



Universidade Federal do ABC



Síntese e caracterização de nanofios supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por preenchimento de membrana via sol-gel

DIEGO ANÍSIO MODESTO

SANTO ANDRÉ – SP

2016

DIEGO ANÍSIO MODESTO

**Síntese e caracterização de nanofios supercondutores de
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por preenchimento de membrana via sol-gel**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre José de Castro Lanfredi

Co-orientadora: Profa. Dra. Márcia Tsuyama Escote

SANTO ANDRÉ – SP

2016

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Modesto, Diego Anísio

Síntese e caracterização de nanofios supercondutores de $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ por preenchimento de membrana via sol-gel / Diego Anísio Modesto. — 2016.

96 fls. : il.

Orientador: Alexandre José de Castro Lanfredi

Coorientadora: Márcia Tsuyama Escote

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2016.

1. Supercondutividade. 2. YBCO. 3. Nanofios. I. de Castro Lanfredi, Alexandre José. II. Tsuyama Escote, Márcia. III. Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2016. IV. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Diego Anísio Modesto, realizada em 9 de novembro de 2016:


Prof.(a) Dr.(a) **Márcia Tsuyama Escote** (UFABC) – Presidente


Prof.(a) Dr.(a) **Letície Mendonça Ferreira** (UFABC) – Membro Titular

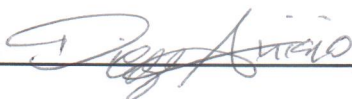

Prof.(a) Dr.(a) **Durval Rodrigues Junior** (USP) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Sydney Ferreira Santos** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Fabio Coral Fonseca** (IPEN) – Membro Suplente

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de sua coorientadora.

Santo André, 09 de fevereiro de 2017.

Assinatura do autor: 

Assinatura da coorientadora: 

Dedico este trabalho à Mayara.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram de forma direta e indireta no desenvolvimento deste trabalho, em especial

À Mayara, minha sincera companheira, por todo o apoio dado nestes anos, por estar sempre ao meu lado, ouvindo-me, compreendendo-me e superando comigo as provas desta caminhada. Sua confiança, presença e amor permitiram com que eu conseguisse superar-me a cada dia. Obrigado por acreditar em meus sonhos!

Ao Professor Alexandre Lanfredi, pela orientação acadêmica, profissional e humana, fazendo-se sempre presente, auxiliando na construção do conhecimento e do senso crítico, dando suporte aos meus erros, comemorando meus acertos e sendo amigo.

À Professora Márcia Escote, por aceitar ser também orientadora, pela sua fundamental participação sem a qual não seria possível a conclusão deste trabalho, por sua paciência e clareza nas sempre construtivas discussões, por seus conselhos.

Aos amigos acadêmicos, Afonso, Midilane, Juliane, Victor, Hermano, Guilherme e Han Pang, que compartilharam de momentos descontraídos, produtivos e preciosos nestes últimos anos, além de auxiliarem no desenvolvimento deste trabalho cada qual a sua maneira.

A toda minha família, meu pai Anizio, minha mãe Antonia, minha irmã Ana Luiza, minha vó Romilda, minha sogra Célia e meu sogro Salvador, que possibilitaram meus estudos para o ingresso na UFABC, bem como deram suporte durante o período dentro da instituição.

Aos Professores Everaldo, Letície e Fábio, pela participação na banca de qualificação e por suas importantes contribuições no enriquecimento deste trabalho.

Aos Professores Durval, Letície e Márcia pela participação na banca de defesa, pelas contribuições significativas e por possibilitar a finalização deste trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais L507-1, Arnaldo, Rogério e Wilson, que auxiliaram a utilizar os equipamentos do laboratório.

Ao pessoal do Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural de Materiais, Professor Fábio Furlan, Fanny e Rafael, que contribuíram com discussões técnicas e com as caracterizações por difração de raios X.

Ao pessoal da Central Experimental Multiusuários pelo espaço e uso dos equipamentos de caracterização MEV e SQUID.

À Universidade Federal do ABC, pela infraestrutura, corpo docente e auxílio financeiro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo auxílio financeiro.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma rota de síntese de nanofios supercondutores de alta temperatura crítica de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pelo método de preenchimento de poro utilizando processo sol-gel. A preparação do sol-gel foi realizada utilizando acetatos de ítrio, bário e cobre como precursores e solubilizados em uma mistura de metanol, ácido acético e propanóico. O sol-gel foi depositado em membranas de policarbonato nanoporosas utilizadas como moldes para obtenção de amostras de nanofios. A fim de encontrar as condições de síntese, vários parâmetros foram estudados como a viscosidade da solução precursora, temperatura e tempo de tratamento térmico das amostras de nanofios de YBCO. Para esses estudos, as amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difratometria de Raios X (DRX) e medidas de magnetização. Inicialmente, estudou-se o preenchimento da membrana porosa por sol-gel. Os nanofios de YBCO foram obtidos com a solução precursora de viscosidade próxima a 100 mPa.s. Imagens de MEV mostraram a morfologia de nanofios com diâmetro da ordem de 100 nm. Estudos das condições de tratamento térmico revelaram que as amostras de nanofios tratadas termicamente à temperatura de 800°C por 4 h em atmosfera de oxigênio permitiu a obtenção de amostras de YBCO que mantiveram a morfologia nanofios. A formação da fase ortorrômbica do YBCO foi verificada por meio de difração de raios X. Porém, a transição supercondutora nessas amostras não é bem definida e as propriedades magnéticas são menos intensas. Análises de DRX de amostras de nanofios tratadas termicamente a 800°C por mais tempo, com patamar de oxigenação a 400°C, mostrou que há presença de fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ortorrômbica e de fases adicionais em maior proporção. Isso também pode ser observado nas medidas magnéticas dessas amostras. Por fim, resultados de difração de raios X de amostras sinterizadas nas temperaturas de 850°C e 900°C por 4 horas em atmosfera de oxigênio revelaram a presença predominante da fase YBCO. Ambas as amostras apresentaram a transição supercondutora em $T_c \sim 92$ K na medida de magnetização versus temperatura. Porém, imagens de MEV dessas amostras revelaram que apenas aquela tratada termicamente a temperatura de 850°C mantém a morfologia de nanofios com diâmetro médio de ~ 100 nm. Esta metodologia permitiu a obtenção de nanofios de YBCO, com características estruturais e físicas similares à obtida para o material na forma de *bulk*.

Palavras-chave: Supercondutividade, YBCO, nanofios, preenchimento de poro.

Abstract

The aim of this work is to develop a synthetic route of high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nanowires by wet pore-filling method using sol-gel solution. Such sol-gel was prepared by yttrium, barium and copper acetates as precursors and solubilized in a mixture of methanol, acetic and propionic acids. The sol-gel solution was deposited on polycarbonate mesoporous membranes that were used as a template to obtain nanowire samples. In order to find an ideal synthesis condition, several synthesis parameters were studied, such as viscosity of precursor solution, temperature and time of heat treatment. Samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and magnetic measurements. Firstly, we have studied porous membrane filled by a sol-gel solution. The YBCO nanowires were obtained by precursor solution with viscosity of 100 mPa.s. Through SEM images it was verified the Y-Ba-Cu nanowire morphology with external diameter of 100 nm. Experimental studies of heat treatment conditions revealed that nanowire samples can be obtained by sintered temperature at 800°C during 4 hours in oxygen atmosphere. The orthorhombic YBCO crystallographic phase was identified by X-ray diffraction. However, it was detected considerable broadening in the superconducting transition samples and low intensities of magnetic properties. Furthermore, the nanowires sintered at 800°C during long time with oxygenation step at 400°C exhibited the presence of orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystallographic phase and presence of secondary phases in more quantities. The magnetic measurements confirmed the presence of secondary phases in sample. Finally, XRD results of sintered samples at temperature range 850-900°C for 4 hours in oxygen atmosphere exhibit YBCO as the major phase. The magnetic measurements showed that both samples exhibit superconducting transition at $T_c \sim 92$ K. However, SEM images indicated that only the sample sintered at 850°C present nanowire morphology with average diameter of 100 nm. This methodology allowed the production of YBCO nanowires with structural characteristics and physical properties similar to the bulk samples.

Keywords: Superconductivity, YBCO, nanowires, pore-filling membrane.

Sumário

Lista de Figuras.....	11
Lista de Tabelas	15
Lista de Símbolos.....	16
Capítulo 1 – Introdução	17
Capítulo 2 – Revisão bibliográfica	20
2.1. Descoberta da supercondutividade	20
2.2. Teoria de London	23
2.3. Teoria de Ginzburg-Landau.....	24
2.4. Teoria BCS.....	28
2.5. Supercondutores tipo I e tipo II	30
2.6. Supercondutores de alta temperatura crítica (High Temperature Superconductors - HTSC).....	32
2.7. A cerâmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	34
2.8. YBCO nanoestruturado	37
2.9. Processo de síntese do YBCO	38
2.10. Objetivos do Trabalho	41
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	42
3.1. Materiais.....	42
3.2. Metodologia.....	43
3.2.1. Etapa 1 – Pesagem dos precursores	44
3.2.2. Etapa 2 – Mistura dos reagentes	44
3.2.3. Etapa 3 – Deposição e preenchimento de membranas	45
3.2.4. Etapa 4 – Tratamento térmico de membranas	46
3.3. Técnicas de Caracterização	48
3.3.1. Análise Termogravimétrica	48
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	49
3.3.3. Difractometria de Raios X.....	49
3.3.4. Medidas Magnéticas	51
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	54
4.2. Condições de preenchimento	56
4.3. Desenvolvimento das condições ideais de síntese	60
4.3.1. Primeiro perfil de tratamento térmico	61
4.3.2. Segundo perfil de tratamento térmico	65

4.3.3. Terceiro perfil de tratamento térmico.....	67
4.3.4. Ajustes do perfil de tratamento térmico	73
4.3.5. Sinterização em diferentes temperaturas	79
Capítulo 5 – Conclusão.....	89
Bibliografia.....	91

Lista de Figuras

- Figura 1 - Gráfico histórico de resistência elétrica (Ohms), eixo vertical, em função da temperatura (Kelvin), eixo horizontal, de uma amostra de mercúrio puro cuja T_c ocorre em 4,2 K. [18]20
- Figura 2 – Digrama de fases para um supercondutor do tipo I. Abaixo da região delimitada pela curva $H_c(T)$ o material permanece supercondutor.....21
- Figura 3 – Esboço do efeito Meissner apresentado por um supercondutor metálico imerso em uma região de campo magnético fraco (indicado pelas setas) antes e após atingir a temperatura de transição crítica. A espessura indicada λ está relacionada à profundidade de penetração do supercondutor.....22
- Figura 4 – Distribuição espacial dos dois parâmetros característicos de um supercondutor tipo I, a profundidade de penetração λ e o comprimento de coerência ξ . No estado supercondutor, os superelétrons aumentam gradativamente, enquanto que o campo induzido B_A decai rapidamente.27
- Figura 5 - Esboço representando a interação entre dois elétrons com momentos lineares iniciais p_1 e p_2 (linhas retas) mediada por um fônon q (linha ondulada).29
- Figura 6 – Diagrama de fases campo magnético-temperatura para um supercondutor tipo II. Abaixo da linha delimitada por H_{c1} o material apresenta as características de tipo I com efeito Meissner. Entre as linhas delimitadas por H_{c1} e H_{c2} há regiões de penetração de campo magnético quantizado. Acima de H_{c2} o material retorna ao estado normal.31
- Figura 7 - Esboço de um supercondutor tipo II no estado misto. Os canais representados são vórtices por onde passam as linhas de campo magnético aplicado H . As setas representadas ao redor dos vórtices correspondem a corrente de blindagem em oposição à corrente superficial de toda a amostra. ...31
- Figura 8 – Variação do comprimento de coerência ξ e da profundidade de penetração λ na região de um vórtice de um supercondutor tipo II. O fluxo de campo magnético quantizado atravessa o vórtice e sua largura é da ordem de 2ξ . A densidade de elétrons decai rapidamente ao passo que o campo induzido tem uma redução gradual.....32
- Figura 9 – Gráficos característicos da transição supercondutora em uma amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. O gráfico de resistência em função da temperatura mostra a queda abrupta da resistividade do material. Enquanto que o gráfico de susceptibilidade magnética em função da temperatura mostra o comportamento diamagnético abaixo da temperatura de transição. [Modificado de 29]33
- Figura 10 – Arranjo estrutural do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com suas estruturas ortorrômbica (supercondutora) e tetragonal (não supercondutora). As camadas indicam a localização dos átomos que compõem o material na cela unitária.....35
- Figura 11 – Diagrama de fases do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em relação a variação de oxigênio (δ) presente no material. [Modificado de 36]36

Figura 12 - Esboço do processo de gelificação em um sol-gel. Inicialmente, as moléculas dos precursores hidrolisados estão homogeneamente dispersas na solução. Com a condensação entre as moléculas ou pela adição de um agente polimerizante, ocorre a formação de cadeias longas e ramificadas.	40
Figura 13 – Sequência das etapas que compreendem a rota de síntese das amostras.	44
Figura 14 - Esboço do sistema montado para o preenchimento de membranas. Sobre o bocal do kitassato está ajustado um funil de Büchner onde é colocada a membrana. Na outra saída do kitassato está a bomba de vácuo.	45
Figura 15 - Esboço e foto da membrana de polycarbonato nanoporosa antes e depois do preenchimento com sol-gel.	46
Figura 16 – Fotografia do pedaço de membrana de polycarbonato preenchida sobre substratos de quartzo dentro de um cadinho de alumina.	47
Figura 17 - Condições ideais de temperatura e taxa de aquecimento para a perfil de tratamento térmico utilizada na síntese de nanofios de YBCO.	47
Figura 18 - Esquema simplificado de detecção de sinal.	52
Figura 19 - Análises termogravimétricas dos reagentes organometálicos acetato de ítrio (à esquerda) e acetato de cobre (à direita). As três curvas (preta, azul e vermelha) correspondem às perdas de massa em função da temperatura para as porções analisadas.	54
Figura 20 - Imagens de MEV-FEG da secção transversal da membrana preenchida com a solução precursora com viscosidade próxima de 40 mPa.s.	57
Figura 21 – Imagens de MEV-FEG da superfície da membrana preenchida com a solução precursora com viscosidade 100 mPa.s, que forma nanofios.	58
Figura 22 – Imagem de MEV-FEG da secção transversal da membrana de polycarbonato preenchida com a solução precursora com viscosidade de 100 mPa.s. As setas vermelhas indicam os nanofios formados.	59
Figura 23 – Hipótese de como ocorre a deposição do sol-gel para o preenchimento e formação dos nanotubos.	60
Figura 24 - Esboço do primeiro perfil de tratamento térmico apresentando as taxas de aquecimento e de resfriamento utilizadas e os patamares que o sistema foi mantido em dada temperatura e tempo.	61
Figura 25 – Imagens de MEV da amostra após tratamento térmico da membrana preenchida em formato de nanotubo. Uso do primeiro perfil de aquecimento.	62
Figura 26 – Imagens de MEV do resultado de tratamento térmico aplicado à membrana com poros completamente preenchidos formando nanofios. Uso do primeiro perfil de aquecimento.	63
Figura 27 – Esboço do segundo perfil de tratamento térmico contendo as taxas de aquecimento utilizadas, bem como as temperaturas e tempo de manutenção em cada patamar.	65
Figura 28 – Imagem de MEV da amostra resultante do segundo perfil de tratamento térmico.	66

Figura 29 – Resultado de EDX para quantificação de elementos em grãos selecionados, apenas para conferência.....	67
Figura 30 – Análise termogravimétrica da membrana preenchida com solução precursora em atmosfera de oxigênio. As quedas acentuadas ressaltam a perda de massa do sistema.	68
Figura 31 – Esboço do terceiro perfil de tratamento térmico com as respectivas taxas de aquecimento, bem como os patamares em que as temperaturas foram mantidas constantes durante certo tempo.	69
Figura 32 – Imagens de MEV da amostra I800C4H resultante do terceiro perfil de tratamento térmico.	70
Figura 33 – Difratoograma da amostra I800C4H. Utilizada fonte de raios X de $\text{CuK}\alpha_1$. Presença da fase supercondutora desejada (YBCO) e de fases secundárias. ..	71
Figura 34 - Magnetização em função da temperatura da amostra I800C4H. Campo magnético aplicado de 5, 10 e 100 Oe. Os símbolos vazios indicam a curva FC e os preenchidos representam ZFC.	72
Figura 35 – Esboço das alterações realizadas no terceiro perfil de tratamento térmico. Primeira alteração corresponde ao controle de taxa de resfriamento (linha cheia azul). Segunda alteração é o aumento para 8 horas de sinterização e adição do patamar de oxigenação (linha pontilhada laranja). As etapas da calcinação foram inalteradas em relação ao terceiro perfil.	74
Figura 36 – Difratoogramas das amostras sinterizadas a 800°C por 4 horas (C800C4H) sem patamar de oxigenação e por 8 horas (C800C8H) com patamar de oxigenação. Utilizada fonte de raios X $\text{MoK}\alpha_1$. Presença da fase supercondutora desejada (YBCO) e de fases secundárias.	75
Figura 37 – Diagrama de fases para o sistema $0,5(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-BaO-CuO}_x$ obtido a 800 – 810°C em atmosfera de oxigênio. Os símbolos (2:1:1), (1:2:3), (1:4:3) e (1:6:3) representam as fases Y_2BaCuO_5 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_x$ e $\text{YBa}_6\text{Cu}_3\text{O}_x$, respectivamente. [Modificado de 66]	76
Figura 38 – Magnetização em função da temperatura da amostra C800C4H sinterizada durante 4 horas em 800°C sem patamar de oxigenação. Os símbolos vazios indicam a curva FC e os preenchidos representam ZFC.....	77
Figura 39 – Magnetização em função da temperatura da amostra C800C8H sinterizada durante 8 horas em 800°C com patamar de oxigenação. Os símbolos vazios indicam a curva FC e os preenchidos representam ZFC.....	78
Figura 40 – Esboço do perfil de tratamento térmico com as temperaturas de sinterização utilizadas.....	79
Figura 41 – Imagens obtidas por MEV-FEG da amostra C850C4H sinterizada à temperatura de 850°C.	80
Figura 42 – Imagens obtidas com MEV-FEG da amostra C900C4H sinterizada a 900°C.....	81
Figura 43 – Magnetização em função da temperatura da amostra C850C4H. Diferentes campos magnéticos aplicados de 5, 10 e 100 Oe. Medição realizada	

em regime ZFC e FC para cada campo. Gráfico no detalhe corresponde à primeira derivada da curva ZFC a 100 Oe.....	82
Figura 44 – Gráfico de magnetização em função da temperatura para a amostra C850C4H e C900C4H. Campo magnético aplicado de 10 Oe e regime de medição ZFC e FC.....	83
Figura 45 – Difractogramas das amostras C850C4H e C900C4H indicando a fase supercondutora desejada (YBCO) e fases secundárias. Utilizada fonte de raios X MoK α_1	84
Figura 46 – Resultado do refinamento de Rietveld realizado na amostra obtida pelo sétimo perfil de tratamento térmico. No gráfico estão presentes os dados experimentais (Yobs), a simulação com as fases presentes (Ycalc), a diferença entre experimental e simulado (Yobs - Ycalc) e a posição das respectivas reflexões (posição de Bragg).....	85

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Materiais que apresentam o fenômeno de supercondutividade com seus respectivos comprimento de coerência (ξ), profundidade de penetração (λ_L), temperatura crítica (T_c) e parâmetro GL. Os valores para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ foram obtidos com campo magnético paralelo ao eixo c da cela unitária. [22].....	28
Tabela 2 - Relação dos compostos utilizados na síntese das soluções precursoras, bem como as respectivas fórmulas químicas e pureza informadas pelo fabricante.	42
Tabela 3 – Fichas de Informação Cristalográficas utilizadas como parâmetros iniciais para o refinamento de Rietveld.	51
Tabela 4 - Informações das amostras de acetatos utilizados nas análises termogravimétricas.....	55
Tabela 5 – Fator de ajuste de refinamento R_{Bragg} para as fases presentes na amostra.	86
Tabela 6 – Resultado do refinamento de Rietveld realizado com a amostra obtida pelo sétimo perfil de tratamento térmico.	86
Tabela 7 – Parâmetros estruturais resultantes do método de refinamento de Rietveld. Amostra obtida utilizando o sétimo perfil de tratamento térmico. Referência da literatura de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,72}$	88

Lista de Símbolos

YBCO – Abreviatura para o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$;

T_c – Temperatura de transição crítica supercondutora;

\vec{H} – Campo magnético aplicado;

\vec{B} – Campo magnético induzido;

\vec{M} – Magnetização do material;

μ_0 – Permeabilidade magnética no vácuo;

χ – Susceptibilidade magnética do material;

λ_L – Profundidade de penetração de London;

ξ – Comprimento de coerência;

n_s – Densidade de superelétrons;

κ – Parâmetro de Ginzburg-Landau;

k_B – Constante de Boltzmann;

η – Viscosidade;

ZFC – *Zero Field Cooled*;

FC – *Field Cooled*.

Capítulo 1 – Introdução

Atualmente, devido a grandes avanços científicos e tecnológicos, diversas máquinas, equipamentos e dispositivos fazem parte do cotidiano da sociedade. De modo geral, todos esses aparelhos são constituídos por componentes eletrônicos com diferentes níveis de complexidade estrutural interligados em uma rede eletrônica. Praticamente, o âmago desses componentes é fundamentado nas propriedades dos materiais de composição. Condutores, dielétricos, semicondutores, supercondutores, magnéticos e optoeletrônicos são alguns dos exemplos de materiais utilizados. A exploração de suas propriedades (elétrica, magnética, óptica e térmica) possibilita o uso em muitas áreas tecnológicas. Além disso, o entendimento a nível atômico dos materiais torna-se importante para que se tenha maior controle e melhor desempenho em aplicações. ^[1,2]

Ao ser considerada a dimensão dos sistemas, dispositivos e materiais, deve-se observar que a miniaturização possibilitou a expansão dos horizontes científicos e tecnológicos. ^[3] A redução da escala a níveis micro (10^{-6} m) e nanométrico (10^{-9} m) está vinculada a uma série de implicações, tais como: redução do volume de material e de consumo de energia, transporte de produtos em larga escala, aumento do desempenho de processamento de informações, tempo de resposta, dentre outros. Além disso, atingir essas escalas possibilitou desenvolver novas áreas de conhecimento que visam compreender a relação entre os fenômenos físicos e a dimensionalidade nos materiais. ^[3]

Diferente do que ocorre em escala macro e micro, os materiais e dispositivos reduzidos a nível nanométrico exibem propriedades físicas que podem diferir de sólidos com massa e volume tridimensionais (*bulk*). ^[4] Devido à dimensão, efeitos quânticos tornam-se significativos, podendo resultar em grande variação nas propriedades intrínsecas dos materiais. Pode-se dizer que um dos grandes desafios a nível nanométrico é o controle sobre o transporte elétrico em nanoestruturas. Aliada ao contexto, está a nanociência para estudar os eventos que ocorrem nessa escala como, por exemplo, o tunelamento quântico, transporte em pontos quânticos, a spintrônica, efeito Josephson, qubits de estado sólido, entre outros. ^[5]

Dentre os materiais com potenciais aplicações nestas áreas, destacam-se os supercondutores. Descobertos há pouco mais de cem anos, estes materiais

apresentam características ímpares, como a resistividade nula e o diamagnetismo perfeito. Suas propriedades são pronunciadas após ser atingida certa temperatura crítica (T_c) abaixo da qual o material encontra-se no denominado estado supercondutor. Os supercondutores podem ser metais puros, ligas metálicas ou materiais cerâmicos.^[6]

Na década de 80, a descoberta de supercondutividade em cupratos revolucionou o conhecimento sobre os supercondutores quanto a sua potencial aplicabilidade. Alguns autores citam a descoberta da supercondutividade nos cupratos como um dos maiores eventos científicos do século vinte.^[7] Isso porque estes cupratos apresentam a supercondutividade em altas temperaturas, como é o caso do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), cuja temperatura de transição crítica (T_c) é próxima a 92 K.^[8] Alguns sistemas baseados em óxidos de cobre apresentam transição em temperaturas maiores à pressão ambiente, 133 K,^[9] e sob alta pressão, 164 K.^[10] Essas cerâmicas de alta T_c têm grande impacto em relação às aplicações tecnológicas, visto que possibilitam a utilização de nitrogênio líquido, 77 K, como fluido refrigerante. Tal viabilidade é um diferencial quando comparada com os supercondutores metálicos, cuja T_c é abaixo de 30 K tipicamente, pois necessitam de hélio líquido, ~4 K, ou hidrogênio líquido, ~20 K, para resfriamento.^[6]

No entanto, apesar das teorias de supercondutividade em sólidos vigentes descreverem com sucesso as propriedades dos supercondutores metálicos, elas falham ao serem aplicadas na descrição da supercondutividade no YBCO. Como em outros cupratos, ainda não é entendida a forte interação entre elétrons, bem como a física da fase de pseudogap e a natureza do estado “metal estranho”.^[7] Apesar disso, as cerâmicas de YBCO apresentam viabilidade tecnológica considerável de modo que alguns trabalhos recentes são dedicados a aplicações práticas destes óxidos supercondutores. Dentre as possíveis aplicações do YBCO, como em linhas de transmissão ou dispositivos eletrônicos, é desejável produzir estes compostos na forma de fios e nanofios.

Nesse sentido, estudos recentes dedicam-se à questão da dimensionalidade dos supercondutores e mostram os desafios de se obter nanofios de YBCO por diferentes metodologias, por exemplo, eletrofiação,^[11] preenchimento de membrana,^[12, 13, 14] litografia por feixe de íons focalizado^[15] e litografia por ataque de íons reativos.

[16] No entanto, dentre esses trabalhos apenas o descrito por K. Xu *et al.* [16] relaciona os efeitos de tamanho de nanofios com a supercondutividade.

Inserido nesse contexto, o presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de uma rota de síntese para obtenção de nanofios supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A metodologia utilizada é o preenchimento de membranas porosas utilizando soluções sintetizadas pela rota sol-gel. Como objetivos específicos, pretende-se estudar as propriedades físicas do YBCO nanoestruturado e inferir sobre o efeito da dimensionalidade em suas propriedades estruturais e magnéticas.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

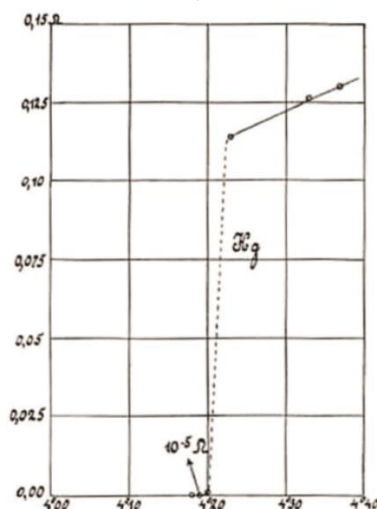
2.1. Descoberta da supercondutividade

Em 1911, no laboratório da Universidade de Leiden, Holanda, o cientista Heike Kamerlingh Onnes observou pela primeira vez o fenômeno de supercondutividade. Tal feito foi possível em virtude do criostato construído em seu laboratório que utilizava hélio líquido para resfriar a amostra a ser medida, conseguindo atingir temperaturas próximas a 1 K. Naquela época, já era sabido que a resistência elétrica dos materiais diminuía com a temperatura, mas era desconhecido o comportamento quando fossem resfriados próximo do zero absoluto. [17]

O primeiro metal a ser estudado foi a platina. Onnes verificou que a resistência elétrica desse metal diminuía gradativamente até ser atingida a temperatura de 4,25 K abaixo da qual se mantinha constante o valor de resistência. Uma hipótese sobre o comportamento observado era que a platina apresentava impurezas e essas estariam impedindo a diminuição gradual da resistência. Sendo assim, foi utilizado o mercúrio para análise devido à facilidade de purificação por destilação.

Para sua surpresa, Onnes verificou que a resistência do material caiu bruscamente quando a temperatura se aproximou de 4 K, ao invés de diminuir gradativamente até 0 K. Este comportamento inesperado foi inicialmente denominado de supracondutividade e, mais tarde, substituído por **supercondutividade**. [17]

Figura 1 - Gráfico histórico de resistência elétrica (Ohms), eixo vertical, em função da temperatura (Kelvin), eixo horizontal, de uma amostra de mercúrio puro cuja T_c ocorre em 4,2 K. [18]



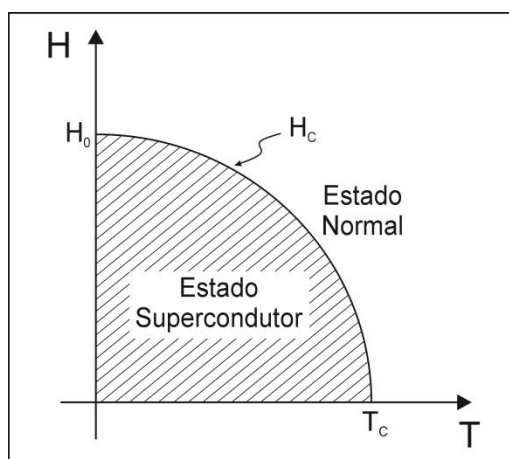
Um ponto interessante verificado no ano seguinte, em 1912, foi que o mercúrio não purificado e as ligas de mercúrio também apresentavam transição supercondutora. ^[17] Além disso, foram descobertos outros materiais supercondutores como o chumbo e o estanho, cujas resistências elétricas aproximavam-se de 6 K e 3,8 K, respectivamente. A temperatura na qual ocorre a mudança de estado eletrônico é denominada de **temperatura crítica** (T_c) e é característica de cada material. ^[19]

Em meados de 1920, uma importante característica foi proposta por Silsbee, mais tarde constada por Tuyn, que a supercondutividade é perturbada pela aplicação de campo magnético. ^[17] O material perde as características supercondutoras e retorna ao estado normal quando o campo magnético aplicado é superior a certo valor, campo crítico H_c . Reduzindo o campo aplicado, o sistema retorna ao estado supercondutor. Além disso, o campo crítico depende da temperatura de acordo com a relação empírica descrita pela Equação 1, ^[19]

$$H_c = H_0[1 - (T/T_c)^2] \quad (1)$$

onde H_0 é o campo crítico característico do material à 0K e T_c é a temperatura crítica. A Figura 2 ilustra a representação desta equação parabólica. Em metais, quanto menor for a T_c , menor é o valor de H_0 . ^[19]

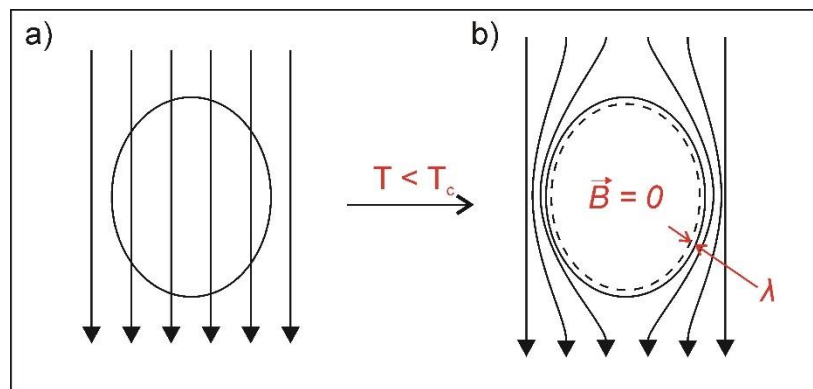
Figura 2 – Digrama de fases para um supercondutor do tipo I. Abaixo da região delimitada pela curva $H_c(T)$ o material permanece supercondutor.



