

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS  
AVANÇADOS

Diego Anísio Modesto

**Análise da influência da viscosidade de sol-gel nas propriedades físicas de  
nanoestruturas supercondutoras e ferromagnéticas obtidas por eletrofiação e  
preenchimento de membranas**

Santo André – SP

2022

Diego Anísio Modesto

Análise da influência da viscosidade de sol-gel nas propriedades físicas de nanoestruturas supercondutoras e ferromagnéticas obtidas por eletrofiação e preenchimento de membranas

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre José de Castro Lanfredi

Co-orientadora: Profa. Dra. Marcia Tsuyama Escote

Santo André – SP

2022

**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

Análise da influência da viscosidade de sol-gel nas propriedades físicas de nanoestruturas supercondutoras e ferromagnéticas obtidas por eletrofiação e preenchimento de membranas / Diego Anísio Modesto. — 2022.

73 fls. : il.

Orientador: Alexandre José de Castro Lanfredi

Coorientadora: Marcia Tsuyama Escote

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2022.

1. Nanoestruturas. 2. supercondutividade. 3. LSMO. 4. YBCO. 5. sol-gel. I. de Castro Lanfredi, Alexandre José. II. Tsuyama Escote, Marcia. III. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2022. IV. Título.

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

Santo André , 07 de julho de 2022 .



---

**Nome completo e Assinatura do(a) autor(a)**



---

**Nome completo e Assinatura do(a) (co)orientador(a)**



## MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

### Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017


## FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato, DIEGO ANÍSIO MODESTO realizada em 23 de Fevereiro de 2022:

  
Prof.(a) ANA PAULA DE AZEVEDO MARQUES  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO

  
Prof.(a) DANILO JUSTINO CARASTAN  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

  
Prof.(a) ELAINE CRISTINA PARIS  
EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA E AGROPECUÁRIA

  
Prof.(a) JOSE FERNANDO QUEIRUGA REY  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) EVERALDO CARLOS VENANCIO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) FÁBIO CORAL FONSECA  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Prof.(a) SYDNEY FERREIRA SANTOS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

  
Prof.(a) ALEXANDRE JOSE DE CASTRO LANFREDI  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

\* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

*Dedico este trabalho à Mayara e à Marina.*

## **Agradecimentos**

Neste espaço, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos àqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Mayara, que sempre me apoia, auxilia-me e acredita em meus sonhos. Porque, se eu consegui caminhar até aqui desde quando ela se fez presente em minha vida, a resposta é ela ao meu lado.

Aos meus pais e minha irmã, que apesar de não entenderem o caminho que escolhi seguir, deram o suporte inicial para que eu pudesse percorrê-lo.

À família da Mayara, que sempre me acolheu ao longo desses anos.

Ao meu orientador, Alexandre, que desde o início do meu mestrado contribui diretamente para o desenvolvimento de minha carreira acadêmica com discussões, questionamentos e apoio.

À professora Márcia, que me auxilia continuamente na realização dos meus projetos acadêmicos e cujas discussões sempre me fazem refletir sobre diferentes pontos de vistas.

Ao professor Vlad Stolojan, que disponibilizou a infraestrutura de seu laboratório e orientou-me durante o período de estágio no exterior na Universidade de Surrey.

A todos meus amigos “acadêmicos” que durante esses anos me auxiliaram e compartilharam de discussões científicas, ideias, projetos, momentos felizes e tristes não somente dentro da universidade, mas também fora desses muros! Em especial ao Afonso, Luiz, Hugo, Jéssica, Giulia, Victor, Hermano e Guilherme.

Às Centrais Experimentais Multiusuários, cuja infraestrutura foi utilizada neste trabalho, e aos técnicos da CEM.

À Universidade Federal do ABC.

**À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – pelo suporte financeiro de número 88882.451571/2019-01 e de número 88881.189014/2018-01.**

## RESUMO

Diante dos avanços em nanociência, o desenvolvimento de equipamentos baseados em nanoestruturas tem grande impacto na produção de conhecimento científico, assim como no processo de inovação tecnológica e, conseqüentemente, nas contribuições à sociedade. A elaboração de dispositivos para spintrônica, detectores de fótons únicos, sistemas de magnetorresistência e nanoSQUIDs são alguns exemplos interessantes de aplicações com nanoestruturas supercondutoras, como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , e ferromagnéticas, como  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Para viabilizar a produção dessas tecnologias, é necessário ter conhecimento de todas as etapas do processo, principalmente a síntese e de como alguns parâmetros podem influenciar nas propriedades do material final. Sendo assim, o presente trabalho visa analisar como a viscosidade na metodologia de sol-gel pode influenciar na síntese por diferentes técnicas e nas propriedades físicas dos materiais citados após o tratamento térmico. Para isso, foram utilizadas as técnicas de eletrofiação e de preenchimento de membrana nanoporosa para a obtenção das nanoestruturas. Foi desenvolvida uma nova metodologia de rota química por sol-gel utilizando precursores organometálicos, ácidos orgânicos e álcool sem adição de polímero. Deste modo, utilizando diferentes valores de viscosidades do sol-gel precursor, foram obtidas nanofibras eletrofiadas de YBCO e nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO. Por meio de difratometria de raios X, identificaram-se as fases cristalinas de cada composto sintetizado. A morfologia das nanoestruturas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, evidenciando a formação de nanofibras e de nanotubos preenchidos. As medidas magnéticas de cada composto foram realizadas utilizando um magnetômetro SQUID. Os resultados obtidos indicam que há viabilidade de eletrofiação de sol-gel sem adição de polímero de acordo com o ajuste do parâmetro de viscosidade do fluido. As amostras sintetizadas apresentaram as fases cristalinas esperadas, confirmadas por medições de magnetização comprovando o sucesso da técnica na produção dessas nanoestruturas.

**Palavras-chave:** Nanoestruturas, supercondutividade, LSMO, YBCO, sol-gel, eletrofiação, preenchimento de membrana

## ABSTRACT

In view of advances in nanoscience, the development of equipment based on nanostructures has a great impact on the production of scientific knowledge, as well as on the process of technological innovation and, consequently, on contributions to society. The progress in devices for spintronics, single-photon detectors, magnetoresistance systems, and nanoSQUIDs are some interesting examples of applications with superconducting nanostructures, such as  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , and ferromagnetic materials, such as  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . To enable the production of these technologies, it is necessary to have knowledge of all stages of the process, especially the synthesis, and the influence of some parameters in the physical properties of materials. Therefore, the present work aims to analyze how the viscosity in the sol-gel methodology may influence the synthesis by different techniques and the physical properties of materials after heat treatment. For this, electrospinning and nanoporous membrane filling techniques were used to obtain the nanostructures. A new sol-gel chemical route methodology was developed by using organometallic precursors, organic acids, and alcohol without polymer addition. In this way, electrospun YBCO nanofibers and LSMO nanotubes filled with YBCO were obtained at different viscosities of sol-gel. The crystallographic phases of each synthesized compound were identified by X-ray diffraction. The morphology of the nanostructures was analyzed by scanning electron microscopy, showing the formation of nanofibers and filled nanotubes. Magnetic measurements of each compound were performed using a SQUID magnetometer. The results obtained indicate that there is feasibility of sol-gel electrospinning without polymer addition according to the fluid viscosity. The synthesized samples showed the expected crystallographic phases, confirmed by magnetization measurements.

**Keywords:** nanostructures, superconductivity, LSMO, YBCO, sol-gel, electrospinning, membrane filling.

## Lista de Figuras

- Figura 1 – Histograma de artigos científicos publicados entre o ano de 2000 e junho de 2019 que trazem como palavra-chave nanostructure(s) ou nanostructured material(s). Base de dados pesquisada Clarivate Analytics por meio do buscador Web of Science realizado em 14 de junho de 2019. \_\_\_\_\_ 16
- Figura 2 – Exemplos de cerâmicas em relação à condutividade elétrica exibida. [Adaptado da ref. 11] \_\_\_\_\_ 19
- Figura 3 – À esquerda, gráfico de energia de níveis atômicos em relação à distância interatômica no material. À direita, deslocamento relativo dos níveis de energia com o aumento do número de elementos interagentes. [Adaptado das refs. 9 e 11] \_\_\_\_\_ 20
- Figura 4 – Exemplificação das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes. As iniciais BC e BV correspondem a banda de condução e banda de valência, respectivamente. [Adaptado da ref. 11] \_\_\_\_\_ 21
- Figura 5 – Representação do momento de spin do elétron relacionando o valor com o sentido do vetor de momento. \_\_\_\_\_ 23
- Figura 6 – Exemplos de valores de susceptibilidade magnética  $\chi$  para diferentes tipos de materiais. [Adaptado da ref. 14] \_\_\_\_\_ 24
- Figura 7 – Gráfico de magnetização em função da temperatura de um diamagnético exemplificando o perfil observado do comportamento. \_\_\_\_\_ 24
- Figura 8 – Curvas de magnetização em função de  $H_{ap}$  para um material supercondutor do tipo I e do tipo II. \_\_\_\_\_ 25
- Figura 9 – Exemplo de curvas de magnetização de material ferromagnético em função de  $H_{ap}$  e da temperatura. \_\_\_\_\_ 26
- Figura 10 – Exemplo de curva de susceptibilidade magnética de antiferromagnético em função da temperatura. \_\_\_\_\_ 27
- Figura 11 – Célula unitária do composto YBCO evidenciando a mudança na estrutura cristalina do tipo ortorrômbica para tetragonal quando há deficiência de oxigênio nas cadeias de CuO. A supercondutividade do composto ocorre nos planos de CuO<sub>2</sub> a partir da adição ou remoção de portadores de carga vindos dos reservatórios. [Autoria própria] \_\_\_\_\_ 28
- Figura 12 – À esquerda, diagrama de fases do composto La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> mostrando as mudanças estruturais e magnéticas do material em função da dopagem de estrôncio. As letras O/O',

R, T, H representam as estruturas ortorrômbica, romboédrica, tetragonal e hexagonal, respectivamente. Enquanto as letras M e I estão associadas ao comportamento metálico e isolante. Já os ordenamentos magnéticos são representados por FM (ferromagnético), PM (paramagnético) e AFM (antiferromagnético). À direita, está uma representação da célula unitária do tipo perovskita do material. [Adaptado de ref. 21] \_\_\_\_\_ 29

Figura 13 – Ilustração da transição entre o sol para o gel denominada de gelificação. [Autoria própria] \_\_\_\_\_ 31

Figura 14 – Exemplo simplificado de um sistema de eletrofição. \_\_\_\_\_ 33

Figura 15 – À esquerda, ilustração do processo de preenchimento de membrana nanoporosa com sol-gel em condições normais. À direita, infiltração do sol-gel sob giro da membrana, resultando na formação de nanotubos. [Autoria própria] \_\_\_\_\_ 36

Figura 16 – Nanofibras eletrofiadas de YBCO contendo PVP na composição do sol-gel coletadas em anteparo estático. As imagens a) e b) são da amostra com viscosidade de 50 cP, enquanto as imagens c) e d) são de viscosidade de 500 cP. \_\_\_\_\_ 45

Figura 17 – Amostras eletrofiadas em diferentes condições de viscosidade e coletadas em anteparo estático. As imagens **a)** e **b)** apresentam microestruturas obtidas por sol-gel de 50 cP, **c)** amostras de viscosidade de 100 cP e **d)** amostra de viscosidade de 500 cP. \_ 47

Figura 18 – Microestruturas das nanofibras eletrofiadas com sol-gel sem PVP coletadas da superfície do rotor antes do tratamento térmico. As amostras apresentam viscosidade e velocidade tangencial de **a)** 340 cP e 2,7 m/s, **b)** 340 cP e 8,1 m/s, e **c)** 500 cP e 10,0 m/s. \_\_\_\_\_ 48

Figura 19 – Histogramas do diâmetro das partículas e fibras das amostras eletrofiadas antes do tratamento térmico. Amostra de viscosidade: a) 50 cP, b) 100 cP, c) 340 cP com velocidade tangencial de  $2,7 \text{ m.s}^{-1}$ , d) 340 cP com velocidade tangencial de  $8,1 \text{ m.s}^{-1}$ , e) 500 cP com velocidade tangencial de  $10 \text{ m.s}^{-1}$ . \_\_\_\_\_ 50

Figura 20 – Microestruturas observadas com MEV das amostras eletrofiadas após o tratamento térmico. Amostras de diferentes viscosidades a) 100 cP, b) e c) 340 cP a  $2,7 \text{ m.s}^{-1}$  e d) 500 cP. A imagem c) foi obtida utilizando detector de elétrons retroespalhados para verificar a homogeneidade da fase cristalina. \_\_\_\_\_ 51

Figura 21 – Imagens obtidas com MEV, a), c) e e) com microscópio óptico de alta resolução; b) e d) das nano e microestruturas de fibras de YBCO após o tratamento térmico em forno de mufla. Fibras eletrofiadas sobre substrato de silício. \_\_\_\_\_ 53

Figura 22 – Difratoograma das fibras de YBCO eletrofiadas com sol-gel de 340 cP e tratadas termicamente em forno de mufla à temperatura de  $850^{\circ}\text{C}$ . \_\_\_\_\_ 54

- Figura 23 – Espectro RAMAN referente à amostra de YBCO de 340 cP após o tratamento térmico em mufla sem fluxo de gás oxigênio. Na tabela estão os resultados experimentais [ref. 41] para o teor de oxigênio no composto e seu respectivo deslocamento Raman. 55
- Figura 24 – Medida de magnetização em função da temperatura de fibras eletrofiadas com sol-gel de 340 cP e tratadas termicamente. As setas indicam os sentidos das curvas de ciclo de magnetização Zero-field cooling (ZFC) e Field cooling (FC). Em cada condição,  $H_{ap} = 100$  e 500 Oe, sua respectiva curva inferior é a ZFC e superior é a FC. O gráfico inset evidencia a região em que ocorre a transição supercondutora da amostra, os eixos têm as mesmas unidades do gráfico maior. 56
- Figura 25 – Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado das fibras de 340 cP a diferentes temperaturas. As setas adjacentes a curva a 10 K indicam o sentido da varredura. Os campos críticos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  são indicados e seus valores são de 1750 Oe e 18 kOe. O gráfico inset evidencia quando ocorre a transição do estado supercondutor para o estado normal da amostra, unidades dos eixos do inset são as mesmas do gráfico maior. 57
- Figura 26 – Microestruturas observadas por MEV de nanotubos de LSMO após tratamento térmico sintetizados a partir de sol-gel com viscosidades de 10 cP (a, b) e de 48 cP (c, d). 58
- Figura 27 – Microestruturas observadas em MEV de nanotubos de LSMO após tratamento térmico sintetizados a partir de sol-gel com viscosidades de 104 cP (a, b) e de 1100 cP (c, d). 59
- Figura 28 – Difratomogramas das amostras de LSMO sintetizados utilizando sol-gel de diferentes viscosidades. Radiação monocromática de  $K\alpha_1$  de Cu. Reflexões da fase de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  identificadas utilizando referência ICSD 152680. Para fins comparativos, as intensidades de cada difratograma foi normalizada. 60
- Figura 29 – Medidas de magnetização em função da temperatura das amostras de LSMO de diferentes viscosidades 10, 48, 104 e 1100 cP com campo magnético aplicado de a) 500 Oe e b) 1000 Oe. Gráfico c) é um comparativo de  $M \times T$  da amostra de 1100 cP em  $H_{ap}$  de 100, 500 e 1000 Oe. As setas indicam como ocorreu a varredura ZFC e FC nas amostras. Em d), medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 50 K das quatro amostras. 61
- Figura 30 – Imagens das amostras de nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO após o tratamento térmico e a remoção da membrana de alumina. As viscosidades do sol-gel de LSMO depositado são: a) e b) 10 cP, c) e d) 48 cP e f) e g) 104 cP. 63

- Figura 31 – Mapeamento químico dos nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO para viscosidade de 48 cP. A imagem central corresponde a região da amostras analisada. Cada uma das oito imagens coloridas estão relacionadas com a quantidade de contagem do respectivo elemento. \_\_\_\_\_ 64
- Figura 32 – Mapeamento químico dos nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO para viscosidade de 104 cP. A imagem central corresponde a região da amostras analisada. Cada uma das oito imagens coloridas estão relacionadas com a quantidade de contagem do respectivo elemento. \_\_\_\_\_ 65
- Figura 33 – Medidas de magnetização em função da temperatura (à esquerda) e em função do campo magnético aplicado (à direita) dos nanotubos de LSMO de viscosidade 10 cP preenchidos com YBCO. \_\_\_\_\_ 66
- Figura 34 – Medidas de magnetização em função da temperatura (à esquerda) e em função do campo magnético aplicado (à direita) dos nanotubos de LSMO de viscosidade 104 cP preenchidos com YBCO. \_\_\_\_\_ 67

## Lista de siglas

YBCO –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

LSMO –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

PVP – Polivinilpirrolidona

SNSPD – Superconducting nanowire single-photon detector

ZFC – Zero-field cooling

FC – Field cooling

$H_{\text{ap}}$  – Campo magnético aplicado

$H_{c1}$  – Primeiro campo magnético crítico supercondutor

$H_{c2}$  – Segundo campo magnético crítico supercondutor

$T_c$  – Temperatura de transição supercondutora

DRX – difração de raios X

M – Magnetização do material

$T_{\text{curie}}$  – Temperatura de Curie

$\chi$  – Susceptibilidade magnética do material

# Sumário

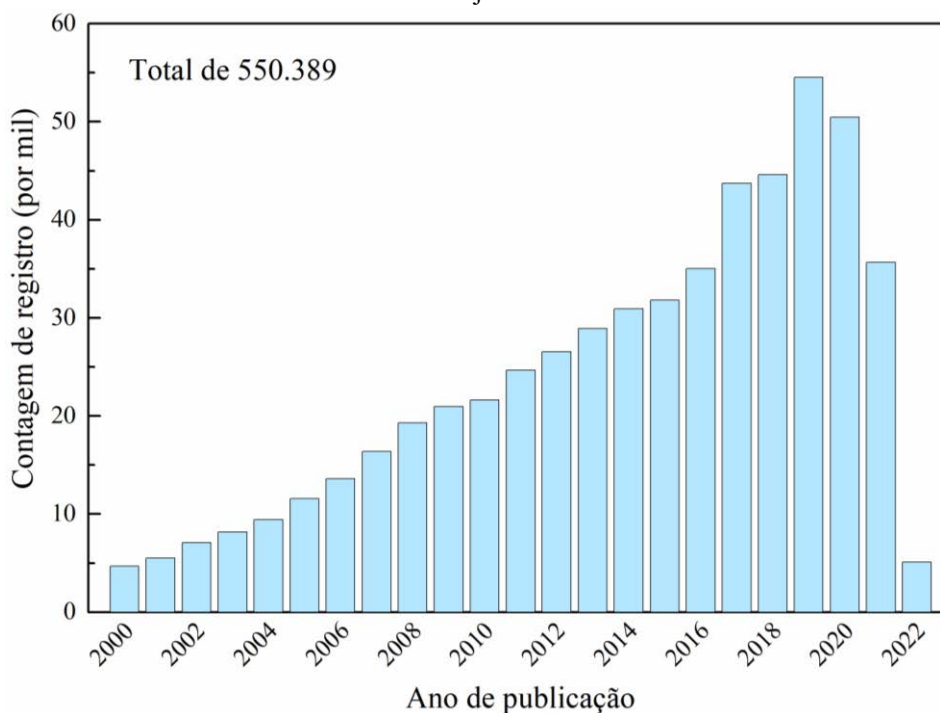
<b>1. Introdução .....</b>	<b>16</b>
<b>2. Revisão bibliográfica .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Propriedades físicas em cerâmicas .....</b>	<b>18</b>
2.1.1 Propriedades elétricas .....	19
2.1.2 Propriedades magnéticas .....	22
<b>2.2 Compostos cerâmicos .....</b>	<b>27</b>
2.2.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	27
2.2.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .....	28
<b>2.3 Processo sol-gel.....</b>	<b>29</b>
<b>2.4 Técnicas de síntese de nanoestruturas .....</b>	<b>32</b>
2.4.1 Eletrofiação .....	32
2.4.2 Preenchimento de membrana .....	35
<b>3. Objetivos.....</b>	<b>38</b>
<b>4. Metodologia .....</b>	<b>39</b>
4.1 Síntese de sol-gel.....	39
4.3 Preenchimento de membrana .....	41
4.4 Técnicas de caracterização .....	42
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
4.4.2 Difratometria de raios X.....	43
4.4.3 Espectroscopia RAMAN.....	43
4.4.4 Magnetometria SQUID.....	43
<b>5. Resultados e discussão.....</b>	<b>45</b>
5.1 Fibras de YBCO .....	45
5.2 Nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO .....	58
5.2.2 Segunda etapa.....	62
<b>6. Conclusão .....</b>	<b>68</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>70</b>

## Introdução

É fato que o desenvolvimento econômico de uma nação está fortemente atrelado à sua condição de produção científica e de avanço tecnológico. A aplicação e/ou a descoberta de novos materiais avançados são fatores significativos para a criação de equipamentos de alta tecnologia, os quais trazem uma série de benefícios à sociedade, de forma direta ou indireta. Para isso, é necessário estar na vanguarda da ciência e tecnologia de modo a gerar conhecimento científico, inovação e recursos.

Pode-se dizer que hoje o desenvolvimento ou o domínio da ciência na escala nanométrica representa estar na vanguarda do conhecimento. O crescente número de pesquisas envolvendo materiais nanoestruturados é um grande indicativo disso. Desde o ano 2000, cerca de 550 mil trabalhos foram publicados em periódicos e patentes depositadas nessa área, como mostra o histograma da Figura 1. Vale uma ressalva em relação à possível queda no número entre os anos de 2020 e 2022 devido à Pandemia do SARS-CoV-2.

Figura 1 – Histograma de artigos científicos publicados entre o ano de 2000 e junho de 2022 que trazem como palavra-chave *nanostructure(s)* ou *nanostructured material(s)*. Base de dados pesquisada Clarivate Analytics por meio do buscador Web of Science realizado em 07 de julho de 2022.



As áreas científicas de publicações sobre nanoestruturas são as mais diversas, assim como suas aplicações. Alguns exemplos destas são a criação de dispositivos para: spintrônica<sup>(1,2)</sup>, detecção de fótons<sup>(3-5)</sup>, medidas magnéticas como nano-SQUIDS<sup>(6)</sup>, geração de energia<sup>(5,7)</sup> e fotocatalise<sup>(7,8)</sup>. Essas e outras aplicações são possíveis devido ao conhecimento, ao desenvolvimento, e à manipulação dos materiais e de suas propriedades físicas em escalas reduzidas, o que engloba a ideia de nanotecnologia.

Nos últimos anos, pesquisas vêm sendo publicadas a respeito do uso de sistemas supercondutores/ferromagnéticos<sup>(1)</sup> (S/F) em escala nanométrica para aplicação em spintrônica. Devido ao resultado da interação entre esses dois tipos de materiais, o transporte de informação por spins de elétrons ocorre de modo mais estável e com reduzidas perdas por espalhamento. Isso porque há formação de um novo estado de supercondutividade na interface do S/F denominada de spin-triplete de pares de Cooper. Nesse caso, o ferromagnético tem importante função na polarização dos spins<sup>(1)</sup>, assim como pode atuar na sua quantificação em determinadas configurações de dispositivo<sup>(2)</sup>. Além da viabilidade à spintrônica, a supercondutividade pode ser utilizada em detectores de fótons únicos por nanofios supercondutores<sup>(3,4)</sup> (*Superconducting nanowire single-photon detector* – SNSPD). Com grande potencial, os SNSPDs mostram-se altamente eficientes na detecção ultrarrápida de fótons na região do infravermelho.

