

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA 'JÚLIO DE MESQUITA FILHO'
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

EDIMAR APARECIDO DOS SANTOS DURAN

Análise sistemática da interação da Ag em nanofibras cerâmicas de
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

ILHA SOLTEIRA - SP
2024



Edimar Aparecido dos Santos Duran

Análise sistemática da interação da Ag em nanofibras cerâmicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador:

Prof^o Dr^o Rafael Zadorosny

Coorientadores:

Prof^o Dr^o Enésio Marinho da Silva Junior

Prof^o Dr^o Rodolfo Enrique Izquierdo Soto

Ilha Solteira - SP
2024

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

D948a Duran, Edimar Aparecido dos Santos.
Análise sistemática da interação da Ag em nanofibras cerâmicas de YBa₂Cu₃O₇ / Edimar Aparecido dos Santos Duran. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2024
95 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2024

Orientador: Rafael Zadorosny
Co-orientador: Enésio Marinho da Silva Junior
Co-orientador: Rodolfo Enrique Izquierdo Soto

Inclui bibliografia

1. Cerâmica Supercondutora (YBCO). 2. Iação por Sopros em Solução (SBS). 3. Teoria do Funcional da Densidade (DFT).


Amanda Sertori dos Santos

Bibliotecária - CRB/8-9061
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao
Usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

IMPACTOS SOCIOECONÔMICOS E CIENTÍFICOS

O estágio atual do desenvolvimento tecnológico demanda avanços rápidos em tecnologias quânticas, incluindo circuitos, sensores e computadores. Essa realidade impõe desafios significativos ao sistema educacional brasileiro, especialmente no que se refere à abordagem da física quântica. A inclusão do estudo de materiais supercondutores revela-se de grande relevância, tanto no ensino – por tratar-se de um fenômeno de origem quântica com propriedades macroscópicas – quanto na pesquisa, por ser essencial ao desenvolvimento de tecnologias quânticas avançadas. O presente trabalho dedica-se ao aprofundamento do estudo sobre as propriedades de nanofibras de supercondutores cerâmicos, que apresentam elevado potencial para a aplicação em circuitos quânticos. Esta pesquisa está alinhada ao ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura), contribuindo diretamente para o avanço tecnológico e o estímulo à inovação. Além disso, a eficiência energética proporcionada por esses materiais encontra-se em consonância com os princípios do ODS 13 (Ação contra a Mudança Global do Clima), ao promover soluções tecnológicas mais sustentáveis. No âmbito social, destaca-se a contribuição para a formação de recursos humanos altamente qualificados, por meio de estudos que envolvem tanto abordagens teóricas – como a simulação da estrutura atômica dos materiais – quanto experimentais, com a fabricação e caracterização desses materiais. Essa iniciativa reforça as competências científicas e tecnológicas no Brasil, alinhando-se aos objetivos do ODS 4 (Educação de Qualidade).

SOCIOECONOMIC AND SCIENTIFIC IMPACTS

The current stage of technological development demands rapid advances in quantum technologies, including circuits, sensors, and computers. This reality poses significant challenges to the Brazilian educational system, especially regarding the teaching of quantum physics. The inclusion of the study of superconducting materials is highly relevant, both in education – as it is a quantum phenomenon with macroscopic properties – and in research, as it is essential for the development of advanced quantum technologies. This work is dedicated to deepening the study of the properties of ceramic superconducting nanofibers, which show great potential for application in quantum circuits. This research aligns with SDG 9 (Industry, Innovation, and Infrastructure), directly contributing to technological progress and fostering innovation. Additionally, the energy efficiency provided by these materials aligns with the principles of SDG 13 (Climate Action) by promoting more sustainable technological solutions. On the social front, the contribution to the formation of highly qualified human resources stands out, involving studies that encompass both theoretical approaches – such as simulating the atomic structure of materials – and experimental ones, including the fabrication and characterization of these materials. This initiative strengthens scientific and technological competencies in Brazil, aligning with the objectives of SDG 4 (Quality Education).

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ANÁLISE SISTEMÁTICA DA INTERAÇÃO DE Ag EM NANOFIBRAS
CERÂMICAS DE YBa₂Cu₃O₇

AUTOR: EDIMAR APARECIDO DOS SANTOS DURAN

ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY

COORIENTADOR: ENESIO MARINHO DA SILVA JUNIOR

COORIENTADOR: RODOLFO ENRIQUE IZQUIERDO SOTO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais,
área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Dr. RODOLFO ENRIQUE IZQUIERDO SOTO (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP



Prof. Dr. DAVI ARAUJO DALBUQUERQUE CHAVES (Participação Virtual)
Department of Physics and Astronomy / Universidade Católica de Lovaina - KU Leuven (Bélgica)

Profa. Dra. LIDIA CARVALHO GOMES (Participação Virtual)
Departamento de Física / Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Ilha Solteira, 29 de novembro de 2024

AGRADECIMENTOS

"O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada. Caminhando e semeando, no fim terás o que colher."

Cora Coralina

A pós-graduação, tanto o curso de mestrado quanto doutorado, embora não seja formalmente reconhecida como uma experiência de trabalho no mercado, representa um período significativo de crescimento acadêmico, pessoal e, sobretudo, profissional. Durante esse processo, desenvolvemos uma série de soft skills que são fundamentais no ambiente de trabalho e na sociedade de maneira geral. Entre essas habilidades, destacam-se a comunicação eficaz, o trabalho em equipe, a resolução de problemas, a adaptabilidade, a gestão de tempo, entre muitas outras competências essenciais para o sucesso profissional. Agradeço aos meus orientadores, Prof. Rafael Zadorosny, Prof. Enésio Marinho da Silva Júnior e Prof. Rodolfo Enrique Izquierdo Soto, por me possibilitarem e incentivarem a desenvolver essas e outras habilidades continuamente.

