delta < 0,65$ a fase é ortorrômbica, δ entre 0,65 e 1 a estrutura é tetragonal [20].

1.3 Aplicação Tecnológica

Após a descoberta do fenômeno da supercondutividade, estudos em várias áreas começaram a ser realizados com o objetivo de utilizar as suas propriedades observadas em diversas aplicações.

Por causa da resistividade elétrica nula, pode-se utilizar cabos de transmissão e geradores de eletricidade, que não tem perdas de energia elétrica por efeito joule. Uma aplicação muito relevante é o limitador de corrente de falta (*Superconducting Fault Current Limiter - SFCL*) que tem a finalidade de proteger sistemas elétricos. Eles se classificam em dois tipos: Resistivo, que utiliza a propriedade de resistividade nula e Indutivo que faz uso do efeito Meissner. Para o tipo de aplicação Resistivo é necessário melhorar as conectividades entre os grãos das cerâmicas supercondutoras, para desta forma aumentar a densidade de corrente crítica [22]. Um outro exemplo de dispositivo supercondutor é o SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) que é um equipamento sensível ao fluxo magnético, que utiliza o tunelamento de pares de Cooper através de barreiras isolantes colocada entre as junções intergranulares, também chamadas de junções Josephson [23]. O MAGLEV ou LEVMAG ou *Magnetic Levitation* é um veículo de levitação magnética que também utiliza a supercondutividade. Trata-se de um veículo que se desloca sem contato com os trilhos por levitação magnética e que possui eletroímãs supercondutores no sistema de guia, estabilidade e propulsão [24]. No Japão, tem um trem MAGLEV em funcionamento há alguns anos [25].

1.4 Motivação

Em 1986, A. Muller e J. G. Bednorz, publicaram um artigo anunciando a descoberta de um composto La-Ba-Cu-O, com temperatura crítica de 30K [17]. A partir disso, foram descobertos vários compostos com temperatura crítica elevada. Esses compostos têm uma característica em comum; possuem planos de Cu e O que são separados por algum íon, esses planos são importantes e representam a supercondutividade de alta temperatura. Por causa disso, foram chamados de Cupratos Supercondutores.

Muitos desses cupratos permitem a substituição de átomos no composto. Por exemplo, a substituição de Sr no La, no isolante antiferromagnético La_2CuO , resultou no supercondutor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}$, com $T_c \approx 40\text{K}$ e $x=0,17$, nesse caso, são conhecidos como materiais dopados. Além disso, a quantidade de oxigênio é de suma importância para as propriedades estruturais e supercondutoras nos materiais [26]. Dependendo do teor de oxigênio é possível determinar a estrutura cristalina, como no cuprato YBCO, se $\delta < 0,65$ a fase é ortorrômbica. Também é possível através da largura de transição e de T_c verificar a distribuição de oxigênio.

Em 2002, Passos et.al; produziram amostras de $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$, variando o fluxo de oxigênio entre 5-15%, então, verificaram que as amostras apresentaram propriedades físicas diferentes. Os parâmetros de rede tiveram uma ligeira alteração e a redução no volume de célula unitária elevou o valor de T_c [27].

Luiz, em 2008, propôs um modelo simples para estimar as concentrações relativas dos íons para encontrar o teor de oxigênio ótimo para dopagem em supercondutores tipo p. Um composto usado para calcular a concentração de oxigênio foi $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, onde constatou-se o valor de 7,0 [28].

Com intuito de analisar a estequiometria no estado normal e supercondutor, em 2015, Barakat e colaboradores, prepararam amostras de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-\delta}$ com $0,00 \leq x \leq 0,50$. Observaram que em $x=0,05$ a formação de fase e a T_c aumentaram, para $x>0,05$

ocorreu a diminuição de fase e a T_c , e em $x=0,50$ a supercondutividade foi completamente suprimida [29].

Drozd e colaboradores investigaram a estequiometria do oxigênio na cerâmica de alta temperatura $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ versus temperatura e descobriram que as fases se comportam de três maneiras distintas: Fase ortorrômbica I ($0 \leq x < 0,15-0,20$), fase tetragonal ($0,20 \leq x < 0,60$) e fase ortorrômbica II ($x \geq 0,65$). Essas fases se comportam de forma diferente durante o aquecimento; a fase ortorrômbica I se comporta como a fase Y123, na fase tetragonal os parâmetros de rede a e c variam á medida que o oxigênio é removido, isto é sua estrutura se torna relativamente rígida e na fase ortorrômbica II tem uma estrutura cristalina muito rígida [30].

Neste contexto vemos que a oxigenação é um fator importante na formação das fases e nas propriedades supercondutoras das cerâmicas $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Desta forma, este trabalho tem como objetivo produzir amostras de cerâmica $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ variando a temperatura no tratamento de calcinação e investigando a formação de fases após cada tratamento térmico. Assim, este trabalho está dividido da seguinte forma:

1. Capítulo 2, apresenta uma revisão teórica básica da supercondutividade.
2. Capítulo 3, preparação e sínteses da cerâmica e a metodologia utilizada.
3. Capítulo 4, como as amostras foram caracterizadas.
4. Capítulo 5, é descrito a conclusão do trabalho.
5. Capítulo 6, estão relacionadas propostas para trabalhos futuro.

Capítulo 2

O ESTADO SUPERCONDUTOR

2.1 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas de um material estão relacionadas com o movimento de cargas elétricas e o campo elétrico externo. Com isso, a mobilidade para movimentação das cargas varia conforme o material. A condutividade elétrica é a facilidade da circulação de corrente elétrica em um meio quando este é submetido a uma diferença de potencial, porém, durante o processo de condução, os elétrons se chocam com os átomos da rede ocasionando a dissipação de energia, ou seja, o efeito Joule.

Com a descoberta dos supercondutores verificou-se que a corrente elétrica era transportada com pouquíssima ou nenhuma dissipação de energia. Assim, não apresentavam resistência à passagem da corrente elétrica. A corrente elétrica é definida como a quantidade de carga que flui pelo material por determinado tempo,

$$I = \frac{dQ}{dt}. \quad (2.1)$$

A resistência elétrica é a dificuldade que essas cargas experimentam a fluir pelo material e depende do material e de sua geometria. Então, considerando um fio de seção transversal

A e comprimento L , e que há um fluxo de corrente devido a uma diferença de potencial, podemos relacionar a resistência elétrica (R) com a resistividade elétrica (ρ).

$$R = \frac{\rho L}{A}, \quad (2.2)$$

onde ρ é uma medida de resistência sofrida pelas cargas que fluem no material [31].

A corrente elétrica (I) por unidade de área (A) na seção transversal do fio, é chamada de densidade de corrente.

$$\vec{J} = \frac{I}{A}. \quad (2.3)$$

A densidade de corrente crítica (J_c) é uma propriedade muito importante para a supercondutividade. No estado supercondutor existe um valor máximo de densidade de corrente que o material consegue suportar, acima desse valor ele entra no estado normal. Ao longo dos anos, pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de melhorar a densidade de corrente crítica possibilitando uma melhor aplicação. Alguns trabalhos mostram que a densidade de corrente diminui com a temperatura e o campo aplicado. Além disso, o uso de uma pequena concentração de dopantes no material aumenta a densidade de corrente, e decai para valores acima deste em temperaturas abaixo de T_c .

Capucho demonstrou em sua dissertação de mestrado que a J_c é sensível ao teor de oxigênio e diminuiu com o aumento da temperatura, a melhor amostra apresentou o valor de corrente crítica de 26,9 (10^3 A/m²) em 77K [21].

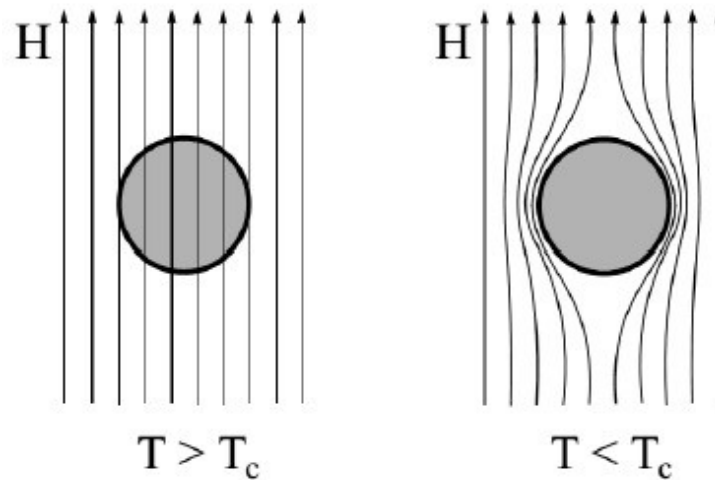
2.2 Efeito Meissner

Em 1933, W. Meissner e R. Ochsenfeld demonstraram que o supercondutor reage a presença de campo magnético externo. Eles observaram que ao resfriar o material supercondutor abaixo de sua temperatura crítica e aplicando um campo magnético externo de baixa intensidade, o fluxo magnético no seu interior era nulo. Este fenômeno foi denomi-

nado efeito Meissner, (Ver figura 2.1).

Quando um material é submetido a um campo magnético externo \vec{H} , e em uma $T > T_c$,

Figura 2.1: Esquema do efeito meissner.



Fonte: Adaptado da Referência [32].

as linhas de fluxo magnético penetram no material. Porém, quando o material é resfriado e entra no estado supercondutor, ou seja, quando $T < T_c$, o campo magnético \vec{B} é nulo do seu interior [33]. De outra forma, considere a seguinte relação:

$$\vec{B} = \mu(\vec{H} + \vec{M}), \quad (2.4)$$

onde μ é a constante magnética no vácuo.

Pela lei de Faraday, a aplicação de um campo magnético externo, induz uma corrente supercondutora na superfície do material. Com isso, vai gerar uma magnetização de mesma intensidade, porém com sentido contrário ao campo aplicado, ou seja: $\vec{H} = -\vec{M}$, substituindo o valor de \vec{H} na equação 2.4 verificamos que $\vec{B} = 0$.

O campo magnético no interior do material é zero devido a presença de correntes superficiais que cancelam exatamente a indução magnética \vec{B} no seu interior.

2.3 Teoria de London

Dois anos após a descoberta do efeito Meissner, em 1935, os irmãos London explicaram o efeito meissner através de um modelo de dois fluidos e com a as leis de Maxwell a seguir [34].

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho, \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= \mu_0 \vec{J}.\end{aligned}$$

Assumindo o pressuposto de que os elétrons no material se comportam de duas formas, alguns de maneira normal (elétrons livres), e outros exibem comportamento anômalo (os super elétrons), London foi capaz de escrever a eletrodinâmica dos supercondutores. Desta forma, o número total de elétrons é a soma dos dois tipos de elétrons.

$$n = n_n + n_s. \quad (2.5)$$

Os elétrons normais continuam a obedecer a lei de Ohm,

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad (2.6)$$

onde σ é a condutividade elétrica. Porém, temos os super elétrons, na qual esta lei precisa ser modificada. Do número total de elétrons temos uma fração dos super elétrons (n_s) que não contribuem para resistividade, pois não são espalhados por impurezas e nem por vibrações na rede. Sendo assim, a densidade de corrente para os super elétrons fica [35],

$$\vec{J}_s = n_s q \vec{v}_s, \quad (2.7)$$

onde q representa a carga elétrica e v_s a velocidade dos elétrons.

Cada elétron possui uma equação do movimento e são acelerados livremente por um campo elétrico induzido. A equação do movimento é dado pela 2º lei de Newton.

$$\vec{F} = m \vec{a}. \quad (2.8)$$

A força atuante em cada elétron no sistema é a força elétrica induzida ($\vec{F} = q \vec{E}$), logo teremos:

$$q \vec{E} = m \frac{d\vec{v}}{dt}, \quad (2.9)$$

onde m é a massa dos portadores de carga dos superelétrons.

Derivando no tempo a equação 2.7, temos.

$$\frac{d\vec{J}_s}{dt} = n_s q \frac{d\vec{v}_s}{dt}. \quad (2.10)$$

Substituindo na equação 2.9, encontraremos a 1º equação de London.

$$\vec{E} = \lambda_L \frac{d\vec{J}_s}{dt}, \quad (2.11)$$

Sendo que $\frac{m}{n_s q^2} = \lambda_L$.

Utilizando a equação de Faraday, substituindo o resultado na equação 2.11.

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \left[\lambda_L \frac{d\vec{J}_s}{dt} \right] &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}. \\ \vec{\nabla} \times \left[\frac{d\vec{J}_s}{dt} \right] + \left[\frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \right] &= 0. \end{aligned}$$

Como o rotacional independe do tempo, temos:

$$\frac{d}{dt} \left[\vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \frac{1}{\lambda_L} \vec{B} \right] = 0. \quad (2.12)$$

O termo entre colchetes, deve ser uma constante em relação ao tempo, então:

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \frac{1}{\lambda_L} \vec{B} = \vec{F}(\vec{r}). \quad (2.13)$$

Onde $\vec{F}(\vec{r})$ é uma função vetorial que depende de (r) . Contudo, nos materiais supercondutores o campo magnético é nulo e como $\vec{F}(\vec{r})$ é a resposta do campo magnético no interior do material, logo, $\vec{F}(\vec{r})=0$. Assim, a solução da equação 2.13 é dada por:

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \frac{1}{\lambda_L} \vec{B} = 0. \quad (2.14)$$

Por outro lado, derivando a equação de Ampère e tomando o seu rotacional, temos:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \mu \vec{\nabla} \times \vec{J}_s. \quad (2.15)$$

Substituindo na equação 2.14, teremos:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = -\mu \frac{1}{\lambda_L} \vec{B}. \quad (2.16)$$

Utilizando a identidade vetorial $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \vec{\nabla}^2 \vec{B}$ e sabendo que $\vec{\nabla} \cdot \vec{B}=0$, obtem- se a segunda equação de London:

$$\begin{aligned} -\vec{\nabla}^2 \vec{B} &= -\mu \frac{1}{\lambda_L} \vec{B}, \\ \vec{\nabla}^2 \vec{B} &= \mu \frac{1}{\lambda_L} \vec{B}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Supondo-se que o material preencha toda a região $z>0$ e que o campo tenha apenas a componente \vec{B} na direção x e além disso, \vec{B}_x dependa apenas de z . Neste caso, a equação 2.17 torna-se:

$$\frac{d^2}{dz^2} \vec{B}_x = \mu \frac{1}{\lambda_L} \vec{B}_x. \quad (2.18)$$

Define-se λ_L como um comprimento característico, chamado de comprimento de penetração de London. Assim:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\lambda_L}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s q^2}}. \quad (2.19)$$

Desta forma, a equação 2.18, torna-se:

$$\frac{d^2}{dz^2} \vec{B}_x - \frac{1}{\Lambda_L^2} \vec{B}_x = 0. \quad (2.20)$$

e tem como solução,

$$\vec{B}_x(z) = \vec{B}_0 e^{-\frac{z}{\Lambda_L}}. \quad (2.21)$$

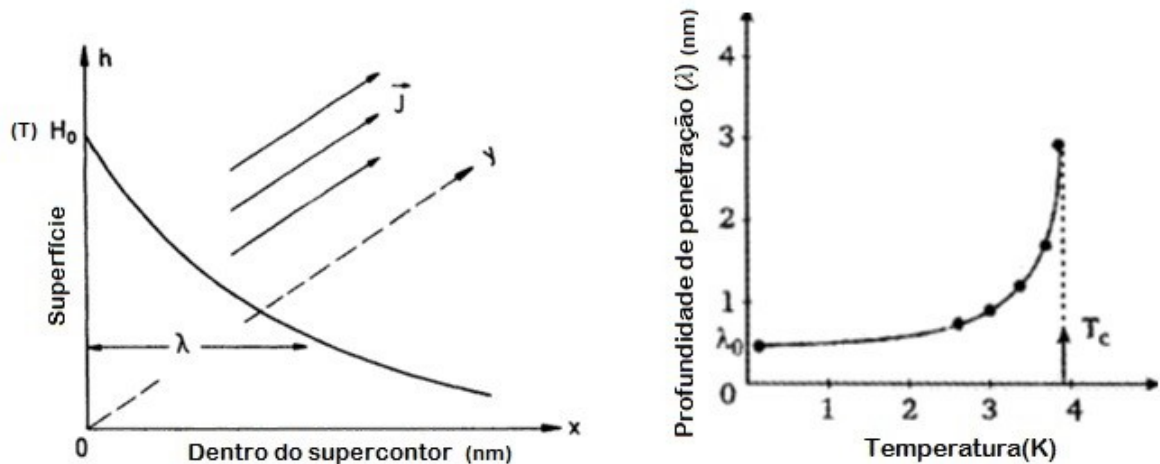
O comprimento de London mede a extensão de penetração do campo magnético dentro do supercondutor. Isso mostra, que para ter $\vec{B}=0$ dentro do material, deve-se ter uma corrente supercondutora que flui dentro da superfície de Λ_L , e que cria um campo oposto dentro do supercondutor. Esse campo vai cancelar o campo magnético aplicado externamente.

Como mostra a equação 2.21, o campo \vec{B} decresce exponencialmente dentro da camada superficial do supercondutor com um comprimento característico Λ_L (ver figura 2.2). A profundidade de penetração não é constante mas varia com a temperatura até atingir a temperatura crítica do material [36]. A baixa temperatura é quase constante, entretanto, em altas temperaturas, a profundidade de penetração aumenta rapidamente e aproxima-se do infinito à medida que a temperatura se aproxima da temperatura crítica (ver figura 2.2). A dependência de λ , com a temperatura é dada pela equação 2.22.

$$\left[\frac{\lambda_T}{\lambda_0} \right]^2 = \left[\frac{1}{1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4} \right]. \quad (2.22)$$

Alguns valores para o Λ_L de elementos e compósitos supercondutores são mostrados na tabela 2.1.

Figura 2.2: A figura da esquerda mostra o comprimento de penetração de London dentro do supercondutor; A figura da direita mostra o comprimento de penetração de London em função da temperatura.



Fonte: Adaptado da Referência [36].

A equação 2.17, também pode ser escrita em função da densidade de corrente \vec{J}_s como

Tabela 2.1: Comprimento de penetração Λ para alguns materiais [20].

Material	Al	Pb	Nb	NbTi	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - δ	Sm123 - 92K [37]
$\Lambda(nm)$	45	39	52	130	156	4724,937

mostra a equação 2.23. A corrente circula até o comprimento Λ , na superfície da amostra e vai decrescendo exponencialmente. Isto indica, que existe um limite, na qual a corrente possui um valor apreciável, ou seja um \vec{J}_c , onde a amostra deixa de ser supercondutora.

$$\vec{\nabla}^2 \vec{J} = \mu \frac{1}{\lambda_L} \vec{J}_s. \quad (2.23)$$

2.4 Teoria de Ginzburg-Landau

2.4.1 Termodinâmica da transição de fase

Em 1950, L. Landau e V. Ginzburg, desenvolveram uma teoria geral para descrever transições de ordem de segunda fase. Nessa teoria, foi criado um parâmetro de ordem

(ψ) , e foi formulado a dependência de energia livre na ordem do parâmetro. Como a supercondutividade só aparece abaixo da temperatura crítica, então:

$$\begin{aligned}\psi = 0 &\rightarrow T \geq T_c; \\ \psi \neq 0 &\rightarrow T \leq T_c;\end{aligned}\tag{2.24}$$

Onde T_c é a temperatura crítica.