Na busca por compreender os estados eletrônicos em supercondutores metálicos bem como as influências magnéticas, diversas pesquisas foram desenvolvidas. Em 1933, dois cientistas alemães, Walther Meissner e Robert Ochsenfeld, estudando a natureza da distribuição de corrente em cilindros

supercondutores sob a aplicação de um campo magnético transversal, verificaram o intrigante fenômeno ilustrado pela Figura 3. [17] Quando um metal supercondutor, acima de sua T_c , é colocado em uma região de campo magnético fraco, ocorre que o campo magnético consegue atravessar o material. Já quando é atingida a temperatura crítica de supercondutividade o campo magnético é expelido do interior do supercondutor. A esse fenômeno foi dado o nome de **efeito Meissner**. [19]

Figura 3 – Esboço do efeito Meissner apresentado por um supercondutor metálico imerso em uma região de campo magnético fraco (indicado pelas setas) antes e após atingir a temperatura de transição crítica. A espessura indicada λ está relacionada à profundidade de penetração do supercondutor.



Diferentemente de um condutor perfeito, o efeito Meissner é independente do procedimento utilizado para a aplicação de campo magnético. Seja resfriado com campo aplicado \vec{H} , seja resfriado sem campo inicial e aplicado abaixo da temperatura crítica, ambos procedimentos resultam em indução magnética \vec{B} nula no interior do material. O campo induzido possui contribuições de \vec{H} e da magnetização do material \vec{M} . A Equação 2 expressa essas contribuições com \vec{B} , onde μ_0 corresponde à permeabilidade magnética no vácuo. [19]

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2)$$

Como $\vec{B} = 0$ no interior de um supercondutor no estado Meissner, então a magnetização do material vem a ser $-\vec{H}$. Da razão entre a magnetização e o campo magnético aplicado é obtida a **susceptibilidade magnética** do material χ , descrita pela Equação 3, que vem a ser a tendência do material de interagir com o campo aplicado. [19]

$$\chi = M/H \quad (3)$$

Materiais que apresentam susceptibilidade magnética negativa são chamados de diamagnéticos. Geralmente, o valor χ é pequeno, da ordem de magnitude de 10^{-5} e 10^{-6} . No caso de supercondutores quando estão no estado Meissner esse valor é igual a -1, caracterizando o **diamagnetismo perfeito**.^[20]

De modo geral, os materiais diamagnéticos não apresentam átomos com momento magnético permanente devido ao emparelhamento dos elétrons nos orbitais. O diamagnetismo é um efeito puramente indutivo em que o campo magnético aplicado induz uma orientação antiparalela dos dipolos magnéticos do material em relação ao campo externo. Pode-se dizer que a soma desses momentos magnéticos induzidos responde como uma fraca blindagem magnética para com o campo aplicado.^[20]

No caso de materiais supercondutores quando estão no estado Meissner, existe blindagem magnética forte o suficiente a ponto de não permitir a passagem do campo aplicado. Essa blindagem ocorre devido às supercorrentes que fluem somente na superfície do supercondutor e decaem exponencialmente em direção ao seu interior. A espessura desta região próxima à superfície na qual fluem as supercorrentes é chamada de **profundidade de penetração** λ .^[20, 21]

2.2. Teoria de London

Em 1935, Fritz e Heinz London construíram uma teoria matematicamente desenvolvida para explicar a fenomenologia da supercondutividade. Contudo, a mesma não considera os fatores microscópicos responsáveis pelo aparecimento do fenômeno. Como resultado, obtiveram equações que descrevem a eletrodinâmica de supercondutores, bem como um parâmetro característico próprio desses materiais, a **profundidade de penetração de London** λ_L .^[17]

Para desenvolver essa teoria, os irmãos London utilizaram o modelo de Drude, que descreve a condutividade dos elétrons em metais, e o modelo de Gorter e Casimir, que propõe a existência de dois tipos de fluidos de elétrons (normais e superelétrons).^[17] Ao ser aplicada a lei de Ohm, que relaciona densidade de corrente com o campo elétrico, e as relações de Maxwell, obtiveram-se duas equações para supercondutores metálicos, conhecidas como equações de London.^[20]

$$\vec{E} = \mu_0 \lambda_L^2 (d\vec{J}_s / dt) \quad (4)$$

$$\vec{B} = -\mu_0 \lambda_L^2 \nabla \times \vec{J}_s \quad (5)$$

A primeira equação (4) considera a densidade de corrente elétrica supercondutora \vec{J}_s sem sofrer espalhamento e acelerada por um campo elétrico \vec{E} . A segunda equação (5) descreve a propriedade diamagnética do supercondutor para campo aplicado independente do tempo. Como resultado, ocorre o surgimento de uma densidade de corrente \vec{J}_s na superfície do material. [22] Em ambas as equações estão presentes o parâmetro característico de comprimento que corresponde à profundidade de penetração, λ_L . A Equação 6 expressa o parâmetro onde m é a massa de superelétron, n_s é a densidade de superelétrons e e corresponde a carga elementar. [22]

$$\lambda_L = (m/\mu_0 n_s e^2)^{1/2} \quad (6)$$

A profundidade de penetração está associada ao quanto o campo magnético aplicado consegue adentrar a superfície do supercondutor na forma de \vec{B} . É um parâmetro inversamente proporcional à densidade n_s . O campo induzido decai exponencialmente até praticamente não existir dentro do material, como mostrado na Equação 7. [19]

$$B = B_a \cdot \exp(-x/\lambda_L) \quad (7)$$

Embora os irmãos London tenham desenvolvido uma teoria para descrever os supercondutores, essa estava limitada somente à fenomenologia observada na época. Alguns porquês ainda precisavam ser respondidos, tais quais como a origem da supercondutividade e como ocorre a destruição do fenômeno por meio da aplicação de corrente elétrica ou campo magnético acima de seus valores críticos. Sendo assim, outras teorias foram desenvolvidas de modo a compreender os fundamentos das propriedades supercondutoras, algumas destas são descritas a seguir. [17,19]

2.3. Teoria de Ginzburg-Landau

Em 1950, V. Ginzburg e L. Landau (GL) apresentaram um trabalho teórico no qual desenvolvem uma série de equações fundamentais para explicar as características macroscópicas da supercondutividade. Tal teoria fenomenológica leva em consideração o modelo de transição de fase de segunda ordem que havia sido desenvolvido por Landau anteriormente. [24] A teoria relaciona uma mudança de simetria do material quando sua temperatura ultrapassa um valor crítico. Essa transição de estados é caracterizada por um parâmetro de ordem o qual é zero para

o estado desordenado (acima da temperatura crítica) e não nulo para o estado ordenado (abaixo da temperatura crítica).

Para construir a teoria, Ginzburg e Landau partiram de algumas hipóteses que justificavam a transição entre as fases normal e supercondutora. Diferentemente da teoria de London, que utilizava mecânica clássica, na teoria GL são utilizados os conceitos de mecânica quântica para descrever o efeito do campo magnético e dos portadores de carga o que permitiu resolver diversos problemas em supercondutividade. [19, 20]

A teoria GL introduz um parâmetro de ordem complexo descrito por uma função de onda, Ψ . Esse parâmetro está relacionado com o comportamento dos superelétrons no material. A quantidade representada por $|\Psi|^2$ pode ser interpretada como a densidade dos superelétrons, n_s , ou seja, $|\Psi|^2 = n_s$. [19] Conforme descrito anteriormente, o parâmetro de ordem segue a seguinte relação,

$$\Psi = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \Psi(T) \neq 0 & T < T_c \end{cases} \quad (8)$$

Além disso, a teoria pressupõe que a energia livre no estado supercondutor depende do parâmetro $|\Psi|$. Uma vez que Ψ tende a zero próximo da T_c , pode-se escrever a energia livre do sistema em uma expansão de Taylor para potenciais de $|\Psi|$. Como a temperatura tende a T_c , apenas os dois primeiros termos da expansão são significativos da expansão, [24]

$$g_s(T) = g_n(T) + a(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\Psi|^4 + \dots \quad (9)$$

Na Equação 9, $g_s(T)$ e $g_n(T)$ são as densidades de energia livre de Gibbs ($g = G/V$) das fases supercondutora e normal, respectivamente. Já os coeficientes $a(T)$ e $b(T)$ são parâmetros fenomenológicos dependentes da temperatura. A respeito do sinal desses coeficientes, podem-se fazer algumas observações: [21]

- O coeficiente $b(T)$ deve ser um valor positivo, do contrário a densidade de energia livre só atingiria um mínimo para valores muito grandes de $|\Psi|^2$;
- Para $T < T_c$, o coeficiente $a(T)$ deve ser negativo, do contrário $g_s(T)$ sempre seria maior que $g_n(T)$, visto que $b(T)$ é positivo. Além disso, os mínimos da função são atingidos sempre que $|\Psi|^2 = -a(T)/b(T)$;
- Para $T > T_c$, o coeficiente $a(T)$ deverá ser positivo. Assim, o mínimo da função é atingido quando $\Psi = 0$.

Supondo que os coeficientes $a(T)$ e $b(T)$ variem pouco com a temperatura e que a temperatura esteja próxima a T_c , pode-se realizar também uma expansão de Taylor para os coeficientes. Assim, o coeficiente $a(T)$ é escrito como,

$$a(T) = a(0) \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \quad (10)$$

Já o coeficiente $b(T)$ resulta em uma constante,

$$b(T) = b = \text{constante} \quad (11)$$

Retomando a Equação 9, realizando expansão em termos do parâmetro de ordem e minimizando em função da energia livre para Ψ , obtém-se a primeira equação GL, [22]

$$\frac{1}{2m^*} \left[\hbar^2 \nabla^2 \Psi - 2i\hbar e^* \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \Psi - e^{*2} A^2 \Psi \right] - a\Psi - b|\Psi|^2 \Psi = 0 \quad (12)$$

Minimizando novamente a função do vetor potencial \vec{A} é obtida a segunda equação de Ginzburg-Landau, [22]

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) + \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*) + \frac{e^{*2}}{m^*} \vec{A} |\Psi|^2 = 0 \quad (13)$$

As duas equações diferenciais, (12) e (13), da teoria GL possibilitam determinar as propriedades do estado supercondutor a partir de suas resoluções numéricas. Em alguns casos é possível obter soluções exatas e, em outros, aproximações satisfatórias. [22] De modo geral, essas equações permitem extrair alguns parâmetros característicos dos supercondutores. A profundidade de penetração para sistemas homogêneos (veja Equação 14) é semelhante ao λ_L de London.

$$\lambda^2 = m^* / \mu_0 e^{*2} |\Psi|^2 \quad (14)$$

Como ocorreu com a determinação desse parâmetro na teoria de London, acreditava-se que os coeficientes m^* e e^* eram valores típicos. Porém, foi a partir de dados experimentais que verificaram um melhor ajuste quando e^* fosse aproximadamente $2e$, carga de um par de elétrons. Sendo assim, para os valores de massa e densidade de carga em termos de elétron livre resulta em $m^* = 2m$ e $n_s^* = \frac{1}{2} n_s$. Apesar dessas diferenças, a profundidade de penetração de London não apresenta variação ao se tratar de par de elétrons. [20]

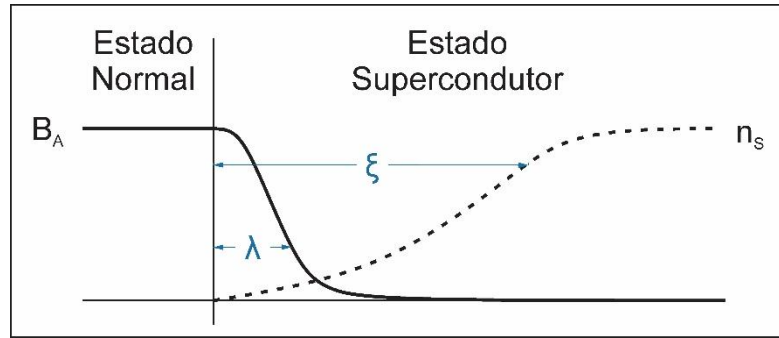
O segundo parâmetro obtido das equações GL é o **comprimento de coerência de Ginzburg-Landau**, ξ , (veja Equação 15). Essa grandeza está relacionada com a distância na qual o parâmetro de ordem Ψ pode variar a partir da superfície de um supercondutor ou região de interface entre o estado normal e de supercondução,

como mostra a Figura 4. ^[20] Além disso, o comprimento de coerência varia com a temperatura, inserido dentro do coeficiente $a(T)$ resultante da expansão dos potenciais.

$$\xi(T) = \left(\hbar / 2m^* |a(T)| \right)^{1/2} \quad (15)$$

Tal qual descrito anteriormente, o parâmetro de ordem pode ser interpretado como a densidade de superelétrons no espécime. Então, ξ mensura o tamanho da região onde surgem esses portadores de carga. Quanto menor o valor de ξ , mais rápido ocorre a variação na densidade de superelétrons.

Figura 4 – Distribuição espacial dos dois parâmetros característicos de um supercondutor tipo I, a profundidade de penetração λ e o comprimento de coerência ξ . No estado supercondutor, os superelétrons aumentam gradativamente, enquanto que o campo induzido B_A decai rapidamente.



Além dos dois parâmetros citados, existe um terceiro parâmetro conhecido como **parâmetro de Ginzburg-Landau**, κ ,

$$\kappa = \lambda_L / \xi \quad (16)$$

Essa razão relaciona a distância que o campo magnético consegue entrar no supercondutor com a sua densidade de superelétrons. Seu valor é adimensional, não apresenta dependência com a temperatura e com o campo magnético. ^[21] O resultado dessa divisão auxilia na caracterização quanto ao tipo do supercondutor analisado. Para valores $\kappa < 1/\sqrt{2}$ o supercondutor é do tipo I e para valores $\kappa > 1/\sqrt{2}$ o supercondutor é do tipo II. A diferença entre esses supercondutores será explicada adiante.

Com o objetivo de ilustrar as dimensões desses parâmetros, a Tabela 1 apresenta alguns exemplos de supercondutores com suas respectivas temperaturas de transição crítica e parâmetros discutidos nos itens 2.3 e 2.4.

Tabela 1 – Materiais que apresentam o fenômeno de supercondutividade com seus respectivos comprimento de coerência (ξ), profundidade de penetração (λ_L), temperatura crítica (T_c) e parâmetro GL. Os valores para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ foram obtidos com campo magnético paralelo ao eixo c da cela unitária. [22]

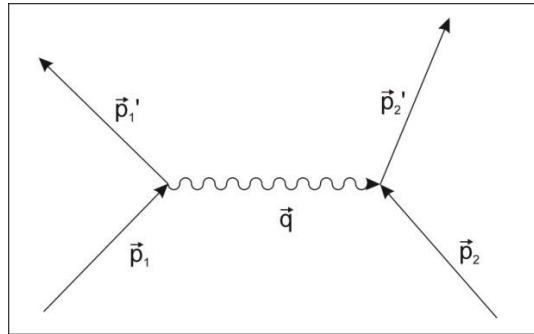
Material	T_c (K)	ξ (nm)	λ_L (nm)	κ (λ_L / ξ)
Cd	0,56	760	110	0,14
Al	1,18	1550	45	0,03
In	3,41	360	40	0,11
Sn	3,72	180	42	0,23
PbIn	7	30	150	5
NbN	16	5	200	40
NbTi	9,6	3,8	130	27
Nb₃Sn	18	3	65	22
YBa₂Cu₃O_{7-δ}	92	1,5	141	94
Bi₂Sr₂CaCu₂O_x	89	1,8	250	139
MgB₂	39-40	3,7-12	85-180	15-23

2.4. Teoria BCS

Proposta em 1957 por J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, a teoria que leva as iniciais de seus sobrenomes apresenta uma visão microscópica da supercondutividade conseguindo explicar quantitativamente várias características observadas do fenômeno. [25] Além disso, descreve-se que os elétrons no supercondutor apresentam interação resultante atrativa superior às forças repulsivas de Coulomb. Essa interação é mediada por quantum de vibração da rede cristalina, o fônon. [25]

Inicialmente, em 1950, foi estudado por H. Fröhlich [23] que a interação elétron-fônon permitia que pares de elétrons pudessem comportar-se como se experimentassem uma interação atrativa. Verificou também que esta atração apresentava um *gap* de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Por exemplo, um primeiro elétron com certo momento \vec{p}_1 tem sua trajetória modificada e emite um fônon \vec{q} , por conservação de momento, resultando em \vec{p}'_1 . Um segundo elétron com momento linear \vec{p}_2 absorve o fônon resultando em um momento \vec{p}'_2 .

Figura 5 - Esboço representando a interação entre dois elétrons com momentos lineares iniciais \vec{p}_1 e \vec{p}_2 (linhas retas) mediada por um fônon \vec{q} (linha ondulada).



Sendo assim, o resultado desta interação é dado por: ^[19]

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1' + \vec{p}_2' \quad (17)$$

que mostra a conservação de momento para o par de elétrons. Para o caso da energia envolvida, sua conservação é dada apenas entre o estado inicial (antes da emissão de fônon) e final (após absorção do fônon). Existe uma incerteza para o estado intermediário de modo que o processo é conhecido como sendo virtual. ^[19]

Outro ponto importante previsto pela teoria de Fröhlich foi a comprovação do **efeito isotópico** em supercondutores metálicos. Esse efeito relaciona a raiz quadrada da massa dos isótopos do material com a temperatura crítica ($M^{\frac{1}{2}}T_c = cte$). Assim, apesar de não ocorrer mudanças na estrutura cristalina do material, a alteração na massa do átomo influencia diretamente no comportamento dos pares de elétrons. ^[22]

Com base no estudo de Fröhlich e de outros cientistas, a teoria BCS propõe a interação entre dois elétrons (conhecidos como par de Cooper) em um nível excitado acima do estado fundamental. A diferença de energia entre os estados (*bandgap*) a 0 K é descrita como sendo: ^[22]

$$2\Delta_0 = 3,5 \cdot k_B T_c \quad (18)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. É importante ressaltar que a teoria assume só existirem interações relevantes ao estado supercondutor entre os elétrons do par de Cooper. As interações de outros elétrons com o par limitam-se ao princípio de exclusão de Pauli. ^[25]

Contudo, essa teoria não consegue explicar a ocorrência dos supercondutores tipo II dando abertura a novas hipóteses sobre como é dado o comportamento eletrônico nos materiais desta classe.

2.5. Supercondutores tipo I e tipo II

Os supercondutores podem ser divididos em dois grupos, de acordo com as propriedades apresentadas pelo material. Além disso, é possível diferenciá-los em relação à profundidade de penetração pelo comprimento de coerência da amostra, ou seja, o parâmetro de Ginzburg-Landau.

Os supercondutores do tipo I foram os primeiros a serem descobertos a partir da caracterização de mercúrio puro em 1911. No geral, são metais puros e algumas ligas metálicas. Como exemplo, podem ser citados cádmio, alumínio, índio e estanho, elementos apresentados anteriormente na Tabela 1. Normalmente possuem boa condutividade elétrica em temperatura ambiente. Apresentam temperaturas críticas muito baixas e, conseqüentemente, valores muito pequenos de campo magnético crítico. Nos supercondutores tipo I, as propriedades básicas, como efeito Meissner e resistividade nula, existem completamente. Além disso, o comportamento dos portadores de carga pode ser explicado pela teoria BCS. ^[19]

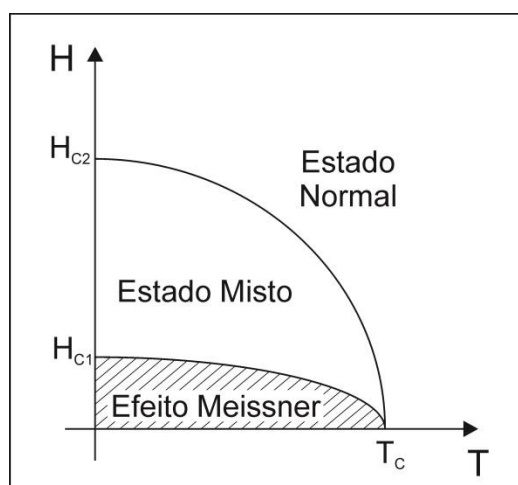
Já os supercondutores tipo II foram descobertos em 1930 por W. de Haas e J. Voogd com a liga de chumbo e bismuto ($\text{Pb}_{65}\text{Bi}_{35}$). Porém suas características só foram compreendidas após a descoberta do efeito Meissner. ^[17] Alguns anos mais tarde, Lev Shubnikov observou um comportamento intrigante com uma liga de PbTi_2 . Ao ser aplicado um campo magnético com intensidade inferior a certo valor, o espécime conseguia expulsar completamente o campo, como era esperado pelo efeito Meissner. No entanto, conforme a intensidade aumentava, surgiam algumas regiões nas quais o campo magnético conseguia atravessar caracterizando um estado intermediário de supercondutividade. Quando a intensidade do campo magnético era grande o suficiente, a ponto de que em todo material tivessem essas regiões de travessia, a supercondutividade era então destruída. ^[26]

A explicação do comportamento descrito só ocorreu em 1957, pelo russo Alexei Abrikosov. Para isso, foi utilizada a teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau. Assim, mostrou-se a existência de uma nova classe de supercondutores que apresentava um estado misto no qual a expulsão do campo ocorre parcialmente. ^[27]

Os supercondutores do tipo II são caracterizados por apresentar dois campos magnéticos críticos, H_{C1} e H_{C2} . Esses campos críticos variam em função da temperatura. A Figura 6 ilustra essa dependência com o diagrama de fases $H \times T$. Antes de ser atingido o primeiro valor crítico, o material permanece no estado

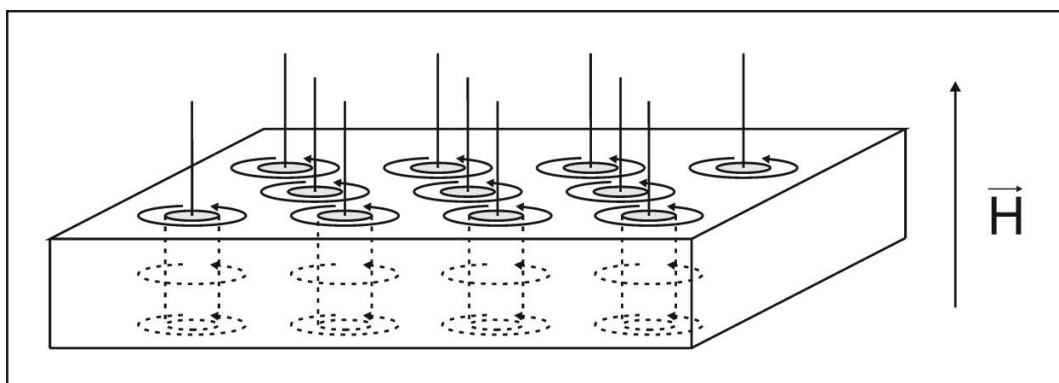
supercondutor pleno, apresentando características do tipo I. Na região entre os dois valores críticos, o supercondutor apresenta-se em um estado misto que permite a entrada parcial das linhas de campo magnético aplicado. Acima do segundo campo crítico, o material retorna ao estado normal. ^[19]

Figura 6 – Diagrama de fases campo magnético-temperatura para um supercondutor tipo II. Abaixo da linha delimitada por H_{C1} o material apresenta as características de tipo I com efeito Meissner. Entre as linhas delimitadas por H_{C1} e H_{C2} há regiões de penetração de campo magnético quantizado. Acima de H_{C2} o material retorna ao estado normal.



No estado misto, o supercondutor ainda apresenta regiões com diamagnetismo perfeito, porém surgem canais ao longo do material por onde as linhas de campo magnético aplicado atravessam. No centro dos canais o material retorna ao estado normal. Enquanto que ao redor dos canais surge uma supercorrente circular de modo a blindar e limitar o campo magnético aplicado, como mostra a Figura 7. Esses canais com blindagem são denominados de **vórtices**. ^[19]

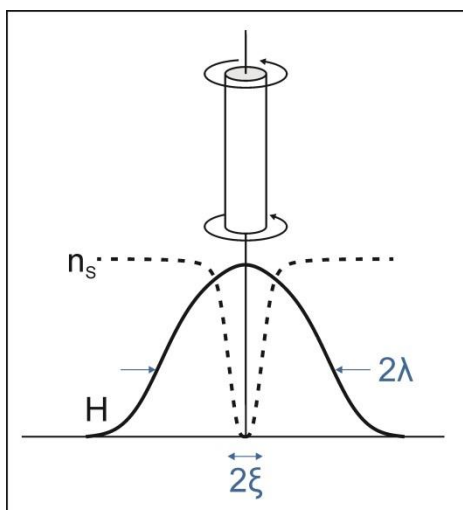
Figura 7 - Esboço de um supercondutor tipo II no estado misto. Os canais representados são vórtices por onde passam as linhas de campo magnético aplicado \vec{H} . As setas representadas ao redor dos vórtices correspondem a corrente de blindagem em oposição à corrente superficial de toda a amostra.



A partir das equações de Ginzburg-Landau, foi determinado por Abrikosov que os vórtices no estado misto apresentam fluxo de campo magnético quantizado igual a $\Phi_0 = h/e^*$. No estado de equilíbrio, os vórtices arranjam-se em uma rede hexagonal, também chamada de **rede de Abrikosov**. Conforme a temperatura ou o campo magnético aplicado cresce, o número de vórtices aumenta, resultando em maior penetração magnética até atingir o campo crítico H_{C2} em que o sistema retorna ao estado normal. ^[19]

Tal qual foi apresentado no item 2.3, a razão $\kappa > 1/\sqrt{2}$ para os supercondutores tipo II mostra que o comprimento de coerência é menor do que a profundidade de penetração. Ou seja, a densidade de elétrons n_s decai rapidamente ao longo do vórtice, sendo zero no centro do mesmo, onde é quantizado o fluxo magnético. Pode-se dizer que a largura do vórtice é limitada até 2ξ . ^[19] A Figura 8 mostra a variação do comprimento de coerência e da profundidade de penetração em um vórtice.

Figura 8 – Variação do comprimento de coerência ξ e da profundidade de penetração λ na região de um vórtice de um supercondutor tipo II. O fluxo de campo magnético quantizado atravessa o vórtice e sua largura é da ordem de 2ξ . A densidade de elétrons decai rapidamente ao passo que o campo induzido tem uma redução gradual.



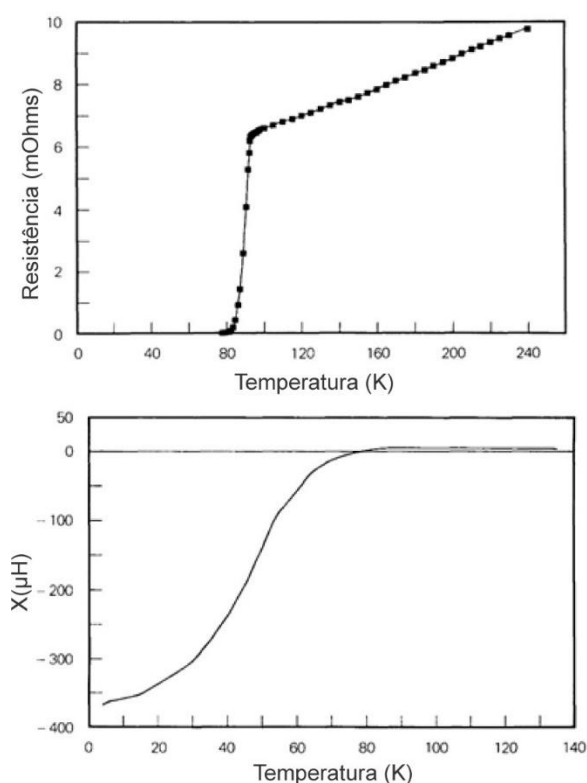
2.6. Supercondutores de alta temperatura crítica (*High Temperature Superconductors* - HTSC)

Após muitas pesquisas na área de novos materiais supercondutores metálicos e ligas, a comunidade científica foi surpreendida pela descoberta feita por K. A. Müller e J. G. Bednorz em 1986. Os cientistas verificaram o fenômeno de supercondutividade em uma cerâmica de La_2CuO_4 dopada com Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} com T_c próximo de 30

K. [28] Diferentemente do previsto pela teoria dos supercondutores convencionais, esta classe de materiais à base de óxido de cobre era a menos esperada para apresentar supercondutividade. À temperatura ambiente, os cupratos apresentam condutividade elétrica inferior a de alguns metais, até duas ordens de grandeza menor. Devido suas dependências de temperatura e frequência não se adequarem a teoria para metais convencionais, alguns autores consideram que os cupratos são “metais estranhos”. [7]

Com a descoberta desta nova classe de supercondutores baseados em óxidos de cobre (cupratos), os cientistas começaram a investigar outras cerâmicas dessa família que pudessem superar ainda mais as temperaturas críticas conhecidas. Assim, em 1987, Chu e colaboradores publicaram um trabalho sobre um novo supercondutor, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), cuja temperatura crítica registrada era próxima de 92 K caracterizada pela queda abrupta da resistência elétrica e pela transição de comportamento diamagnético, como mostra a Figura 9. [29] Em função da elevada T_c do YBCO, essa cerâmica causou um grande interesse tecnológico, pois o fenômeno podia ser obtido utilizando nitrogênio líquido (~77 K) ao invés de hélio líquido (~4 K) ou hidrogênio líquido (~20K).