Diante do cenário apresentado, o presente trabalho visa integrar os conhecimentos em síntese de nanoestruturas cerâmicas por meio de duas técnicas bem conhecidas, eletrofiliação e preenchimento de membranas. Foram estudadas condições para obtenção de sol-gel dos precursores, a influência do parâmetro de viscosidade na morfologia das nanoestruturas e nas propriedades físicas finais. Deste modo é possível contribuir para a aplicação tecnológica em nanodispositivos dos compostos aqui estudados,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

---

## Revisão bibliográfica

### 2.1 Propriedades físicas em cerâmicas

Durante muito tempo, as propriedades físicas dos materiais eram estudadas apenas pela observação dos fenômenos a nível macroscópico. Neste caso, as medições realizadas em sólidos extensos (*bulk*) não consideravam o formato e o tamanho do material na interpretação dos resultados. Essas limitações dificultavam o entendimento de como as propriedades se relacionavam internamente e entre diferentes materiais. Ainda hoje, muitas aplicações com *bulk* desconsideram a natureza dessas propriedades e atentam-se aos resultados práticos. Contudo, quando ocorre a redução das dimensões do material, por exemplo, a escala nanométrica para aplicações avançadas de alta precisão, torna-se imprescindível entender a origem dessas propriedades, como elas manifestam-se em nanoestruturas e como relacionam-se com a razão de aspecto do material.<sup>(9)</sup>

As propriedades físicas das cerâmicas, assim como em outros tipos de materiais, estão fortemente associadas aos elementos químicos constituintes, à natureza de suas ligações, ao arranjo e à periodicidade dos átomos em curto e longo alcance. Esse conjunto de fatores inter-relacionam-se e tem impacto nas características do material em diferentes escalas: atômica/molecular, nanométrica, microscópica e macroscópica. Além disso, muitos elementos microestruturais, por exemplo, grãos, partículas, poros, defeitos e interfaces são influenciados pela natureza físico-química a nível atômico. Outrossim, a configuração atômica do material tem impacto na morfologia da microestrutura, sua distribuição e orientação cristalográfica.<sup>(10)</sup>

Em um composto cerâmico, a adição de um elemento químico ou substituição por outro elemento de composição, assim como a presença de elementos contaminantes, resultam em alteração da organização espacial dos átomos na rede, além de variar a energia livre do sistema. Essas alterações químicas têm impacto nas ligações iônicas ou covalentes dos átomos com os seus vizinhos ao redor do sítio em que são alocados. Devido ao raio e a carga do elemento químico, pode haver mudanças na estrutura cristalina da cerâmica caso seja

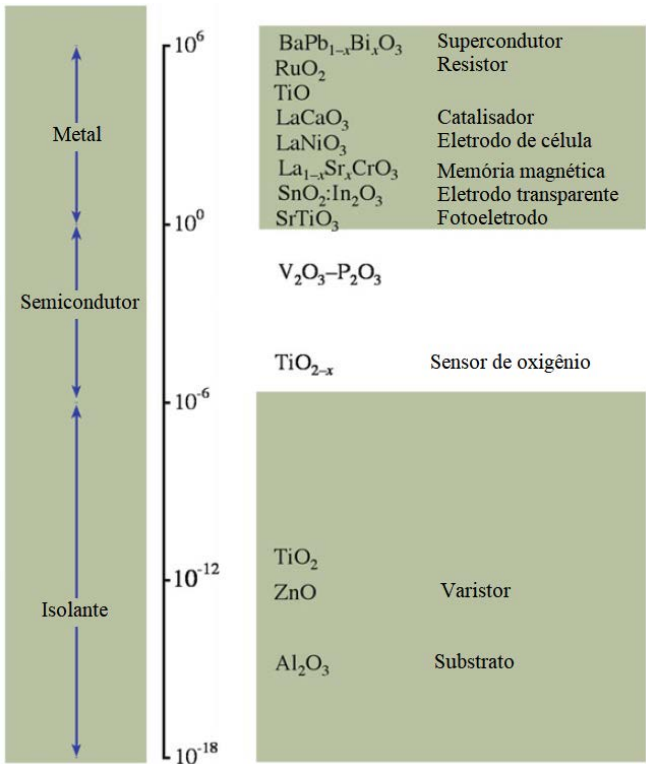
termodinamicamente favorável. Como resultado disso, há mudança na configuração eletrônica final do sistema e nas propriedades elétricas e magnéticas, dentre outras. <sup>(9,10)</sup>

### 2.1.1 Propriedades elétricas

Em propriedades elétricas de materiais, pode-se evidenciar a condutividade elétrica como um fator de interesse a respeito do comportamento dos elétrons e buracos através do sólido. No caso de cerâmicas, desde as primeiras aplicações em eletricidade a visão desses materiais é de que são isolantes elétricos, principalmente porque uma grande parte delas se enquadra nessa condição. Contudo, ao longo dos anos, foram descobertos novos compostos cerâmicos cujas características eletrônicas divergiam daquelas tradicionais, conferindo uma nova interpretação dessa classe de materiais. <sup>(11)</sup>

Muitas cerâmicas eletrônicas apresentam alta condução de elétrons compatível ao observado em materiais metálicos. Algumas delas exibem mudança de comportamento elétrico, desde condutores até isolantes, de acordo com a variação do número de oxidação de seus átomos, como é o caso do óxido de titânio. <sup>(12)</sup> É importante salientar que esses comportamentos eletrônicos também variam com a temperatura, como é o caso das cerâmicas supercondutoras, que exibem resistividade nula quando em temperatura criogênica.

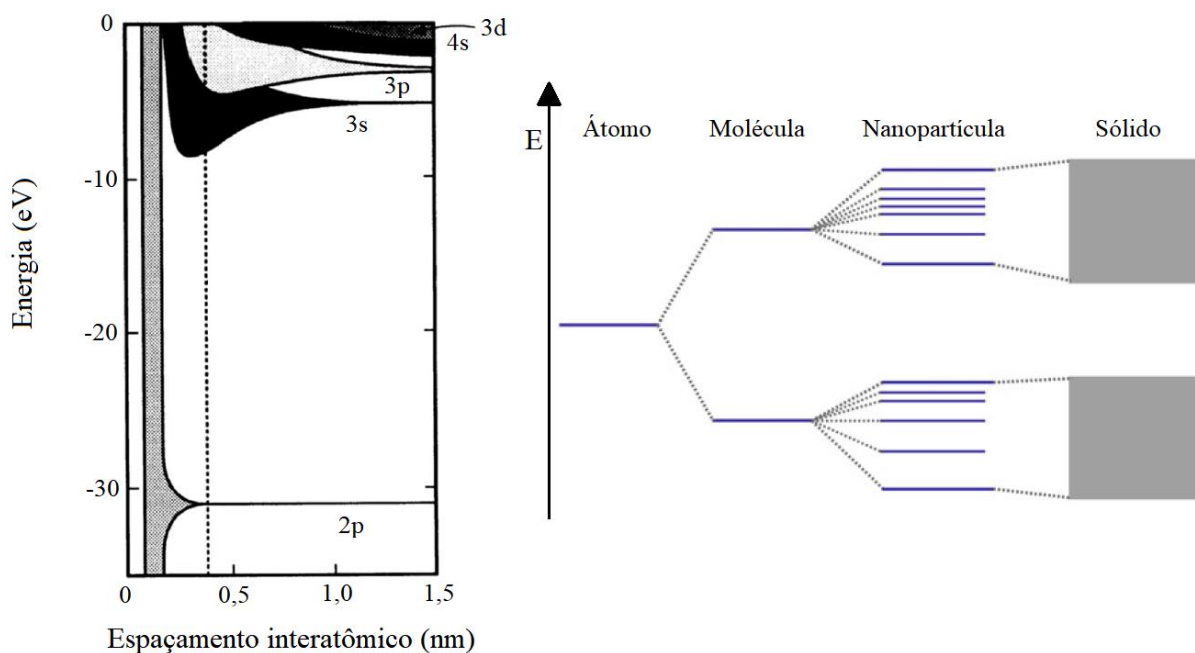
Figura 2 – Exemplos de cerâmicas em relação à condutividade elétrica exibida. [Adaptado da ref. 11]



A faixa de valores de condutividade elétrica de cerâmicas é larga, apresentando uma diferença de até 24 ordens de magnitude, como ilustrado na Figura 2. De acordo com o seu valor de condutividade elétrica, o material pode ser classificado como do tipo isolante, semicondutor, metálico (condutor) e supercondutor.<sup>(11)</sup>

A natureza das propriedades elétricas se dá a nível atômico, com as ligações químicas. Nessa condição, os elétrons dos subníveis ocupados de cada átomo contribuem na composição de níveis de energia no material. Em uma representação de um átomo isolado, cada subnível possui um valor de energia discreta no qual, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, pode ser ocupado por até dois elétrons de spins opostos. Esse valor de energia diverge entre os elementos químicos, mas é igual para o mesmo elemento. Assim, quando o átomo isolado é aproximado, por exemplo, de outros idênticos, ocorre um deslocamento dos níveis de energia. Quanto mais próximos os átomos, mais significativo é esse deslocamento, como ilustrado na Figura 3, e quanto mais distante do núcleo esses níveis estão, mais larga é a faixa de valores de energias de cada nível. No conjunto do sólido, a somatória da contribuição de cada nível de energia resulta em uma banda de energia.<sup>(9)</sup>

Figura 3 – À esquerda, gráfico de energia de níveis atômicos em relação à distância interatômica no material. À direita, deslocamento relativo dos níveis de energia com o aumento do número de elementos interagentes. [Adaptado das refs. 9 e 11]

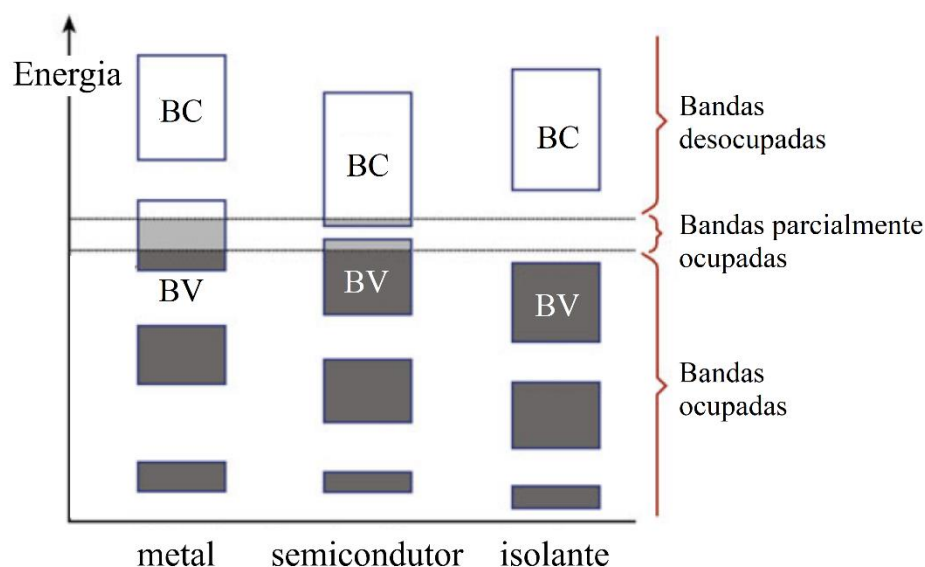


Sendo assim, os elétrons dos átomos no material preenchem as respectivas bandas de menor até maior energia. Esse preenchimento varia em função da temperatura, por isso o estado

fundamental só ocorre quando o sistema estiver em 0 K. Nessa temperatura, a configuração eletrônica é de menor energia possível. O maior estado ocupado delimita o nível de Fermi e é denominado de banda de valência de elétrons. Já o menor nível desocupado é chamado de banda de condução. A distância entre essas duas bandas é denominada de banda proibida, ou *band gap*, geralmente medida em eV. Desse modo, o *band gap* indica qual é a energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a de condução.<sup>(9)</sup>

A estrutura real de bandas de energia apresenta formatos tridimensionais complexos. Contudo, uma representação simplificada, Figura 4, pode ser utilizada para entender como ocorre a condutividade elétrica.

Figura 4 – Exemplificação das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes. As iniciais BC e BV correspondem a banda de condução e banda de valência, respectivamente. [Adaptado da ref. 11]



A condutividade do tipo metálica apresenta a banda de valência e a banda de condução sobrepostas ou parcialmente preenchidas por elétrons desde o estado fundamental. Por causa dessa “sobreposição” de bandas, a energia de *band gap* é praticamente zero eV. Já nos semicondutores e nos isolantes, a distância entre as bandas de valência e condução é significativa e é o que os distingue. Além disso, os elétrons nos semicondutores podem ser promovidos da banda de valência para a de condução a partir de energia térmica ou luminosa suficiente. Já nos isolantes, os valores de *band gap* são superiores aos do semicondutor o que significa demandar muita energia para poder conduzir elétrons nesse material.<sup>(10)</sup>

Além dos três tipos de condutividade descritos, há uma quarta condição denominada de supercondutividade. Nesse tipo de material, a condutividade elétrica é considerada perfeita uma

vez que não há perdas, como o efeito Joule, associadas à passagem de corrente elétrica no sólido. Não somente cerâmicas apresentam o comportamento supercondutor, mas também a grande maioria dos metais puros ou ligas apresentam supercondutividade, principalmente, quando é levado em consideração os sistemas com pressão aplicada. Contudo, esse fenômeno somente é pronunciado em temperaturas criogênicas, quando o material passa do estado normal para o estado supercondutor. Isso ocorre quando a temperatura de transição crítica supercondutora,  $T_c$ , é atingida. No estado supercondutor, ocorre um acoplamento de pares de elétrons, denominados de pares de Cooper, os quais são mediados por fônons da rede cristalina.<sup>(9)</sup>

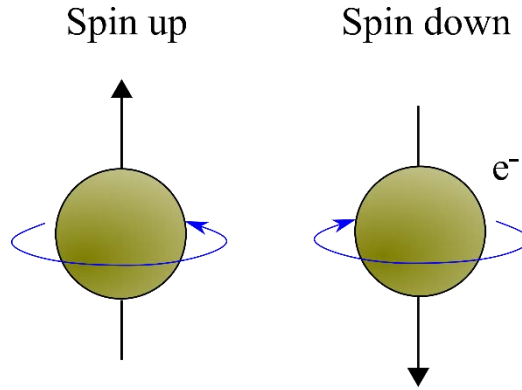
### 2.1.2 Propriedades magnéticas

A nível atômico, outra propriedade influenciada pela variação de elétrons na camada de valência no elemento ou pela corrente elétrica gerada vem a ser a magnética. As propriedades magnéticas a nível macroscópico são resultantes da somatória de comportamentos magnéticos da microestrutura do sólido. Basicamente, a natureza do magnetismo nos sólidos surge a partir dos elementos químicos de composição, a configuração eletrônica, o ordenamento dos spins e o movimento de cargas. Para entender como o magnetismo se manifesta no material é importante observar o comportamento dos elétrons.<sup>(13)</sup>

A partir da mecânica quântica, é possível desenvolver a teoria microscópica de magnetismo com base no momento angular eletrônico composto pelo movimento de orbital dos elétrons em relação ao núcleo e o movimento intrínseco de giro do elétron no seu eixo, denominado spin. Ambos os momentos se correlacionam, interação spin-orbita, de modo que sua soma vetorial resulta no momento angular efetivo do elétron.

É válido ressaltar que o momento angular de spin apresenta valores de  $\pm 1/2$  que são representados como *spin up* ( $\uparrow$ ) e *spin down* ( $\downarrow$ ), como mostra a Figura 5. Essa representação indica a orientação do vetor momento de spin em relação ao eixo de rotação do elétron. Na prática, devido a campos magnéticos externos, o elétron apresenta um movimento de precessão em relação ao eixo de rotação. Além disso, a presença de um campo magnético faz com que haja uma separação dos níveis de energia degenerados ocupados pelos elétrons. Essa interação é conhecida como efeito Zeeman.<sup>(13)</sup>

Figura 5 – Representação do momento de spin do elétron relacionando o valor com o sentido do vetor de momento.



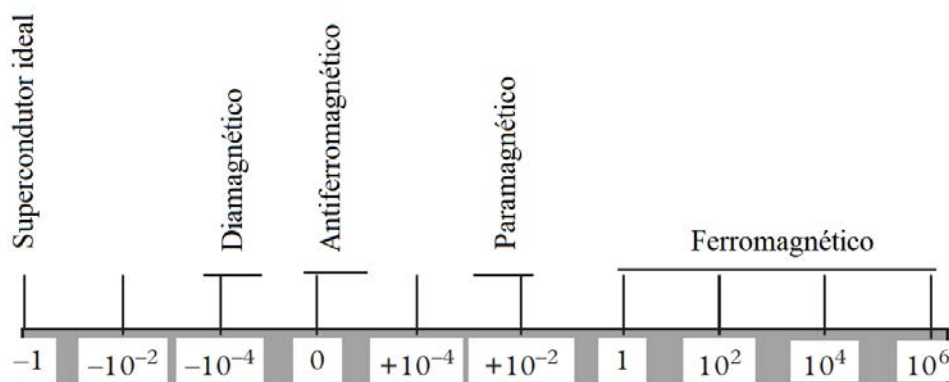
Na distribuição eletrônica nos átomos, os elétrons emparelhados ocupam o mesmo nível de energia, mas com estado de *spin* diferente (*up* ou *down*). Esse arranjo de pares de spin em direções antiparalelas faz com que os seus momentos magnéticos se cancelem, o que resulta apenas na contribuição do orbital. Já os elétrons desemparelhados que estão nas camadas externas contribuem com momento angular de spin. Apesar do núcleo também ter momento magnético, sua contribuição é praticamente insignificante em relação à eletrônica, fazendo com que possa ser desconsiderado. Assim, a somatória de cada momento angular efetivo dos elétrons desemparelhados resulta no momento magnético total do átomo.<sup>(14)</sup>

A partir da contribuição magnética dos elétrons nos átomos é possível entender como isso resulta nos diferentes comportamentos magnéticos observados nos materiais. Esses comportamentos podem ser classificados de acordo com a interação do material com um campo magnético aplicado  $\vec{H}_{ap}$ . A magnetização do material,  $\vec{M}$ , vem a ser a soma das contribuições de momentos magnéticos atômicos no material. Assim como ocorre em outras propriedades físicas, a magnetização é dependente da temperatura do sistema. Para poder correlacionar o comportamento magnéticos dos materiais, pode-se utilizar a susceptibilidade magnética  $\chi$ .

$$\chi = M/H_{ap} \quad (1)$$

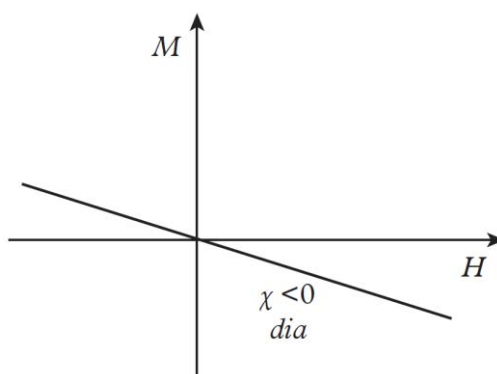
De acordo com os valores de  $\chi$  do material, é possível classificar os materiais em: diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Os três primeiros tipos exibem uma magnetização fraca, enquanto os dois últimos são fortes. A Figura 6 exemplifica essa classificação com valores de diferentes tipos de materiais.

Figura 6 – Exemplos de valores de susceptibilidade magnética  $\chi$  para diferentes tipos de materiais. [Adaptado da ref. 14]



O diamagnetismo é observado em átomos sem momento magnético efetivo ou em materiais cujas camadas eletrônicas estão completamente preenchidas. Quando é aplicado um campo magnético no sistema, os elétrons geram um campo magnético induzido que é oposto ao aplicado de modo a ocorrer uma blindagem parcial do interior do material. O resultado disso é um valor negativo e muito pequeno de susceptibilidade a ponto de ser facilmente suprimido com o aumento de  $H_{ap}$ . Em maior ou menor grau, todos os materiais manifestam diamagnetismo.<sup>(14)</sup> A Figura 7 representa uma medição da resposta diamagnética do material em função do campo magnético.

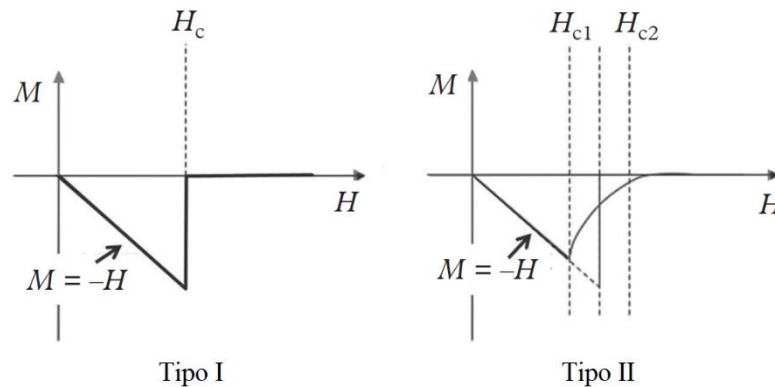
Figura 7 – Representação de magnetização em função da temperatura de um diamagnético exemplificando o perfil observado do comportamento.



No caso especial dos supercondutores, o diamagnetismo é tido como perfeito. Praticamente todo campo magnético aplicado é repellido do interior do material pelos pares de Cooper. Esse fenômeno é denominado de efeito Meissner. Nessa condição, o valor de  $\chi$  é igual a -1. Nos supercondutores do tipo I, conforme ocorre o aumento de  $H_{ap}$  a magnetização do

material aumenta na mesma proporção até quando é atingido o máximo de campo magnético crítico,  $H_c$ . Acima desse valor, o material retorna ao estado normal e a magnetização vai a zero, como ilustrado na Figura 8. Nos supercondutores do tipo II, o campo magnético aplicado é expulso até que seja atingido o primeiro valor crítico  $H_{c1}$ . Acima desse, ocorre a transição para o estado misto em que fluxos quantizados de campo magnético conseguem atravessar o material, enquanto em outras regiões ainda há bloqueio diamagnético. Com o aumento de  $H_{ap}$ , mais fluxos quantizados atravessam o supercondutor até quando ocorre a transição para o estado normal em  $H_{c2}$ .<sup>(14)</sup>

Figura 8 – Curvas de magnetização em função de  $H_{ap}$  para um material supercondutor do tipo I e do tipo II.

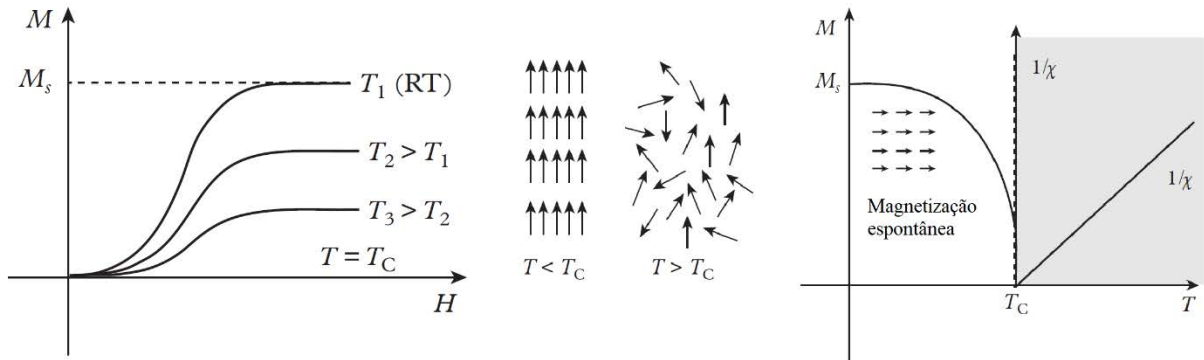


No paramagnetismo um ou mais elétrons da camada externa de cada átomo está desemparelhado, o que resulta em um momento magnético permanente (orbital + spin). Porém, a interação magnética entre os átomos pode ser negligenciada. Isso ocorre porque a energia térmica à temperatura ambiente é suficiente para suprimir qualquer ordenamento. Assim, o átomo não é capaz de orientar os seus vizinhos o que faz com que cada momento tenha uma direção aleatória. Como resultado, a somatória dos momentos magnéticos é igual a zero no material. Contudo, quando em presença de um campo externo  $H_{ap}$ , os momentos magnéticos giram e alinham-se no sentido de  $H_{ap}$  o que resulta em uma pequena magnetização e valor positivo de  $\chi$ . Essa magnetização aumenta proporcionalmente ao  $H_{ap}$ , porém, após a retirada do campo aplicado, a magnetização resultante retorna a zero.<sup>(13)</sup>

No caso dos ferromagnéticos, há também momento magnético atômico permanente que espontaneamente se orienta de modo paralelo aos momentos dos átomos vizinhos em uma interação de curto alcance (de troca) mesmo na ausência de  $H_{ap}$ . Essa orientação de momentos ocorre em uma determinada região do material, denominada de domínio magnético, de modo a minimizar a energia total do sistema. Sem história magnética, a magnetização total é zero.

Porém, sob  $H_{ap}$  crescente e temperatura constante, os dipolos magnéticos começam a orientar-se, ampliando a orientação dos domínios magnéticos no sentido do campo aplicado o que resulta em  $\chi$  positivo e com valores altos. A magnetização aumenta até atingir o valor máximo de saturação, como mostra Figura 9.<sup>(14)</sup>

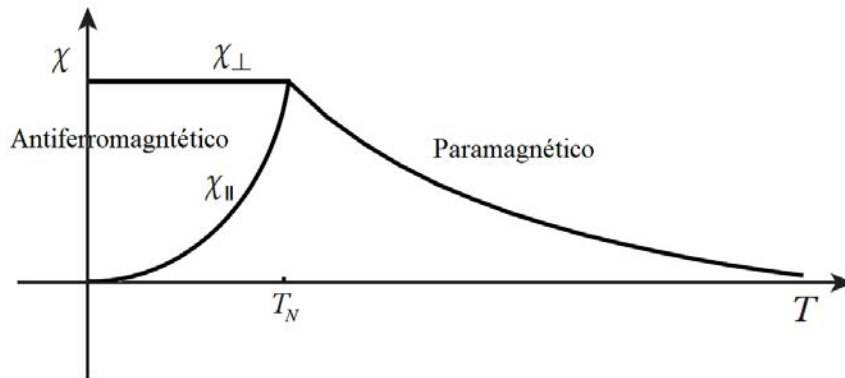
Figura 9 – Exemplo de curvas de magnetização de material ferromagnético em função de  $H_{ap}$  e da temperatura.