Ao analisarmos a história da ciência, percebemos que ela se configura como um processo essencialmente coletivo, raramente (ou nunca) acontecendo de forma puramente individual. O conteúdo aqui apresentado é um trabalho que possui diversas contribuições, e agradeço a todos os meus colegas e amigos do GSMA, ATOMISA, e da pós-graduação (Luís e Marco), pelo auxílio no trabalho e pelas inúmeras discussões.

Agradeço também pela infraestrutura e recursos fornecidos pelo Departamento de Física e Química - FEIS - UNESP, LNnano - CNPEM, CENAPAD e do GridUnesp.

Agradeço também à Prof. Dra. Agda Eunice de Souza Albas, de Presidente Prudente, pelas caracterizações termogravimétricas, ao Prof. Dr. Fernando de Paula e Prof. Dr. José Malmonge do grupo de polímeros pelo apoio nas caracterizações por DRX. Em especial, agradeço à Prof. Dra. Cibely da Silva Martin Sonvesso, cujas conversas fora das salas de aula contribuíram significativamente para o meu desenvolvimento acadêmico e pessoal. À CAPES (código 001), pela bolsa de estudo e financiamentos da pós-graduação.

Por fim, um agradecimento especial à minha família, cujo apoio emocional foi fundamental. Aos meus pais, por acreditarem no meu potencial e por sempre me incentivarem a seguir meus sonhos. Às minhas irmãs, por entenderem minhas ausências e por estarem sempre presentes nos momentos de alegria e dificuldade.

A todos vocês, meu sincero obrigado.

RESUMO

A incorporação de prata (Ag) na cerâmica YBCO tem sido amplamente estudada devido às melhorias nas propriedades mecânicas, como resistência à flexão, tração e redução de trincas, além de aprimorar as propriedades supercondutoras, como temperatura crítica (T_c) e densidade de corrente (J_c). A maior parte das pesquisas concentra-se em materiais do tipo *bulk*, com uso de técnicas de reações de estado sólido, enquanto as abordagens para nanofilmes, nanofios e rotas químicas são menos exploradas. Recentemente, foi desenvolvida uma solução precursora pela rota *one-pot* para aplicação no sistema *solution blow spinning* (SBS), permitindo a inserção de prata de forma química e demonstrando a redução de 30°C na temperatura de transição de fase. Em concentrações elevadas, a prata também aumenta o contorno de grão e melhora as propriedades J_c e T_c . Contudo, permanecem dúvidas sobre os efeitos da prata na estrutura da cerâmica, como a formação de compostos, a localização da prata nos contornos de grão e a possível substituição de átomos estruturais. Esta dissertação investiga a inserção de prata por meio da rota química *one-pot* e o processamento via SBS, com o objetivo de compreender as interações da prata durante a síntese e suas implicações na estrutura cerâmica, além de avaliar sua viabilidade para *Superconducting Nanowire Single-Photon Detectors* (SNSPDs). A pesquisa experimental mostrou que a prata altera a viscosidade da solução precursora, possivelmente devido a modificações na conformação do polímero PVP, além de reduzir a temperatura de degradação do polímero. A formação das nanofibras foi impactada, com amostras contendo 30 % de prata apresentando estrutura menos definida, sem as características típicas de fibras. Análises de Difractometria de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) confirmaram a formação de prata metálica e a presença de fases secundárias, com alterações nos estados químicos do material. No espectro Raman, observou-se uma modificação nos modos vibracionais, indicando que a prata ou as fases secundárias podem influenciar os modos $A\gamma$ das cadeias CuO. Modelagens de primeiros princípios sugeriram que a prata pode substituir os átomos de Y e Cu, o que altera os portadores de carga e, conseqüentemente, as propriedades supercondutoras do YBCO, além de modificar os parâmetros de rede. No estudo inicial de contorno de grão, as modelagens dos clusters de prata indicaram que a prata tende a formar aglomerados (Ag_n , com $n > 10$) nos estados catiônico, neutro e aniônico. Para os clusters neutros, o Ag_{14}^0 apresentou maior estabilidade e menor reatividade, enquanto os clusters catiônicos e aniônicos Ag_{13}^+ e Ag_{13}^- foram mais estáveis e menos reativos. Os clusters Ag_{13}^0 , Ag_{10}^- e Ag_{12}^+ apresentaram maior facilidade para interações. Esses resultados oferecem uma visão inicial sobre as interações dos clusters de prata com a estrutura do YBCO, bem como sobre os efeitos que esta estrutura pode ter nos clusters.

Palavras-chave: Cerâmica Supercondutora (YBCO), Fiação por sopro em solução (SBS), Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

