

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

JANAINA SIMÕES LIMA

**EFEITO DA DOPAGEM DE  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  NA  
MICROESTRUTURA DA CERÂMICA  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .**

Vitória

2017

JANAÍNA SIMÕES LIMA

**EFEITO DA DOPAGEM DE  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  NA  
MICROESTRUTURA DA CERÂMICA  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, para obtenção de 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)

---

L732e Lima, Janaína Simões, 1989-  
Efeito da dopagem de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  na microestrutura da  
cerâmica  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . / Janaína Simões Lima. – 2017.  
76 f. : il.

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

1. Supercondutividade. 2. Supercondutores de alta  
temperatura. 3. Material cerâmico. 4. Supercondutores. 5.  
Eletrocerâmicas. I. Passos, Carlos Augusto Cardoso. II.  
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III.  
Título.

CDU: 621

---

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

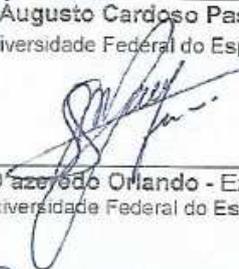
“Efeito da dopagem de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  na microestrutura da cerâmica  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”

Janaina Simões Lima

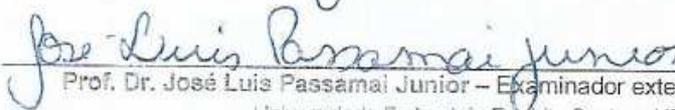
COMISSÃO EXAMINADORA



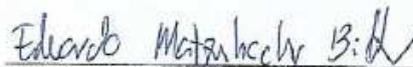
Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos – Orientador  
Universidade Federal do Espírito Santo – UFES



Prof. Dr. Marcos Tadeu D'azavedo Orlando - Examinador interno  
Universidade Federal do Espírito Santo – UFES



Prof. Dr. José Luis Passamai Junior – Examinador externo  
Universidade Federal do Espírito Santo – UFES



Dr. Eduardo Metznerbacher Bittar – Examinador externo  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 31 de julho de 2017.

## **AGRADECIMENTOS**

Posso dizer que nenhum sonho é conquistado sozinho. No decorrer deste trabalho algumas pessoas me ajudaram sendo verdadeiros anjos.

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, por me guiar, iluminar-me e me dar forças para chegar até aqui, não me deixando desanimar perante as dificuldades. Obrigada, meu Deus, por todos os dias cuidares de mim e com Teu amor me conduzir pelos melhores caminhos!

À minha família, em especial a meus pais, Rogério e Jandira, que sempre me deram e me dão condições e grande incentivo para que eu pudesse e ainda possa estudar, ensinando-me o caminho da educação e do trabalho. Agradeço pelo amor incondicional e pela compreensão de minha ausência durante este período.

Ao meu Orientador, Professor Doutor Carlos Augusto, pela orientação deste trabalho, conhecimento disponibilizado, imensa dedicação desde o início, incentivo, paciência, amizade e pelos bons conselhos. Obrigada, professor, graças ao senhor pude crescer academicamente e profissionalmente.

Aos meus amigos e companheiros de mestrado, Kelly Miranda e Rodolpho Lepich. Nunca me esquecerei da amizade de vocês, dos trabalhos no laboratório, das disciplinas em sala e também dos lanches na cantina.

Ao técnico de laboratório Paulo Cruz pelas medidas de Raio X.

Aos professores participantes da banca examinadora que aceitaram o convite de avaliar este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFES pela oportunidade de realizar esta pesquisa. Agradeço também a secretária departamental Andréia Guzi Eying pela sua grande gentileza e eficiência disponibilizada a todo tempo.

Ao Conselho Nacional de desenvolvimento Científico – CNPQ pelo suporte financeiro.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que fizeram parte desta etapa em minha vida, meu muito obrigada!

“Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise. É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida”.

Mario Quintana.

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.”

Albert Einstein

## RESUMO

Amostras da cerâmica policristalina do tipo  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Sm-123) foram preparadas por reação estado sólido e dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . As amostras foram denominadas: Amostra A sem dopagem, Amostra B com 0,20% de dopagem, Amostra C com 0,50% de dopagem, Amostra D com 1,0% de dopagem e Amostra E com 1,5% de dopagem. Após a mistura, cada uma das amostras foi compactada com formato idêntico e foi submetida a uma pressão uniaxial de 1 tonelada por 1 minuto e, posteriormente, sob 1,5 toneladas por mais 1 minuto. O tratamento térmico de calcinação ocorreu a  $930^\circ\text{C}$  por 40 horas. Em seguida, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de síntese com patamar de  $1060^\circ\text{C}$  durante um período de 30 minutos, sendo resfriadas até  $520^\circ\text{C}$  por 24 horas. Após o tratamento térmico de síntese foi realizado um novo tratamento térmico, a única diferença entre os dois últimos tratamentos foi a velocidade de resfriamento final, sendo a primeira síntese a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e a segunda síntese a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ambas as sínteses ocorreram com uma oxigenação de 60 bolhas/minutos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e MEV. Os resultados de raios X indicaram a predominância da fase Sm-123 com estrutura cristalina tetragonal e ortorrômbica, bem como o aparecimento de algumas impurezas. A partir dos resultados de raios X, foram encontrados os parâmetros de rede tanto da fase Sm-123 com estrutura cristalina ortorrômbica, quanto da estrutura tetragonal; a amostra B apresentou ligeiramente menor volume de célula unitária comparada aos valores das demais amostras. De acordo com as análises de microscopia eletrônica de varredura, as cerâmicas não apresentaram micro-trincas. Ademais, o elemento dopante  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  influenciou no crescimento do grão. Os tamanhos médios de junções foram de  $2,81\mu\text{m}$  (amostra A),  $2,26\mu\text{m}$  (amostra B),  $2,29\mu\text{m}$  (amostra C),  $2,33\mu\text{m}$  (amostra D) e  $2,12\mu\text{m}$  (amostra E). As micrografias também revelaram que as cerâmicas dopadas apresentam aglomerados de partículas em regiões de contornos de grãos e poros. Em nossa opinião estas partículas é do dopante  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .

## ABSTRACT

Samples of  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  polycrystalline ceramics (Sm-123) were prepared by solid-state reaction and doped with different concentrations of  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . The samples were named: Sample A without dope, Sample B with 0,20% of doping, Sample C with 0.50% of doping, Sample D with 1,0% of doping and Sample E with 1,5% of doping. After mixing, each of the samples was compacted in identical format and subjected to a uniaxial pressure of 1 ton for 1 minute and thereafter under 1,5 tons for a further 1 minute. The heat treatment of calcination occurred at  $930^\circ\text{C}$  for 40 hours. Afterwards, the samples were submitted to the synthesis thermal treatment with a plateau of  $1060^\circ\text{C}$  during a period of 30 minutes, being cooled to  $520^\circ\text{C}$  for 24 hours. After the thermal treatment of synthesis a new heat treatment was carried out, the only difference between the last two treatments was the final cooling rate, the first synthesis being at  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  and the second synthesis at  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Both syntheses occurred with an oxygenation of 60 bubbles/minutes. The samples were characterized by X-ray diffraction and SEM. The X-ray results indicated the predominance of the Sm-123 phase with tetragonal and orthorhombic crystalline structure, as well as the appearance of some impurities. From the X-ray results, the network parameters of the Sm-123 phase with orthorhombic crystal structure and the tetragonal structure were found; Sample B presented slightly lower unit cell volume compared to the values of the other samples. According to the analysis of scanning electron microscopy, the ceramics didn't present micro-cracks. In addition, the  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  dopant element influenced grain growth. The average junction sizes were  $2,81\ \mu\text{m}$  (sample A),  $2,26\ \mu\text{m}$  (sample B),  $2,29\ \mu\text{m}$  (sample C),  $2,33\ \mu\text{m}$  (sample D) and  $2,12\ \mu\text{m}$  (sample E). The micrographs also revealed that doped ceramics exhibit particle agglomerates in regions of boundary grains and pore. In our opinion these particles are  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  dopant.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Variação da resistência elétrica de uma amostra de Hg em função da temperatura. Medida realizada por Heike Kamerling Onnes em 1911 .....  | 14 |
| Figura 2: Evolução da supercondutividade em relação a temperatura crítica .....   | 16 |
| Figura 3: Comportamento de uma amostra supercondutora inserida no vácuo .....   | 22 |
| Figura 4: Amostra supercondutora cilíndrica localizada no interior de um solenoide .....  | 26 |
| Figura 5: Comportamento do campo crítico aplicado a um supercondutor do tipo I (A) e do tipo II (B) .....   | 28 |
| Figura 6: O diagrama de fase H-T de supercondutores do tipo I e do tipo II. Em supercondutores de tipo II, a fase abaixo de $H_{c1}$ é normalmente denominado estado de Meissner, enquanto a fase entre $H_{c1}$ e $H_{c2}$ é o estado de Abrikosov ou misto..... | 30 |
| Figura 7: Comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado em supercondutores do (a) tipo I e (b) tipo II.....   | 31 |
| Figura 8: Vórtices em um supercondutor de tipo II. O campo magnético pode passar através do supercondutor, desde que seja canalizado por meio de um pequeno "núcleo de vórtice". O núcleo do vórtice é um metal normal .....                                      | 32 |
| Figura 9: Estrutura cristalina do sistema $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - \delta$ (RE123). Apresentado no formato tetragonal (a) e ortorrômbico (b) .....   | 34 |
| Figura 10: Esquema da estrutura cristalina do sistema Sm-123.....   | 35 |
| Figura 11: Estrutura ortorrômbica da cerâmica supercondutora de Sm-123.....   | 35 |
| Figura 12: Estrutura do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c .....  | 38 |
| Figura 13: Micrografia de elétrons secundários do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .....  | 38 |
| Figura 14: Diagrama do tratamento térmico de calcinação (1º tratamento térmico).....  | 40 |
| Figura 15: Diagrama do tratamento térmico de sinterização (2º tratamento térmico). .....  | 43 |
| Figura 16: Diagrama do tratamento térmico de sinterização (3º tratamento térmico). .....  | 44 |
| Figura 17: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B) .....  | 45 |
| Figura 18: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.....  | 47 |
| Figura 19: Difratômetro de raios X utilizado pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo.....   | 48 |
| Figura 20: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV .....   | 49 |
| Figura 21: Desenho esquemático do volume de interação .....   | 50 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 22: Microscópio eletrônico de Varredura JEOL JEM-1400, do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) – Universidade Federal do Espírito Santo. ....          | 52 |
| Figura 23: Difratomogramas de raios X das amostras com diferentes dopagens de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6 - 1\text{TTT}$ . ....  | 56 |
| Figura 24: Difratomogramas de raios X das amostras com diferentes dopagens de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6 - 2\text{TTT}$ . ....  | 56 |
| Figura 25: Difratomogramas de raios X das amostras com diferentes dopagens de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6 - 3\text{TTT}$ . ....  | 57 |
| Figura 26: Micrografia do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ preparado sem dopagem. ....  | 60 |
| Figura 27: Micrografia do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ preparado sem dopagem, mostrando a formação das lamelas. ....  | 61 |
| Figura 28: Micrografia do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com 0,20% de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . ....   | 61 |
| Figura 29: Micrografia do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com 0,20% de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , mostrando a formação das lamelas. ....                     | 62 |
| Figura 30: Micrografia do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com 0,50% de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . ....   | 62 |
| Figura 31: Micrografia do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com 0,50% de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ mostrando partículas com estrutura diferente da matriz. .... | 63 |
| Figura 32: Micrografia do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com 1,0% de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . ....  | 63 |
| Figura 33: Micrografia do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com 1,0% de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , mostrando o aglomerado das partículas. ....                 | 64 |
| Figura 34: Micrografia do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com 1,5% de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . ....  | 64 |
| Figura 35: Micrografia do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com 1,5% de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ mostrando o aglomerado de partículas. ....                    | 65 |
| Figura 36: Ajuste da Função Densidade de Distribuição Gama da Amostra A. ....   | 66 |
| Figura 37: Ajuste da Função Densidade de Distribuição Gama da Amostra B. ....   | 66 |
| Figura 38: Ajuste da Função Densidade de Distribuição Gama da Amostra C. ....   | 67 |
| Figura 39: Ajuste da Função Densidade de Distribuição Gama da Amostra D. ....   | 67 |
| Figura 40: Ajuste da Função Densidade de Distribuição Gama da Amostra E. ....   | 68 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Alguns elementos químicos e compostos supercondutores com suas respectivas temperaturas críticas .....         | 15 |
| Tabela 2: Massas atômicas dos elementos do supercondutor.....  | 39 |
| Tabela 3: Massa de cada conjunto de reagente utilizado na maceração.....   | 40 |
| Tabela 4: Massa do dopante relacionada com a massa do precursor. ....  | 42 |
| Tabela 5: Comparação das massas das pastilhas antes e após o processo de síntese (2º tratamento térmico).....            | 43 |
| Tabela 6: Comparação das massas das amostras de antes e após o processo da segunda síntese (3º tratamento térmico). .... | 45 |
| Tabela 7: Porcentagem da separação de fase das amostras – 1TTT.....  | 58 |
| Tabela 8: Porcentagem da separação de fase das amostras – 2TTT.....  | 58 |
| Tabela 9: Porcentagem da separação de fase das amostras – 3TTT.....  | 58 |
| Tabela 10: Parâmetros de rede das amostras – 2TTT.....   | 59 |
| Tabela 11: Parâmetros de rede das amostras – 3TTT.....   | 59 |
| Tabela 12: Tamanho médio de junções, juntamente com seus parâmetros e respectivas incertezas. ....                       | 68 |

# SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 14 |
| 1.1 Histórico da supercondutividade.....                        | 14 |
| 1.2 Aplicações tecnológicas.....                                | 17 |
| 1.3 Motivação .....   | 19 |
| <b>ABORDAGEM RESUMIDA DA TEORIA DA SUPERCONDUTIVIDADE</b> ..... | 22 |
| 2.1 Efeito Meissner-Ochsenfeld .....                            | 22 |
| 2.2 Teoria de London.....                                       | 23 |
| 2.3 Modelo Ginzburg-Landau.....                                 | 25 |
| 2.3.1 Termodinâmica da Transição de Fase.....                   | 25 |
| 2.4 Supercondutores do Tipo I e II .....                        | 30 |
| 2.4.1 Rede de Abrikosov .....                                   | 31 |
| <b>CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS</b> .....                          | 33 |
| 3.1 Óxidos de cobre supercondutores .....                       | 33 |
| 3.2 Cerâmicas supercondutoras Sm-123.....                       | 34 |
| 3.3 Elemento dopante: Ca <sub>2</sub> MnReO <sub>6</sub> .....  | 36 |
| <b>MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS</b> .....                     | 39 |
| 4.1 Preparação das cerâmicas .....                              | 39 |
| 4.2 Síntese das cerâmicas.....                                  | 41 |
| 4.3 Difração de Raios X.....                                    | 45 |
| 4.3.1 Lei de Bragg .....  | 45 |
| 4.3.2 Técnica de difração .....                                 | 46 |
| 4.3.3 Funcionamento do difratômetro .....                       | 47 |
| 4.4 Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....              | 48 |
| <b>CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....                        | 55 |
| 5.1 Difração de Raios X.....                                    | 55 |

|   |           |
|---|-----------|
| 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura ..... | 60        |
| 5.3 Tamanho de junção .....                   | 65        |
| <b>CONCLUSÃO</b> .....                        | <b>70</b> |
| <b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....   | <b>71</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....                      | <b>72</b> |
| <b>APÊNDICE A</b> .....                       | <b>76</b> |
| Produção científica .....                     | 76        |

## Capítulo 1

# INTRODUÇÃO

### 1.1 Histórico da supercondutividade

A supercondutividade foi descoberta em 1911 na Holanda por Heike Kamerling Onnes. Ele conseguiu liquefazer o gás hélio e, a partir disto, foi possível investigar as propriedades elétricas dos metais em baixas temperaturas [1]. Quando Onnes reduziu a temperatura do mercúrio (Hg) sua resistência caiu abruptamente a zero em 4,2 K (ver figura 1) [2].

A supercondutividade é um fenômeno caracterizado pela ausência de resistividade elétrica e pela exclusão de campos magnéticos no interior do composto supercondutor desde que a temperatura seja inferior à temperatura crítica  $T_c$  [2].

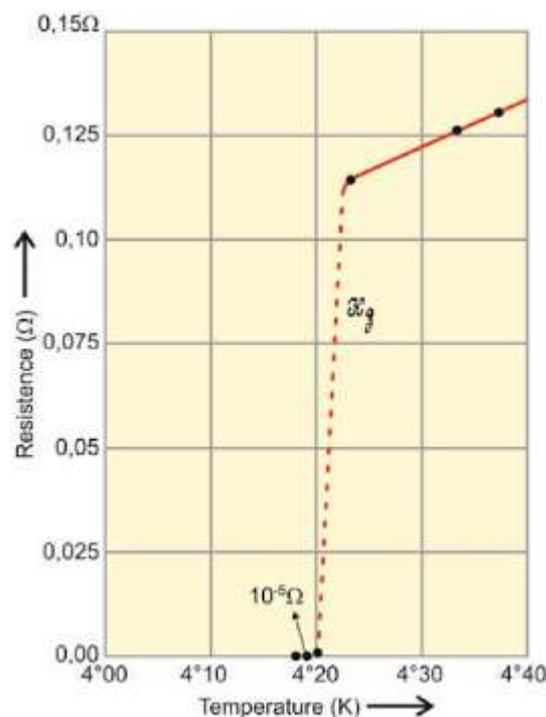


Figura 1: Variação da resistência elétrica de uma amostra de Hg em função da temperatura. Medida realizada por Heike Kamerling Onnes em 1911[3].

Onnes observou que o mercúrio mudou de um estado resistivo (estado normal) para um novo estado chamado de supercondutor de corrente elétrica no qual a resistividade é nula (estado supercondutor) [4]. A partir daí, outros elementos metálicos foram estudados para saber se ocorreria o mesmo fenômeno físico. Um fato interessante chamou a atenção porque metais

bons condutores como cobre (Cu), prata (Ag) e ouro (Au) não apresentam o fenômeno da supercondutividade a pressão ambiente.

Dos elementos puros que apresentam supercondutividade, destaca-se o nióbio (Nb) cuja temperatura crítica ( $T_c$ ) é 9,2 K à pressão atmosférica [5]. Na tabela 1 há outros elementos e compostos e respectivas temperaturas críticas. As temperaturas críticas estão apresentadas em ordem crescente.

Tabela 1: Alguns elementos químicos e compostos supercondutores com suas respectivas temperaturas críticas [5].

| <b>Substância</b>        | Zn   | Al  | Fe | Sn  | Hg  | Nb  | Nb <sub>3</sub> Ge | MgB <sub>2</sub> | SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub> |
|--------------------------|------|-----|----|-----|-----|-----|--------------------|------------------|--|
| <b>T<sub>c</sub> (K)</b> | 0,88 | 1,2 | 2  | 3,7 | 4,1 | 9,3 | 23                 | 38               | 92   |

A partir desses estudos, outras pesquisas propuseram misturar elementos químicos para formar ligas metálicas. E neste mesmo contexto, foi proposto também outros materiais como as cerâmicas que apresentam uma  $T_c$  muito maior. Além do interesse em descobrir novos materiais supercondutores, existia também a necessidade em explicar como surge o fenômeno da supercondutividade.

Em 1933, os físicos alemães Walther Meissner e Robert Ochsenfeld demonstraram experimentalmente que os materiais supercondutores são capazes de excluir por completo os campos magnéticos do seu interior. Hoje, esse fenômeno é chamado de efeito Meissner [6]. Dois anos depois, em 1935, os irmãos Fritz e Heinz London apresentaram a descrição do efeito Meissner. Na teoria, os irmãos London utilizaram argumentos simples e as equações do eletromagnetismo [5].

Outro fato importante ocorreu em 1950, quando Vitaly L. Ginzburg e Lev Landau desenvolveram a teoria fenomenológica (teoria GL) da transição de fase de um supercondutor [7].

Alguns anos depois, em 1957, Alexei Abrikosov estudou o comportamento dos supercondutores em um campo magnético externo e classificou os supercondutores em dois tipos dos supercondutores. No mesmo ano, os cientistas John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer apresentaram uma teoria microscópica para supercondutividade (Teoria BCS). A teoria BCS se baseia na interação atrativa entre dois pares onde são chamados de pares de Cooper [7].

Posteriormente, no ano de 1973, Bernd Theodor Matthias descobriu o composto  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ , que apresentava uma temperatura crítica de 23,9K. Somente em 1986, os cientistas K. A. Muller e J. G. Bednorz mostraram que o composto  $\text{BaLaCuO}$  tornar-se supercondutor a 30K [8].

Em seguida, foi descoberto supercondutividade no composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y-123) pelos cientistas Paul Ching-Wu Chu e Maw-Kuen Wu. Esse composto possui temperatura crítica de 92 K e pode ser resfriado com nitrogênio líquido. Este fato promoveu do ponto de vista da aplicação tecnológica uma revolução devido ao nitrogênio líquido possuir um custo menor do que o hélio líquido [9].

Posteriormente, no ano de 1988, os cupratos óxidos de Bi e Tl foram descobertos com temperatura crítica de 110 e 125 K respectivamente [7].

A figura 2 apresenta a evolução da temperatura crítica supercondutora desde a descoberta da supercondutividade em 1911.