Essa resposta não linear de magnetização em função do  $H_{ap}$  descreve um caminho de orientação dos dipolos e, conseqüentemente, domínios magnéticos do material formando uma histerese magnética, dependente da microestrutura e da sua história de magnetização. Além disso, o comportamento ferromagnético é dependente da temperatura de modo que o aumento da temperatura implica na redução do valor de saturação. Essa redução ocorre até que seja atingida a temperatura crítica de Curie,  $T_{curie}$ , em que a energia térmica é suficiente para suprimir a interação dos momentos magnéticos atômicos, como ilustrado na Figura 9. Acima da  $T_{curie}$  o material passa apresentar comportamento paramagnético.<sup>(14)</sup>

O antiferromagnetismo resulta da interação entre os momentos magnéticos permanentes dos átomos no material, porém a orientação dos momentos entre átomos vizinho é dada de modo antiparalelo. Geralmente, esse comportamento magnético é observado em temperaturas abaixo da ambiente, com pequeno valor positivo de  $\chi$ . A variação da susceptibilidade magnética em função da temperatura apresenta uma transição bem definida quando atinge a temperatura de Néel,  $T_N$ , ilustrado na Figura 10. Nessa região ocorre mudança do comportamento antiferromagnético para paramagnético. Além disso, a susceptibilidade depende da direção de  $H_{ap}$  no material, perpendicular ou paralelo à direção preferencial dos spins na rede.<sup>(13)</sup>

Figura 10 – Exemplo de curva de susceptibilidade magnética de antiferromagnético em função da temperatura.



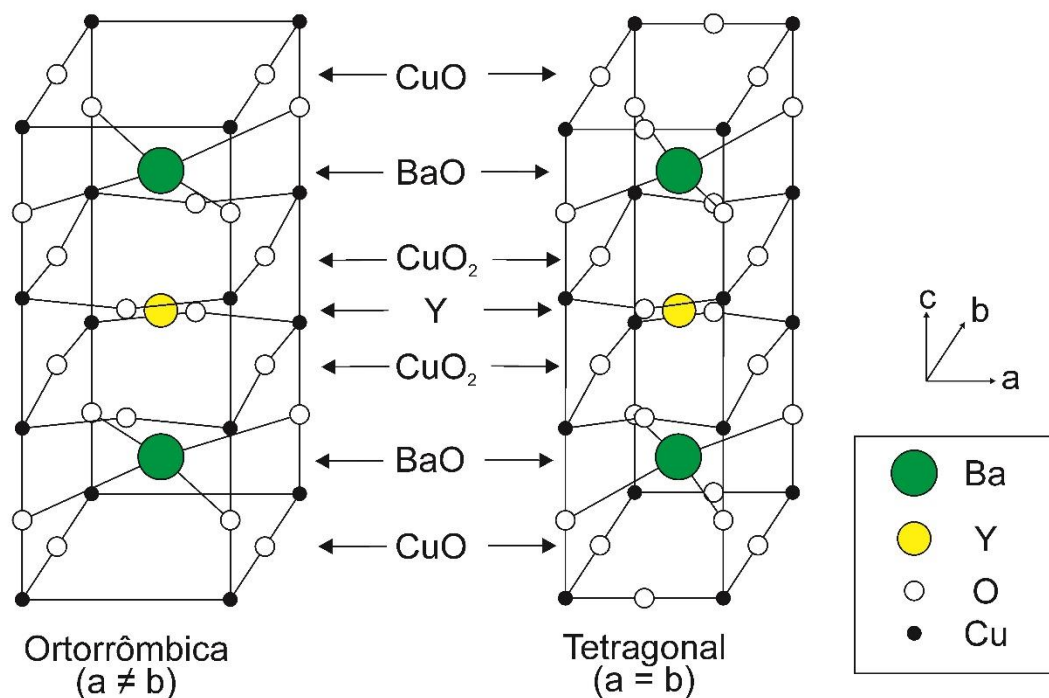
## 2.2 Compostos cerâmicos

### 2.2.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Dentre as cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica, pode-se dizer que o YBCO é um composto de destaque que vem sendo amplamente estudado desde sua descoberta em 1987.<sup>(15)</sup> É um supercondutor do tipo II e pertencente à família dos cupratos, supercondutores baseados em óxido de cobre, que apresenta propriedades supercondutoras abaixo da temperatura crítica, geralmente de 92 K. Por causa de sua alta  $T_c$ , é um material de grande interesse para aplicações tecnológicas, visto que pode ser refrigerado utilizando nitrogênio líquido.<sup>(16)</sup>

O  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  possui deficiência de oxigênio em sua composição representada pela variação de  $\delta$  entre 0 e 1. Sua célula unitária é representada por três perovskitas adjacentes com átomos centrais de ítrio e bário, como exemplificado na Figura 11. Sua estrutura cristalina varia com a quantidade de oxigênio presente no material. Com a variação de oxigênio de  $0 \leq \delta < 0,7$ , o material possui a estrutura ortorrômbica e apresenta o fenômeno de supercondutividade. Além disso, a  $T_c$  do material muda conforme a quantidade de oxigênio. Para  $\delta > 0,7$ , a estrutura é do tipo tetragonal e deixa de ter propriedades supercondutoras.<sup>(16)</sup>

Figura 11 – Célula unitária do composto YBCO evidenciando a mudança na estrutura cristalina do tipo ortorrômbica para tetragonal quando há deficiência de oxigênio nas cadeias de CuO. A supercondutividade do composto ocorre nos planos de CuO<sub>2</sub> a partir da adição ou remoção de portadores de carga vindos dos reservatórios. [Autoria própria]

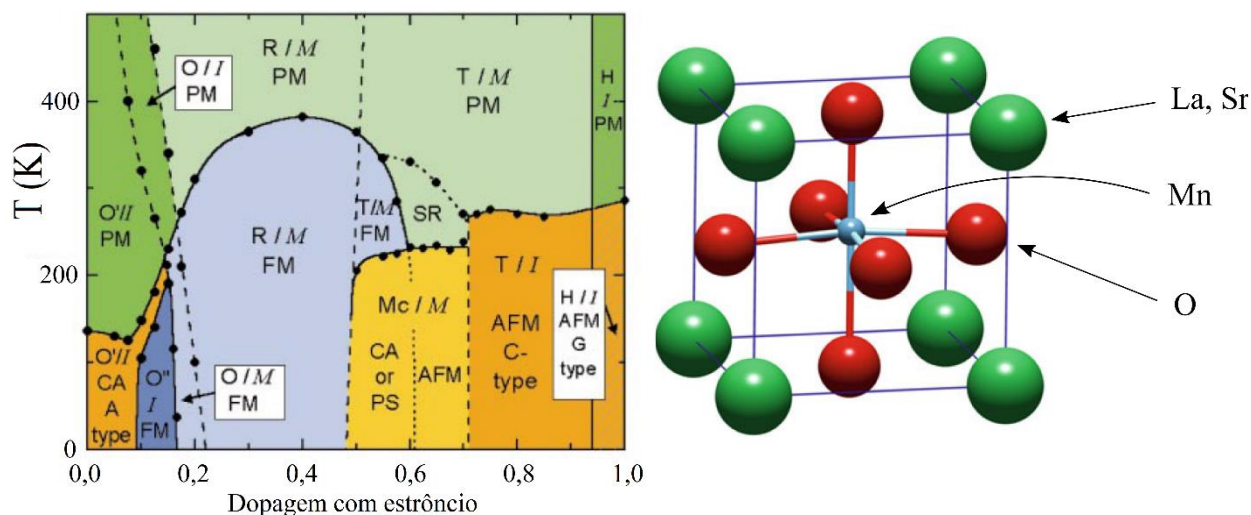


No composto de YBCO, a supercondutividade ocorre nos planos de CuO<sub>2</sub>, enquanto as cadeias de CuO funcionam como reservatórios de carga que promovem portadores de carga para os planos. A variação estequiométrica de oxigênio tem relação direta com a quantidade de elétrons injetados nos planos CuO<sub>2</sub>. 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<sub>2</sub>.<sup>(17)</sup>

### 2.2.2 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

Composto pertencente à família das manganitas, o La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> possui propriedades elétricas e magnéticas interessantes para aplicações em spintrônica,<sup>(18)</sup> hipertermia<sup>(19)</sup> e célula a combustível.<sup>(20)</sup> Apresenta estrutura cristalina que varia conforme a quantidade de dopagem de estrôncio ( $0 \leq x \leq 1$ ), podendo ser do tipo ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclinica e hexagonal, como indicado no diagrama de fases da Figura 12. Sua célula unitária é composta por uma perovskita contendo Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> como íon central e íons de La<sup>3+</sup> e Sr<sup>2+</sup> nos vértices da cela. Além de mudança na estrutura cristalina, a dopagem com estrôncio altera o comportamento elétrico (entre metálico e isolante) e magnético do material, podendo ser antiferromagnético, paramagnético ou ferromagnético.<sup>(21)</sup>

Figura 12 – À esquerda, diagrama de fases do composto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mostrando as mudanças estruturais e magnéticas do material em função da dopagem de estrôncio. As letras O/O', R, T, H representam as estruturas ortorrômbica, romboédrica, tetragonal e hexagonal, respectivamente. Enquanto as letras M e I estão associadas ao comportamento metálico e isolante. Já os ordenamentos magnéticos são representados por FM (ferromagnético), PM (paramagnético) e AFM (antiferromagnético). À direita, está uma representação da célula unitária do tipo perovskita do material. [Adaptado de ref. 21]



Na composição utilizada neste trabalho,  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ , verifica-se que sua estrutura cristalina é do tipo romboédrica, com comportamento metálico e ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente. A transição entre o estado ferromagnético e paramagnético ocorre próximo a 306 K. Como consequência da configuração eletrônica do LSMO, muitas propriedades incomuns são observadas, tais como a magnetorresistência colossal, interação de supertroca, o estado de ordenamento de carga/orbital e o efeito magnetocalórico. Essas propriedades têm grande viabilidade para aplicações tecnológicas como em dispositivos de gravação magnéticos, refrigeradores magnéticos, hipertermia, células a combustível e spintrônica.<sup>(21)</sup>

### 2.3 Processo sol-gel

Geralmente, o processamento cerâmico utiliza reagentes em pó para a formação do produto desejado após a sinterização. Durante o processamento, diversos problemas do material associados à reação química, composição de reagentes, morfologia inicial e distribuição granulométrica de suas partículas podem ocorrer. Pode-se citar alguns exemplos como porosidade indesejada, formação de fases secundárias, crescimento heterogêneo de grãos e fraturas. Deste modo, é necessário a realização de algumas etapas de moagem, prensagem e tratamento térmico para otimizar os reagentes e melhorar as características do material final. Porém, mesmo com esses parâmetros iniciais sob controle, dificilmente é possível obter um

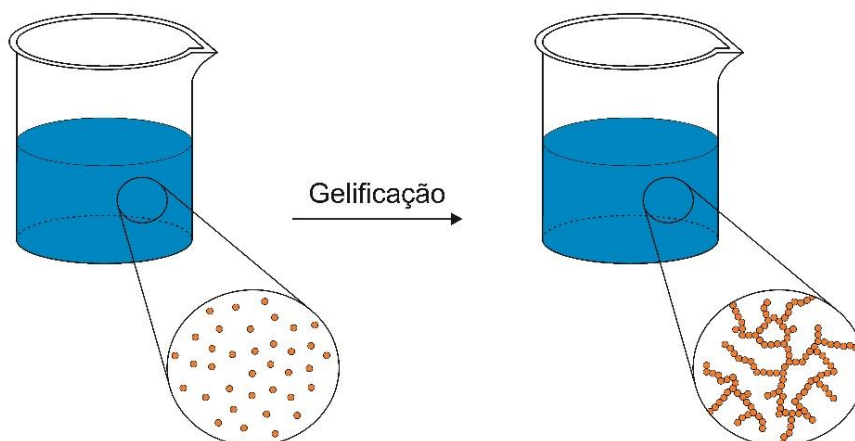
maior controle do processo a nível nanométrico partindo de reagentes em pó. Diferentemente, esse grau de controle é possível em rotas de síntese baseadas em soluções, como é caso do processo sol-gel. Além disso, são obtidos materiais com alto nível de pureza, alta densidade e fase cristalográfica homogênea em menores temperaturas de tratamento térmico e em menor tempo quando comparados com processos convencionais de síntese do estado sólido/sinterização.<sup>(22)</sup>

O sol-gel é um processo químico úmido que envolve a formação de uma rede molecular a partir de reações condensação dos precursores organometálicos em meio líquido até a formação de um gel que, por meio de secagem e queima, produz óxidos inicialmente amorfos. É um método de rápida solidificação que possibilita a obtenção de materiais funcionais iniciando a nível nanométrico com excelente controle de pureza e composição. Estudada há mais de cinquenta anos, a síntese de sol-gel apresenta muitas variações com relação aos tipos de reagentes de partida e condições de processamento. Pode-se dizer que esse método é um dos mais eficientes na fabricação de materiais funcionais em diversos formatos.<sup>(23)</sup>

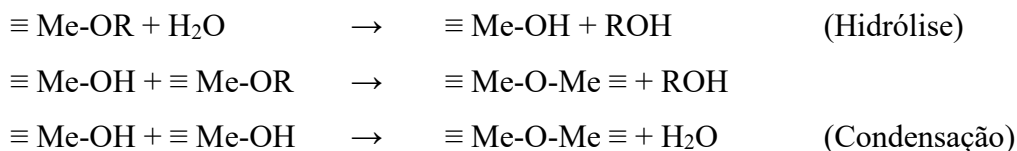
Basicamente, o sol-gel ocorre em duas etapas: a formação do sol e a sua transformação em gel. O sol corresponde a um fluido coloidal estável de partículas ou moléculas com tamanho entre 1 e 1000 nm. Nesse sistema, as forças de interação à curta distância são predominantes o que dificulta o surgimento de precipitados. Já o gel é uma rede coloidal tridimensional não fluida e porosa formada por ligações cruzadas ou não lineares de cadeias poliméricas que aprisionam a fase contínua líquida.<sup>(24)</sup>

A transição entre o sol para o gel é denominada gelificação, ilustrada na Figura 13, e ocorre após a completa polimerização do sistema. Enquanto em estado sol, o líquido possui certa viscosidade que é aumentada com o passar do tempo de evaporação. Na transição, a viscosidade aumenta drasticamente e o sistema passa a ter comportamento viscoelástico. Sob secagem contínua ou queima, o volume do gel é reduzido conforme há perda de líquidos até colapsar e resultar em pó.<sup>(24)</sup>

Figura 13 – Ilustração da transição entre o sol para o gel denominada de gelificação. [Autoria própria]



Dentre as várias metodologias de sol-gel presentes na literatura, a síntese de óxidos a partir de condensação de alcóxidos metálicos é a mais comum. É importante ressaltar que no sol-gel, ter controle das reações químicas envolvidas durante a síntese é um fator importante na obtenção de micro e nanoestruturas ao final do processo. De modo geral, as reações químicas envolvidas no processo podem ser descritas da seguinte maneira:



onde Me corresponde ao metal de interesse e R ao grupo radicalar coordenado ao metal. Muitas reações de sol-gel necessitam de que ocorra a hidrólise para a obtenção de Me-OH antes da condensação. Em alguns precursores, essa etapa acaba sendo desnecessária. Assim como, existem reagentes que não são solúveis em água, sendo necessário o uso de álcoois como solvente para obtenção de uma mistura homogênea. Nesse caso, o álcool também atua como reagente na reversibilidade das reações químicas.<sup>(22)</sup>

Em certos sistemas, as misturas dos reagentes e solventes (água ou álcool) pode ser muito lenta, o que dificulta a viabilidade do processo. Para isso, utiliza-se de catalisador básico ou ácido, dependendo dos precursores, a fim de acelerar as reações de formação do sol. No conjunto do sistema, a hidrólise e a condensação são reações reversíveis que ocorrem simultaneamente e competem durante todas as etapas do processo de sol-gel. Além disso, outros fatores influenciam na complexidade do sol-gel, tais como temperatura, pH, concentração dos precursores, quantidade de solvente e a viscosidade. Ou seja, para que ao final do processo seja

obtido um sol-gel estável e homogêneo, vários parâmetros devem ser controlados durante a síntese.<sup>(22)</sup>

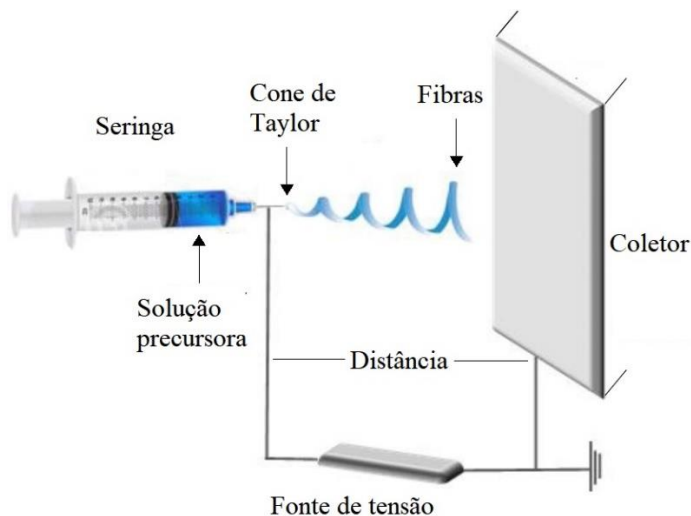
## 2.4 Técnicas de síntese de nanoestruturas

A síntese de nanoestruturas cerâmicas tem papel fundamental no desenvolvimento de materiais avançados para aplicações tecnológicas. Define-se como nanoestruturas o material cujo tamanho médio seja menor que 100 nm em pelo menos uma dimensão. Essa característica morfológica implica em que o material apresente uma grande área superficial de modo que haja muitos planos atômicos expostos. Como consequência desse efeito de superfície, as nanoestruturas exibem propriedades que diferem do *bulk*. Dentre as morfologias nanométricas possíveis estão as nanopartículas, nanofibras, nanotubos, nanobastões, nanofios, nanofilmes e superfícies nanoestruturadas. A literatura<sup>(25)</sup> apresenta diversas técnicas de síntese de materiais com dimensão nanométrica, sendo as técnicas de eletrofiação e de preenchimento de membranas as utilizadas neste trabalho.

### 2.4.1 Eletrofiação

A eletrofiação é uma técnica relativamente simples e de baixo custo em relação ao equipamento mínimo necessário para síntese. Tem como objetivo a produção de fibras inteiriças ou ocas, bem definidas e com diâmetros da ordem de micrômetros até nanômetros. Para isso, utiliza-se de tensão elétrica DC aplicada a um capilar metálico através do qual passa a solução contendo os reagentes precursores, como exemplificado na Figura 14. Geralmente, uma seringa com agulha de extremidade reta é utilizada como reservatório de solução e capilar. Essa seringa é conectada a uma bomba que controla o fluxo de líquido que sai pelo orifício. Em frente ao capilar, com distância pré-determinada, é colocado um anteparo metálico aterrado, sobre o qual as fibras são depositadas durante o processo. A alta voltagem aplicada no sistema, geralmente entre 1 e 30 kV, gera uma força eletrostática que direciona as gotas formadas na ponta de um capilar até o anteparo aterrado, possibilitando assim a formação das fibras contínuas.<sup>(26)</sup>

Figura 14 – Exemplo simplificado de um sistema de eletrofiação.



O fluido bombeado através do capilar forma uma gota na extremidade de saída. Devido à alta tensão aplicada, ocorre mudança no formato da gota, que adquire uma forma cônica denominada de cone de Taylor. Esse cone é resultado de um equilíbrio de forças que atuam no líquido: a tensão superficial, a repulsão de cargas e a pressão interna do fluido. A partir disso, ocorre a formação da fibra, cujo formato depende, além de outros fatores, da viscoelasticidade do fluido.<sup>(26)</sup>

Para que ocorra a eletrofiação das fibras, é importante que o fluido utilizado apresente condutividade elétrica significativa. O princípio que envolve a técnica utiliza a repulsão de cargas da solução que tem sua superfície modificada por ação de campo elétrico aplicado. Enquanto isso, a tensão superficial atua para que haja a minimização da energia livre e manutenção do formato esférico da gota. Devido à competição entre essas duas forças, a gota adquire um formato cônico alongado na ponta do capilar. O fluxo de fluido faz com que a gota tenha um aumento de volume na extremidade do capilar, aumentando a instabilidade local. Então, um jato sai da ponta do capilar em direção ao anteparo aterrado, formando assim a fibra ao longo do percurso.<sup>(26)</sup>

A trajetória realizada pela fibra é complexa e sujeita a instabilidades originadas pelas cargas elétricas que podem provocar a formação de gotas ao invés de fibras. Por essa razão, geralmente é adicionado polímero à solução precursora, para garantir estabilidade e aumentar a viscosidade que atua contra a tensão superficial de formação das gotas. Assim, durante a formação das fibras, as cadeias poliméricas que as compõem sofrem estiramento, o que contribui na estabilidade da morfologia de fibras. Esse estiramento e o movimento das fibras ao longo do percurso auxiliam na remoção do solvente. Isso é crucial para o desenvolvimento

das fibras com diâmetros bem definidos. Devido a esse movimento das fibras é possível obter fibras orientadas facilmente controladas. <sup>(26)</sup>

Ao longo dos anos, muitas pesquisas em eletrofiação<sup>(27-29)</sup> foram desenvolvidas para entender os fatores que influenciam na formação das fibras e na sua morfologia. Esses fatores podem ser classificados em três categorias: parâmetros da solução, parâmetros de operação e parâmetros ambientais. A primeira categoria abrange o comportamento das cargas elétricas na solução, a tensão superficial do fluido, a concentração dos reagentes, a viscosidade do fluido e a pressão de vapor da solução durante o processo. Na segunda estão a voltagem aplicada no sistema, a distância entre o capilar e o coletor, fluxo do fluido no capilar e a velocidade tangencial do coletor. Na última categoria está inclusa a temperatura e a umidade do ambiente.

De modo geral, a formação da fibra de determinado material depende de encontrar a condição de estabilidade desses parâmetros. Uma vez que cada solução apresenta características específicas, não necessariamente os parâmetros utilizados para um sistema são compatíveis a outro, principalmente em relação a morfologia final das fibras. É importante salientar que os trabalhos apresentados na literatura utilizando a técnica de eletrofiação se concentram na maior parte em obtenção de fibras ou nanofibras poliméricas, utilizando algum tipo de polímero em solução ou fundido.

Em relação às fibras cerâmicas, entende-se que o uso de polímero na composição do sol-gel, da solução ou da suspensão cerâmica é condição determinante para poder ocorrer a eletrofiação.<sup>(30)</sup> Isso porque as longas cadeias orgânicas atuam na formação das fibras, garantindo a resistência mecânica necessária. Na literatura,<sup>(27)</sup> praticamente não foram encontrados artigos que explorem o uso de sistema cerâmicos eletrofiados sem utilizar polímero na composição ou sem ocorrer processo de polimerização durante a síntese, como é proposto neste trabalho de doutorado.

De modo geral, o polímero adicionado ou esterificado presente nas fibras precursoras cerâmicas é eliminado durante a etapa de calcinação da amostra ou ao longo do tratamento térmico para obtenção de determinada fase cristalina. Porém, à medida que o material orgânico é removido, a superfície da fibra é modificada e torna-se rugosa devido a formação de poros que para alguns casos pode ser prejudicial<sup>(30, 31)</sup> para outros pode ser benéfico aumentando a superfície de contato.<sup>(32, 33)</sup> Em outras condições,<sup>(34)</sup> o material residual deixado pelo polímero dificulta a obtenção de determinadas fases cristalinas.

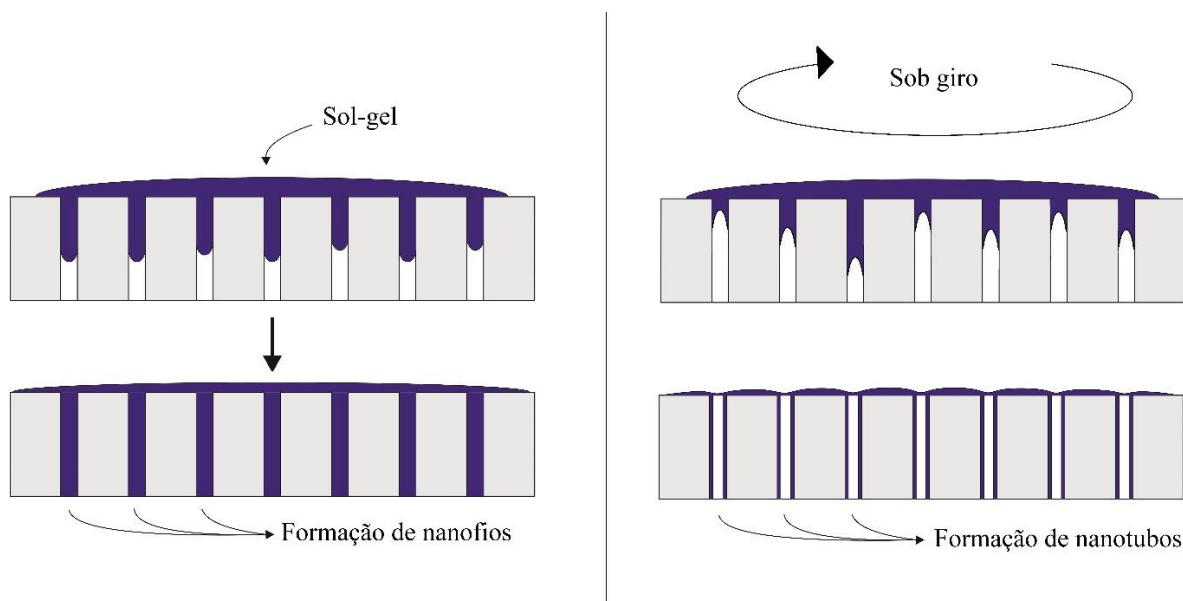
Tendo em vista que para a síntese de nanoestruturas cerâmicas algumas características podem influenciar nas propriedades físicas finais do composto, então explorar a obtenção de fibras com menor quantidade de material orgânico é muito importante para aplicação tecnológica eficiente.