A proposta foi explicar a transição de fase no ponto de vista termodinâmico entre o estado normal e o estado supercondutor. Examinaremos o diagrama de fases dos supercondutores utilizando as variáveis: campo de intensidade magnética \vec{H} e magnetização \vec{M} como parâmetros termodinâmicos [38].

Considera-se uma amostra supercondutora em formato cilíndrico com área transversal A , e volume $V=AL$, onde L é o comprimento e está na direção z no interior de um solenóide. Este solenóide possui um raio r e um comprimento L . Ao aplicar uma corrente I neste solenóide, teremos um campo magnético gerado que pode ser obtido pela lei de Ampère:

$$\oint \vec{H} \cdot dL = NI.\tag{2.25}$$

Assim, define-se o campo magnético,

$$\vec{H} = \frac{N}{L} I \hat{e}_z,\tag{2.26}$$

onde $\frac{N}{L}$ é o número de voltas por metro, e \hat{e}_z , é um vetor unitário ao longo do eixo do cilindro. Aumentando a corrente de I para $I+dI$, o trabalho total realizado será:

$$dW = -N\varepsilon I dt.\tag{2.27}$$

Sendo $\varepsilon = -\frac{d\phi}{dt}$ a fem induzida na bobina pela variação do fluxo magnético, então:

$$\begin{aligned} dW &= +N \frac{d\phi}{dt} I dt, \\ dW &= +N I d\phi, \end{aligned} \quad (2.28)$$

onde $d\phi = d\vec{B} \cdot \vec{A}$ e $I \hat{e}_z = \frac{L}{N} \vec{H}$, assim:

$$\begin{aligned} dW &= +AL d\vec{B} \cdot \vec{H}, \\ dW &= +V \vec{H} \cdot d\vec{B}, \\ dW &= +\mu_0 V (\vec{H} \cdot d\vec{M} + \vec{H} \cdot d\vec{H}), \end{aligned} \quad (2.29)$$

Onde usamos a identidade $\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H})$. Assim a primeira lei da termodinâmica, pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} U &= Q - W, \\ dU &= T dS - \mu_0 V (\vec{H} \cdot d\vec{M} + \vec{H} \cdot d\vec{H}), \end{aligned} \quad (2.30)$$

O trabalho magnético realizado na amostra supercondutora, é representado por $d\vec{M}$, o termo $d\vec{H}$ é o trabalho de autoindutância da bobina, ou seja, mesmo se não tiver amostra no interior da bobina pode-se ter uma contribuição. Sendo assim, vamos considerar somente o trabalho realizado pelo supercondutor. Desprezando o termo dH , então teremos:

$$dU = T dS - \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M}, \quad (2.31)$$

A equação 2.31, mostra que a energia interna do sistema é uma função de entropia (S) e de magnetização \vec{M} , e geralmente não são variáveis mais convenientes para trabalhar em laboratório. Por isso, é possível fazer uma mudança de variável, usando a energia de livre de Gibbs, que utiliza as variáveis T e \vec{H} . Em termos da equação 2.31 a temperatura T e

o campo magnético \vec{H} são dados por:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}. \quad (2.32)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0 V} \frac{\partial U}{\partial \vec{M}}. \quad (2.33)$$

Portanto, a energia livre de Gibbs, é definida como:

$$G(T, \vec{H}) = U - TS - \mu_0 V \vec{H} \cdot \vec{M}. \quad (2.34)$$

Em função de T e \vec{H} , torna-se:

$$dG = -SdT - \mu_0 V \vec{M} \cdot d\vec{H}. \quad (2.35)$$

Em termos de G, é possível calcular a entropia e magnetização.

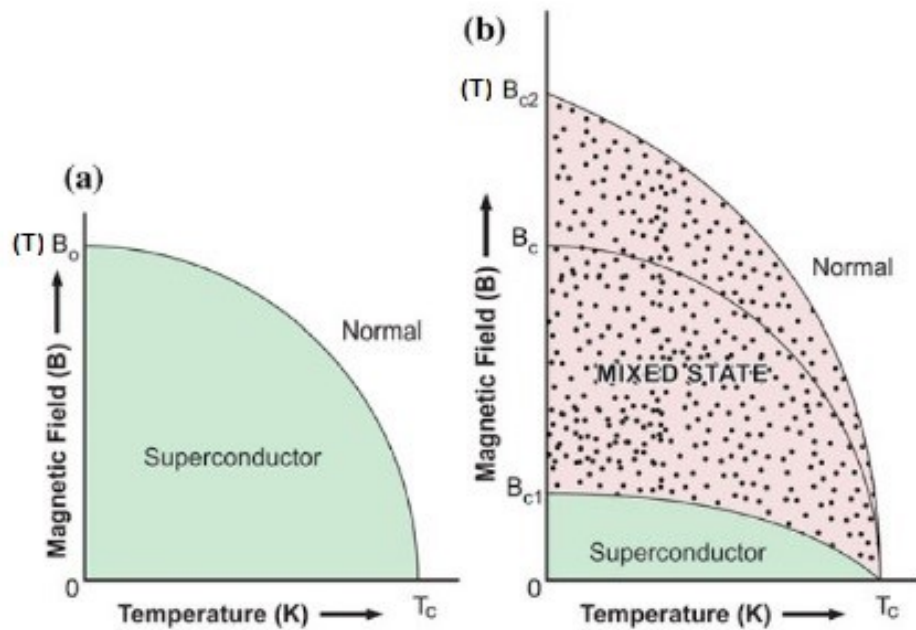
$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}. \quad (2.36)$$

$$\vec{M} = -\frac{1}{\mu_0 V} \frac{\partial G}{\partial \vec{H}}. \quad (2.37)$$

Através da energia livre de Gibbs, é possível calcular a diferença de energia livre entre o estado supercondutor e o estado normal. Considere o diagrama de fase na figura 2.3, em termos de T e \vec{H} . Percebe-se que para uma determinada temperatura fixa T, $dT=0$. Então usando o equação 2.35, obtem-se:

$$G_s(T, \vec{H}_c) - G_s(T, 0) = \int_0^{\vec{H}_c} dG = -\mu_0 V \int_0^{\vec{H}_c} (\vec{M} \cdot d\vec{H}). \quad (2.38)$$

Figura 2.3: Diagrama de fases magnéticas dos supercondutores (a) tipo I e (b) tipo II.



Fonte: Adaptado da Referência [36].

Mas para um supercondutor do tipo I, temos, $(\vec{B}=0)$, $\vec{M}=-\vec{H}$, logo,

$$G_s(T, \vec{H}_c) - G_s(T, 0) = \mu_0 V \frac{H_c^2}{2}. \quad (2.39)$$

No campo crítico H_c há equilíbrio termodinâmico, ou seja:

$$G_s(T, \vec{H}_c) = G_n(T, \vec{H}_c). \quad (2.40)$$

No estado normal $\vec{M}=0$, e quando $H_c \rightarrow 0$,

$$G_n(T, \vec{H}_c) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \int_0^{\vec{H}_c} (\vec{M} \cdot d\vec{H}) = 0. \quad (2.41)$$

Assim, a diferença da energia de Gibbs entre o estado supercondutor e o estado normal, será:

$$G_s(T, 0) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \frac{H_c^2}{2}. \quad (2.42)$$

Como mostra a equação 2.42, a energia livre de Gibbs diminuiu, ou seja, $\Delta G < 0$, e o estado supercondutor é estável. A quantidade $\mu_0 V \frac{H_c^2}{2}$, é chamada de energia de condensação, que é uma medida do ganho de energia livre por unidade de volume no estado supercondutor em relação ao estado normal à mesma temperatura.

Como já visto,

$$\begin{aligned} G_s(T, \vec{H}_c) &= G_n(T, \vec{H}_c), \\ dG_s(T, \vec{H}_c) &= dG_n(T, \vec{H}_c). \end{aligned}$$

Com 2.35, obtem-se:

$$-\mu_0 V \vec{M}_s \cdot d\vec{H} - S_s dT = -\mu_0 M_n \cdot d\vec{H} - S_n dT. \quad (2.43)$$

No estado supercondutor observa-se o efeito Meissner, ou seja, $\vec{M}_s = -\vec{H}$. No estado normal, não há magnetização, logo:

$$\begin{aligned} -\mu_0 V \vec{H}_c \cdot d\vec{H} - S_s dT &= -S_n dT, \\ S_s - S_n &= \mu_0 V \vec{H}_c \cdot \frac{d\vec{H}_c}{dT}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

O termo $\frac{d\vec{H}_c}{dT} < 0$, portanto, a entropia no estado supercondutor é menor do que no estado normal. Assim, na temperatura crítica T_c , onde $H_c = 0$, teremos:

$$\Delta Q = T(S_s - S_n) = 0, \quad (2.45)$$

Como mostra a equação 2.38, ocorre um gasto de energia entre as fases durante a transição à temperatura constante. Isto mostra que a transição de fase é de 1º ordem, ou seja, tem

um calor latente finito. No campo zero, no ponto $(T, \vec{H}) = (T_{c0})$, como mostra a equação 2.45, a diferença de entropia vai a zero, neste caso, a transição de fase é de 2° ordem.

2.4.2 Supercondutores do tipo I e II

A classificação dos supercondutores é dividida em duas categorias, dependendo da maneira que ocorre a transição do estado supercondutor para o estado normal, isso ocorre quando o campo aplicado excede o campo crítico. Assim, o efeito Meissner acontece de forma diferente para cada tipo de supercondutor.

Os supercondutores são divididos em tipo I e tipo II; No supercondutor tipo I, o efeito Meissner acontece completo, ou seja, ele não permite linha de indução magnética em seu interior. A transição do estado supercondutor para o estado normal acontece na presença de um campo magnético, quando alcança o campo crítico \vec{H}_c , como mostra a figura 2.3.

Os supercondutores do tipo II são caracterizados por dois campos magnéticos, em vez de um, como os do tipo I. O diamagnetismo perfeito acontece até um campo crítico \vec{B}_{c1} , chamado de campo crítico inferior. No entanto a resistência zero permanece até um campo crítico \vec{B}_{c2} , chamado de campo crítico superior, maior do que \vec{B}_c . A região entre \vec{B}_{c1} e \vec{B}_{c2} , é chamado de estado misto (ver figura 2.3). Nessa região, os campos são parcialmente anulados, mas a amostra mantém as propriedades elétricas supercondutoras. Por esse motivo, os supercondutores do tipo II, podem sustentar um campo muito alto e transportar grandes correntes.

Os campos críticos, estão relacionados da seguinte forma [39]:

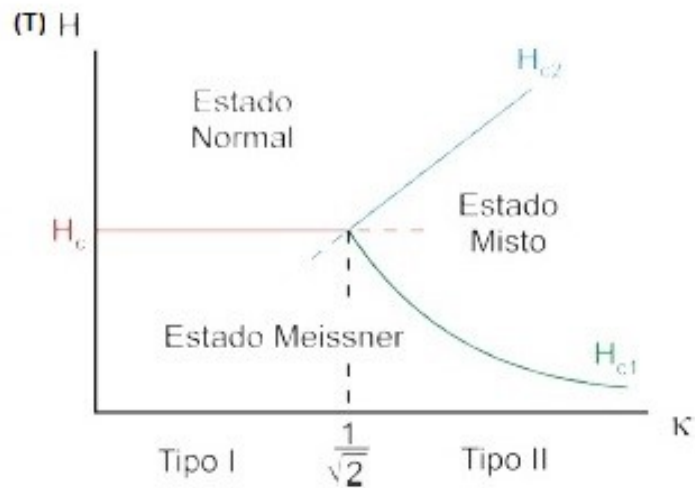
$$\begin{aligned} \vec{B}_c &= 8\pi - (G_n - G_s)^{\frac{1}{2}}. \\ \vec{B}_{c1} &= \frac{\vec{B}_c}{(k\sqrt{2})^{0,65}}. \\ \vec{B}_{c2} &= (\sqrt{2})k\vec{B}_c. \end{aligned} \tag{2.46}$$

Onde k é o parâmetro de Ginzburg-Landau $k = \frac{\Lambda}{\xi}$ e ξ é o comprimento de coerência. À medida que k aumenta, H_{c1} diminui em relação a H_c e H_{c2} aumenta, como mostra a figura 2.4. O valor de k é:

$$k = \frac{(\sqrt{2})2\pi\Lambda^2\mu_0 B_c}{\phi_0}. \quad (2.47)$$

ϕ_0 é o quantum de fluxo magnético que é dado por $\frac{h}{2e}$. Podemos observar que o percurso livre médio de elétrons é curto, assim ξ diminui e Λ , aumenta, fazendo com que o valor de k aumente. Para supercondutores do tipo I $k < 0,71$, e para o tipo II, $k > 0,71$, como mostra a figura 2.4.

Figura 2.4: Comportamento do campo crítico em função de k . O valor de $\frac{1}{\sqrt{2}}$ divide o sistema em dois grupos tipo I e tipo II .



Fonte: Adaptado da Referência [20].

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação e sínteses das amostras

A preparação do precursor foi realizada a partir de uma reação de estado sólido vapor através dos óxidos de CuO (óxido de cobre), Sm₂O₂ (óxido de samário) e BaCO₃ (carbonato de bário). Estes reagentes foram colocados na mufla Jung J200 durante 24 horas à temperatura de 150 °C para retirada da umidade.

A quantidade em massa de cada composto foi calculado utilizando a massa atômica de cada elemento químico, ver Tabela 3.1.

Tabela 3.1: 1 mol dos elementos químicos.

Reagente	Massa(g)
1 mol de CuO	79,541
1 mol de BaCO ₃	197,324
1 mol de Sm ₂ O ₃	348,703

Estes reagentes seguiram a seguinte proporção 1:2:3 (Sm:Ba:Cu). Em seguida, encontra-

mos o fator de divisão, para obter 10g.

$$\frac{174,35}{f} + 2\frac{197,32}{f} + 3\frac{79,54}{f} = 10g \quad (3.1)$$

$$f \cong 81$$

Assim, dividindo o mol de cada elemento pelo fator de divisão encontraremos a quantidade de cada reagente que deverá ser usado para obter 10g do supercondutor. Segue na Tabela 3.2 a quantidade de cada reagente.

Os óxidos foram misturados durante uma hora em gral de ágata e, em seguida, fo-

Tabela 3.2: Massa de cada reagente.

Reagente	Massa(g)
CuO	2,9459g
BaCO ₃	4,8720g
Sm ₂ O ₃	2,1524g

ram levados para uma prensa hidráulica, onde foram compactados durante 2 minutos sob uma pressão uniaxial de 3 toneladas. Logo após, foram levadas para a mufla Jung J200, disponível no Laboratório de Fenômenos de Transporte (LFT) da UFES, onde foram submetidas ao primeiro tratamento térmico. Este tratamento é conhecido como calcinação e tem como objetivo a retirada do carbono. O tratamento térmico seguiu os seguintes parâmetros: iniciou -se com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até chegar à temperatura correspondente a cada amostra, onde permaneceu por 40 horas, em seguida passou por resfriamento natural até chegar a temperatura de 180 °C onde foram retiradas do forno. (Ver a Figura 3.1.)

A partir deste ponto as amostras são identificadas como: amostra A(850 °C), amostra B(900 °C) e amostra C(930 °C).

Figura 3.1: Primeiro tratamento térmico para as cerâmicas.

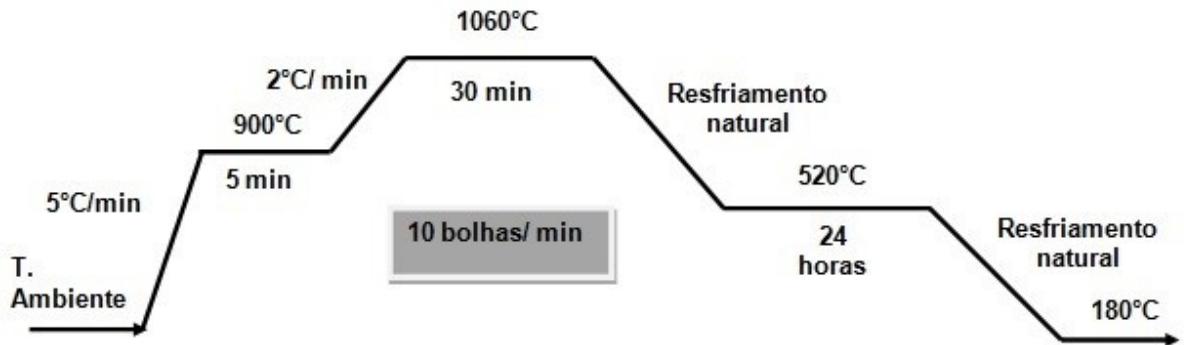


Fonte: Autora, (2017).

3.1.1 Sínteses das cerâmicas

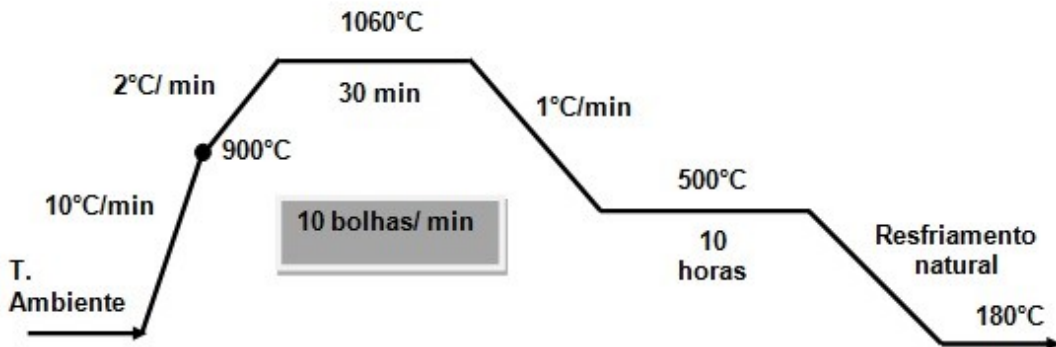
Após as amostras serem retiradas da mufla a 180 °C novamente foram maceradas e compactadas. Em seguida foram levadas ao forno tubular de marca EDG10PS para a realização do segundo tratamento térmico para o processo de síntese do material. As amostras permaneceram durante 30 minutos a uma temperatura de 1060 °C com o objetivo de aumentar o crescimento dos grãos. Depois, a temperatura foi diminuída em resfriamento natural até 520 °C e permaneceu por mais 24 horas. É nesta temperatura que o oxigênio interpenetra na amostra. O fluxo de oxigênio utilizado no tratamento foi de 10 bolhas/min ($0,2\text{cm}^3/\text{s}$). O processo de tratamento térmico está resumido na figura 3.2. De modo geral, a síntese do composto com baixo teor de oxigênio favorece a fase Sm-123 com estrutura tetragonal. Assim, para obter as amostras com estrutura cristalina ortorrômbica, elas foram submetidas a um terceiro tratamento térmico com os mesmos parâmetros do segundo tratamento térmico, exceto a taxa de resfriamento que foi de 1 °C/min até a temperatura de 500 °C, onde permaneceu 10 horas sobre o fluxo de oxigênio de 10 bolhas/min. Os parâmetros de síntese estão resumidos na figura 3.3.