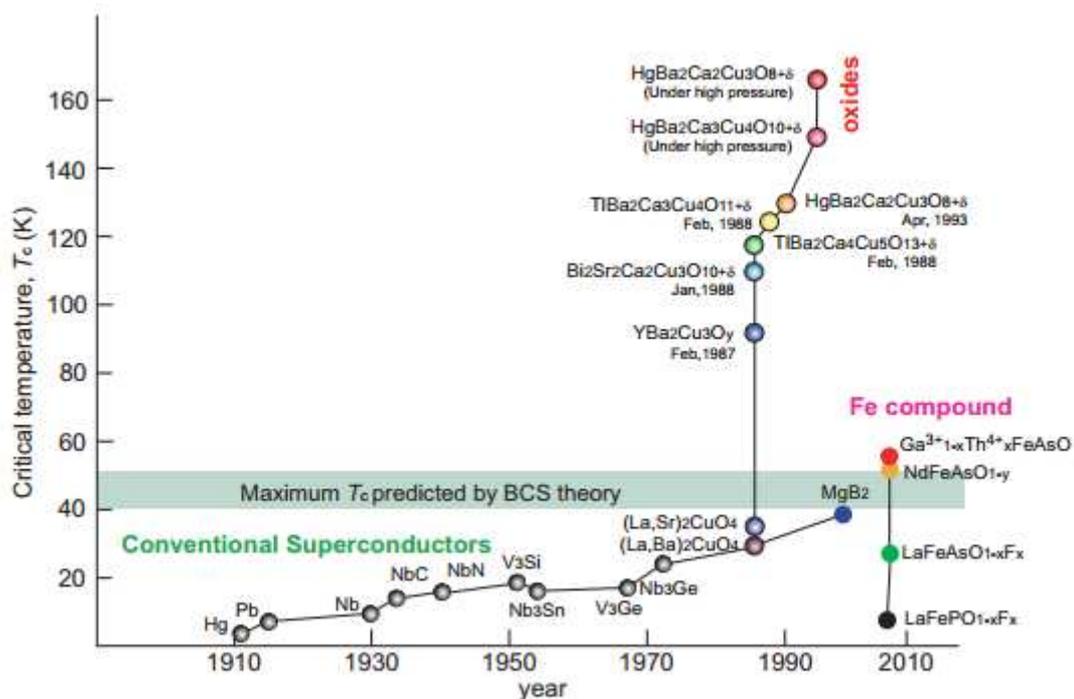


Figura 2: Evolução da supercondutividade em relação a temperatura crítica [10].

De acordo com a temperatura crítica dos supercondutores, existe uma classificação para estes materiais. Supercondutores com temperatura crítica inferior a 30 K são os materiais de baixa temperatura crítica e aqueles com temperaturas críticas superiores a 30 K são denominados como supercondutores de alta temperatura crítica [11].

Em paralelo às descobertas de novos compostos supercondutores, há uma grande motivação da comunidade científica para usar em diversas aplicações tecnológicas. Este tópico está descrito de forma resumida na próxima seção.

## 1.2 Aplicações tecnológicas

O potencial de aplicação de um material supercondutor depende da otimização de alguns parâmetros, sendo eles: a temperatura crítica  $T_c$ , o campo crítico  $H_c$  e a densidade de corrente crítica  $J_c$ . Além destes parâmetros, existem outras diversas variedades que podem ser citadas [12]:

- técnicas de preparação, manuseio e estabilidade química;
- propriedades mecânicas;
- **controle de tamanho de grão de supercondutores policristalinos;**
- custo-benefício;
- tamanhos dos dispositivos;
- meio ambiente;
- confiabilidade.

Uma classe de materiais supercondutores são utilizados para desenvolver fios e bobinas para produzir campos magnéticos. E outra parte para dispositivos elétricos e eletrônicos. Veja alguns exemplos.

Uma aplicação comum do supercondutor é no dispositivo chamado de SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Esse dispositivo é baseado em tunelamento de pares de Cooper através de uma barreira isolante colocada entre dois eletrodos supercondutores (junções Josephson). O mecanismo é capaz de fazer medidas com alta sensibilidade e com alta precisão. Os SQUIDs foram utilizados em diversas aplicações, incluindo a área de engenharia, equipamentos médicos, geológicos e metrológicos [14].

Considerando bobinas supercondutoras, destaca-se sua aplicação em equipamentos de diagnóstico médico como nos caso da técnica de ressonância magnética (*Magnetic resonance imaging*). Há necessidade de produção de intensos campos magnéticos. Ressonância magnética é um método de diagnóstico não invasivo, no qual se aplica um grande campo magnético e ondas de rádio [15].

Outra aplicação interessante dos materiais supercondutores é no âmbito da indústria. Neste caso, destaca-se o uso nos motores elétricos. Esses motores apresentam mais eficiência do que

os motores elétricos convencionais, devido à resistência ser zero nos enrolamentos com materiais supercondutores. Essa eficiência acarreta uma constante economia de energia e torna-se um estímulo para o avanço das pesquisas tecnológicas das máquinas elétricas [16].

Os aceleradores de partículas também são um exemplo de aplicação em supercondutividade. Eles são dispositivos capazes de ceder energia às partículas subatômicas eletricamente carregadas, de maneira que essas partículas possam chegar a elevadas velocidades. Utilizam-se os aceleradores de partículas para uma melhor distinção das partículas subatômicas por meio de colisões entre elas e a aplicação dos supercondutores torna-se necessária devido à necessidade da utilização de grandes campos magnéticos nesse dispositivo [17].

Outra possibilidade é usar o supercondutor para meio de transporte, neste caso é utilizada a reposta a campo magnético externo: levitação magnética (LEVMAG ou *Magnetic Levitation - MAGLEV*). Seu funcionamento é dado pela impulsão de um campo magnético gerado a partir de uma corrente elétrica instalada dentro do veículo e nos trilhos. No MAGLEV, não ocorre nenhum contato do trem com o trilho, não ocorrendo assim nenhum atrito. Desta forma, a manutenção exigida apresenta um custo menor e é um meio de transporte altamente seguro [18].

Na área de sistema elétrico, o material supercondutor pode ser usado como dispositivo de proteção, isto é, um elemento de segurança quando o sistema é sujeito a falhas elétricas. Durante um surto elétrico, a corrente elétrica no momento do curto-circuito é muito superior à corrente nominal do sistema. Esse problema pode ser solucionado com a substituição dos equipamentos de segurança convencionais pelos limitadores de correntes de curto circuito supercondutores. Estes limitadores já estão sendo estudados e testados por diversos grupos de pesquisas e apresentam grandes benefícios quando comparados aos dispositivos elétricos de segurança convencionais. Pode-se destacar algumas vantagens [13]:

- **Rápido tempo de atuação:** o dispositivo supercondutor atua com eficiência em meio ciclo de corrente elétrica;
- **Amplo período de uso:** no momento em que ocorre o curto-circuito, o limitador de corrente supercondutor passa para o estado normal acrescentado uma resistência elétrica ao sistema. E, quando ocorre a finalização do curto-circuito, o material supercondutor retorna ao seu estado com resistividade elétrica nula;
- **Atuam sem auxílio de sensores:** alguns limitadores convencionais necessitam de sensores ou chaves para que a falta possa ser detectada e, então, ser acionada a limitação. Nos limitadores supercondutores a limitação ocorre devido à propriedade

intrínseca do material em alterar o valor de sua resistividade quando submetido à altas correntes elétricas;

- **Falha segura:** no caso do dispositivo limitador supercondutor falhar, ele irá limitar a corrente de falta. Um defeito no sistema criogênico ou qualquer outro problema durante um curto circuito, fará com que o material transite para o estado normal e apresente resistividade diferente de zero, limitando a corrente de curto circuito. Isto não acontece nos dispositivos de proteção convencionais.

### 1.3 Motivação

Um dos principais parâmetros na síntese da cerâmica supercondutora é a oxigenação durante o processo de preparação de síntese. A mudança no teor de oxigênio pode modificar na estrutura cristalina das amostras e mudanças na quantidade dos portadores de carga, sendo esses os responsáveis por controlar as propriedades supercondutoras do material supercondutor [19].

Algumas pesquisas são realizadas com o objetivo de analisar o processo de oxigenação nas cerâmicas supercondutoras. Em 2000, Yamauchi, H. *et al.* estudaram as rotas de dopagem dos buracos para a compreensão da relação entre arranjos atômicos e das propriedades da supercondutividade em multicamadas de óxidos de cobre. Entendeu-se que cupratos supercondutores do tipo p são caracterizados por estruturas de camadas múltiplas e, de acordo com a sequência do empilhamento das camadas, formam-se sistematicamente vários blocos estruturais com características diferentes em termos de balanço de carga e dopagem.

Yamauchi, H. *et al.* classificaram as fases da seguinte forma:  $M_m A_r Q_{n-1} Cu_n O_{m+r+2n\pm\delta}$  ou  $M_m A_{2k} B_s Cu_{1+k} O_{m+4k+2s\pm\delta}$ . As com categoria A relacionaram-se somente com camadas de perovskita e de sal de rocha deficientes em oxigênio, enquanto a da categoria B continha também camadas de fluorita. Os autores da pesquisa concluíram que a concentração do buraco em cada plano de  $CuO_2$  individual da fase de óxido de cobre, nas multicamadas supercondutoras, é determinada por um equilíbrio entre a natureza (valência e tamanho) dos cátions nos grupos AO, Q, e  $MO_{1\pm\delta}$  e também pelo teor de oxigênio exato do  $M_m O_{m\pm\delta}$ . Os autores mencionaram também que não só a quantidade mas também a localização exata dos átomos de oxigênio influenciam nas propriedades do material [20].

Neste mesmo contexto, foram estudadas as amostras supercondutoras de mercúrio dopadas com rênio,  $Hg_{0.82} Re_{0.18} Ba_2 Ca_2 Cu_3 O_{8+d}$ . Em 2002, Passos *et al.* [21] produziram amostras

com diferentes teores de oxigênio. Os resultados mostraram que os parâmetros de rede foram ligeiramente diferentes. Eles observaram uma redução do volume de célula unitária que está associada ao ligeiro incremento da  $T_c$ , aumento do tamanho médio de junção do grão e uma melhor blindagem magnética para a amostra otimamente dopada [21].

Em seguida, no ano 2004, Drozd *et al.* estudaram os efeitos da temperatura e do samário na estequiometria de oxigênio e nos parâmetros da rede cristalina das soluções sólidas  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ , preparadas pelo método de citrato sol-gel. Por meio das análises do efeito do aquecimento e da substituição heterovalente na estequiometria do oxigênio e nos parâmetros estruturais das soluções sólidas  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ , os pesquisadores afirmaram que havia estruturas cristalinas diferentes: fase ortorrômbica I ( $0 \leq x < 0,15-0,20$ ), fase tetragonal ( $0,20 \leq x < 0,60$ ) e fase ortorrômbica II ( $x \geq 0,65$ ).

Segundo os autores, as fases formadas possuem comportamento diferenciado durante o aquecimento: (i) a fase ortorrômbica I comporta-se como a fase Y123; (ii) os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da fase tetragonal variam, ou seja, a sua estrutura é relativamente rígida à medida que o oxigênio é removido; (iii) a fase ortorrômbica II possui uma estrutura cristalina rígida [22].

Em 2005, Passos *et al.* prepararam três precursores cerâmicos de  $\text{Hg}_{0,8}\text{Re}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$  com pressões parciais distintas de oxigênio: 5% de  $\text{O}_2$  e 95% de ar (amostra A), 10% de  $\text{O}_2$  e 90% de ar (amostra B) e 15% de  $\text{O}_2$  e 85% de ar (amostra C). Os autores relataram que a amostra B apresentou maior valor de densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) a baixa temperatura, sendo esse resultado uma relação direta com o tamanho médio de junção [23].

Outra possibilidade de modificar o número de portadores de cargas nos planos Cu-O é dopar o composto com partículas isolantes ou magnéticas.

Em 2016, Barakat *et al.* preparam, pela técnica convencional de reação em estado sólido, amostras supercondutoras do tipo  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-\delta}$  (Sm123) dopada com rutênio (Ru).

Segundo os autores, os resultados difração de raios X indicaram melhoria na fração volumétrica para a fase Sm-123 até  $x = 0,05$ . Além disso, ocorreu transição da fase supercondutora com estrutura cristalina ortorrômbica para estrutura cristalina tetragonal em torno de  $x = 0,50$ . Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram um melhoramento da região intergranular para valores de  $x$  até 0,050. Em relação à temperatura de transição supercondutora, os autores concluíram que a  $T_c$  aumentou quando  $x = 0,05$  e a supercondutividade foi completamente extinguida para  $x = 0,50$  [24].

Ainda em 2016, Rehman [54], investigou a adição das nanopartículas de Ni, Co,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e Cr na matriz da cerâmica policristalina de  $\text{CuTi-1223}$ . O autor mencionou que com a adição das nanopartículas de Ni e Co, sendo estes materiais ferromagnéticos, as nanopartículas atuaram diretamente na borda dos grãos, melhorando a qualidade das bordas dos grãos. Quando adicionado  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que é um material ferrimagnético, observou-se que com o aumento da adição das nanopartículas magnéticas a supercondutividade foi suprimida. Finalmente quando adicionadas as nanopartículas de Cr, que é um material antiferromagnético, ocorreram pequenas mudanças nos parâmetros de rede, podendo ser devidas as tensões produzidas pelas nanopartículas presentes nas regiões intergranulares. Na opinião do autor, as nanopartículas de Cr se inseriram nas bordas e nos poros. Isto melhorou a qualidade das junções. Além disso, estas nanopartículas alteraram o formato dos grãos. Como consequência modificou-se a resistência elétrica da cerâmica policristalina de  $\text{CuTi-1223}$ . A amostra que apresentou maior resistência elétrica a 125K foi a com maior concentração das nanopartículas de Cr.

Através destas informações, onde o material antiferromagnético apresentou os melhores resultados; neste trabalho foi proposto a dopagem da cerâmica  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Sm-123) com nanopartículas de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , devido a este composto também apresentar um comportamento antiferromagnético.

Nesta dissertação é evidenciada a importância da influência da oxigenação durante o processo de síntese. Destaca-se que a variação no tempo de oxigenação modifica diretamente as mudanças das estruturas. Desta forma, o objetivo da dissertação foi realizar a preparação do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Sm-123) dopado com diferentes concentrações de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Especificamente, o projeto contempla a análise do efeito da dopagem de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  na microestrutura da cerâmica Sm-123. Outro objetivo é controlar os tamanhos médios de junções da cerâmica policristalina Sm-123.

Assim, esta dissertação se apresenta da seguinte forma:

Capítulo 2: apresentação de alguns tópicos da fenomenologia da supercondutividade;

Capítulo 3: resumo sobre as cerâmicas supercondutoras;

Capítulo 4: apresentação da metodologia utilizada em todas as etapas do trabalho;

Capítulo 5: abordagem dos detalhes da caracterização das amostras;

Capítulo 6: conclusão da dissertação;

Capítulo 7: propostas para os trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# ABORDAGEM RESUMIDA DA TEORIA DA SUPERCONDUTIVIDADE

### 2.1 Efeito Meissner-Ochsenfeld

Em 1933, Meissner e Ochsenfeld submeteram uma esfera supercondutora em uma região de campo magnético. Eles observaram que a esfera supercondutora apresentava magnetização no sentido contrário do campo magnético [51]. Veja o comportamento simplificado na figura 3.

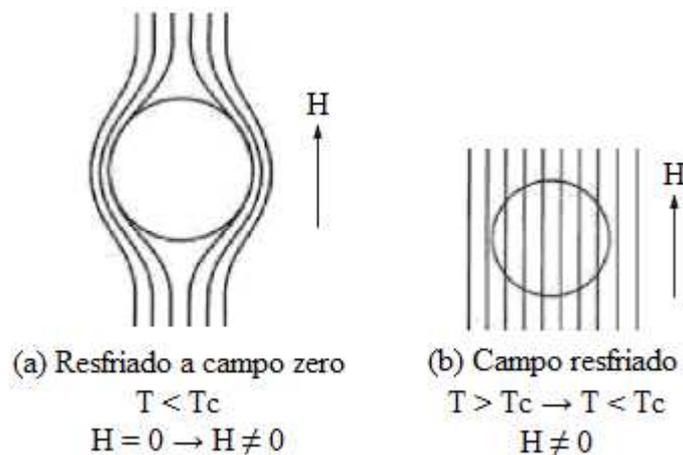


Figura 3: Comportamento de uma amostra supercondutora inserida no vácuo [25].

A indução magnética em um supercondutor se escrita da forma:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0.$$

Onde  $\mathbf{M}$  é magnetização por unidade de volume,  $\mathbf{H}$  é o campo magnético externo e  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do meio. Como indução magnética  $\mathbf{B}$  é nula,  $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$ . Assim um supercondutor em um campo externo  $\mathbf{H} < \mathbf{H}_c$  comporta-se como uma substância perfeitamente diamagnética com permeabilidade  $\mu_0 < 0$ . Esse efeito é conhecido como efeito Meissner-Ochsenfeld. Análises posteriores indicaram que a magnetização induzida no supercondutor é gerada a partir de correntes elétricas que ficam na superfície do material [25]. Esta análise está descrita na próxima seção.

## 2.2 Teoria de London

A teoria dos irmãos London apresenta uma explicação do efeito Meissner-Ochsenfeld. A modelagem leva em consideração que uma fração de elétrons de condução está no estado supercondutor.

Tem-se os portadores de cargas são equacionados da seguinte forma:

$$n = n_n + n_s \quad (2.1)$$

onde  $n$ ,  $n_n$  e  $n_s$ , que são, respectivamente, a densidade por unidade de volume total de elétrons, densidade de elétrons normais e densidade de elétrons supercondutores. Existe uma relação de  $n_n$  e  $n_s$  com a temperatura. Com o aumento da temperatura, aproximando da temperatura crítica ( $T_C$ ), ocorre a diminuição da densidade de elétrons supercondutores. De tal forma, quando a temperatura  $T = T_c$ ,  $n_s = 0$ .

Os elétrons supercondutores não experimentam resistência elétrica e quando o supercondutor está submetido a um campo magnético  $\mathbf{H}$ , há indução de um campo elétrico  $\mathbf{E}$ . Este campo  $\mathbf{E}$  produz uma corrente elétrica induzida. Assim, o portador de carga está submetido a uma única força,

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{e\mathbf{E}}{m}. \quad (2.2)$$

Onde  $e$  = carga do elétron,  $m$  = massa do elétron,  $v$  = velocidade do elétron e  $\mathbf{E}$  = campo elétrico induzido.

Fazendo a multiplicação de ambos os lados da equação 2.2 com a densidade dos elétrons e com a carga  $e$  é possível obter:

$$\frac{d}{dt}(n_s e \mathbf{v}) = \left[ \frac{n_s e^2}{m} \right] \mathbf{E}. \quad (2.3)$$

Reescrevendo em termos de densidade de corrente elétrica, tem-se:

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{J}_s) = \left[ \frac{n_s e^2}{m} \right] \mathbf{E}. \quad (2.4)$$

Sabendo que:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{E} = - \left| \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right|, \quad (2.6)$$

e substituindo em (2.4), tem-se:

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{J}_s) = - \frac{n_s e^2}{m} \left[ \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] \quad (2.7)$$

Integrando a equação 2.7 é possível obter a expressão para  $\mathbf{J}_s$  conforme mencionada abaixo:

$$\mathbf{J}_s = - \left( \frac{n_s e^2}{m} \right) \mathbf{A}, \quad (2.8)$$

Esta é primeira equação de London.

Utilizando a Lei de Ampère, obtem-se a relação com campo  $\mathbf{B}$ , que resulta em:

$$(\nabla \times \mathbf{J}) = - \frac{n_s e^2}{m} \mu_0 \mathbf{B}. \quad (2.9)$$

Esta é a segunda equação de London.

Usando  $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}$  e aplicando rotacional, tem-se:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = - \frac{n_s e^2}{m} \mu_0 \mathbf{B}. \quad (2.10)$$

Assumindo o campo ao longo da direção  $z$ , abaixo está apresentada a equação de London para o campo dentro do supercondutor ao longo da direção  $x$ :

$$\frac{d^2 \mathbf{B}(x)}{dx^2} = \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \mathbf{B}(x) \quad (2.11)$$

Que tem a solução do tipo:

$$\mathbf{B}(x) = \mathbf{B}_0 \exp(-x/\lambda) \quad (2.12)$$

Onde:

$B_0$  = fluxo magnético e  $\lambda$  = profundidade de penetração London.

A equação para a profundidade de penetração ( $\lambda$ ) é descrita por:

$$\lambda^2 = \frac{1}{\mu_0} \left[ \frac{m}{n_s e^2} \right] \quad (2.13)$$

Observações importantes:

- A profundidade de penetração ( $\lambda$ ) é inversamente proporcional à raiz quadrada de  $n_s$  e a densidade dos elétrons altera-se com a temperatura;
- De acordo com o aumento de temperatura,  $n_s$  diminui e a penetração de fluxo aumenta.  $T_c$  e  $n_s$  tendem para zero e todo o material é penetrado com campo magnético, transformando assim o supercondutor no estado normal [3].

## 2.3 Modelo Ginzburg-Landau

Esta teoria foi apresentada em 1950 por Ginzburg e Landau. Por meio dela foi descrita a transição de fase supercondutora do ponto de vista termodinâmico [52].