#### **2.4.2 Preenchimento de membrana**

A síntese de material nanoestruturado via preenchimento de membrana é um método amplamente utilizado para a obtenção de nanofios, nanotubos e nanobastões não somente de compostos cerâmicos, mas também de outros materiais. É um processo versátil que utiliza basicamente uma membrana nanoporosa a qual é preenchida com uma solução contendo os reagentes precursores. Os poros da membrana atuam como moldes na conformação da nanoestrutura. É uma metodologia bem estudada na literatura e apresenta várias adaptações, seja quanto ao tipo de solução, seja quanto ao processo em si.<sup>(25)</sup>

As membranas mais utilizadas nessa técnica são de policarbonato e de alumina anódica, encontradas comercialmente com diâmetro interno de poro entre 20 e 400 nm. Geralmente, utiliza-se uma solução concentrada de reagentes ou um sol-gel para o preenchimento. Durante o processo, o fluido entra nos poros por efeito de capilaridade caso haja boa molhabilidade em relação a membrana utilizada, como ilustra a Figura 15a). Por essa razão, o preenchimento é influenciado pelas características do fluido, tais como viscosidade, composição e condutividade.<sup>(25)</sup>

Figura 15 – À esquerda, ilustração do processo de preenchimento de membrana nanoporosa com sol-gel em condições normais. À direita, infiltração do sol-gel sob giro da membrana, resultando na formação de nanotubos. [Autoria própria]



Durante o preenchimento, o tempo de processo para que ocorra a completa infiltração e formação de nanotubos ou nanofios varia para cada sistema. A literatura<sup>(35)</sup> mostra que para determinados materiais, alguns minutos são suficiente para a formação de tubos, enquanto várias horas podem resultar em fios. Porém, quando são utilizados diferentes sistemas de preenchimento, por exemplo, assistido por vácuo, eletrodeposição ou por *spin coater*, o mecanismo de preenchimento varia. No caso da deposição por *spin coater*, além do efeito de capilaridade, a variação de pressão gerada pelo giro da membrana e do fluido influencia na conformação de nanotubos, como mostrado na Figura 15b).

Outra questão importante a ser levada em consideração é a resistência química da membrana para com a solução utilizada. Isso porque determinados solventes e reagentes químicos podem reagir com o molde e mudar a morfologia final do material. No caso da membrana de alumina, soluções de pH básico tendem a dissolvê-la, enquanto alguns compostos, como o YBCO, podem reagir com íons de alumínio da membrana. Já as membranas de polycarbonato não são compatíveis com vários solventes orgânicos, como acetonas, aminas, éteres e hidrocarbonetos aromáticos.<sup>(35)</sup>

A membrana de polycarbonato pode ser manipulada facilmente e removida durante o tratamento térmico em temperaturas de até 400°C. Contudo, devido à sua flexibilidade, pode ocorrer distorções na forma das nanoestruturas durante a queima, chegando até a compactar o material final. Diferentemente, as membranas de alumina resistem até altas temperaturas,

mantendo a conformação das nanoestruturas durante todo tratamento térmico. Porém, para remover a membrana de alumina é necessário o uso de soluções fortemente básicas que podem também reagir com as nanoestruturas. Além disso, tratamentos térmicos acima de 700°C fazem com que a alumina deixe de ser amorfa e torne-se cristalina o que inviabiliza a sua remoção por solução básica.<sup>(35)</sup>

---

## Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo principal estudar a influência da variação da viscosidade de sol-gel no desenvolvimento das nanoestruturas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , utilizando as técnicas de eletrofiação e de preenchimento de membrana a partir de rota química úmida adaptada dos precursores. Além disso, caracterizar as propriedades físicas (por magnetômetro), químicas (por EDX), estruturais (por DRX e RAMAN) e a morfologia (por MEV e MO) dos materiais obtidos de modo a correlacionar com os parâmetros de síntese utilizados. Desenvolver e adaptar o sol-gel para eletrofiação de forma a não utilizar polímero, no caso o PVP. Assim, a partir do entendimento dessa características, será possível obter nanoestruturas de YBCO e LSMO/YBCO com alto controle para aplicações futuras.

## Metodologia

As nanoestruturas foram sintetizadas por meio de duas metodologias, o preenchimento de membranas e a eletrofiliação, utilizando rota química úmida de sol-gel. Este sistema de sol-gel foi desenvolvido inicialmente durante o projeto de mestrado e teve a estequiometria adaptada para cada uma das metodologias citadas. As caracterizações das amostras foram feitas utilizando os equipamentos: microscópio eletrônico de varredura (MEV), difratômetro de raios X (DRX), magnetômetro de SQUID e espectrômetro Raman. As sínteses e caracterizações realizadas neste trabalho foram desenvolvidas nos laboratórios da UFABC e do *Advanced Technology Institute*, Universidade de Surrey.

### 4.1 Síntese de sol-gel

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados nas sínteses de cada sol-gel.

Sol-gel	Reagentes	Razão estequiométrica	Informações complementares
YBCO	Acetato de ítrio hidratado	1	99,9% Sigma-Aldrich
	Acetato de bário	2	99% Sigma-Aldrich
	Acetato de cobre monohidratado	3	99% Sigma-Aldrich
	Ácido acético glacial	20	Labsynth
	Ácido propiônico	20	Labsynth
	Metanol	100	Labsynth
	Polivinilpirrolidona (MM de 1.300.000)	*20% m.	Labsynth
LSMO	Acetato de lantânio hidratado	0,8	99,9% Sigma-Aldrich
	Acetato de estrôncio	0,2	99,99% Sigma-Aldrich
	Acetato de manganês	1	99% Alfa Aesar
	Ácido acético	30	Labsynth
	Ácido propiônico	30	Labsynth
	Metanol	100	Labsynth

\*a quantidade de PVP foi adicionada proporcional à massa de toda a mistura.

Cada composto de sol-gel, para a obtenção do YBCO ou LSMNO, foi feito utilizando seus respectivos precursores organometálicos solubilizados em uma mistura de ácidos orgânicos e álcool. A

Tabela 1 apresenta as informações referentes aos reagentes utilizados e suas razões molares na síntese de cada sol-gel identificado.

Os acetatos metálicos referentes a cada composto foram adicionados à mistura de líquidos orgânicos em béquer sob agitação à temperatura aproximada de 70 °C. Após as sínteses de cada sol-gel, foram determinadas as viscosidades (BROOKFIELD, DV-I Prime) para os preenchimentos de membrana e para as eletrofiações. O ajuste de viscosidade foi realizado por meio da evaporação dos solventes ou adição de metanol ao sol-gel.

## 4.2 Eletrofiação

As fibras de YBCO para uso neste trabalho foram obtidas utilizando dois equipamentos de eletrofiação. O primeiro presente no laboratório do Prof. Everaldo Venâncio e o segundo, no laboratório do Prof. Vlad Stolojan (*Advanced Technology Institute*, ATI – Universidade de Surrey, Inglaterra). Ambos os sistemas compostos por: anteparo estático e dinâmico de captação das fibras, equipamento de bombeamento para seringa e fonte de alta tensão. No sistema do Prof. Stolojan, há um exaustor acoplado à câmara fechada de eletrofiação o que possibilita a extração dos vapores, favorecendo a secagem durante a atividade. Para realizar a comparação entre as características das fibras eletrofiadas com o sol-gel de YBCO contendo PVP e o sol-gel sem PVP foram realizadas as condições a seguir.

Na síntese sem PVP, os acetatos metálicos são colocados em uma mistura de ácidos orgânicos (acético e propiônico) e em meio contendo metanol como solvente. Enquanto os reagentes estão apenas em agitação, não há formação de um sol translúcido e somente após aumentar a temperatura do sistema que ocorre a dissolução dos reagentes. Conforme evaporam o metanol, a água (da reação) e os ácidos remanescentes, o sol torna-se gel com viscosidade de até 2000 cP (maior viscosidade mensurada).

Na síntese contendo PVP, a quantidade de polímero foi inicialmente dissolvida na mistura de ácidos orgânicos e metanol. Em seguida, adicionaram-se os reagentes organometálicos na mistura sob agitação e aquecimento. Após a completa dissolução dos reagentes, foram realizadas as medições de viscosidade.

Após a obtenção de cada sol-gel, foi realizada a etapa de eletrofição. Os valores de viscosidade de sol-gel (viscosímetro modelo LVDV-IP, Brookfield) e modo de coleção utilizados são apresentados na Tabela 2. Os parâmetros de equipamento utilizados na eletrofição são: agulha de diâmetro interno 0,8 mm, distância entre a extremidade da agulha e o anteparo de 15 cm, fluxo de sol-gel de 0,8 mL.h<sup>-1</sup>, voltagem aplicada de aproximadamente 15 kV. Sobre a superfície do coletor foi utilizado papel antiaderente. Foram, também, eletrofiadas fibras sem PVP com viscosidade de 340 cP sobre substratos de SiO<sub>2</sub> aderidos ao rotor a taxa de 2,7 m.s<sup>-1</sup>.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados na síntese do sol-gel precursor em relação à adição de polivinilpirrolidona (PVP) e da viscosidade antes da eletrofição. Modo de obtenção das amostras sobre coletor estático ou rotor com diferentes velocidades tangenciais.

PVP	Viscosidade (cP)	Coletor
Presente	50	Estático
	500	Estático
Ausente	50	Estático
	100	Estático
	340	Rotor (2,7 e 8,1 m.s <sup>-1</sup> tangencial)
	500	Estático e Rotor (10 m.s <sup>-1</sup> tangencial)

Tendo em vista que o presente trabalho visa analisar a influência da viscosidade do sol-gel sem polímero nas propriedades físicas do material, então as amostras contendo PVP não foram tratadas termicamente. Parte das amostras eletrofiadas foram submetidas ao tratamento térmico utilizando o seguinte perfil: primeiro patamar a 350°C, segundo a 850°C e terceiro a 450°C, durante 4 horas cada, sob taxa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup> e taxa de resfriamento de 5°C.min<sup>-1</sup>. As amostras de 100 e 500 cP foram tratadas em forno tubular com fluxo de oxigênio, enquanto a amostra de 340 cP a 2,7 m.s<sup>-1</sup> foi tratada em mufla. As amostras de 50 cP e 340 cP a 8,1 m.s<sup>-1</sup> não foram tratadas.

### 4.3 Preenchimento de membrana

O preenchimento de membranas com sol-gel sem PVP foi realizado com auxílio de um equipamento *spin coater* para deposição de filmes finos (CHEMAT TECHNOLOGY, KW-4A). Foram utilizadas membranas comerciais de alumina (Whatman, modelo 6809-7023) com

poros do tipo *honeycomb* e interior cilíndrico, cujo diâmetro interno informado é de 0,2  $\mu\text{m}$ . Ambos os compostos de LSMO e YBCO foram depositados utilizando esse procedimento. No caso do LSMO, foram utilizadas diferentes viscosidades de sol-gel para as deposições: 10, 48, 104 e 1100 cP. A viscosidade do sol-gel de YBCO foi de 100 cP.

Para todas as deposições, foram adotadas as mesmas velocidades de rotação: inicial de cerca de 700 rpm durante 3 segundos e final de cerca de 5.000 rpm durante 30 segundos. Após o preenchimento, o sol-gel remanescente nas faces da membrana foi limpo com papel e metanol. A membrana foi, então, colocada para secar em chapa de aquecimento por 20 minutos à temperatura aproximada de 100°C.

O primeiro tratamento térmico realizado na membrana preenchida com LSMO para obtenção da fase cristalina do composto seguiu o seguinte perfil: primeiro patamar a 350°C e segundo a 700°C, ambos por 4 horas, com taxas de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup> e resfriamento de 5°C.min<sup>-1</sup>. Esse procedimento foi feito em forno tipo mufla. Amostras de cada viscosidade foram reservadas para as caracterizações comparativas.

Após a deposição do sol-gel de YBCO na membrana contendo LSMO, foi realizado o segundo tratamento térmico seguindo o perfil: primeiro patamar a 350°C, segundo a 800°C e o terceiro a 450°C, todos por 4 horas, taxas de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup> e resfriamento de 5°C.min<sup>-1</sup>.

Para remoção da membrana de alumina e retirada dos conjuntos de amostras após os tratamentos térmicos, a membrana foi colocada em uma solução de NaOH 4,0 M à temperatura de aproximadamente 60°C. Passados 20 minutos, a membrana havia sido dissolvida na solução, restando as nanoestruturas no fundo do recipiente. As amostras foram lavadas várias vezes com água Milli-Q até atingir o pH próximo a 7. Foi utilizada uma ultracentrífuga para conseguir realizar a lavagem e separação dos nanotubos dentro do porta amostra.

## **4.4 Técnicas de caracterização**

### **4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As amostras obtidas neste trabalho foram caracterizadas com os seguintes microscópios eletrônicos de varredura:

- JMS-6701F, Jeol, acoplado com espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDX) localizado nas Centrais Experimentais Multiusuários da UFABC.
- MIRA II, Tescan, localizado no laboratório de microscopia do ATI.

Foram analisados eletrofiados de YBCO antes e após o tratamento térmico para verificar

a morfologia inicial e final, assim como as dimensões de partículas e grãos e a variação composicional (por EDX). As nanoestruturas de LSMO e LSMO/YBCO foram analisadas após os tratamentos térmicos sem a membrana de alumina. Para isso, as amostras foram depositadas sobre fita carbono ou dispersas em substrato de silício. As análises foram feitas utilizando detectores de elétrons secundários e retroespalhados.

#### 4.4.2 Difratometria de raios X

As identificações das fases cristalinas das amostras sintetizadas foram feitas a partir de dados colhidos utilizando os seguintes equipamentos de difração de raios X:

- STADI-P, Stoe, localizado no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural de Materiais da UFABC.
- D8 FOCUS, Bruker, localizado nas Centrais Experimentais Multiusuários da UFABC.

Ambos difratômetros realizam a varredura com geometria do tipo Bragg-Brentano, sendo que o STADI-P utiliza modo transmissão e o D8 FOCUS, reflexão. As fontes de radiação utilizadas foram a linha Cu-K $\alpha$  com filtro de níquel para K $\beta$  no D8 FOCUS e a linha Cu-K $\alpha_1$  com monocromador de Ge (111) para o STADI-P. Realizaram-se as aquisições de dados entre 20° e 80°, com passo de 0,02° no D8 FOCUS e 0,015° no STADI-P. As análises de fases presentes foram feitas em comparação com as fichas cristalográficas presentes na literatura (*Powder Diffraction Files*).

#### 4.4.3 Espectroscopia RAMAN

A análise de espectroscopia Raman para a amostra de fibras de YBCO foi realizada com o seguinte equipamento:

- Espectrômetro Raman dispersivo T64000, Horiba Jobin-Yvon, localizado nas Centrais Experimentais Multiusuários da UFABC.

As medições do espectro vibracional foi realizada com uso de um Laser Verdi G5 (Coherent Inc.) operando em 532 nm (verde) com potência máxima de 5W, realizando aquisição de dados entre a faixa de 100 e 750 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4.4 Magnetometria SQUID

As medidas magnéticas dos materiais sintetizados foram feitas com o seguinte magnetômetro:

- MPMS3 SQUID VSM EverCool, Quantum Design, localizado nas Centrais Experimentais Multiusuários da UFABC.

As medições foram realizadas com alguns miligramas de cada amostra colocados em cápsulas de gelatina e inseridos em canudos plásticos. Esses materiais utilizados como porta amostra não apresentam qualquer comportamento magnético relevante nas medidas dos compostos sintetizados.

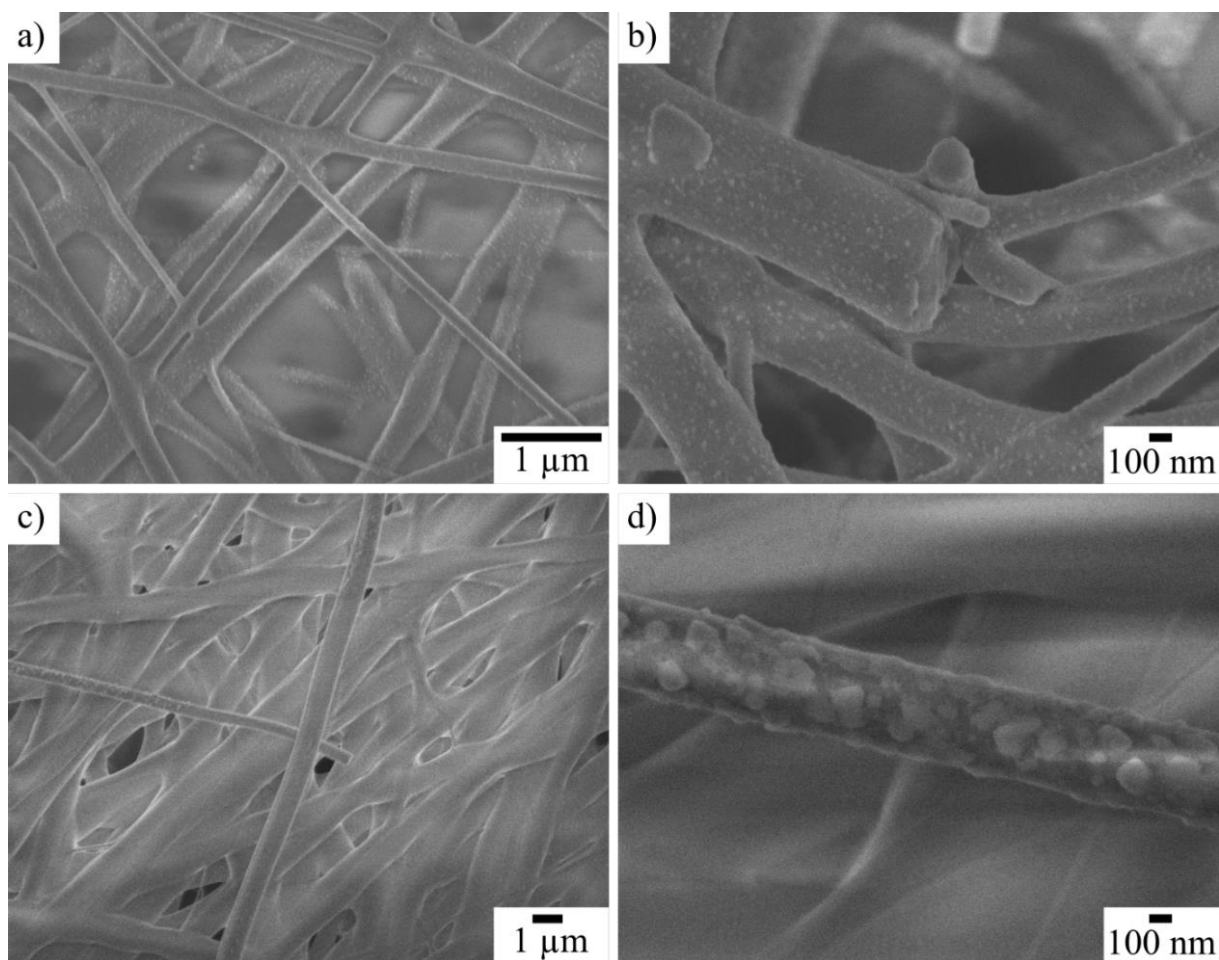
Os modos de varredura foram magnetização em função da temperatura (MxT) nas rotinas de resfriamentos sem campo aplicado (*Zero Field Cooling, ZFC*) e com campo aplicado (*Field Cooling, FC*) e magnetização em função do campo magnético aplicado (MxH). As faixas de temperaturas varridas foram de 10 até 300 K para as nanofibras de YBCO e de 2 até 370 K para amostras de LSMO e LSMO/YBCO com taxas de 2 ou 5 K.min<sup>-1</sup> em modo de aquisição de dados contínuo. As medidas de MxH foram realizadas com campos magnéticos de -20 até 20 kOe em captação de dados após estabilizar em cada acréscimo.

## Resultados e discussão

### 5.1 Fibras de YBCO

A fim de analisar a influência da viscosidade na eletrofiação do sol-gel com e sem PVP coletados em anteparo estático e móvel, serão apresentados os resultados comparativos das condições expostas na Tabela 2. Sendo assim, as microestruturas das amostras eletrofiadas antes e após o tratamento térmico foram observadas com MEV e estão presentes nas figuras a seguir.

Figura 16 – Nanofibras eletrofiadas de YBCO contendo PVP na composição do sol-gel coletadas em anteparo estático. As imagens a) e b) são da amostra com viscosidade de 50 cP, enquanto as imagens c) e d) são de viscosidade de 500 cP.

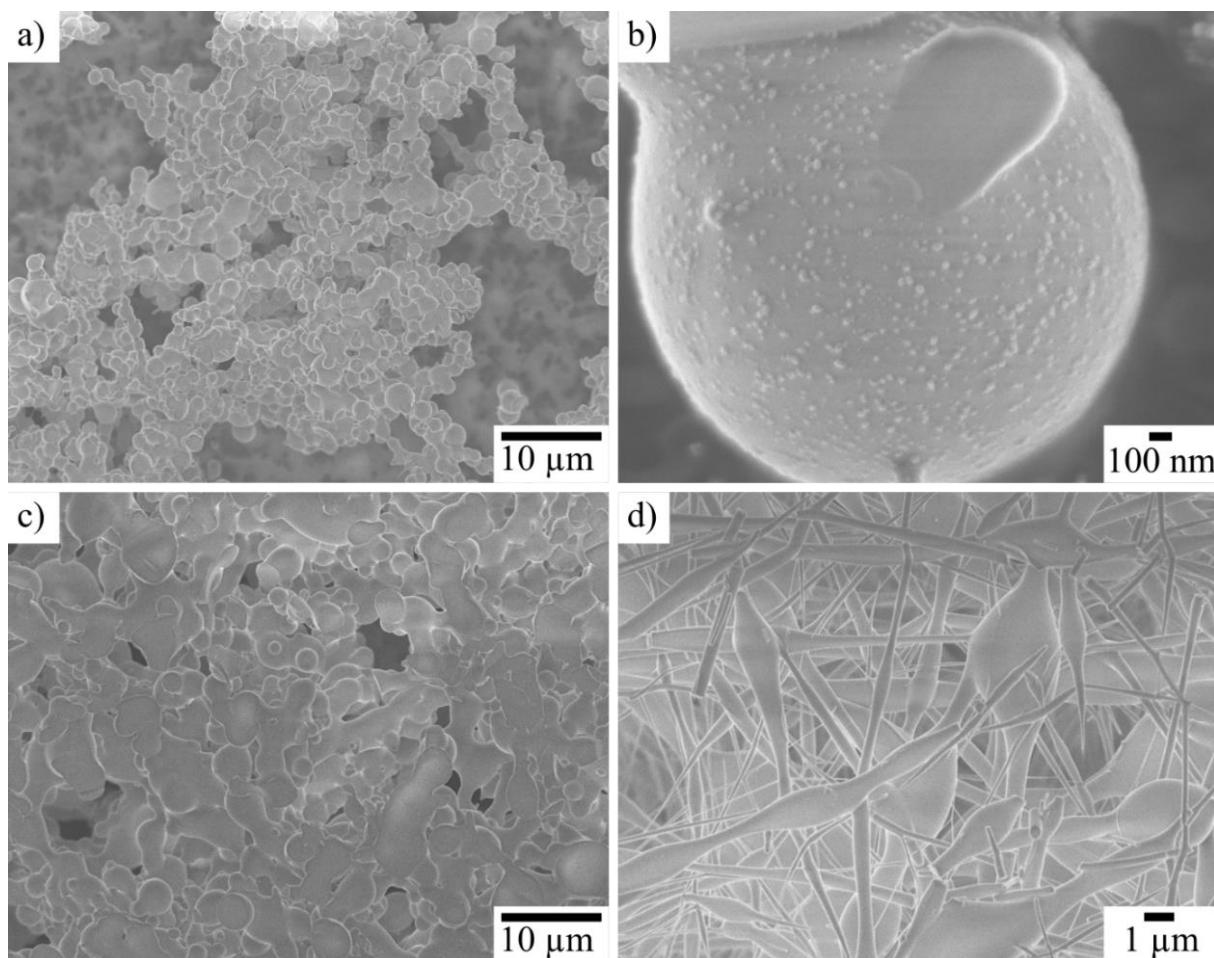


Na Figura 16 estão as imagens das amostras com polímero PVP coletadas em anteparo estático após a eletrofição e antes do tratamento térmico. Verifica-se que as fibras apresentam diâmetro crescente em relação ao aumento da viscosidade do sol-gel de 50 para 500 cP. Nas imagens com maior magnificação, Figura 16-b) e d), fica evidente a presença de nanopartículas na superfície e no interior das fibras eletrofiadas. Além disso, pode-se verificar que o tamanho dessas nanopartículas aumenta também com o aumento da viscosidade, sendo o diâmetro médio de 25 nm na amostra de 50 cP e de 120 nm na amostra de 500 cP.