ABSTRACT

The incorporation of silver (Ag) into YBCO ceramics has been widely studied due to its improvements in mechanical properties, such as flexural strength, tensile strength, and crack reduction, as well as its enhancement of superconducting properties like critical temperature (T_c) and current density (J_c). Most research focuses on bulk materials, utilizing solid-state reaction techniques, while approaches for thin films, nanowires, and chemical routes are less explored. Recently, a precursor solution was developed using the *one-pot* route for application in the *solution blow spinning* (SBS) system, enabling silver incorporation via a chemical route, which demonstrated a reduction of 30°C in the phase transition temperature. At high concentrations, silver also increases the grain boundary and improves J_c and T_c . However, questions remain regarding the effects of silver on the ceramic structure, such as the formation of composites, the location of silver at grain boundaries, and the possible substitution of structural sites by silver. This dissertation investigates the incorporation of silver via the *one-pot* chemical route and processing by SBS, with the aim of understanding the interactions of silver during synthesis and its influence on the ceramic structure, as well as evaluating its potential for *Superconducting Nanowire Single-Photon Detectors* (SNSPDs). Experimental research showed that silver significantly alters the viscosity of the precursor solution, likely due to modifications in the conformation of the PVP polymer, as well as reducing the polymer degradation temperature. The formation of nanofibers was also impacted, with samples containing 30 % silver showing a less defined structure without the typical characteristics of fibers. X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analyses confirmed the formation of metallic silver and the presence of secondary phases, with changes in the chemical states of the material. In the Raman spectrum, a modification in the vibrational modes was observed, suggesting that silver or the secondary phases could influence the A_g modes of the CuO chains. First-principles modeling indicated that silver could substitute Y and Cu atoms, which alters charge carriers and, consequently, the superconducting properties of YBCO, as well as modifies lattice parameters. In the initial grain boundary study, modeling of the silver clusters indicated that silver tends to form agglomerates (Ag_n , with $n > 10$) in cationic, neutral, and anionic states. For neutral clusters, Ag_{14}^0 showed the highest stability and lowest reactivity, while the cationic and anionic clusters, Ag_{13}^+ and Ag_{13}^- , were the most stable and least reactive. Clusters Ag_{13}^0 , Ag_{10}^- , and Ag_{12}^+ showed greater ease for interactions. These results provide an initial insight into the interactions between silver clusters and the YBCO structure, as well as the effects the YBCO structure may have on silver clusters.

Keywords: Superconducting Ceramics (YBCO), Solution Blow Spinning (SBS), Density Functional Theory (DFT)

LISTA DE FIGURAS

1.1	Produção científica entre 1989 e 2024 sobre pesquisas relacionadas ao aprimoramento das propriedades mecânicas da cerâmica YBCO.	2
1.2	Nuvem de palavras com os termos mais frequentes relacionados às propriedades mecânicas da cerâmica YBCO.	3
2.1	Solução Precursora Estabilizada em Condições Ideais para Processamento em SBS, sob uma iluminação externa.	7
2.2	Representação dos resultados das medições da temperatura no equipamento.	9
2.3	Tratamento térmico a) realizado para ocorrer a eliminação dos componentes orgânicos, b) para ocorrer a formação de fase da cerâmica.	10
2.4	Estrutura cristalina do YBCO. Supercélula $2 \times 2 \times 1$, onde as esferas em verde, azul, vermelho e ciano representam respectivamente os elementos de Ba, Cu, O e Y.	13
3.1	Viscosidade das amostras produzidas em $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a relação de concentração de cations por mero.	16
3.2	Espectro de infravermelho para as amostras Y0Ag, Y0.2Ag e Y30Ag, na figura estão marcados os principais grupos funcionais da estrutura polimérica, com destaque para o grupo que se encontra em 1600 cm^{-1} , em que é possível notar uma alteração na vibração de estiramento do grupo C=O.	17
3.3	Curvas de perda de massa das amostras a) sem adição de prata, b) com adição de 2 wt% Ag e c) com adição de 30 wt%. O painel d) mostra as curvas de DTA das três amostras, onde a altra concentração de Ag diminui em $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ a temperatura de máxima degradação do PVP.	18
3.4	a) Imagem de MEV sem segmentação, b) Imagem segmentada com uso do Weka Segmentation [1] e de c) a f) são mostradas as segmentações realizadas pelo DiameterJ [2].	20
3.5	Imageamento por MEV, gráficos de orientação, e distribuição de diâmetros para as amostras: a) Y0Ag b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag, tratadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o coletor primário. As suas segmentações se encontram no Apêndice C Figura C.1.	21
3.6	Imageamento por MEV, gráficos de orientação, e distribuição de diâmetros para as amostras: a) Y0Ag b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag, tratadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o coletor primário. As devidas segmentações estão no Apêndice C Figura C.3.	23

3.7	Diâmetro médio dos fios das amostras (tratadas a 600 °C) coletadas nos diferentes coletores. Os dados do primeiro coletor estão apresentados na cor preta e os do segundo coletor, na cor vermelha.	24
3.8	Imageamento por MEV, gráficos de orientação, e distribuição de diâmetros para as amostras: a) Y0Ag b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag, tratadas em 895 °C para o coletor primário. Suas segmentações se encontram no Apêndice C Figura C.2.	25
3.9	Análise do DTA para as amostras puras até 10 % de Ag. Com relação à identificação dos picos, a letra A representa o <i>melting</i> parcial do YBCO, a letra B representa a fusão da prata, a letra C a fase cristalina do Y123 e a letra D refere-se à formação da fase secundária BaCuO ₂ . Adaptado da Ref. [3].	26
3.10	Difratograma a) das amostras Y0Ag, Y0.2Ag, Y2Ag, Y20Ag e Y30Ag. Em b) mostra-se uma ampliação da região do pico principal, evidenciando os planos [103] e [013] e, no painel c) a evolução dos picos em 58,2° e 58,76°, referentes aos plano [213] e sua respectiva inversão de intensidades com a variação da concentração de Ag.	28
3.11	Espectro Raman realizado com laser de 514 nm para as amostras de Y0Ag, Y0.2Ag, Y2Ag, Y20Ag e Y30Ag, a) com a subtração de uma linha base, b) apenas com a normalização do espectro.	29
3.12	Relação entre os modos vibracionais A _γ e B _γ	30
3.13	De convoluções dos espectros Raman, para as amostras: a) Y0Ag, Y0.2Ag, Y2Ag, Y20Ag e Y30Ag.	32
3.14	Espectro total do XPS para todas as amostras.	33
3.15	Espectro característico do Y3d, para as amostras a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) 2Ag, d) 20Ag e e) Y30Ag.	34
3.16	Espectro característico do Ba3d, para as amostras a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag, e) Y30Ag.	35
3.17	Espectro característico do Ba4d, para as amostras a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag, e) Y30Ag.	35
3.18	Espectro característico do Cu2p _{3/2} , para as amostras a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag, e) Y30Ag.	36
3.19	Espectro característico do O1s, para as amostras a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag, e) Y30Ag.	37
3.20	Espectro característico da Ag3d, para as amostras a) Y0.2Ag, b) Y2Ag, c) Y20Ag, d) Y30Ag.	38
4.1	No painel à esquerda são apresentadas as estruturas de bandas eletrônicas. O painel à direita mostra a densidade de estados projetados (PDOS).	40
4.2	Região de potenciais químicos estáveis à formação de YBCO, no plano $\Delta\mu_{Cu}$, $\Delta\mu_Y$, com $\Delta\mu_{Ba} = 0$ e $\Delta\mu_O = 0$	42
4.3	Notação de Kröger-Vink.	42