Figura 3.2: Parâmetro do forno para o segundo tratamento térmico



Fonte: Autora, (2017).

Figura 3.3: Parâmetro do forno para o terceiro tratamento térmico.



Fonte: Autora, (2017).

3.2 Difração de Raios X

A difração de raio X é caracterizada de maneira básica pela incidência de um feixe monocromático sobre a superfície de um material. Ao atingir o material, os raios X podem ser espalhados sem perdas de energia pelos elétrons [40].

Em uma estrutura cristalina os átomos estão arranjados de maneira sistemática, ou seja, a distância entre os planos de átomos é perfeitamente regular. Este arranjo atômico é o responsável pelo espalhamento do feixe de raio X, que incidem no material. Entretanto, a condição necessária para que ocorra a difração é expressa pela Lei de Bragg, equação

3.2.

$$\eta\bar{\lambda} = 2d_{hkl} \sin(\theta), \quad (3.2)$$

onde η é a ordem de reflexão que pode ser qualquer número inteiro, $\bar{\lambda}$ é o comprimento de onda de radiação, d é a distância interplanar para o conjunto de planos (hkl) (índice de Miller) e θ é a ângulo de Bragg. Usa-se η igual a 1 pois representa o pico de maior intensidade.

Nesta dissertação, este método é usado para analisar e contabilizar as fases e os parâmetros de rede das amostras. Para isto, as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e peneiradas com granulometria de $160\mu\text{m}$. Para a contabilização das fases foi utilizado um banco de dados de fichas cristalográficas do programa PCPDF-win 2.1 (Power Diffraction File)[41]. Os parâmetros de rede referente a cada estrutura cristalina foram obtidos através do programa CELREF [42].

A medida foi realizada num equipamento da marca Bruker Discover D8, que está disponível no Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Ciências Exatas (CCE) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Como na Figura 3.4. Assim os parâmetros de medidas utilizados foram: o ângulo inicial de 5° até 80° com o passo de $0,01$, $\bar{\lambda} = 1,5419 \text{ \AA}$, tamanho da fenda (*slit*) de $0,5$ e lentes divergentes.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura

O MEV é uma das principais ferramentas para observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. A principal razão para a sua utilidade é a alta resolução que pode ser observada nas amostras já que o aparelho permite o aumento de até 300000 vezes ou mais [43]. Com isso, é possível observar bordas, contornos de grãos e porosidade nas amostras.

Seu princípio de funcionamento consiste em utilizar um canhão que produz uma fonte

Figura 3.4: Difratorômetro de raios X da marca Bruker modelo Discover D8.



Fonte: Referência [21].

de elétrons e os acelera a uma energia na faixa de 1 a 30keV na superfície da amostra. As imagens fornecidas pelo MEV são resultado da interação do feixe eletrônico com a superfície da amostra. Estes feixes retornam, atingem o detector e geram um sinal. A resolução espacial da imagem depende do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície e pode apresentar várias características. Os sinais mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e elétrons retroespalhados, (ver figura 3.5).

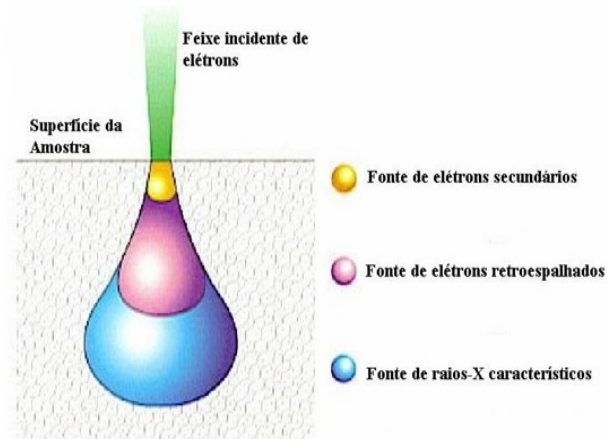
Os elétrons secundários no MEV são elétrons de baixa energia ($<50\text{eV}$) e formarão imagens com alta resolução. Eles são gerados pela interação elétron-átomo e tem um caminho livre médio de 2 a 20nm, contudo, serão reemitidos somente aqueles gerados junto à superfície da amostra. O contraste de imagem é dado pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV.

Os elétrons retroespalhados (*BSE*) são elétrons de alta energia por serem resultante de uma simples colisão elástica. O sinal BSE é resultante das interações ocorridas mais para o

interior da amostra, abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. Assim, a imagem gerada por esses elétrons, além de uma imagem topográfica consegue também obter uma imagem de composição do número atômico dos elementos presentes na amostra [44].

As imagens do MEV utilizadas neste trabalho para as amostras A, B e C foram obtidas

Figura 3.5: Profundidade dos elétrons.



Fonte: Referência [45].

através do MEV da marca JEOL modelo JSM-6490LV do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), como ilustrado na figura 3.6.

3.3.1 Tamanho médio de junções

Para determinar os tamanhos das junções dos grãos foi realizada uma análise quantitativa utilizando as imagens do MEV. Foram efetuadas várias medidas utilizando quatro regiões diferentes de cada amostra. Para isso usou o programa Image J [46] para realizar as medidas. Os resultados foram distribuídos em histogramas, sendo ajustados por uma

Figura 3.6: Equipamento de MEV da marca JEOL modelo JSM-6490LV do CBPF.



Fonte: Referência [21]).

função de densidade de distribuição Gama [47]. Esta função é definida como:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{\left(\frac{1}{\beta}\right)^\alpha}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha-1} e^{-\frac{x}{\beta}}, & \text{se } x \geq 0, \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (3.3)$$

onde $\Gamma(\alpha)$ é conhecida como função Gama, sendo que:

$$\Gamma(\alpha) = \begin{cases} \int_0^\infty u^{\alpha-1} e^{-u} du, & \text{se } \alpha \in \mathfrak{R}, \\ (\alpha - 1)!, & \text{se } \alpha \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (3.4)$$

A função de densidade de distribuição Gama é utilizada em modelos que tomam somente valores positivos. Os parâmetros α e β ambos são positivos e estão associados com a função Gama, onde β é o melhor ajuste de escala e α a forma de distribuição. Portanto,

com a função de distribuição Gama é possível determinar as dimensões médias das junções já que possuem valor real positivo e diferente de zero.

$$\mu = \alpha\beta. \quad (3.5)$$

Para o cálculo da incerteza associada à medida dos tamanhos de junções foi usado o desvio padrão σ da distribuição Gama que é dado por:

$$\sigma = \sqrt{\alpha\beta^2}. \quad (3.6)$$

Portanto, o valor da incerteza é dado da seguinte forma:

$$\sigma_\mu = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} + 0.005. \quad (3.7)$$

Onde σ_μ é o desvio relacionado ao cálculo da média, N é o número total de medidas de tamanho de junção e 0.005 é o erro sistemático do programa utilizado para realizar a contagem das junções [46]. Assim, o desvio padrão (σ_p) fica desta forma:

$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_\mu^2 + 0.005^2}. \quad (3.8)$$

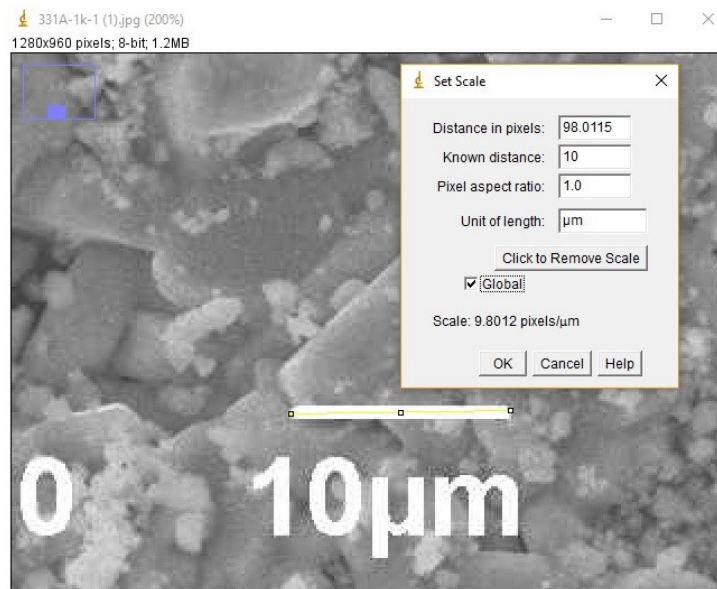
μ e σ_p representam respectivamente o valor médio de junção e a dispersão do tamanho de grão.

Para medir o tamanho de junção dos grãos, utilizou-se o programa ImageJ [46], que tem a função de analisar imagens e vídeos. A imagem obtida pelo MEV, foi carregada através do comando (File/Open), em seguida, configurou-se a escala de medidas de comprimento. Para isso, seleciona-se a ferramenta (Straight Line Selection) e traça-se sobre o comprimento que é conhecido na imagem. Logo após, clica-se em (Analyse/Set Scale), no campo (Known Distance), digita-se a medida do comprimento conhecido, em (Unit of Length),

digita-se a unidade de medida. E por fim, marca-se a opção global para que a mesma escala seja utilizada em toda a imagem. Como mostra a figura 3.7.

O próximo passo, é medir os tamanhos de junções utilizando a ferramenta (Straight Line

Figura 3.7: Imagem de como configurar a escala de medidas.



Fonte: Autora, (2017).

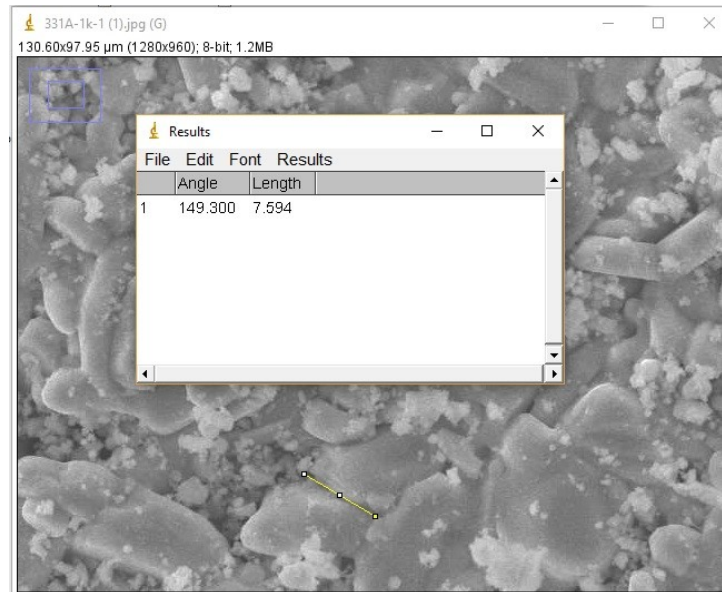
Selection). Trace o tamanho de junção e use as teclas (Ctrl+M) para salvar as medidas em uma nova janela, ver figura 3.8. Por fim, use o comando (file/Save as) para salvar a lista com todas as medidas. Essa lista será utilizada no Wolfram matemática para calcular o tamanho médio de junções.

3.4 Magnetização

O momento magnético das amostras foi medido em um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interferometer Device*), localizado no Laboratório de magnometria do CPBF (Centro brasileiro de Pesquisas Físicas).

Seu princípio de funcionamento é baseado no efeito Josephson e na quantização de fluxo magnético. São atualmente os sistemas mais sensíveis para medidas de pequenas variações

Figura 3.8: Imagem da Amostra A, mostrando como traçar o tamanho de junção.



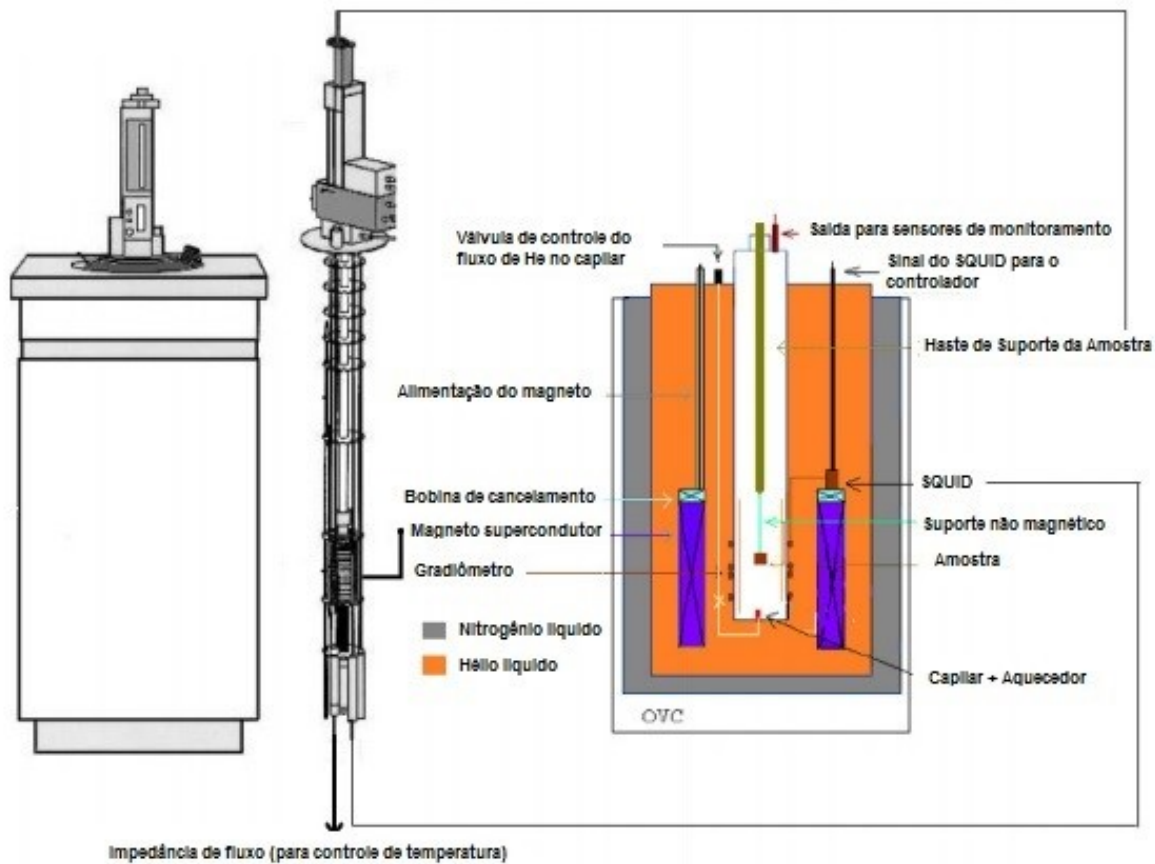
Fonte: Autora, (2017).

de fluxo magnético [48]. Ele é composto por uma ou duas junções, no caso de uma, é denominado SQUID RF, no caso de duas, SQUID DC.

O SQUID e os componentes supercondutores são mantidos a 4,2K, submersos em hélio líquido. Um desses componentes é a câmara onde fica a amostra. Entorno do hélio líquido fica o nitrogênio líquido que tem a função de conservá-lo. Além disso, possui um eletroímã supercondutor, que gera um campo magnético, um gradiômetro que filtra o fluxo magnético da amostra e uma bobina de cancelamento [50], conforme figura 3.9.

Existe uma bobina de detecção, fabricada em fio supercondutor, ligada a outras bobinas supercondutoras que são acopladas ao SQUID. Esse conjunto recebe o nome de transformador de fluxo. Quando é aplicado um campo magnético na bobina de detecção, uma corrente elétrica é induzida no transformador de fluxo. Quando a amostra se aproxima do anel supercondutor provoca uma variação na corrente, sendo assim, a tensão do anel varia que está relacionado com o momento magnético induzido pela amostra. Um circuito eletrônico monitora a sua resposta e fornece uma tensão de saída proporcional ao fluxo

Figura 3.9: Esquema de um Magnômetro SQUID.



Fonte: Adaptado da Referência [?].

aplicado na bobina de detecção. Então, plota-se o gráfico do momento magnético versus campo magnético aplicado [49].

Para encontrar a magnetização, é preciso ter conhecimento do volume ou massa da amostra. A amostra pode variar a temperatura de 1,9K até 400K. Este magnetômetro tem a precisão de 10^{-9} emu, sendo a melhor resolução da atualidade.

Segue na figura 3.10 o magnetômetro utilizado para realização das medidas.

Figura 3.10: Magnômetro SQUID do CPBF.



Fonte: Referência[51].

3.5 Resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica e corrente crítica são realizadas por equipamentos disponível no laboratório de Fenômenos de transporte (LFT) da UFES. Estes instrumentos são: gerador de funções da marca Politerm modelo FG-8110, que tem como função enviar uma onda padronizada de 448Hz para um Lock-in Amplifier (marca EG&G, modelo 124A) onde há uma corrente no sistema, um resistor (Decade Resistor, marca General Radio CO), que seleciona valores distintos de corrente aplicada a amostra e os multímetros digitais (marca Agilent modelo U1251B), que tem a função de ler os valores de corrente elétrica, voltagem e temperatura. (Estes valores são armazenados em um computador).

A temperatura é medida utilizando um termopar do tipo cobre-constantan, fixado ao porta amostra próximo a pastilha.