Tendo em vista que para aumentar a viscosidade do sol-gel com PVP foi realizada a evaporação do metanol e dos ácidos, então o crescimento dessas nanopartículas poderia estar associado à precipitação de reagentes organometálicos que estavam dissolvidos e não coordenados com os sítios do polímero. Porém, nas amostras eletrofiadas a partir de sol-gel sem PVP, que são apresentadas nas Figura 17 e Figura 18, verifica-se que não há presença dessas nanopartículas com o aumento da viscosidade. Sendo assim, tais nanopartículas podem estar associadas com a formação de cristais complexos dos precursores organometálicos durante o processo de eletrofição.

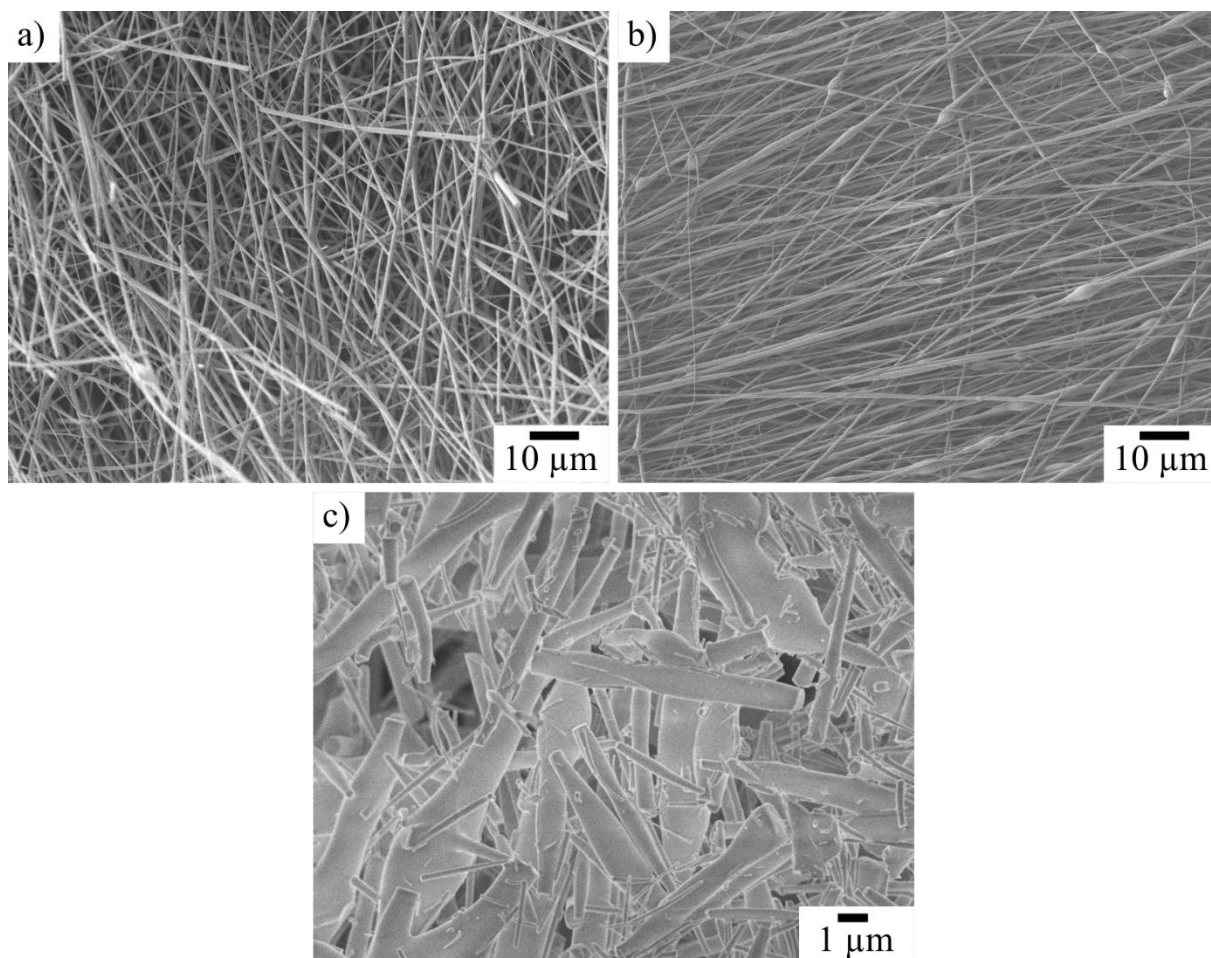
Na condição sem PVP coletada sob anteparo estático, Figura 17, observa-se que as amostras eletrofiadas utilizando sol-gel com viscosidades de 50 e 100 cP apresentam morfologia esférica, enquanto a amostra de 500 cP apresenta fibras irregulares com presença de *beads* e aleatoriamente dispersas. Na superfície das amostras esféricas foram encontradas nanopartículas, diâmetro médio de 35 nm, já nas fibras essas nanopartículas estavam ausentes.

Figura 17 – Amostras eletrofiadas em diferentes condições de viscosidade e coletadas em anteparo estático. As imagens **a)** e **b)** apresentam microestruturas obtidas por sol-gel de 50 cP, **c)** amostras de viscosidade de 100 cP e **d)** amostra de viscosidade de 500 cP.



Na Figura 18, observam-se fibras eletrofiadas sem PVP com viscosidade de 340 cP depositadas em rotor com velocidades tangenciais de 2,7 e 8,1  $\text{m.s}^{-1}$ , e fibras de viscosidade 500 cP depositadas em rotor a 10,0  $\text{m.s}^{-1}$ . As fibras coletadas com velocidade de 2,7  $\text{m.s}^{-1}$  ficaram aleatoriamente distribuídas sobre a superfície do rotor, enquanto as fibras de velocidade 8,1  $\text{m.s}^{-1}$  se orientaram em relação ao sentido de rotação. Em relação à amostra de 500 cP e 10,0  $\text{m.s}^{-1}$ , observa-se a presença de fibras quebradiças e de diferentes espessuras.

Figura 18 – Microestruturas das nanofibras eletrofiadas com sol-gel sem PVP coletadas da superfície do rotor antes do tratamento térmico. As amostras apresentam viscosidade e velocidade tangencial de **a)** 340 cP e 2,7 m/s, **b)** 340 cP e 8,1 m/s, e **c)** 500 cP e 10,0 m/s.



Em trabalhos publicados de síntese de propionatos de ítrio,<sup>(36)</sup> de bário<sup>(37)</sup> e de cobre<sup>(38)</sup> a partir de acetato metálico em solução orgânica são obtidos cristais organometálicos por simples evaporação. Nesses cristais há formação de estruturas complexas coordenadas com íons metálicos e radicais de propionato.

O aumento da viscosidade no caso do sol-gel contendo PVP está associado a interação entre as cadeias poliméricas que, conforme há redução da quantidade de líquido, aproximam-se gerando repulsão estérica. Desse modo, conforme há aumento da concentração do sol-gel, os reagentes organometálicos tendem a se organizar na forma de cristais complexos que contribuem também para o aumento da viscosidade.

Já no caso do sol-gel sem polímero, a viscosidade está associada à interação eletrostática entre as moléculas orgânicas presentes. Vale lembrar que nessas amostras de baixa viscosidade (50 e 100 cP) há presença das nanopartículas, mas quando a viscosidade do sol-gel aumenta (340 e 500 cP) elas não são mais encontradas. Além disso, nessas duas condições de mais alta

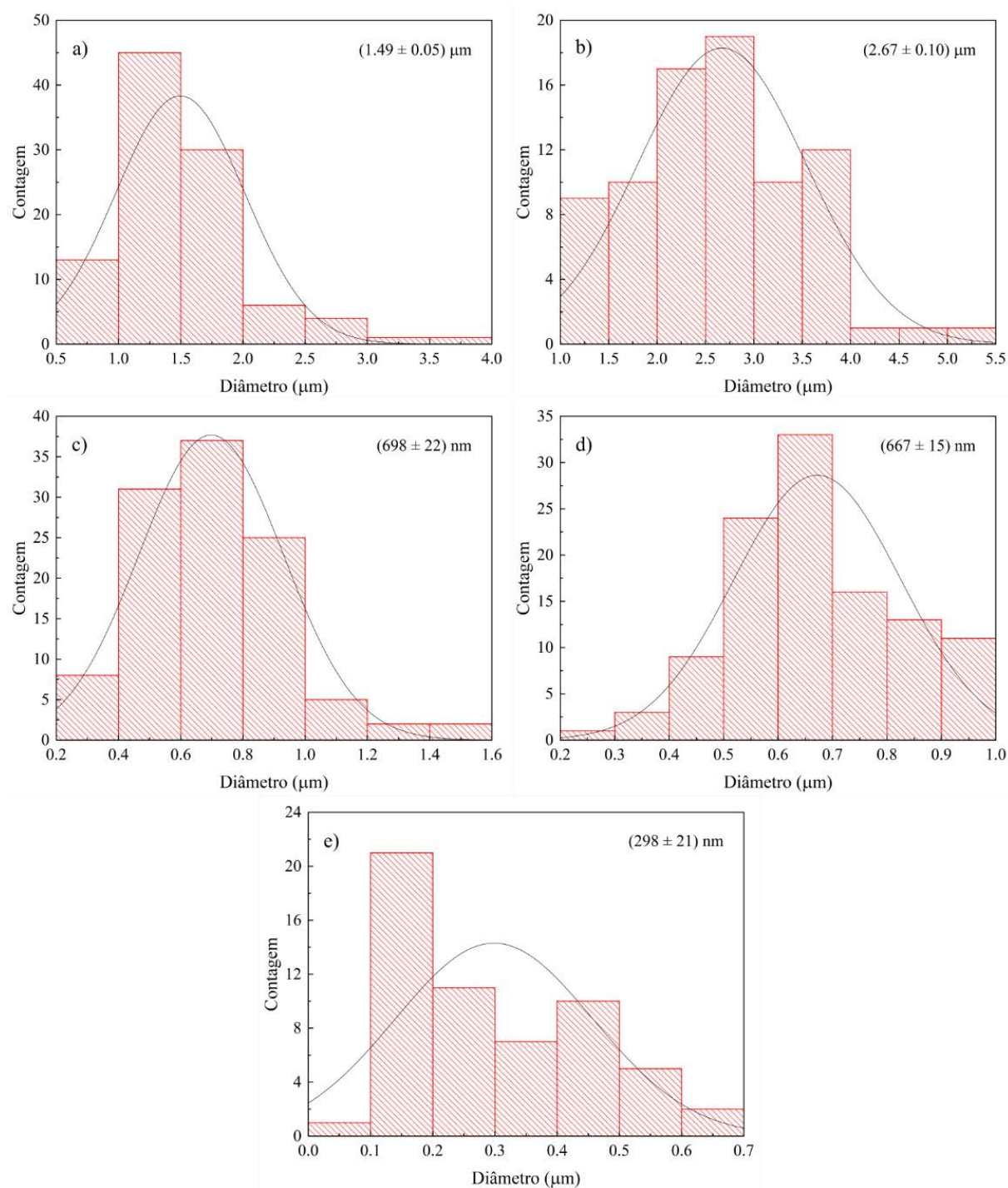
viscosidade, há formação de fibras mesmo sem a presença do polímero, o que é fundamental nessa técnica. Com base na teoria de formação de fibras por eletrofição,<sup>(26)</sup> a função do polímero em solução polimérica ou em sol-gel é de contribuir com o aumento do comportamento viscoelástico, aumentar a viscosidade e atuar contra a tensão superficial na formação da fibra.

Uma vez que não há polímero no sol-gel das amostras apresentadas nas Figura 17 e 18, os parâmetros físicos atrelados às cadeias poliméricas citados acima passam a ser exercidos pelas moléculas orgânicas dos precursores. O aumento da viscosidade do sistema atua na aproximação desses complexos moleculares e no aumento das forças de interação de Van der Waals entre eles. Assim, fornecem característica viscoelástica e estrutural para a formação das fibras regulares. Em contrapartida, a redução da viscosidade possibilita que as forças de tensão superficial sejam mais significativas, fazendo com que seja energeticamente favorável o formato de partículas esféricas do que de fibras.

Contudo, verifica-se que deve haver uma viscosidade ótima acima da qual as fibras tendem a ficar irregulares. No presente trabalho, essa melhor condição foi obtida em 340 cP, visto que em 500 cP elas deformaram e ficaram quebradiças (coletadas em  $10 \text{ m.s}^{-1}$ ). Fazendo uma comparação entre as amostras de 500 cP coletadas em anteparo estático e dinâmico, Figura 17 e 18, pode-se verificar que a resistência mecânica na formação das fibras também diminui após a condição ótima de viscosidade.

Em relação ao diâmetro das amostras eletrofiadas sem polímero, os histogramas apresentados na Figura 19 mostram as distribuições de espessuras mensuradas. No caso das partículas obtidas a 50 e 100 cP, Figura 19 a) e b), o aumento da viscosidade resultou em aumento do tamanho médio das partículas de 1,49 para 2,67  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Nas fibras de 340 cP coletadas em velocidades tangenciais de 2,7 e 8,1  $\text{m.s}^{-1}$ , Figura 19 c) e d), o diâmetro médio foi de 698 e 667 nm, respectivamente. Apesar da velocidade ter sido triplicada, as fibras não apresentaram variação significativa na espessura. Já nas fibras de 500 cP coletadas a 10  $\text{m.s}^{-1}$ , Figura 19 e), o diâmetro médio foi de 298 nm, praticamente metade do valor medido das outras fibras.

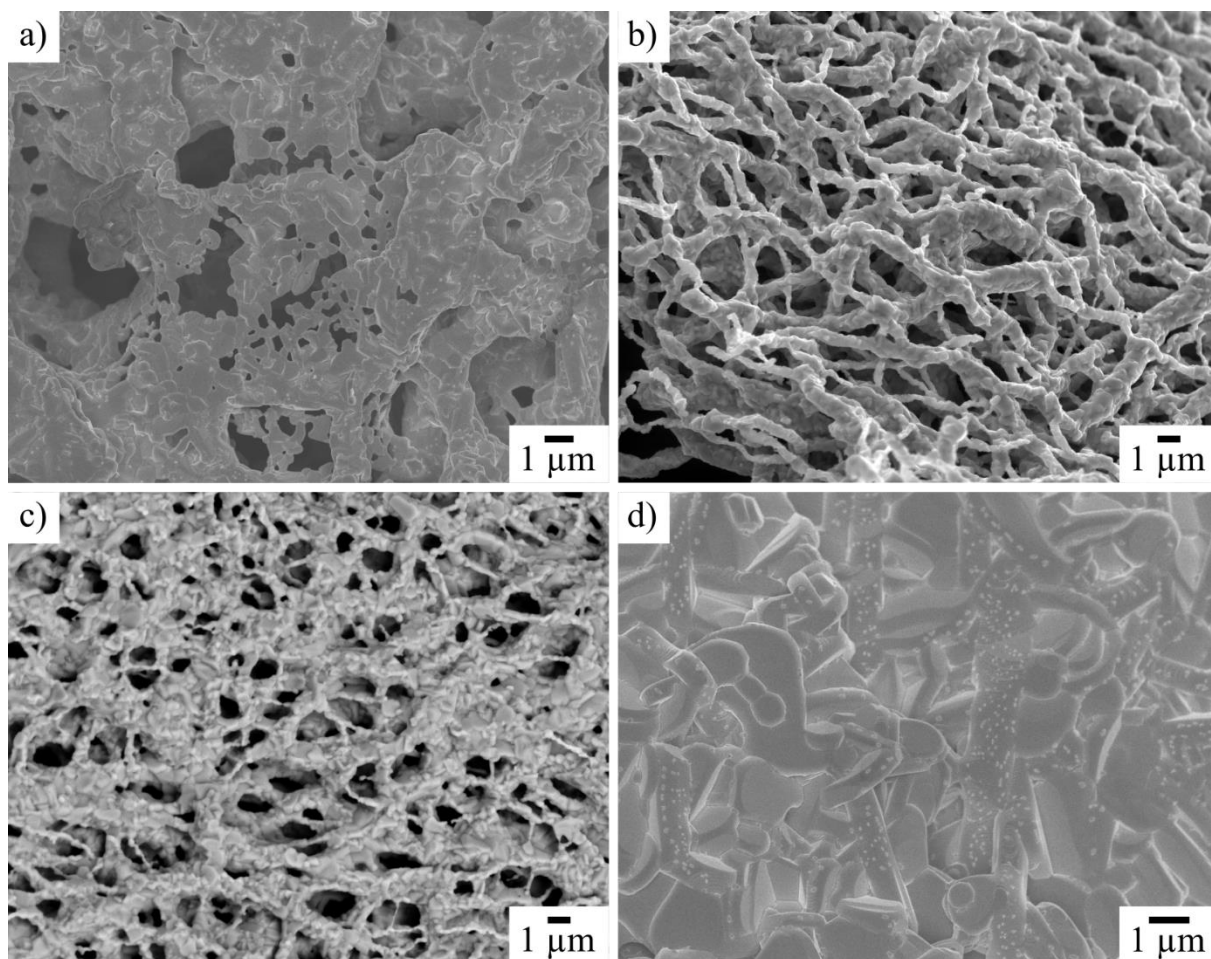
Figura 19 – Histogramas do diâmetro das partículas e fibras das amostras eletrofiadas antes do tratamento térmico. Amostra de viscosidade: a) 50 cP, b) 100 cP, c) 340 cP com velocidade tangencial de  $2,7 \text{ m.s}^{-1}$ , d) 340 cP com velocidade tangencial de  $8,1 \text{ m.s}^{-1}$ , e) 500 cP com velocidade tangencial de  $10 \text{ m.s}^{-1}$ .



Visto que as amostras de YBCO sem PVP obtidas com 50 e 100 cP não apresentavam a forma de fibras desejada, então apenas a amostra de 100 cP foi tratada termicamente para observar a morfologia. Em relação às amostras de 340 cP coletadas em rotor com baixa e alta velocidade, observou-se a distinção entre orientação de alinhamento e diâmetro médio das

fibras. Portanto, o tratamento térmico foi realizado apenas naquela coletada a  $2,7 \text{ m.s}^{-1}$ . Por último, foi escolhido analisar a morfologia após o tratamento térmico das fibras de viscosidade 500 cP coletadas em anteparo estático, pois essa era a condição de coleção que manteve a integridade das fibras.

Figura 20 – Microestruturas observadas com MEV das amostras eletrofiadas após o tratamento térmico. Amostras de diferentes viscosidades a) 100 cP, b) e c) 340 cP a  $2,7 \text{ m.s}^{-1}$  e d) 500 cP. A imagem c) foi obtida utilizando detector de elétrons retroespalhados para verificar a homogeneidade da fase cristalina.



Sendo assim, as amostras escolhidas foram novamente observadas por MEV para análise morfológica final. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 20. Pode-se observar que na amostra de 100 cP, Figura 20 a), ocorreu formação de grãos com diâmetro médio de 500 nm. Em relação à amostra de 340 cP eletrofiada a  $2,7 \text{ m.s}^{-1}$ , Figura 20 b) e c), a morfologia de fibras foi mantida e resultou em reticulado interligado por grãos das fibras. O diâmetro médio delas foi de 530 nm. Além disso, a partir das imagens utilizando elétrons retroespalhados, Figura 20 c), nota-se que há contraste por variação de composição das partículas que compõem as fibras o que indica que não ocorreu segregação e formação de fase secundária. Em relação à

amostra de 500 cP, Figura 20 d), verifica-se que a morfologia inicial de fibras mudou e resultou em grãos em formato de discos com espessura e diâmetros variados. Além disso, é possível observar a presença de várias nanopartículas na superfície.

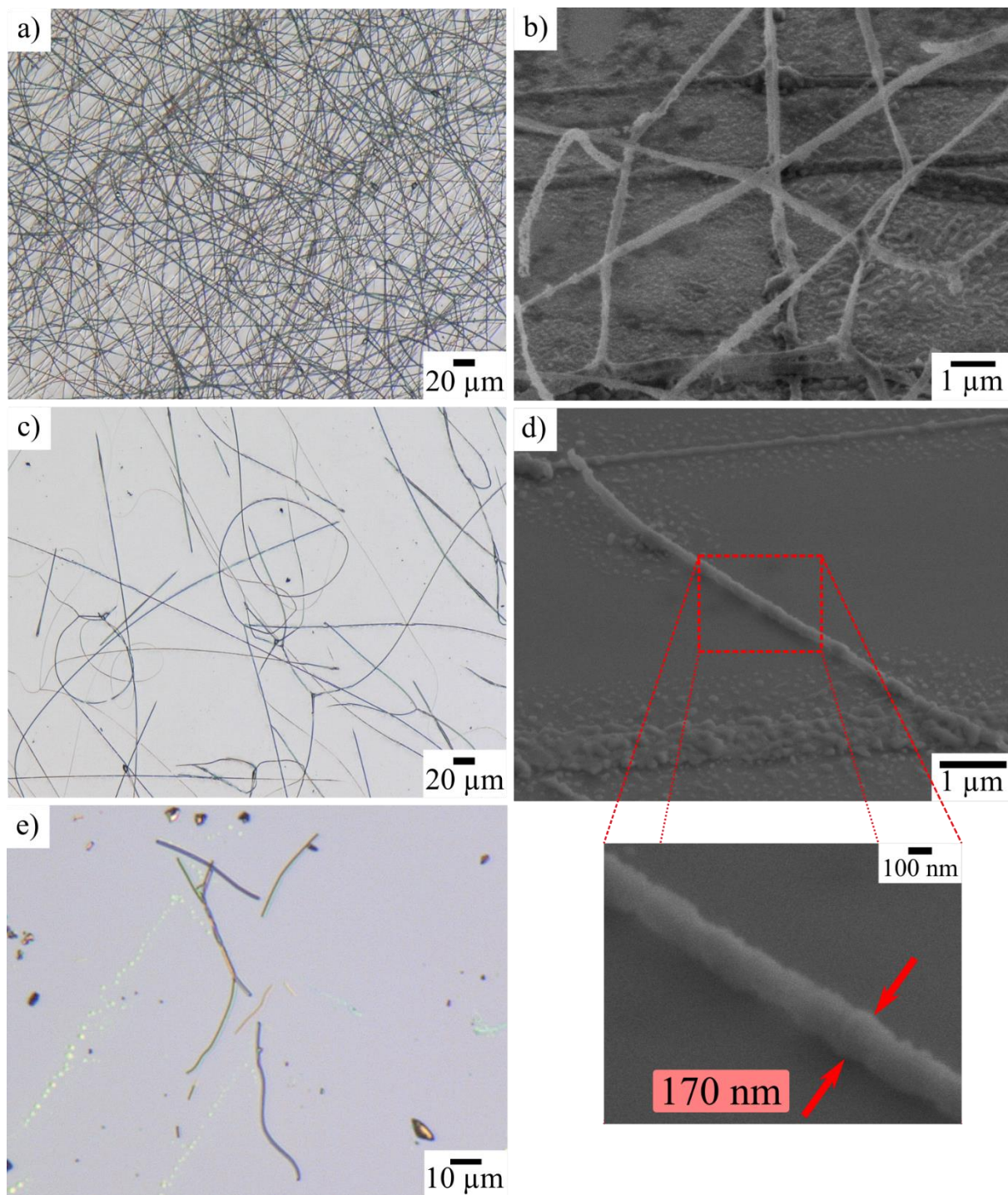
Dentre as três amostras submetidas a tratamento térmico, apenas as fibras de 340 cP não foram tratadas em atmosfera com fluxo de oxigênio. Em outros resultados obtidos (não apresentados aqui) de fibras eletrofiadas com mesmo tipo de sol-gel e tratadas em fluxo de O<sub>2</sub> tiveram, verificou-se que a morfologia de fibras não foi influenciada pela atmosfera de gás oxigênio ou de ar ao final do processo. Em um trabalho do nosso grupo<sup>(39)</sup> sobre fibras eletrofiadas de YBCO de sol-gel contendo polímero e tratadas até a temperatura de 925°C com fluxo de O<sub>2</sub> mostrou que a morfologia é mantida. Ou seja, não há uma relação aparente com a atmosfera oxidante, a temperatura ou mesmo os fornos utilizados.