Figura 9 – Gráficos característicos da transição supercondutora em uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. O gráfico de resistência em função da temperatura mostra a queda abrupta da resistividade do material. Enquanto que o gráfico de susceptibilidade magnética em função da temperatura mostra o comportamento diamagnético abaixo da temperatura de transição. [Modificado de 29]



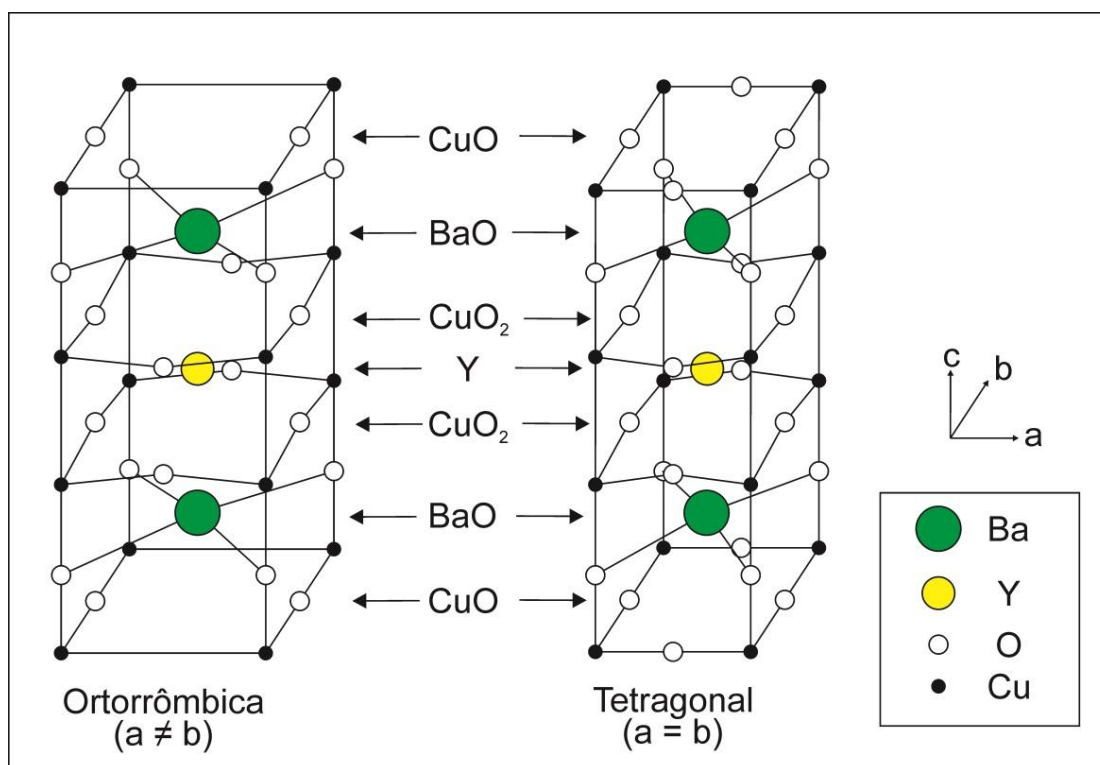
Nos anos seguintes, foram descobertos outros compostos baseados em óxidos de cobre com temperaturas de transição superiores. Alguns exemplos são o $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ com T_c de 105 K, ^[30] o $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ cuja T_c é de 120 K ^[31] e o $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_s$, que apresenta T_c de 135 K ^[9] em pressão ambiente, mas pode chegar até 164 K sob alta pressão (31 GPa). ^[10] Um fator importante na família de cupratos é a sua relação estequiométrica com o oxigênio. Esse elemento atua na variação da concentração portadores de carga, nesse caso buracos, bem como pode modificar a estrutura cristalina do material.

Além dos cupratos, outros supercondutores de alta T_c foram descobertos nas últimas décadas. Por exemplo, em 2001, foi verificado o fenômeno no composto intermetálico MgB_2 com $T_c = 39$ K. ^[32] Apesar de sua temperatura ser inferior a dos cupratos, esse material rompeu com a ideia de que os supercondutores convencionais não poderiam ultrapassar 30 K. Em 2006, foi descoberto outro composto supercondutor, o LaFePO , que apresenta T_c próximo a 4 K. ^[33] Essa cerâmica deu origem a uma nova família de supercondutores baseada em ferro e denominada de pnictídeos. Atualmente, foi observado o fenômeno de supercondutividade em outra classe de material, os hidretos. Descoberto em 2015, o H_2S ^[34] está liderando a categoria de supercondutores de alta temperatura crítica com seu recorde de $T_c \sim 203$ K sob pressão de 90 GPa.

2.7. A cerâmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Diferente dos arranjos cristalinos em metais, a estrutura cristalina dos cupratos geralmente são perovskitas tetragonais ou ortorrômbricas. No caso da cerâmica de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, sua estrutura pode ser apresentada no formato tetragonal ou ortorrômbrico dependendo da quantidade de oxigênio presente em sua composição. Com a variação de oxigênio de $0 \leq \delta < 0,7$, o material possui a estrutura ortorrômbrica e apresenta o fenômeno de supercondutividade. Para $\delta > 0,7$, a estrutura é tetragonal e o material não é supercondutor. ^[35] A Figura 10 apresenta estas diferentes estruturas do material.

Figura 10 – Arranjo estrutural do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com suas estruturas ortorrômbica (supercondutora) e tetragonal (não supercondutora). As camadas indicam a localização dos átomos que compõem o material na cela unitária.

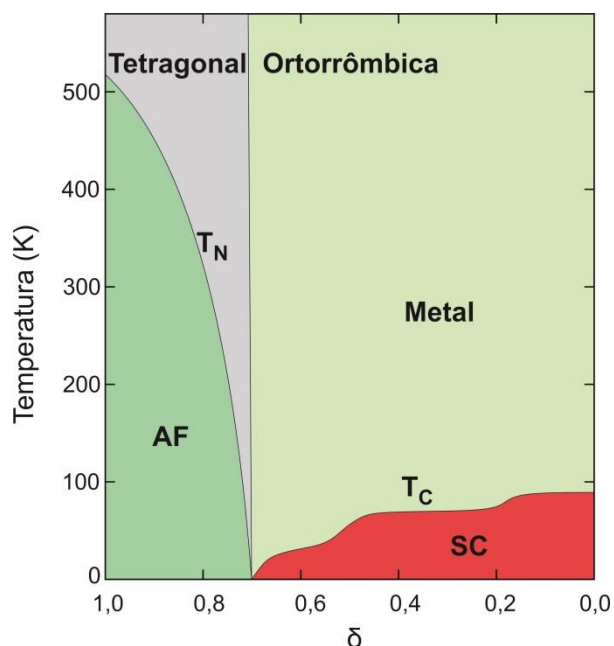


Assim como muitos outros cupratos supercondutores HTSC, o YBCO possui camadas de CuO_2 em sua estrutura no plano ab . No composto, os átomos de cobre dessa camada, denominados Cu(2), são coordenados com os oxigênios ao redor em um formato piramidal de base quadrada. São separados por átomos centrais de ítrio sem presença de oxigênio nesta camada. Além disso, esta estrutura central é periodicamente alternada por cadeias de CuO , denominados Cu(1), e camadas de BaO , como mostra a Figura 10. [6] É importante salientar que é na região das cadeias CuO onde ocorre a inserção dos átomos de oxigênio representada pela variação estequiométrica “7- δ ”.

Quando ocorre ausência de oxigênio, δ próximo de um, a estrutura tetragonal predomina e os átomos de cobre não formam cadeias na direção b , mas sim são distribuídos entre os vértices formando um plano ab . Além disso, o material nessa estrutura cristalina apresenta fase antiferromagnética ao longo dos planos de CuO_2 e a temperatura de Néel máxima é superior a 500 K, como ilustra a Figura 11. Já com excesso de oxigênio, δ abaixo de 0,7, os átomos de Cu(1) da cadeia são coordenados com quatro oxigênios vizinhos, formando um “quadrado basal” nos planos cb . Nessa

região, o ordenamento antiferromagnético desaparece e inicia a fase supercondutora com T_c máxima próxima de 92 K. Acima dessa temperatura o material apresenta comportamento metálico. [36]

Figura 11 – Diagrama de fases do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em relação a variação de oxigênio (δ) presente no material. [Modificado de 36]



As cadeias de CuO tem papel importante na supercondutividade do material, pois funcionam como reservatórios de carga que promovem portadores de carga para os planos de CuO_2 , onde ocorre a supercondução. Além da mudança estrutural, a variação estequiométrica de oxigênio tem relação direta com a quantidade de elétrons injetados nos planos CuO_2 . Isso porque o oxigênio inserido nas cadeias atua como um dopante de carga fazendo com que sejam adicionados elétrons (dopagem com elétrons) ou removidos elétrons (dopagem com “buracos”) dos planos de CuO_2 . [7]

No âmbito das propriedades eletrônicas, os cupratos apresentam características que os diferem dos supercondutores convencionais. Embora em ambos os casos seja conhecido que o transporte eletrônico ocorre por par de elétrons, ainda é incerta a origem desta interação. [7] Praticamente, sugere-se que a maior distinção entre os supercondutores convencionais e não convencionais está nos parâmetros de ordem de suas simetrias. Os convencionais apresentam simetria do tipo *s-wave* cuja implicação direta está no fato das forças atrativas entre os elétrons serem isotrópicas. Já os não convencionais a simetria é do tipo *d-wave* o que resulta em uma forte dependência direcional das interações entre elétrons. [6]

2.8. YBCO nanoestruturado

Desde a descoberta dos supercondutores, especialmente os de alta temperatura crítica, como a cerâmica YBCO, muitos estudos foram desenvolvidos para entender os fundamentos de suas propriedades físicas e estruturais. Como consequência, a ciência dessas propriedades possibilita explorar a vastidão de aplicações tecnológicas, tais como: dispositivos de medidas e de blindagem magnéticas, equipamentos de ressonância magnética nuclear, cabos de transmissão de energia, magnetos supercondutores, aceleradores de partículas, veículos de transporte por levitação, entre outros. [22]

Além disso, inserido também no contexto tecnológico está o processo de miniaturização que visa à redução das dimensões de dispositivos às escalas micro e nanométrica. No caso nanométrico, para que esse processo seja possível, há necessidade de alto nível de controle de processamento na obtenção de materiais para componentes eletrônicos com determinadas extensões, baixa concentração de defeitos e livre de impurezas. Isso porque os materiais apresentam diferentes comportamentos quando suas dimensões são reduzidas de modo que, por exemplo, defeitos cristalinos possam resultar em grandes mudanças das propriedades. [3] Nesse nível, eventos como confinamento quântico de pares de Cooper, junção Josephson, processos *phase slip* e efeito de *switch* quântico são proeminentes. [37]

No caso dos supercondutores metálicos é descrita a existência de um limite de tamanho crítico abaixo do qual a supercondutividade não pode ser mantida, como verificado experimentalmente para camadas ultrafinas da liga Mo-Ge sobre nanotubos de carbono com diâmetros < 10 nm. [38] Nesse limite os nanofios podem ser supercondutores ou isolantes dependendo da razão entre sua resistência do estado normal e da resistência quântica dos pares de Cooper. No caso, a supressão da supercondutividade pode advir de processos de *quantum slip phase* e com isso ocorre a localização de pares de Cooper que resulta no comportamento isolante destas nanoestruturas. [38] De acordo com a literatura, [16] esse limite está relacionado com o diâmetro dos nanofios e o comprimento de coerência do supercondutor ξ . Para supercondutores do tipo I, esse valor é de algumas centenas de nanômetros até milhares e para tipo II é de alguns nanômetros até dezenas de nanômetros.

A maioria dos trabalhos da literatura descreve esses efeitos para os supercondutores do tipo I. No entanto, foi encontrado apenas um trabalho

descrevendo o efeito da dimensionalidade no composto YBCO. Tal trabalho verificou comportamentos semelhantes em nanofios de YBCO com larguras menores que 10 nm e comprimentos $> 200 \mu\text{m}$, e que teorias de *quantum slip phase* podem ser aplicadas nestes sistemas. ^[16]

Tanto na escala micrométrica, quanto a nível nano, existem diversas metodologias para a obtenção de supercondutores unidimensionais (1D), ^[39] como fios, fitas e tubos, e bidimensionais (2D), como filmes finos. No entanto, poucos trabalhos avaliam o efeito da dimensionalidade nas propriedades de transporte e magnéticas de nanoestruturas de YBCO.

No caso de nanofios de YBCO, a literatura estima que os valores para a profundidade de penetração λ_L e o comprimento de coerência ξ obtidos a 0 K da ordem de $\sim 270 \pm 15$ e 2,5 nm, respectivamente. ^[40] Em relação aos parâmetros para *bulk*, ver Tabela 1, verifica-se que os valores para nanofios são quase o dobro. Essas características tornam nanoestruturas de YBCO promissoras para o desenvolvimento de componentes eletrônicos e com uma faixa de temperatura de trabalho mais ampla do que a obtida para supercondutores convencionais.

2.9. Processo de síntese do YBCO

Como em qualquer outro material cerâmico, os ajustes das etapas de processamento são de fundamental importância para as propriedades e características finais da amostra sintetizada. Como mencionado, dependendo do modo como a amostra é tratada termicamente em atmosfera rica em oxigênio, ocorre mudança na estrutura final. Outro fator que é influenciado pela metodologia utilizada é a característica dos grãos que compõem o material policristalino ou mesmo se o resultado do processo gera um monocristal. Sendo assim, o estudo do processamento utilizado é imprescindível para ter controle sobre as especificidades do material.

Desde a descoberta do YBCO, diversas metodologias para produção dessa cerâmica na forma de *bulk* têm sido exploradas para a obtenção da fase supercondutora. As três principais rotas de síntese são: reação de estado sólido (ou reação do estado sólido), técnicas de solução química (sol-gel, co-precipitação, combustão) e processos via vapor ou plasma. ^[8]

Dentre as rotas apresentadas, a reação em estado sólido é a mais utilizada. Basicamente, o processo consiste em combinar os compostos precursores

(tipicamente óxidos e/ou carbonatos) moídos manualmente ou utilizando moinhos para então submeter o pó obtido a tratamentos térmicos, resultando na formação da fase desejada. [8] Aditivos podem ser inseridos durante o processamento dos precursores a fim de melhorar as propriedades físicas do material final.

Apesar da praticidade da reação em estado sólido, esse processo apresenta diversas desvantagens. A necessidade de alta temperatura e sua manutenção por um longo período de tempo é um fator negativo do ponto de vista de custos de produção. A presença de fases secundárias é recorrente, principalmente devido a não homogeneidade do material precursor. A larga distribuição de tamanho de grão no final do processo modifica as propriedades finais do material.

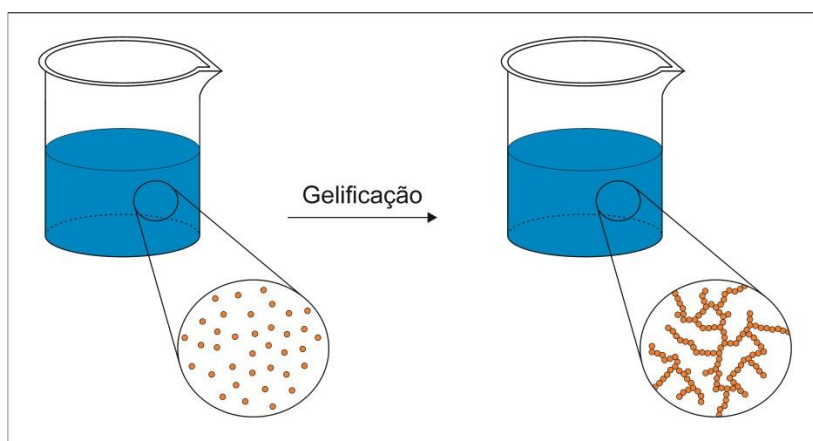
No contexto apresentado, os processos químicos de síntese são uma alternativa viável para obtenção de material com alta qualidade. Dentre as metodologias conhecidas dos processos químicos, destaca-se a síntese via sol-gel, que apresenta vantagens em relação à reação em estado sólido. No sol-gel as amostras são obtidas com alto grau de homogeneidade, visto que a mistura não ocorre entre partículas de escala micrométrica, mas sim em escala atômica. A temperatura de tratamento térmico e o tempo empregado podem ser reduzidos com eficiência. Há maior controle da distribuição granulométrica final das amostras. [41]

O processo via sol-gel consiste em tratar termicamente um fluido viscoso contendo os precursores dispersos, geralmente em uma rede polimérica, a fim de obter a fase sólida desejada. A síntese do sol-gel pode ser dividida em duas etapas: a obtenção de um sol e a transformação deste em um gel. Um *sol* corresponde a uma solução coloidal de uma fase dispersa de dimensão muito pequena (~1-1000 nm) de modo que as forças de interação a curta distância sejam predominantes e não ocorra sua precipitação. Um *gel* é definido como sendo um coloide ou uma estrutura sólida contínua com presença de ligantes e onde ocorre o aprisionamento da fase líquida. [42]

Para obter o *sol*, dependendo da metodologia utilizada, inicia-se com uma solução na qual está presente o solvente orgânico, um catalisador (ácido ou base) e água como agente de hidrólise. Existem metodologias que não utilizam água, como ocorre neste trabalho. Os compostos precursores (óxidos metálicos ou organometálicos) são misturados à solução até que ocorra a completa solubilização do sistema, como mostra a Figura 12. Nessa etapa, as reações de hidrólise dos

precursores metálicos são iniciadas. Os precursores, parcial ou totalmente hidrolisados, dependendo da estrutura molecular, realizam reações de condensação entre si e/ou entre as moléculas do solvente orgânico. Essa etapa de formação do *gel* é denominada de gelificação. Em algumas metodologias, são utilizados polímeros de grande massa molar para favorecer esta formação de rede. O resultado é a formação de cadeias longas e ramificadas com espaços na rede que contém água ou solvente. Conforme estes são evaporados, o gel resultante torna-se mais viscoso. [42]

Figura 12 - Esboço do processo de gelificação em um sol-gel. Inicialmente, as moléculas dos precursores hidrolisados estão homogeneamente dispersas na solução. Com a condensação entre as moléculas ou pela adição de um agente polimerizante, ocorre a formação de cadeias longas e ramificadas.



Geralmente a etapa seguinte à formação do sol-gel é o tratamento térmico. Neste ponto, a mistura é aquecida até altas temperaturas para que ocorra a **calcinação**, eliminação de compostos orgânicos e/ou voláteis. A etapa seguinte é a sinterização do material. Apesar de essas etapas serem iguais ao processo de reação em estado sólido, no sol-gel a homogeneidade da mistura a nível atômico permite a obtenção de materiais com alta qualidade. [42]

Um ponto importante a ser mencionado é a possibilidade de utilizar um sol-gel na obtenção de espécimes com formas diversas. Podem ser citados alguns exemplos como a obtenção de pós com partículas de dimensões e morfologia homogêneas de YBCO para conformação em *bulk* [8] e a sinterização de filmes finos de YBCO texturizados com espessura controlada, crescidos sobre diferentes substratos via rotas químicas. [43] Já em escala nanométrica, pode-se citar a síntese de nanofios por eletrofiação [11] utilizando sol-gel de YBCO, assim como o método de preenchimento de molde de alumina anódica porosa. [12]

É relevante ressaltar esta última metodologia quanto à praticidade em obter grande quantidade de fios com maior controle de diâmetro se comparada a outras técnicas. No entanto, de acordo com a literatura, [44, 45] íons de Al^{3+} da alumina conseguem difundir a partir da superfície do YBCO ao longo da sinterização, formando fases secundárias. Além disso, parte da superfície do YBCO, que apresenta impureza, é danificada durante a remoção do molde de alumina. [12] Sendo assim, para melhorar a metodologia, o uso de membrana de policarbonato é uma alternativa, visto que é eliminada durante a calcinação.

2.10. Objetivos do Trabalho

Como descrito anteriormente, este trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de uma metodologia de síntese de nanofios supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Para isso, foi proposto utilizar a metodologia de preenchimento de poro de membranas mesoporosas poliméricas que tem sido amplamente utilizada para produção de nanofios e nanotubos de óxidos diversos.

Como objetivos específicos, têm-se:

- Preparação de soluções precursoras contendo quantidades estequiométricas de Y-Ba-Cu utilizando o método sol-gel. Nesta etapa estabelecer condições necessárias para obtenção de uma solução precursora homogênea e estável;
- Estudar condições de deposição da solução precursora sobre a membrana mesoporosa de policarbonato, que envolvem estudos de viscosidade da solução e tempo de deposição;
- Estudar as propriedades físicas do YBCO nanoestruturado e inferir acerca do efeito da dimensionalidade em suas propriedades físicas.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

O presente capítulo abordará a metodologia de síntese usada neste trabalho com as respectivas modificações adotadas ao longo do processo que resultaram nas nanoestruturas obtidas. Em seguida, serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas na determinação das propriedades dos nanofios obtidos.

3.1. Materiais

Para a realização deste trabalho, foram utilizados precursores organometálicos de alta pureza, os acetatos de ítrio, de bário e de cobre, solubilizados em uma mistura de ácido acético, ácido propanoico e metanol. As especificações estão descritas na Tabela 2. Os dados apresentados são informações fornecidas pelo fabricante no rótulo dos recipientes.

Tabela 2 - Relação dos compostos utilizados na síntese das soluções precursoras, bem como as respectivas fórmulas químicas e pureza informadas pelo fabricante.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante	Pureza (%)	Estado Físico
Acetato de Ítrio	$Y(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$	Sigma-Aldrich	99,9	Pó
Acetato de Bário	$Ba(CH_3CO_2)_2$	Sigma-Aldrich	99	Pó
Acetato de Cobre	$Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot yH_2O$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$	Pó
Metanol	CH_3OH	Sigma-Aldrich	99,8	Líquido
Ácido Acético	CH_3COOH	Sigma-Aldrich	99,9	Líquido
Ácido Propanoico	CH_3CH_2COOH	Sigma-Aldrich	99,5	Líquido

Antes da preparação da primeira solução precursora, foram realizadas análises termogravimétricas em pequenas porções dos acetatos de ítrio e de cobre. Assim, foi possível verificar a quantidade de água presente nos mesmos e, conseqüentemente, melhorar a precisão estequiométrica. A partir dos resultados, foram adotados os valores $x = 3,54$ mol e $y = 1,06$ mol de água nas fórmulas químicas dos correspondentes compostos.

Foram utilizadas membranas comerciais de polycarbonato (Merck Millipore modelo VCTP04700) com diâmetro de poros de 100 nm e espessura de membrana igual a 25 μm , informações do fabricante.

3.2. Metodologia

Os nanofios de YBCO foram obtidos utilizando uma solução precursora organometálica contendo quantidades estequiométricas dos íons metálicos. Essa solução foi espalhada sobre membranas de polycarbonato com o intuito de preencher seus poros transversais nanométricos (diâmetro aproximado de 100 nm). As membranas preenchidas foram calcinadas em temperaturas variando de 300 a 600°C e em seguida sinterizadas em diferentes temperaturas (800, 850 e 900°C). Na etapa de sinterização a membrana polimérica é eliminada resultando em amostras contendo os nanofios cerâmicos.

A preparação da solução precursora utilizada neste trabalho é uma variação da metodologia de sol-gel encontrada na literatura ^[11] para eletrofiação de YBCO na qual os autores utilizam compostos organometálicos, solventes orgânicos e polímero. As modificações foram realizadas a fim de adaptar o sistema de sol-gel da literatura para o preenchimento de membranas. Sendo assim, a parte inicial deste trabalho foi ajustar a rota de síntese às adaptações seguintes:

- Não utilizar o polímero polivinilpirrolidona (PVP) de alta massa molar ($1300000 \text{ g.mol}^{-1}$), que é um reagente utilizado para fornecer condições para eletrofiação;
- Ajustar as concentrações dos ácidos orgânicos e álcool utilizados a fim de obter um sol-gel estável, sem precipitação;
- Encontrar um valor de viscosidade para sol-gel de modo que esse conseguisse preencher os poros da membrana e permanecesse dentro deles.

Com o objetivo de melhor explicar o processo de síntese dos nanofios, o trabalho está dividido em quatro etapas, como mostra a Figura 13. Todas as sínteses realizadas neste trabalho seguiram as mesmas condições das três primeiras etapas. As condições da quarta etapa, tratamento térmico, foram modificadas conforme as características das amostras obtidas até ser encontrada uma condição ideal de tratamento.

Figura 13 – Sequência das etapas que compreendem a rota de síntese das amostras.



3.2.1. Etapa 1 – Pesagem dos precursores

Os pós dos reagentes organometálicos tiveram suas massas medidas com relação à fração molar final dos cátions metálicos na cerâmica supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ou seja, 1 : 2 : 3 de Y – Ba – Cu. A quantidade utilizada destes reagentes é dependente da massa final a ser obtida.

Para determinar as quantidades dos reagentes líquidos que seriam utilizados, foi feita uma relação entre suas massas e a massa total dos organometálicos, semelhante ao adotado na literatura. ^[11] Sendo assim, a razão mássica respectiva de metanol, ácido acético, ácido propanóico e acetatos metálicos foi 9,5 : 3,8 : 5,7 : 5.

3.2.2. Etapa 2 – Mistura dos reagentes

Após quantificar os precursores, a mistura dos mesmos foi realizada separadamente. Primeiro foram adicionados os volumes de ácido acético e ácido propanóico em um béquer mantido em agitação à temperatura ambiente. Em seguida, foi acrescentado o volume de metanol. Por último foram adicionados os pós de cada organometálico. Terminado o procedimento, o sistema continuou em agitação por longo tempo com temperatura de 60°C a fim de garantir a solubilização e reação de todos os íons metálicos, resultando na formação de uma solução precursora com características de sol-gel. Como parâmetro de controle, foi medida a viscosidade (η) do sol-gel utilizando um viscosímetro rotativo (modelo LVDV-IP, Brookfield). A viscosidade foi mantida próxima a 100 mPa.s para conseguir preencher

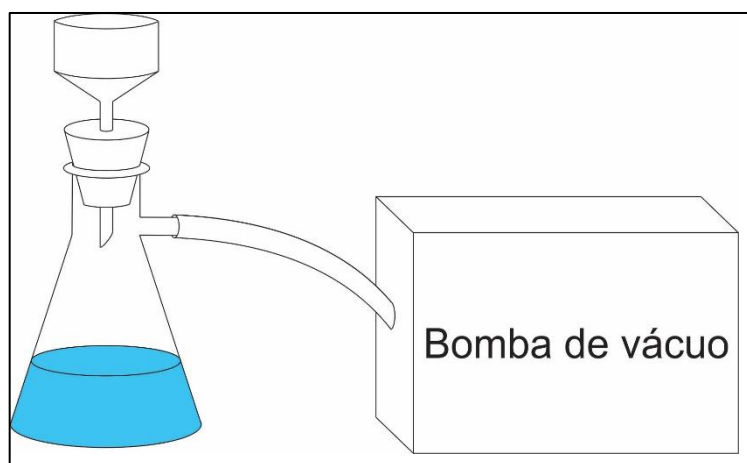
completamente os poros da membrana. O controle de viscosidade do sol-gel foi realizado pela adição de metanol ou evaporação da solução (em 60°C) quando necessário.

3.2.3. Etapa 3 – Deposição e preenchimento de membranas

O procedimento de deposição utilizado neste trabalho foi baseado na metodologia de infiltração de membrana assistida por vácuo. ^[46] Segundo a literatura, com esse método aplicado em membrana de alumina anódica é possível obter nanofios com alta densidade, orientação preferencial e controle de diâmetro. Porém, neste trabalho foi utilizada apenas membrana de polycarbonato a fim de evitar contaminação dos nanofios por parte da alumina.

Então, para a realização desta etapa, montou-se um sistema de preenchimento como esboçado pela Figura 14. Uma bomba de vácuo foi conectada à saída do Kitassato. Na entrada superior deste foi colocado um funil de Büchner dentro do qual a membrana é inserida para realizar o preenchimento dos poros. Foram utilizadas membranas comerciais de polycarbonato (Merck Millipore modelo VCTP04700) com diâmetro de poros de 100 nm e espessura de membrana igual a 25 µm, informações do fabricante.

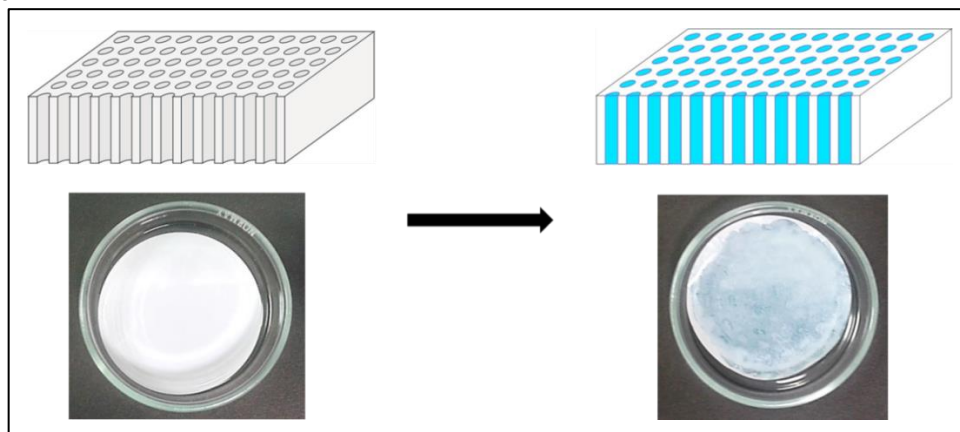
Figura 14 - Esboço do sistema montado para o preenchimento de membranas. Sobre o bocal do kitassato está ajustado um funil de Büchner onde é colocada a membrana. Na outra saída do kitassato está a bomba de vácuo.



Utilizando uma pipeta de Pasteur, foram depositadas algumas gotas de sol-gel sobre a membrana. Em seguida, a bomba de vácuo foi ligada para reduzir a pressão dentro do Kitassato e favorecer o preenchimento dos nanoporos da membrana. Cerca

de dez minutos depois, a membrana foi retirada do funil e removeu-se o excesso de sol-gel de sua superfície com um lenço de papel. Por último, a membrana foi colocada na estufa com temperatura de 100°C por uma hora. A Figura 15 ilustra o aspecto da membrana antes e depois do preenchimento e como é esperado que essa estivesse.

Figura 15 - Esboço e foto da membrana de polycarbonato nanoporosa antes e depois do preenchimento com sol-gel.



Até este ponto todas as amostras sintetizadas utilizaram o mesmo procedimento descrito pelas três primeiras etapas. As variações ocorreram nos tratamentos térmicos realizados até ser encontrada a condição ideal para a obtenção dos nanofios.

3.2.4. Etapa 4 – Tratamento térmico de membranas

A membrana preenchida com sol-gel retirada da estufa (100°C) foi cortada em pedaços e esses foram colocados sobre alguns substratos de quartzo dentro de um cadinho de alumina (Al_2O_3), como mostra a Figura 16, para então serem submetidos ao tratamento térmico. Como condição ideal observada para a formação dos fios, os pedaços de membrana não foram sobrepostos.