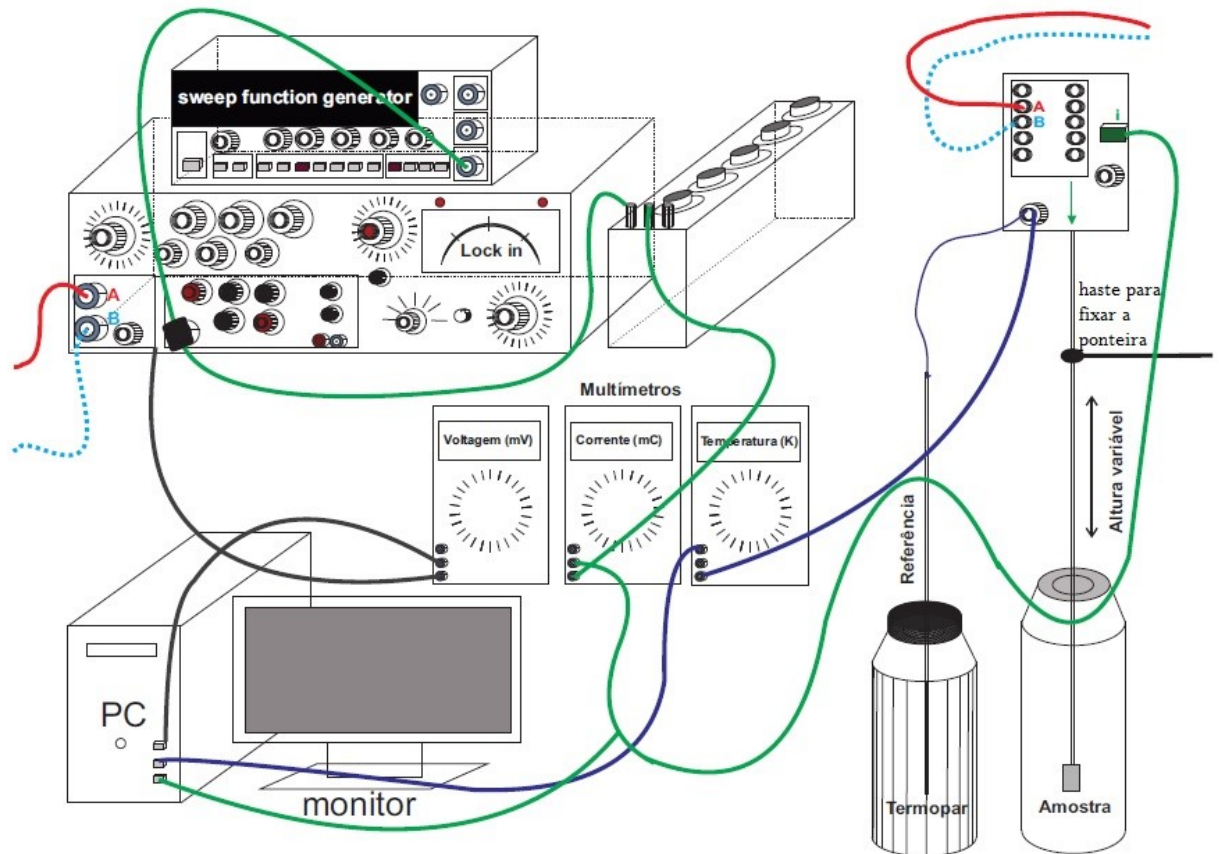
Os valores de voltagem foram convertidos em unidade de kelvin, conforme a expressão abaixo:

$$T(x) = 76,13785 + 60,38986x - 11,92885x^2 + 3,05699x^3 - 0,52386x^4 + 0,04505x^5 + 1,74827 \times 10^{-7}x^6 - 3,76456 \times 10^{-4}x^7 + 2,84899 \times 10^{-5}x^8 - 6,93367 \times 10^{-7}x^9$$

(A montagem experimental dos instrumentos segue na figura 3.11).

Para realização da medida de resistividade elétrica foi escolhida a amostra C, por ter a

Figura 3.11: Aparato experimental para a medida de resistividade elétrica e corrente crítica. A linha de cor verde é responsável pelo o percurso que a corrente faz na montagem experimental, já os de cores azul claro e vermelho indicam como se mede a diferença de potencial.



Fonte: Referência [13].

maior porcentagem de fase ortorrômbica. A amostra foi cortada em formato de paralelepípedo, com dimensões descritas na tabela 3.3. Em seguida, foi fixada em um suporte de safira com verniz, onde permaneceu 12 horas secando. Segue na figura 3.12.

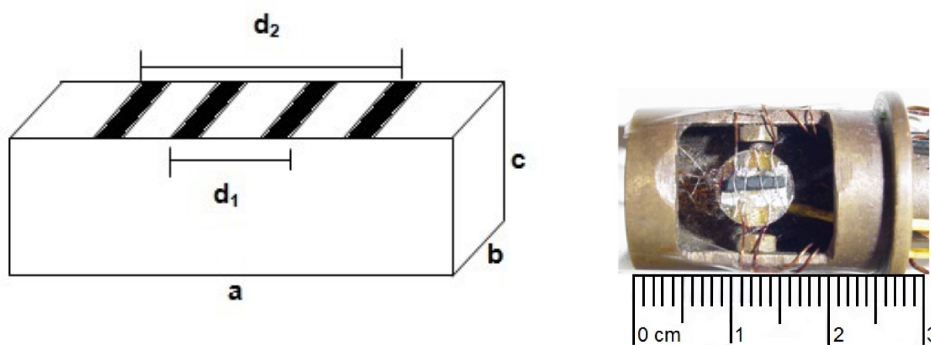
Logo após, foram colocados os quatro fios de cobre sobre a amostra utilizando a tinta prata da marca Dupont para fixar os contatos. Além disso, a tinta prata é para melhorar a condutividade elétrica que passa entre os fios e a amostra. Após as amostras estarem fixadas elas são mergulhadas lentamente em nitrogênio líquido até atingirem a temperatura de 77K, e então aplica-se a corrente no sistema e começa a medida, depois

espera-se o nitrogênio evaporar até chegar a temperatura ambiente para realizar medidas com diferentes temperaturas da amostra.

Tabela 3.3: Dimensão da Amostra C em mm.

Amostra	a	b	c	d_1	d_2
C	7,70	2,70	3,20	1,50	4,80

Figura 3.12: A figura da esquerda representa as dimensões da amostra e a figura da direita mostra como a amostra é colocada no suporte de safira.



Fonte: Adaptado da Referência [21].

Capítulo 4

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1 Massa das amostras

A massa das amostras foi medida antes e após o tratamento térmico de calcinação, utilizando uma balança digital (BEEL Engineering MARKS 303) disponível no laboratório de Física (LFT) com o objetivo de encontrar a melhor temperatura para que não ocorresse a fusão das amostras. Logo após os tratamentos de sinterização, as massas foram medidas novamente para verificar as perdas de massa. A tabela 4.1 mostra a massa das amostras antes e após cada tratamento térmico.

Observou-se que durante o tratamento de calcinação houve uma perda de massa maior do que nos tratamentos de sinterização. A amostra com maior perda de massa no tratamento de calcinação foi a Amostra C. Após o segundo tratamento no processo de sinterização, as perdas de massa foram menores devido ao uso de gás de oxigênio no tratamento. No terceiro tratamento, as amostras já estavam sinterizadas, entretanto, a perda de massa foi menor se comparada às massas dos tratamentos anteriores.

Tabela 4.1: Massa antes e após os tratamentos térmicos.

Massa antes e após o tratamento de calcinação.				
Amostra	Massa(g)(antes)	Massa(g)(após)	Perdas(g)	Percentual
A	1,307	1,160	0,147	11,25%
B	1,665	1,480	0,185	11,21%
C	1,904	1,655	0,249	13,07%
Massa antes e após o segundo tratamento.				
A	1,064	1,057	0,007	6,58%
B	1,397	1,390	0,007	5,01%
C	1,547	1,541	0,006	3,88%
Massa antes e após o terceiro tratamento.				
A	0,637	0,626	0,011	1,72%
B	0,622	0,610	0,012	1,92%
C	0,821	0,813	0,008	0,97%

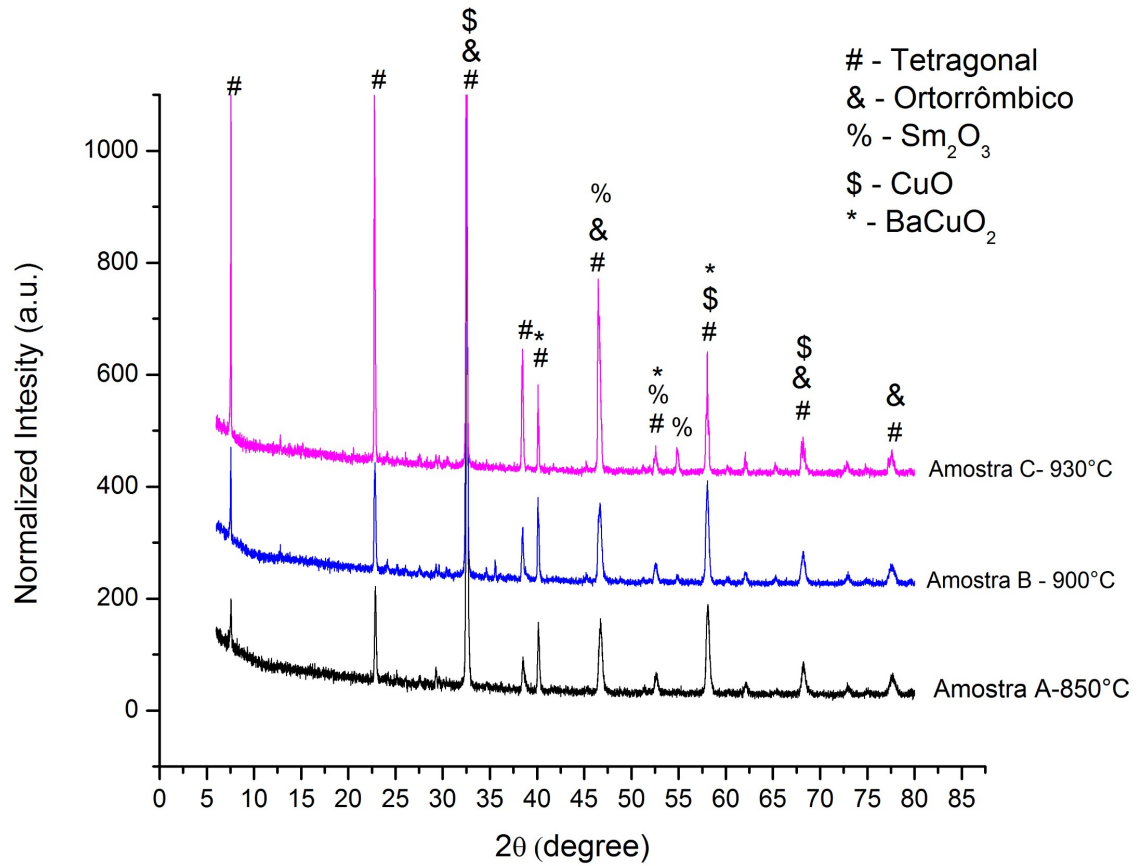
4.2 Difração de Raios X

A difração de raio X, foi realizada após cada tratamento térmico para acompanhar a formação das fases nas amostras. As pastilhas foram maceradas em gral de ágata e peneiradas com uma granulometria de $160\mu\text{m}$. Em seguida, foram submetidas à difração de raio X, num intervalo de ângulo de 5° até 80° , com passo de 0,01. Segue na figura 4.1 a difração de raio X após o tratamento de calcinação.

Para a realização da contabilização das fases, escolheu-se o mesmo procedimento de Passos [13], encontrar as fichas que melhor descrevem a composição das cerâmicas. Estas fichas foram as seguintes:

- Ficha 44-0134 para identificar a fase Sm-123 com a estrutural tetragonal.
- Ficha 05-0378 para identificar a fase Sm-123 com a estrutura ortorrômbica.
- Ficha 89-5895 para identificar a composição CuO.

Figura 4.1: Difratoograma das amostras após o primeiro tratamento.



Fonte: Autora, (2017).

- Ficha 43-1030 para identificar a composição Sm_2O_3 .
- Ficha 30-0123 para identificar a composição BaCuO .

Logo após, foi calculado a área utilizando funções gaussianas sob cada pico e relacionando os ângulos com a ficha cristalográfica correspondente. Os resultados estão dispostos na tabela 4.2.

Observou-se que as amostras são polifásicas e apresentaram as seguintes composições:

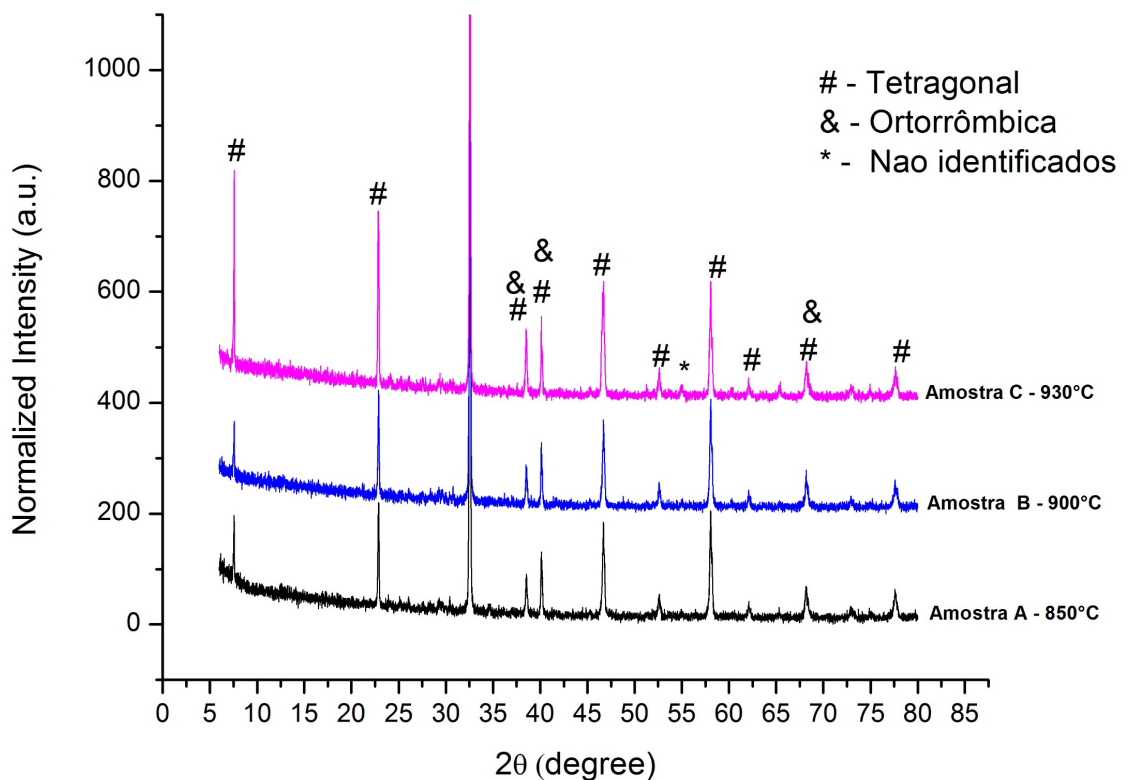
Tabela 4.2: Porcentagem de fase das amostras após o primeiro tratamento.

Amostras	Tetragonal(%)	Ortorrômbica(%)	CuO	Sm_2O_3	BaCuO_2	Não identificados
A	27%	40%	6%	3%	22%	3%
B	58%	13%	8%	5%	3%	12%
C	61%	6%	7%	4%	3%	20%

Fase Sm-123, CuO, Sm₂O₃ e BaCuO₂. A fase Sm-123 é predominante e apresentou duas estruturas cristalinas: Tetragonal e ortorrômbica. Além disso, observa-se que a fase tetragonal aumentou com o crescimento da temperatura do tratamento de calcinação. A difração de raio-X após o segundo tratamento térmico está mostrado na figura 4.2.

Assim, as fichas que melhor descrevem as fases das cerâmicas, foram as seguintes:

Figura 4.2: Difratoograma das amostras após o segundo tratamento.



Fonte: Autora, (2017).

- Ficha 44-0134 para identificar a fase Sm-123 com a estrutural tetragonal.
- Ficha 39-1413 para identificar a fase Sm-123 com a estrutura ortorrômbica.

Os resultados encontrados para cada fase estão descritos na tabela 4.3.

De acordo com a análise de difração de raio X, todas as amostras mostraram Sm-123 como fase predominante. Além disso, mantiveram duas estruturas cristalinas: tetragonal

Tabela 4.3: Porcentagem de fase das amostras após o segundo tratamento.

Amostras	Sm-123 Tetragonal(%)	Sm-123 Ortorrômbrica(%)	Picos não identificados
A	69%	29%	2%
B	77%	13%	10%
C	68%	23%	9%

e ortorrômbrica. Sendo que a fase tetragonal aumentou e tem maior porcentagem de fase em todas as amostras correlacionando com o tratamento de calcinação. Isto mostra que o fluxo de oxigênio foi baixo e as amostras podem não ser supercondutoras.

Com o difratograma de raios X, também foi possível encontrar os parâmetros de rede para cada estrutura cristalina das amostras utilizando o programa CELREF [42]. Os valores estão dispostos nas tabelas 4.4 e 4.5.

Conforme a ficha cristalográfica o volume de célula unitária das fases tetragonal e ortorrômbrica são: $176,44\text{\AA}^3$ e $176,54\text{\AA}^3$. Observa-se que o volume de célula unitária diminuiu em ambas as fases.

Após o segundo tratamento térmico (sinterização) observou-se através da difração de

Tabela 4.4: Parâmetros de rede das amostras na fase tetragonal.

Amostras	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volume de célula unitária(Å ³)
A	3,8890(2)	3,8890(2)	11,6589(4)	176,33(8)
B	3,8912(9)	3,8912(1)	11,6470(1)	176,35(4)
C	3,8914(9)	3,8914(1)	11,6438(1)	176,32(4)

Tabela 4.5: Parâmetros de rede das amostras na fase Ortorrômbrica.

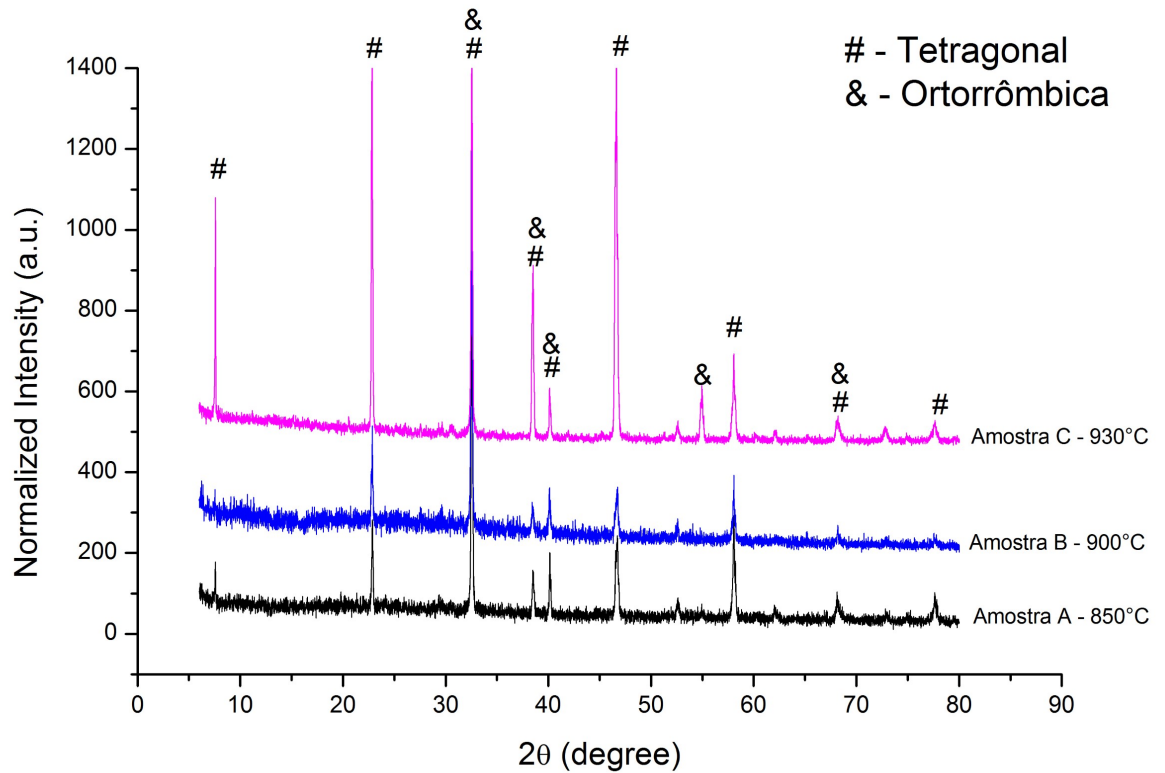
Amostras	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volume de célula unitária(Å ³)
A	3,8979(4)	11,7073(2)	3,8632(4)	176,29(3)
B	3,9047(3)	11,7347(4)	3,8506(3)	176,44(2)
C	3,9011(2)	11,7313(5)	3,8558(3)	176,46(2)

raio X, que a fase tetragonal foi a predominante. Então, com o intuito de aumentar a fase ortorrômbrica, as pastilhas foram submetidas ao terceiro tratamento térmico (sinterização) e em seguida, foi novamente realizada a difração de raio X. Segue na figura 4.3 o

difratograma após o terceiro tratamento térmico.