Devido à formação do reticulado de fibras cristalinas apresentado, torna-se difícil a separação delas para poder aplicar em alguns tipos de dispositivos, como o detector de fótons únicos, ou mesmo caracterizar apenas uma fibra. Sendo assim, foram eletrofiadas fibras com viscosidade de 340 cP e velocidade de 2,7 m.s<sup>-1</sup> sobre substratos de silício durante 10 e 60 minutos para viabilizar a separação física das fibras individuais, Figura 21. Após o tratamento térmico das fibras sobre substrato, as amostras foram observadas com MEV e MO.

Na imagem a) da Figura 21, verifica-se uma grande quantidade de fibras dispostas aleatoriamente sobre substrato após eletrofiação de 60 minutos. Realizado o tratamento térmico em mufla da amostra, Figura 21-b), observa-se a presença de fibras longas com diâmetro aproximado de 200 nm dispostas acima do substrato, e uma camada particulada distribuída sobre o substrato que pode ser resquício de fibras completamente aderidas que se espalharam durante o tratamento térmico.

A imagem c) da Figura 21 corresponde à amostra eletrofiada por 10 minutos. Observa-se que a quantidade de fibras é menor e estão aleatoriamente distribuídas. Na imagem d), a amostra tratada termicamente apresenta fibras menos irregulares e não estão reticuladas. Para verificar a possibilidade de separar as fibras do substrato, o substrato foi colocado em um porta amostra com álcool isopropílico e o sobrenadante foi gotejado em uma lamínula de vidro, Figura 21-e). Isso mostra que mesmo após a manipulação elas não segmentaram e apresentam comprimento suficiente para serem dispersas em eletrodos interdigitais.

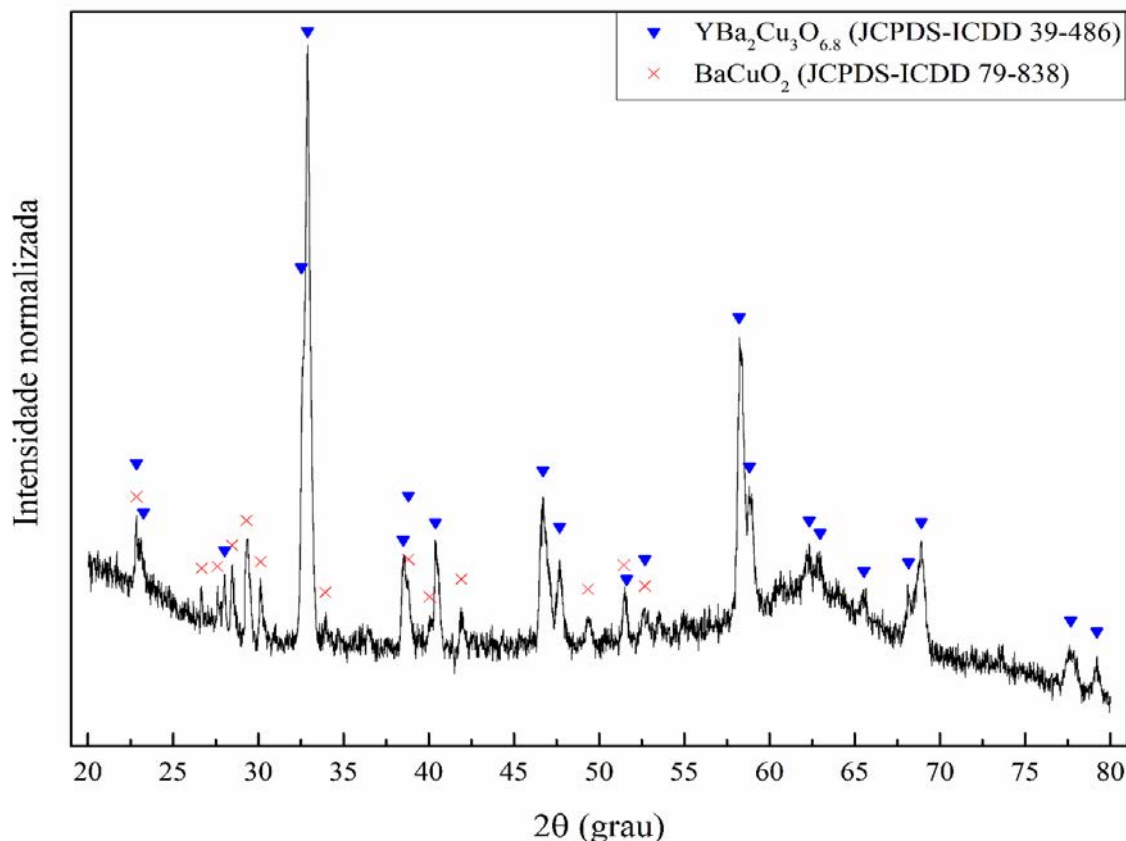
Figura 21 – Imagens obtidas com MEV, a), c) e e) com microscópio óptico de alta resolução; b) e d) das nano e microestruturas de fibras de YBCO após o tratamento térmico em forno de mufla. Fibras eletrofiadas sobre substrato de silício.



A identificação das fases cristalinas da amostra de 340 cP eletrofiada a  $2,7 \text{ m.s}^{-1}$  foi realizada em comparação com informações da literatura e está apresentada na Figura 22. No difratograma, observa-se que houve a formação da fase supercondutora  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$  mesmo as fibras não terem sido tratadas em fluxo de oxigênio. Porém, também ocorreu a formação da

fase secundária de  $\text{BaCuO}_2$ . Como já observado em trabalho anterior,<sup>(40)</sup> essa fase secundária está associada a variação de composição dos reagentes precursores, visto que o acetato de ítrio é higroscópico e essa absorção de água compromete a estequiometria.

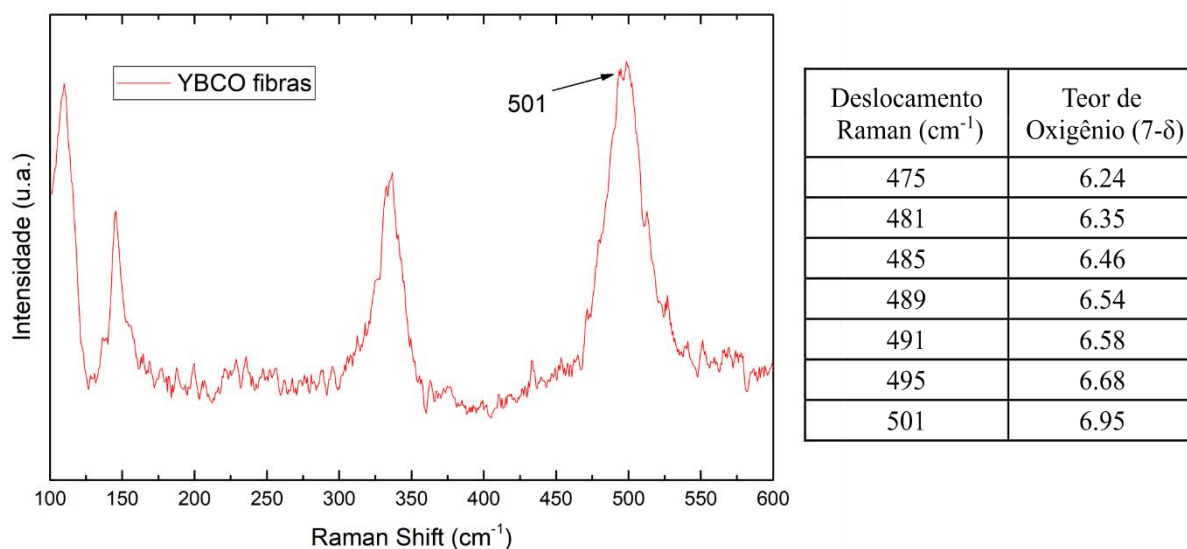
Figura 22 – Difratograma das fibras de YBCO eletrofiadas com sol-gel de 340 cP e tratadas termicamente em forno de mufla à temperatura de 850°C.



A fim de confirmar a quantidade de oxigênio presente nas cadeias de  $\text{CuO}$  das cadeias de cela unitária da amostra de YBCO responsável pelo comportamento supercondutor, foi realizada uma varredura com espectroscopia Raman. Na Figura 23 estão apresentados os resultados de espectroscopia coletados e os valores de oxigenação da literatura<sup>(41)</sup> para o composto em relação ao deslocamento Raman. Pode-se observar que a amostra apresenta quatro modos vibracionais. Os três primeiros estão relacionados com a vibração do  $\text{O}(2, 3)$  em fase e fora de fase do plano de  $\text{CuO}_2$ . Já o modo vibracional em  $501 \text{ cm}^{-1}$  está associado com o  $\text{O}(4)$  das cadeias de  $\text{CuO}$ , responsáveis pela mudança estrutural ortorrômbica (supercondutora) para tetragonal (semicondutora). O deslocamento desse modo para valores menores que  $500 \text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionado com a dopagem de oxigênio na amostras. Interpolando os resultados da literatura com o obtido para a amostra, pode-se estimar que o teor de oxigênio da amostra é em

torno de 6,90, valor que corrobora o que foi observado nos resultados de difratometria da amostra de YBCO utilizado para analisar o material.

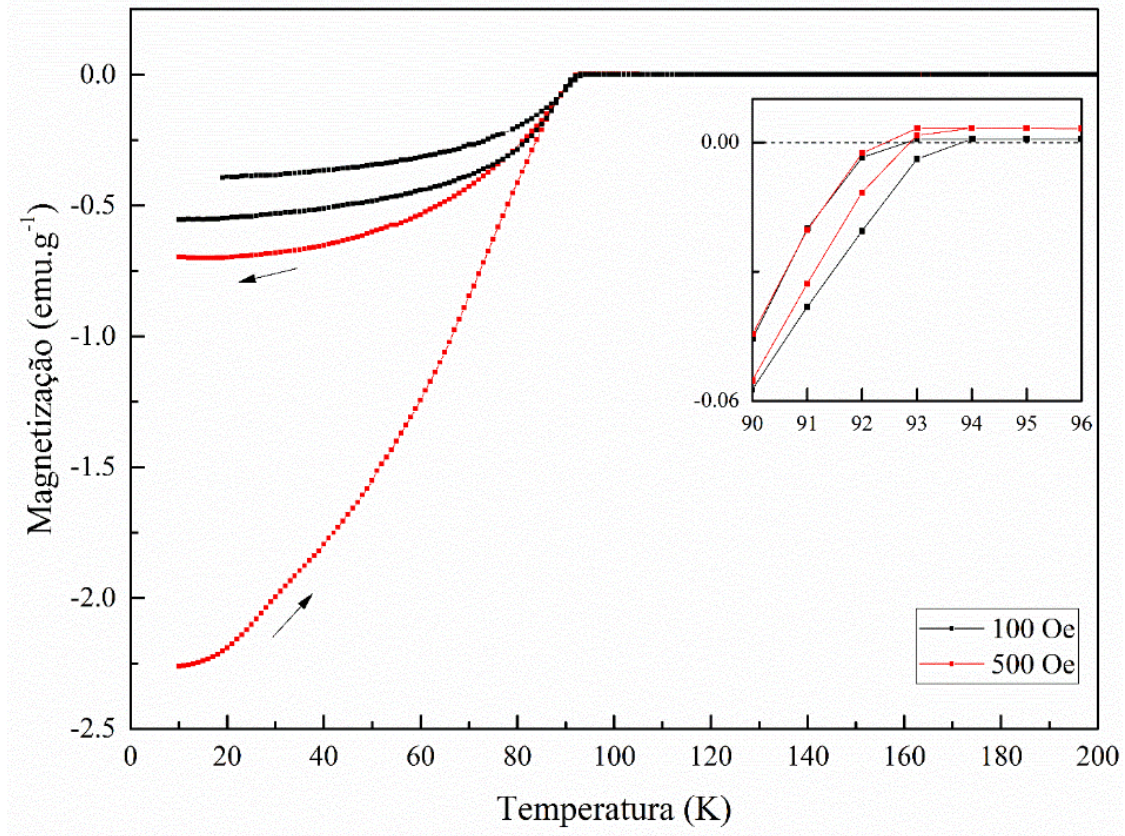
Figura 23 – Espectro RAMAN referente à amostra de YBCO de 340 cP após o tratamento térmico em mufla sem fluxo de gás oxigênio. Na tabela estão os resultados experimentais [ref. 41] para o teor de oxigênio no composto e seu respectivo deslocamento Raman.



A fim de verificar o comportamento supercondutor do material e confrontar a fase cristalina identificada, foram realizadas medidas de magnetização na amostra de 340 cP. Os resultados obtidos para magnetização em função da temperatura estão na Figura 24 e para magnetização em função do campo magnético aplicado, na Figura 25.

No gráfico maior apresentado na Figura 24, são observadas as curvas de magnetização em função da temperatura ( $M \times T$ ) para os campos magnéticos aplicados ( $H_{ap}$ ) de 100 e 500 Oe em rotina de medida de ZFC e FC. Verifica-se que a amostra apresentou comportamento supercondutor com temperatura de transição de 92 K, evidenciado no gráfico *inset*. Em relação as curvas de 100 Oe, observa-se que a variação entre ZFC e FC foi de aproximadamente 30% a 10 K (valor estimado por extrapolação). Já as curvas de 500 Oe, a variação na mesma temperatura foi de cerca de 70%. Essas variações podem indicar o quanto de campo magnético está sendo blindado pela fase supercondutora. Contudo, a fase  $BaCuO_2$  identificada no resultado de DRX apresenta comportamento paramagnético<sup>(42)</sup> o qual pode estar contribuindo em menor quantidade na magnetização e formato das curvas.

Figura 24 – Medida de magnetização em função da temperatura de fibras eletrofiadas com sol-gel de 340 cP e tratadas termicamente. As setas indicam os sentidos das curvas de ciclo de magnetização *Zero-field cooling* (ZFC) e *Field cooling* (FC). Em cada condição,  $H_{ap} = 100$  e 500 Oe, sua respectiva curva inferior é a ZFC e superior é a FC. O gráfico *inset* evidencia a região em que ocorre a transição supercondutora da amostra, os eixos têm as mesmas unidades do gráfico maior.

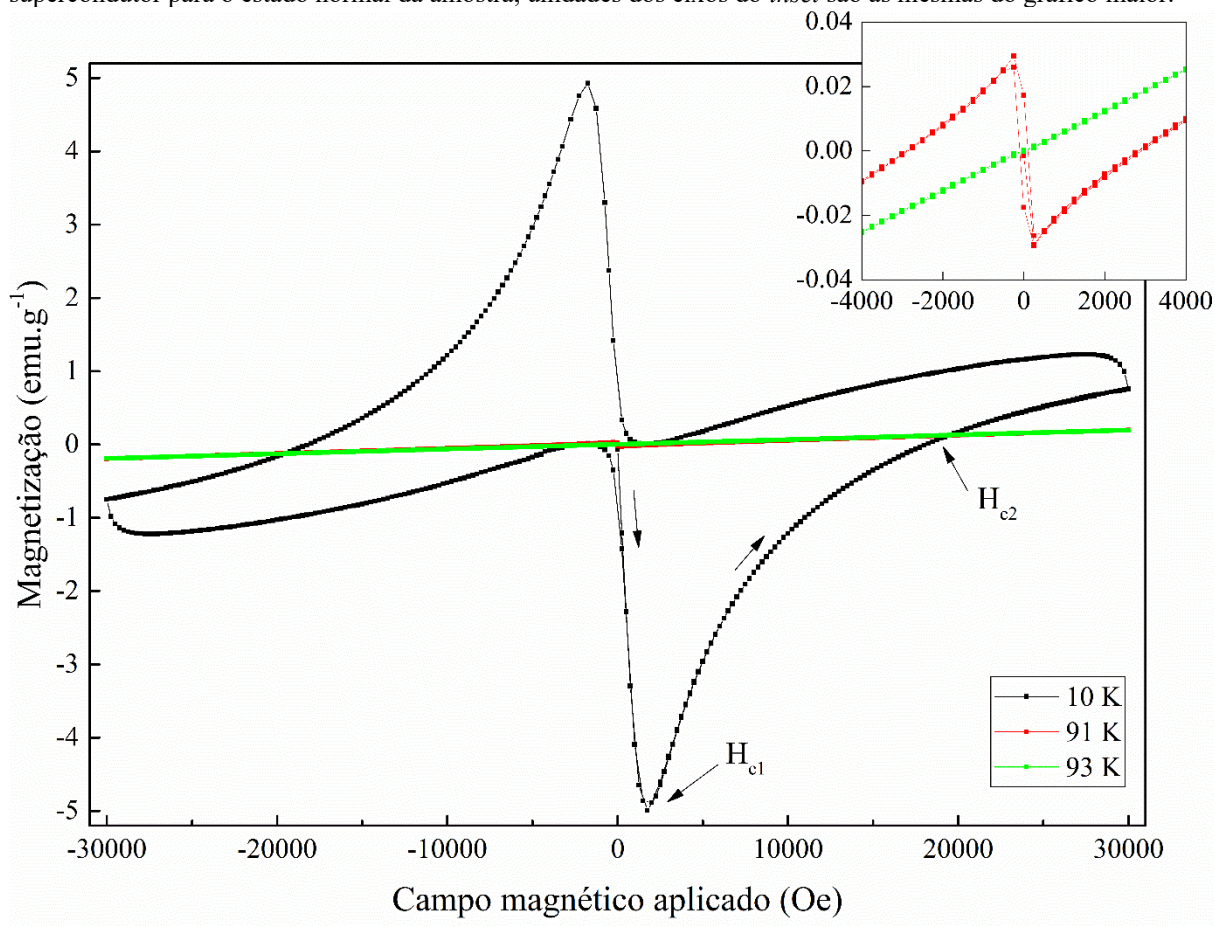


No gráfico da Figura 25, são apresentadas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ( $M \times H$ ) nas temperaturas de 10, 91 e 93 K. No *inset* do gráfico, são observadas a região central das curvas a 91 e 93 K. Esse resultado indica que antes de ocorrer a transição supercondutora, a resposta à magnetização é linear. Logo após a transição supercondutora, 91 K, a blindagem magnética por diamagnetismo inicia. Isso sugere que a  $T_c$  estaria entre essas temperaturas.

Na curva a 10 K, verifica-se um perfil supercondutor de  $M \times H$ . A partir do ponto de mínimo logo após o início da medida é possível retirar o valor de  $H_{c1}$  igual a 1750 Oe a 10 K. Logo acima desse valor de  $H_{ap}$  na sequência da medida, caracteriza-se a região de estado misto em que há passagem quantizada do  $H_{ap}$  na fase supercondutora de YBCO. Com o aumento de  $H_{ap}$ , verifica-se a redução na magnetização até atingir o valor igual a zero  $\text{emu.g}^{-1}$ , onde, teoricamente, seria o  $H_{c2}$  de valor igual a 18 kOe a 10 K. Contudo, devido à contribuição paramagnética da fase  $\text{BaCuO}_2$ , esse valor pode ter sido deslocado. Entre 18 e 30 kOe, a curva tem magnetização positiva e crescente, provavelmente resultante da fase paramagnética da

amostra. No *inset* do gráfico, pode-se observar que os valores de  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  a 91 K são inferiores ao de 10 K, como era esperado. Além disso, observa-se a contribuição da fase paramagnética antes e após a transição supercondutora.

Figura 25 – Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado das fibras de 340 cP a diferentes temperaturas. As setas adjacentes a curva a 10 K indicam o sentido da varredura. Os campos críticos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  são indicados e seus valores são de 1750 Oe e 18 kOe. O gráfico *inset* evidencia quando ocorre a transição do estado supercondutor para o estado normal da amostra, unidades dos eixos do *inset* são as mesmas do gráfico maior.



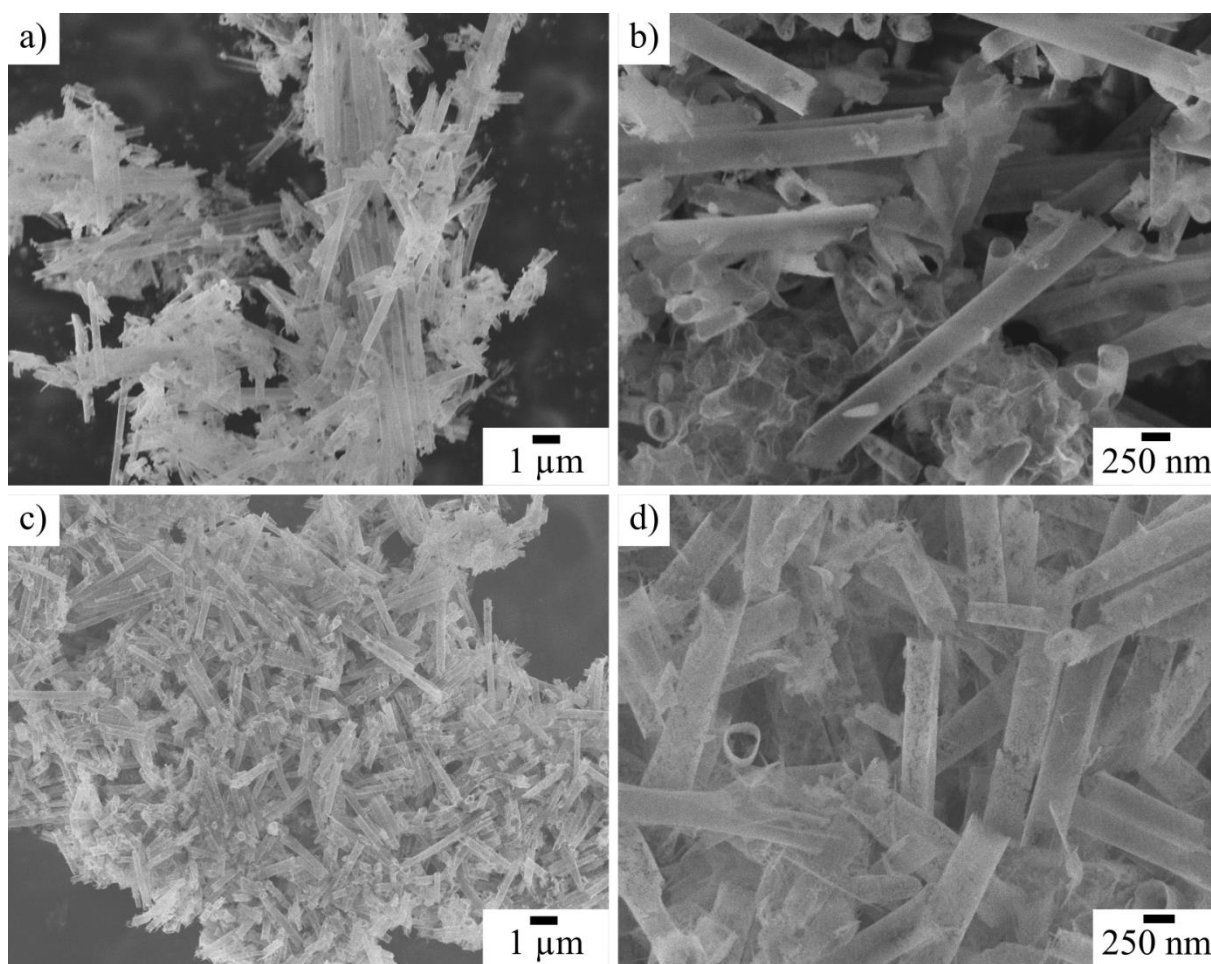
Sendo assim, diante dos que foi apresentado acima, pode-se dizer que as condições estudadas para a síntese de sol-gel de YBCO sem polímero viabiliza a obtenção de fibras supercondutoras com morfologia adequada para a aplicação em nanodispositivos.

## 5.2 Nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO

### 5.2.1 Primeira etapa

Como primeira etapa na síntese de por nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO, foram realizadas as deposições do sol-gel de LSMO em membrana de alumina nanoporosa. A fim de estudar qual melhor condição de formação dos nanotubos, foram utilizadas diferentes viscosidades de sol-gel: 10, 48, 104 e 1100 cP. Após o tratamento térmico e remoção dos nanotubos de suas respectivas membranas, foram observadas as morfologias com MEV.