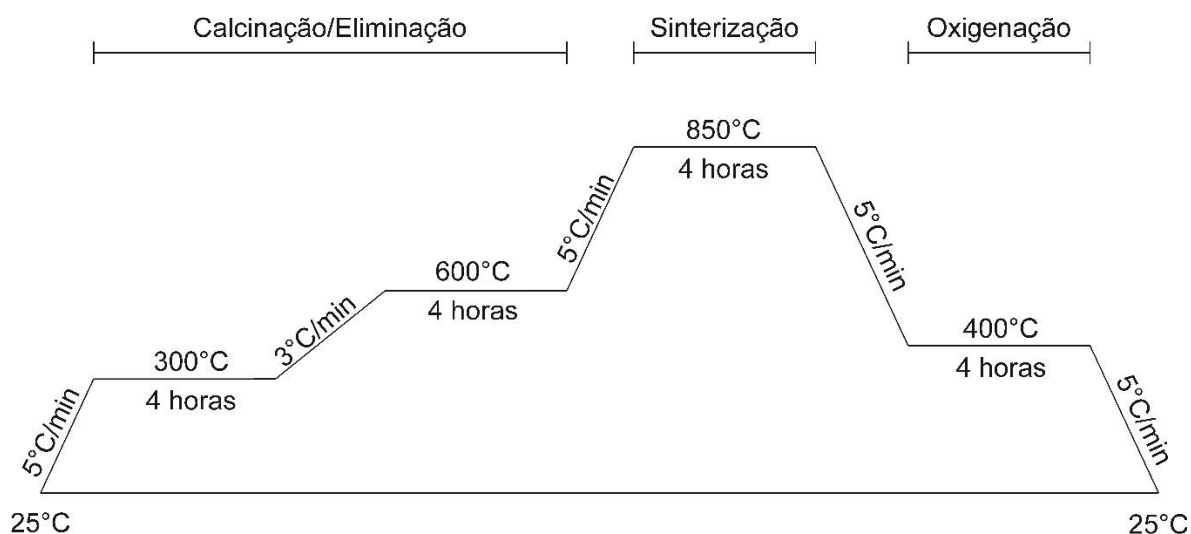
Os substratos foram utilizados apenas como suporte não reativo para evitar que a alumina difundisse na amostra ou que os íons metálicos desta reagissem com o cadinho, haja vista que em diversos trabalhos foram observados a difusão de alumínio no composto YBCO, modificando a estrutura cristalina e prejudicando as propriedades supercondutoras. [44, 45]

Figura 16 – Fotografia do pedaço de membrana de policarbonato preenchida sobre substratos de quartzo dentro de um cadinho de alumina.



O cadinho com a membrana preenchida foi levado ao forno tubular (EDG, modelo F-7000 3PS-IL) para realização do tratamento térmico em atmosfera de oxigênio ultrapuro. Como condição ideal, foi utilizado o perfil de aquecimento apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Condições ideais de temperatura e taxa de aquecimento para a perfil de tratamento térmico utilizada na síntese de nanofios de YBCO.



É importante ressaltar que esse perfil ideal foi criado a partir de algumas condições para reação de estado sólido que são usualmente empregadas para obtenção do composto YBCO. ^[41] Ao longo do desenvolvimento do trabalho, foram realizados ajustes no perfil base até ser obtida a melhor condição para síntese de nanofios, como será explicado no próximo capítulo.

Partindo da temperatura ambiente, o sistema foi aquecido com uma taxa igual a 5°C/min até atingir 300°C e foi mantido por quatro horas nessa condição a fim de

iniciar o processo de calcinação. Em seguida, foi aquecido com uma taxa menor de 3°C/min até a temperatura de 600°C e mantido por mais quatro horas de modo que não fosse comprometido o formato dos fios. Depois, foi aquecido até 850°C com taxa de 5°C/min e mantido por quatro horas para iniciar a sinterização da amostra. Passado este tempo, o forno foi resfriado com taxa de 5°C/min até atingir a temperatura de 400°C, na qual foi mantido por quatro horas. Essa etapa do tratamento térmico foi realizada para garantir o processo de oxigenação da amostra. É uma etapa importante para a obtenção da fase supercondutora com estrutura ortorrômbica. ^[47] Por último, o resfriamento continuou até a temperatura ambiente com taxa de 5°C/min.

É importante salientar que, após a sinterização, todas as amostras foram mantidas em um dessecador. Isso porque o composto YBCO degrada com facilidade na presença de água e da umidade ambiente comprometendo a fase de interesse, como descrito na literatura. ^[48] Pelo fato dos nanofios terem diâmetros da ordem de 100 nm, maior razão de aspecto, a presença de umidade pode implicar em uma decomposição acelerada do composto.

3.3. Técnicas de Caracterização

A seguir serão apresentados os métodos de análise utilizados no presente trabalho. Para quantificar a água presente nos acetatos indicados e obter as condições ideais para o perfil de aquecimento foi utilizada a Análise Termogravimétrica (TGA). Na caracterização da morfologia das membranas preenchidas e das amostras sintetizadas foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras também foram submetidas à caracterização estrutural por Difractometria de Raios X (DRX), e magnética utilizando o Sistema de Medidas de Propriedades Magnéticas (MPMS).

3.3.1. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica experimental que mede a variação da massa de uma amostra em função da mudança de temperatura. A partir dos resultados obtidos pelo equipamento é possível estudar a evaporação de voláteis, adsorção e desadsorção de gases, perda de água, oxidação e decomposição térmica dos materiais. ^[49]

Como anteriormente descrito, os reagentes precursores, acetato de ítrio e acetato de cobre, foram caracterizados termicamente a fim de determinar suas

concentrações molares de água. Sendo assim, foram realizadas análises em três porções de amostra de cada composto em atmosfera de gás nitrogênio. A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 500 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min. As caracterizações foram realizadas com o equipamento NETZSCH STA 449 F3 do Laboratório de Materiais I, L507-1, da UFABC.

Também foi caracterizada uma amostra da membrana de policarbonato preenchida com sol-gel. O objetivo desta análise foi verificar as regiões onde ocorreram as perdas de massa na faixa de temperatura utilizada para calcinação do material. A análise foi realizada em atmosfera de gás oxigênio. A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma poderosa ferramenta para a caracterização da morfologia de amostras. Podem-se analisar materiais orgânicos ou inorgânicos, com escala micro e nanométrica. Neste trabalho, foram utilizados os microscópios eletrônicos: MEV compacto (JSM-6010LA JEOL) e MEV com canhão de emissão de campo (FEG) (JMS-6701F JEOL) disponíveis na Central Experimental Multiusuários da UFABC.

A grande maioria das amostras sintetizadas foi analisada no MEV compacto. Já as membranas de policarbonato preenchidas e as amostras sinterizadas em 850 e 900°C foram analisadas utilizando o MEV-FEG. Para realizar as análises, as amostras foram colocadas sobre pedaços de fita carbono presos no porta amostra (*stub*) de liga metálica de cobre e zinco. O sinal utilizado para fazer imagens foi de elétrons secundários a fim de observar informações da superfície da amostra e sua morfologia. As condições de tensão aplicada, *spot size* e distância de trabalho foram ajustadas para cada amostra de modo a obter uma imagem com melhor resolução possível.

3.3.3. Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica importante na caracterização de materiais. A partir da análise de seus resultados é possível identificar e quantificar fases cristalográficas, obter informações sobre a estrutura cristalina do material, parâmetro de rede, tamanho de cristalito, orientação preferencial (textura) e defeitos do cristal. [50]

Neste trabalho, foi usado o equipamento DRX (STADI-P Stoe) localizado no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural de Materiais da UFABC em colaboração com o Prof. Fabio Furlan (CCNH_UFABC). O equipamento consegue realizar análises com alta resolução em período curto de tempo usando alguns miligramas de amostra (quantidade obtida a cada síntese neste trabalho). O equipamento opera em modo transmissão com geometria θ (fixo) - 2θ (variável). As varreduras foram realizadas utilizando um monocromador de Ge(111). Para a realização das medidas, foram utilizadas as fontes:

- Cu K α 1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) com varredura de 10° a 90° e passo de $0,015^\circ$.
- Mo K α 1 ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) com varredura 9° a 70° e passo de $0,015^\circ$.

Os dados obtidos por DRX foram analisados utilizando fichas cristalográficas da literatura (*Powder Diffraction File*). As informações estruturais da amostra sinterizada a 850°C foram obtidas por refinamento de Rietveld. Para isso, foram utilizadas Fichas de Informação Cristalográficas (*Crystallographic Information File*) que podem ser visualizadas na Tabela 3. Para a realização do refinamento foi utilizado o *software* FullProf 3.00 versão Junho-2015 desenvolvido pelo Dr. Juan Rodríguez-Carvajal. ^[51] Com o *software* foram refinados os parâmetros: instrumental (UVW), *background* (*função polinomial*), de rede, de largura à meia altura, de formato do pico, fator térmico, escalar e posicionamento dos átomos.

De acordo com a literatura, ^[52] existem alguns fatores que podem ser utilizados para avaliar a confiabilidade do refinamento. Primeiramente, verifica-se se o ajuste entre os dados experimentais e o difratograma simulado apresenta compatibilidade. Isso pode ser observado pela linha inferior azul que corresponde à diferença entre o experimental e o calculado, veja Figura 46. Quanto mais próximo de uma reta a linha tender, maior é a confiabilidade do refinamento. Associado à linha de diferença está um fator de ajuste global da curva, χ^2 , que, por definição, é a razão entre os fatores de perfil experimental e calculado. Sendo assim, para um refinamento ideal, χ^2 deve ser igual a 1.

Outro fator que auxilia na avaliação do ajuste obtido pelo refinamento é o valor de intensidade de Bragg, R_{Bragg} . Para cada fase inserida é gerado um fator característico. O R_{Bragg} é o somatório da diferença relativa entre o fator estrutural experimental ao quadrado e calculado ao quadrado, multiplicados pela multiplicidade de cada reflexão. ^[52] Quanto mais próximo de zero, mais bem ajustada está a curva.

Tabela 3 – Fichas de Informação Cristalográficas utilizadas como parâmetros iniciais para o refinamento de Rietveld.

YBa ₂ Cu ₃ O ₇				Y ₂ BaCuO ₅			
Grupo Espacial		P m m m		Grupo Espacial		P n m a	
a	b	c		a	b	c	
3,81980	3,88490	11,67620		12,179	5,659	7,1325	
α	β	γ		α	β	γ	
90,0	90,0	90,0		90	90	90	
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
Ba1	0,5000	0,5000	0,1839	Ba1	0,9049	0,2500	0,9307
Y1	0,5000	0,5000	0,5000	Y1	0,2885	0,2500	0,1157
Cu1	0,0000	0,0000	0,0000	Y2	0,0738	0,2500	0,396
Cu2	0,0000	0,0000	0,3547	Cu1	0,6589	0,2500	0,7132
O1	0,0000	0,0000	0,1581	O1	0,4326	-0,0067	0,1661
O2	0,5000	0,0000	0,3779	O2	0,2278	0,5045	0,3565
O3	0,0000	0,5000	0,3776	O3	0,0997	0,2500	0,0802
O4	0,0000	0,5000	0,0000				
Y ₂ Cu ₂ O ₅				BaCuO ₂			
Grupo Espacial		P n a 21		Grupo Espacial		I m -3 m	
a	b	c		a	b	c	
10,7960	3,4940	12,454599		18,269991	18,269991	18,269991	
α	β	γ		α	β	γ	
90	90	90		90	90	90	
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
Y1	0,20670	0,23100	0,00000	Ba1	0,0000	0,1510	0,3100
Y2	0,04060	0,23200	0,32940	Ba2	0,0000	0,3640	0,3640
Cu1	0,99090	0,65600	0,11230	Ba3	0,1770	0,1770	0,1770
Cu2	0,26020	0,67400	0,21510	Ba4	0,0000	0,0000	0,0000
O1	0,17610	0,72300	0,34870	Cu1	0,2500	0,1500	0,3500
O2	0,32620	0,73300	0,06650	Cu2	0,0000	0,1250	0,1250
O3	0,12300	0,31400	0,16500	Cu3	0,2060	0,0000	0,0000
O4	0,43100	0,78100	0,26300	Cu4	0,4300	0,0000	0,0000
O5	0,42410	0,23600	0,47000	O1	0,0720	0,0720	0,1860
				O2	0,1440	0,1440	0,3430
				O3	0,2670	0,2670	0,0850
				O4	0,2500	0,0000	0,5000
				O5	0,3380	0,0000	0,0000
				O6	0,0000	0,1120	0,4400

3.3.4. Medidas Magnéticas

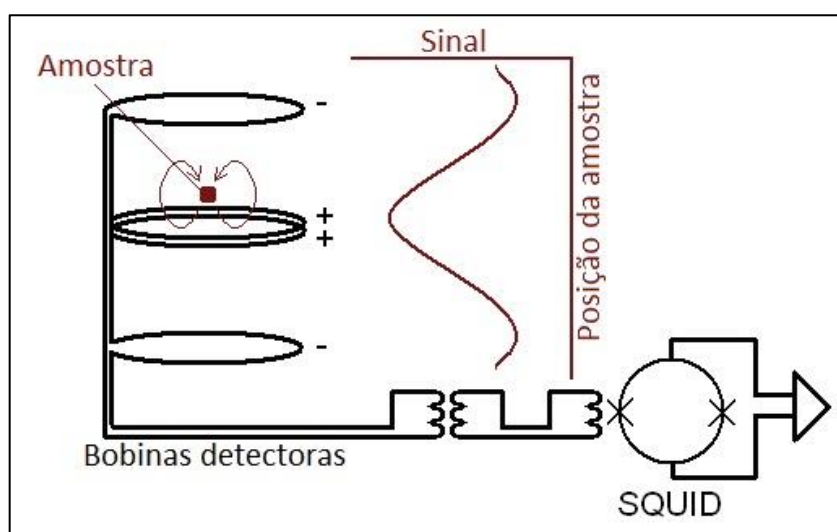
As caracterizações das propriedades magnéticas foram realizadas com o Sistema de Medidas de Propriedades Magnéticas MPMS 3 (*Magnetic Property Measurement System*) da Quantum Design, disponível na Central Experimental

Multiusuários da UFABC, otimizado com VSM (*Vibrating Sample Magnetometers*). O equipamento possui grande resolução na aquisição dos dados, da ordem de 10^{-8} emu. O sistema do MPMS trabalha com diferentes componentes supercondutores resfriados por hélio líquido e vapor de hélio. Esses componentes são: [53]

- Magneto gerador de altos campos magnéticos verticais e centralizados, até 7 Tesla (70 kOe), feito por fios de uma liga supercondutora de NbTi enrolados para compor um solenoide. É resfriado por vapor de hélio no interior para evitar ruídos durante as medidas;
- Os conectores que transportam corrente elétrica para o magneto;
- O *Quick Switch*, responsável por mudar rapidamente do estado supercondutor ao estado normal o magneto durante a aquisição de dados;
- O sistema de detecção composto por espiras detectoras, blindagem magnética e o SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

Este último item apresenta a parte crucial do equipamento para medição da resposta magnética. Localizado no centro do magneto supercondutor estão quatro espiras detectoras: duas nas extremidades enroladas em um sentido e duas centrais no sentido contrário, como apresentado na Figura 18. Essa configuração é utilizada de modo a reduzir o ruído durante a detecção causado pelas flutuações de campo magnético do magneto supercondutor. [53]

Figura 18 - Esquema simplificado de detecção de sinal.



Para realizar a detecção da magnetização em função da temperatura, a amostra centralizada na espira é mantida em regime oscilatório com uma dada

frequência pelo VSM. É aplicado e induzido um campo magnético na amostra enquanto a temperatura do sistema varia. A oscilação da amostra magnetizada gera um fluxo magnético centralizado que é medido pelas espiras detectoras. O sinal é transmitido pelo circuito eletrônico até o anel de SQUID. Esse realiza a medição por meio da defasagem de corrente induzida que percorre os pontos de junção Josephson no anel. Em virtude desse sistema de medidas, o equipamento possui resolução extremamente alta. [53]

Deste modo, as amostras obtidas neste trabalho foram caracterizadas utilizando esse equipamento a fim de estudar seus comportamentos magnéticos, verificar a ocorrência de supercondutividade e determinar a temperatura crítica de transição supercondutora. Utilizou-se um porta amostra do tipo canudo dentro do qual era inserida uma cápsula prensada com amostra em pó, sendo que ambos, canudo e cápsula, não apresentam sinal magnético significativo em relação aos espécimes analisados.

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura para amostras de YBCO nanoestruturadas com massa aproximada de 4 mg. Foram aplicados campos magnéticos variando de 1 a 100 Oe. As varreduras foram realizadas para a faixa de temperatura de 2 a 300 K nos procedimentos de análise ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*). [54] O ZFC consiste em resfriar a amostra, partindo de uma temperatura acima da T_c , até próximo de 2 K sem campo magnético aplicado. Depois, quando a temperatura da amostra é estabilizada, aplica-se campo magnético e mede-se a magnetização em resposta durante o aquecimento. No procedimento FC, a medida é feita durante o resfriamento, a partir de 300 K, com o campo magnético aplicado.

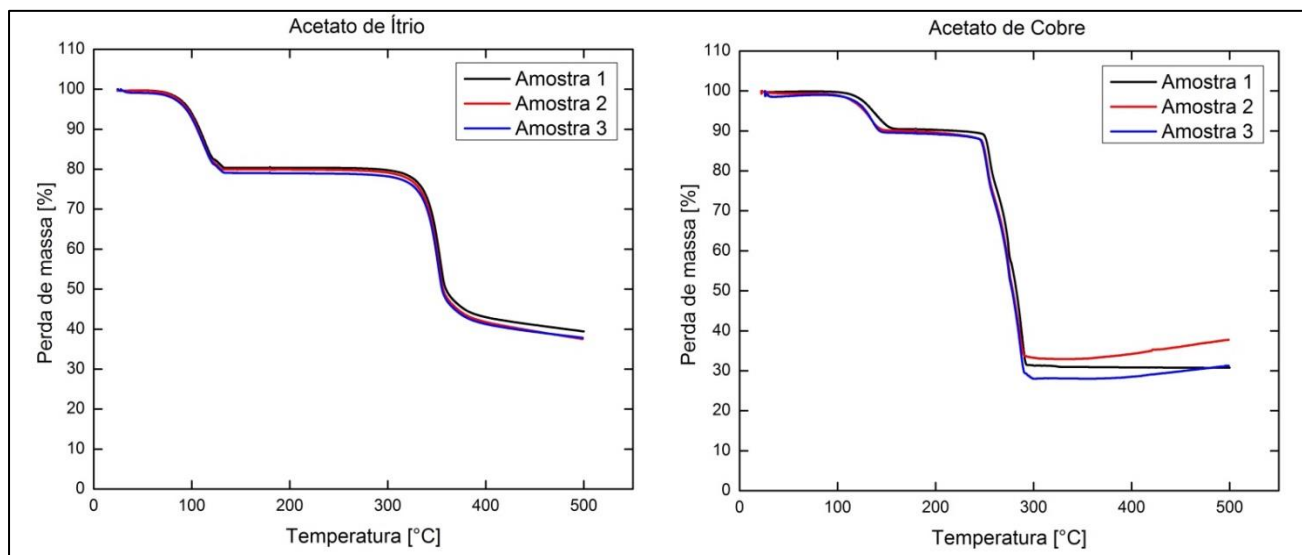
Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os ajustes realizados para determinar as condições de preenchimento das membranas de polycarbonato com o sol-gel. Em seguida, serão analisadas as modificações para elaborar os perfis de tratamentos térmicos utilizados ao longo do trabalho. Por último, serão apresentados os nanofios de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtidos e as caracterizações realizadas.

4.1. Análise dos precursores

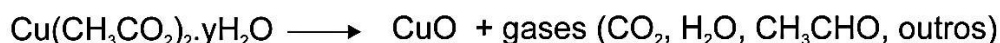
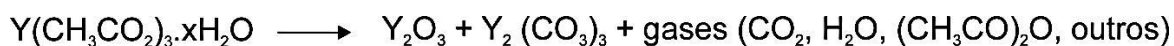
Dentre os precursores utilizados para a síntese de sol-gel, dois reagentes organometálicos apresentavam quantidades indeterminadas de água em suas composições. Esses reagentes são o acetato de ítrio, $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e o acetato de cobre, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Então, a fim de quantificar as respectivas águas presentes, foram separadas três porções de cada reagente e realizadas análises termogravimétricas (TGA). A Figura 19 apresenta os dados obtidos colocados em um gráfico de porcentagem de perda de massa em relação ao aumento da temperatura.

Figura 19 - Análises termogravimétricas dos reagentes organometálicos acetato de ítrio (à esquerda) e acetato de cobre (à direita). As três curvas (preta, azul e vermelha) correspondem às perdas de massa em função da temperatura para as porções analisadas.



Como é possível observar na Figura 19, ambos os acetatos apresentam dois degraus de perda de massa bem definidos. A primeira perda acentuada de massa para ambos compostos ocorre próxima a 100°C. De acordo com a literatura, ^[55, 56] esse evento é relacionado à desidratação da amostra.

A segunda região de perda de massa significativa ocorre em temperatura próxima a 300°C no acetato de ítrio e próxima a 250°C no acetato de cobre. Tais eventos estão relacionados à decomposição dos reagentes iniciais. Ao final desta segunda região, ocorre a formação de óxidos metálicos, carbonatos dos metais e gases, como mostram as reações: [55, 56] .



A partir da análise dos gráficos, foi estimada a perda de água relativa para as três curvas de cada reagente dadas suas massas iniciais. Os resultados encontrados e a estimativa, em mol, para cada reagente estão apresentados na Tabela 4. Esses valores foram considerados para o cálculo estequiométrico das massas dos reagentes precursores.

Tabela 4 - Informações das amostras de acetatos utilizados nas análises termogravimétricas.

Reagente	Amostra	Massa da amostra (mg)	Perda de massa de água (%)	Estimativa de H ₂ O (mol)
Acetato de Ítrio	1	25,2	19,3	3,54
	2	21,8	20,0	
	3	24,2	19,7	
Acetato de Cobre	1	25,6	9,5	1,06
	2	9,9	9,3	
	3	10,7	9,6	

Além de auxiliar na quantificação de água dos reagentes, as análises termogravimétricas dos reagentes foram utilizadas para ajustar o primeiro perfil de tratamento térmico. Como explicado anteriormente, a segunda região de grande perda de massa observada em cada gráfico está relacionada à decomposição de reagentes e formação de seus respectivos óxidos, além do carbonato de ítrio. Na Figura 19 é possível observar que as perdas significativas de massas ocorreram até aproximadamente 400°C. Portanto, adotou-se essa temperatura para ser o patamar de calcinação do primeiro perfil de tratamento térmico, como será tratado adiante no tópico 4.3.

4.2. Condições de preenchimento

Uma vez que o sol-gel foi preparado, a etapa seguinte foi a de preenchimento das membranas de policarbonato com essa solução. No entanto, para que isso fosse possível, foi necessário estudar algumas condições de processo, como a viscosidade e o tempo de preenchimento. Assim, foram preparadas soluções com diferentes viscosidades.

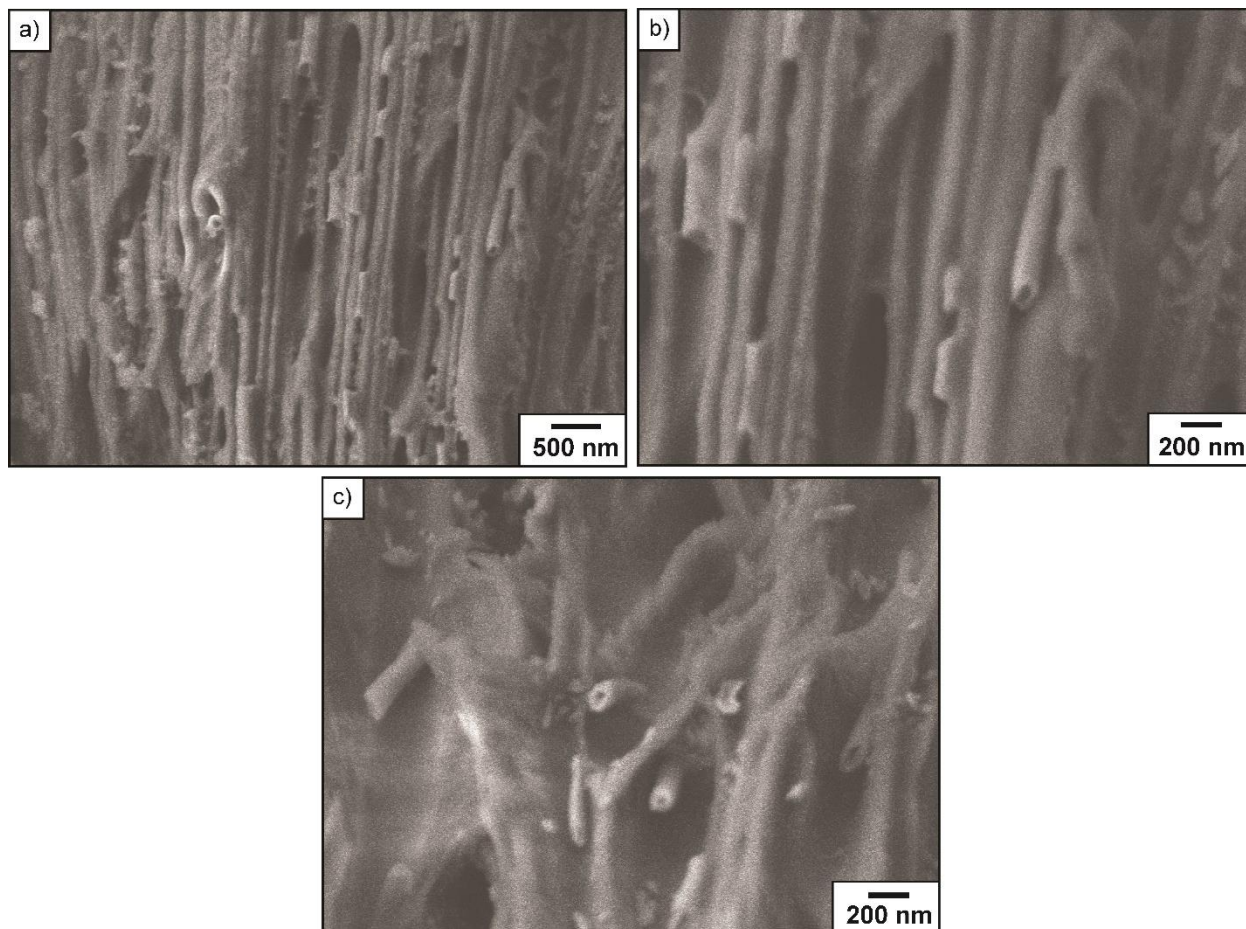
Inicialmente, a viscosidade da solução precursora utilizada no preenchimento foi mantida em torno de 40 mPa.s à temperatura ambiente. Esse valor foi escolhido como ponto de partida porque atende às condições de preenchimento para outros sistemas de sol-gel verificados inicialmente.

De acordo com a literatura, ^[57,58] o preenchimento de membrana por deposição de sol-gel ou por imersão ocorre por efeito de capilaridade, desde que haja boa molhabilidade (interação) entre ambas as partes. Apesar de ter sido observado que o sol-gel espalhava com facilidade sobre a superfície da membrana durante a deposição, o que pode caracterizar uma boa interação, foi utilizada uma bomba de vácuo para auxiliar no preenchimento.

Após a deposição, dividiu-se a membrana em duas partes: (a) Uma parte foi utilizada para sinterização dos nanofios; (b) A outra parte da membrana foi analisada utilizando MEV-FEG a fim de observar se ocorreu o preenchimento como esperado. Na Figura 20 são apresentadas as imagens obtidas com esse equipamento. Nessas imagens é possível visualizar a membrana de policarbonato com seus nanoporos contínuos e transversais deformados devido ao corte feito na membrana.

No interior de alguns nanoporos expostos estão pequenas estruturas resultantes do preenchimento por sol-gel. No entanto, o material depositado parece não ter preenchido completamente os nanoporos, mas sim ter recoberto parcialmente suas superfícies internas. Assim, é possível visualizar nanotubos da solução precursora com poucos micrometros de comprimento. Quanto ao diâmetro dos nanotubos formados, é estimado que seja de aproximadamente 100 nm.

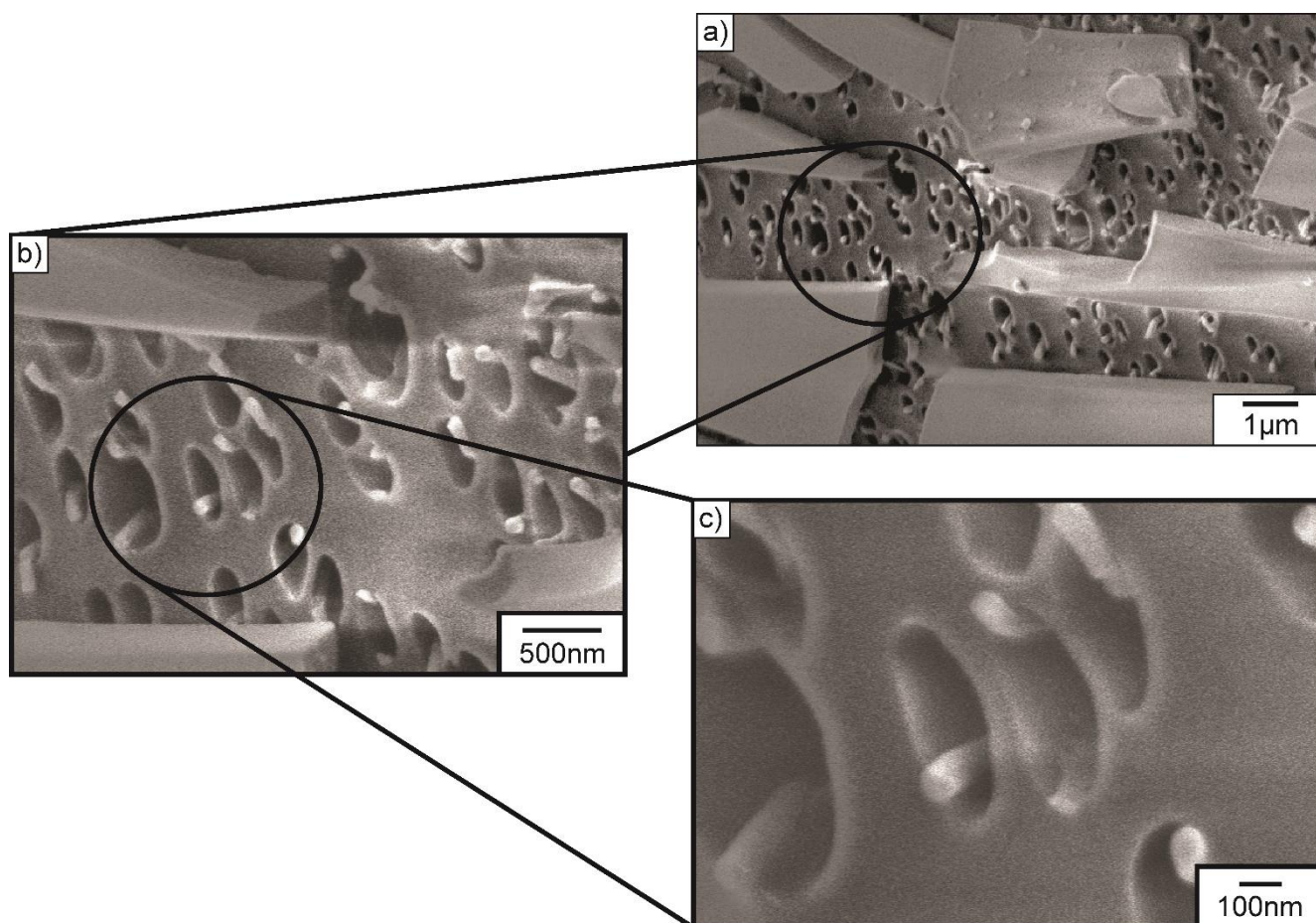
Figura 20 - Imagens de MEV-FEG da secção transversal da membrana preenchida com a solução precursora com viscosidade próxima de 40 mPa.s.