Os resultados de cada fase estão dispostos na tabela 4.6.

Figura 4.3: Difratograma após o terceiro tratamento.



Fonte: Autora, (2017).

Tabela 4.6: Porcentagem de fase das amostras após o terceiro tratamento.

Amostras	Sm-123 Tetragonal(%)	Sm-123 Ortorrômbica(%)	Picos não identificados
A	51%	24%	25%
B	51%	32%	17%
C	50%	39%	11%

Através da difração de raio x, observou-se que após o terceiro tratamento todas as amostras diminuíram a fase tetragonal. As amostras B e C, aumentaram a fase ortorrômbica. Na amostra B, o pico em 7° e 77° foram suprimidos e o pico em 32° aumentou a área. A amostra C, apareceu dois picos na fase ortorrômbica um em 54,73° e outro em 54,90°,

além disso, os picos em 22° , 38° e 46° tiveram a área diminuída e na amostra A, os picos em 38° , 40° e 46° aumentaram a área.

Em seguida, calculou-se os parâmetros de rede, segue na tabela 4.7 e 4.8 os respectivos valores. Verificou-se em todas as amostras que o volume de célula unitária em ambas as fases diminuiu correlacionando com o tratamento anterior. A amostra B, teve um menor volume na fase ortorrômbica.

Tabela 4.7: Parâmetros de rede das amostras na fase tetragonal.

Amostras	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volume de célula unitária(Å ³)
A	3,8903(7)	3,8903(7)	11,6392(1)	176,15(3)
B	3,8896(7)	3,8896(7)	11,6452(4)	176,18(3)
C	3,8927(1)	3,8927(1)	11,6384(3)	176,36(6)

Tabela 4.8: Parâmetros de rede das amostras na fase Ortorrômbica.

Amostras	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volume de célula unitária(Å ³)
A	3,9024(2)	11,7228(6)	3,8534(4)	176,28(3)
B	3,9045(2)	11,7218(1)	3,8498(6)	176,20(3)
C	3,9038(4)	11,7243(6)	3,8533(4)	176,36(2)

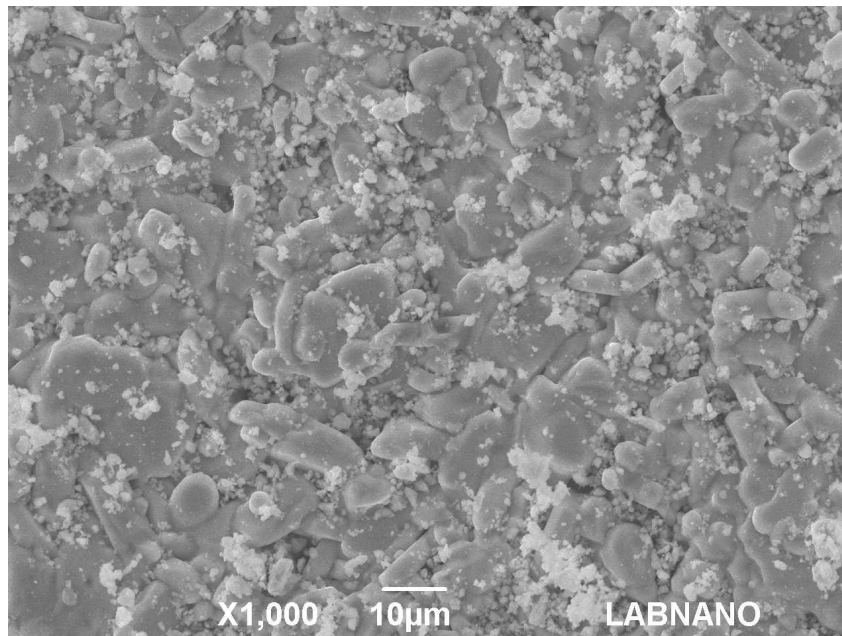
4.3 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura (MEV), para análise microestrutural após o terceiro tratamento térmico. Para cada amostra foram obtidas imagens de regiões diferentes com a finalidade de calcular o tamanho médio de junção. As imagens mostraram que as amostras possuem morfologias similares, conforme exemplifica as figuras 4.4 e 4.7. As demais figuras estão no Apêndice.

Observa-se que a amostra A, possui regiões com grãos de tamanhos diferentes, poros e áreas mais claras que sugerem impurezas na matriz supercondutora. As amostras B e C

possuem características similares as da amostra A.

Figura 4.4: Micrografia da amostra A - Região 1.



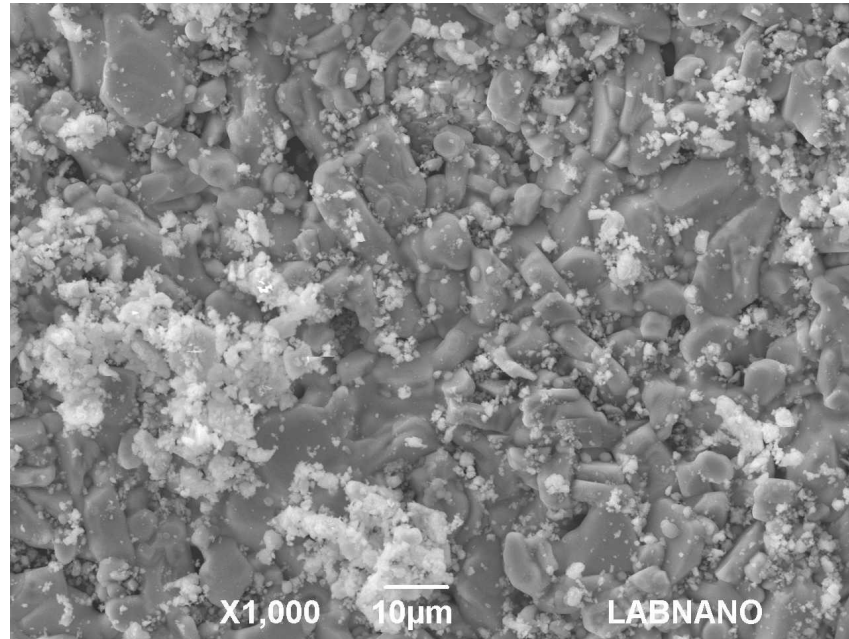
Fonte: Autora, (2017).

4.3.1 Tamanho da junção

As imagens do MEV foram utilizadas para contagem dos tamanhos de junções em quatro regiões distintas para cada amostra. Para realizar as medidas foi utilizado o programa ImageJ [46]. O processo foi realizado medindo os segmentos de reta que contornam o grão. O resultado da contagem, foi apresentado através de histogramas que foram analisados com auxílio da função de densidade de Distribuição Gama, ajustada com o programa Wolfram Mathemática [53]. Ver figuras 4.8, 4.9 e 4.10.

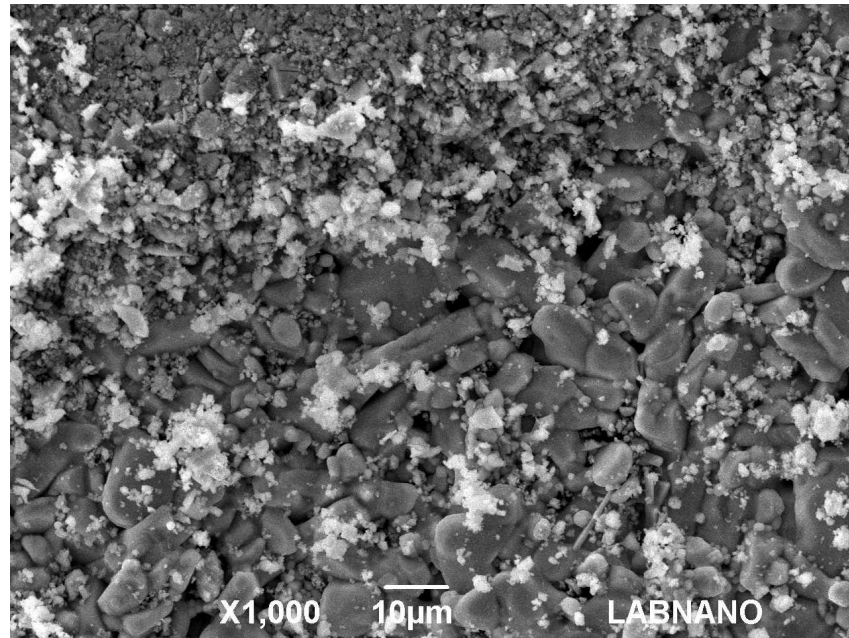
Foram encontrados os parâmetros α e β , que através dos mesmos foi calculado o tamanho médio de junção para cada amostra. Os valores estão dispostos na tabela 4.9. O código utilizado no programa encontra-se no Apêndice B.

Figura 4.5: Micrografia da amostra A - Região 2.



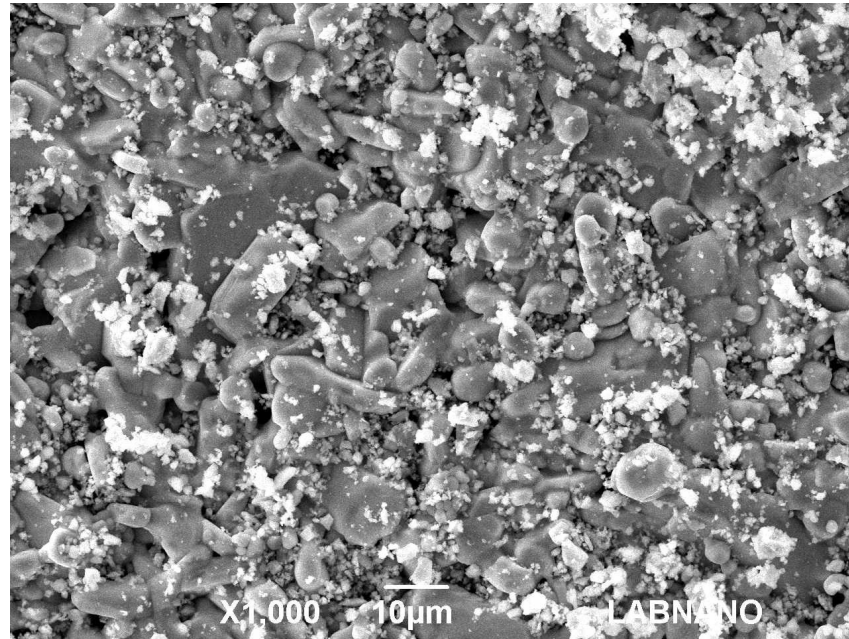
Fonte: Autora, (2017).

Figura 4.6: Micrografia da amostra A - Região 3.



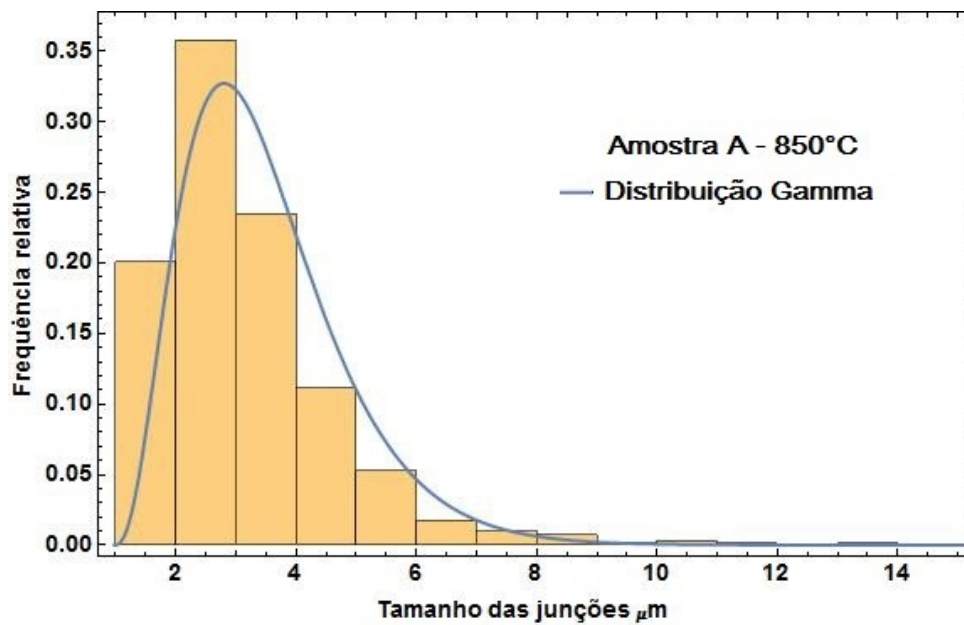
Fonte: Autora, (2017).

Figura 4.7: Micrografia da amostra A - Região 4.



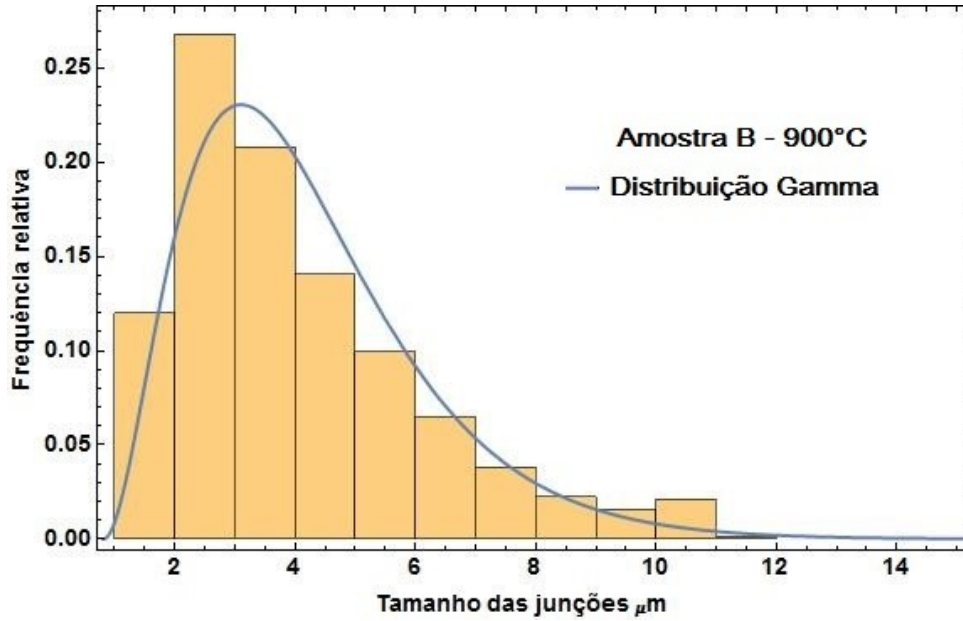
Fonte: Autora, (2017).

Figura 4.8: Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra A.



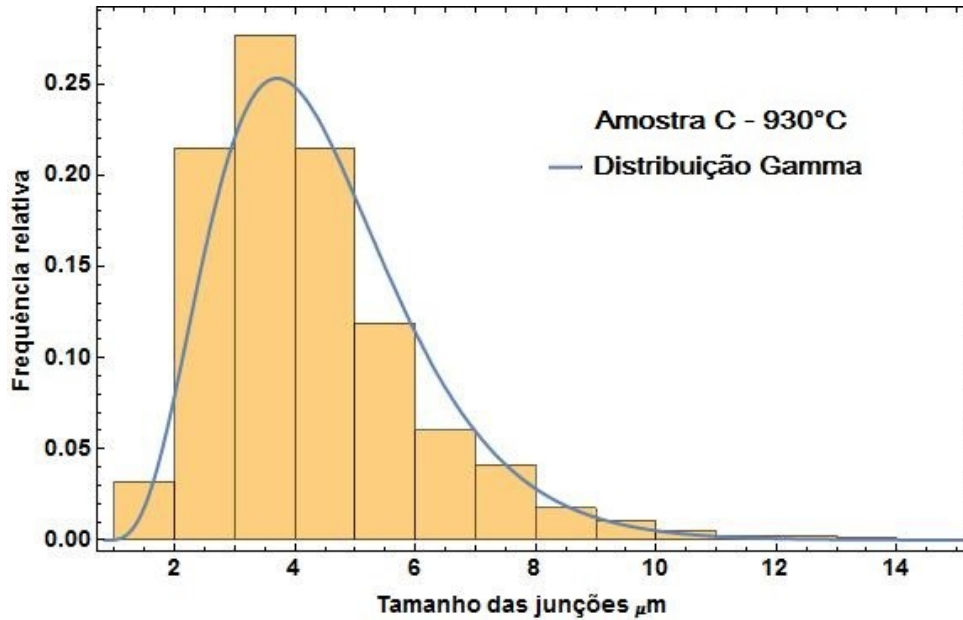
Fonte: Autora, (2017).

Figura 4.9: Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra B.



Fonte: Autora, (2017).

Figura 4.10: Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra C.



Fonte: Autora, (2017).

Constatou-se que o tamanho de junções das amostras aumentou com o crescimento da temperatura que foi utilizada no processo de calcinação.

Tabela 4.9: Parâmetros α e β e o tamanho de médio de junção das amostras.

Amostra	Valores de α	Valores de β	Tamanho de junção μm	σ_p
A	3,64	0,73	2,65	0.04
B	3,06	1,16	3,54	0.05
C	4,76	0,79	3.78	0.04

4.4 Resistividade elétrica

Para medida de resistividade elétrica, aplicou-se uma corrente elétrica de 20mA, com a temperatura variando de 77K a 300K. A aplicação da corrente de 20mA foi demonstrada por Capucho [21] como sendo a corrente ideal para realizar medidas de resistividade elétrica, pois a amostra utilizada apresentou a mesma T_c que já era conhecida e o comportamento da tensão foi linear com a corrente aplicada.