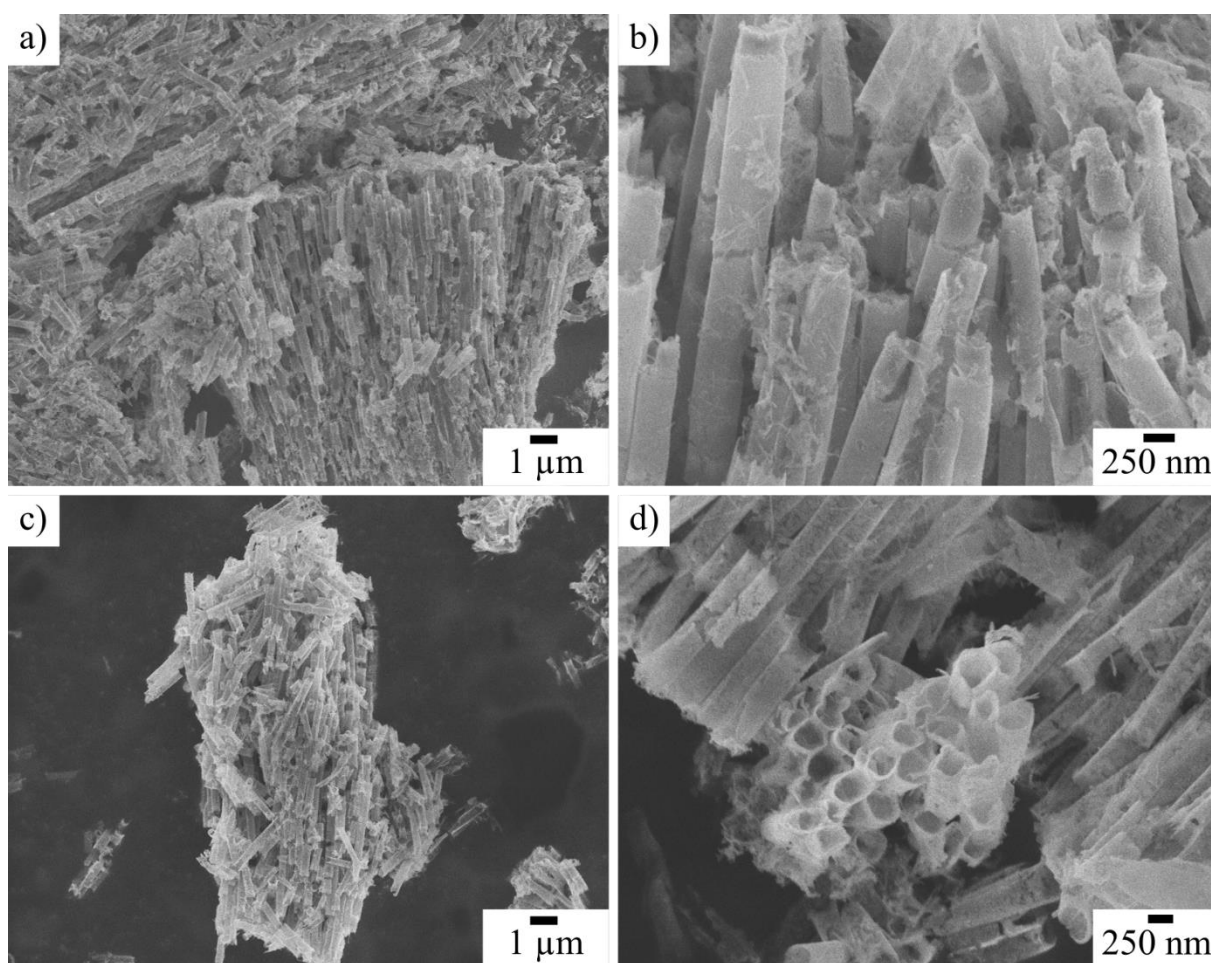
Figura 26 – Microestruturas observadas por MEV de nanotubos de LSMO após tratamento térmico sintetizados a partir de sol-gel com viscosidades de 10 cP (a, b) e de 48 cP (c, d).



Na Figura 26 são apresentadas as amostras de LSMO com viscosidades de 10 cP (a e b) e de 48 cP (c e d). Na Figura 27, estão os nanotubos de LSMO com viscosidade de preenchimento de 104cP (a e b) e 1100 cP (c e d). Pode-se observar que em todas as amostras ocorreu a formação de nanotubos com diâmetro externo médio de 330 nm e espessura estimada da parede de 25 nm.

Alguns nanotubos estão quebrados devido à remoção da membrana de alumina e à manipulação de preparo da amostra. O que chama atenção nesse resultado é que o diâmetro das nanoestruturas é superior ao dos poros da membrana informado pelo fabricante de  $0,2\ \mu\text{m}$ . De acordo com a literatura,<sup>(43)</sup> isso é uma irregularidade dos poros da própria membrana o que dificulta a precisão no diâmetro final das nanoestruturas.

Figura 27 – Microestruturas observadas em MEV de nanotubos de LSMO após tratamento térmico sintetizados a partir de sol-gel com viscosidades de 104 cP (a, b) e de 1100 cP (c, d).

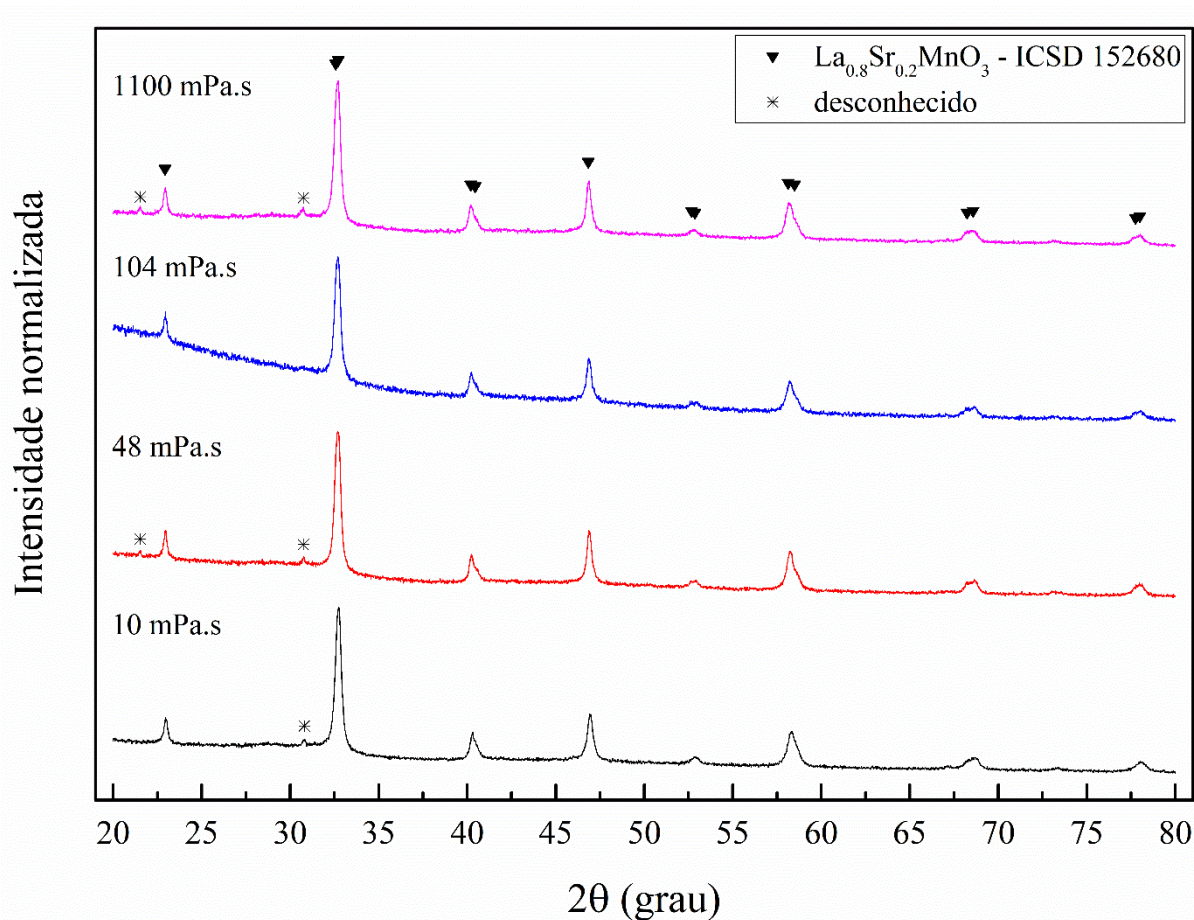


Em uma análise comparativa entre as amostras apresentadas acima, verifica-se que o aumento da viscosidade produziu nanotubos com paredes menos porosas. No entanto, observa-se que os nanotubos de 104 e 1100 cP não são completamente ocos, apresentando partículas de LSMO internamente distribuídas.

A fim de verificar se ocorreu a formação da fase cristalina esperada após o tratamento a  $700\ ^\circ\text{C}$ , foram realizadas medidas de difratometria de raios X e os dados colhidos estão apresentados nos difratogramas da Figura 28. Pode-se observar que nas quatro condições de

viscosidade de sol-gel utilizadas ocorreu a formação da fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  identificada em comparação com a literatura.<sup>(44)</sup> Além disso, verificou-se a presença de reflexões que são relacionadas a nenhuma composição possível da fase LSMO. Após várias análises comparativas, não foi identificada qual seria a natureza dessas reflexões.

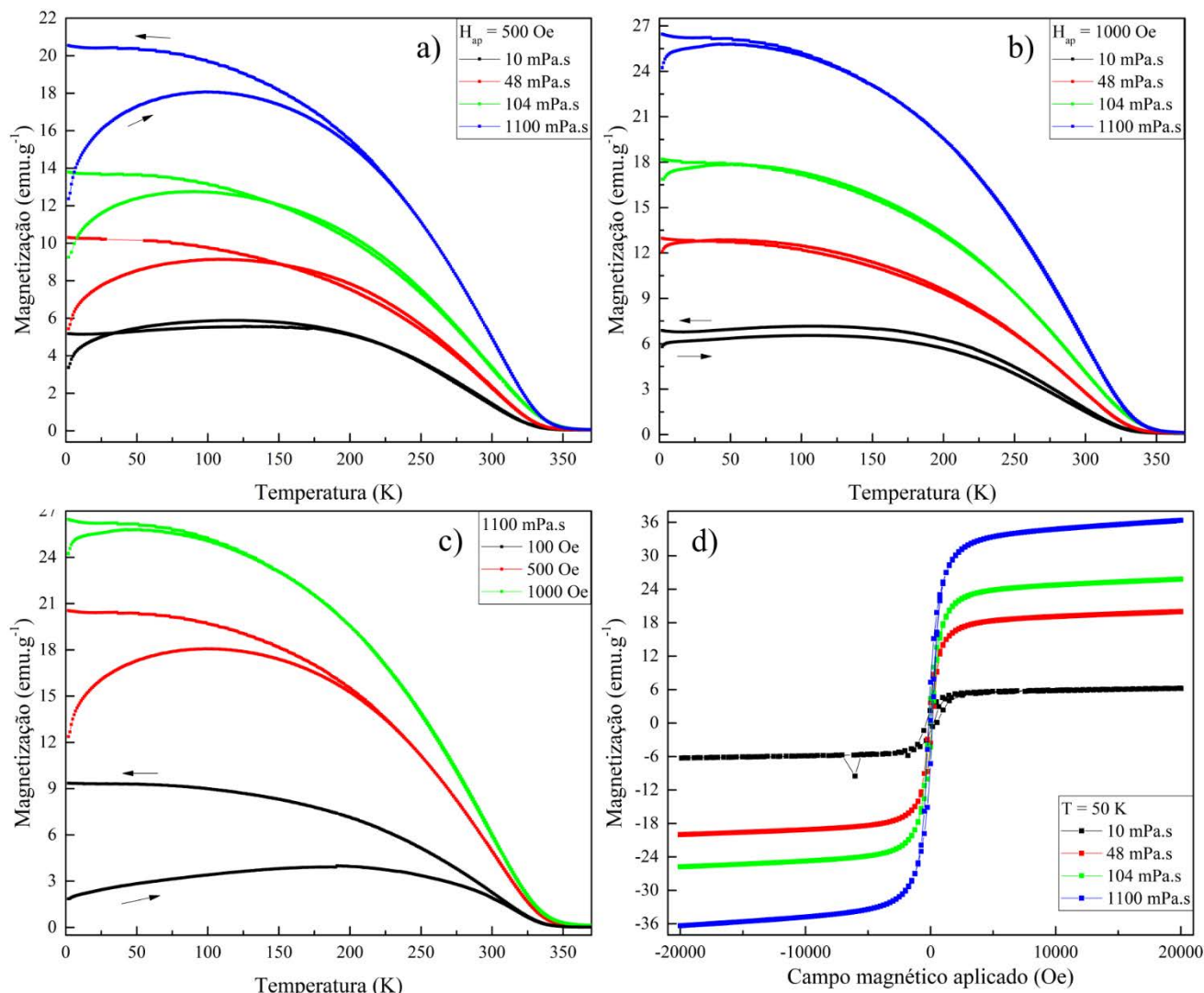
Figura 28 – Difratomogramas das amostras de LSMO sintetizados utilizando sol-gel de diferentes viscosidades. Radiação monocromática de  $\text{K}\alpha_1$  de Cu. Reflexões da fase de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  identificadas utilizando referência ICSD 152680. Para fins comparativos, as intensidades de cada difratograma foi normalizada.



Em relação ao formato e posição dos picos referentes à fase LSMO, praticamente não houve mudança significativa. A amostra de 10 cP apresenta um pequeno deslocamento de  $0,02^\circ$  em relação às outras amostras que se propaga em todas as suas reflexões o que está associado ao posicionamento da amostra no equipamento. Já referente ao formato, há uma pequena variação à direita dos picos em  $40,20^\circ$  e  $58,25^\circ$ . Essa variação é mais acentuada com o aumento da viscosidade o que pode estar associado com a presença de LSMO também no interior dos nanotubos.

Para analisar o comportamento magnético dos nanotubos de LSMO antes e após o preenchimento com YBCO, foram realizadas medições de magnetização em função da temperatura, Figura 29.

Figura 29 – Medidas de magnetização em função da temperatura das amostras de LSMO de diferentes viscosidades 10, 48, 104 e 1100 cP com campo magnético aplicado de a) 500 Oe e b) 1000 Oe. Gráfico c) é um comparativo de MxT da amostra de 1100 cP em  $H_{ap}$  de 100, 500 e 1000 Oe. As setas indicam como ocorreu a varredura ZFC e FC nas amostras. Em d), medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 50 K das quatro amostras.



Nos gráficos a) e b) da Figura 29, pode-se observar que as amostras apresentam comportamento ferromagnético esperado do composto. Além disso, verifica-se que o aumento da viscosidade do sol-gel de LSMO resultou em aumento crescente da magnetização das amostras. Em relação a temperatura de Curie, em que ocorre a transição ferromagnética para paramagnética, também aumentou com o aumento da viscosidade. Visto que a transição é larga,

então os valores de  $T_{\text{curie}}$  foram estimados por extrapolação com  $H_{\text{ap}}$  de 1000 Oe, e foram obtidos: 10 cP de 330 K, 48 cP de 333 K, 104 cP de 340 K e 1100 cP de 341 K.

De acordo com a literatura,<sup>(21)</sup> os valores de  $T_{\text{curie}}$  obtidos no presente trabalho são maiores do que os observados em monocristais da fase  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  sintetizados a 1350 °C que foram de 306 K. Em uma pesquisa publicada<sup>(45)</sup> sobre nanotubos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , sintetizados a 800 °C, verificou-se que a  $T_{\text{curie}}$  é inferior a de *bulk* (354 K para essa fase). Isso ocorreria devido ao tamanho de grão reduzido em comparação com o *bulk* o que diminuiria o ordenamento ferromagnético de longo alcance. Outros trabalhos revisados<sup>(46)</sup> sobre nanoestruturas, também reafirmam que a  $T_{\text{curie}}$  é diminuída conforme há redução nas dimensões a nível nanométrico. Porém, os resultados observados nos gráficos da Figura 29 indicam o contrário, com a redução das dimensões a nível nanométrico, a  $T_{\text{curie}}$  aumentou em comparação com o valor para *bulk*. É interessante ressaltar que aqui a  $T_{\text{curie}}$  aumenta conforme a viscosidade aumenta.

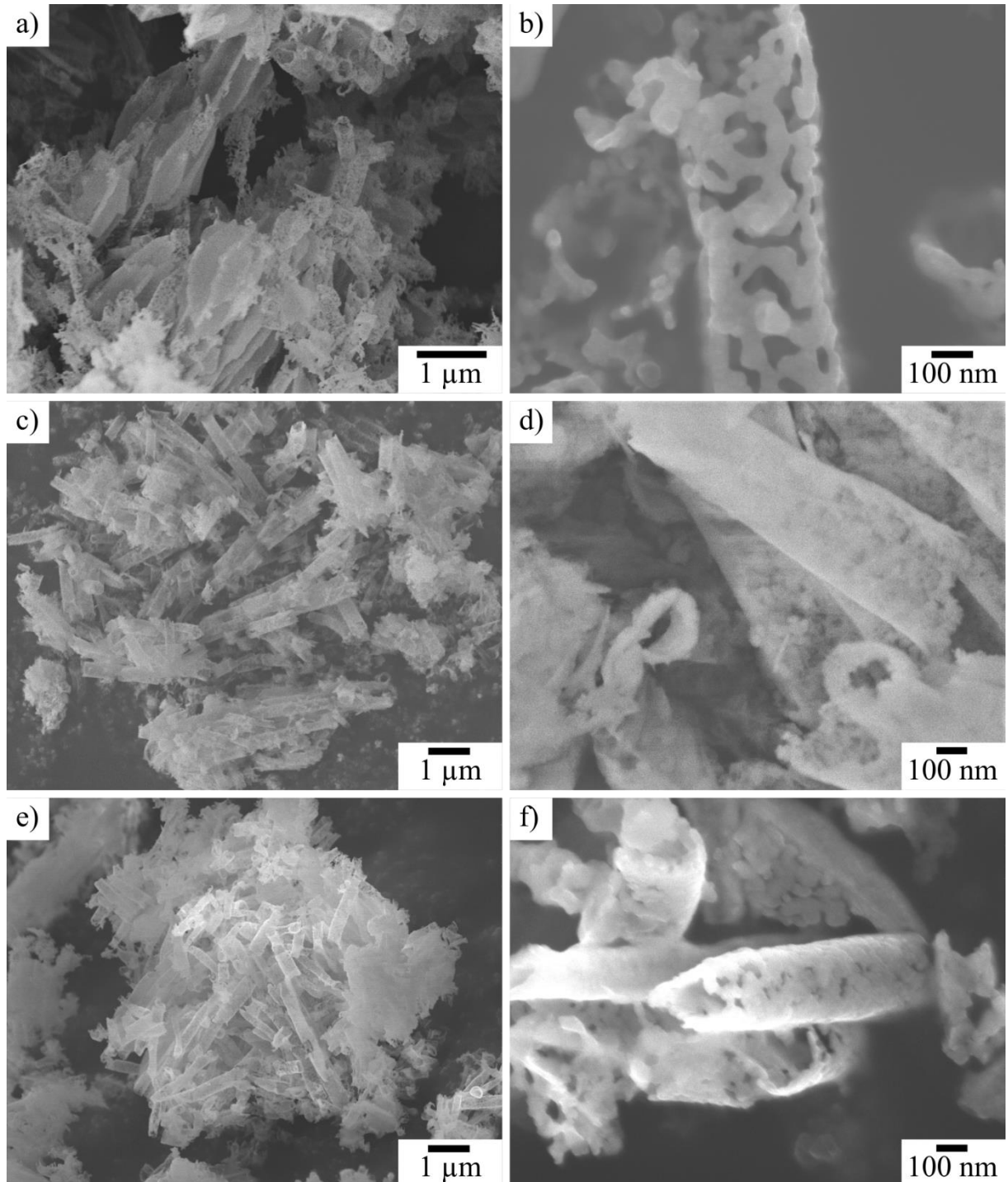
Em relação com as medidas magnéticas nos nanotubos de 1100 cP, Figura 29 c), pode-se observar que com o aumento de  $H_{\text{ap}}$  de 100 até 1000 Oe ocorre aproximação das curvas de ZFC e FC. De acordo com a literatura,<sup>(47)</sup> em nanofibras de  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  com tamanho de partícula de 27 nm essa bifurcação das curvas está associada ao comportamento do tipo *spin glass*, cuja temperatura de transição é próxima a  $T_{\text{curie}}$  verificada em  $H_{\text{ap}}$  de 20 Oe.

No gráfico d) da Figura 29, estão apresentados os comportamentos ferromagnéticos das quatro amostras de LSMO em medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 50 K. Constata-se que o aumento da viscosidade resulta em aumento nas saturações das histereses, como já observado, porém esse aumento não foi linear. Tal resultado pode ter ocorrido devido à presença de partículas de LSMO no interior dos tubos conforme a viscosidade de deposição de sol-gel aumentou, gerando domínio ferromagnético de curto alcance. Além disso, a porosidade das nanoestruturas e o tamanho das partículas impactam nos domínios magnéticos.

### 5.2.2 Segunda etapa

Após o preenchimento das membranas com sol-gel de LSMO de diferentes viscosidades e realizar o tratamento térmico, foi realizado um segundo preenchimento com sol-gel de YBCO. Visto que no interior dos nanotubos das amostras de 1100 cP havia partículas de LSMO internamente, então a segunda etapa foi realizada com as amostras de menor viscosidade. Após o segundo tratamento térmico dos nanotubos de LSMO/YBCO, foram removidas as membranas de alumina e suas morfologias observadas com MEV, Figura 30.

Figura 30 – Imagens das amostras de nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO após o tratamento térmico e a remoção da membrana de alumina. As viscosidades do sol-gel de LSMO depositado são: a) e b) 10 cP, c) e d) 48 cP e f) e g) 104 cP.



Na Figura 30, nota-se que nas amostras apresentadas não ocorreu variação significativa na espessura das paredes dos nanotubos em comparação com aquelas da primeira etapa, Figura 26 e 27. No entanto, após a segunda etapa, as nanoestruturas estão mais porosas e não é possível

observar que ocorreu o segundo preenchimento com YBCO no interior dos nanotubos. Além disso, há resquícios da membrana de alumina.

Então, a fim de verificar se o sol-gel de YBCO conseguiu entrar nos nanotubos foram realizadas análises de EDS nas amostras de 48 e 104 cP, Figura 31 e 32 respectivamente. Os mapas composicionais presentes nessas figuras indicam a presença dos elementos dos compostos  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  homogeneamente distribuídos na amostra.

Figura 31 – Mapeamento químico dos nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO para viscosidade de 48 cP. A imagem central corresponde a região da amostras analisada. Cada uma das oito imagens coloridas estão relacionadas com a quantidade de contagem do respectivo elemento.

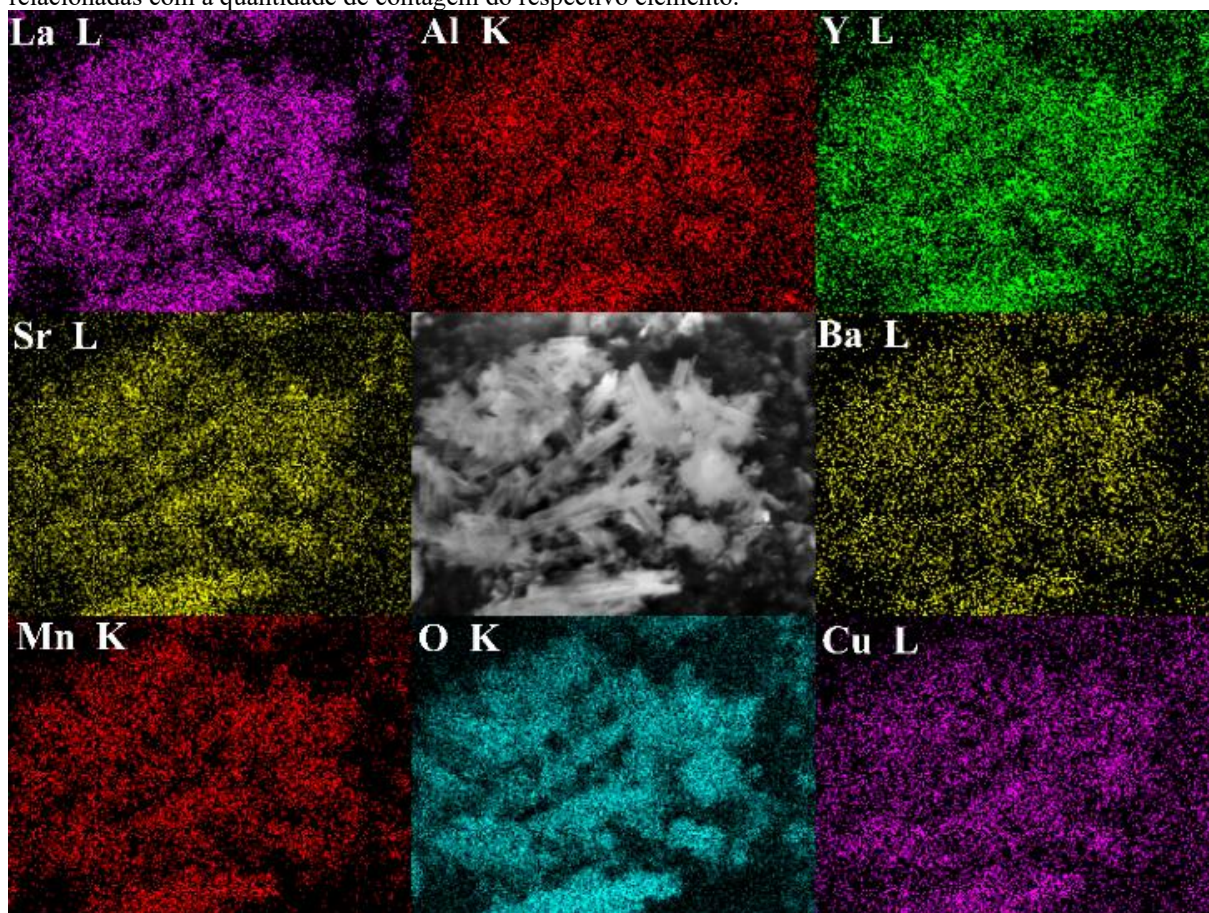


Tabela 3 – Composição elementar referente ao mapa da Figura 31. Na coluna de elementos é indicada qual camada eletrônica foi realizada a quantificação de átomos e massa. Para a quantificação elementar foi utilizado o método de correção ZAF.