Então, a fim de melhorar o preenchimento dos nanoporos da membrana, a viscosidade do sol-gel foi ajustada para as novas deposições. Essa modificação foi realizada partindo da premissa de que a viscosidade seria um fator que influenciaria no preenchimento dos poros, diferente do que apresentado na literatura. [58, 59, 60] É verificado na literatura que a infiltração de sol-gel em membranas poliméricas e de alumina apresenta influência do tempo de processo. Essa variável implica na formação de tubos, bastões ou fios.

As novas deposições com sol-gel utilizaram valores de viscosidade próximo de 100 mPa.s. Um segmento da membrana foi reservado para visualização em MEV-FEG, enquanto que o restante da membrana foi submetido ao mesmo tratamento térmico utilizado nos nanotubos. O resultado obtido em MEV-FEG desta nova deposição pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 – Imagens de MEV-FEG da superfície da membrana preenchida com a solução precursora com viscosidade 100 mPa.s, que forma nanofios.



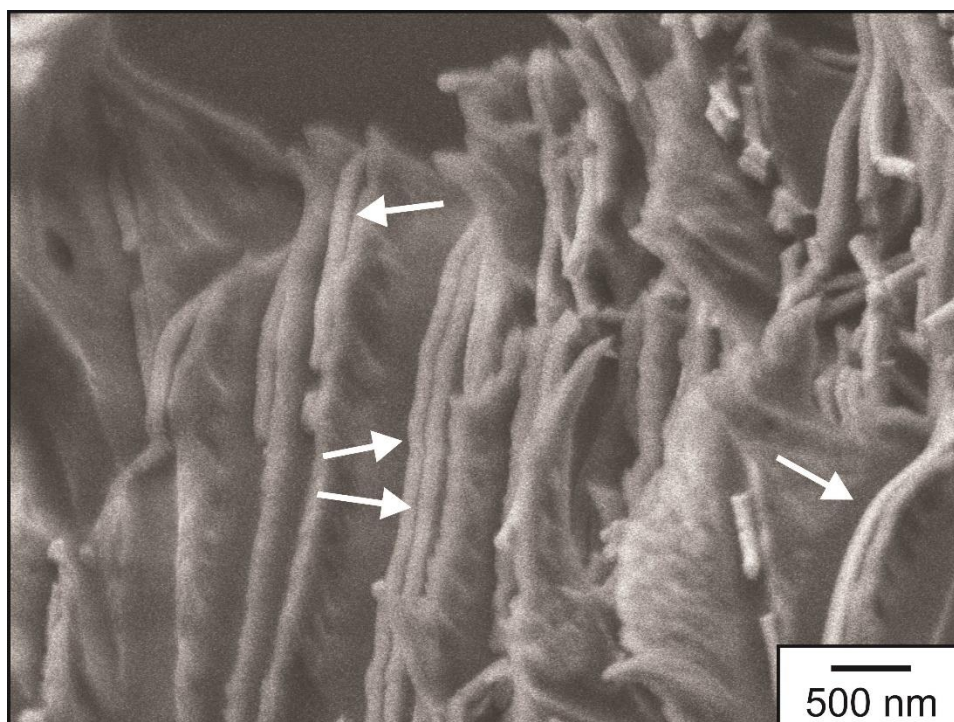
Na Figura 21 é possível observar a presença de estruturas mais claras não ocas (nanofios) dentro de buracos (nanoporos) da membrana de policarbonato. Como já descrito, o diâmetro do poro da membrana é de 100 nm, mas os poros mostrados na imagem estão com dimensões maiores e deformadas devido à deformação resultante do corte do segmento caracterizado. Já os nanofios de preenchimento são claramente menores que os poros, com valor estimado aproximado de 70 nm.

Como descrito no capítulo anterior, após a deposição da solução na membrana, a mesma é limpa com lenço de papel. Porém, ainda permanece uma pequena camada, praticamente um filme fino, que suporta os fios até mesmo depois do tratamento térmico, como será mostrado neste capítulo. Na imagem 21(a) é verificada a presença de estruturas com formato de placas espessas. Essas são segmentos da camada resultante do processo de deposição.

A fim de complementar as características dos nanofios formados, a Figura 22 apresenta uma imagem de MEV-FEG numa secção transversal da membrana em que

é possível observar a morfologia de alguns nanofios. Para que fique mais evidente, foram indicadas com setas brancas na figura. São observados dois nanofios inteiros resultantes do completo preenchimento das membranas. O fato de estarem próximos na mesma cavidade é por causa da deformação consequente do corte da membrana.

Figura 22 – Imagem de MEV-FEG da seção transversal da membrana de policarbonato preenchida com a solução precursora com viscosidade de 100 mPa.s. As setas vermelhas indicam os nanofios formados.

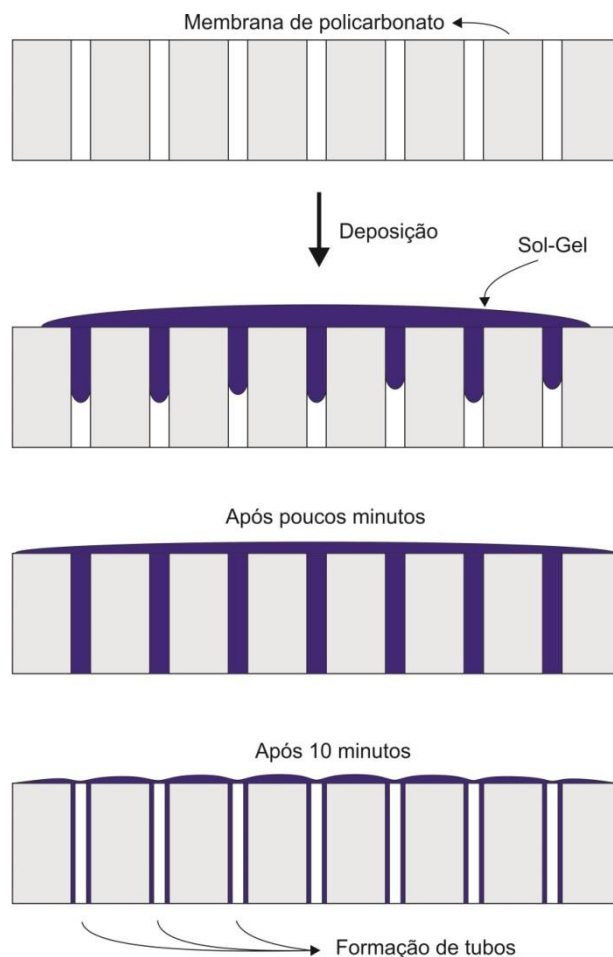


Como observado nas imagens de nanotubos e nanofios, a viscosidade para este sistema influenciou no preenchimento dos poros. Fazendo uma análise sobre o que possa ter ocorrido na primeira deposição, tem-se que após a deposição do sol-gel ocorreu preenchimento completo dos poros. Porém, o tempo do processo, dez minutos, pode ter sido muito longo de modo que o material do centro de cada fio foi removido pela ação da pressão negativa. Como resultado, camadas da solução precursora foram mantidas revestindo as superfícies internas dos nanoporos, como ilustra a Figura 23.

Forças de interação entre as partículas do sol-gel e a superfície da membrana devem ter atuado na manutenção do nanotubo em detrimento aos nanofios. A baixa viscosidade deste sistema implica em maior quantidade de solvente e maior distância de interação entre as partículas de sol-gel. Assim, quando é aplicada a pressão

negativa no sistema, o sol-gel do centro do fio é eliminado, restando a camada que recobre a superfície do poro.

Figura 23 – Hipótese de como ocorre a deposição do sol-gel para o preenchimento e formação dos nanotubos.



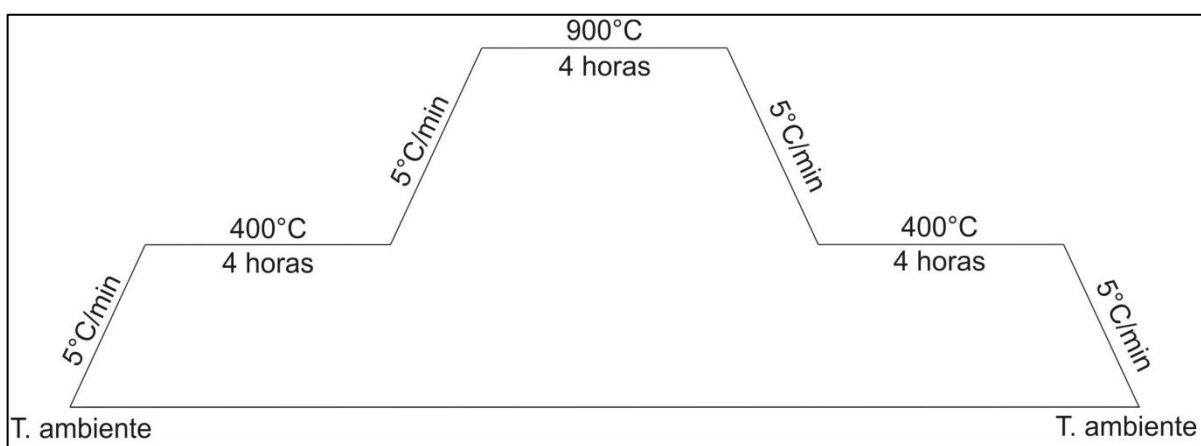
4.3. Desenvolvimento das condições ideais de síntese

Ao longo do trabalho foram adotados diferentes tratamentos térmicos até encontrar a condição ideal na qual a fase supercondutora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ortorrômbica pudesse ser obtida com as propriedades físicas características e a morfologia desejada. Nesta seção, serão apresentados os perfis de tratamento térmico realizados, os resultados obtidos por meio deles e as devidas caracterizações. É importante ressaltar que os três primeiros perfis foram elaborados visando obter amostras que apresentassem nanofios. Já os perfis subsequentes são ajustes feitos a partir do terceiro perfil para obtenção da fase supercondutora.

4.3.1. Primeiro perfil de tratamento térmico

No primeiro perfil de aquecimento, apresentado na Figura 24, foram utilizadas as análises termogravimétricas dos acetatos metálicos (veja Figura 19). Com o estudo dessas análises e de informações da literatura, ^[41] foram escolhidas as temperaturas das etapas de calcinação, sinterização em estado sólido e oxigenação do YBCO. É importante observar que, apesar de a última etapa do tratamento térmico ter sido destinada à oxigenação da amostra, todo o processo foi realizado em atmosfera de oxigênio.

Figura 24 - Esboço do primeiro perfil de tratamento térmico apresentando as taxas de aquecimento e de resfriamento utilizadas e os patamares que o sistema foi mantido em dada temperatura e tempo.



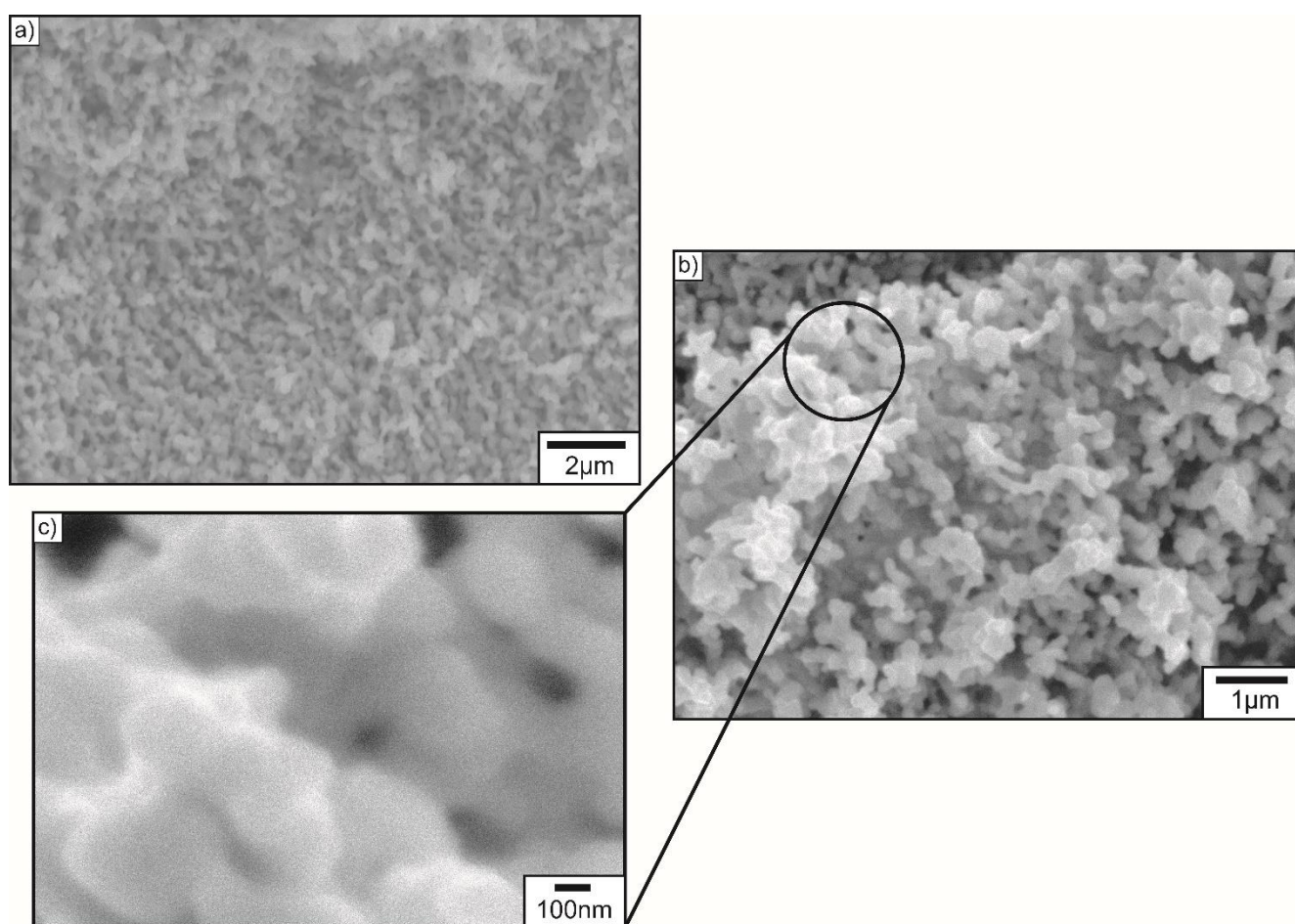
A primeira etapa de tratamento térmico consistiu em aquecer com a taxa de 5°C/min até atingir a temperatura de 400°C, na qual a amostra foi mantida por 4 horas. Essa temperatura corresponde àquela acima da região de maior perda de massa dos acetatos por decomposição e formação dos óxidos metálicos, conforme observado nas análises termogravimétricas. Sendo assim, ela foi para calcinação da membrana.

A segunda etapa utilizou a mesma taxa de aquecimento, 5°C/min, até atingir 900°C e foi mantida nessa temperatura por 4 horas. Essa temperatura foi escolhida como tentativa inicial, apesar de ser conhecido ^[42] que sistemas de sol-gel conseguem sinterizar amostras obtendo a fase desejada com menor temperatura do que em outros, como é o caso de reação em estado sólido de pós.

A última etapa vem a ser o resfriamento do sistema utilizando a taxa de 5°C/min até atingir o patamar de 400°C. Essa etapa é importante para realizar a dopagem de amostras com oxigênio e assim variar a estrutura cristalina de tetragonal para ortorrômbica correspondente à fase supercondutora.

Esse primeiro perfil de tratamento térmico foi aplicado para uma parte da membrana preenchida com a solução com baixa viscosidade (~ 40 mPa.s), e da membrana preenchida com a solução com alta viscosidade (>100 mPa.s). O tratamento foi realizado antes que as partes complementares das membranas tivessem sido analisadas com MEV-FEG, conforme explicado anteriormente. Os resultados obtidos após o tratamento térmico foram analisados utilizando MEV e as imagens são apresentadas nas Figura 25 e Figura 26.

Figura 25 – Imagens de MEV da amostra após tratamento térmico da membrana preenchida em formato de nanotubo. Uso do primeiro perfil de aquecimento.



Na Figura 25 estão dispostas três imagens da morfologia da amostra que inicialmente apresentava nanotubos dos poros da membrana. Como exposto, as membranas possuem espessura de 25 μm . Portanto, era esperado que as nanoestruturas tratadas tivessem o comprimento de mesma ordem, bem como o formato tubular. No entanto, a estrutura foi modificada durante o tratamento térmico e

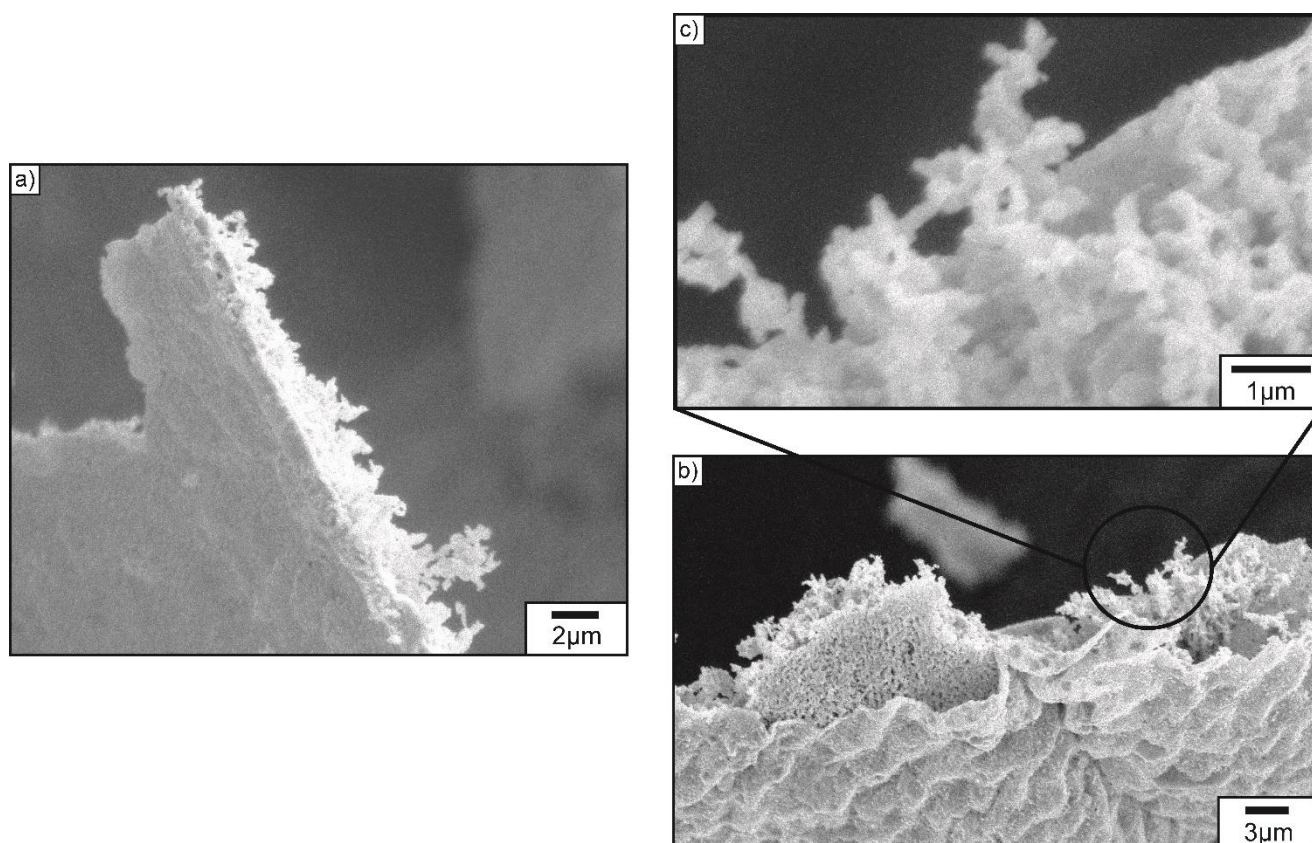
resultou em uma distribuição praticamente homogênea de grãos esféricos com diâmetro estimado de 200 nm.

É possível visualizar muitos poros nas imagens e grãos que coalesceram. Alguns desses grãos estão dispostos em sequência ou são alongados (cerca de 1 μm). Tais resultados sugerem que na etapa de tratamento térmico, após o suporte fornecido pela membrana ser eliminado, as amostras perderam a característica de nanotubos. Isso ocorreu provavelmente com crescimento de grãos e fechamento das cavidades dos tubos, imagem 23(c).

Em função dos resultados prévios, todas as amostras apresentadas a seguir foram depositadas a partir da solução precursora com viscosidade aproximada de 100 mPa.s.

A Figura 26 apresenta três imagens de MEV mostrando a morfologia dos nanofios conformados pelos poros da membrana e submetidos ao tratamento térmico do primeiro perfil. Nas imagens é possível visualizar uma camada espessa sobre a qual aparecem as estruturas nanométricas resultantes da forma original.

Figura 26 – Imagens de MEV do resultado de tratamento térmico aplicado à membrana com poros completamente preenchidos formando nanofios. Uso do primeiro perfil de aquecimento.



A camada corresponde ao excesso de sol-gel que não foi completamente removida após sua deposição na superfície da membrana. Pode-se dizer que a camada resultou em uma base onde as estruturas formadas ficaram fixadas. A espessura desta camada é da ordem de 1 μm . É observado na imagem 26(a) uma camada menos irregular e menos deformada do que na imagem 26(b). Ao que tudo indica, o motivo dessa diferença está no modo como os pedaços da membrana foram posicionadas dentro do cadinho de alumina.

Uma parte da membrana foi colocada apoiada na lateral e no fundo do cadinho, sobre o substrato de quartzo, com a superfície da camada de preenchimento voltada para baixo. Assim, os gases resultantes da decomposição do sol-gel e da membrana poderiam ser eliminados com maior facilidade. A Figura 26(a) apresenta uma imagem de MEV da amostra obtida por esse arranjo. Pode-se observar que as estruturas que deveriam resultar em nanofios perderam essa estrutura e seus grãos coalesceram entre si e a camada de deposição.

Já a imagem de MEV apresentada na Figura 26(b) mostra o resultado do tratamento térmico do outro pedaço da membrana que foi colocado paralelamente sobre o substrato de quartzo com a superfície de deposição voltada para cima. É possível notar que essa camada de deposição apresenta rugosidade e está ligeiramente afastada do que deveriam ser os nanofios. Acredita-se que a disposição da membrana sobre o substrato possa ter contribuído para que os gases resultantes da decomposição auxiliassem na separação entre a região dos nanofios e a camada de deposição.

Quanto aos nanofios, pode-se verificar que seus grãos coalesceram entre si, perdendo a estrutura inicial, tal qual ocorreu com os nanotubos. Apesar disso, não houve densificação dos nanofios o que leva a crer que durante o tratamento térmico foi mantida ao menos parte do formato inicial. Alguns grãos apresentam formatos alongados, outros quase esféricos, mas no geral o diâmetro estimado é da ordem de 200 nm.

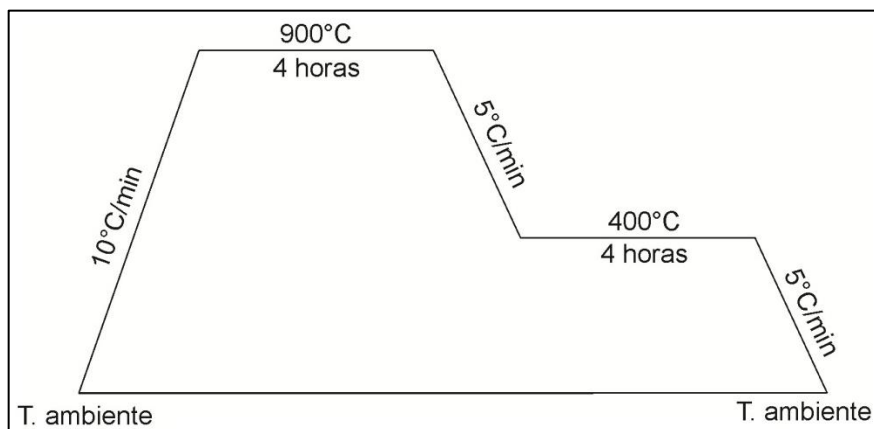
Outro ponto importante que vale ressaltar é o contraste de imagem nas figuras de nanotubos e nanofios tratados termicamente. Em alguns locais das imagens existem contraste de claro e escuro, mas tal ocorrência não está relacionada com

fases secundárias e sim com a topologia das estruturas e efeito de borda para carregamento. [61]

4.3.2. Segundo perfil de tratamento térmico

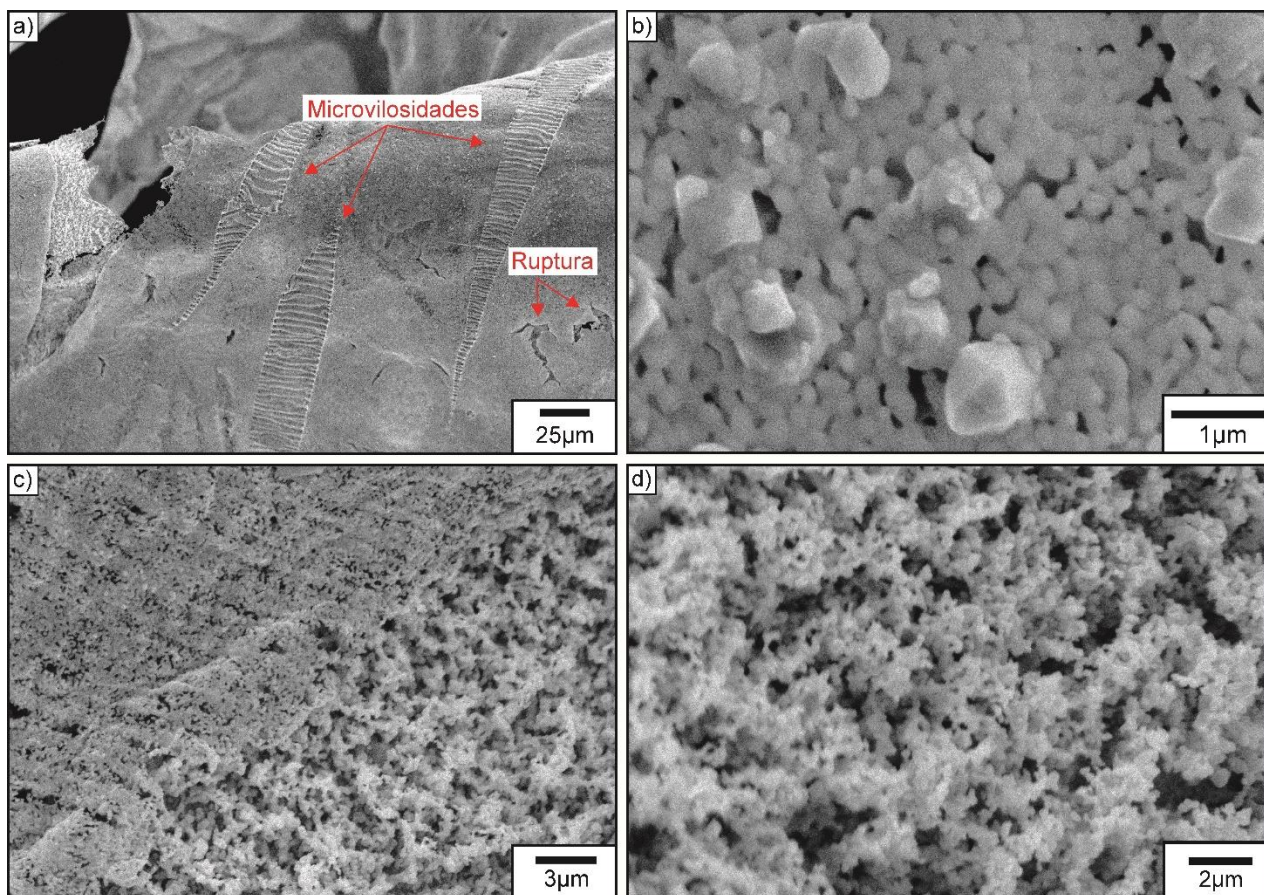
Devido ao fato dos nanofios não terem apresentado a morfologia final desejada, um segundo perfil de tratamento térmico foi proposto. A Figura 27 ilustra a configuração do processo. Foi retirado o patamar inicial em 400°C e aumentada a taxa inicial de aquecimento para 10°C/min. Essas modificações foram realizadas a fim de tentar manter o formato de nanofios até a temperatura de sinterização, 900°C. O tratamento térmico foi realizado com fluxo de gás oxigênio durante todo o processo.

Figura 27 – Esboço do segundo perfil de tratamento térmico contendo as taxas de aquecimento utilizadas, bem como as temperaturas e tempo de manutenção em cada patamar.



Um segmento da membrana preenchida foi submetido à segundo perfil de tratamento térmico e depois o resultado foi observado com MEV. Na Figura 28 estão as imagens analisadas da morfologia dos nanofios e da camada deposição.

Figura 28 – Imagem de MEV da amostra resultante do segundo perfil de tratamento térmico.