Foi medido a resistividade elétrica da amostra C, conforme mostra a figura 4.11. Observa-se que a resistividade elétrica diminui com o aumento da temperatura, além disso, não foi possível encontrar qualquer temperatura crítica. Como o nosso sistema só realiza medidas acima de 77K, provavelmente a temperatura crítica está abaixo desse valor.

4.5 Medidas Magnetização

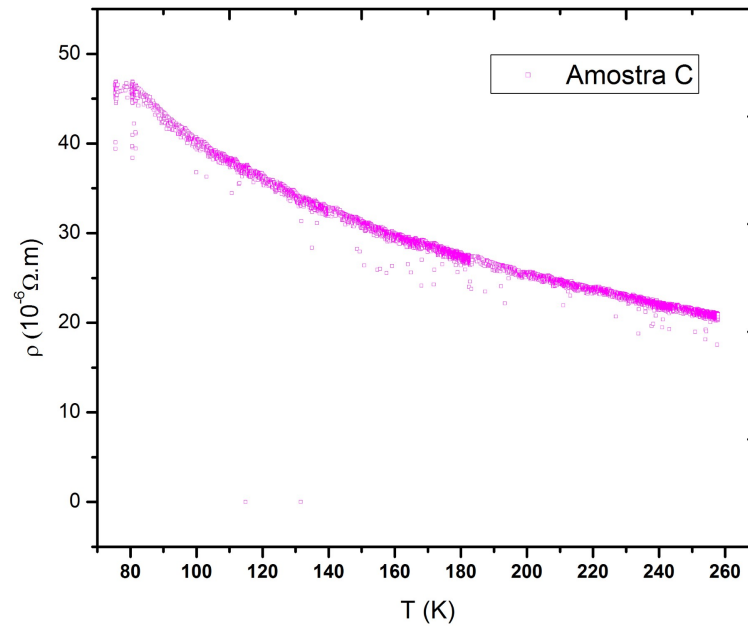
A figura 4.12 mostra os dados da magnetização em função da temperatura para as amostras. Para encontrar os valores da magnetização dividimos o momento magnético pela massa das amostras. Ver tabela 4.10.

Observa-se que as amostras apresentaram valores distintos para a intensidade magnética,

Tabela 4.10: Massa das amostras para medida de magnetização.

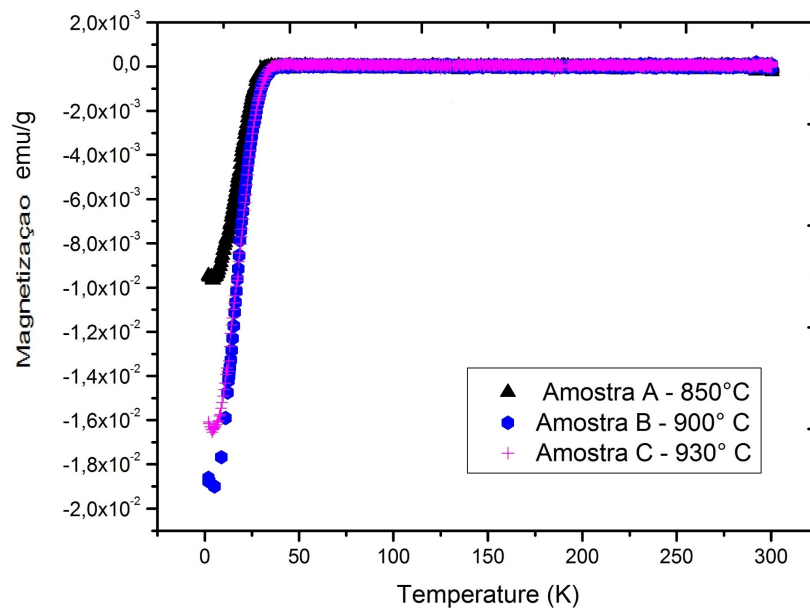
Amostra	Massa(g)
A	0,0039
B	0,0051
C	0,0043

Figura 4.11: Resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra C com corrente aplicada de 20 mA.



Fonte: Autora, (2017).

Figura 4.12: Medida de magnetização das Amostras A, B e C.



Fonte: Autora, (2017).

sendo que as amostras B e C apresentaram melhor blindagem magnética. Essa característica pode ser explicada pelo momento magnético da amostra, que depende da quantidade de corrente que pode ser conduzida por uma junção. As amostras que apresentaram maior tamanho de junção tem maior área de circuitação para passagem da corrente. Portanto, as amostras B e C que apresentaram o maior tamanho médio de junção, blindaram melhor o sinal magnético.

Para encontrar a temperatura crítica (T_c) das amostras foi utilizado o critério da primeira derivada da magnetização em função da temperatura [13]. Na figura, traça-se uma reta média dos pontos experimentais e outra reta horizontal. O ponto de interseção entre as duas retas é a temperatura crítica de transição das amostras, como mostrado na figura 4.13. A temperatura crítica para as amostras A, B e C foram respectivamente, 33,7K, 39,1K e 37,2K. Sendo assim, a amostra que obteve a maior temperatura crítica foi a amostra B.

Para avaliar a distribuição de oxigênio entre os grãos utilizou-se o método largura de transição como descrito por Capucho [21] e Pinto [54]. Em seguida, foram encontrados os valores de temperatura do início ($T_{c_{offset}}$) e do final ($T_{c_{onset}}$) da transição supercondutora, a diferença entre a temperatura final e inicial fornece a largura de transição (ΔT). Utilizando a figura 4.13 foi possível encontrar esses valores. (Ver tabela 4.11).

A partir desses dados plotou-se um gráfico da largura de transição com relação a tem-

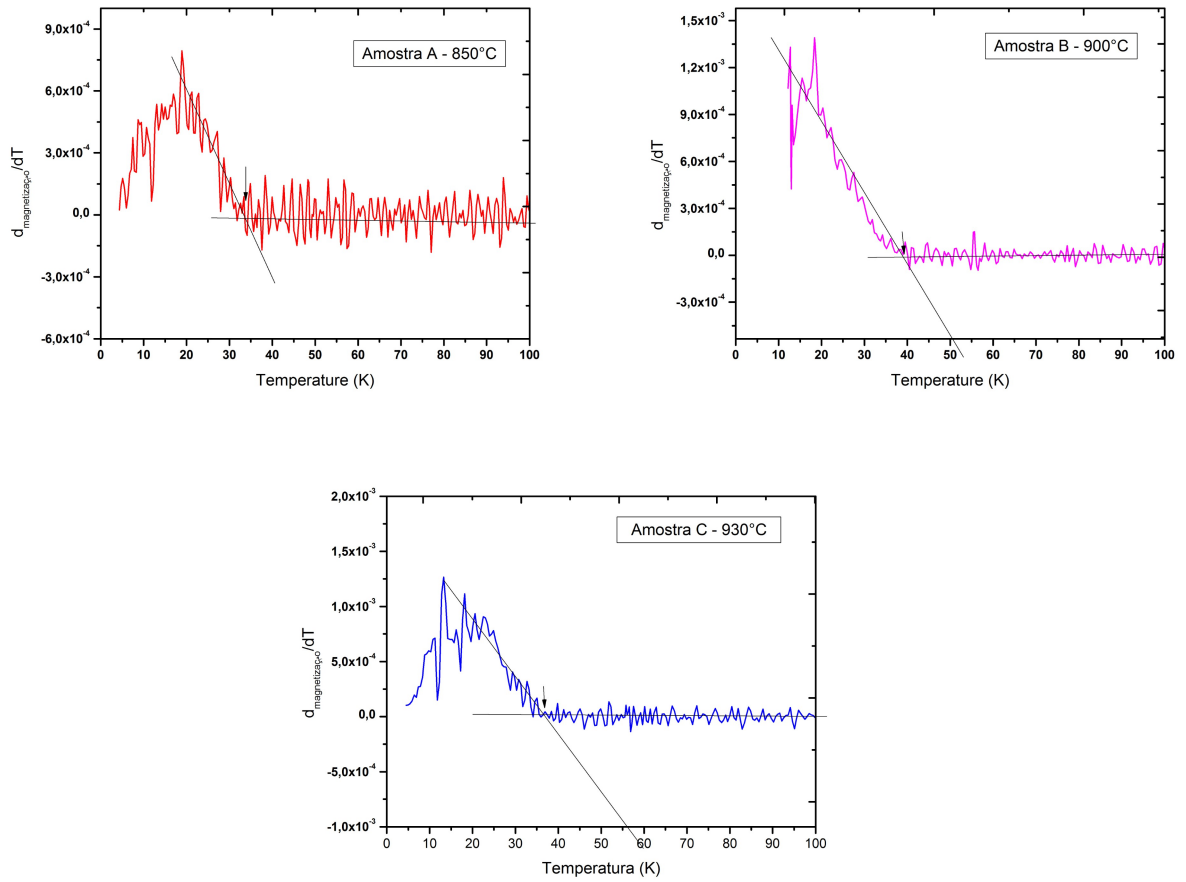
Tabela 4.11: Valores de temperatura na transição supercondutora.

Amostras	$T_{c_{offset}}$ (K)	$T_{c_{onset}}$ (K)	ΔT (K)
A	4,3	33,9	29,6
B	13,1	39,4	26,3
C	5,0	36,9	31,9

peratura de calcinação.

Conforme a figura 4.14 a Amostra C - 930 °C apresentou uma maior largura de transição, isto indica que os grãos da amostra não possuem uma distribuição homogênea de oxigênio.

Figura 4.13: Derivada da magnetização em relação a temperatura utilizando o método da interseção das duas retas para definir a temperatura crítica de transição.

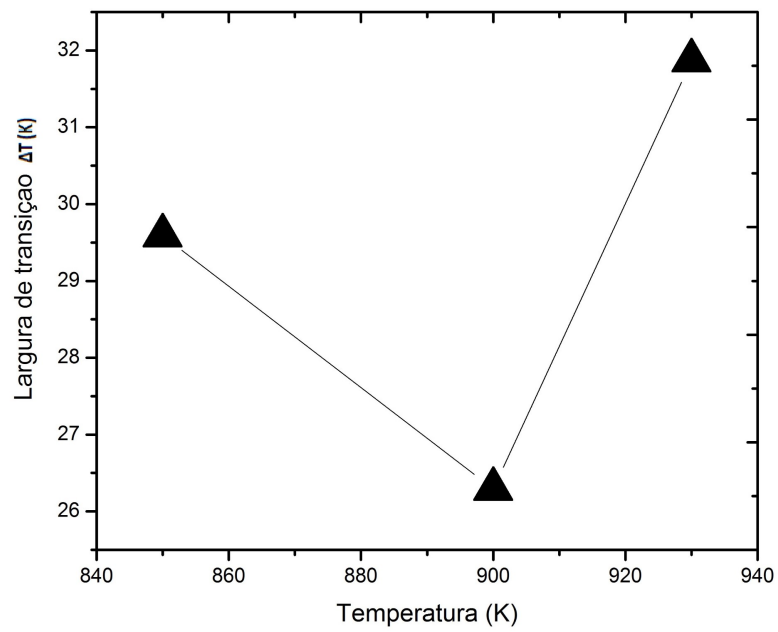


Fonte: Autora, (2017).

A quantidade de oxigênio absorvido pela amostra C, elevou o número de defeitos entre os grãos, como lacunas e vazios. Esses defeitos atuam como isoladores e são responsáveis pela redução da temperatura crítica (T_c), tornando a T_c da amostra C menor do que a amostra B.

A amostra que apresentou a menor largura de transição foi a Amostra B - 900°C, ou seja, teve uma melhor distribuição de oxigênio entre os grãos. Portanto, possibilita uma melhor blindagem magnética.

Figura 4.14: Largura de transição em relação a temperatura de calcinação.



Fonte: Autora, (2017).

Capítulo 5

CONCLUSÃO

As amostras A, B e C foram preparadas através de uma reação estado sólido vapor, e foi utilizado a proporção $\frac{1}{2}$ mol de Sm_2O_3 , 2 moles BaCO_3 e 3 moles CuO onde foram misturadas, compactadas e tratadas termicamente. O primeiro tratamento térmico, foi a calcinação e cada pastilha foi submetida a uma temperatura diferente, logo após, passaram por mais dois tratamentos térmicos de sinterização.

As amostras foram caracterizadas com difração de raio X, Microscopia eletrônica (MEV), Resistividade elétrica e magnetização.

Na difração de raios X, verificou-se que após o segundo tratamento a fase predominante foi Sm-123, com estrutura cristalina tetragonal, ortorrômbica e alguns picos não identificados. A estrutura tetragonal foi a predominante nas amostras. Com a difração de raios X, também foi possível encontrar os parâmetros de rede da estrutura tetragonal e ortorrômbica. Observou-se que todas amostras diminuíram o volume de célula unitária em ambas as fases conforme a ficha cristalográfica.

Após o terceiro tratamento todas amostras diminuíram a fase tetragonal e as amostras B e C aumentaram a fase ortorrômbica. Os parâmetros de rede foram encontrados novamente e verificou-se que a amostra B teve um menor volume de célula unitária corroborando com as medidas de magnetização que indicaram um maior valor de T_c .

As imagens de MEV mostraram que as amostras possuem morfologias similares. Através das mesmas foi possível calcular o tamanho médio de junção e verificou-se que o aumento da temperatura utilizada no processo de calcinação influenciou nos tamanhos de junções. Quanto maior a temperatura maior o tamanho de junção.

A medida de magnetização indicou que as blindagens magnéticas são distintas para as amostras. Assim as amostras com maior tamanho de junção tiveram uma melhor blindagem magnética. Os valores de T_c foram encontrados utilizando o método da primeira derivada. Os resultados para as temperaturas críticas foram: 33,7K, 39,1K e 37,2K para amostra A, B e C, respectivamente. Através da largura de transição observou a distribuição de oxigênio nas amostras, a amostra B apresentou uma menor largura de transição, ou seja, teve a melhor distribuição de oxigênio entre os grãos. Sendo assim, teve uma melhor blindagem magnética e maior valor de T_c .

Capítulo 6

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tem-se como proposta para continuidade deste trabalho:

- Realizar novos tratamentos térmicos aumentando o teor de oxigênio, já que as amostras não transicionaram acima de 77K.
- Fazer medidas de EDS para verificar as composições presentes no contorno do grão e a estequiometria da cerâmica.
- Aumentar o tempo de síntese na temperatura de 520°C, pois é nessa temperatura que o oxigênio penetra na amostra.

REFERÊNCIAS

- [1] WESCHE R.; *Physical Properties of high temperature superconductors*. John Wiley e sons Ltd: 2015. 513 p.
- [2] KETTERSON, J. B.,SON S. N. *Superconductivity*. Cambridge Universty Press. 1999. 503p.
- [3] KITAZAWA K., ISHIGURO T. *Advances in Superconductivity*. Proceedings of the 1st International Symposion on superconductivity: Springer Japão. 1989. 920p.
- [4] GAVROLUG, K. *History of Artificial Cold, Scientific, Technological and Cultural Issues*. Springer: 2014. 287p.
- [5] HOFFMANN K.-H., TANG Q.I. *Ginzburg-Landau Phase Transition Theory and Superconductivity*. Springer Bagel AZ: 2001. 383p.
- [6] NEWMAN H., YPSILANTIS T. *History of Original Ideas and Basic Discoveries in Particle Physics*. Nato Asi Series: V. 352. 1996. 1017p.
- [7] RIVILIN. V., HUGHES D. *Warmer in the superconductivity game*. New scientist: 1975. 261p.
- [8] NAUMANN R. *Introduction to the Physics and Chemistry of Materials*. CRC Press: 2008. 534p.
- [9] KHARE N. *Handbook of High-Temperature Superconductor Electronics*; Marcel Dekker, INC, New Work Basel: 2003. 436p.

- [10] CHING W., RULI P. *Electronic Structure Methods for Complex Materials: The Orthogonalized linear combination of atomic orbitals*. Oxford: 2012. 309p.
- [11] PLAKIDA N. *High-Temperature Superconductivity: Experiment and Theory*. Springer: 1995. 226p.
- [12] XUE, Y. Y. et al. *Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ ($m = 1, 2$ and 3) under quasihydrostatic pressures*. **Physical Review B**, V. 50, n. 6, p 4260-4263, 1994.
- [13] PASSOS, C. A. C.; *Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$* . 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Física) - Programa de Pós-graduação em física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2001.
- [14] NAGAMATSU, J. et al.; *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*. **Nature**, v.410, p.63-64, 2001.
- [15] KAMIHARA, Y. et al.; *Iron-based layered superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p.3296-3297, 2008.
- [16] KRUCHININ S., NAGAO H., AONO S. *Modern Aspects of Superconductivity: Theory of Superconductivity*. World Scientific: 2011. 217p.
- [17] BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A.; *Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*. **Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter**, v.64, n.2, p.189-193, 1986.
- [18] MURAKAMI M.; *Melt Processed High-Temperature Superconductors*; World Scientific: 1992. 361p.

- [19] SCHULLER, I. K. et al.; *Structural phase transition in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: the role of dimensionality for high temperature superconductivity*. **Solid State Communications**, Vol.63, n.5, p. 385-388, 1987.
- [20] OPATA, Y. A.; *Processamento, caracterização e estudo de fenômenos críticos em sistemas supercondutores $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-x}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_x$ texturizados*. 139f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Programa de Pós-graduação em física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2014.
- [21] CAPUCHO, I.M.; *Influência dos arranjos randômicos de grãos nas propriedades de transporte de eletrocerâmicas do tipo $SrBaCuO$* . 95f. Vitória, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.
- [22] BABA, J. et al. *Fundamental Characteristics of Y123 Thin Film for Switching Surge Current to Design SCFCL*. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 15, n. 2, p. 1970-1973, 2005.
- [23] ARAUJO, A. E. P.; *Propriedades Magnéticas de Manganitas, Fitas Amorfas e Filmes Finos com Anisotropia Unidirecional*. 136f. Pernambuco: Tese de Doutorado (Doutor em Ciências), Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- [24] LEE, H.-w.; KIM, K.-c.; LEE, J. *Review of maglev train technologies*. **IEEE Transactions on Magnetics**. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 42, n. 7, p. 1917-1925, jul. 2006.
- [25] ONO, M.; KOGA, S.; OHTSUKI, H. *Japan superconducting Maglev train*. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 5, n. 1, p. 9-15, 2002.