Ginzburg e Landau apresentaram um parâmetro de ordem  $\Psi$  que caracteriza o estado supercondutor. Esse parâmetro é uma grandeza física que determina o estado do sistema. No estado normal acima da temperatura crítica ( $T_c$ ) do supercondutor, tem-se o parâmetro como zero; enquanto no estado supercondutor abaixo de  $T_c$ , tem-se o parâmetro diferente de zero. Desta forma:

$$\Psi = \begin{cases} 0 & T > T_c, \\ \Psi(T) \neq 0 & T < T_c. \end{cases} \quad (2.14)$$

O parâmetro  $\Psi$  relaciona-se com a densidade dos superelétrons através de  $|\Psi|^2$ .

### 2.3.1 Termodinâmica da Transição de Fase

A figura 4 apresenta uma amostra supercondutora cilíndrica localizada no interior de um solenoide. Existem algumas variáveis como o campo de intensidade magnética ( $\mathbf{H}$ ) e a magnetização ( $\mathbf{M}$ ), considerando uma amostra cilíndrica supercondutora com área de  $A = \pi r^2$  e comprimento  $L$  em uma direção  $z$ . O volume é tido como  $V = A \cdot L$ . Sabe-se que existe um

supercondutor no interior de solenoide, em que este comprimento  $L$ . Suas espiras estão espaçadas no mesmo formato de tamanho.

Por meio da Lei de Ampère ( $\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = NI$ ), encontra-se o campo aplicado na amostra:

$$\mathbf{H} = \frac{N}{L} I \mathbf{e}_z, \quad (2.15)$$

onde:

$N/L$ = número de voltas por metro,  $I$ : corrente e  $\mathbf{e}_z$ = vetor unitário ao longo do eixo do cilindro.

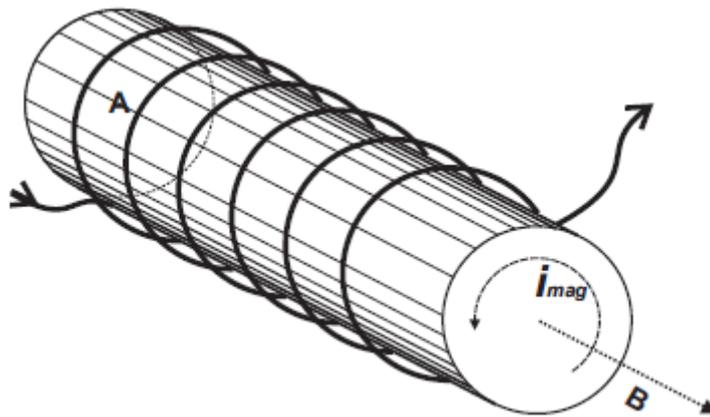


Figura 4: Amostra supercondutora cilíndrica localizada no interior de um solenoide [19].

O trabalho total realizado ( $dW$ ), de acordo com o aumento da corrente  $I$  para  $I + dI$  será dado por:

$$dW = -N\mathcal{E}I dt$$

$$dW = +N \frac{d\Phi}{dt} I dt$$

$$dW = +NI d\Phi$$

$$dW = +NAI dB$$

$$dW = +NV\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$$

$$dW = +\mu_0 V(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H}). \quad (2.16)$$

$\mathcal{E} = -d\Phi/dt$  é a *f.e.m* induzida pela mudança do fluxo magnético total ( $\Phi$ ) através da amostra.

Com a identidade  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{M} + \mathbf{H})$  é possível descrever a equação 2.17.

Onde:

$d\mathbf{M}$  → trabalho magnético realizado na amostra supercondutora.

$d\mathbf{H}$  → trabalho da autoindutância da bobina. Caso não exista a amostra no interior da bobina, ainda assim será considerável esta variável. Nesse caso, existe a necessidade de descobrir o trabalho realizado somente sob o supercondutor, então o termo  $d\mathbf{H}$  pode ser desprezado.

Como se trata de um tratamento termodinâmico em um supercondutor, utiliza-se a Primeira Lei da Termodinâmica:

$$\begin{aligned} U &= Q - W, \\ dU &= TdS + \mu_0 V(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H}), \\ dU &= TdS + \mu_0 \mathbf{V} \cdot d\mathbf{M}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Onde:

$U$  = energia interna total,  $TdS$  = energia térmica,  $T$  = temperatura e  $S$  = entropia.

$\mu_0 \mathbf{V} \cdot d\mathbf{H}$  = trabalho atingido pela autoindutância do solenoide, nesse caso deverá ser desprezado.

Alguns parâmetros como a magnetização e a entropia ( $S$ ) não são possíveis de medir nos laboratórios, sendo assim torna-se necessária a mudança de variável usando a energia livre de Gibbs e em termos de  $G$  é possível calcular a entropia e magnetização:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad (2.18)$$

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{\mu_0 V} \frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}}. \quad (2.19)$$

Logo,

$$dG(T, \mathbf{H}) = -SdT - \mu_0 \mathbf{V} \cdot d\mathbf{M} + (-\mu_0 V d\mathbf{H} - TdS + dU). \quad (2.20)$$

Como  $dU = \mu_0 V d\mathbf{H} + SdT$ , o termo entre os parênteses da equação 2.20 é zero, desta forma:

$$dG = -SdT - \mu_0 V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}. \quad (2.21)$$

$G(T, H)$  é na maioria das vezes a quantidade termodinâmica ideal para trabalhar, uma vez que  $T$  e  $H$  são as variáveis geralmente controladas experimentalmente.

Com a figura 5, é possível entender o comportamento do campo crítico aplicado a um supercondutor do tipo I e tipo II.

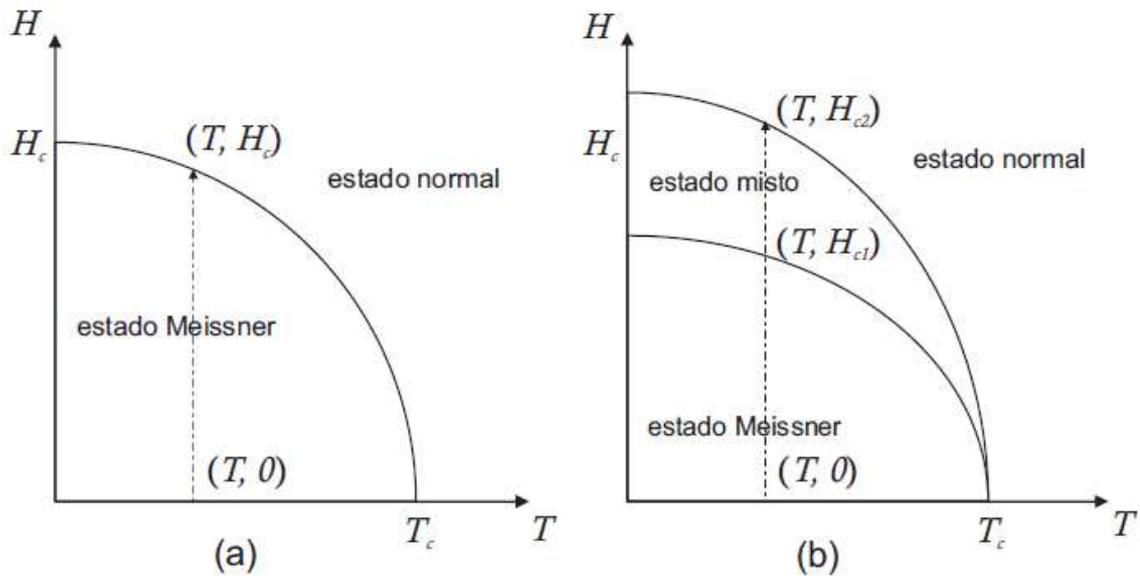


Figura 5: Comportamento do campo crítico aplicado a um supercondutor do tipo I (A) e do tipo II (B) [26].

A energia livre de Gibbs permite calcular a diferença de energia livre entre o estado supercondutor ( $G_s$ ) e o estado normal ( $G_n$ ). Considere o  $H$  e  $T$  no diagrama de fase de um supercondutor de tipo I como mostrado na figura 6. Podemos avaliar a mudança na energia livre de Gibbs no estado supercondutor, integrando-se ao longo da linha vertical desenhada. Nesta linha,  $dT = 0$ , e assim tem-se claramente a partir da equação 2.22 a seguinte expressão:

$$G_s(T, H_C) - G_s(T, 0) = \int_0^{H_C} dG = -\mu_0 V \int_0^{H_C} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}. \quad (2.22)$$

O subscrito  $s$  dita que  $G(T, H)$  está no estado supercondutor.

Pelo efeito Meissner,  $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$ , em um supercondutor do tipo I:

$$G_s(T, H_C) - G_s(T, 0) = \mu_0 \frac{H_C^2}{2} V.$$

Observando o campo crítico ( $\mathbf{H}_C$ ), na figura 6, em que o estado normal e o estado supercondutor estão em equilíbrio termodinâmico. O equilíbrio entre as fases implica que as duas energias livres de Gibbs são iguais, havendo assim um equilíbrio termodinâmico:

$$G_s(T, \mathbf{H}_C) = G_n(T, \mathbf{H}_C). \quad (2.23)$$

No estado normal  $\mathbf{M} = 0$ . Portanto quando  $\mathbf{H}_C \rightarrow 0$ , a energia livre de Gibbs será dada por:

$$G_n(T, \mathbf{H}_C) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \int_0^{\mathbf{H}_C} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} = 0.$$

Torna-se possível encontrar a diferença entre a energia de Gibbs no estado supercondutor e no estado normal:

$$G_s(T, 0) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \frac{\mathbf{H}_C^2}{2}. \quad (2.24)$$

O potencial de Gibbs para o estado supercondutor é menor, por isso o estado é estável, ou seja, ocorreu a diminuição da energia livre de Gibbs devido a  $\Delta G < 0$ .

A quantidade  $\mu_0 V \frac{\mathbf{H}_C^2}{2}$  é a energia de condensação. É uma medida do ganho em energia livre por unidade de volume no estado supercondutor em comparação com o estado normal à mesma temperatura [5].

Conforme mencionado anteriormente:

$$G_s(T, \mathbf{H}_C) = G_n(T, \mathbf{H}_C)$$

$$dG_s(T, \mathbf{H}_C) = dG_n(T, \mathbf{H}_C).$$

Com uma visão relacionada à entropia e utilizando a mesma igualdade da equação anterior, chega-se a seguinte equação:

$$S_s - S_n = \mu_0 V \mathbf{H}_C \cdot \frac{d\mathbf{H}_C}{dT}.$$

O termo  $\frac{d\mathbf{H}_C}{dT}$  é menor que zero. Sendo assim, a entropia do estado supercondutor é menor que a do estado normal. Existe gasto de energia entre as fases na transição à temperatura constante, sendo essa uma transição de primeira ordem. Na temperatura crítica  $T_C$ , onde  $\mathbf{H}_C = 0$ , teremos:

$$\Delta Q = T(S_s - S_n) < 0.$$

É possível observar que não ocorre gasto de energia entre duas fases, tornando uma transição de segunda ordem [19].

## 2.4 Supercondutores do Tipo I e II

Os materiais supercondutores dividem-se em duas categorias: supercondutores do tipo I e supercondutores do tipo II. Sua principal particularidade está na transição de fase, que é a condição de transformação que um material muda de um estado não supercondutor para o tão esperado estado condutor.

Os supercondutores do tipo I possuem uma transição rápida entre o estado normal e o estado supercondutor. Supercondutores do tipo I são compostos por metais puros e, como possuem também baixos valores de  $H_C$  e  $T_C$ , esses materiais acabam sendo difíceis de serem utilizados [27].

A figura 6 apresenta o diagrama de fase H-T dos supercondutores do tipo I e do tipo II. Entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , o supercondutor está numa condição chamada de estado misto e neste ponto o efeito Meissner é parcial. Esses dois campos ( $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ ) são tidos como os campos críticos nos supercondutores do tipo II.

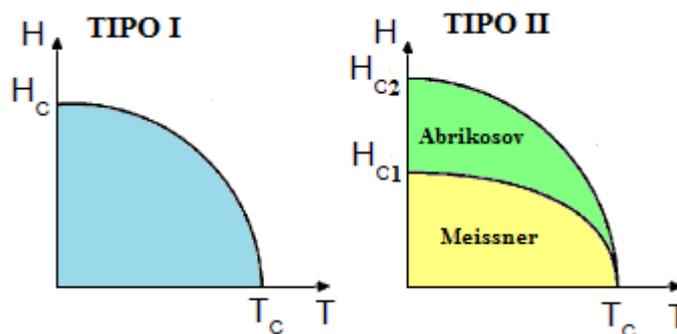


Figura 6: O diagrama de fase H-T de supercondutores do tipo I e do tipo II. Em supercondutores de tipo II, a fase abaixo de  $H_{c1}$  é normalmente denominado estado de Meissner, enquanto a fase entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  é o estado de Abrikosov ou misto.

No interior do supercondutor do tipo I, o campo B permanece zero até o momento em que a supercondutividade é extinta. Isto ocorrerá no campo crítico ( $H_C$ ).

A figura 7 apresenta o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado em ambos os supercondutores (tipo I e II). A magnetização corresponde a  $M = -H$  para todos os campos menores que  $H_C$ , e então torna-se zero (ou muito próximo de zero) para campos acima de  $H_C$ .

Em um supercondutor do tipo II, existem dois campos críticos  $H_{c1}$  (campo crítico inferior) e  $H_{c2}$  (campo crítico superior). Em valores pequenos do campo aplicado H, o efeito Meissner governa a condição de  $M = -H$  sendo que não há densidade de fluxo magnético dentro da

amostra,  $B = 0$ . Onde  $M$  é a magnetização e  $H$  são os campos externos. Portanto, no supercondutor do tipo II, quando o campo ultrapassa  $H_{c1}$ , o fluxo magnético começa a adentrar no supercondutor, sendo assim  $B$  será  $\neq$  de 0 e  $M$  estará mais próximo de zero do que o valor de Meissner de  $-H$ .

Com o aumento do campo  $H$ , ocorre também um aumento gradativo da densidade do fluxo magnético. A supercondutividade é extinta em  $M = 0$  e  $H_{c2}$ . Detalhes são vistos na figura 7 [5].

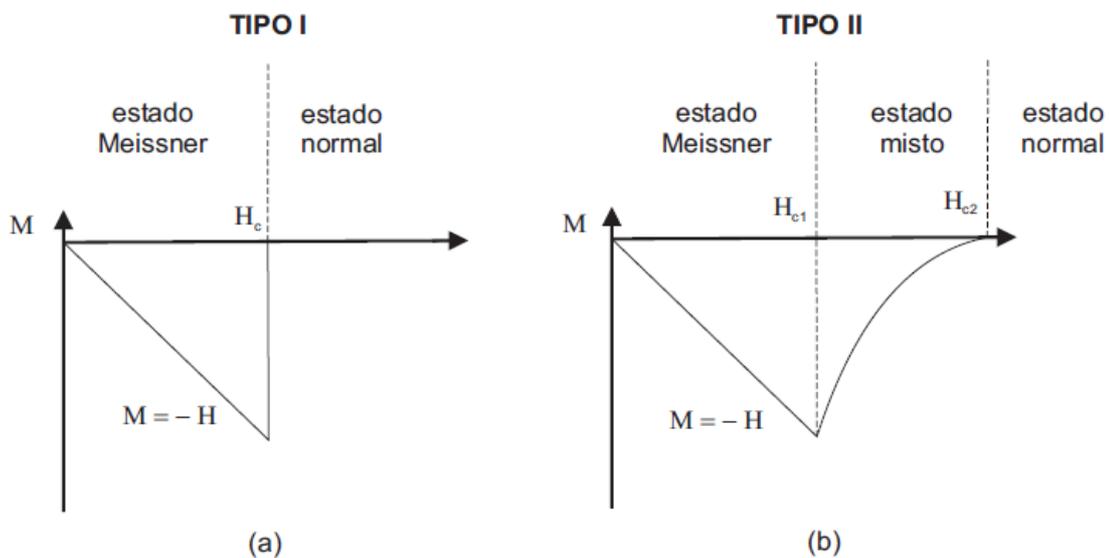


Figura 7: Comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado em supercondutores do (a) tipo I e (b) tipo II [26].

O supercondutor poderá sofrer uma transição para o estado normal quando o campo magnético aplicado for igual a  $H_{c2}$ .

### 2.4.1 Rede de Abrikosov

A explicação física da fase termodinâmica entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  foi dada por Abrikosov. Ele mostrou que o campo magnético pode entrar no supercondutor na forma de vórtices [53], como mostrado na Fig. 8. O campo magnético é capaz de passar pela amostra através de núcleos de vórtice e as correntes de circulação servem para separar o campo magnético do resto do supercondutor por fora do vórtice.

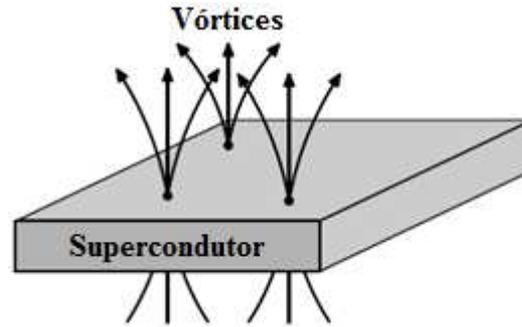


Figura 8: Vórtices em um supercondutor de tipo II. O campo magnético pode passar através do supercondutor, desde que seja canalizado por meio de um pequeno "núcleo de vórtice". O núcleo do vórtice é um metal normal [5].

Campos magnéticos penetram nos supercondutores através de tubos concentrados chamados vórtices. Cada vórtice consiste em um tubo de campo magnético rodeado por uma corrente supercondutora que circula com resistência zero.

Vórtices de Abrikosov são filamentos normais desenvolvidos no estado misto e esses filamentos possuem estruturas cilíndricas e são orientados paralelamente à direção das linhas de indução do campo magnético aplicado.

Cada vórtice transporta uma unidade fixa de fluxo magnético, onde o campo penetra na amostra através de filamentos de vórtices quantizados. É possível formar uma rede triangular, em que cada um contém um *quantum* de fluxo magnético que é descrito por:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \quad (2.25)$$

O aumento da intensidade do campo magnético aplicado é diretamente proporcional ao número de vórtices presentes na amostra e menor será a distância entre eles, até o momento de ser possível a sobreposição, reduzindo o domínio supercondutor da amostra [5].

## Capítulo 3

# CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS

### 3.1 Óxidos de cobre supercondutores

O teor de oxigênio da amostra é um parâmetro que influencia as propriedades das cerâmicas supercondutoras, conforme já foi mencionado. Sendo assim, o número de portadores de carga presentes nos planos Cu-O também são modificados. Estes portadores influenciam diretamente as propriedades físicas e químicas dos supercondutores cerâmicos [23]. A principal modificação é o estado de valência.

As famílias dos cupratos são caracterizadas pelo fato de possuírem os materiais de óxido metálico com estruturas em camadas quase bidimensionais. Todas elas possuem o empilhamento alternado de camadas de óxido de cobre (camadas de  $\text{CuO}_2$ ) e as chamadas camadas isolantes.

Nos supercondutores cerâmicos de alta  $T_c$  existe uma sequência características de camadas de  $\text{CuO}_2$ . A ligação existente no Cu-O apresenta uma valência mista que está relacionada diretamente ao teor de oxigênio existente na amostra. Esta valência existe devido a ligação ser  $\text{CuO}(2 - x)$ . A ligação do Cu-O não é totalmente iônica, há também as ligações covalentes. Esta característica induz uma estrutura cristalina preferencial.

A estrutura cristalina dos cupratos é tida como perovskita em camadas, constituída por uma espécie de “folhas” planas de  $\text{CuO}_2$  e de camadas isoladoras intersticiais. A partir do momento que as últimas camadas bloqueiam as interações entre as camadas de  $\text{CuO}_2$ , essas são chamadas de “camadas de bloqueio” [28].

Os planos atômicos paralelos de Cu –  $\text{O}_2$ , presentes na estrutura cristalina dos cupratos supercondutores, são os responsáveis pelas propriedades eletrônicas das fases normal e supercondutora, e são separados por íons de Y, La ou Ba [4].

A figura 9 apresenta os planos e as cadeias de  $\text{CuO}_2$  em sistema supercondutor  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (RE123) onde o RE pode ser substituído por Y ou elementos de terras raras. Esse sistema apresenta as estruturas cristalinas ortorrômbica e tetragonal. Somente a estrutura ortorrômbica é supercondutora, uma vez que a tetragonal exhibe características antiferromagnética.

Existem planos de  $\text{CuO}_2$  em posições acima e abaixo do íon de RE em ambas as fases. As cadeias de  $\text{CuO}$  existem apenas na fase ortorrômbica.

Os planos e as cadeias são os responsáveis pela supercondutividade nesse sistema. É na região dos planos de  $\text{CuO}_2$  que acontece inicialmente a condução, enquanto que as cadeias de  $\text{CuO}$  operam como reservatórios de cargas [29].