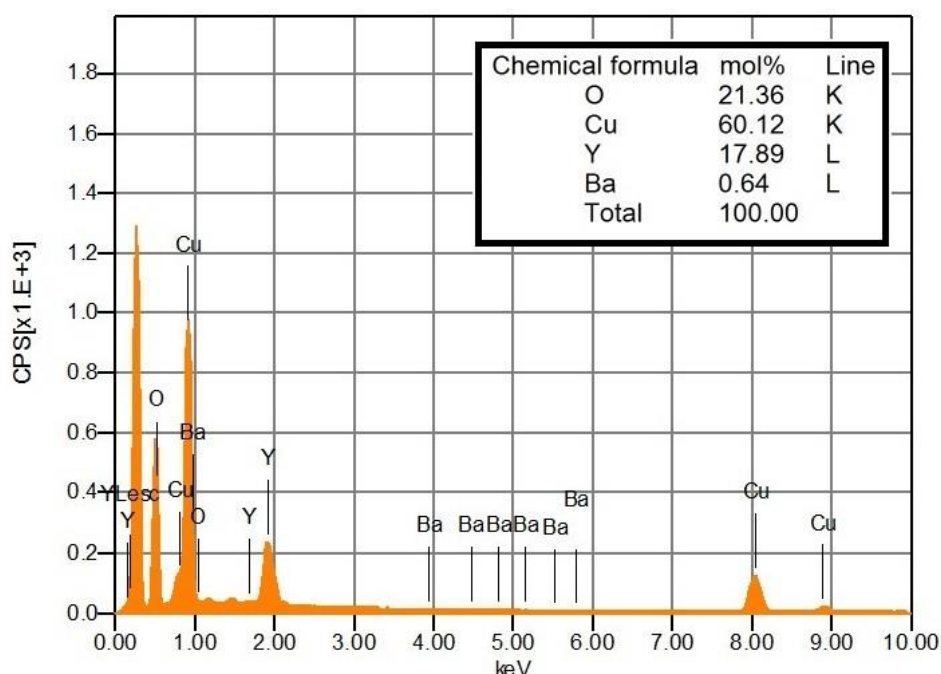


É possível encontrar regiões com microvilosidades e rupturas como indicadas na imagem 28(a). Tais ocorrências estão relacionadas com a deformação da membrana e a liberação dos gases resultantes da decomposição química que alteraram o formato da camada de preenchimento. Isso pode indicar que, em algum momento entre o início do tratamento e a eliminação completa da membrana, o material de preenchimento apresenta resistência mecânica para manter seu formato até o final do tratamento térmico. Essa hipótese foi utilizada para a construção do terceiro perfil de aquecimento.

Quanto aos nanofios, pode-se observar que novamente ocorreu modificação de suas morfologias iniciais e os grãos coalesceram. A dimensão desses grãos é da ordem de 200 nm, tamanho estimado a partir dos aumentos nas imagens 28(c) e 28(d). Outro evento observado, mostrado na Figura 28(b), foi o aparecimento de grãos distintos sobre a camada preenchida. Suas dimensões variam de algumas centenas de nanômetros até 1 μm.

A fim de verificar o possível aparecimento de fase secundária foi realizada análise química de alguns grãos sobre a camada utilizando espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX). A Figura 29 apresenta o resultado obtido da quantificação de elementos presentes. Observa-se que praticamente não há bário, mas há excesso de cobre nos grãos selecionados. Esses resultados justificam o aparecimento de algumas “ilhas azuladas” vistas ao microscópio óptico, considerando que a amostra apresenta aspecto metálico.

Figura 29 – Resultado de EDX para quantificação de elementos em grãos selecionados, apenas para conferência.



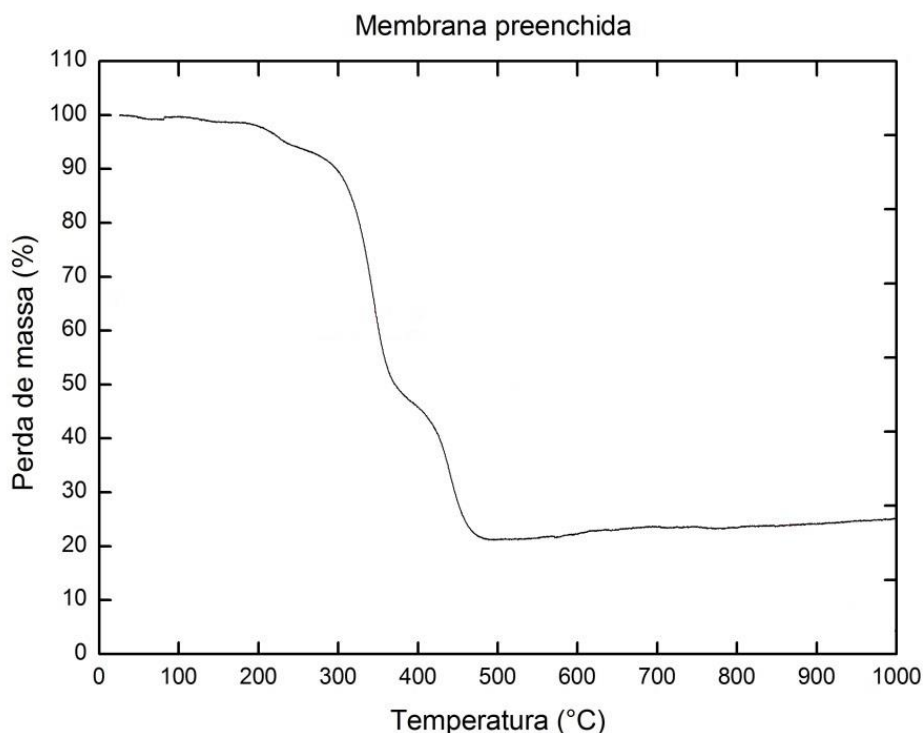
Dos resultados apresentados, acredita-se que o tratamento térmico na temperatura de 900°C por 4 horas contribuiu para o engrossamento dos grãos e a perda da morfologia, então esse patamar foi modificado para um terceiro perfil de aquecimento.

4.3.3. Terceiro perfil de tratamento térmico

Para auxiliar na configuração do terceiro tratamento térmico, foi realizada análise termogravimétrica da membrana preenchida em atmosfera de oxigênio. O resultado é apresentado na Figura 30. A análise do gráfico permitiu determinar as regiões em que ocorrem eventos térmicos devido à perda de massa. Pode-se verificar

que o início da perda significativa de material ocorreu próximo a 300°C e finalizou próximo a 500°C. No total, estima-se que 78% da massa da amostra foram eliminadas.

Figura 30 – Análise termogravimétrica da membrana preenchida com solução precursora em atmosfera de oxigênio. As quedas acentuadas ressaltam a perda de massa do sistema.

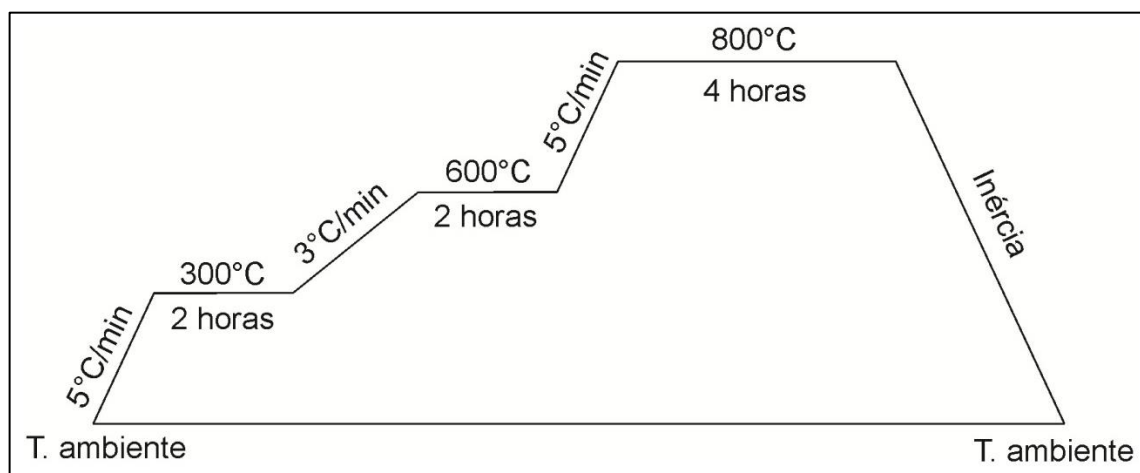


Para que os eventos de decomposição pudessem ocorrer, não comprometendo as estruturas filiformes dentro dos poros da membrana, foram adicionados dois patamares iniciais, em 300°C e 600°C, no novo perfil com taxa de aquecimento mais lenta entre eles, 3 °C/min. A temperatura de 900°C foi reduzida para 800°C a fim de evitar o crescimento dos grãos e consequentes coalescimentos. Além disso, a literatura apresenta que na temperatura de 800°C é possível obter a fase supercondutora para a metodologia de sol-gel. ^[62] Quanto à taxa de resfriamento, foi adotada a inércia de troca de calor entre o forno e o ambiente. Vale ressaltar que foi observado que a temperatura do forno diminui rapidamente dessa maneira e próximo de 450°C a taxa de resfriamento tende a ser constante.

A última modificação no terceiro tratamento foi a retirada do patamar de oxigenação final a 400°C. Na literatura, ^[63] é observado que a difusão do oxigênio em um monocristal de YBCO a 300°C durante meia hora consegue adentrar até 1µm da superfície do grão. Como anteriormente apresentado, a dimensão dos grãos das amostras obtidas é de até 200 nm e era esperado que esse tamanho diminuísse para

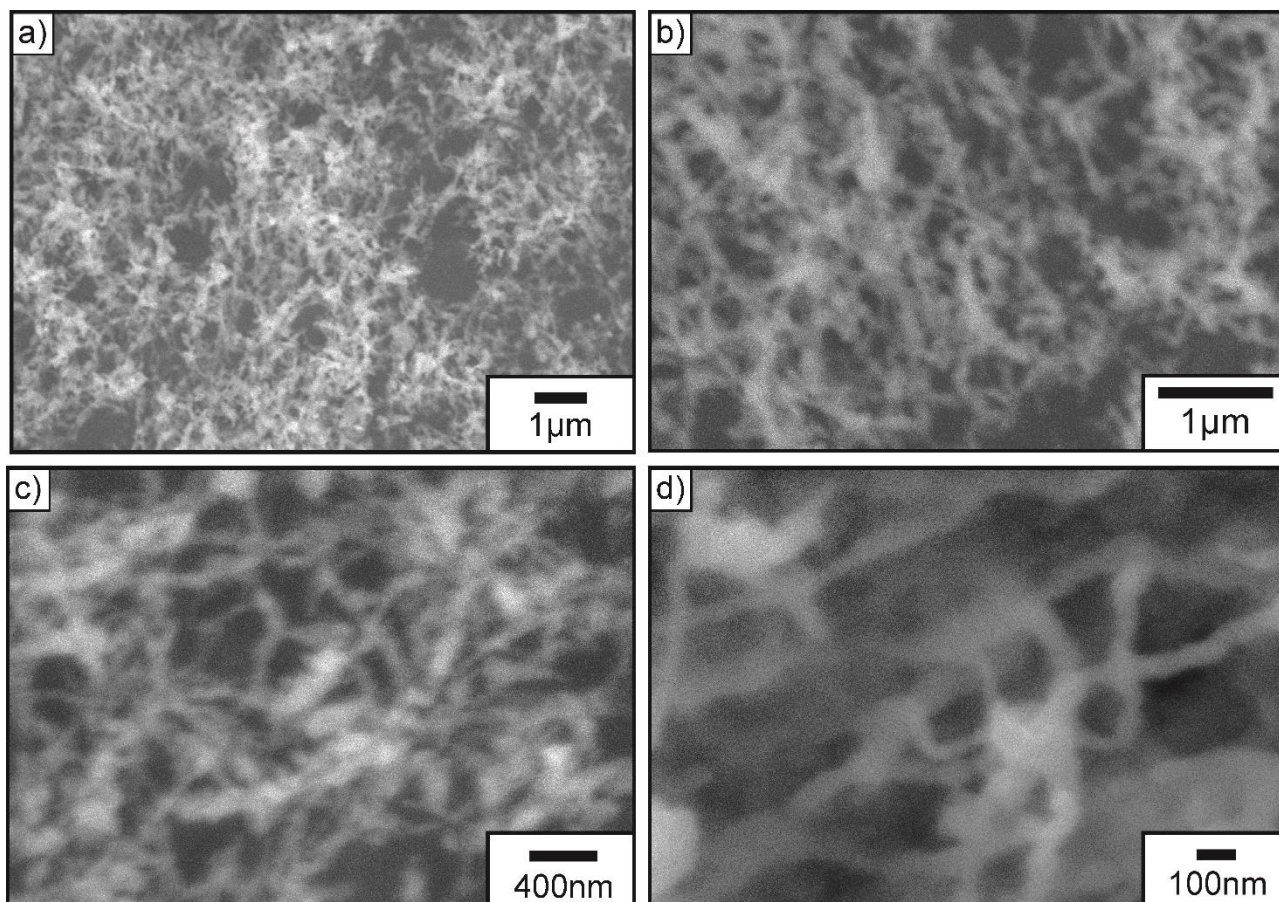
o terceiro perfil. Nesse contexto, era esperado que o oxigênio conseguisse difundir nessas condições. A Figura 31 ilustra o terceiro perfil de tratamento térmico elaborado a partir das suposições indicadas.

Figura 31 – Esboço do terceiro perfil de tratamento térmico com as respectivas taxas de aquecimento, bem como os patamares em que as temperaturas foram mantidas constantes durante certo tempo.



Um segmento da membrana preenchida foi utilizado no tratamento. A amostra resultante do tratamento foi analisada utilizando MEV. Para melhor identificação, essa amostra será denominada de I800C4H. A Figura 32 ilustra o que foi observado. Foram selecionadas regiões da amostra em que a camada de deposição típica não estava presente.

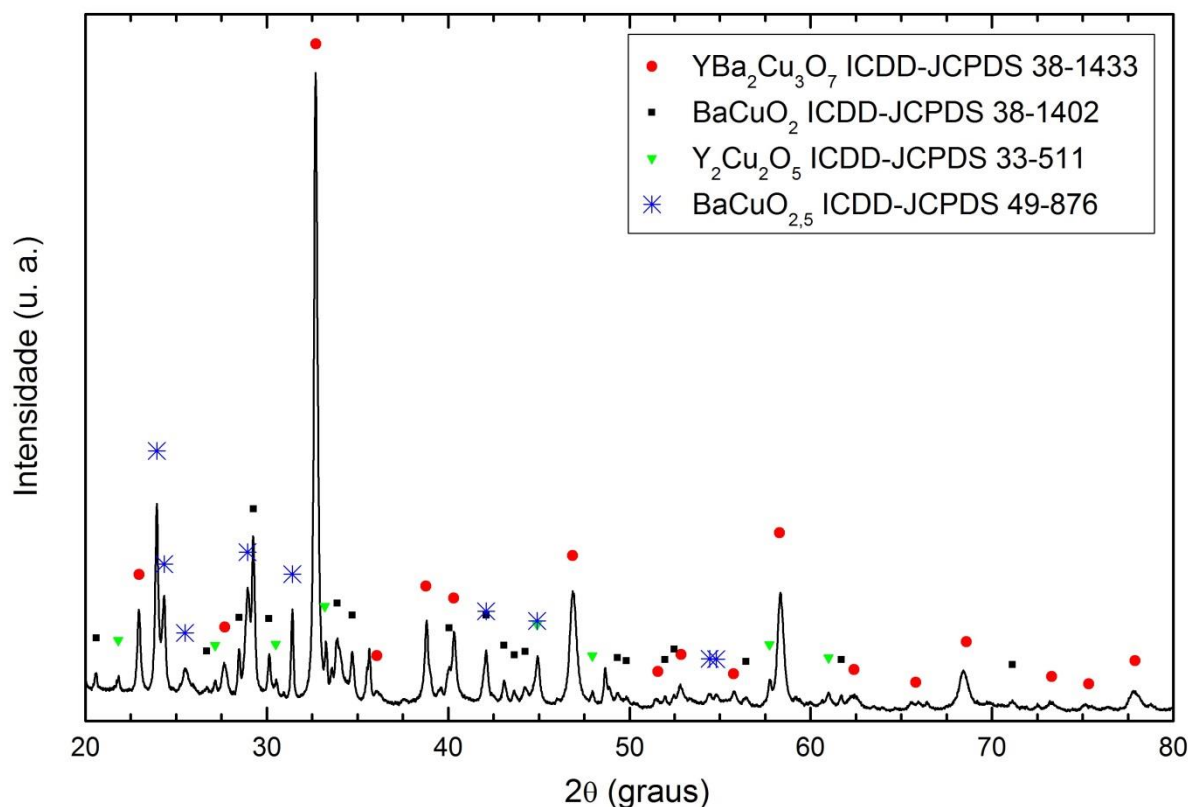
Figura 32 – Imagens de MEV da amostra I800C4H resultante do terceiro perfil de tratamento térmico.



Pode ser observado nas imagens 32(c) e 32(d) que a amostra apresenta morfologia diferente das obtidas nos tratamentos térmicos anteriores cujos grãos coalesceram. É possível verificar que existem estruturas alongadas de comprimento aproximado de 1 μm e diâmetro de até 200 nm. Era esperado que os fios apresentassem comprimento maior, visto que a espessura da membrana é de 25 μm . Provavelmente, a redução de comprimento dos fios ocorreu durante a etapa de calcinação, visto que a membrana deforma-se durante a queima. A presença das estruturas alongadas indica que o formato filiforme foi mantido ao longo do tratamento térmico.

Após a análise em MEV, foi realizada a caracterização por difratometria de raios X (DRX) a fim de identificar se a fase cristalina foi obtida. A Figura 33 apresenta o difratograma de raios X construído a partir dos dados obtidos.

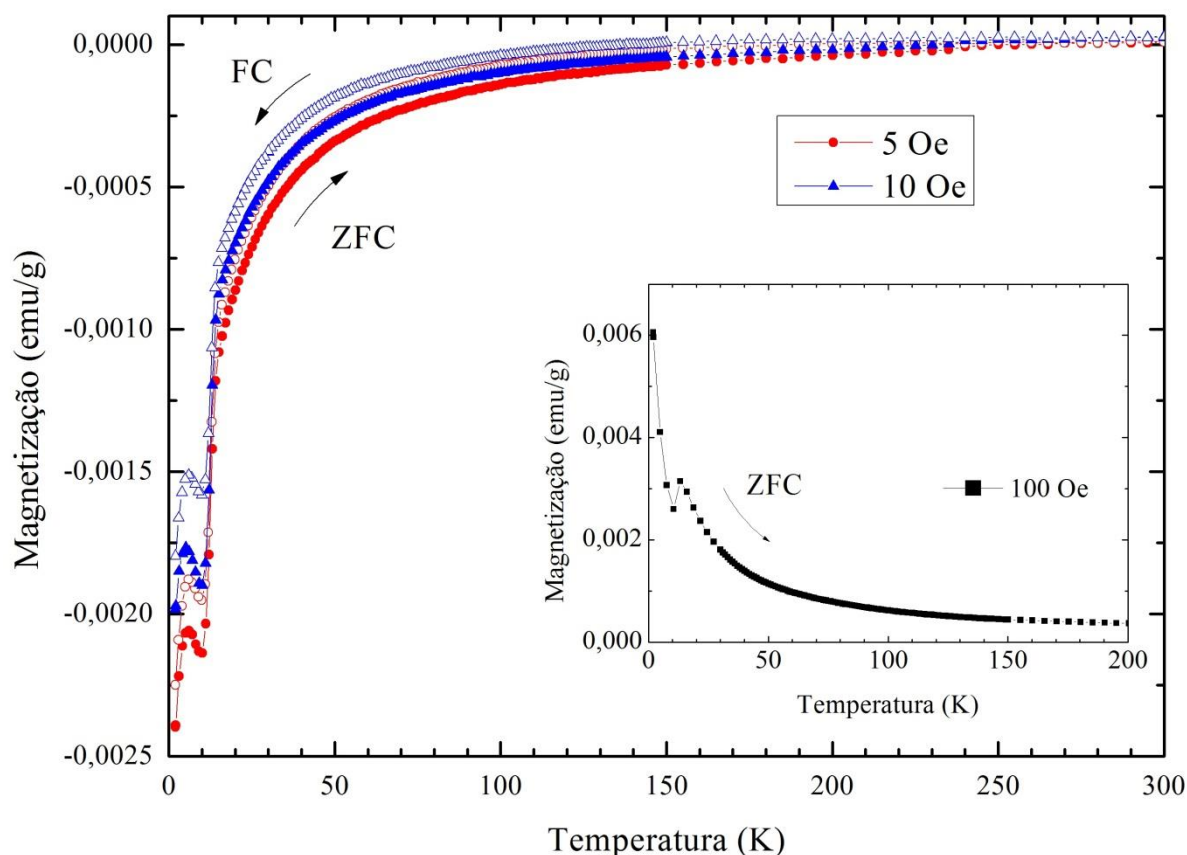
Figura 33 – Difratograma da amostra I800C4H. Utilizada fonte de raios X de $\text{CuK}\alpha_1$. Presença da fase supercondutora desejada (YBCO) e de fases secundárias.



O difratograma foi comparado com as fichas cristalográficas da literatura e foram identificadas a fase supercondutora desejada, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, e fases secundárias, BaCuO_2 , $\text{BaCuO}_{2.5}$ e $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Dentre as fases secundárias identificadas, destacam-se os compostos BaCuO_{2+x} , pois apresentam dependência significativa com a concentração de oxigênio durante o tratamento térmico, segundo a literatura, [64] variando de O_2 até $\text{O}_{2.5}$.

Após a caracterização estrutural, foi realizada a caracterização magnética a fim de determinar se existe transição supercondutora e em qual temperatura ela ocorre. Realizaram-se medidas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) com o campo magnético aplicado de 5, 10 e 100 Oe em regime ZFC e FC. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos.

Figura 34 - Magnetização em função da temperatura da amostra l800C4H. Campo magnético aplicado de 5, 10 e 100 Oe. Os símbolos vazios indicam a curva FC e os preenchidos representam ZFC.



No gráfico da Figura 34 as curvas ZFC e FC com campo aplicado de 5 e 10 Oe apresentam valores negativos de magnetização para temperaturas inferiores a 240 K. Tais comportamentos das curvas correspondem ao ordenamento diamagnético do material. Conforme a temperatura diminui, o diamagnetismo da amostra torna-se gradativamente mais evidente até que ocorrem mudanças bruscas nas curvas. Calculando a primeira derivada em função da temperatura dessas curvas, observa-se que em 18 K ocorrem as variações significativas mostradas no gráfico e que próximo a 80 K há uma sutil mudança de inclinação das curvas. Acredita-se que a temperatura 80 K caracteriza a T_c do material.

As respostas magnéticas apresentadas no gráfico são reflexos das fases YBCO e secundárias presentes na amostra. Possivelmente, o comportamento diamagnético observado a partir de 240 K ocorreu por influência das fases secundárias e foi intensificado após a transição supercondutora. Para a região de baixa temperatura, próximo a 10 K, é verificada uma transição antiferromagnética. Acredita-se que esse comportamento está associado com a fase $Y_2Cu_2O_5$ presente que, segundo a

literatura, ^[65] apresenta mudança do ordenamento paramagnético para antiferromagnético nessa temperatura.

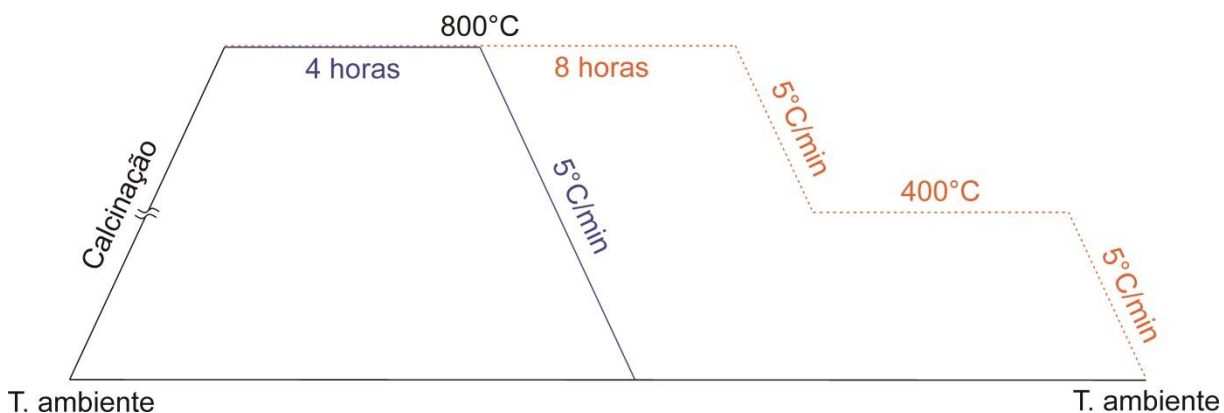
No detalhe do gráfico da Figura 34, verifica-se que a curva ZFC com campo aplicado de 100 Oe apresenta comportamento paramagnético em grande parte e um pequeno ordenamento antiferromagnético em 10 K, provavelmente da fase $Y_2Cu_2O_5$.

Esse fato mostra que a fraca supercondutividade da amostra I800C4H, observada em campos menores, é aniquilada com campo magnéticos mais intensos (> 100 Oe). Duas possíveis explicações para isso seriam: (a) a falta de controle durante o resfriamento contribuiu para que a fase YBCO não apresentasse uma estrutura organizada, baixa cristalinidade; ou (b) a ausência do patamar de oxigenação influenciou na ordem estrutural. Sendo assim, foram realizados outros ajustes no perfil de tratamento térmico para analisar a situação.

4.3.4. Ajustes do perfil de tratamento térmico

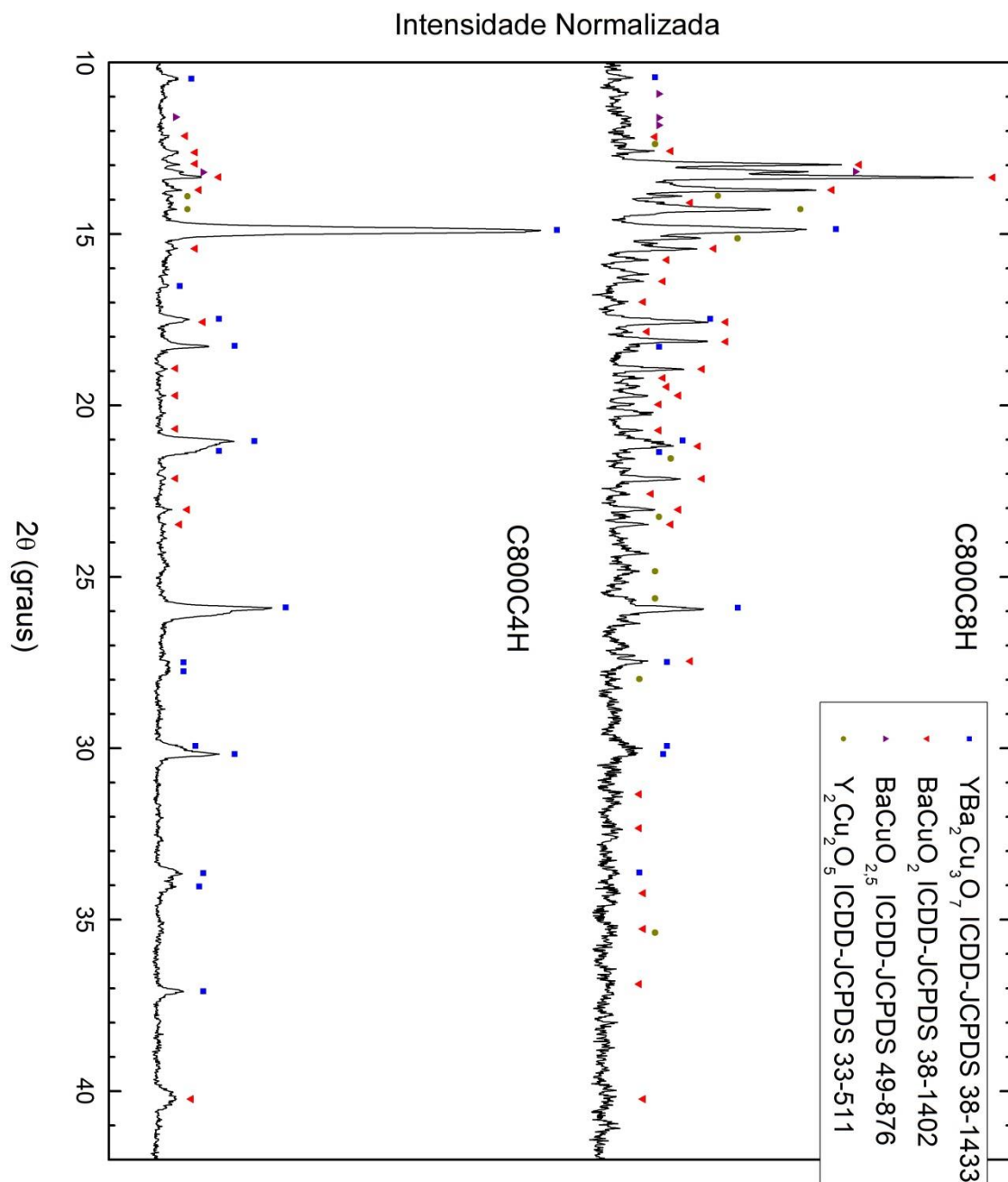
As amostras obtidas utilizando os perfis anteriores mostraram que a calcinação dividida em duas etapas (300°C e 600°C) contribuiu para a manutenção da morfologia dos fios até o final do tratamento térmico. Sendo assim, essas temperaturas não foram modificadas nos perfis subsequentes. No entanto, a amostra obtida com o terceiro perfil apresentou uma fraca resposta supercondutora. Ao ser analisada a possibilidade de que a ausência de controle da taxa de resfriamento e/ou ausência de patamar de oxigenação tenha influenciado nas propriedades físicas do material, então foram realizados ajustes a partir do terceiro perfil para verificar a influência de ambos os fatores. A primeira modificação foi adicionar uma taxa de resfriamento controlada de 5°C/min, como mostra a Figura 35. A segunda modificação foi aumentar o tempo de sinterização em 800°C de quatro para oito horas e adicionar o patamar de oxigenação, como mostra a Figura 35.

Figura 35 – Esboço das alterações realizadas no terceiro perfil de tratamento térmico. Primeira alteração corresponde ao controle de taxa de resfriamento (linha cheia azul). Segunda alteração é o aumento para 8 horas de sinterização e adição do patamar de oxigenação (linha pontilhada laranja). As etapas da calcinação foram inalteradas em relação ao terceiro perfil.



Um segmento de membrana preenchida foi utilizado para cada uma das alterações no perfil de tratamento térmico. Ao longo do texto, para melhor identificação das amostras obtidas pela primeira e segunda modificação serão denominadas de C800C4H e C800C8H, respectivamente. Essas amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X e os dados colhidos são apresentados na Figura 36. Além disso, os difratogramas foram comparados com as fichas cristalográficas da literatura para identificação das fases presentes.