4.4	a) Célula unitária com demonstração das vacâncias estudada b) Célula unitária com demonstração das substituições realizadas.	43
4.5	Energias calculadas para remoção ou ligação de elétrons dos Ag_n^0 , com $n \leq 15$: a) Potencial de ionização IP. b) Afinidade eletrônica EA.	47
4.6	a) Energias de coesão calculadas para os <i>clusters</i> Ag_n^0 , com $n \leq 15$, b) a energia de dissociação para um átomo de Ag.	48
4.7	Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO dos <i>clusters</i> neutros: a) Ag_{10}^0 , b) Ag_{11}^0 , c) Ag_{12}^0 d) Ag_{13}^0 e) Ag_{14}^0 e (f) Ag_{15}^0 . Em (g), gráfico comparativo das energias dos orbitais HOMO e LUMO em linha, acompanhado da variação do <i>gap</i> energético ilustrada por barras.	50
4.8	a) Energias de coesão calculadas para os <i>clusters</i> Ag_n^+ , com $n \leq 15$, b) energia de dissociação para um átomo de Ag.	51
4.9	Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO dos <i>clusters</i> cationico: a) Ag_{10}^+ , b) Ag_{11}^+ , c) Ag_{12}^+ d) Ag_{13}^+ e) Ag_{14}^+ e f) Ag_{15}^+ . Em g), gráfico comparativo das energias dos orbitais HOMO e LUMO em linha, acompanhado da variação do <i>gap</i> energético ilustrada por barras.	52
4.10	a) Energias de coesão calculadas para os <i>clusters</i> Ag_n^- , com $n \leq 15$. b) Energia de dissociação para um átomo de Ag.	53
4.11	Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO dos <i>clusters</i> anionico: HOMO e LUMO dos <i>clusters</i> a) Ag_{10}^- , b) Ag_{11}^- , c) Ag_{12}^- d) Ag_{13}^- e) Ag_{14}^- e f) Ag_{15}^- . Em g), gráfico comparativo das energias dos orbitais HOMO e LUMO em linha, acompanhado da variação do <i>gap</i> energético ilustrada por barras.	54
A.1	Proposta da interação entre os metais e as interfaces da célula do YBCO.	72
B.1	Geometrias dos Clusters neutrais Ag_n , para $n < 16$	77
B.2	Geometrias dos Clusters cationicos Ag_n^+ , para $n < 16$	77
B.3	Geometrias dos Clusters anionicos Ag_n^- , para $n < 16$	78
C.1	Imagens de segmentação do primeiro coletor tratado em 600 °C, a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag	79
C.2	Imagens de segmentação do primeiro coletor tratado em 895 °C, a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag	80
C.3	Imagens de segmentação do segundo coletor tratado em 600 °C, a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag	80
E.1	Representação gráfica da resistividade do Mercúrio a baixa temperatura. Adaptado da Ref. [4]	83
E.2	Diagrama esquemático dos parâmetros críticos T_c , densidade de corrente crítica J_c e campo magnético crítico superior H_c de um supercondutor. Adaptada da Ref. [5]	84
E.3	Efeito Meissner. Comparação do comportamento do campo magnético próximo a um condutor comum e a um supercondutor. Adaptado da Ref [6]	85

E.4	Calor específico do alumínio no estado supercondutor e normal. Adaptado da Ref [4]	86
E.5	Representação magnética em um a) supercondutor do Tipo I e em um b) Supercondutor do Tipo II. Adaptada da Ref. [6]	86
E.6	Representação da célula unitária de uma estrutura perovskita. Adaptada da Ref [7,8]	86
E.7	Representação da estrutura cristalina a) Ortorrômbica e c) Tetragonal, b) apresentação dos planos oxidos, d) e e) dependência da estequiometria de oxigênio para na resistividade e na T_c . Adaptada da Ref. [9]	87
F.1	Formulação autoconsistente do método de Kohn-Sham	94

LISTA DE TABELAS

2.1	Apresentação dos dados dos cálculos estequiométricos, incluindo quantidades de prata, acetato de prata e massa do polímero.	8
2.2	Parâmetros experimentais na utilização do SBS nas amostras.	9
2.3	Informações das estruturas dos compostos utilizados nos cálculos.	13
3.1	Proporção entre Cu^{2+} e Cu^{3+} para as amostras Y0Ag, Y0.2Ag, Y2Ag, Y20Ag e Y30Ag	36
3.2	Porcental de Oxigênio na rede cristalina, e na superfície	37
4.1	Parâmetros estruturais calculados de YBCO, incluindo as constantes de rede a , b e c . Os valores entre parênteses representam os erros percentuais em relação aos valores experimentais.	39
4.2	Tabela potenciais químicos dos elementos.	41
4.3	Entalpia do sistema e das fases competidoras.	41
4.4	Energia de formação de defeito de diferentes vacâncias na cerâmica YBCO em um sistema ideal.	43
4.5	Energia de formação de defeito de diferentes vacâncias na cerâmica YBCO.	44
4.6	Variação do potencial químico do Oxigênio e da energia de formação de defeitos, com uma variação de temperatura de 50-300 K.	45
4.7	Energia de formação de defeito realizando sua substituição pela Ag na região do mapa de potencial.	46
B.1	Dados das simulações do cluster de Ag, com o funcional M06	74
B.2	Dados das simulações do cluster de Ag, com o funcional PBE	75
E.1	Parâmetros do supercondutor YBCO-123. Os valores apresentados podem ser modificados dependendo do processo de fabricação ou da introdução de outras fases, como impurezas ou dopantes. Adaptado de [10].	88