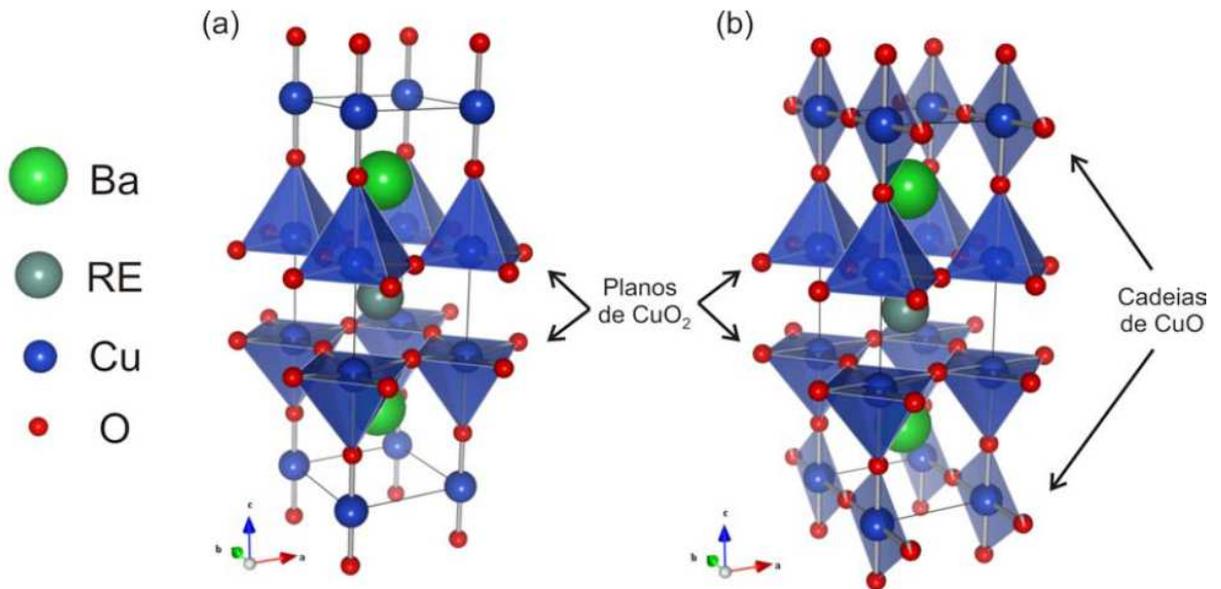


Figura 9: Estrutura cristalina do sistema  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (RE123). Apresentado no formato tetragonal (a) e ortorrômbico (b) [29].

### 3.2 Cerâmicas supercondutoras Sm-123

Um dos compostos mais pesquisados na área da supercondutividade é o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  (Y-123). A estrutura presente neste composto é a estrutura cristalina ortorrômbica. Na estrutura do composto “pai”  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  pode ocorrer a substituição do elemento Y por Sm, Nd, La, Eu, Gd, Ho, Er, Dy ou Lu [30]. No caso da substituição do ítrio pelo samário, o composto supercondutor apresenta temperatura crítica similar ( $T_c$ ) e maior densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) em campos magnéticos elevados [24]. Devido a essas características, o samário foi o elemento utilizado nesta dissertação.

No sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ , tanto em sua fase normal quanto em sua fase supercondutora, apresenta anisotropia. Surgem com ela os defeitos como as discordâncias e as falhas de empilhamento, sendo estas as responsáveis pelas modificações na estrutura cristalina e

também pelas diversas mudanças nas propriedades físicas e mecânicas ocorridas no material [31].

Outra característica destas cerâmicas é a estrutura cristalina laminar devido aos planos  $\text{CuO}_2$ . O esquema está apresentado na figura 10 [32].

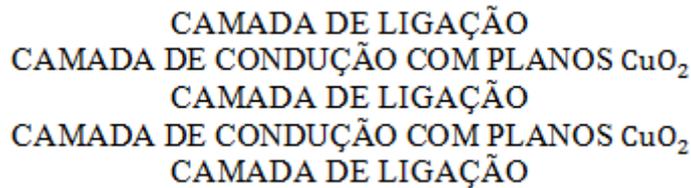


Figura 10: Esquema da estrutura cristalina do sistema Sm-123.

Uma particularidade da camada  $\text{CuO}_2$  é a sua responsabilidade pela supercorrente. A variação da pressão parcial de oxigênio durante a síntese controla o tipo de estrutura cristalina sendo possível modificar as propriedades das cerâmicas através da modificação dos portadores de carga existentes. Isso ocorre toda vez que o estado de oxidação dos planos  $\text{CuO}_2$  é modificado [33]. Assim a quantidade otimizada de oxigênio no processo de preparação induz a formação da estrutura cristalina ortorrômbica [32].

O estado de oxigenação também pode ser alterado pelo elemento dopante. Nesta dissertação utilizamos a cerâmica  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Sua descrição está apresentada na seção 3.3.

A figura 11 apresenta a estrutura ortorrômbica da cerâmica supercondutora de Sm-123.

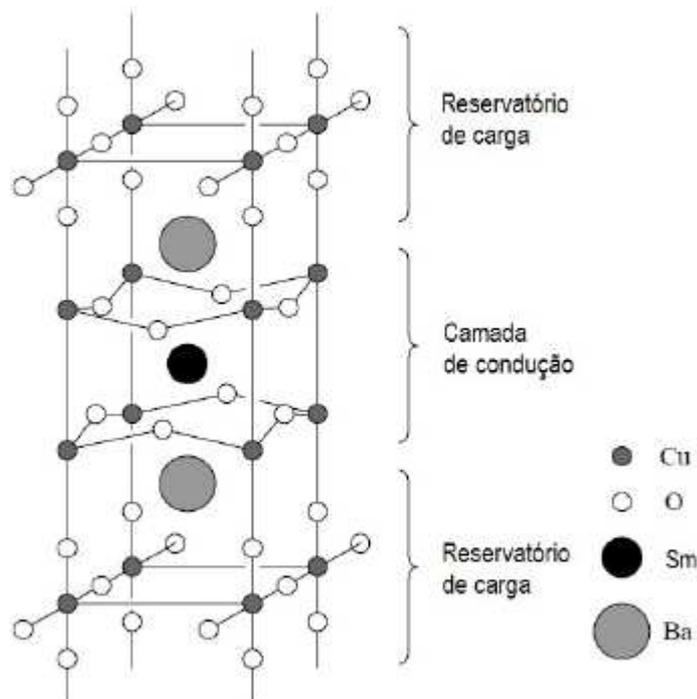


Figura 11: Estrutura ortorrômbica da cerâmica supercondutora de Sm-123 [32].

### 3.3 Elemento dopante: $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$

A primeira sintetização desse óxido ocorreu no ano de 1961 pelos pesquisadores Sleight, Longo e Ward. Esse composto possui estrutura genérica tida como  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ , onde os sítios A são ocupados por um metal alcalino ou alcalino terroso (comumente Ba, Sr ou Ca), enquanto, B' e B'' correspondem aos metais de transição ou lantanídeos. Este composto apresenta várias propriedades físicas importantes, que são as responsáveis pelos estudos recentes. Essas propriedades são: frustração de spin em sistemas com ordenamento antiferromagnético, interações ferromagnéticas, transições metal-isolante, dentre outras. Abaixo está discriminada a estequiometria da dupla perovskita [34]:



Na literatura há vários estudos deste composto, pois ele oferece diversas propriedades físicas atraentes, como a frustração de spin em sistemas com ordenamento antiferromagnético, interações ferromagnéticas, transições metal-isolante, dentre outras [35].

Em 2009, Sousa [36] preparou amostras de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  por reação de estado sólido. Os resultados de difração de raios X indicaram uma única fase cristalográfica e sem fases espúrias. A partir das imagens de MEV, foi observada uma amostra homogênea e, segundo o autor, as amostras apresentaram partículas com diâmetro variando desde  $2\mu\text{m}$  até  $7\mu\text{m}$ , com formato levemente arredondado [36].

Em 2010, Santos [37] produziu amostras com estrutura bifásica da dupla perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . De acordo com as análises de espectroscopia de dispersão de energia, a autora observou que o produto da síntese tem os elementos Ca, Mn, Re, e O. A autora concluiu que existe uma configuração de valência mista para os elementos Mn e Re na dupla perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , considerando o teor de oxigênio de  $(6,0 \pm 0,1)$  [37].

Alguns anos depois, em 2013, foram investigadas as propriedades da dupla perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  dopada com até 10% de Ce no sítio do Ca. As amostras foram preparadas pela reação de estado sólido e a caracterização do composto foi obtida usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) em conjunto com um espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS). Após as análises, a célula monoclinica com grupo espacial P21/n foi apresentada. Os pesquisadores puderam observar um pequeno aumento nos parâmetros de rede para a amostra dopada. A amostra dopada com Ce apresentou frustração magnética geométrica. Ocorreu uma pequena diminuição da temperatura de frustração da amostra

dopada em comparação com a amostra  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . A diminuição da temperatura de frustração pode ter ocorrido devido à distorção octaédrica do  $\text{MnO}_6$  e do  $\text{ReO}_6$  [38].

Ainda em 2013, ocorreu um estudo sobre os efeitos da pressão química e da pressão hidrostática sobre as propriedades estruturais e magnéticas em compostos de  $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_x\text{MnReO}_6$  com  $\text{A}=\text{Y}, \text{Ce}$ . Através da reação no estado sólido, foi realizada a pressão química por meio da dopagem desse composto com cério e ítrio. A investigação foi sobre comportamento da temperatura de frustração magnética em função da pressão externa hidrostática e da pressão química gerada pela dopagem. A pesquisadora observou, através da difração de raios X, que as amostras obtidas são monofásicas com 5% de cério, 5% e 15% de ítrio. Além disso, os resultados apontaram que a célula unitária sofre uma expansão com a dopagem sem que exista mudança de simetria.

Sobre as dopagens, elas acarretaram uma expansão da célula unitária, entretanto, a dopagem com cério gerou o aumento dos parâmetros de rede e a diminuição da temperatura de frustração. Nesse contexto, a dopagem com ítrio gerou a diminuição do parâmetro de rede  $a$ , proporcionando o aumento do sinal magnético devido à aproximação dos íons de manganês e também a um aumento da temperatura de frustração. A autora concluiu que a pressão hidrostática comprime o cristal, gerando um aumento da temperatura de frustração nas amostras. Outra conclusão é que a pressão química não possui o mesmo comportamento que a pressão hidrostática externa no composto  $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_x\text{MnReO}_6$  com  $\text{A}=\text{Y}, \text{Ce}$ . Esse comportamento existe quando comparado ao efeito da pressão hidrostática, devido à evolução da derivada da temperatura de frustração com a dopagem [35].

No ano seguinte, em 2014, foi estudada a caracterização da perovskita dupla  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  e da perovskita dopada com cério  $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ . A caracterização dos compostos obtidos foi realizada por meio das medidas de difração e absorção de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. A pesquisadora observou que a dopagem com cério acarretou no crescimento de todos os parâmetros de rede, além da expansão da célula unitária [39].

A figura 12 apresenta o formato da estrutura cristalina do composto  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Na figura 12(a), a estrutura é visualizada ao longo do eixo pseudo-cúbico  $a/b$  e pode ser visto que a rotação ocorre fora de fase dos octaedros vizinhos. A figura 12(b) expõe a estrutura ao longo do eixo cristalográfico  $c$ . Neste eixo, a rotação entre os octaedros vizinhos ocorre em fase [35].

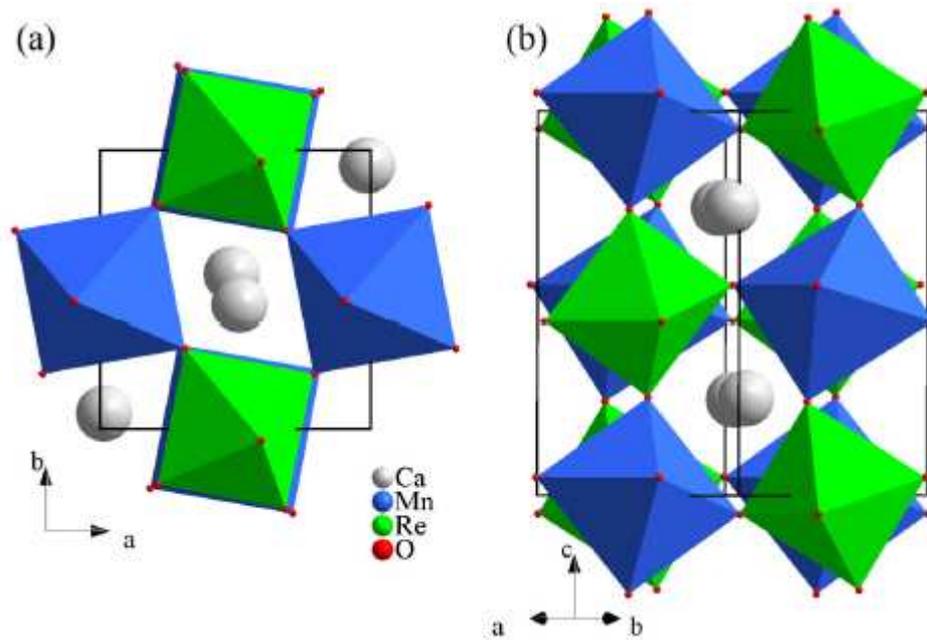


Figura 12: Estrutura do composto  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c [35].

A figura 13 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do composto  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  em formato de pastilha. Em relação ao formato e tamanho das partículas, existe uma microestrutura homogênea. De maneira geral, existe porosidade com algumas regiões densas. A autora desta pesquisa mencionou que, para aumentar a densidade na amostra, seria necessário submetê-la a mais tratamentos térmicos com temperaturas na proximidade do ponto de fusão [35].

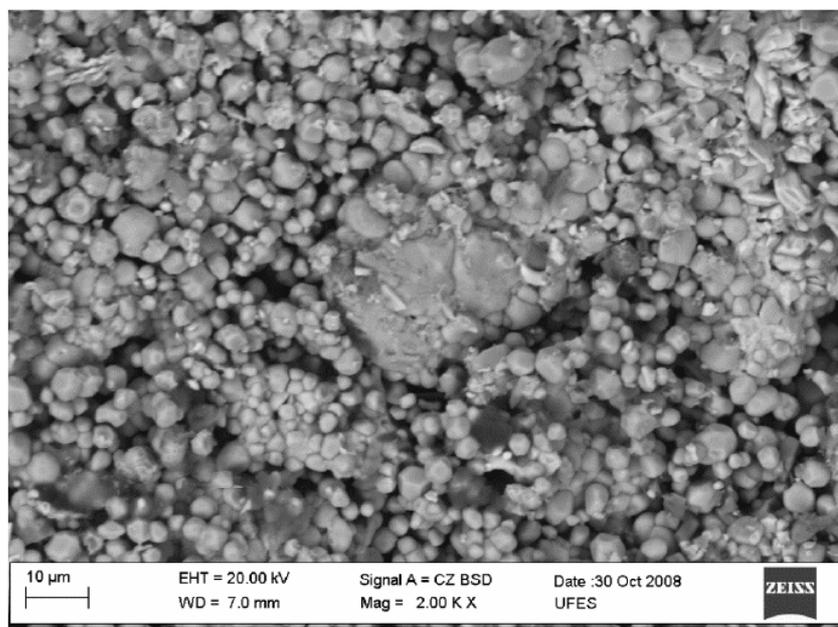


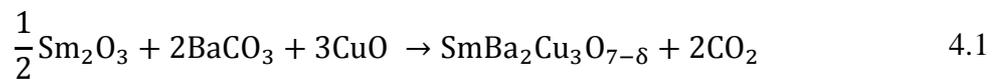
Figura 13: Micrografia de elétrons secundários do composto  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  [35].

## Capítulo 4

### MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS

#### 4.1 Preparação das cerâmicas

Amostras policristalinas supercondutoras de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Sm123) foram preparadas pela técnica da reação de estado sólido. Este processo consiste basicamente em duas etapas: a calcinação e a sinterização. Utilizou-se a seguinte proporção:



As massas atômicas dos compostos que formam o supercondutor é mostrada na tabela 2:

Tabela 2: Massas atômicas dos elementos do supercondutor.

| Átomo | Massa molar (g/mol) |
|-------|---------------------|
| Cu    | 63,5463             |
| Ba    | 137,33              |
| O     | 15,9944             |
| Sm    | 150,36              |
| C     | 12,011              |

Os reagentes apresentam as seguintes massas:

$$1 \text{ mol de } \text{Sm}_2\text{O}_3 = 2 \cdot (150,36) \text{ g} + 3 \cdot (15,9944) \text{ g} = 300,72 + 47,982 = 348,7032\text{g}$$

$$1 \text{ mol de } \text{BaCO}_3 = 137,33 \text{ g} + 12,011 \text{ g} + 3 \cdot (15,9944)\text{g} = 197,3242\text{g}$$

$$1 \text{ mol de } \text{CuO} = 63,5463 \text{ g} + 15,9944 \text{ g} = 79,5407\text{g}$$

A massa total para maceração foi escolhida para ser de 3,6 g. Desta forma, tornou-se necessário encontrar um fator (f) que indica qual a massa ideal de cada reagente:

$$\frac{\frac{1}{2} \cdot (348,7032)}{f} + \frac{2 \cdot (197,3242)}{f} + \frac{3 \cdot (79,5407)}{f} = 3,6$$

$$f = 224,3394$$

Com o valor do fator (f) encontrou-se a massa de cada conjunto de reagente utilizado na maceração. A tabela 3 apresenta os referidos valores.

Tabela 3: Massa de cada conjunto de reagente utilizado na maceração.

| Reagente                | Massa (g) |
|-------------------------|-----------|
| $\text{Sm}_2\text{O}_3$ | 0,7772    |
| $\text{BaCO}_3$         | 1,7592    |
| $\text{CuO}$            | 1,0636    |

Para a retirada da umidade, esses reagentes foram deixados no forno mufla a uma temperatura de  $200^\circ\text{C}$  por 24h. Em seguida, os pós foram pesados em uma balança analítica da marca Exacta de modelo HK-TC-220AB com precisão de  $10^{-3}$  gramas. A mistura dos pós foi feita em um almofariz de ágata por uma hora, até que possuíssem uma mistura homogênea.

Após serem macerados, os pós foram compactados utilizando um pastilhador em formato cilíndrico, com 8mm de diâmetro. A prensagem aplicada foi sob uma pressão uniaxial de 1 tonelada por 1 minuto e posteriormente sob 1,5 toneladas por mais 1 minuto. Após a compactação, as amostras foram levadas ao forno mufla JUNG-J200, situado no Laboratório de Fenômenos de Transporte (LFT) da UFES. Esse processo resulta no precursor e é chamado de calcinação, seu objetivo é a retirada do carbono.

No processo de calcinação, foi utilizada a temperatura no patamar de  $930^\circ\text{C}$ , devido a esta temperatura proporcionar menores quantidades de perda de massa das amostras, menor fusão por parte das amostras e também as amostras apresentarem melhores propriedades supercondutoras [42].

O tratamento térmico de calcinação (1º tratamento térmico) seguiu os parâmetros abaixo:

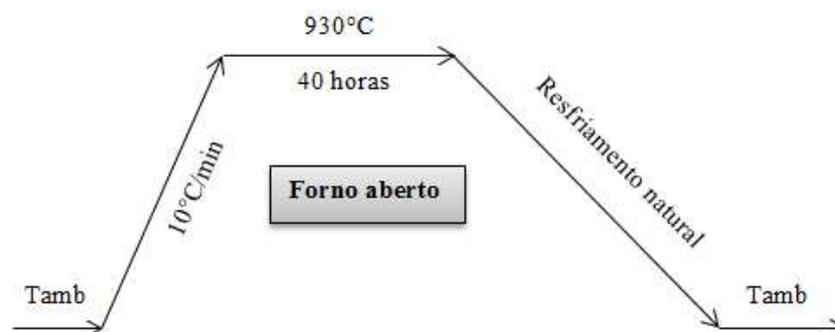


Figura 14: Diagrama do tratamento térmico de calcinação (1º tratamento térmico).

As amostras resultantes não apresentaram rachaduras e não ocorreu fusão das mesmas na navícula após o 1º tratamento térmico.

## 4.2 Síntese das cerâmicas

O processo de sinterização é o mais utilizado na produção das cerâmicas supercondutoras policristalinas. Esse método é obtido através do aquecimento em altas temperaturas de um pó prensado composto de grãos cristalinos finos. Durante a sinterização, os grãos finos são transformados em um grupo policristalino; isso ocorre em uma temperatura sempre da abaixo do ponto de fusão dos grãos [40]. O processo de sinterização é realizado em uma temperatura superior à temperatura do processo de calcinação. Através do aumento da temperatura, ocorre a elevação da velocidade de reação induzindo novas fronteiras dos grãos [41].

Esse processo acarreta na compactação dos grãos e poros da estrutura final, sendo assim, é um fator importante no comportamento das propriedades supercondutoras [29].

Após as amostras terem sido retiradas do forno mufla à temperatura ambiente, os precursores obtidos foram macerados na almofariz de ágata e peneirados mecanicamente com granometria de 160  $\mu\text{m}$ , com o objetivo de homogeneização do pó e diminuição no tamanho dos grãos. Após este procedimento, iniciou-se a preparação da dopagem.

No processo de dopagem, o pó da substância dopante ( $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ) foi peneirado mecanicamente com granometria de 5 $\mu\text{m}$ .

Esta perovskita,  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , foi estudada pela pesquisadora DEPIANTI, J. B. 2013. Em sua pesquisa foi analisado os efeitos da pressão hidrostática e química deste composto. Foi feita a substituição parcial do  $\text{Ca}^{2+}$  pelos íons de terras raras  $\text{Y}^{3+}$  (5 e 15%) e  $\text{Ce}^{4+}$  (10%). Ao final da pesquisa chegou-se a algumas conclusões, destacando-se que ambas as dopagens gerou um aumento da célula unitária, mas na dopagem com cério todos os parâmetros de rede aumentaram e a temperatura de frustração diminuiu. Na dopagem com ítrio os parâmetros de rede  $a$  diminuíram, fazendo com que ocorresse o aumento do sinal magnético devido à aproximação dos íons de manganês. Ocorreu também um aumento da temperatura de frustração.