Figura 36 – Difratogramas das amostras sinterizadas a 800°C por 4 horas (C800C4H) sem patamar de oxigenação e por 8 horas (C800C8H) com patamar de oxigenação. Utilizada fonte de raios X $\text{MoK}\alpha_1$. Presença da fase supercondutora desejada (YBCO) e de fases secundárias.

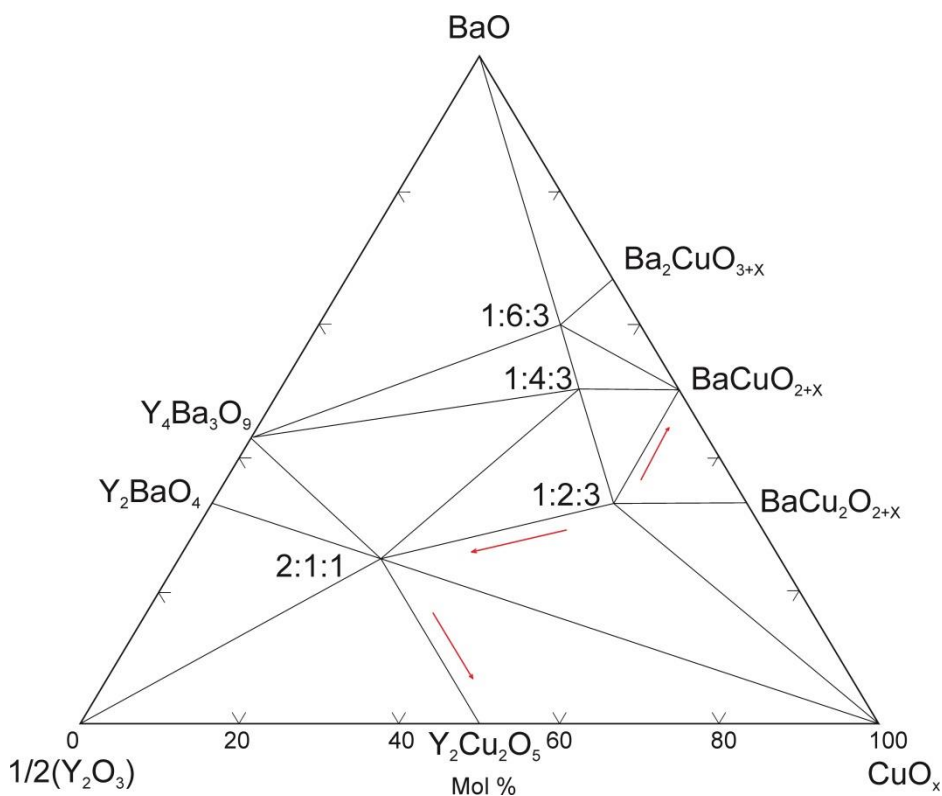


Nos difratogramas da Figura 36 pode-se observar a presença da fase de interesse $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e das fases secundárias mais evidentes BaCuO_2 , $\text{BaCuO}_{2.5}$ e $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, já observadas anteriormente. Para a amostra C800C4H, verifica-se que a fase supercondutora desejada é predominante em relação às fases secundárias. Já na amostra C800C8H as fases secundárias apresentam intensidade relativa superior à da fase YBCO.

A análise dos resultados indica que o aumento do tempo de permanência em 800°C e o acréscimo do patamar de oxigenação favoreceu na formação dos compostos de BaCuO_{2+x} (x dependente da quantidade do oxigênio no sistema). Além disso, nota-se aumento da intensidade da fase $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, que possui ordenamento antiferromagnético próximo a 10 K. Essas fases secundárias também foram identificadas na amostra I800C4H, como mencionado anteriormente.

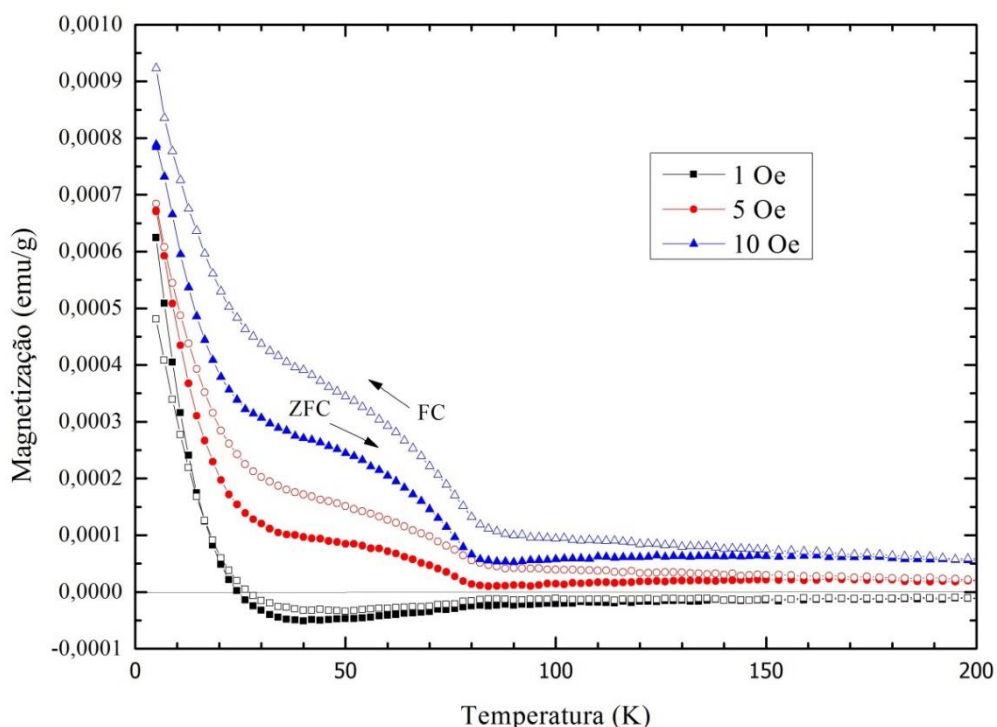
De acordo com a literatura, [66] todas essas fases estão presentes no diagrama de fases a 800°C, como mostra a Figura 37. O fato de elas aparecerem nas amostras que foram sinterizadas a 800°C por 4 horas e terem intensidades relativas superiores as da fase YBCO ortorrômbica quando o tempo é dobrado pode indicar que o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ é instável nessa temperatura nas condições deste trabalho. Em um primeiro momento, devido à homogeneidade atômica dos precursores, ocorreria a formação da fase YBCO. Porém, com o passar do tempo de sinterização, ocorreria a decomposição dessa fase em BaCuO_{2+x} e $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

Figura 37 – Diagrama de fases para o sistema $0,5(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-BaO-CuO}_x$ obtido a 800 – 810°C em atmosfera de oxigênio. Os símbolos (2:1:1), (1:2:3), (1:4:3) e (1:6:3) representam as fases Y_2BaCuO_5 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_x$ e $\text{YBa}_6\text{Cu}_3\text{O}_x$, respectivamente. [Modificado de 66]



Foram realizadas caracterizações magnéticas a fim de verificar a presença do fenômeno de supercondutividade nas amostras C800C4H e C800C8H. As medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas com campos magnéticos de 1, 5 e 10 Oe para a amostra C800C4H, Figura 38, e 5, 10 e 100 Oe para a amostra C800C8H, Figura 39.

Figura 38 – Magnetização em função da temperatura da amostra C800C4H sinterizada durante 4 horas em 800°C sem patamar de oxigenação. Os símbolos vazios indicam a curva FC e os preenchidos representam ZFC.

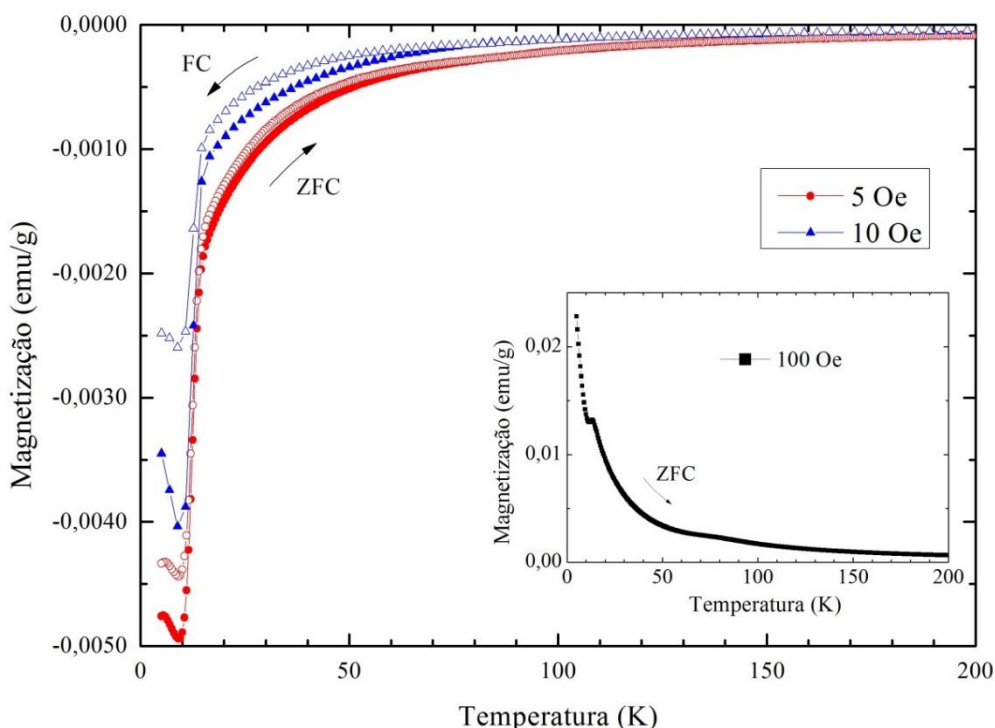


Pode-se observar no gráfico da Figura 38 que as curvas de magnetização são completamente positivas, exceto para campo magnético de 1 Oe, e apresentam duas temperaturas em que há mudanças significativas, 82 e 30 K. Abaixo da primeira temperatura ocorre aumento gradual de momento magnético positivo para as curvas de 5 e 10 Oe e negativo para a curva de 1 Oe. Abaixo da segunda há intensificação do momento magnético positivo.

Para campo aplicado de 1 Oe na amostra C800C4H, nota-se o início de uma transição supercondutora em 82 K caracterizada por uma fraca resposta diamagnética. Esse valor de T_c foi verificado com base no cálculo da primeira derivada das curvas ZFC e FC. Abaixo de 30 K é verificado um forte comportamento paramagnético da amostra. Tal ordenamento magnético pode ter influência das fases

secundárias BaCuO_{2+x} [64, 65] cujas magnetizações teriam sobreposto o fraco diamagnetismo do supercondutor. Para as curvas dos campos de 5 e 10 Oe são observados apenas comportamentos paramagnéticos com aumentos de intensidade abaixo da T_c e abaixo de 30 K. O fato de ocorrer transição supercondutora, apesar de não estar acompanhada pelo diamagnetismo, pode indicar que há poucas regiões supercondutoras bem definidas na amostra.

Figura 39 – Magnetização em função da temperatura da amostra C800C8H sinterizada durante 8 horas em 800°C com patamar de oxigenação. Os símbolos vazios indicam a curva FC e os preenchidos representam ZFC.



No gráfico da amostra C800C8H apresentado na Figura 39 observam-se curvas de 5 e 10 Oe com ordenamento diamagnético. Verifica-se que a T_c ocorre próximo a 80 K, valor que se aproxima das temperaturas de transição de amostras anteriores. Além disso, observa-se que próximo a 10 K há transição antiferromagnética possivelmente influenciada pela fase $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Outra questão importante a ser analisada são os comportamentos das curvas ZFC e FC. Quanto menor a distância entre essas curvas para um mesmo campo magnético, menor é a irreversibilidade termodinâmica da transição supercondutora. Essa irreversibilidade é intensificada por defeitos na rede da amostra ou fases secundárias intragranulares que aprisionam campo magnético (*pinning*). [54] Sendo assim, acredita-se que possa haver uma baixa

concentração de defeitos nos grãos da fase YBCO e que esses não possuam fases secundárias internas.

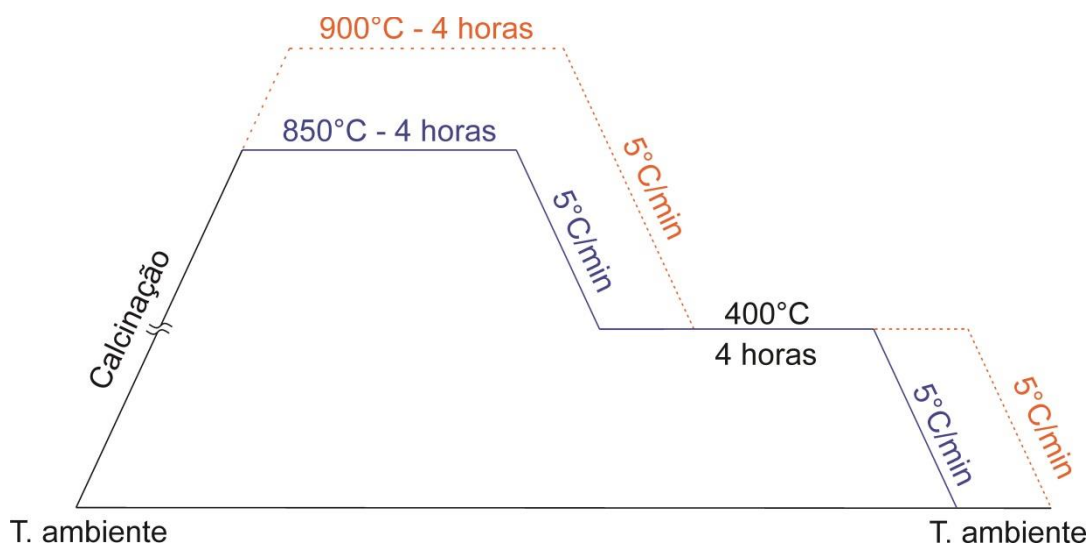
Com campo magnético alto, 100 Oe, observa-se que a curva tem comportamento paramagnético e transição antiferromagnética em 10 K. Além disso, verifica-se uma ligeira mudança na região de 80 K, referente à transição supercondutora.

Em resumo, o aumento do tempo de sinterização e do patamar de oxigenação mostrou uma maior tendência na obtenção de fases de BaCuO_{2+x} nestas amostras. Além disso, verificou-se que a fase YBCO da amostra C800C8H apresentou diamagnetismo com maior intensidade do que a amostra C800C4H. Essa ocorrência pode indicar uma necessidade do patamar de oxigenação para melhor organização da fase supercondutora.

4.3.5. Sinterização em diferentes temperaturas

Após analisar os resultados das caracterizações das amostras C800C4H e C800C8H, decidiu-se alterar a temperatura de sinterização a fim de favorecer a formação da fase supercondutora. Desse modo, determinaram-se duas temperaturas diferentes, 850 e 900°C, com duração de 4 horas nesse patamar, como apresentado na Figura 40.

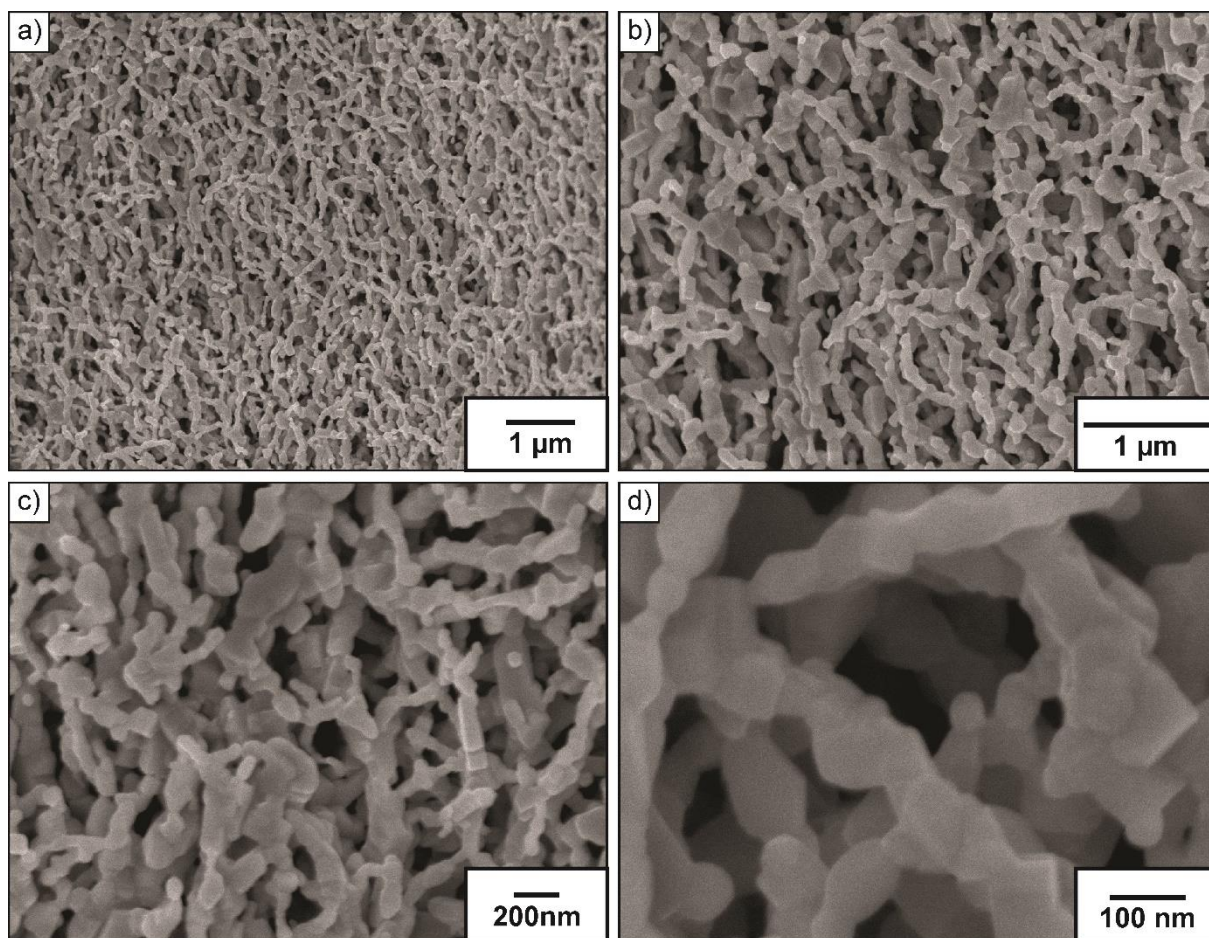
Figura 40 – Esboço do perfil de tratamento térmico com as temperaturas de sinterização utilizadas.



Para cada uma das alterações de temperatura de sinterização foi utilizado um segmento de membrana preenchida. Para melhor identificá-las serão denominadas de C850C4H e C900C4H as amostras cujas sinterizações ocorreram nas

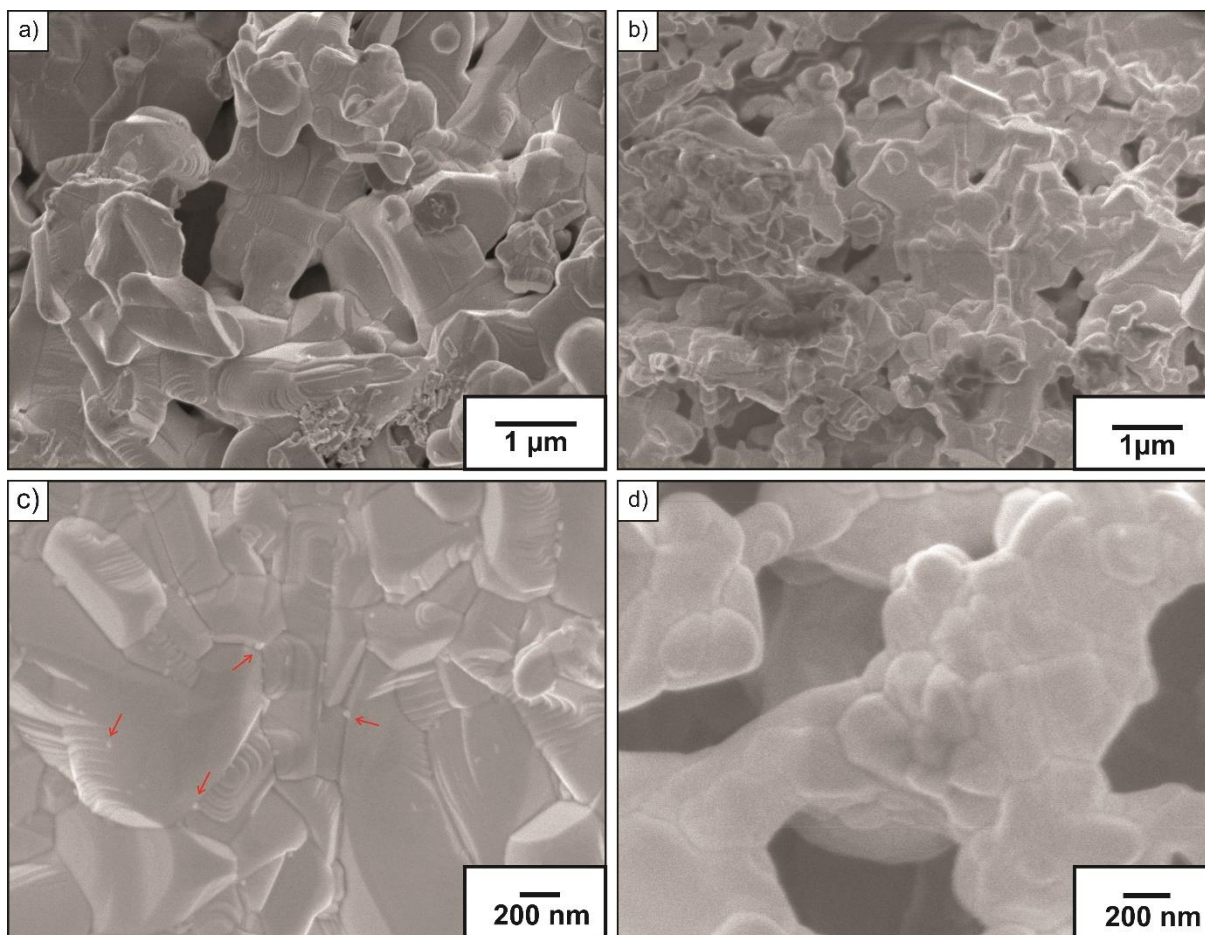
temperaturas de 850 e 900°C, respectivamente. Visto que tiveram aumentos nas temperaturas de sinterização e nesse patamar do tratamento térmico pode ocorrer o crescimento e coalescimento dos grãos resultando em perda da morfologia filiforme, então foi realizada caracterização por MEV das amostras. As imagens das amostras estão apresentadas na Figura 41 e Figura 42.

Figura 41 – Imagens obtidas por MEV-FEG da amostra C850C4H sinterizada à temperatura de 850°C.



Na Figura 41 são vistas nanoestruturas com morfologia filiforme. Pode-se verificar nas regiões selecionadas que os nanofios são formados por vários grãos de tamanhos variados. No geral, o diâmetro dos fios é da ordem de 100 nm, exceto em alguns casos cujos grãos coalesceram com outros vizinhos. Além disso, as nanoestruturas estão dispostas de certo modo que mostra alguns grãos atuando como junções ao longo dos nanofios. Nessas regiões, diferentes fios são interligados formando assim uma espécie de rede tridimensional nanométrica.

Figura 42 – Imagens obtidas com MEV-FEG da amostra C900C4H sinterizada a 900°C.

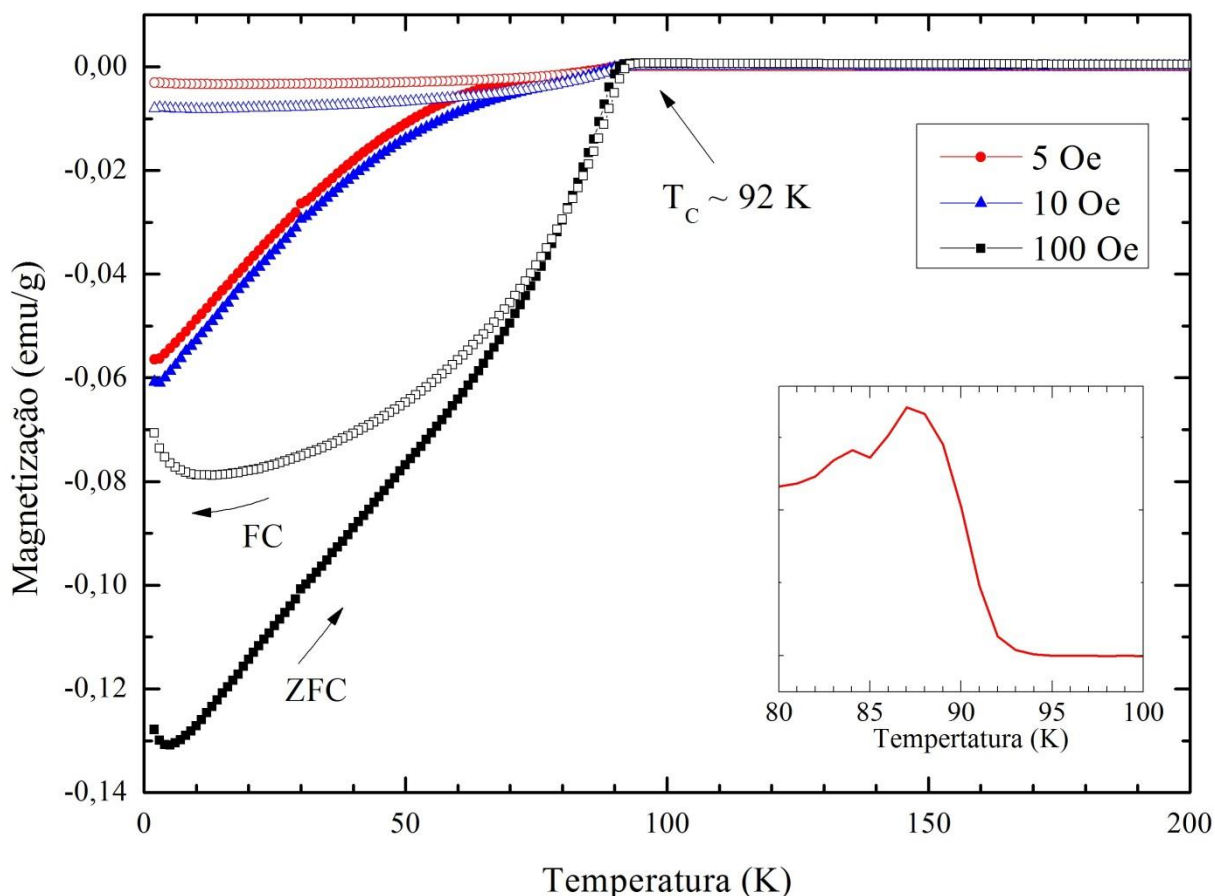


Nas imagens da amostra C900C4H é possível observar que a morfologia esperada de nanofios não foi obtida. Há grãos com tamanhos diferentes, de 100 nm até 2 µm. Notam-se estruturas em formato de degraus na grande maioria dos contornos de grãos. Esses degraus estão relacionados com os planos de crescimentos ao longo do grão. Provavelmente, cresceram e coalesceram devido à temperatura de sinterização utilizada, 900°C. Em algumas regiões da amostra, são observados espaços vazios entre conjuntos de grãos. Os vazios são indícios de que a morfologia de nanofios foi obtida antes de ocorrer o crescimento dos grãos.

Em algumas regiões da amostra são observados diferentes grãos ou aglomerados de grãos, com grande diferença de contraste em relação aos outros de seus entornos. Isso indica a presença de fases secundárias no material, como já observado em tratamentos térmicos anteriores. Além disso, são verificadas algumas nanopartículas, indicadas por setas na Figura 42(c), que apresentam diâmetro próximo a 25 nm.

A fim de caracterizar o comportamento magnético das amostras, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura. Os dados colhidos estão dispostos nos gráficos da Figura 43 e da Figura 44.

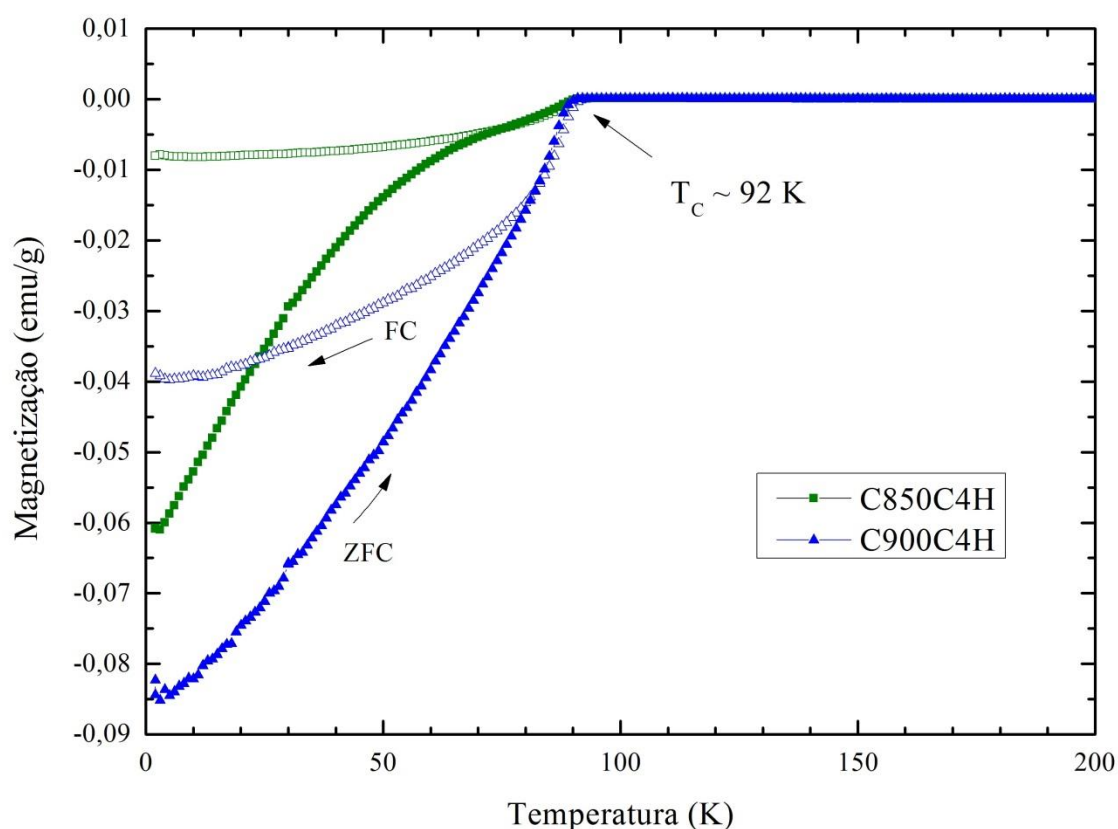
Figura 43 – Magnetização em função da temperatura da amostra C850C4H. Diferentes campos magnéticos aplicados de 5, 10 e 100 Oe. Medição realizada em regime ZFC e FC para cada campo. Gráfico *no detalhe* corresponde à primeira derivada da curva ZFC a 100 Oe.