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Contexto da pesquisa	1
1.2	Objetivos	4
1.3	Estrutura do Trabalho	5
2	Metodologia	6
2.1	Metodologia Experimental	6
2.1.1	Síntese da solução precursora	6
2.1.2	Produção das nanofibras	8
2.1.3	Tratamento térmico	9
2.2	Metodologia Teórica	10
2.2.1	Termodinâmica de defeitos pontuais	10
2.2.2	Modelagem de cluster de Ag	14
3	Resultados e Discussão: Experimental	15
3.1	Solução Precursora	15
3.1.1	Viscosidade	15
3.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	16
3.1.3	Análise Térmica	17
3.2	Análise morfológica	19
3.3	Análise estrutural - Experimental	26
3.3.1	Análise Térmica	26
3.3.2	Difração de Raios-X	27
3.3.3	Espectroscopia Raman	28
3.3.4	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-x	31
4	Resultados e Discussão: Teórico	39
4.1	Análise estrutural da célula unitária prístina do YBCO	39

4.2	Termodinâmica de formação de defeitos	40
4.3	<i>Clusters</i> de Prata	46
4.3.1	<i>Clusters</i> neutrais de prata Ag_2 à Ag_{15}	47
4.3.2	<i>Clusters</i> catiônicos de prata Ag_2^+ à Ag_{15}^+	51
4.3.3	<i>Clusters</i> aniônicos de Ag_2^- à Ag_{15}^-	53
5	Contribuições do Autor e das Colaborações	56
6	Considerações Finais	58
	Referências	60
A	Proposta de trabalhos futuros	72
A.1	Contorno de grão	72
A.2	Dopagem com Ag	73
B	Dados ONION-DFT	74
C	Microscopias eletrônicas de varreduras complementares.	79
C.1	Imagens de Segmentação	79
D	Produção de Acadêmica	81
E	Supercondutividade	82
E.1	Contexto histórico da supercondutividade	82
E.1.1	Supercondutores do Tipo I e do Tipo II	84
E.1.2	Supercondutores de alta temperatura crítica	84
E.1.3	Composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	87
F	Teoria do Funcional da densidade	89
F.1	Breve contexto histórico	89
F.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	90
F.1.2	Teoria do Funcional da Densidade	91

INTRODUÇÃO

1.1 Contexto da pesquisa

A pesquisa atual em materiais em escala nanométrica e submicrométrica visa à escalabilidade, redução de custos e sustentabilidade. Esses objetivos podem ser alcançados por meio de rotas de produção eficientes, com foco tanto no aprimoramento de aplicações existentes quanto no desenvolvimento de novos materiais. No campo dos materiais supercondutores, esses desafios continuam extremamente relevantes.

Apesar da descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica, ou HTS (*high critical temperature superconductors*), na década de 1980, eles ainda não são amplamente aplicados. Em vez disso, supercondutores de baixa temperatura crítica, ou LTS (*low critical temperature superconductors*), como Nb₃Sn [11] e Nb [12], permanecem predominantes. Isso se deve à maturidade de sua tecnologia, que oferece propriedades supercondutoras homogêneas, facilitando as etapas de processamento e garantindo maior previsibilidade em sua fabricação.

No entanto, o uso de HTS é atraente devido à sua maior compactação, redução de peso, aumento da eficiência e menor geração de ruído em dispositivos. Além disso, a manutenção do estado supercondutor em HTS é economicamente mais viável, devido ao fato de suas temperaturas críticas serem superiores a 77 K, a temperatura de liquefação do nitrogênio [13, 14]. Diante disso, as pesquisas concentram-se em tornar os HTS, como YBa₂Cu₃O₇ (YBCO) e Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+x} (BSCCO).

Em 2001, Gol'tsman e colaboradores [15] propuseram uma nova aplicação para nanomateriais supercondutores: os dispositivos de detecção de fótons únicos, ou SNSPDs (*superconducting-nanowire single-photon detectors*) [16, 17]. Esses dispositivos, tradicionalmente fabricados com LTS, como NbN, NbTiN, Nb e WSi [15, 17], têm, mais recentemente, incorporado cerâmicas HTS, especialmente a supercondutora YBCO [18–23]. Os SNSPDs destacam-se por sua alta velocidade de detecção, com tempos de "jitter" menores ou iguais a 100 ps, e capacidade de contagem de fótons na ordem de centenas de MHz. Essas características estão impulsionando avanços significativos em áreas como tecnologia da informação quântica, distribuição de chaves quânticas, telecomunicações interplanetárias e sistemas avançados de imagem [24–31].

Todavia, como qualquer dispositivo, os SNSPDs exigem atenção aos parâmetros de análise. Por exemplo, conforme demonstrado em [19], os nanofios produzidos apresentavam diâmetros muito pequenos, inadequados para experimentos de detecção de fótons, mas viáveis para detecção de *dark count*. Já em [18], para mitigar os efeitos de *crowding current* [32, 33], que po-

dem reduzir a temperatura crítica (T_c), as bordas entre os fios e os eletrodos mais largos foram projetadas com geometrias arredondadas.

Assim, ao considerar a adaptação das técnicas de produção de SNSPDs para métodos mais acessíveis, como o *electrospinning* [34] ou o *solution blow spinning* (SBS) [35], é fundamental não apenas priorizar as propriedades supercondutoras, mas também assegurar a morfologia adequada para o funcionamento ideal.