As massas do dopante estão discriminadas na tabela 4 e foram determinadas de acordo com as massas de cada amostra do precursor:

Tabela 4: Massa do dopante relacionada com a massa do precursor.

| Massa da amostra (g) | Porcentagem do dopagem utilizado (%) | Massa do dopante: $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6(\text{g})$ |
|----------------------|--------------------------------------|---|
| (A) 0,755            | --                                   | --  |
| (B) 0,796            | 0,20                                 | 0,001595 ~ 0,001600                                     |
| (C) 0,798            | 0,50                                 | 0,00399 ~ 0,00400                                       |
| (D) 0,796            | 1,0                                  | 0,00796 ~ 0,00800                                       |
| (E) 0,800            | 1,5                                  | 0,012   |

Após a pesagem do elemento dopante de cada amostra, conforme mencionado acima, foi realizada a mistura do pó do elemento dopante com o pó do precursor de cada amostra, e a substância final de cada mistura foi macerada na almofariz de ágata por 1 hora. Após essa etapa, os pós, separadamente, foram submetidos novamente à prensagem sob uma pressão uniaxial de 1 tonelada por 1 minuto e posteriormente sob 1,5 toneladas por mais 1 minuto. Deu-se início ao processo de síntese.

O processo de síntese (2º tratamento térmico) foi realizado no forno tubular EDG-7000 da seguinte forma: O aquecimento foi realizado com taxa de 5°C/min até 900°C, permanecendo por 5min e 2°C/min até atingir a temperatura de 1060°C, mantendo-se nesse patamar por 30 minutos. O início do resfriamento ocorreu a 5°C/min até atingir o patamar de 520°C, no qual permaneceu por 24 horas (ver figura 15). Após esse momento, chegou-se à temperatura ambiente com uma taxa de 5°C/min. O fluxo de oxigênio utilizado em todo o tratamento térmico foi de 60 bolhas/min.

Utilizou-se, no patamar superior, a temperatura de 1060°C, pois com a utilização desse parâmetro espera-se que as amostras apresentem melhor formação da fase ortorrômbica [19].

Na etapa em que a temperatura permanece em 520°C é quando o oxigênio interpenetra na amostra [32].

Os parâmetros da primeira síntese (2º tratamento térmico) são apresentados na figura 15:

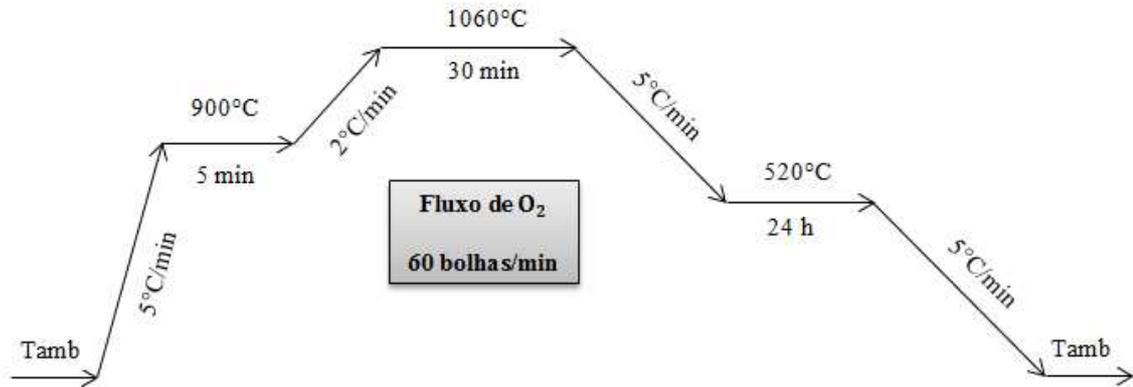


Figura 15: Diagrama do tratamento térmico de sinterização (2º tratamento térmico).

Após a realização do tratamento térmico da primeira síntese (2º tratamento térmico), não foi observada fusão por parte das amostras na navícula e as mesmas não apresentaram sinais de trincas aparentes.

A tabela 5 apresenta as comparações das massas das 10 amostras antes e após o tratamento térmico de síntese (2º tratamento térmico):

Tabela 5: Comparação das massas das pastilhas antes e após o processo de síntese (2º tratamento térmico).

| Amostra          | Massa da amostra<br><u>Antes</u> da síntese (g) | Massa da amostra<br><u>Após</u> a síntese (g) | Massa<br>perdida após<br>a síntese (g) | (%) perdida |
|------------------|---|---|--|-------------|
| A1 – Sem dopagem | 0,373   | 0,366   | 0,007                                  | 1,87        |
| A2 – Sem dopagem | 0,369   | 0,369   | 0                                      | 0           |
| B1 - 0,20%       | 0,382   | 0,377   | 0,005                                  | 1,30        |
| B2 - 0,20%       | 0,384   | 0,380   | 0,004                                  | 1,04        |
| C1 - 0,50%       | 0,386   | 0,382   | 0,004                                  | 1,03        |
| C2 - 0,50%       | 0,381   | 0,376   | 0,005                                  | 1,31        |
| D1 - 1,0%        | 0,393   | 0,389   | 0,004                                  | 1,01        |
| D2 - 1,0%        | 0,374   | 0,370   | 0,004                                  | 1,06        |
| E1 - 1,5%        | 0,388   | 0,382   | 0,006                                  | 1,54        |
| E2 - 1,5%        | 0,397   | 0,392   | 0,005                                  | 1,25        |
| <b>Média:</b>    |   |   |  |             |
|                  |   |   |  | 1,14%       |

Observação: Após o tratamento térmico de calcinação (1º tratamento térmico), foram obtidas 5 amostras, conforme mencionado anteriormente. Para a realização do processo da primeira síntese (2º tratamento térmico), dividiu-se cada uma das amostras em duas porções, totalizando ao final 10 amostras cilíndricas com 8mm de diâmetro. A divisão ocorreu com o objetivo de facilitar as caracterizações posteriores, porém, antes de iniciar o 3TTT, foi observado que não seria necessária a existência das 10 amostras e, por isso, antes do início do 3TTT, as mesmas foram unidas conforme as suas referidas dopagens, formando novamente um total de 5 amostras cilíndricas com 8mm de diâmetro.

Com o objetivo de obtenção de maiores quantidades de porcentagem de fase ortorrômbica nas amostras, realizou-se um terceiro tratamento térmico, tido como segunda síntese (3º tratamento térmico).

O 2º tratamento térmico e o 3º tratamento térmico foram similares, a única particularidade está no resfriamento final, em que no 2º tratamento térmico foi de 5°C/min e no 3º tratamento térmico foi de 1°C/min. Essa modificação ocorreu pelo fato de que quanto menor a taxa de resfriamento até a temperatura ambiente maior a chance da amostra apresentar a fase ortorrômbica [49]. A fase tetragonal não é supercondutora e a fase ortorrômbica apresenta uma grande propriedade supercondutora e temperatura de transição para o estado supercondutor, sendo a propriedade supercondutora dependente do teor de oxigênio [50].

Os parâmetros da segunda síntese (3º tratamento térmico) são apresentados na figura 16:

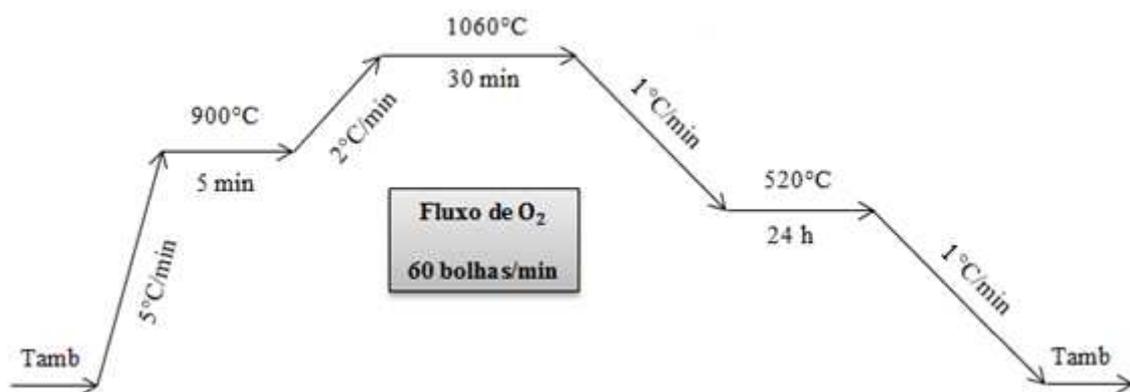


Figura 16: Diagrama do tratamento térmico de sinterização (3º tratamento térmico).

Após a realização do tratamento térmico da segunda síntese (3º tratamento térmico), não foi observado fusão por parte das amostras na navícula e as mesmas não apresentaram sinais de trincas aparentes.

A tabela 6 apresenta as comparações das massas das 5 amostras antes e após o tratamento térmico da segunda síntese (3º tratamento térmico):

Tabela 6: Comparação das massas das amostras de antes e após o processo da segunda síntese (3º tratamento térmico).

| Amostra         | Massa da amostra                    | Massa da amostra                  | Massa perdida              | Massa perdida (%) |
|-----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------|
|                 | <u>Antes</u> da segunda síntese (g) | <u>Após</u> a segunda síntese (g) | após a segunda síntese (g) |                   |
| (A) Sem dopagem | 0,630                               | 0,625                             | 0,005                      | 0,79              |
| (B) 0,20%       | 0,377                               | 0,376                             | 0,001                      | 0,26              |
| (C) 0,50%       | 0,509                               | 0,504                             | 0,005                      | 0,98              |
| (D) 1,0%        | 0,526                               | 0,523                             | 0,003                      | 0,57              |
| (E) 1,5%        | 0,502                               | 0,497                             | 0,005                      | 0,99              |
|                 |                                     |                                   |                            | Média: 0,71 %     |

## 4.3 Difração de Raios X

### 4.3.1 Lei de Bragg

Os raios X contêm altas energias e comprimentos de onda curtos. Uma parte do feixe se dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão ligados a cada átomo ou íon que se localiza na direção do feixe. Isto ocorre no momento em que um feixe de raios X incide sobre o material sólido [41].

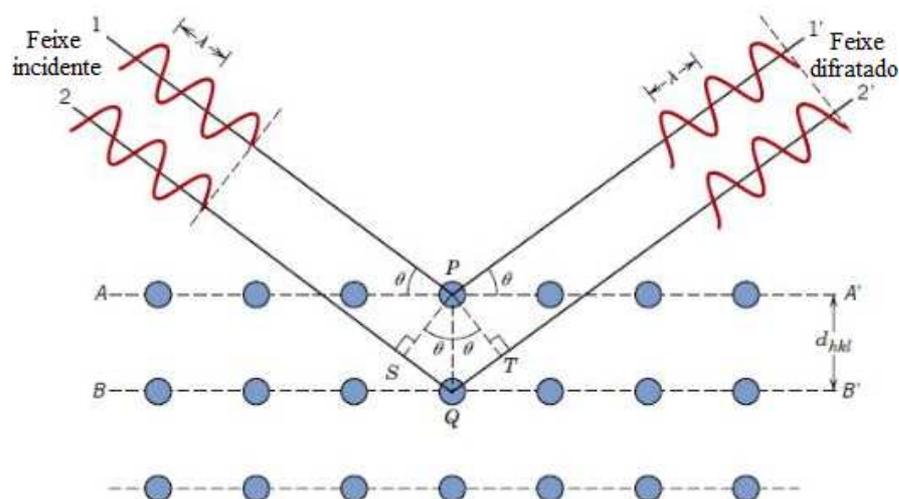


Figura 17: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B) [41].

A figura 17 apresenta a ocorrência da condição de difração. Tomando como base os dois planos de átomos paralelos  $A - A'$  e  $B - B'$ , considera-se que eles estão separados por um espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  e neles contêm os mesmos índices de Miller,  $h$ ,  $k$  e  $l$ . Existem dois raios neste feixe, nomeados como 1 e 2 e são espalhados pelos átomos P e Q. Quando a diferença entre as dimensões das trajetórias 1-P-1' e 2-Q-2' ( $\overline{SQ} + \overline{QT}$ ) forem iguais a um número inteiro ( $n$ ) de comprimento de onda, ocorrerá interferência dos raios dispersos 1' e 2', devido a um ângulo  $\theta$  em relação aos planos. A equação abaixo representa a lei de Bragg [41]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta, \quad 4.2$$

onde:

$n$  = ordem da reflexão;

$\lambda$  = comprimento de onda;

$d_{hkl}$  = distância interplanar;

$\theta$  = ângulo de incidência.

### 4.3.2 Técnica de difração

A principal aplicação desta técnica é na determinação da estrutura cristalina da substância, na qual se utiliza uma amostra com partículas finas e orientadas aleatoriamente. Estas partículas são expostas a uma radiação X monocromática. As partículas são chamadas de cristal e possuem inúmeras orientações aleatórias que fazem com que as partículas fiquem orientadas corretamente de maneira que todos os conjuntos de planos cristalográficos fiquem disponíveis para difração.

A figura 18 apresenta o diagrama esquemático de um difratômetro. Neste equipamento é possível determinar os ângulos em que ocorre a difração em amostras pulverizadas [41].

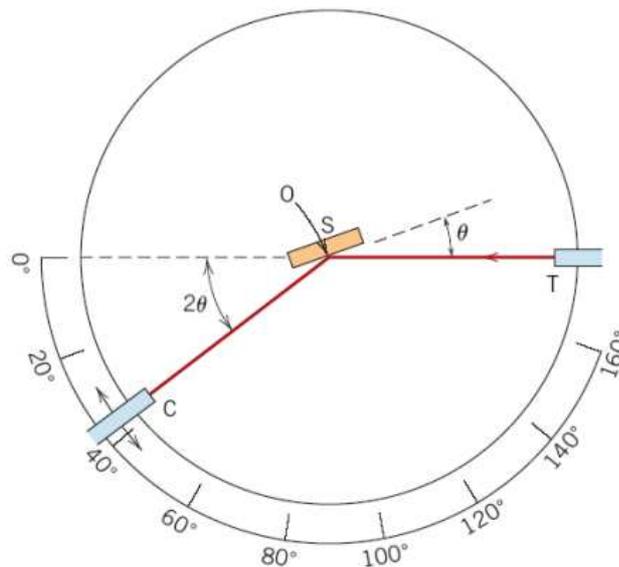


Figura 18: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X [41].

Onde:

T = fonte dos raios X; S = amostra; C = detector e O = eixo ao redor do qual a amostra e o detector giram.

### 4.3.3 Funcionamento do difratômetro

A fonte de raios X, o contador e a amostra ficam sobre um mesmo plano.

A amostra está localizada na chapa plana S, onde fica de maneira que ocorrem rotações ao redor do eixo O. O eixo O situa-se perpendicularmente ao plano da página. O ponto T é responsável por gerar o feixe monocromático de raios X e o ponto C corresponde ao contador, onde são detectadas as intensidades dos feixes difratados. Esse contador localiza-se sobre uma plataforma móvel, que pode ser girado ao redor do eixo O.

A amostra e a plataforma ficam conectadas fazendo com que uma rotação da amostra, com um ângulo  $\theta$ , seja seguida de uma rotação de  $2\theta$  do contador. Esse fenômeno ocorre fazendo com que os ângulos incidentes e de reflexão fiquem iguais.

No difratômetro existe um registrador, em que enquanto o contador movimenta-se a uma velocidade angular constante, o registrador gera a intensidade do feixe difratado em função de  $2\theta$ . O ângulo de difração é tido como  $2\theta$  e é medido de forma experimental. Em um difratograma, os picos com alta intensidade ocorrem quando a lei de Bragg é satisfatória por planos cristalográficos [41].

## Aparato experimental

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 (UFES). Conforme visto na figura 19.

A radiação utilizado foi  $\text{CuK}\alpha$  e  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , ângulo inicial de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  com o passo de  $0,01$ , tamanho da fenda (*slit*) de  $0,5$  e lentes divergentes.



Figura 19: Difrator de raios X utilizado pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo [42].

## 4.4 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é utilizado para analisar a superfície de uma amostra sólida. Esse aparelho é capaz de gerar imagens de alta resolução, tendo uma ampliação de até 300.000 vezes [43].

A partir do MEV, é possível obter informações sobre a morfologia da amostra sólida analisada. Outra particularidade desse aparelho é a aparência tridimensional da imagem das amostras, que ocorre devido à grande profundidade de campo.

O MEV convencional (figura 22) funciona a partir do lançamento de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra, e a varredura está diretamente relacionada com este feixe incidente. Esse aparelho apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo, conforme vistos na figura 20 [44].

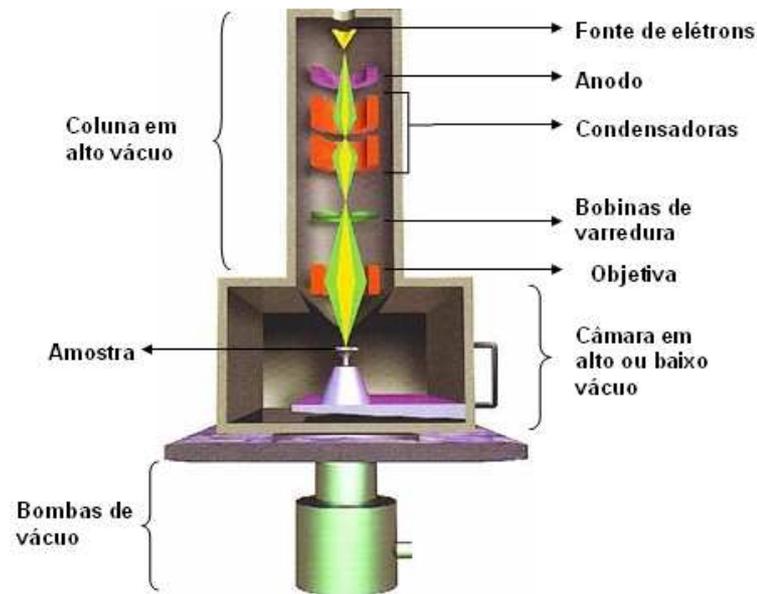


Figura 20: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV [45].

Existem, nesse aparato, as bobinas de deflexão, sendo elas as responsáveis pelo direcionamento do feixe; através dele é proporcionada a varredura da superfície da amostra segundo uma malha retangular.

Diversos aparelhos utilizam como fonte de elétrons o filamento de tungstênio (W) aquecido. A faixa de operação de tensões de aceleração varia de 1 a 50 kV. O aceleração do feixe é dado através da alta tensão formada entre o filamento e o anodo. Posteriormente, ocorre a focalização da amostra pelas lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4nm. A partir da ligação do feixe com a amostra, são formados elétrons e fótons, coletados pelos detectores, sendo, ao final, transformados em sinal de vídeo.

A imagem é formada em decorrência da ampliação do sinal adquirido de uma ligação entre o feixe eletrônico e a amostra, sendo assim a imagem surgida através do sinal captado pode proporcionar diversas características. Alguns sinais são dados pela amostra, sendo eles os utilizados para obtenção da imagem, oriundos dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários (“*secondary electron*” – SE) no MEV ocorrem devido à interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Esses elétrons formam imagens com alta resolução (3-5nm) e são de baixa energia (<50eV). O relevo da amostra é um fator importante para o desenvolvimento do contraste da imagem. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra, têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm.

Os elétrons retroespalhados (“*backscattering electron*”- BSE) possuem energia variante entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Destaca-se que os elétrons retroespalhados que possuem energia próxima à dos elétrons primários são os que possuem espalhamento elástico. Outra característica importante dos elétrons retroespalhados de alta energia é a sua derivação de camadas mais superficiais da amostra, característica que ocorre devido ao fato de serem resultantes de uma colisão elástica. O sinal de BSE se origina das interações tidas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação, abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário.

Esses elétrons são capazes de fornecer diferentes informações relacionadas ao contraste apresentado. Apresenta-se uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) e a imagem da composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) [44].

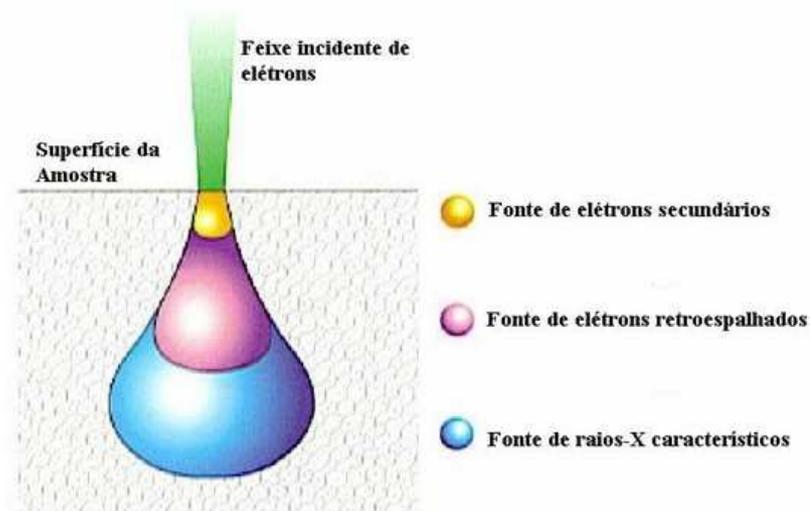


Figura 21: Desenho esquemático do volume de interação [45].