- [26] SOUZA, D. F.; *Supercondutividade, um estudo sobre os seus 100 anos. Elementos para sua Divulgação Científica*. 111f. Manaus, Dissertação (Mestrado em Física)- Programa de pós-graduação em Física, 2012.
- [27] PASSOS, C. et al. *Effects of oxygen content on the properties of the $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ superconductor*. **Superconductor Science and Technology**, volume.15,n. 8, p.1177-1183, 2002.
- [28] LUIZ, A. M. *A Simple Model to Estimate the Optimal Doping of p - Type Oxide Superconductors*. **Materials Research**, Vol. 11, No. 4, 495-498, 2008.
- [29] BARAKAT M. ME. et. al. *Stoichiometry Analysis and Normal-State Properties of $SmBa_2Cu_{3-x}Ru_xO_{7??}$ Superconducting Phase*. **J Supercond Nov Magn** v.29, p.289-300, november 2015.
- [30] DROZD V.A. et al. *Oxygen stoichiometry and structural parameters of $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ solid solutions versus composition and temperature*. **Journal of Alloys and Compounds** v.384, 44-50, 2004.
- [31] OSTEMANN, F. et al.; *Tópicos de Física Contemporânea no Ensino Médio:um Texto para Professores sobre Supercondutividade*. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Vol.30, n.3,1998.
- [32] MOURACHKINE,; *Andrei. Room-Temperature Superconductivity*. **Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 310 p., 2004**.
- [33] RAMAKRISCHNAN, T. V., RAO C. *Superconductivity Today: An Elementary introduction*; 2. Ed. India: Educational monographs. 1999. 117p.
- [34] OSTERMANN, F. et al. *Supercondutividade Uma proposta de inserção no Ensino Médio*; Grupo de Ensino Instituto de Física: n8, 1998.

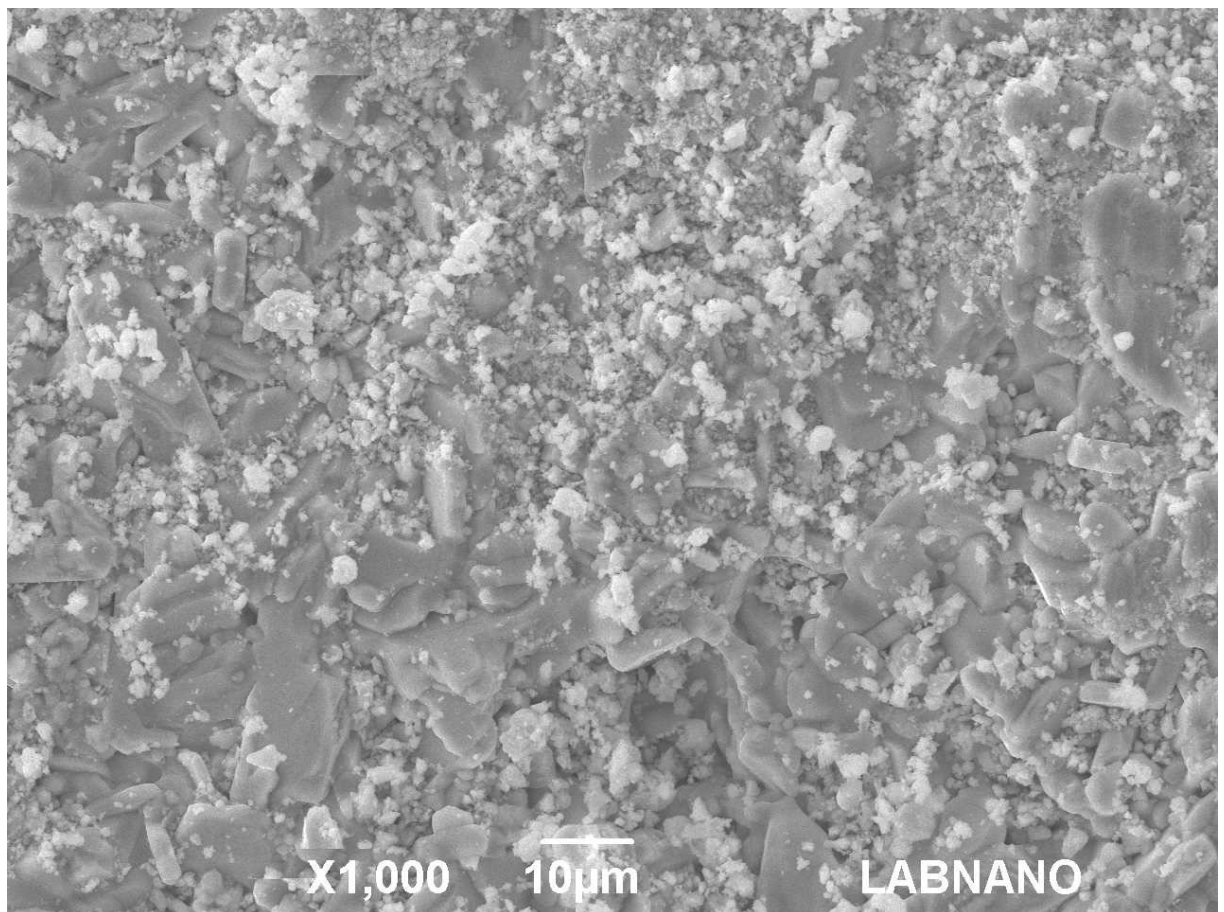
- [35] CYROT, M.; PAVUNA, D. *Introduction to superconductivity and High Tc materials*; Library of Congress Cataloging in Publication data: 1992. 251 p.
- [36] GUPTA, S.K. *Engineering Physics - II*. Krishna Prakasham media: 2010. 333p.
- [37] PACHECO, J.P.P.; *Estudo da energia cinética do condensado nos sistemas supercondutores $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}-2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ e $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$* . 109f. Porto Alegre, Dissertação (Mestrado em Física), 2012.
- [38] ANNET J.F. *Superconductivity, Superfluids and Condensates*; Oxford: 2004. 183p.
- [39] SHARMA R.G. *Superconductivity, Basics and applications to magnets*; Springer Series in materials Science: 413pg.
- [40] SILVA, C.C *Avaliação das tensões residuais de soldagem em tubulações de pequeno diâmetro usadas em refinaria de petróleo*. 173f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos materiais), Programa de pós graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, 2007.
- [41] **Powder Diffraction File PCPDF-WIN**. 1998.
- [42] LAUGIER, J. **CELREF**. 1999.
- [43] DUARTE L. C. *Aplicações de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e sistema de Energia dispersiva (EDS) no Estudo de gemas: Exemplos Brasileiros*. **Pesquisa em Geociências**, v.30, p.3-15, 2003.
- [44] DEDAVID B. A. et al. *Microscopia eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras*; EDIPUCRS, 2007, 58pg.
- [45] **Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia**. Disponível em <http://fap.if.usp.br/lff/mev.html>. Acesso em: 12 de set. 2016.

- [46] **ImageJ1.50i Java1.6-024**. Disponível em: <http://rsb.info.nih.gov/ij/download.html>.
Acessado em: 10 de ago. de 2016.
- [47] MONTGOMERY, D. C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 3. ed. New York: John Wiley e Sons, 2002. 822 p.
- [48] JURCA, H. F. *Fabricação e caracterização de nanoaglomerados magnéticos sobre superfícies auto-estruturadas de alumina anodizada*. 79f. Curitiba, Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal do Paraná, 2005.
- [49] RIBEIRO, E. P. *Tomografia de susceptibilidade magnética com magnetômetro supercondutor SQUID* 114f. Rio de Janeiro, Tese de doutorado, Departamento de Engenharia elétrica, 1996.
- [50] ARAÚJO, J. F. *Construção de um magnetômetro Hall para caracterização de nanopartículas magnéticas* 123f. Rio de Janeiro, Tese de doutorado, Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2013.
- [51] CBPF <http://mesonpi.cat.cbpf.br/matmult/?pgn=Infraestrutura%20Associada>.
Acessado em 10 de outubro de 2016.
- [52] Passos, C.A.C. *Investigação do diagrama de fases do supercondutor (Hg,Re)-1223 através de medidas de transporte*. 161f. Vitória, Tese de doutorado, Programa de pós graduação em Física, 2007.
- [53] RESEARCH, W. **Wolfram Mathematica 9. 2012**.
- [54] PINTO, J. N.; *Influência dos Parâmetros de Síntese no Crescimento de Grão da Eletrocerâmica Sm-123*. 86f. Vitória, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2014.

APÊNDICE A

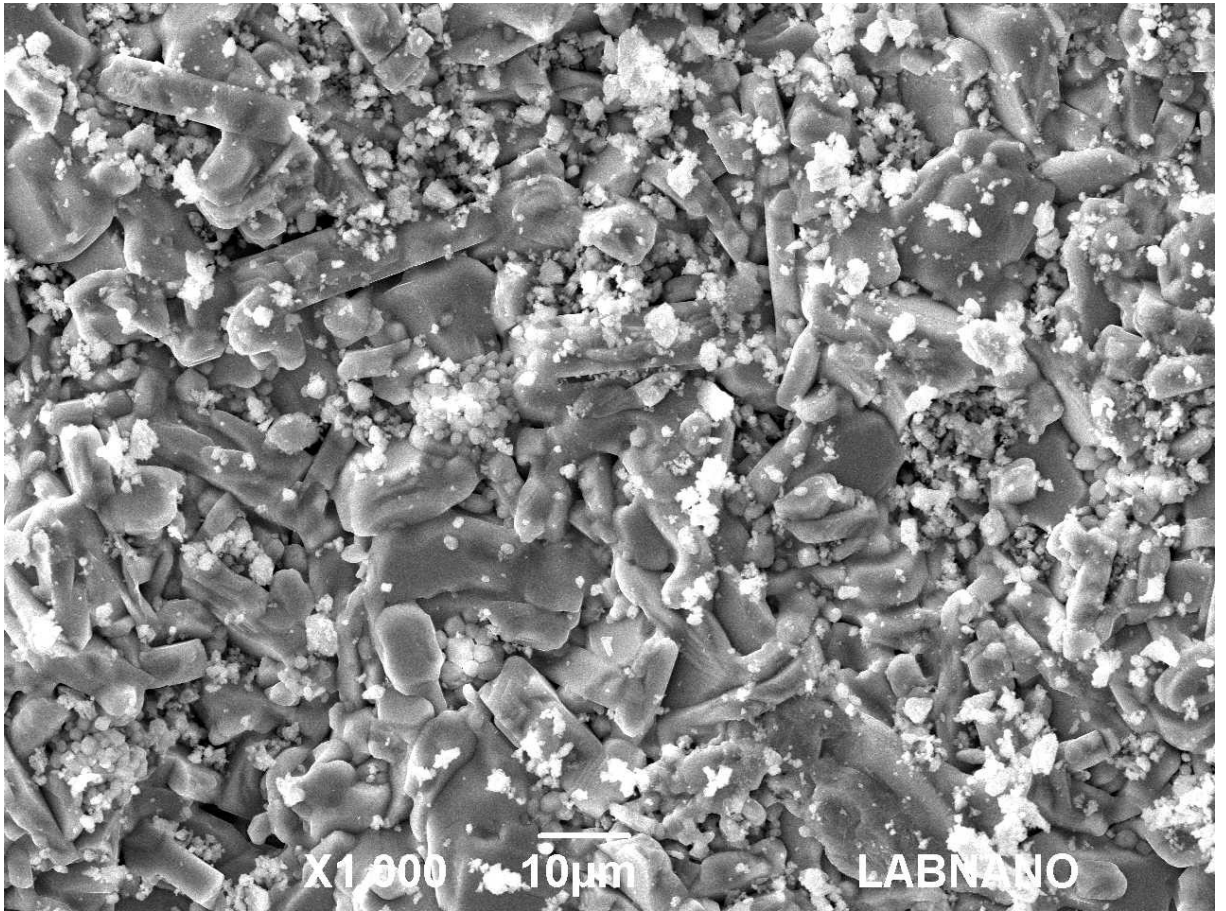
Imagens do MEV usadas para contagem de junções

Figura 6.1: Micrografias da amostra B (região 1).



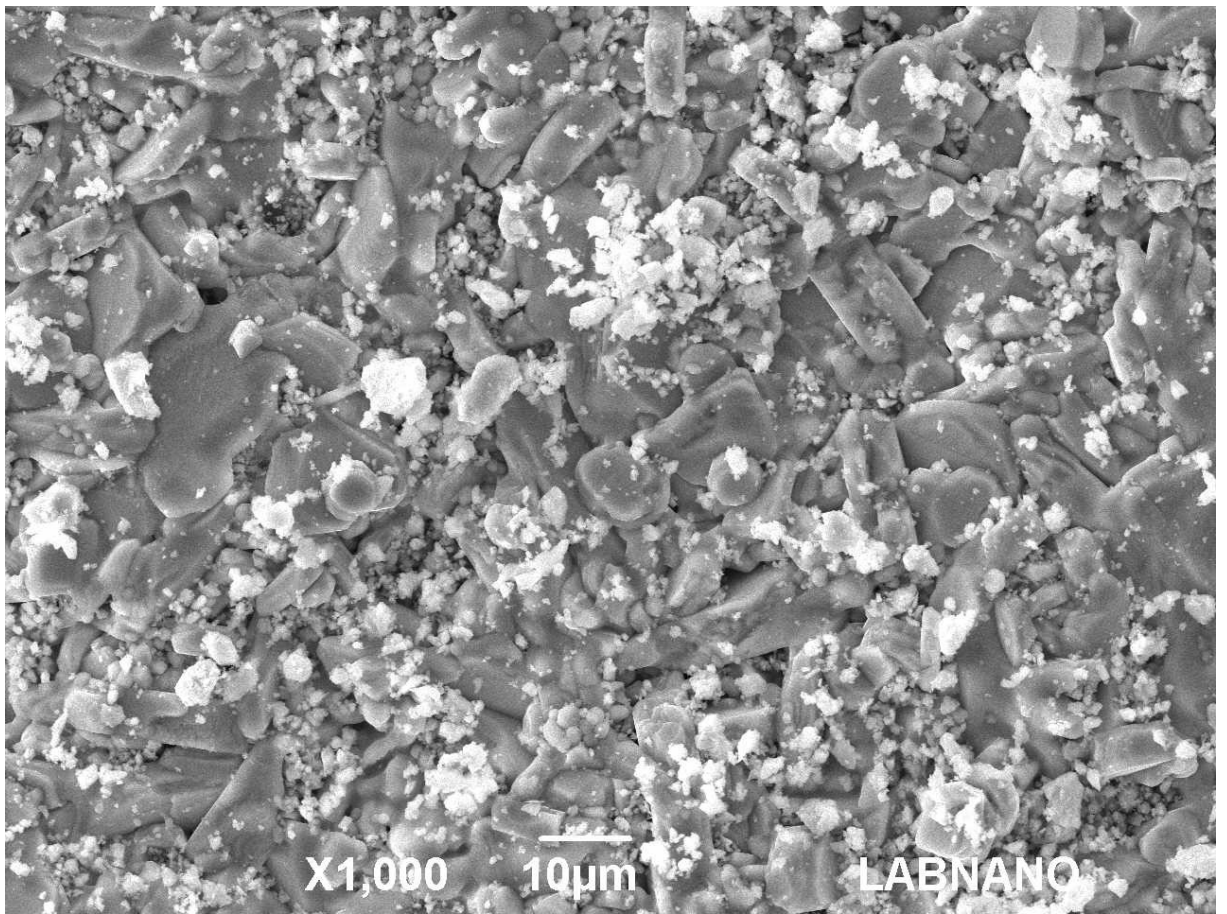
Fonte: Autora, (2017).

Figura 6.2: Micrografias da amostra B (região 2).



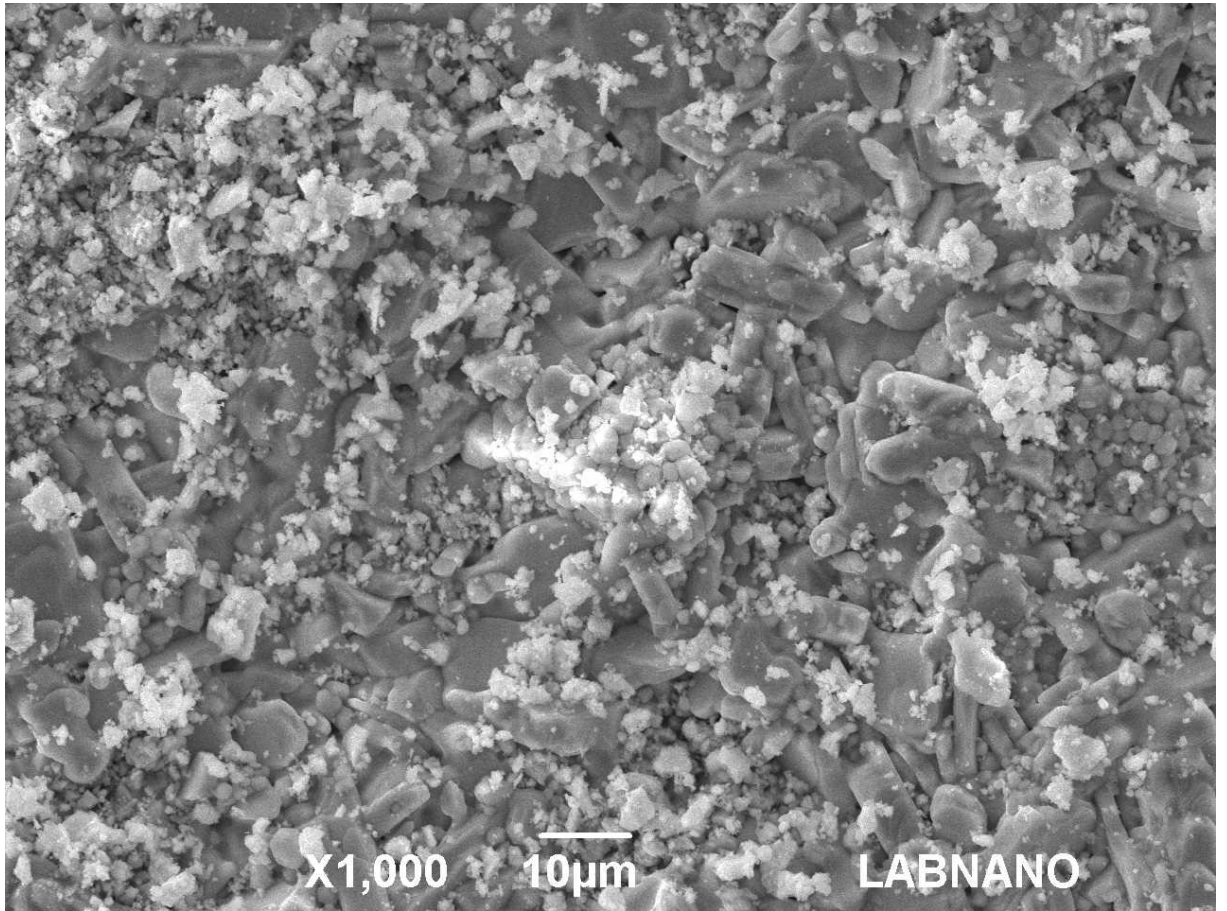
Fonte: Autora, (2017).

Figura 6.3: Micrografias da amostra B (região 3).