Dessa forma, uma das motivações deste trabalho é viabilizar uma rota alternativa para a produção dos SNSPDs. No entanto, antes de implementar essa substituição, é essencial minimizar os problemas previamente identificados. No caso dos nanofios produzidos pelo SBS [10], observou-se que os fios se pulverizam durante medições magnéticas devido à força de Lorentz gerada pelas correntes induzidas neles, o que revela uma fragilidade mecânica. Assim, antes de aplicar essa técnica na produção dos SNSPDs, é necessário aprimorar as propriedades mecânicas dos fios.

Com o intuito de proporcionar uma visão mais clara sobre o panorama atual da pesquisa sobre as propriedades mecânicas do YBCO, realizou-se uma busca na Web of Science [36] utilizando palavras-chave relacionadas. A pesquisa revelou um total de 904 artigos publicados entre 1989 e 2024, como ilustrado na Figura 1.1.

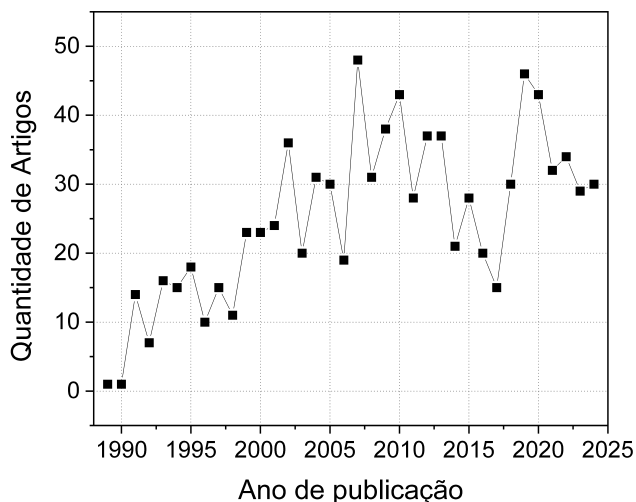


Figura 1.1: Produção científica entre 1989 e 2024 sobre pesquisas relacionadas ao aprimoramento das propriedades mecânicas da cerâmica YBCO.

Para oferecer uma visão mais aprofundada do panorama atual, durante o tratamento dos dados utilizando as linguagens de programação Python [37] e R [38], com ênfase na biblioteca Bibliometrix do R [39], foi possível identificar com maior clareza as relações entre as propriedades mecânicas da cerâmica YBCO nos artigos revisados por pares. Esse processo resultou na construção de uma nuvem de palavras (Figura 1.2), que reuniu as palavras-chave dos artigos, destacando, entre outros aspectos, a relação com a produção de compósitos e a inserção de Ni e Ag na estrutura da cerâmica, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas. Além disso, foram observados os termos relacionados a aplicações e tecnologias, como Maglev, junções Josephson, *coated*

conductor, e as técnicas de produção, como sol-gel e deposição. Também surgiram frequentemente os termos '*bulk*' e '*films*', indicando a prevalência da produção de cerâmicas nesses formatos.

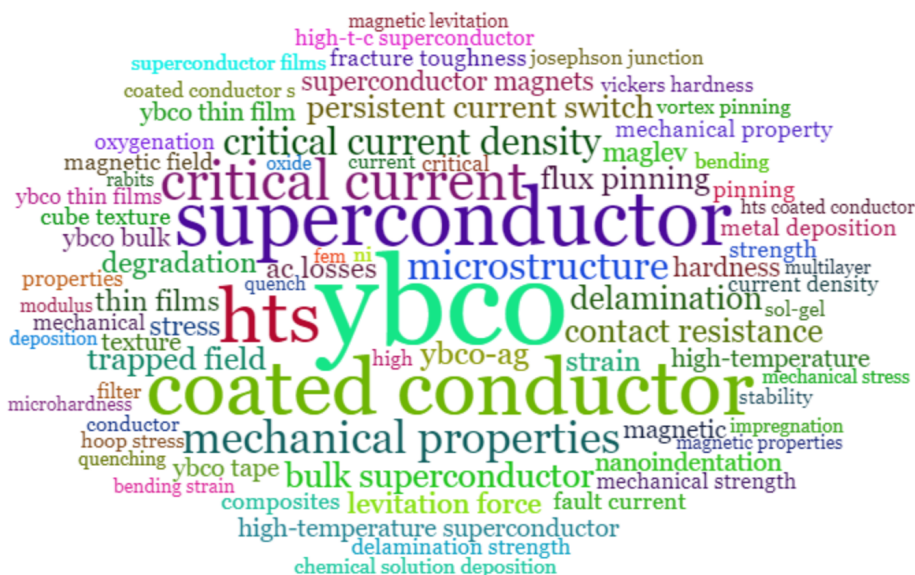


Figura 1.2: Nuvem de palavras com os termos mais frequentes relacionados às propriedades mecânicas da cerâmica YBCO.

Neste íterim, ao analisar esses trabalhos de maneira mais sistemática, observa-se claramente que estudos vêm sendo realizados com o objetivo de aprimorar as propriedades mecânicas do YBCO, especialmente nas formas *bulk* e *films*, por meio da modificação ou adição de elementos à sua matriz, como o Ni e a Ag. No presente estudo, concentrou-se na compreensão do comportamento da Ag, dado que ele dá continuidade aos estudos previamente realizados pelo grupo [10].

Nishio *et al.* [40] demonstraram que a adição de prata metálica em pós de YBCO, seguida pela fabricação de pastilhas de 20 mm de diâmetro e 1 mm de altura, utilizando prensagem uniaxial sob pressões de 0,4 GPa e 1 GPa, resulta em melhorias tanto nas propriedades mecânicas quanto nas supercondutoras. Observou-se um aumento significativo na resistência à fratura, conferindo maior ductilidade ao material, além de um incremento na densidade de corrente crítica (J_c), que atinge seu valor máximo com menos de 50% em volume de prata [40].