A região tida por volume de interação (figura 21) é aquela onde os sinais são gerados, sendo estes os que são detectados e empregados na produção da imagem e para a microanálise. Dependendo da amostra, o feixe poderá se correlacionar com a região de incidência da amostra com uma profundidade variante entre 1  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$  [45].

A resolução das imagens em um MEV pode ser influenciada pelos seguintes parâmetros: tensão de aceleração dos elétrons; corrente da sonda: quanto maior a corrente, maior é o diâmetro do feixe; a distância de trabalho, que é a distância entre a amostra e a lente objetiva. Quanto menor a distância de trabalho, melhor será a resolução.

A resolução do MEV irá depender do tamanho da zona da direção de onde vem o sinal obtido para formar a imagem.

Quando uma amostra sólida é bombardeada por um feixe de elétrons, irá ocorrer a microanálise eletrônica, considerada uma medida de raios X. As linhas de raios X obtidas são diferenciadas para cada número atômico da amostra, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação.

A técnica de EDS consiste no princípio em que a energia de um fóton ( $E$ ) está diretamente relacionada à frequência eletromagnética  $\nu$  na relação  $E = h \cdot \nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck. Os comprimentos de onda são medidos de modo simultâneo, isto ocorre devido aos fótons com energias pertencentes a todo espectro de raios X alcançarem o detector de raios X praticamente de modo simultâneo, sendo dessa forma uma medição rápida.

Na técnica do WDS (análise por dispersão de comprimento de onda) ocorre a separação dos raios X através da difração dos fótons incidentes que são característicos dos elementos presentes no local bombardeado pelo feixe de elétrons do canhão do MEV. A teoria da lei de Bragg rege a relação entre o comprimento da onda de raios X,  $\lambda$ , e o ângulo  $\theta$  pertencente à incidência do feixe para a interferência. Finalmente chega-se a expressão responsável por esta ocorrência:

$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$  onde  $d$  é o espaçamento interplanar da família de planos difratados e  $n$  é um número inteiro.

A zona analisada será aquela onde o feixe PE será percorrido. Poderá ocorrer a análise de toda a superfície, quando a operação for no modo varredura (formação de uma imagem).

O detector é o componente que determina a energia recebida dos fótons, proporcionando, assim, o desenho do esboço do histograma da energia dos fótons (keV) pelo número de fótons recebidos (contagens). Com a utilização de um banco de dados composto com o histograma de cada elemento, é possível realizar a interpretação dos espectros obtidos.

Torna-se possível conhecer as quantidades dos elementos analisados. Para isto é necessário uma boa escolha da tensão de aceleração relacionada com os elementos analisados [44].

## Aparato experimental do MEV

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizadas neste trabalho foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JEM-1400 (figura 22), disponível no Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) – UFES.



Figura 22: Microscópio eletrônico de Varredura JEOL JEM-1400, do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) – Universidade Federal do Espírito Santo.

## Tamanho médio das junções

Os tamanhos médios das junções de cada amostra foram descobertos por meio de uma análise quantitativa, em que utilizou-se as imagens obtidas pelo MEV. Os resultados obtidos foram apresentados em formato de histogramas e os ajustes necessários ocorreram com auxílio de uma função de densidade de distribuição gama. Essa função é definida pela seguinte expressão [46]:

$$f(x) = \begin{cases} \left(\frac{1}{\beta}\right)^\alpha \frac{x^{\alpha-1} e^{-x/\beta}}{\Gamma(\alpha)}, & \text{se } x \geq 0 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad 4.5$$

Onde  $\Gamma(\alpha)$  é tida como função gama e é dada por:

$$\Gamma(\alpha) = \begin{cases} \int_0^{\infty} u^{\alpha-1} e^{-u} du & \alpha \in \mathbb{R} \\ (\alpha - 1)! & \alpha \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad 4.6$$

A distribuição gama é composta unicamente por valores positivos, sendo assim, os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  são positivos e estão relacionados à função de densidade da distribuição gama. A função de distribuição gama é adequada para determinar as dimensões médias das junções entre grãos devido a só existirem se possuírem um valor real positivo e diferente de zero.

Utilizou-se o desvio padrão  $\sigma_{Padrão}$  para alcançar os valores das incertezas associadas às medidas dos tamanhos das junções:

$$\mu = \alpha\beta \quad 4.7$$

$$\sigma = \sqrt{\alpha\beta^2} \quad 4.8$$

O valor da incerteza é tido da seguinte maneira:

$$\sigma_{\mu} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} 0,005 \quad 4.9$$

Onde:

$N$  = é a quantidade de medidas de tamanho de junção para cada amostra

$\mu$  = valor médio de junção

$\sigma_{Padrão}$  = dispersão de tamanho de grão

$\sigma_{\mu}$  = desvio tido a partir do cálculo da média

Sendo assim, o desvio padrão ( $\sigma_{Padrão}$ ) apresentará o seguinte formato:

$$\sigma_{Padrão} = \sqrt{\sigma_{\mu}^2 + 0,005^2} \quad 4.10$$

Onde:

0,005 = incerteza sistemática gerada pelo programa

$\sigma_{Padrão}$  = desvio padrão

Para a realização das distribuições estatísticas dos tamanhos das junções das amostras através das imagens de MEV, realizou-se medidas dos diversos segmentos de reta que definem uma junção entre 2 ou mais grãos. Nas análises visuais, utilizou-se o software de análise de imagens ImageJ, que gerou uma incerteza de 0,005 [19] [32].

Durante a análise microestrutural, cada amostra foi submetida à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e, por meio dessas imagens, foi possível obter o fator de conversão dos

valores obtidos (em mm) para a ordem de grandeza real (em  $\mu\text{m}$ ). Com o objetivo de obtenção de uma alta precisão dos tamanhos médios das junções, cada imagem foi dividida em 4 quadrantes distintos, sendo que em cada região foram realizadas 400 medições, totalizando ao final 1600 medições para cada micrografia.

Ao final da contagem, os valores obtidos dos tamanhos das junções (contorno dos grãos) foram organizados em histogramas e analisados com o auxílio da Função Densidade da Distribuição Gama. Foi utilizado o *software* Wolfram Mathematica 9 para ajustar os valores [47], como mostrados nas figuras 36, 37, 38, 39 e 40.

## Capítulo 5

# CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 5.1 Difração de Raios X

Neste trabalho, foi utilizado o método de difração do pó de raios X para a identificação e caracterização da amostra  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Sm123). Esse método foi utilizado com o objetivo de avaliar as fases presentes em cada amostra e comparar o difratograma de raios X com a base de dados cristalográfica. Antes da realização de cada difração, a cerâmica foi macerada. Em seguida o pó foi peneirado mecanicamente de modo a obter partículas com dimensões reduzidas granometria de  $160\mu\text{m}$ . Este procedimento foi realizado após os tratamentos térmicos.

As difrações de raios X foram realizadas em um intervalo de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , com um passo de  $0,01^\circ$  e com o comprimento de onda do cobre ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ). Os resultados do difratograma de cada amostra estão apresentados nas figuras 23, 24 e 25.

Através do método de Passos [33] foi possível fazer a contabilização dos compostos (fases) presentes em cada difratograma. As fichas cristalográficas que melhor descrevem a composição das cerâmicas foram:

- Ficha 41-171 para identificar a fase Sm-123 com estrutura cristalina ortorrômbica;
- Ficha 44-0134 para identificar a fase Sm-123 com estrutura cristalina tetragonal;
- Ficha 01-0746 para identificar o composto BaO;
- Ficha 30-0123 para identificar o composto  $\text{BaCuO}_2$ .

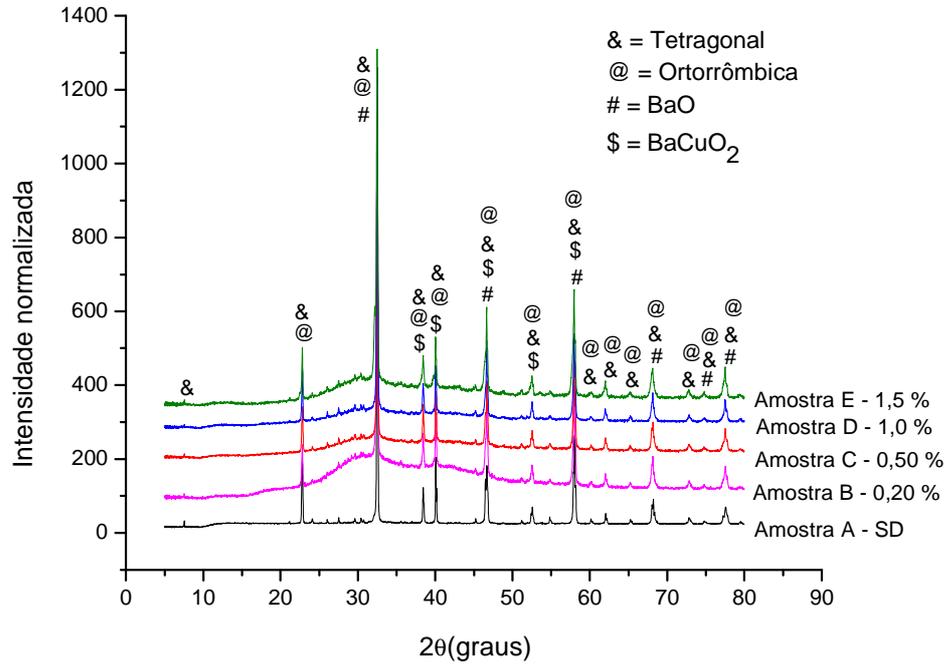


Figura 23: Difratomogramas de raios X das amostras com diferentes dopagens de Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> – 1TTT.

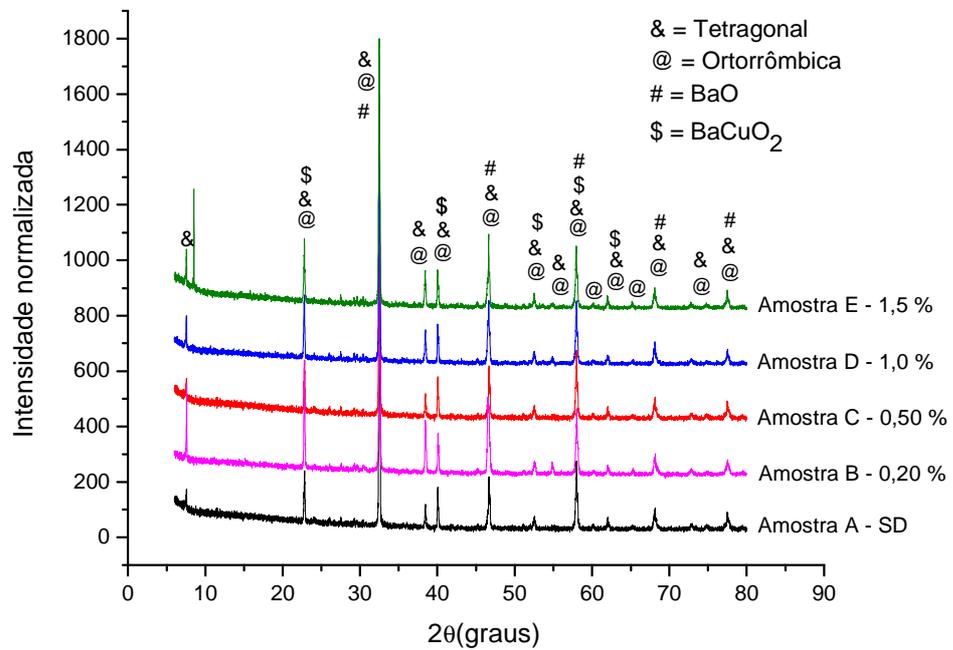


Figura 24: Difratomogramas de raios X das amostras com diferentes dopagens de Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> – 2TTT.

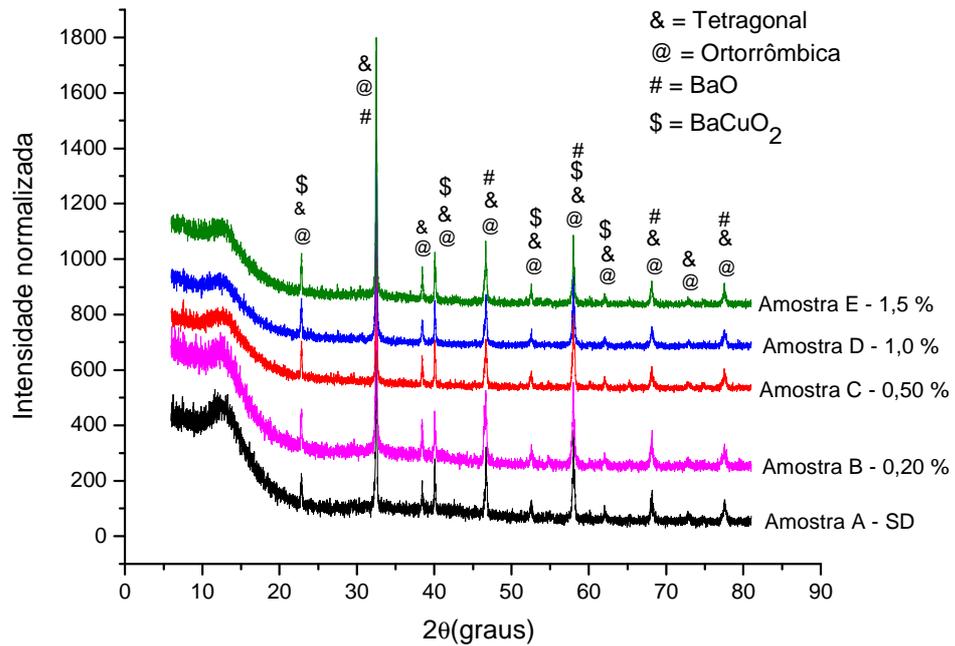


Figura 25: Difratogramas de raios X das amostras com diferentes dopagens de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6 - 3\text{TTT}$ .

De acordo com estes resultados, a fase predominante é  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com duas estruturas cristalinas (ortorrômbica e tetragonal) e fases espúrias. Além disso, nenhum pico de difração foi relacionado ao dopante  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .

Para cada difratograma, foi realizado o cálculo da área sob cada pico usando a função gaussiana. O uso de gaussiana se justifica pois elas se ajustam bem aos picos em todo intervalo do espectro de raios X ( $2\theta = 5^\circ$  a  $80^\circ$ ). Foi admitido que a área de uma fase dividida pela área total do espectro representa a proporção da fase presente na cerâmica. Assim, pôde-se comparar o ângulo característico de cada pico com as respectivas fichas cristalográficas [33]. Os referidos resultados podem ser vistos nas tabelas 7, 8 e 9:

Tabela 7: Porcentagem da separação de fase das amostras – 1TTT.

| Amostras | Sm 123<br>Tetragonal<br>(%) | Sm 123<br>Ortorrômbica<br>(%) | BaO (%) | BaCuO <sub>2</sub><br>(%) | Picos não<br>identificados<br>(%) |
|----------|-----------------------------|-------------------------------|---------|---------------------------|-----------------------------------|
| (A) SD   | 41,2                        | 41,2                          | 13,6    | 1,3                       | 2,7                               |
| (B) 0,2% | 43,6                        | 32,4                          | 19,7    | 3,3                       | 1                                 |
| (C) 0,5% | 45,4                        | 34,7                          | 17,2    | 1,4                       | 1,3                               |
| (D) 1%   | 45,7                        | 32,3                          | 20,5    | 1,3                       | 0,2                               |
| (E) 1,5% | 33,5                        | 43,9                          | 16,1    | 3,3                       | 3,2                               |

Tabela 8: Porcentagem da separação de fase das amostras – 2TTT.

| Amostras | Sm 123<br>Tetragonal<br>(%) | Sm 123<br>Ortorrômbica<br>(%) | BaO (%) | BaCuO <sub>2</sub><br>(%) | Picos não<br>identificados<br>(%) |
|----------|-----------------------------|-------------------------------|---------|---------------------------|-----------------------------------|
| (A) SD   | 50,4                        | 21,6                          | 24,5    | 0,5                       | 3                                 |
| (B) 0,2% | 45                          | 31                            | 15,5    | 0,7                       | 7,8                               |
| (C) 0,5% | 55,5                        | 29,9                          | 7,4     | 2                         | 5,2                               |
| (D) 1%   | 43,6                        | 29,5                          | 18,3    | -                         | 8,6                               |
| (E) 1,5% | 48,5                        | 33                            | 8,9     | 3                         | 6,6                               |

Tabela 9: Porcentagem da separação de fase das amostras – 3TTT.

| Amostras | Sm 123<br>Tetragonal<br>(%) | Sm 123<br>Ortorrômbica<br>(%) | BaO (%) | BaCuO <sub>2</sub><br>(%) | Picos não<br>identificados<br>(%) |
|----------|-----------------------------|-------------------------------|---------|---------------------------|-----------------------------------|
| (A) SD   | 50                          | 28,4                          | 6,4     | 2,3                       | 12,9                              |
| (B) 0,2% | 49,1                        | 24,9                          | 14,7    | 2,7                       | 8,6                               |
| (C) 0,5% | 66,1                        | 16,3                          | 7,9     | 1,8                       | 7,9                               |
| (D) 1%   | 41,1                        | 21,5                          | 18,6    | 2,8                       | 16                                |
| (E) 1,5% | 43,9                        | 24,4                          | 18,9    | 1,8                       | 11                                |

Através do *software* CELREF [48], foi obtido os parâmetros de rede para cada uma das estruturas cristalinas do supercondutor. Os valores estão resumidos nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10: Parâmetros de rede das amostras – 2TTT.

| Parâmetros de rede da fase Sm-123, Tetragonal   |            |           |             |                          |
|---|------------|-----------|-------------|--------------------------|
| Amostras  | a (Å)      | b (Å)     | c (Å)       | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
| (A)SD   | 3,892 (1)  | 3,892 (1) | 11,6457 (2) | 176,44 (4)               |
| (B) 0,2%  | 3,893 (1)  | 3,893 (1) | 11,6464 (4) | 176,53 (6)               |
| (C) 0,5%  | 3,893 (1)  | 3,893 (1) | 11,6454 (2) | 176,48 (6)               |
| (D) 1%  | 3,891 (1)  | 3,891 (1) | 11,6475 (2) | 176,39 (4)               |
| (E) 1,5%  | 3,892 (1)  | 3,892 (1) | 11,6461 (2) | 176,42 (5)               |
| Parâmetros de rede da fase Sm-123, Ortorrômbica |            |           |             |                          |
| Amostras  | a (Å)      | b (Å)     | c (Å)       | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
| (A)SD   | 3,9007 (9) | 3,849 (3) | 11,717 (4)  | 175,9 (1)                |
| (B) 0,2%  | 3,9008 (8) | 3,845 (2) | 11,722 (2)  | 175,8 (1)                |
| (C) 0,5%  | 3,8993 (8) | 3,851 (4) | 11,728 (3)  | 176,1 (2)                |
| (D) 1%  | 3,9008 (8) | 3,848 (3) | 11,723 (3)  | 175,9 (1)                |
| (E) 1,5%  | 3,9005 (8) | 3,848 (4) | 11,723 (2)  | 175,9 (2)                |

Tabela 11: Parâmetros de rede das amostras – 3TTT.

| Parâmetros de rede da fase Sm-123, Tetragonal   |            |            |             |                          |
|---|------------|------------|-------------|--------------------------|
| Amostras  | a (Å)      | b (Å)      | c (Å)       | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
| (A)SD   | 3,8911 (9) | 3,8911 (9) | 11,6509 (3) | 176,40 (4)               |
| (B) 0,2%  | 3,894 (1)  | 3,894 (1)  | 11,6409 (2) | 176,51(6)                |
| (C) 0,5%  | 3,8925 (9) | 3,8925 (9) | 11,6460 (1) | 176,45 (4)               |
| (D) 1%  | 3,8922 (8) | 3,8922 (8) | 11,6406 (2) | 176,34 (3)               |
| (E) 1,5%  | 3,892 (1)  | 3,892 (1)  | 11,6463 (1) | 176,46 (4)               |
| Parâmetros de rede da fase Sm-123, Ortorrômbica |            |            |             |                          |
| Amostras  | a (Å)      | b (Å)      | c (Å)       | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
| (A)SD   | 3,898 (1)  | 3,851 (3)  | 11,721 (4)  | 176,0 (2)                |
| (B) 0,2%  | 3,900 (1)  | 3,846 (4)  | 11,728 (4)  | 175,9 (2)                |
| (C) 0,5%  | 3,9004 (7) | 3,848 (3)  | 11,725 (3)  | 176,0 (1)                |
| (D) 1%  | 3,899 (1)  | 3,850 (4)  | 11,722 (3)  | 176,0 (2)                |
| (E) 1,5%  | 3,900 (1)  | 3,850 (4)  | 11,723 (4)  | 176,1 (2)                |

Estes resultados indicam uma pequena alteração nos valores característicos das células unitárias das composições do tipo Sm 123. Os valores das fichas cristalográficas são: o volume para a estrutura tetragonal é de 176,44 Å e para a estrutura ortorrômbica é 175,85 Å. Em nossa opinião, a dopagem influenciou nos números de portadores de cargas nos planos Cu-O e isto modificou os parâmetros de rede.