No gráfico da Figura 43 são vistas curvas de magnetização para os diferentes campos magnéticos aplicados. Com o resfriamento partindo de 300 K, verifica-se que os comportamentos das curvas se mantêm praticamente constante e próximo a zero emu/g. Ao ser atingida a temperatura de 92 K, as curvas iniciam um ordenamento diamagnético característico de supercondutores abaixo da T_c . Foi confirmado com o cálculo de primeira derivada das curvas que a T_c dos nanofios ocorre em 92 K (veja detalhe da Figura 43). Outro ponto a ser observado é fato o da supercondutividade ser mantida com campo magnético de 100 Oe, ocorrência não verificada nas curvas de magnetização de amostras anteriores.

Como anteriormente descrito, o afastamento das curvas ZFC e FC para um mesmo campo magnético aplicado possui relação com a concentração de *pinnings* da fase supercondutora. Esse pode ser gerado pela presença de defeitos na rede cristalina ou defeitos de contornos de grãos. Quanto ao comportamento dessas curvas, verifica-se certa tendência na redução de campos magnéticos aprisionados conforme é intensificado o campo aplicado.

Figura 44 – Gráfico de magnetização em função da temperatura para a amostra C850C4H e C900C4H. Campo magnético aplicado de 10 Oe e regime de medição ZFC e FC.

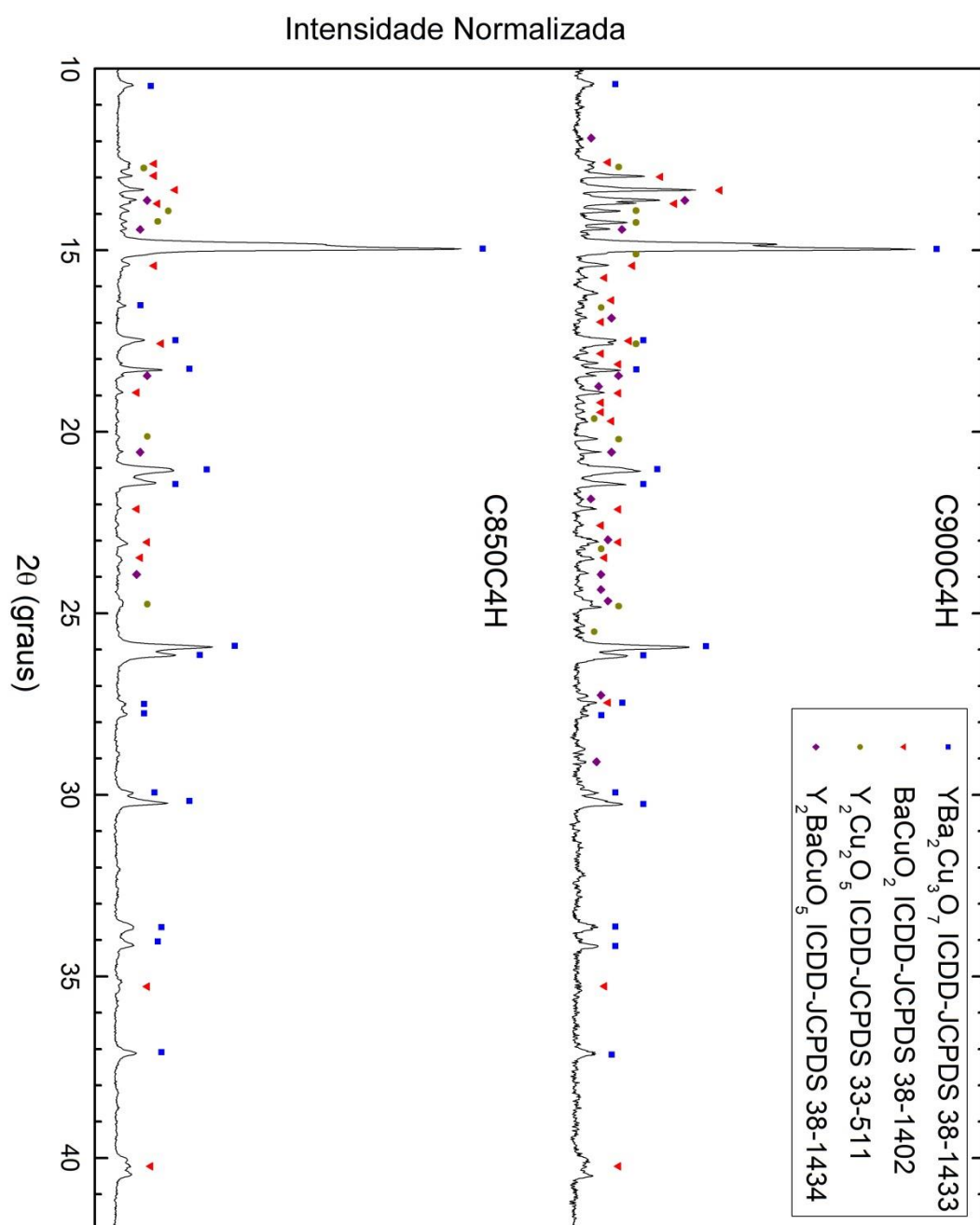


No gráfico da Figura 44 são observadas as curvas de ZFC e FC com campo aplicado de 10 Oe para as duas amostras C850C4H e C900C4H. Pode-se verificar que ambas as amostras apresentam ordenamento diamagnético abaixo de 92 K. Esse valor corresponde à temperatura de transição supercondutora das amostras verificadas a partir do cálculo de primeira derivada de ambas as curvas. Em relação ao comportamento das curvas ZFC e FC, nota-se que a amostra C900C4H apresenta menor irreversibilidade termodinâmica do que a amostra C850C4H. Além disso, verifica-se que a magnetização de C900C4H é mais intensa. Essas características

podem estar associadas com a morfologia da amostra não ser filiforme e ter maiores contatos entre grãos.

Após as análises por SQUID, as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X. Os dados colhidos estão apresentados nos difratogramas da Figura 45.

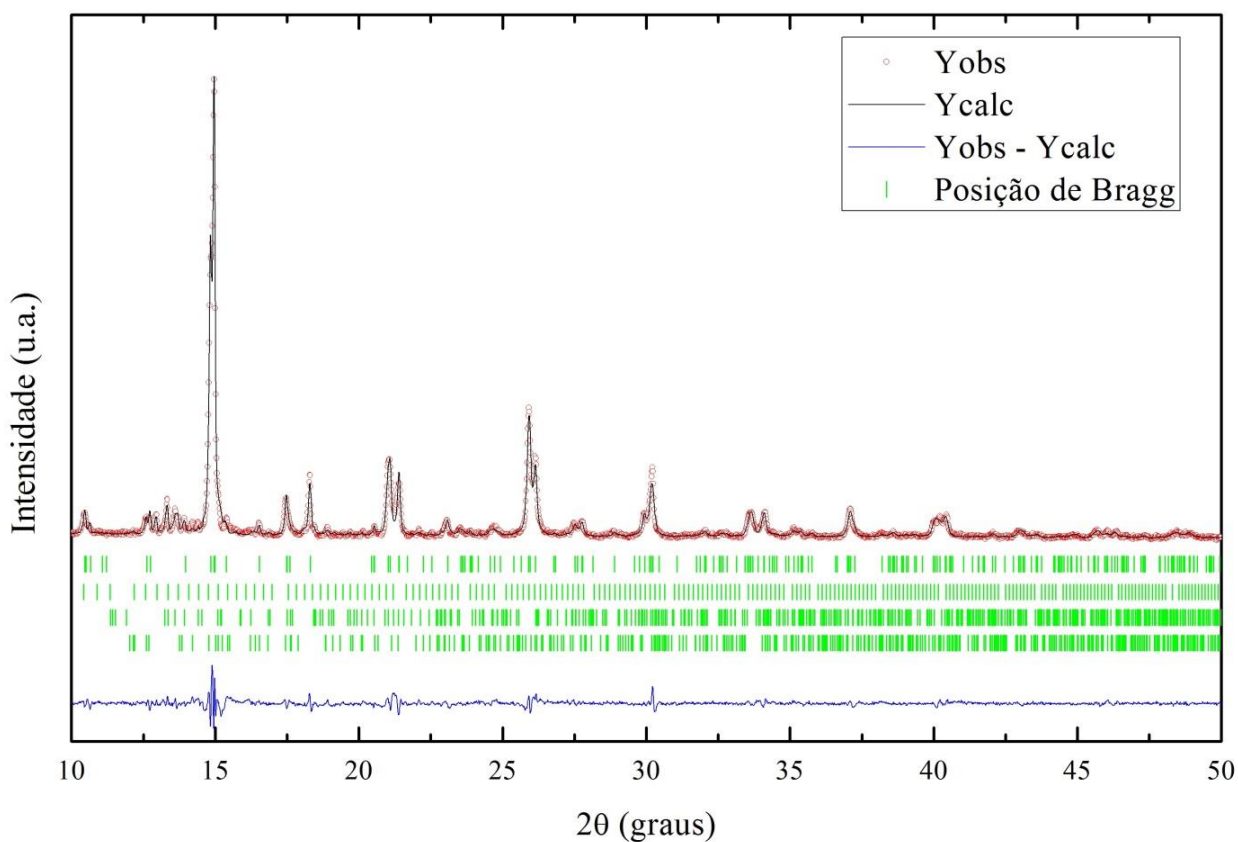
Figura 45 – Difratogramas das amostras C850C4H e C900C4H indicando a fase supercondutora desejada (YBCO) e fases secundárias. Utilizada fonte de raios X MoK α 1.



A partir da análise com fichas cristalográficas, foram identificadas a fase supercondutora, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, e fases secundárias, BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ e Y_2BaCuO_5 . Esta última fase presente não havia sido observada em amostras obtidas com os perfis anteriores. De acordo com a literatura, ^[67] essa é conhecida como fase verde, devido à sua coloração verde escuro em *bulk*. Ao analisar ambos os difratogramas, verifica-se que a amostra C900C4H apresenta maior número de reflexões das fases secundárias do que a amostra C850C4H, além de serem mais intensas.

Visto que apenas a amostra C850C4H apresentou a morfologia esperada juntamente com o fenômeno de supercondutividade, então foi realizado o refinamento de Rietveld para seus dados de DRX para obter informações estruturais do material. Os dados experimentais e o resultado calculado pelo refinamento são apresentados no difratograma da Figura 46.

Figura 46 – Resultado do refinamento de Rietveld realizado na amostra obtida pelo sétimo perfil de tratamento térmico. No gráfico estão presentes os dados experimentais (Yobs), a simulação com as fases presentes (Ycalc), a diferença entre experimental e simulado (Yobs - Ycalc) e a posição das respectivas reflexões (posição de Bragg).



O refinamento de Rietveld foi realizado utilizando as fases identificadas com as fichas cristalográficas: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, Y_2BaCuO_5 e $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. A primeira corresponde à fase supercondutora desejada e as outras são fases secundárias. Todas foram adicionadas como parâmetros para o refinamento. O gráfico da Figura 46 apresenta os resultados experimentais e a simulação com as fases presentes. De modo geral, pode-se observar que o refinamento está bem ajustado. A linha de diferença está próxima de uma reta, salvo no pico de maior intensidade. Para avaliação do ajuste, o fator χ^2 obtido foi igual a 3,09. Quanto aos fatores de intensidade de Bragg, a Tabela 5 apresenta os valores obtidos para as fases presentes.

Tabela 5 – Fator de ajuste de refinamento R_{Bragg} para as fases presentes na amostra.

Fase	R_{Bragg}
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,98
BaCuO_2	17,00
Y_2BaCuO_5	15,80
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	15,60

Os valores de R_{Bragg} obtidos pelas fases secundárias são uma ordem de grandeza maior que a fase supercondutora desejada. A fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ apresenta melhor ajuste estrutural e maior confiabilidade do que as fases secundárias. Sendo assim, foi analisada apenas a fase principal. Alguns resultados obtidos pelo refinamento estão na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultado do refinamento de Rietveld realizado com a amostra obtida pelo sétimo perfil de tratamento térmico.

Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	Pmmm
Parâmetro de rede (Å)	
a	3,8198 (3)
b	3,8751 (3)
c	11,671 (1)
Volume da cela (Å)	172,76 (2)
Tamanho de cristalito (Å)	305,29 (38)
Porcentagem da fase	78,55 (50)

Pode-se observar que cerca de 78% da amostra caracterizada apresenta fase cristalográfica supercondutora, sendo 22% representado pelas fases secundárias. Além disso, é verificado que o tamanho de cristalito dessa fase presente nos nanofios é da ordem de 30 nm. Isso indica que a grande maioria dos grãos que os compõem são policristalinos, visto que têm diâmetro da ordem de 100 nm. Porém, na Figura 41(d) verifica-se que alguns grãos têm dimensões da ordem dos cristalitos calculados, indicando a presença de monocristais nos fios. Além disso, a literatura descreve ^[62] que, para sistemas de sol-gel sem preenchimento de membrana e para temperaturas de sinterização variando de 800 a 900°C, os tamanhos de cristalito são da ordem de 35 a 70 nm, respectivamente.

Dentre os resultados apresentados na tabela, destaca-se o parâmetro de rede c . Isso porque, segundo a literatura, ^[68] é possível realizar uma estimativa da quantidade de oxigênio presente nas cadeias de CuO do composto, indicação do valor **7- δ** na fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. O artigo mencionado propõe a Equação 19 baseada em um conjunto de 240 estruturas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em formato *bulk* apresentadas na literatura. Também compara o resultado estimado 7- δ com valores experimentais de dez amostras obtidos por titulação iodométrica. O grau de oxigênio é superestimado em aproximadamente 0,18 do experimental.

$$7 - \delta = 75,250 - 5,856 \cdot c \quad (19)$$

Para a amostra obtida pelo sétimo perfil, estimou-se que a quantidade de oxigênio é de 6,90. Supondo que o valor seja superestimado, então a concentração real seria de 6,72. Sendo assim, os resultados do refinamento foram comparados com a respectiva fase da literatura. ^[69]

Tabela 7 – Parâmetros estruturais resultantes do método de refinamento de Rietveld. Amostra obtida utilizando o sétimo perfil de tratamento térmico. Referência da literatura de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,72}$.

Parâmetro de rede (Å)		Amostra C850C4H			Referência [YY6]		
a		3,8198 (3)			3,8196 (2)		
b		3,8751 (3)			3,8741 (2)		
c		11,671 (1)			11,6852 (9)		
Volume da cela (Å³)		172,76 (2)			172,91 (3)		
T_c (K)		92			75		
Átomo	Sítio	x	y	z	x	y	z
Y	1h	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ba	2t	0,5	0,5	0,1881(3)	0,5	0,5	0,1842(2)
Cu(1)	1a	0	0	0	0	0	0
Cu(2)	2q	0	0	0,3565(2)	0	0	0,3533(4)
O(1)	2q	0	0	0,1576(4)	0	0	0,1575(20)
O(2)	2s	0,5	0	0,3795(4)	0,5	0	0,3740(16)
O(3)	2r	0	0,5	0,3773(5)	0	0,5	0,3710(20)
O(4)	1e	0	0,5	0	0	0,5	0

A partir dos dados da tabela, pode-se observar que os parâmetros de rede *a* e *b* da amostra divergiram da referência na quarta casa decimal, enquanto que o parâmetro *c* da amostra e da referência varia a partir da segunda casa decimal. Essa diferença implica em uma ligeira compactação da amostra na direção [001] e, consequentemente, um volume de cela cristalina menor. Além disso, são verificadas variações nas posições dos átomos da amostra e da referência. Apesar dessas variações estruturais, a obtenção de $T_c \sim 92\text{K}$ sugere que pode ter ocorrido pouca influência nas vacâncias de oxigênio na amostra, visto que as mudanças nas distâncias entre os planos Cu-O ao longo do eixo *c* parecem não ter sido significantes para alterar a T_c .

Além disso, é importante ressaltar que os comportamentos das curvas ZFC e FC indicam menor quantidade de *pinnings*, ou seja, a baixa concentração de defeitos ou fases secundárias intragranulares. Todos esses fatores apresentados podem ter contribuído para que a transição para o estado de ordenamento supercondutor ocorresse em maior temperatura crítica.

Outra possível resposta para a discrepância entre as T_c observadas poderia ser a dimensionalidade das amostras obtidas no presente trabalho. Como a literatura comparada apresenta apenas resultados para espécimes *bulk* da relação entre T_c e parâmetros de rede, isso seria um indicativo de que em escala nanométrica essa relação não seria válida, abrindo novas possibilidades de pesquisas na área.

Capítulo 5 – Conclusão

No presente trabalho estudaram-se as condições de síntese para a produção de nanofios de YBCO pelo método de preenchimento de poro. A primeira etapa do trabalho envolveu a preparação de uma solução precursora contendo quantidades estequiométricas dos íons metálicos de Y-Ba-Cu utilizando a rota sol-gel.

Na sequência, verificaram-se as condições de preenchimento da membrana mesoporosa de policarbonato, o que envolveu o estudo do efeito da deposição de soluções precursoras com diferentes viscosidades para esse tipo de membrana. Nesse estudo, verificou-se que a viscosidade do sol-gel tem influência sobre a estruturação de fios (alta viscosidade) ou tubos (baixa viscosidade) dentro dos poros da membrana. As melhores condições de preenchimento para obtenção de nanofios foram verificadas por imagens de MEV as quais mostraram que a utilização de viscosidades da ordem de 100 mPa.s permite o preenchimento do poro formando nanofios com diâmetros da ordem de 100 nm e comprimentos de micrômetros.

As condições de tratamento térmico destes nanofios de YBCO também foram estudadas. Nesses estudos, procurou-se a condição de tratamento térmico (tempo, temperatura e perfis de calcinação e oxigenação) que permitisse que a forma de nanofios das amostras fosse preservada. Além disso, verificou-se que a obtenção de amostras com nanofios de YBCO é possível utilizando temperatura de sinterização de 800°C por 4 horas em atmosfera de oxigênio. A formação da fase ortorrômbica do YBCO foi verificada por meio de difratometria de raios X. Porém, a transição supercondutora não é bem definida e as propriedades magnéticas são menos intensas.

No entanto, resultados de DRX de amostras de nanofios tratadas termicamente a 800°C por 8 horas com patamar de oxigenação de 4 horas mostraram que todas estas amostras apresentaram uma predominância da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mas com presença de fases adicionais. De fato, a análise cuidadosa destes resultados revelou que pode haver uma tendência da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em se decompor na fase BaCuO_{2+x} e $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ quando mantida por longo período de tempo em 800°C. Esse resultado foi também refletido nas medidas magnéticas destas amostras.

Para amostras tratadas termicamente em temperaturas de sinterização de 850°C e 900°C por 4h, os resultados de DRX revelaram que o aumento da temperatura proporcionou aumento na proporção de fases adicionais. No entanto, em

ambas as amostras verificou-se a presença de fenômeno de supercondutividade com $T_c \sim 92\text{K}$ por meio de medidas magnéticas. Porém, imagens de MEV revelaram que apenas aquela tratada termicamente a temperatura de 850°C mantém a morfologia de nanofios com diâmetro médio de 100 nm.

De forma geral, a metodologia apresentada permitiu a obtenção de amostras de YBCO na forma de nanofios com características estruturais e magnéticas compatíveis com os resultados obtidos por nanoestruturas sintetizadas por outras metodologias.

Bibliografia

- [1] HUMMEL, R. E. **Understanding Materials Science: History • Properties • Applications**. 2. ed. US: Springer-Verlag. 2004.
- [2] ASHBY, M. F. **Materials and the Environment: Eco-informed Material Choice**. Canada: Elsevier. 2009
- [3] FRAZIER, A. B.; WARRINGTON, R. O.; FRIEDRICH, C. **The miniaturization technologies: past, present, and future**. IEEE Transactions on Industrial Electronics, v. 42, p. 423-430, 1995.
- [4] CAO, G. **Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications**. Singapore: Imperial College Press. 2004.
- [5] NAZAROV, Y. V.; BLANTER, Y. M. **Quantum Transport: Introduction to Nanoscience**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [6] KAMIMURA, H. *et al.* **Theory of Copper Oxide Superconductors**. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [7] KEIMER, B. *et al.* **From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides**. Nature, vol. 518, no. 7538, p. 179-186, 2015.
- [8] PATHAK, L. C.; MISHRA, S. K. **A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder**. Superconductor Science and Technology, vol. 18, no. 9, p. R67-R69, 2005.
- [9] Schilling, A., *et al.* **Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system**. Nature vol. 363, p.56–58, 1993.
- [10] GAO, L. *et al.* **Superconductivity up to 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m=1, 2$ and 3) under quasihydrostatic pressures**. Physical Review B, vol. 50, no. 6, p. 4261-4263, 1994.
- [11] DUARTE, E. A. *et al.* **Electrospinning of superconducting YBCO nanowires**. Superconductor Science and Technology, vol. 28, no. 1, p. 015006, 2015.
- [12] JIAN, X.; XIAOHE, L. YADONG, L. **Single crystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nanowires from a template-directed sol–gel route**. Materials Chemistry and Physics, vol. 86, no. 2, p. 409-413, 2004.
- [13] PEI-GANG, L.; *et al.* **Fabrication and Characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconducting Nanowires**. Chinese Chemical Letters, v. 22, p. 651-653, 2005.
- [14] ZHANG, G, *et al.* **Microstructure and superconductivity of highly ordered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nanowire arrays**. Nanotechnology, v. 17, p. 4252-4256, 2006.

- [15] CURTZ, N., *et al.* **Patterning of ultrathin YBCO nanowires using a new focused-ion-beam process.** Superconductor Science and Technology, v.23, p. 45015-45020, 2010.
- [16] XU, K.; HEATH, J. R. **Long, Highly-Ordered High-Temperature Superconductor Nanowire Arrays.** Nano Letters, v. 8, p. 3845-3849, 2008.
- [17] ROGALLA, H.; KES, P. H. **100 years of superconductivity.** Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [18] ONNES, H. 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, n. 124c, 1911.
- [19] ROSE-INNES, A. C.; RHODERICK, E. H. **Introduction to Superconductivity.** 2. ed. Oxford: Pergamon Press. 1994.
- [20] TINKHAM, M. **Introduction to Superconductivity.** 2. ed. Mineola: Dover Publications. 2004.
- [21] KLEINER, R.; BUCKEL, W. **Superconductivity, An Introduction.** 3. ed. Germany: Wiley-VCH Verlag, 2016.
- [22] POOLE, C. P. **Handbook of Superconductivity.** San Diego: Academic Press. 2000. (ver também BUZEA, C.; YAMASHITA, T **Review of the superconducting properties of MgB₂.** Superconductor Science and Technology, vol. 14, p. R115-R146, 2001)
- [23] FRÖHLICH, H. **Theory of the Superconductivity State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature.** Physical Review, vol. 79, no. 5, p. 845-856, 1950.
- [24] ANNETT, J. F. **Superconductivity, Superfluids and Condensates.** Oxford: Oxford University Press, 2004.
- [25] BARDEEN, J.; COOPER, N.; SCHRIEFFER, J. R. **Theory of Superconductivity.** Physical Review, vol. 108, no. 5, p. 1175-1204, 1957.
- [26] RJABININ, J. N.; SHUBNIKOW, L. W. **Magnetic Properties and Critical Currents of Supraconducting Alloys.** Nature, vol. 135, p. 581-582, 1935.
- [27] ABRIKOSOV, A. A. **The Magnetic Properties of Superconducting Alloys.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 2, no. 3, p. 199-208, 1957.
- [28] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. **Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O.** Z. Phys. B – Condensed Matter, vol. 64, no. 2, p 189-193, 1986.

- [29] WU, M. K. *et al.* **Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure.** Physical Review Letters, vol. 58, no. 9, p. 908-910, 1987.
- [30] MAEDA, H. *et al.* **A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element.** Japanese Journal of Applied Physics, vol. 27, no. 2, p. L209-L210, 1988.
- [31] SHENG, Z. Z.; HERMANN, A. M. **Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system.** Nature, vol. 332, no. 10, p. 138-139, 1988.
- [32] NAGAMATSU, J. *et al.* **Superconductivity at 39 K in magnesium diboride.** Nature, vol. 410, p. 63-64, 2001.
- [33] KAMIHARA, Y. *et al.* **Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP.** Journal of the American Chemical Society, vol. 128, no. 31, p. 10012-10013, 2006.
- [34] DROZDOV, A. P. *et al.* **Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system.** Nature, vol. 525, p. 73-76, 2015.
- [35] JORGENSEN, J. D. *et al.* **Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.** Physical Review B, vol. 36, no. 7, p. 3608-3616, 1987.
- [36] DAGOTTO, E. **Correlated electrons in high-temperature superconductors.** Reviews of Modern Physics, v. 66, n. 3, p. 763-840, 1994.
- [37] HOR, Y. S.; *et al.* **Superconducting NbSe_2 nanowires and nanoribbons converted from NbSe_3 nanostructures.** Applied Physics Letters, v. 87, p. 142506/1-142506-3, 2005.
- [38] BEZRYADIN, A.; LAU, C. N.; TINKHAM, M. **Quantum suppression of superconductivity in ultrathin nanowires.** Nature, v. 404, p. 971-974, 2000.
- [39] XIA, Y.; *et al.* **One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications.** Advanced Materials, v.15, p. 353-389, 2003.
- [40] ARPAIA, R.; *et al.* **Resistive state triggered by vortex entry in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nanostructures.** Physica C, v. 506, p. 165-168, 2014.
- [41] CARDWELL, D. A.; GINLEY, D. S. **Handbook of Superconducting Materials Volume 1: Superconductivity, Materials and Processes.** Cornwall: CRC Press, 2002.
- [42] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.** San Diego: Academic Press, Inc, 1990.

- [43] BHUIYAN, M. S.; PARANTHAMAN, M.; SALAMA, K. **Solution-derived textured oxide thin films – a review**. Superconductor Science and Technology, vol. 19, no. 2, p. R1-R21, 2006.
- [44] MATSUOKA, Y., *et al.* **YBCO thick films on alumina substrates with sprayed YSZ buffer layers**. Journal of Alloys and Compounds, vol. 239, p. 55-62, 1996.
- [45] BAILEY, A., *et al.* **YBa₂Cu₃O_{7-δ} thick films on alumina substrates**. Materials Science and Engineering B, vol.12, p. 237-241, 1992.
- [46] SRIVASTAVA, A. K.; *et al.* **Templated Assembly of Magnetic Cobalt Nanowire Arrays**. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 38A, p. 717-724, 2007.
- [47] ROTHMAN, S. J., *et al.* **Anisotropy of oxygen tracer diffusion in single-crystal YBa₂Cu₃O_{7-δ}**. Physical Review B, vol. 44, p. 2326-2333, 1991.
- [48] YAN, M. F. *et al.* **Water interaction with the superconducting YBa₂Cu₃O₇ phase**. Applied Physics Letters, vol. 51, no. 7, p. 532-534, 1987.
- [49] GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Oxford: Blackwell Publishing, 2008.
- [50] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2ed. New York: Addison-Wesley, 1956.
- [51] CARVAJAL-RODRÍGUEZ, J. **Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction**. Physica B: Condensed Matter, v. 192, p. 55-69, 1993.
- [52] MCCUSKER, L. B.; *et al.* **Rietveld refinement guidelines**. Journal of Applied Crystallography, vol. 32, p. 36-50, 1999.
- [53] CLARKE, J.; BRAGINSKI, A. I. **The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems. Vol. 1**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2004.
- [54] CLEM, J. R.; HAO, Z. **Theory for the hysteretic properties of the low-field dc magnetization in type-II superconductors**. Physical Review B, vol. 48, p. 13774-13783, 1993.
- [55] MANSOUR, S. A. A. **Thermoanalytical investigations of the decomposition course of copper oxysalts III. Copper(II) acetate monohydrate**. Journal of Thermal Analysis, vol. 46, p. 263-274, 1996.
- [56] LIU, Y., *et al.* **Yttrium Aluminum Garnet Fibers from Metalloorganic Precursors**. Journal of the American Ceramic Society, vol. 81, p. 629-645, 1998.

- [57] SHANKAR, K. S.; RAYCHAUDHURI, A.K. **Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of recent advances.** Materials Science and Engineering C, vol. 25, p. 738-751, 2005.
- [58] CAO, G.; LIU, D. **Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays.** Advances in Colloid and Interface Science, vol. 136, p. 45–64, 2008.
- [59] LAKSHMI, B. B.; DORHOUT, P. K.; MARTIN, C. R. **Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures.** Chemistry of Materials, vol. 9, p. 857-862, 1997.
- [60] HERNANDEZ, B. A., *et al.* **Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of BaTiO₃ and PbTiO₃.** Chemistry of Materials, vol. 14, p. 480-482, 2002.
- [61] GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.** 3ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [62] MOTTA, M. **Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica.** 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2009.
- [63] ROTHMAN, S. J., *et al.* **Anisotropy of oxygen tracer diffusion in single-crystal YBa₂Cu₃O_{7-δ}.** Physical Review B, vol. 44, p. 2326-2333, 1991.
- [64] PETRICEK, S.; BUKOVEC, N.; BUKOVEC, P. **On the Synthesis and Characterization of BaCuO_{2+x} (0 ≤ x ≤ 0.5).** Journal of Solid State Chemistry, vol. 99, p. 58-62, 1992.
- [65] TROC, R; *et al.* **Possible antiferromagnetic ordering in Y₂Cu₂O₅, paramagnetic behavior of BaCuO₂.** Physics Letters A, vol. 125, p. 222-224, 1987.
- [66] WONG-NG, W.; COOK, L. P.; SUH J. **Subsolidus phase relationships of the BaO–Y₂O₃–CuO_x system under carbonate-free conditions at $p_{O_2} = 100$ Pa and at $p_{O_2} = 21$ kPa.** Physica C, vol. 377, p. 107-113, 2002.
- [67] SALINAS-SÁNCHEZ, A.; SÁEZ-PUCHE, R.; ALARIO-FRANCO, M. A. **Evidence of Antiferromagnetic Order in the Green Phases R₂BaCuO₅ (R = Dy, Y, and Yb).** Journal of Solid State Chemistry, vol. 89, p. 361-365, 1990.
- [68] BENZI, P.; BOTTIZZO, E.; RIZZI, N. **Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors.** Journal of Crystal Growth, vol. 269, p. 625-629, 2004.

[69] PERRIN, C.; *et al.* **Fluorination of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$: powder neutron diffraction determination of fluorine sites and their influence on the superconducting properties.** Solid State Communications, vol. 76, p. 401-407, 1990.