Em estudos com 20% de prata, verificou-se que as medidas da resistência elétrica em função da temperatura indicam um estreitamento significativo da transição supercondutora, atribuído à melhoria da homogeneidade da matriz e dos *weak links* (WLs), resultando em aumento de J_c [41]. Além disso, a prata modificou a dependência de J_c com o campo magnético aplicado, permitindo que as amostras com prata suportassem campos magnéticos mais elevados em comparação com as amostras pristinas [40–43, 43–51].

A homogeneidade da prata na matriz supercondutora, juntamente com sua distribuição sobre a superfície dos grãos, melhorou a conectividade e a flexibilidade, aprimorando as propriedades mecânicas do YBCO [43, 46]. Além disso, devido à prata aumentar a difusão de oxigênio,

ocorreu uma redução na formação de fases secundárias [42, 43].

Entretanto, a quantidade de prata inserida na matriz é um fator crucial, pois afeta a dureza, a tenacidade e a elasticidade do material. O aumento da quantidade de prata, até 20 %, resulta em maior flexibilidade do YBCO, alcançando até 20 % em massa, com um aumento de $(47,2 \pm 0,3) \%$ [40, 48, 51, 52]. Observou-se também que a porosidade diminui com o aumento da quantidade de prata, indicando que a prata preenche os poros do material [52]. No entanto, é importante destacar que, em termos de dureza, com a adição de prata, inicialmente ocorre um aumento, mas em concentrações mais elevadas, pode haver uma diminuição [48].

Para a fabricação desses materiais YBCO+Ag, diferentes formas de prata, como prata metálica, óxido de prata (Ag_2O) e nitrato de prata (AgNO_3), são adicionadas ao pó de YBCO previamente produzido. A inserção de prata metálica na matriz supercondutora, em particular, está associada a melhorias significativas nas propriedades, especialmente quando utilizada em processos químicos que garantem maior homogeneidade nas amostras [43, 53, 54].

Skakle [55] relata que os estudos utilizando 5 % de Ag mantiveram valores elevados de T_c , porém com grandes fases de impurezas. Além disso, alguns trabalhos não conseguiram preparar amostras com essa concentração. Em meados de 1988, foi identificado um limite de solubilidade de 10 % de Ag na estrutura, com uma diminuição gradual de T_c (0,08 K por % de Ag) [56]. Um estudo de difração de nêutrons em amostras com 5 % e 10 % não encontrou evidências diretas da incorporação de Ag, mas observou uma diminuição no parâmetro de rede c e no teor de oxigênio com a adição de Ag [57], contrastando com resultados de YBCO não dopado, o que sugere que a Ag pode ser incorporada [57], embora o sítio específico de dopagem permaneça incerto. Em relação à formação de ligas, permanece incerto o impacto da prata na estrutura, incluindo a quantidade ideal a ser adicionada, sua distribuição na matriz supercondutora e a difusão nos grãos, considerando possíveis substituições e a formação de fases impuras na estrutura [55, 57, 58].

Dessa forma, para investigar a influência da Ag na estrutura da cerâmica YBCO, tanto no caso da dopagem quanto na formação de compósitos, em que a prata se localiza nos contornos de grão, os cálculos de primeiros princípios se mostram uma abordagem promissora a ser adotada. Na literatura revisada por pares, já foram realizados estudos semelhantes com cerâmicas como ZnO [59–61], BiFeO_3 [62–65], entre outros.

No caso da cerâmica YBCO, estudos também vêm sendo realizados nesta família de materiais, como o estudo da estrutura eletrônica do Y-358 utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) [66]. Além disso, foram explorados defeitos de oxigênio na estrutura [67–71], bem como estudos de interfaces com metais (como Pd) e YBCO [72], e da interação de várias camadas expostas ao substrato SrTiO_3 [73].

1.2 Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo compreender como a prata pode se incorporar à cerâmica YBCO. Um dos focos principais será a análise morfológica da formação de nanofios cerâmicos, investigando suas propriedades estruturais e morfológica em diferentes condições de concentração de prata. Além disso, será estudado o comportamento desses nanofios em um coletor em forma de asa, visando entender como o coletor influencia na formação de nanofios cerâmi-

cos. As condições de concentração de prata serão escolhidas com base em estudos anteriores que produzem materiais na forma de *bulk*, possibilitando uma comparação com os resultados obtidos.

Além disso, será conduzido dois estudos à parte sobre defeitos pontuais com a prata nos sítios de Y, Ba e Cu, e será analisada a presença de prata nos contornos de grão. No caso dos contornos de grão, dada a capacidade da prata de modificar suas formas de agregação e estados de oxidação, serão investigadas diferentes espécies de prata, incluindo as catiônicas, aniônicas e neutras. Este estudo inicial visa avaliar as possíveis interações da prata com as camadas do YBCO, explorando sua distribuição e efeitos sobre as propriedades do material.

1.3 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está estruturado em quatro capítulos. No Capítulo 2, serão descritas as metodologias utilizadas, tanto experimentais quanto teóricas. O Capítulo 3 e 4 abordará as discussões e os resultados obtidos ao longo do estudo. Finalmente, o Capítulo 6 trará as considerações finais, incluindo uma síntese dos resultados, os impactos socio-científicos do trabalho e propostas para estudos futuros.

Além disso, o documento inclui apêndices adicionais: propostas de trabalho, descritas no Apêndice A; dados complementares de pesquisas, apresentados nos Apêndices B e C; e uma lista das produções acadêmicas e apresentações em eventos realizadas durante o período do mestrado, disponíveis no Apêndice D.