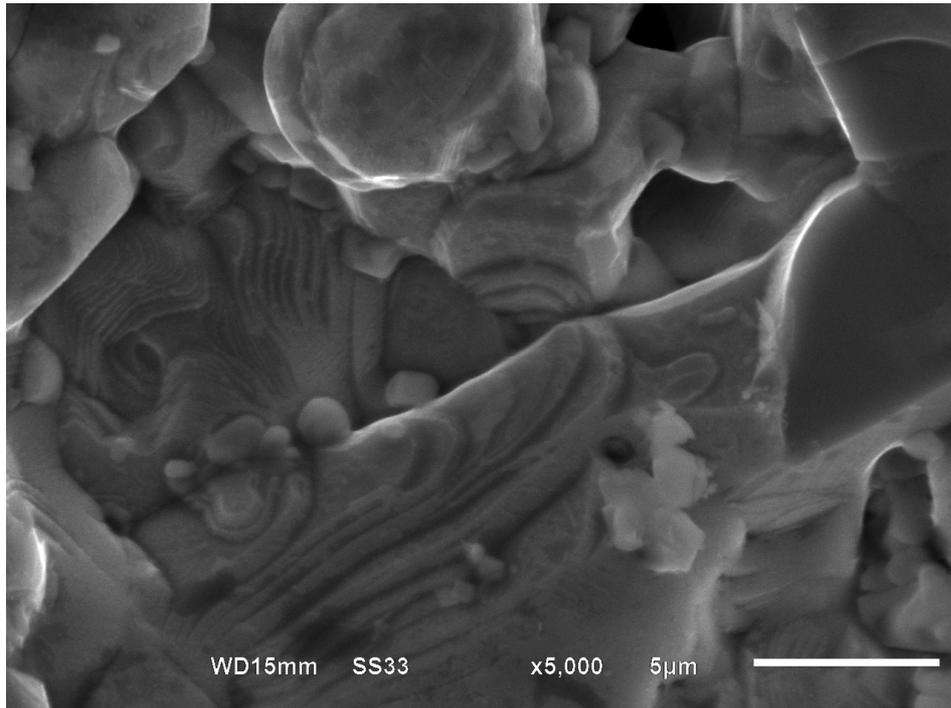


Figura 27: Micrografia do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  preparado sem dopagem, mostrando a formação das lamelas.

Amostra B - 0,20% de dopagem

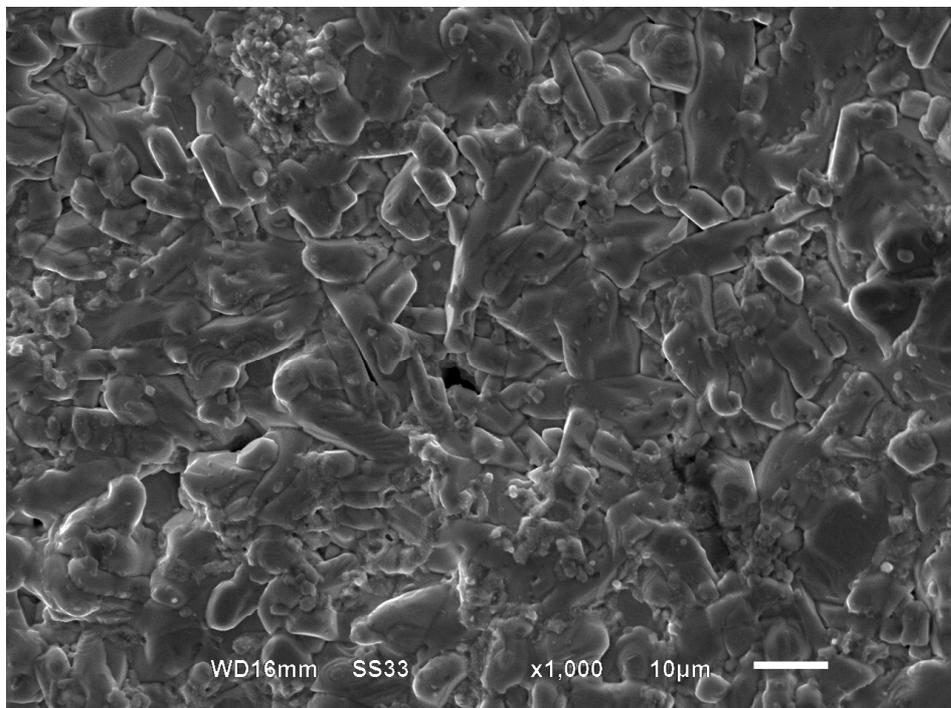


Figura 28: Micrografia do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopado com 0,20% de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .

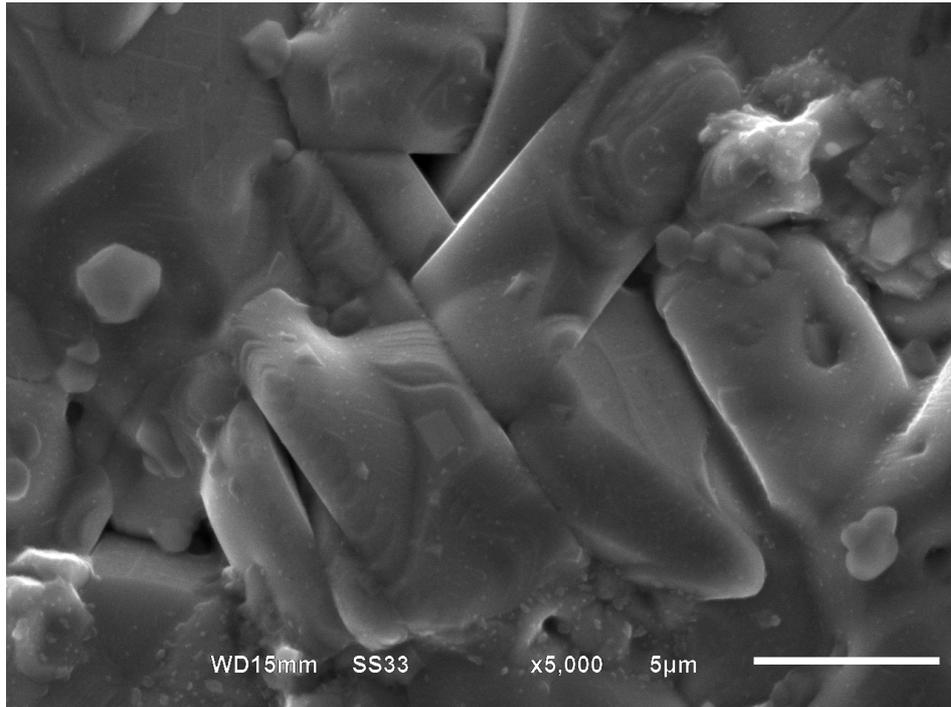


Figura 29: Micrografia do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopado com 0,20% de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , mostrando a formação das lamelas.

Amostra C - 0,50% de dopagem

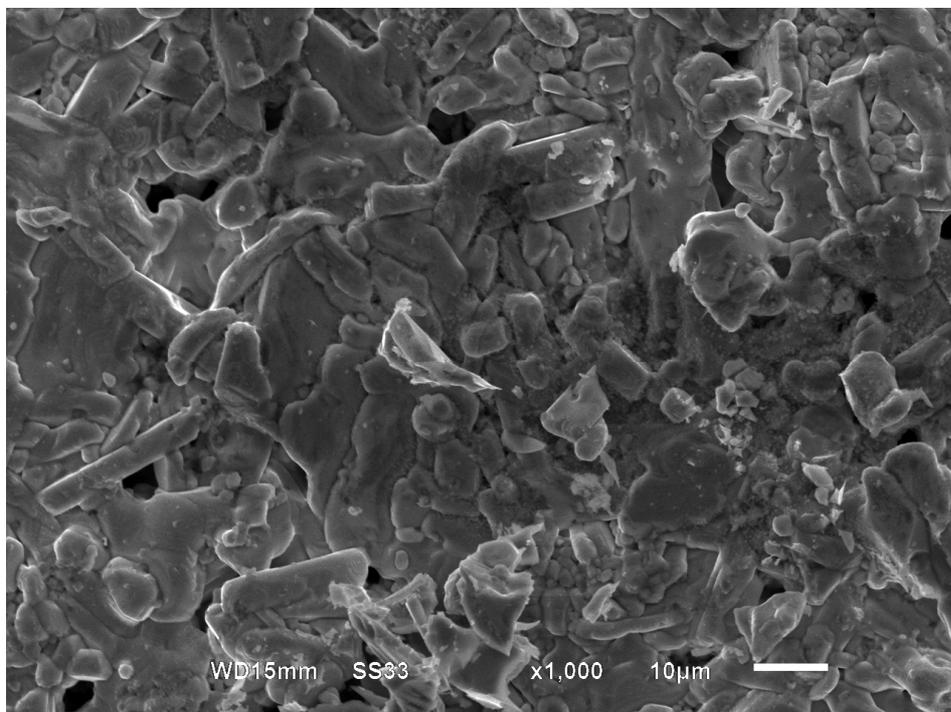


Figura 30: Micrografia do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopado com 0,50% de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .

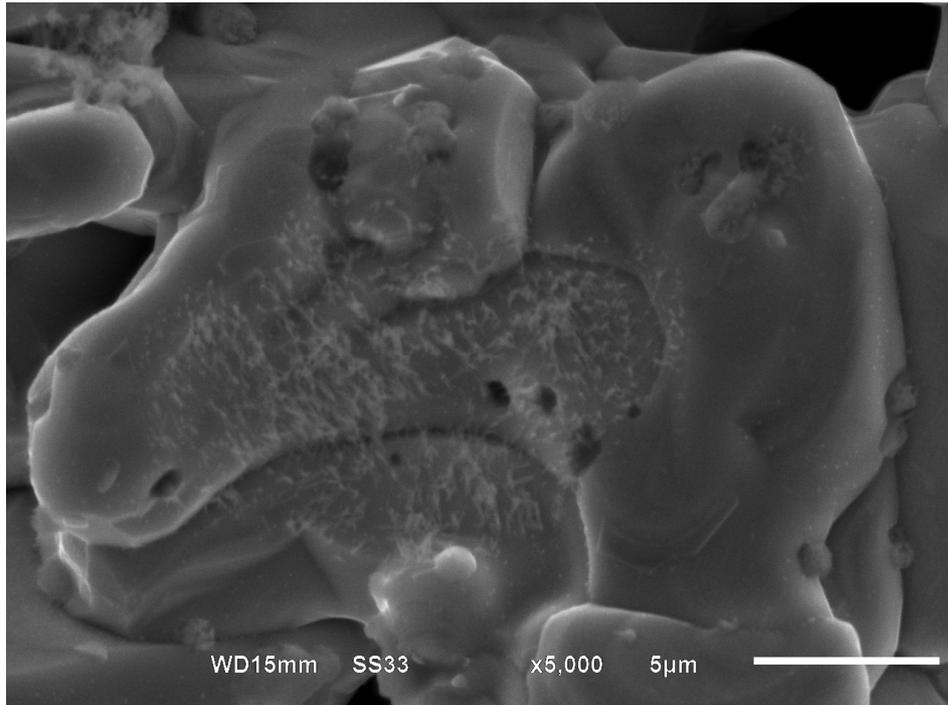


Figura 31: Micrografia do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  dopado com 0,50% de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  mostrando partículas com estrutura diferente da matriz.

Amostra D-1,0% de dopagem

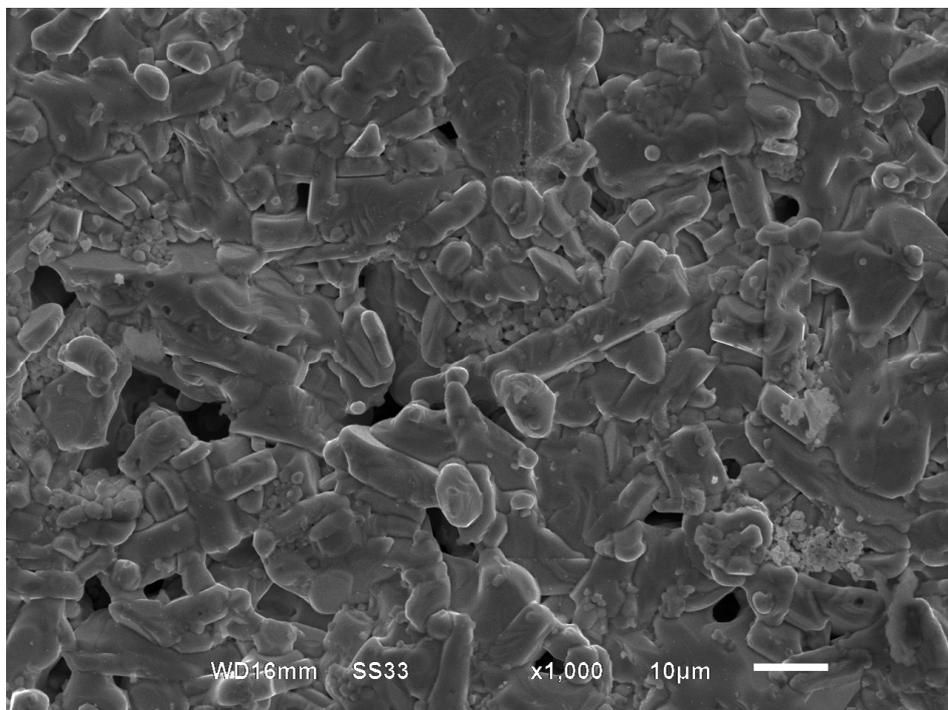


Figura 32: Micrografia do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  dopado com 1,0% de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .

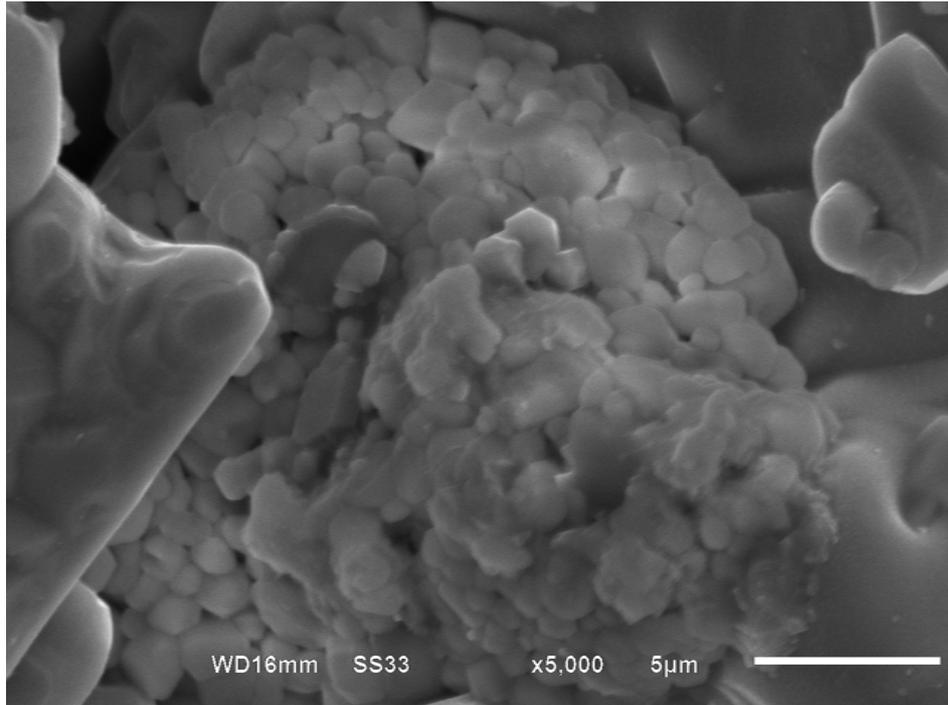


Figura 33: Micrografia do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopado com 1,0% de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , mostrando o aglomerado das partículas.

Amostra E – 1,5% de dopagem

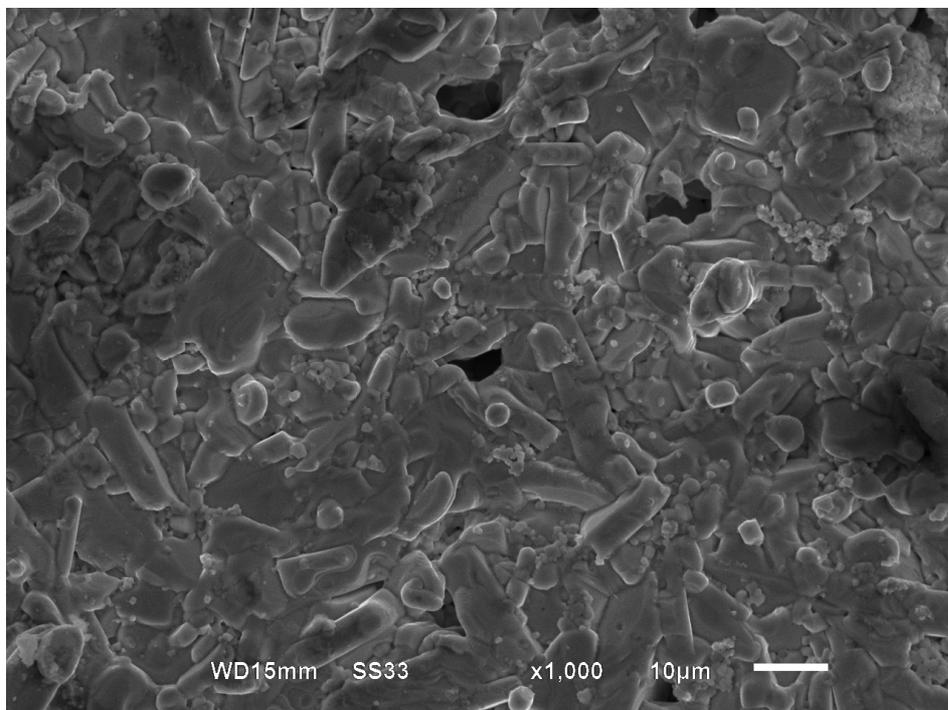


Figura 34: Micrografia do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopado com 1,5% de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .

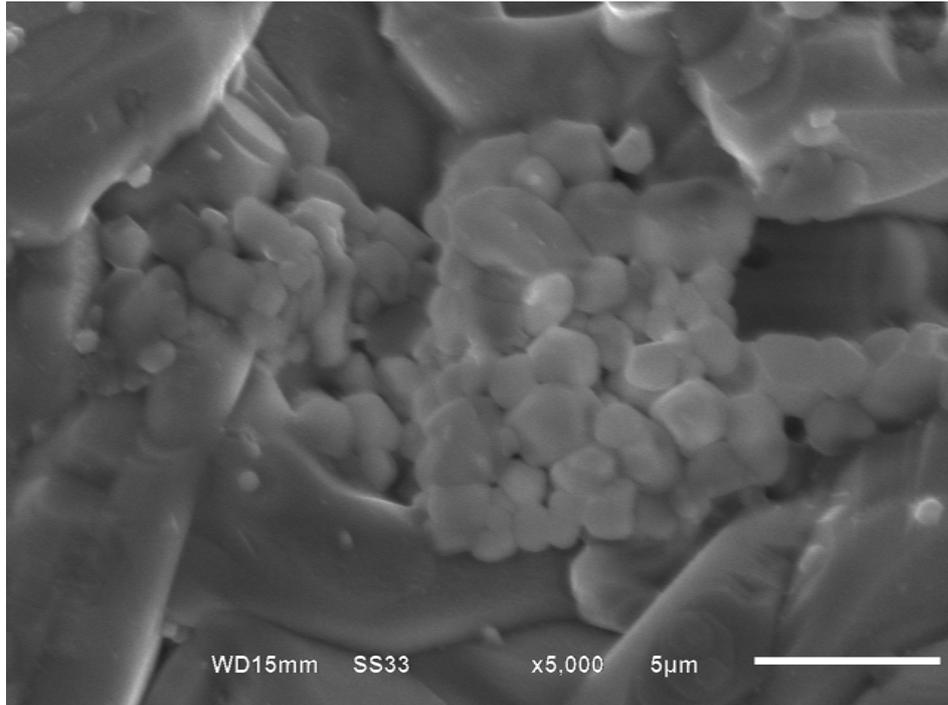


Figura 35: Micrografia do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopado com 1,5% de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  mostrando o aglomerado de partículas.

### 5.3 Tamanho de junção

Considerando a micrografia de cada amostra, foi realizada a contagem dos segmentos de retas (junções dos grão). A contagem foi organizada em histogramas e ajustada com o auxílio da Função Densidade de Distribuição Gama. O ajuste foi feito por meio do *software* Wolfram Mathematica 9 [47]. Nas figuras de 36 a 40 estão os ajustes da Função Densidade de Distribuição Gama para amostras A, B, C, D e E. Os resultados dos ajustes forneceram os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  para cada uma das amostras e estão resumidos na tabela 12. A partir destes parâmetros, calculou-se o tamanho médio de junções ( $\mu\text{m}$ ) e suas respectivas incertezas que estão na tabela 12.