Elemento	Contagem	Massa (%)	Quantidade de átomos (%)
O K	$6314 \pm 172$	$14.24 \pm 0.39$	$47.77 \pm 1.30$
Mn K	$2109 \pm 77$	$26.91 \pm 0.99$	$26.28 \pm 0.96$
Cu L	$883 \pm 111$	$4.58 \pm 0.57$	$3.87 \pm 0.49$
Sr L	$1936 \pm 107$	$3.86 \pm 0.21$	$2.36 \pm 0.13$
Y L	$595 \pm 134$	$1.15 \pm 0.26$	$0.69 \pm 0.16$
Ba L	----	----	----
La L	$5212 \pm 213$	$49.25 \pm 2.01$	$19.02 \pm 0.78$

Nas Tabela 3 e 4 estão apresentadas as análises elementares qualitativas que complementam as informações dos respectivos mapas composicionais. Pode-se observar que a amostra de LSMO/YBCO de 48 cP, não foi quantificado elemento bário, porque as camadas do espectro a serem analisadas estão na mesma faixa do lantânio. É importante esclarecer que apesar da quantificação química presente nas tabelas não indicar a estequiometria das fases cristalinas com precisão, esses resultados não comprometem os mapas composicionais que adquiridos a partir das amostras listadas.

Figura 32 – Mapeamento químico dos nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO para viscosidade de 104 cP. A imagem central corresponde a região da amostras analisada. Cada uma da oito imagens coloridas estão relacionadas com a quantidade de contagem do respectivo elemento.

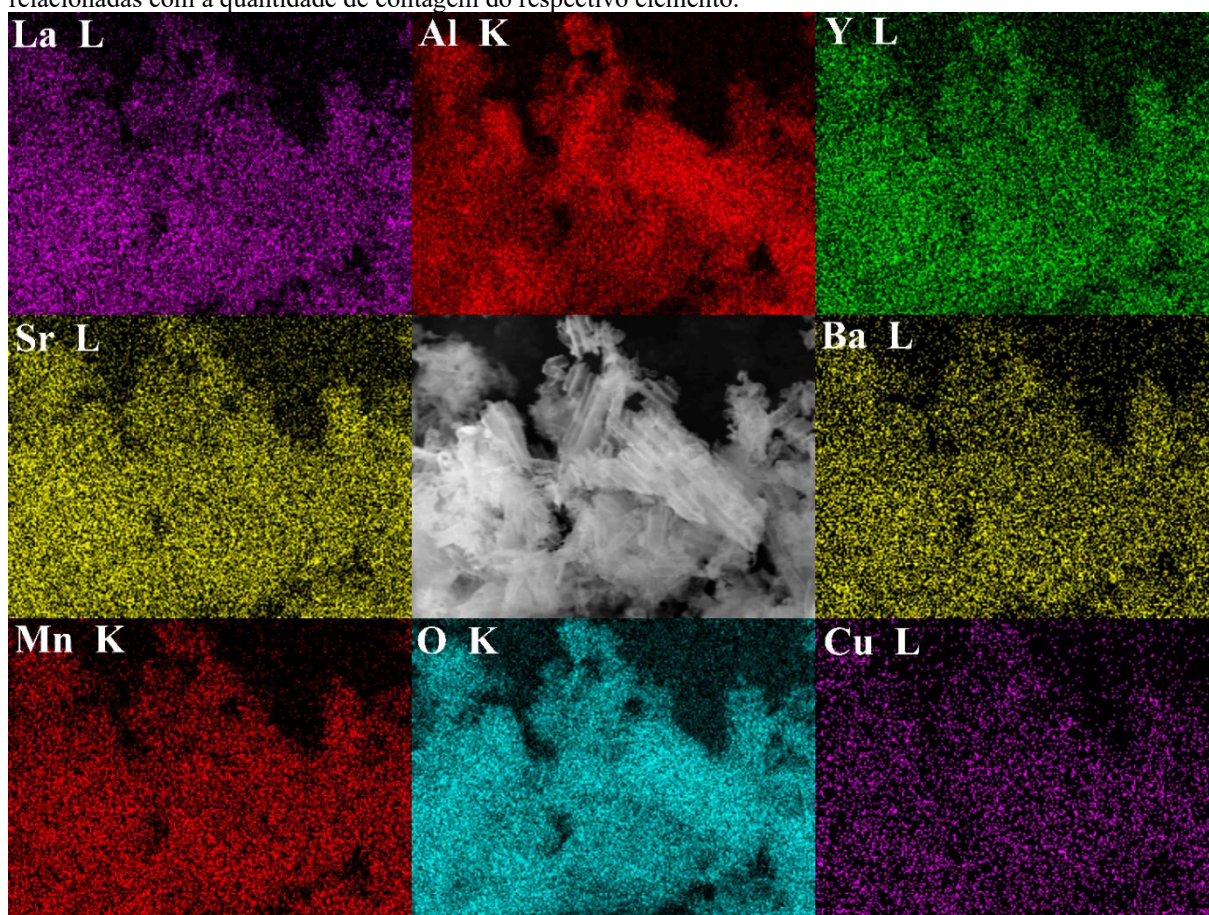


Tabela 4 – Composição elementar referente ao mapa da Figura 32. Na coluna de elementos é indicada qual camada eletrônica foi realizada a quantificação de átomos e massa. Para a quantificação elementar foi utilizado o método de correção ZAF.

Elemento	Contagem	Massa (%)	Quantidade de átomos (%)
O K	52664 ± 579	36.93 ± 0.41	68.08 ± 0.75
Al K	48143 ± 377	14.90 ± 0.12	16.29 ± 0.13
Mn K	12500 ± 308	11.14 ± 0.27	5.98 ± 0.15
Cu L	2067 ± 116	4.14 ± 0.23	1.92 ± 0.11
Sr L	7228 ± 478	2.91 ± 0.19	0.98 ± 0.06
Y L	8376 ± 377	3.11 ± 0.14	1.03 ± 0.05
Ba L	5453 ± 319	4.44 ± 0.26	0.95 ± 0.06
La L	25600 ± 391	22.44 ± 0.34	4.76 ± 0.07

A fim de verificar o comportamento magnético originado pela interação entre a fase LSMO e a YBCO dos nanotubos, foram realizadas as medidas de magnetização em função temperatura e do campo magnético aplicado Figura 33 e 34.

Figura 33 – Medidas de magnetização em função da temperatura (à esquerda) e em função do campo magnético aplicado (à direita) dos nanotubos de LSMO de viscosidade 10 cP preenchidos com YBCO.

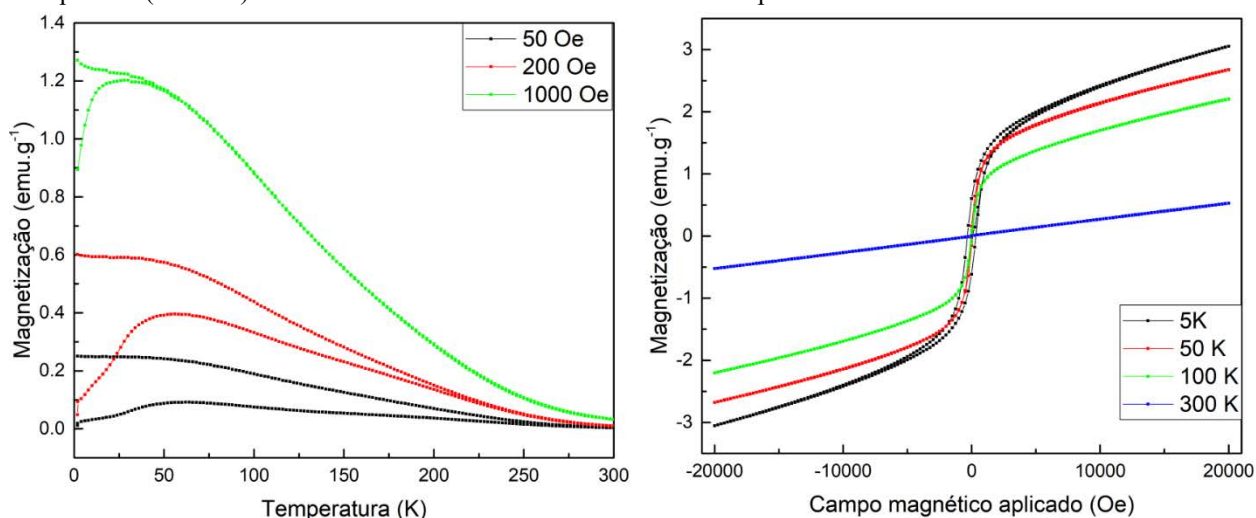
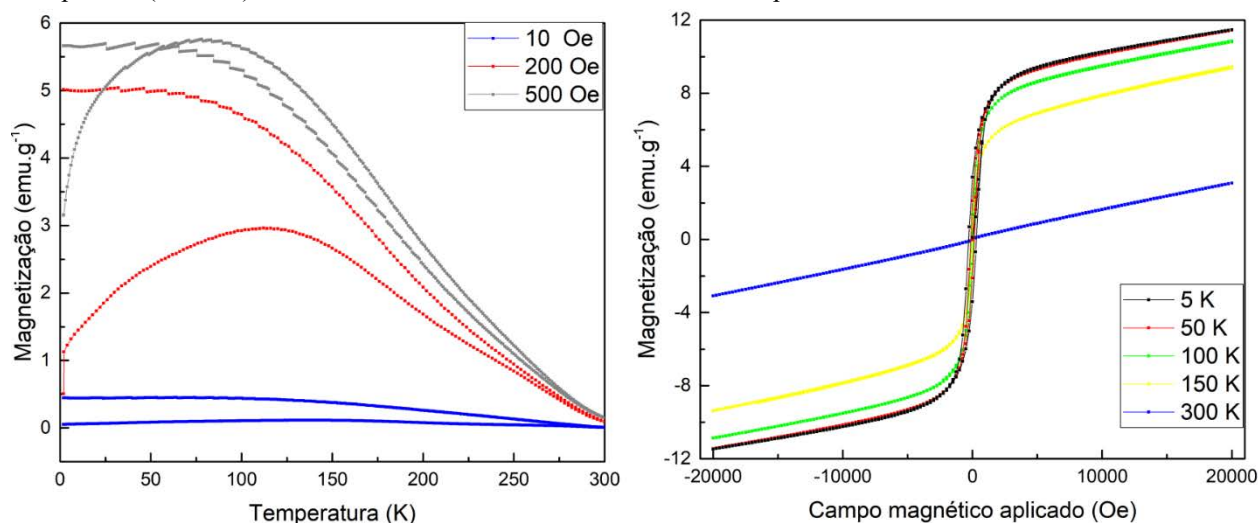


Figura 34 – Medidas de magnetização em função da temperatura (à esquerda) e em função do campo magnético aplicado (à direita) dos nanotubos de LSMO de viscosidade 104 cP preenchidos com YBCO.



Pode-se verificar que ocorreu mudança na intensidade e no formato da histerese das amostras após o preenchimento. Nas medidas de  $M \times H$ , verifica-se que não ocorre mais a saturação FM que inicialmente aparecia, além de as intensidades de magnetização serem menores comparadas com as mesma amostras sem YBCO, Figura 29. Porém, não é verificada presença de temperatura de transição supercondutora nem diamagnetismo nas medidas  $M \times T$  e  $M \times H$ .

De acordo com a literatura, há competição entre os ordenamentos FM e SC e essa característica é bem identificada em amostras *bulk*.<sup>(49, 50)</sup> Uma vez que essas amostras são nanométricas e os tubos não foram completamente preenchidos com YBCO, o FM gerado pelo LSMO pode estar suprimindo a supercondutividade.

Contudo, o fato de os dois conjuntos de amostras não apresentarem saturação, indica a presença de comportamento paramagnético. Isso pode ser um indicativo de que o material preenchido de YBCO não está com a fase cristalina supercondutora.

É importante notar que ocorreu também uma variação na temperatura de Curie das amostras de LSMO após o preenchimento com YBCO. A partir dos gráficos de  $M \times H$  das amostras 10 e 104 cP, observa-se que as histereses sem saturação diminuem a intensidade de magnetização até mudar o comportamento de FM para PM em temperatura próxima de 300 K.

---

## Conclusão

No presente trabalho, foi desenvolvida uma nova metodologia de rota química por sol-gel utilizando precursores organometálicos, ácidos orgânicos e álcool sem adição de polímero. Os resultados obtidos indicam que há viabilidade de sintetizar por meio de técnica de eletrofiação fibras supercondutoras de YBCO utilizando sol-gel sem PVP. Verificou-se que a viscosidade do sol-gel teve grande influência na morfologia das amostras pós-eletrofiação, no diâmetro das partículas e das fibras. Ao contrário do que foi verificado na literatura, a eletrofiação de cerâmicas sem polímero ou processo de polimerização é possível quando há controle do parâmetro de viscosidade. Além disso, constatou-se que a velocidade do coletor de eletrofiação não influencia na espessura das fibras eletrofiadas sem PVP, mas apenas na orientação delas. Após o tratamento térmico, as fibras obtidas com sol-gel de 340 cP e velocidade tangencial do coletor de  $2,7 \text{ m.s}^{-1}$  mantiveram a morfologia inicial. As fibras cerâmicas apresentaram a fase cristalina supercondutor confirmada por difratometria de raios X, o modo vibracional dos dopantes O(4) das cadeias de CuO e pela temperatura de transição supercondutora a 92 K, mesmo sem ter sido tratada em atmosfera oxidante. Para a aplicação das fibras, verificou-se que é possível dispersá-las sem que haja fratura das fibras.

O mesmo sistema de sol-gel sem PVP foi adaptado para realizar a deposição de LSMO em membranas de alumina anódica. Os resultados apresentados mostraram que a metodologia de preenchimento de membrana foi eficiente na obtenção de nanotubos. A identificação de fase cristalográfica do material mostrou que foi obtido o composto  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ . Além disso, verificou-se que a viscosidade do sol-gel teve influência no comportamento magnético das amostras. A temperatura de Curie para transição ferromagnética foi aumentada com a viscosidade e seus valores são maiores para nanoestrutura quando comparado com amostras *bulk*, contrariando o que é observado na literatura. Devido ao tamanho final das amostras, as nanoestruturas de 1100 mPa.s indicaram que pode haver comportamento do tipo *spin glass*.

Em relação aos nanotubos de LSMO preenchidos com YBCO, os resultados indicaram que a morfologia das nanoestruturas pouco alteraram. No entanto, os mapas composicionais indicaram a distribuição homogênea dos elementos do composto YBCO. As análises

comparativas das medidas magnéticas dessas amostras em relação aos nanotubos de LSMO, verificou que a temperatura de Curie reduziu após o preenchimento. O formato das curvas de magnetização em função da temperatura foi alterado e nos nanotubos de LSMO/YBCO não ocorreu saturação da magnetização em função do campo aplicado. Foram identificados comportamentos paramagnéticos possivelmente relacionados a porosidade e presença de YBCO. Não foi identificada transição supercondutora nessas amostras.

---

## Bibliografia

1. Linder J, Robinson JWA. **Superconducting spintronics**. Nat Phys. 2015;11(4):307–15.
2. Žutić I, Fabian J, Sarma S Das. **Spintronics: Fundamentals and applications**. Rev Mod Phys. 2004;76(2):323.
3. Arpaia R, Ejrnaes M, Parlato L, Tafuri F, Cristiano R, Golubev D, et al. **High-temperature superconducting nanowires for photon detection**. Phys C Supercond its Appl. 2015;509:16–21.
4. Natarajan CM, Tanner MG, Hadfield RH. **Superconducting nanowire single-photon detectors: physics and applications**. Supercond Sci Technol. 2012;25(6):63001.
5. Peng L, Hu L, Fang X. **Energy harvesting for nanostructured self-powered photodetectors**. Adv Funct Mater. 2014;24(18):2591–610.
6. Wu C-HH, Chou Y-TT, Kuo W-CC, Chen J-CJ-HCH, Wang L-MM, Chen J-CJ-HCH, et al. **Fabrication and characterization of high-Tc YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> nanoSQUIDs made by focused ion beam milling**. Nanotechnology. 2008;19(31):315304.
7. Qu Y, Duan X. **Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts**. Chem Soc Rev. 2013;42(7):2568–80.
8. Xu J, Wan Y, Huang Y, Wang Y, Qin L, Seo HJ. **Synthesis, surface properties and photocatalytic abilities of semiconductor In<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles**. Appl Surf Sci. 2016;389:639–44.
9. Jiles D. **Introduction to the electronic properties of materials**. 2 ed. CRC press; 2001. 418 p.
10. Riedel R, Chen I-W. **Ceramics Science and Technology, Volume 2: Materials and Properties**. John Wiley & Sons; 2010. 862 p.
11. Carter CB, Norton MG. **Ceramic materials: science and engineering**. 2 ed. Springer; 2013. 712 p.
12. Klusek Z, Pierzgalski S, Datta S. **Insulator-metal transition on heavily reduced TiO<sub>2</sub> (1 1 0) surface studied by high temperature-scanning tunnelling spectroscopy (HT-STS)**. Appl Surf Sci. 2004;221(1–4):120–8.

13. Coey JMD. **Magnetism and magnetic materials**. New York: Cambridge University Press; 2010. 614 p.
14. Krishnan KM. **Fundamentals and Applications of Magnetic Materials**. Oxford: Oxford University Press; 2016. 794 p.
15. Wu MK, Ashburn JR, Torng CJ, Hor PH, Meng RL, Gao L, et al. **Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure**. Phys Rev Lett. 1987;58(9):908–10.
16. Dagotto E. **Correlated electrons in high-temperature superconductors**. Rev Mod Phys. 1994;66(3):763–840.
17. Keimer B, Kivelson SA, Norman MR, Uchida S, Zaanen J. **From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides**. Nature. 2015;518(7538):179–86.
18. Cesaria, M., Caricato, A. P., Maruccio, G., & Martino, M. **LSMO–growing opportunities by PLD and applications in spintronics**. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 292, No. 1, p. 012003). IOP Publishing.
19. Jadhav, S. V., Nikam, D. S., Khot, V. M., Mali, S. S., Hong, C. K., & Pawar, S. H. (2015). **PVA and PEG functionalised LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia application**. Materials Characterization, 102, 209-220.
20. Li, J. Q., & Xiao, P. (2001). **Fabrication and characterisation of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>/metal interfaces for application in SOFCs**. Journal of the European Ceramic Society, 21(5), 659-668.
21. Hemberger J, Krimmel A, Kurz T, Von Nidda H-AK, Ivanov VY, Mukhin AA, et al. **Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.4 < x < 0.85)**. Phys Rev B. 2002;66(9):94410.
22. Riedel R, Chen I-W. **Ceramics Science and Technology, Volume 3: Synthesis and Processing**. Weinheim: John Wiley & Sons; 2012. 531 p.
23. López TM, Avnir D, Aegerter MA. **Emerging fields in sol-gel science and technology**. Springer US; 2003. 454 p.
24. Brinker CJ, Scherer GW. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic press; 1990. 908 p.
25. Guozhong C. **Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications**. London: Imperial College Press; 2004. 433 p.
26. Mitchell GR. **Electrospinning: principles, practice and possibilities**. Royal Society of Chemistry; 2015. 276 p.

27. Teo WE, Ramakrishna S. **A review on electrospinning design and nanofibre assemblies.** Nanotechnology. 2006;17(14).
28. Yuh J, Perez L, Sigmund WM, Nino JC. Electrospinning of complex oxide nanofibers. Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures. 2007;37(1–2):254–9.
29. Li D, Xia Y. **Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?** Adv Mater. 2004;16(14):1151–70.
30. Aruna, S. T., Balaji, L. S., Kumar, S. S., & Prakash, B. S. **Electrospinning in solid oxide fuel cells—A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017, 67, 673-682.
31. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. **Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications.** Chemical reviews. 2019; 119(8), 5298-5415.
32. Li, Z., Liu, S., Song, S., Xu, W., Sun, Y., & Dai, Y. **Porous ceramic nanofibers as new catalysts toward heterogeneous reactions.** Composites Communications. 2019, 15, 168-178.
33. Mercante, L. A., Andre, R. S., Mattoso, L. H., & Correa, D. S. **Electrospun ceramic nanofibers and hybrid-nanofiber composites for gas sensing.** ACS Applied Nano Materials. 2019, 2(7), 4026-4042.
34. Son, W. K., Cho, D., & Park, W. H. **Direct electrospinning of ultrafine titania fibres in the absence of polymer additives and formation of pure anatase titania fibres at low temperature.** Nanotechnology. 2005, 17(2), 439.
35. Cao G, Liu D. **Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays.** Adv Colloid Interface Sci. 2008;136(1–2):45–64.
36. Nasui M, Bogatan C, Ciontea L, Petrisor T. **Synthesis, crystal structure modeling and thermal decomposition of yttrium propionate  $[Y_2(CH_3CH_2COO)_6 \cdot H_2O] \cdot 3.5H_2O$ .** J Anal Appl Pyrolysis. 2012;97:88–93.
37. Mos RB, Nasui M, Gabor MS, Varga R, Ciontea L, Petrisor T, et al. **Synthesis, crystal structure and thermal decomposition study of a new barium acetato-propionate complex.** J Anal Appl Pyrolysis. 2011;92(2):445–9.
38. Nasui M, Mos RB, Jr TP, Gabor MS, Varga RA, Ciontea L, et al. **Synthesis , crystal structure and thermal decomposition of a new copper propionate  $[Cu(CH_3CH_2COO)_2] \cdot 2H_2O$ .** J Anal Appl Pyrolysis. 2011;92(2):439–44.
39. Bernardi JC, Modesto DA, Medina MS, Zenatti A, Venâncio EC, Leite ER, et al. **Superconductor  $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$  compounds prepared by electrospinning.** Mater Res Express. 2019;6(8):86001.

40. Modesto, D. A. **Síntese e caracterização de nanofios supercondutores de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  por preenchimento de membrana via sol-gel.** 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado). Curso: Nanociências e materiais avançados, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2016.
41. Hong, S., Cheong, H., & Park, G. **Raman analysis of a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin film with oxygen depletion.** Physica C: Superconductivity. 2010, 470(7-8), 383-390.
42. Bukowski Z, Klamut J, Troć R, Bukowski Z, Horyń R, Klamut J. **Possible antiferromagnetic ordering in  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Paramagnetic behaviour of  $\text{BaCuO}_2$ .** Phys Lett A. 1987;125(4):222–4.
43. Rørvik PM, Tadanaga K, Tatsumisago M, Grande T, Einarsrud MA. **Template-assisted synthesis of  $\text{PbTiO}_3$  nanotubes.** J Eur Ceram Soc. 2009;29(12):2575–9.
44. Dhahri J, Zemni S, Cherif K, Dhahri J, Oumezzine M, Ghedira M, et al. **The effect of deficit of strontium on structural, magnetic and electrical properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  manganites.** J Alloys Compd. 2005;394(1–2):51–7.
45. Kumaresavanji M, Sousa CT, Pires A, Pereira AM, Lopes AML, Araujo JP. **Room temperature magnetocaloric effect and refrigerant capacitance in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanotube arrays.** Appl Phys Lett. 2014;105(8):0–5.
46. Lang XY, Zheg WT, Jiang Q. **Size and interface effects on ferromagnetic and antiferromagnetic transition temperatures.** Phys Rev B 2006;73(22):224444.
47. Lu R, Yang S, Li Y, Chen K, Jiang Y, Fu B, et al. **High temperature spin-glass-like transition in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanofibers near the Curie point.** Phys Chem Chem Phys. 2017;19(25):16731–6.
48. Yang, Z., Lange, M., Volodin, A., Szymczak, R., & Moshchalkov, V. V. **Domain-wall superconductivity in superconductor–ferromagnet hybrids.** Nature materials. 2004, 3(11), 793-798.
49. Yang, Z., Lange, M., Volodin, A., Szymczak, R., & Moshchalkov, V. V. **Domain-wall superconductivity in superconductor–ferromagnet hybrids.** Nature materials. 2004, 3(11), 793-798.
50. Chakhalian, J., Freeland, J. W., Srajer, G., Strempfer, J., Khaliullin, G., Cezar, J. C., ... & Keimer, B. **Magnetism at the interface between ferromagnetic and superconducting oxides.** Nature Physics. 2006, 2(4), 244-248.