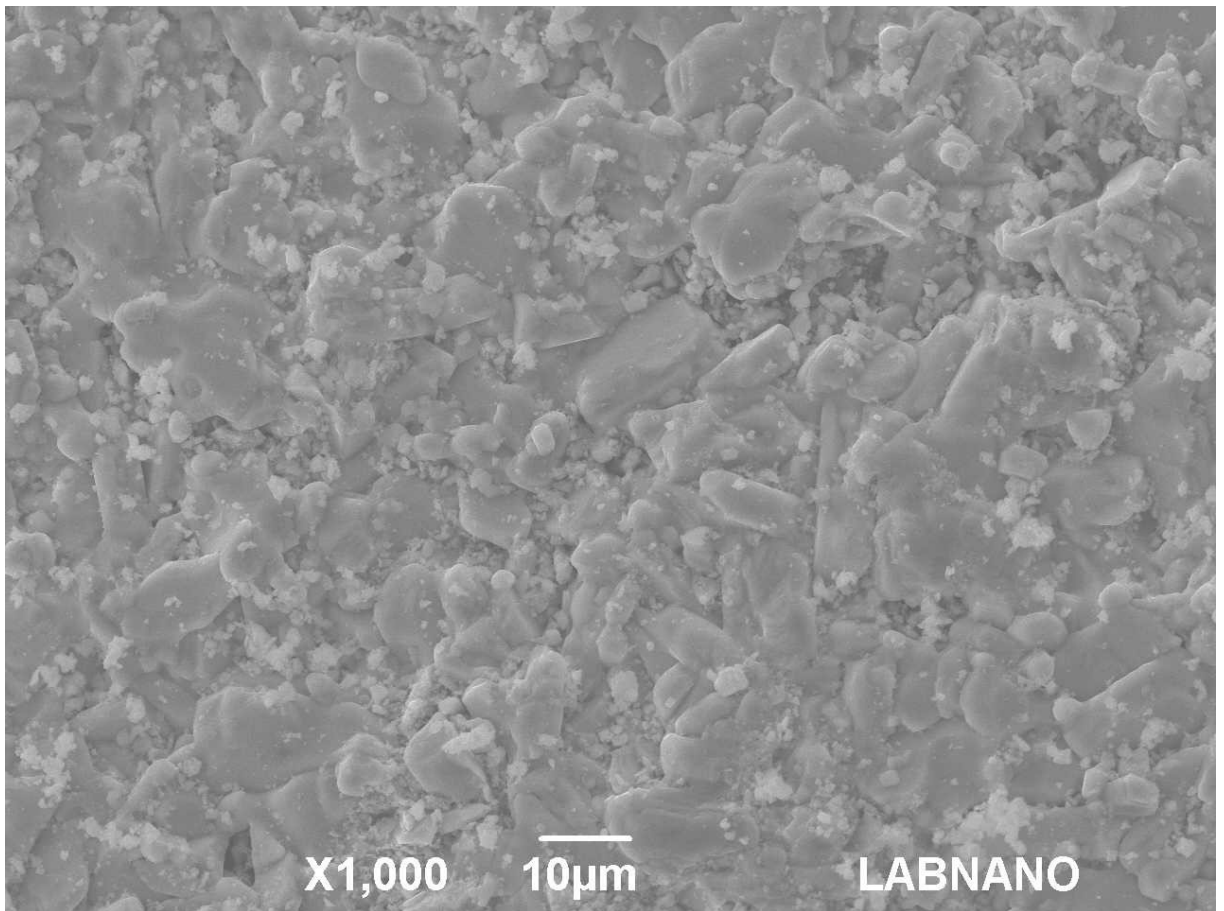
Fonte: Autora, (2017).

Figura 6.4: Micrografias da amostra B (região 4).



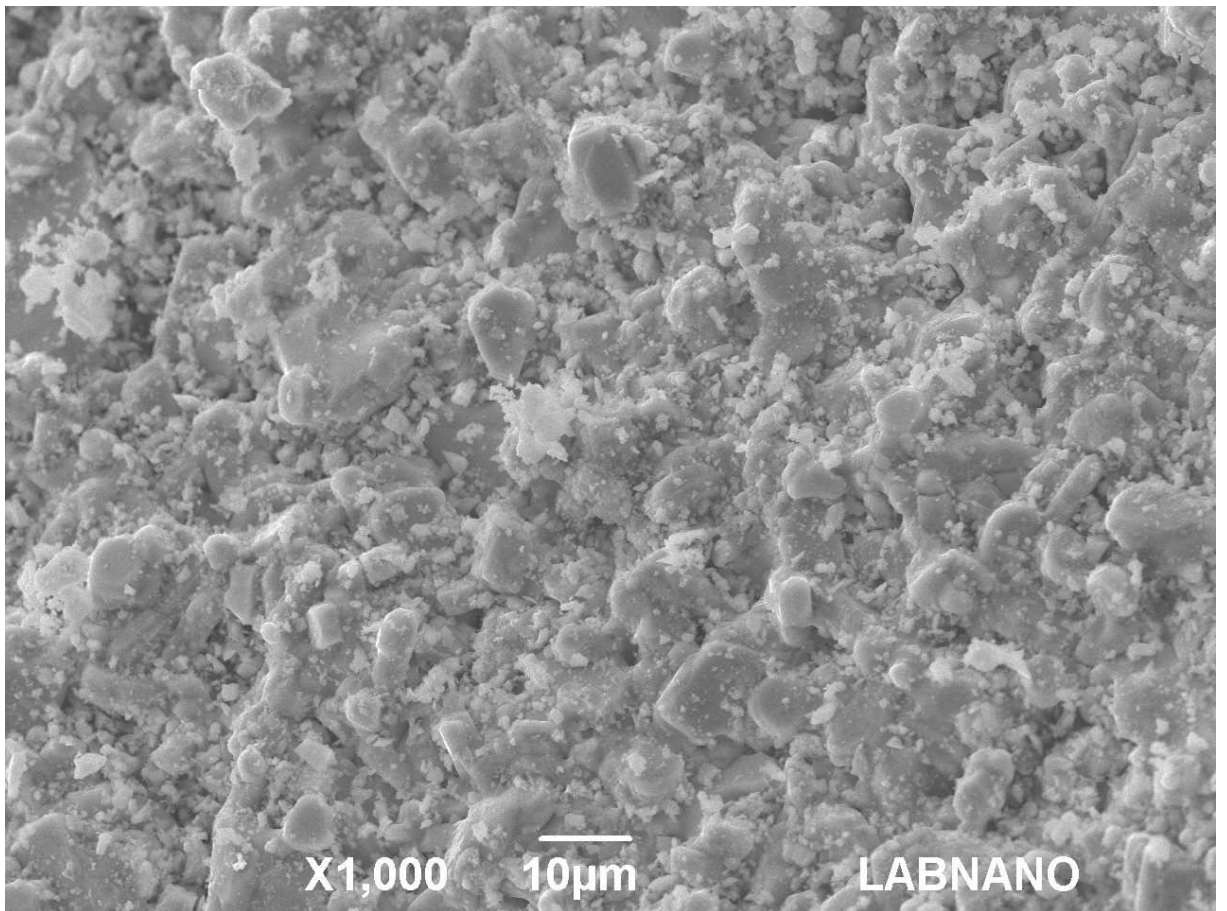
Fonte: Autora, (2017).

Figura 6.5: Micrografias da amostra C (região 1).



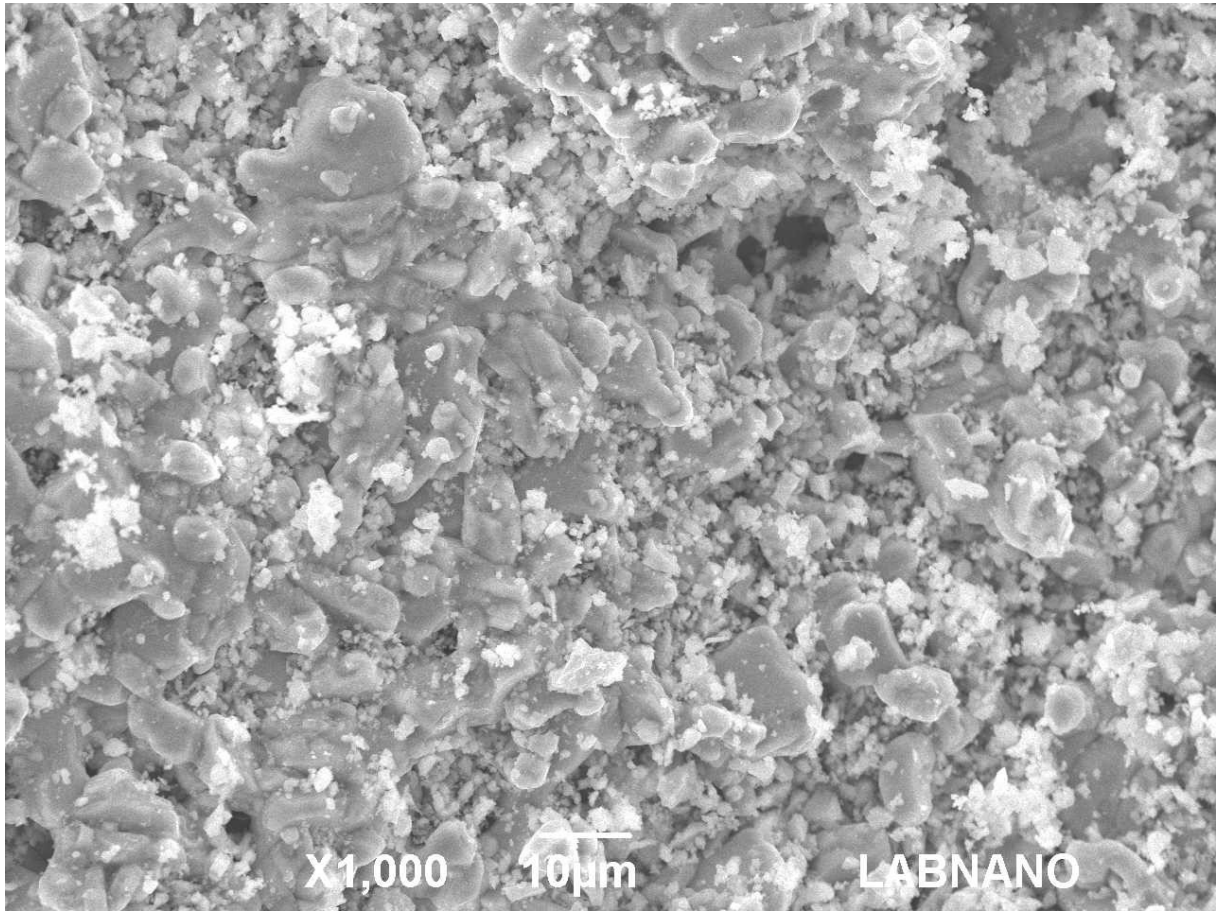
Fonte: Autora, (2017).

Figura 6.6: Micrografias da amostra C (região 2).



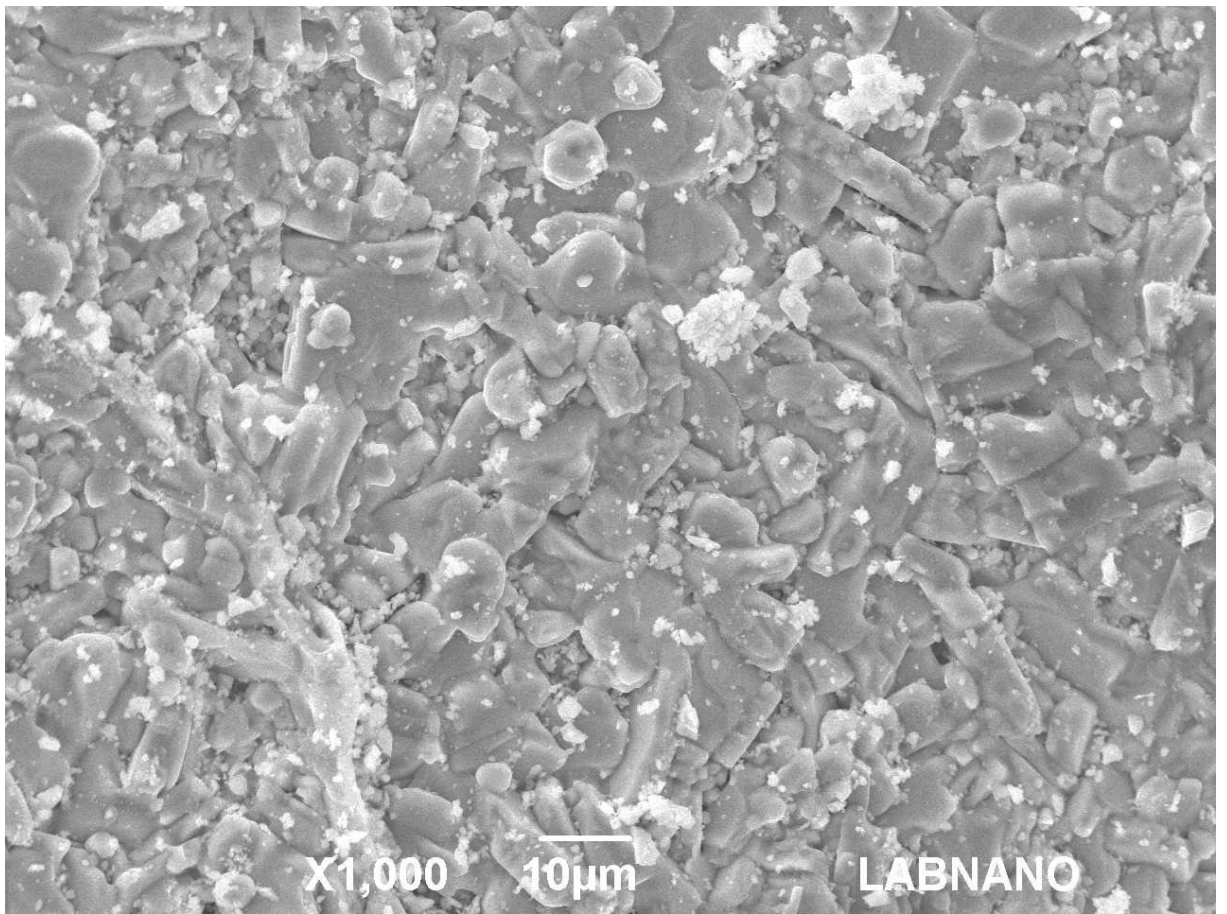
Fonte: Autora, (2017).

Figura 6.7: Micrografias da amostra C (região 3).



Fonte: Autora, (2017).

Figura 6.8: Micrografias da amostra C (região 4).



Fonte: Autora, (2017).

APÊNDICE C

Cálculo do tamanho médio das junções

Cálculo do tamanho médio das junções da Amostra A

`data = Import["D:\ \ MESTRADO \ \ Amost.dat", "List"];`(Importa a lista de valores salva no ImageJ).

`Iparams = FindDistributionParameters[data, GammaDistribution[α , β]]` (A função de distribuição Gamma retorna os valores de α e β).

$\alpha \rightarrow 3.64215$, $\beta \rightarrow 0.726426$

`μ = Mean[GammaDistribution[g, h /. Iparams]]` (Esta função retorna a média dos valores).

`g = α /. Iparams` (A variável g vai guardar o valor de α).

`h = β /. Iparams` (A variável h vai guardar o valor de β).

`n = Length[data]` (Esta função retorna o número total de dados na lista importada).

1530

`μ, σ = Mean[GammaDistribution[g,h]], $\sqrt{((Variance[GammaDistribution[g, h]]/n) + 0.005^2)}$`

(Assim, retorna o valor médio das junções e a incerteza). 2.64575, 0.0434432

`Show[Histogram[data, Automatic, "PDF"], Plot[PDF[GammaDistribution[g, h], x], x, 0, 20, PlotStyle \rightarrow Thick]` (Este comando plota o histograma).

Cálculo do tamanho médio das junções da Amostra B

`data = Import["D:\ \ MESTRADO \ \ Amost.dat", "List"];`(Importa a lista de valores salva no ImageJ).

`Iparams = FindDistributionParameters[data, GammaDistribution[α , β]]` (A função de distribuição Gamma retorna os valores de α e β).

$\alpha \rightarrow 3.06178$, $\beta \rightarrow 1.15742$

`μ = Mean[GammaDistribution[e, f /. Iparams]]` (Esta função retorna a média dos valores).

`e = α /. Iparams` (A variável e vai guardar o valor de α).

`f = β /. Iparams` (A variável f vai guardar o valor de β).

`n = Length[data]` (Esta função retorna o número total de dados na lista importada).

1600

`μ, σ = Mean[GammaDistribution[e,f], $\sqrt{((Variance[GammaDistribution[e, f]]/n) + 0.005^2)}$]`

(Assim, retorna o valor médio das junções e a incerteza).

3.54375, 0.0545251

`Show[Histogram[data, Automatic, "PDF"], Plot[PDF[GammaDistribution[e, f], x], x, 0, 20, PlotStyle \rightarrow Thick]` (Este comando plota o histograma).

Cálculo do tamanho médio das junções da Amostra C

`data = Import["D:\ \ MESTRADO \ \ Amost.dat", "List"];`(Importa a lista de valores salva no ImageJ).

`Iparams = FindDistributionParameters[data, GammaDistribution[α , β]]` (A função de distribuição Gamma retorna os valores de α e β).

$\alpha \rightarrow 4.75797, \beta \rightarrow 0.795245$

$\mu = \text{Mean}[\text{GammaDistribution}[i, j /. \text{Iparams}]]$ (Esta função retorna a média dos valores).

$i = \alpha /. \text{Iparams}$ (A variável i vai guardar o valor de α).

$j = \beta /. \text{Iparams}$ (A variável j vai guardar o valor de β).

$n = \text{Length}[\text{data}]$ (Esta função retorna o número total de dados na lista importada).

1600

$\mu, \sigma = \text{Mean}[\text{GammaDistribution}[i, j], \sqrt{(\text{Variance}[\text{GammaDistribution}[i, j]]/n) + 0.005^2}]$

(Assim, retorna o valor médio das junções e a incerteza).

3.78375, 0.0449969

$\text{Show}[\text{Histogram}[\text{data}, \text{Automatic}, \text{"PDF"}], \text{Plot}[\text{PDF}[\text{GammaDistribution}[i, j], x], x, 0, 20,$

$\text{PlotStyle} \rightarrow \text{Thick}]]$ (Este comando plota o histograma).

APÊNDICE D

Produção científica

Trabalhos publicados em periódicos e anais de congressos.

- Hereby we certify that the work **Influence of heat treatment on the structure of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-D}$ superconducting ceramic**, submitted by Rodolpho Santos Lepich, Kelly Cordeiro Miranda, Janaína Simões Lima and Carlos Augusto Cardoso Passos was presented in **Poster** form form by Rodolpho Santos Lepich at the XV Brazilian MRS Meeting, in Campinas, from 25th to 29th of september 2016.
- Lepich, R. S.; Lima, J. S. ; **Miranda, K. C.** ; Passos, C. A. C.; **Transição de estrutura cristalina da cerâmica supercondutora SmBaCuO** , p. 162-164 . In: Anais do VII Encontro Científico de Física Aplicada [=Blucher Physics Proceedings, v.3 n.1]. São Paulo: Blucher, 2016. ISSN 2358-2359, DOI 10.5151/phypro-vii-efa-039.