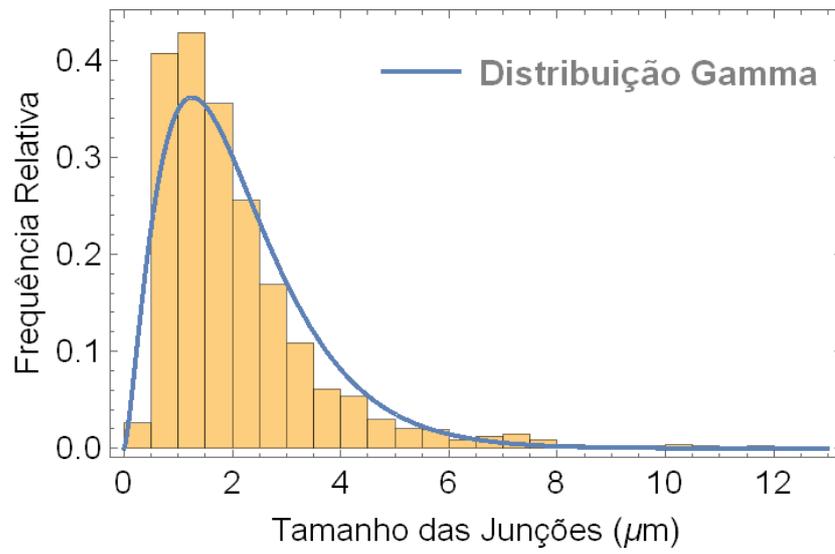
Amostra A – Sem dopagem

Figura 36: Ajuste da Função Densidade de Distribuição Gama da Amostra A.

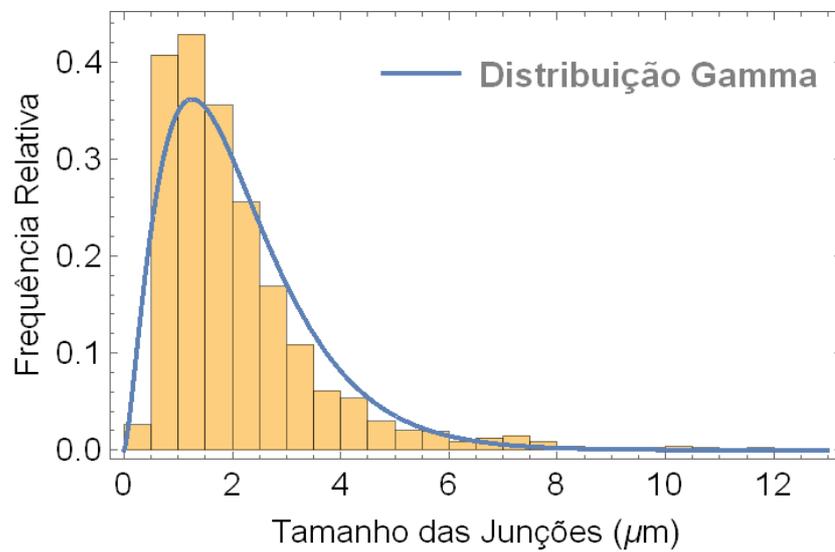
Amostra B - 0,20% de dopagem

Figura 37: Ajuste da Função Densidade de Distribuição Gama da Amostra B.

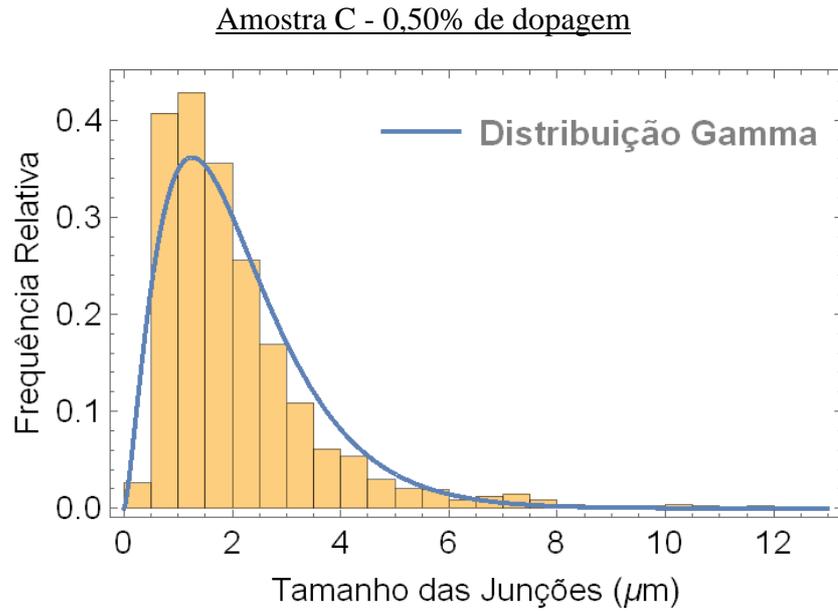


Figura 38: Ajuste da Função Densidade de Distribuição Gama da Amostra C.

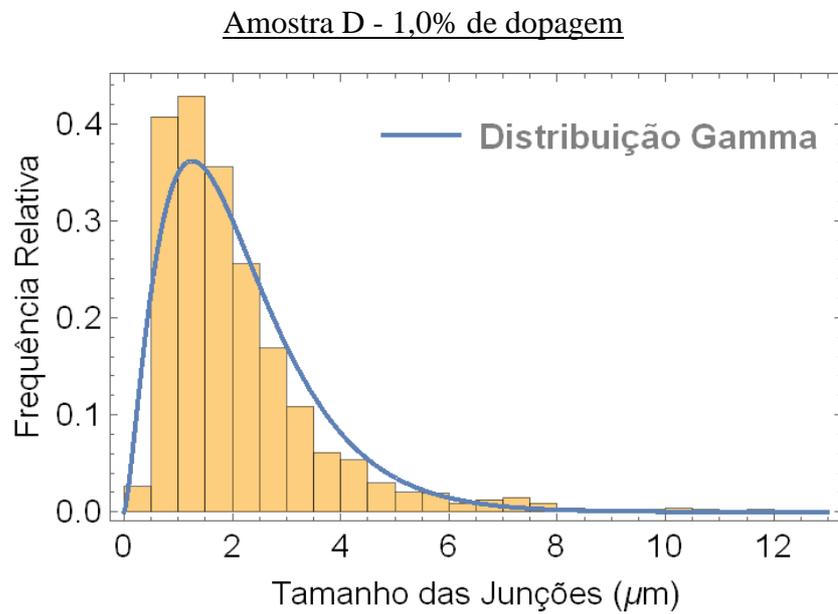


Figura 39: Ajuste da Função Densidade de Distribuição Gama da Amostra D.

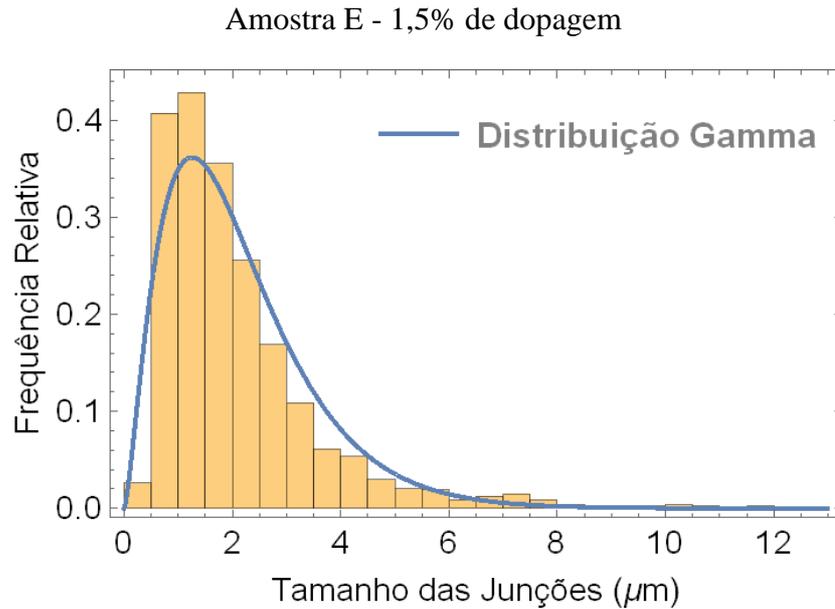


Figura 40: Ajuste da Função Densidade de Distribuição Gama da Amostra E.

É possível notar que o elemento dopante influenciou nos tamanhos médios das junções, sendo que a amostra A foi a amostra que apresentou um maior tamanho médio de junções e a amostra E foi a amostra que apresentou menor tamanho médio de junções.

Tabela 12: Tamanho médio de junções, juntamente com seus parâmetros e respectivas incertezas.

| Amostras        | Parâmetro $\alpha$ | Parâmetro $\beta$ | Tamanho Médio de junções ( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------------|--------------------|-------------------|--|
| (A) Sem dopagem | 3,78               | 0,74              | $2,82 \pm 0,05$                            |
| (B) 0,20%       | 3,35               | 0,68              | $2,27 \pm 0,04$                            |
| (C) 0,50%       | 2,76               | 0,83              | $2,29 \pm 0,05$                            |
| (D) 1,0%        | 2,55               | 0,91              | $2,33 \pm 0,05$                            |
| (E) 1,5%        | 2,45               | 0,86              | $2,12 \pm 0,04$                            |

Este resultado é diferente daqueles encontrados por Pinto [19] e Capucho [32]. Estes autores obtiveram tamanhos de junções maiores que  $6\mu\text{m}$  para amostras preparadas com calcinação em temperatura de  $960^\circ\text{C}$ . Por outro lado, os nossos resultados corroboram com o trabalho de Miranda [42]. Esta autora variou a temperatura da calcinação ( $850^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  e  $930^\circ\text{C}$ ) e obteve tamanho de junções com tamanhos no intervalo de  $2\mu\text{m}$  a  $4\mu\text{m}$ . Pode-se observar que a temperatura da calcinação influenciou diretamente no tamanho médio das junções. Quanto

maior a temperatura da calcinação, maior foi o tamanho da junção. Em nosso caso, a temperatura de calcinação foi  $930^{\circ}\text{C}$ , mas o dopante fez decrescer ligeiramente o tamanho médio das junções dos grãos.

## Capítulo 6

### CONCLUSÃO

As amostras do composto  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  foram preparadas e dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Estas amostras foram caracterizadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados de difração de raios X revelaram que as amostras apresentam as seguintes fases:

- $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  - estrutura cristalina ortorrômbica;
- $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{2,75}\text{O}_{6,2}$  - estrutura cristalina tetragonal;
- BaO;
- BaCuO<sub>2</sub>.

Em todas as amostras houve predominância da fase tetragonal. A amostra A (sem dopagem) foi aquela que apresentou o maior percentual (50%). A amostra que apresentou menor percentual da fase tetragonal foi a amostra D (1,0%), com 41,1%. Além disso, não foi encontrado evidência que o elemento dopante entrou na estrutura cristalina da cerâmica Sm-123.

De acordo com as análises de microscopia eletrônica de varredura, as cerâmicas não apresentaram micro-trincas. Ademais, o elemento dopante  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  influenciou no crescimento do grão. Os tamanhos médios das junções foram os seguintes:

| Amostras        | Tamanho Médio de junções ( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------------|--|
| (A) Sem dopagem | $2,82 \pm 0,05$                            |
| (B) 0,20%       | $2,27 \pm 0,04$                            |
| (C) 0,50%       | $2,29 \pm 0,05$                            |
| (D) 1,0%        | $2,33 \pm 0,05$                            |
| (E) 1,5%        | $2,12 \pm 0,04$                            |

As micrografias também revelaram que as cerâmicas dopadas apresentam aglomerados de partículas em regiões de contornos de grãos e poros. Em nossa opinião estas partículas são do dopante  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .

Por fim, foi realizado o teste de levitação magnética com as amostras. Todas as cerâmicas foram submersas em nitrogênio líquido. E nenhuma delas fez flutuar ímã de neodímio.

## Capítulo 7

### SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar medidas de EDS para verificar as composições presentes no contorno de grão dos aglomerados e a estequiometria da cerâmica;
- Relacionar os tamanhos médios de junções com as propriedades elétricas das amostras;
- Produzir amostras de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , que apresentem melhores percentuais de fase ortorrômbica.

## REFERÊNCIAS

- [1] ONNES, H. K. **Nobel Lectures**, v. 1, p. 306-336, Dec. 1913.
- [2] ONNES, K. Further experiments with liquid helium. G. On the electrical resistance of pure metals, etc. VI. On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears. **Comm.Phys. Lab. Univ. Leiden**, v. 124c, n. September.p. 818–821, 1911.
- [3] SHARMA, R. G. **Superconductivity: Basics and Applications to Magnets**. Índia: Springer, 2015. 438p.
- [4] OSTERMANN, F., PUREUR, P. **Supercondutividade. 1º edição, São Paulo, editora livraria da física: sociedade brasileira de física**. 1. Ed. São Paulo, 2005, 79p.
- [5] ANNETT, J. F. **Superconductivity, Superfluids and Condensates**. Oxford University Press. University of Bristol, May. 2003. 138p.
- [6] PERUZZO, J. **Física Quântica: Conceitos e aplicações**. 1. Ed. Santa Catarina, 2014. 343p.
- [7] CYROT, M., PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials**. World Scientific, Singapore, 1992. 239p.
- [8] A. TAMPIERI, G. CELOTTI. **International Advanced School "Leonardo Da Vinci" on Superconducting Materials: Advances in Technology and Applications**. World Scientific, Singapore, 1998. 361p.
- [9] HUEBENER, R. P. **Conductors, Semiconductors, Superconductors: An Introduction to Solid State Physics**. 2. Ed. German: Springer, 2013. 236p.
- [10] MALAEB, W. **Iron-Pnictide and Cuprate High-temperature Superconductors Investigated by Photoemission Spectroscopy**. Tokyo: Tese (Doutorado em Física), 2009. 123p.
- [11] KHARE, N. **Handbook of High-Temperature Superconductor Electronics**. Marcel Dekker. New York: 2005. 425p.
- [12] PASSOS, C. A. C. **Investigação do diagrama de fases do supercondutor (Hg,Re)-1223 através de medidas de transporte**. Vitória: Tese (Doutorado em Física), 2007. 161p.
- [13] SOUSA, W. T. B., et. al. Limitadores de corrente de curto-circuito supercondutores: principais conceitos e testes. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 4313. October 2012.
- [14] LUBBIG, H. HAHLEBOHM, H. D. **SQUID'85 Superconducting Quantum Interference Devices and their Applications**. 3. Ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1985. 1238p.
- [15] ATLAS, S. W. **Magnetic Resonance Imaging of the Brain and Spine**. 4. Ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2009. 1917p.
- [16] TONG, W. **Mechanical Design of Electric Motors**. 1 Ed. New York: CRC Press, 2014. 736p.

- [17] BALIEIRO, F. **A supercondutividade e os aceleradores de partículas**. Disponível em: <[http://www.clickciencia.ufscar.br/portal/edicao26/materia3\\_detalhe.php](http://www.clickciencia.ufscar.br/portal/edicao26/materia3_detalhe.php)>. Acesso em: 24 de novembro de 2016.
- [18] SEEBER, B. **Handbook of Applied Superconductivity**. 2. Vol: Philadelphia: Institute of Physics, 1998. 135p.
- [19] PINTO, J. N, O. **Influência dos Parâmetros de Síntese no Crescimento de Grão da Eletrocéramica  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Vitória: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2014. 86 p.
- [20] YAMAUCHI, H. et. al. Hole-doping routes for understanding the relationship between atomic arrangements and superconductivity properties in multi-layered copper oxides. **International Journal of Inorganic Materials** **2**, Elsevier, p. 589–599, 2000.
- [21] PASSOS, C. A. C. et al. Effects of oxygen content on the properties of the  $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$  superconductor. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 15, p. 1177-1183, June 2002.
- [22] DROZD, V. A. et. al. Oxygen stoichiometry and structural parameters of  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  solid solutions versus composition and temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 384, p. 44-50, March 2004.
- [23] PASSOS, C. A. C. et al. Effects of oxygen content on the pinning energy and critical current in the granular (Hg,Re)-1223 superconductors. **Physica C**, Elsevier, v. 419, p. 25-31, January. 2005.
- [24] BARAKAT, M. ME. et. al. Stoichiometry Analysis and Normal-State Properties of  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-\delta}$  Superconducting Phase. **J Supercond Nov Magn**, v. 29, p. 289–300, November 2015.
- [25] NARLIKAR, A. V. **Superconductors**. 1 Ed. United Kingdom: Oxford, 2014. 471p.
- [26] ROUVER, A. N. **Determinação da Influência do Contorno de Grão na Medida de difusividade Térmica em Cerâmicas Supercondutoras  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$** . Vitória: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2013. 94 p.
- [27] SILVA, E. B. **Estudo de materiais supercondutores: Corrente crítica de amostras granulares de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e instrumentação associada**. Bahia: Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), 2014, 115p.
- [28] KAMIMURA, H. et. al. **Theory of copper oxide super-conductors**. Alemanha: Springer, 2005. 205p.
- [29] OPATA, Y. A., **Processamento, caracterização e estudo de fenômenos críticos em sistemas supercondutores  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e  $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-x} - [\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_x$  texturalizados**. Ponta Grossa: Dissertação (Mestrado em Ciências), 2014. 141p.
- [30] SILVA, S. A. **Processamento e caracterização de amostras supercondutoras utilizando o concentrado de xenotima**. Ponta Grossa: Dissertação (Mestrado em Ciências), 2007. 80p.
- [31] SHEAHEN, T. P. **Introduction to High- Temperature Superconductivity**. New York:

Plenum Press, 1994.

[32] CAPUCHO, I. M. **Influência dos arranjos randômicos de grãos nas propriedades de transporte de eletrocerâmicas do tipo SmBaCuO**. Vitória: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2015. 109 p.

[33] PASSOS, C. **Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo  $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$** . Vitória: Dissertação (Mestrado em Física), 2001. 77p.

[34] A. W. Sleight, J. Longo, R. Ward. Compounds of Osmium and Rhenium with the Ordered Perovskite Structure. **Inorganic Chemistry**, vol. 1, n. 2, p. 245-250, 1962.

[35] DEPIANTI, J. B. **Estudo de propriedades estruturais e magnéticas em compostos de  $Ca_{(2-x)}A_{(x)}MnReO_6$  com  $A=Y, Ce$** . Vitória: Tese (Doutorado em Física), 2013. 107p.

[36] SOUZA, D. O. **Caracterização estrutural, morfológica e magnética da dupla perovskita  $Ca_2MnReO_6$** . Vitória: Dissertação (Mestrado em Física), 2009. 125p.

[37] SANTOS, E. Z. **Síntese e caracterização estrutural da dupla perovskita  $Ca_2MnReO_6$** . Vitória: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2010. 96p.

[38] DEPIANTI, J. B. et. al. Investigação estrutural e magnética de  $Ca_2MnReO_6$  dopado com Ce. **Cerâmica**, v. 59, p. 262-268, 2013.

[39] RODRIGUES, E. L. O. **Caracterização estrutural dos compostos  $Ca_2MnReO_6$  e  $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$  através da técnica de aborção de raio x**. Vitória: Dissertação (Mestrado em Física), 2014. 63p.

[40] JURELO, A. R. **Estudo de propriedades mecânicas em cerâmicas supercondutoras com base em Bi-Sr-Ca-Cu-O dopadas com chumbo**. Curitiba: Dissertação (Mestrado em Ciências), 1993. 101p.

[41] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817p.

[42] MIRANDA, K. C. **Dependência dos parâmetros de síntese com relação a estrutura cristalina da cerâmica supercondutora  $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . Vitória: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2017. 88p.

[43] MICROSCOPIA Eletrônica de varredura. **Departamento de Geologia**, Ouro Preto – MG. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em 13 de setembro de 2016.

[44] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. 1. ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

[45] Microscopia Eletrônica de varredura (MEV). **Laboratório de Filmes Finos**, USP – São Paulo. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em 15 de setembro de 2016.

[46] MONTGOMERY, D. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002. 822 p.

- [47] Wolfram Research. **Wolfram Mathematica 9**. 2012.
- [48] LAUGIER, J. **CELREF**. 1999.
- [49] ABDEEN, W.et. al. Role of improving the physical properties of Sm-123 phase by adding nano-magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 419(2016)354–362. June 2016.
- [50] DIKO, P. et. al. Influence of the heat treatment on the structure of  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . **Journal of materials science**, 24 (1989) 1995-1998. July 1988.
- [51] MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Magnetic effects of a rotating superconductor. **Naturwissenschaft**, v. 21, p. 787-788, April 1933.
- [52] GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the Theory of Superconductivity. v. 1064, p. 113–137, 1950.
- [53] ABRIKOSOV, A. A. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 32, 1442. **Sov Phys JETP 5**, v. 1174, 1957.
- [54] REHMAN, M. W. U. **Infield Superconducting Transport Properties of Magnetic Nanostructures-CuTl-1223 Composites**. Paquistão: Tese (Doutorado em Física), 2016. 159p.

## APÊNDICE A

### Produção científica

Trabalhos apresentados em congressos:

- **Influence of heat treatment on the structure of  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconducting ceramic**, Rodolpho Santos Lepich, Kelly Cordeiro Miranda, **Janaína Simões Lima** and Carlos Augusto Cardoso Passos. XV Brazilian MRS Meeting, in Campinas, from 25th to 29th of September 2016;
- **Characterization of the deposition of  $\text{SmBaCuO}$  superconducting ceramic on lean duplex stainless steel UNS S32304**, submitted by Passos C.A.C., Lepich R, Miranda K.C., **Simões J**, Passamai Jr J.L., Orlando M.T.D. was presented in **oral communication** form by Passos CAC at the 26th Brazilian Congress of Microscopy, in 4th to 7th of June 2017 - Búzios, Rio de Janeiro.

Trabalho Completo:

- Transição de estrutura cristalina da cerâmica supercondutora  $\text{SmBaCuO}$ . Lepich, R. S.; **Lima, J. S.**; Miranda, K. C.; Passos, C. A. C.;, p. 162-164. VII Encontro Científico de Física São Paulo: Blucher, 2016. ISSN 2358-2359, DOI 10.5151/phypro-vii-efa-039;