É importante ressaltar que, na estrutura principal desta dissertação, optou-se por descrições pontuais das fundamentações teóricas, em vez de capítulos dedicados exclusivamente a elas. Contudo, caso o leitor deseje se aprofundar nas temáticas abordadas, recomendamos entrar em contato com os autores, consultar as referências bibliográficas [4, 6, 74–78], ou consultar os apêndices relevantes: o Apêndice F, que apresenta uma breve descrição da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), e o Apêndice E, que fornece detalhes adicionais sobre a supercondutividade.

METODOLOGIA

Neste capítulo, são apresentados os procedimentos metodológicos adotados neste trabalho. Primeiramente, descreve-se o processo de síntese utilizado, seguido pelo processamento da solução por meio da técnica de SBS e pelos tratamentos térmicos realizados posteriormente. Em seguida, detalha-se a abordagem teórica, com ênfase na teoria de defeitos pontuais, na notação empregada para representá-los e na análise dos contornos de grão. Por fim, apresentam-se os detalhes computacionais relacionados a ambas as etapas.

2.1 Metodologia Experimental

2.1.1 Síntese da solução precursora

A cerâmica YBCO pode ser sintetizada utilizando diferentes abordagens, tanto de natureza física quanto química. Os métodos empregados para a produção de materiais em escalas reduzidas são geralmente organizados em duas categorias: *top-down* e *bottom-up*. A abordagem *top-down* caracteriza-se pela redução de materiais em larga escala até atingir as dimensões desejadas, frequentemente resultando em produtos na escala nanométrica. Em contrapartida, as técnicas *bottom-up* consistem na produção de materiais em nanoescala a partir do controle do crescimento em nível atômico, sendo amplamente realizadas por métodos químicos [10].

Com o objetivo de produzir nanomateriais, particularmente nanofios, optou-se pela utilização da abordagem *bottom-up*, adotando uma rota de síntese química do tipo *one-pot*. A técnica *one-pot* consiste em combinar todos os precursores em um único recipiente, promovendo a dissolução dos elementos sólidos por meio de agitação magnética à temperatura ambiente [10, 79].

Para a execução dessa rota, foram seguidos parâmetros específicos, como a utilização de uma solução com elevada concentração de sais e a adição de um polímero estabilizador, elemento essencial para a formação das nanofibras cerâmicas [80]. Respeitando as diretrizes dessa técnica, optou-se por adotar a metodologia descrita por [10], a qual apresenta uma solução precursora que possibilita a incorporação de prata no sistema, viabilizando sua posterior aplicação na técnica SBS.

Dessa forma, a composição da solução precursora foi elaborada por meio da incorporação de acetato de ítrio ($Y(C_2H_3O_2)_3$, Sigma-Aldrich 99,9 %), acetato de bário ($Ba(C_2H_3O_2)_2$, Sigma-Aldrich 99 %), e o acetato de cobre ($Cu C_2H_3O_2$, Sigma-Aldrich 99 %), seguindo a proporção estequiométrica de 1:2:3.

Para a dissolução dos acetatos, utilizou-se uma mistura composta por 12 %p de ácido propiônico, ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, Sigma-Aldrich 99.5 %), 26,5 %p de hidróxido de amônia (NH_4OH , Dinâmica PA%) e 61,5 %p de Álcool metílico (CH_3OH , Vetec 99,8 %). A estabilização e redução da solução foram realizadas com o auxílio de polivinilpirrolidona (PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, Sigma-Aldrich 99,9 %) com peso molecular de 1.300.000 g/mol, na proporção em massa de 4:1 (acetato:PVP).

Além da preparação da solução contendo Y, Ba e Cu, foram adicionados diferentes teores de prata, utilizando acetato de prata ($\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, Sigma-Aldrich 99,9 %). As concentrações de prata variaram entre 0,2 %p, 2 %p, 20 %p a 30 %p, permitindo a análise do impacto dessa adição no sistema.

Para a síntese e produção das nanofibras, foram seguidos os seguintes procedimentos: (i) Adicionou-se, sequencialmente, o acetato de ítrio, o ácido propanoico, metade da quantidade de metanol e, posteriormente, o acetato de bário. Nessa etapa, a solução apresentou baixa viscosidade, coloração esbranquiçada e quase nenhuma formação de precipitado. A mudança inicial de cor reflete a dissolução dos sais metálicos em meio solvente, com as interações entre as moléculas de acetato e os íons metálicos formando um complexo iônico que tende a ser transparente ou ligeiramente turvo, (ii) Em seguida, foi incorporado o acetato de cobre, resultando na alteração da cor da solução para um tom de verde musgo. Essa mudança de cor é atribuída ao complexo de cobre Cu^{2+} no meio, que, em solução, interage com o solvente e os ligantes presentes formando um complexo característico de cor verde, e (iii) Após isso, adicionaram-se metade da quantidade de PVP e o hidróxido de amônia, modificando a cor para um azul-escuro, acompanhado por um aumento significativo na viscosidade. A mudança para azul-escuro é resultado da interação do íon Cu com hidróxido de amônia, indicando a formação de um complexo amoniacal de cobre, ou devido à alteração do pH. O aumento da viscosidade decorre da formação de uma rede polimérica de PVP em solução, (iv) Caso necessário, adicionou-se o acetato de prata. Por fim, completaram-se o restante do metanol e do PVP. Após a incorporação de todos os componentes, recomenda-se aguardar cerca de 24 h para garantir que a solução fique homogênea e estável. Após, a solução deverá apresentar coloração azulada, translúcida, sem qualquer precipitado ou suspensão, como apresentada na Figura 2.1. É necessário cobrir o pote para evitar a incidência de luz quando adicionado prata.



Figura 2.1: Solução Precursora Estabilizada em Condições Ideais para Processamento em SBS, sob uma iluminação externa.

Na formulação da solução precursora, foi seguida a abordagem descrita anteriormente para todas as amostras. A produção foi realizada para obter 2 g da cerâmica YBCO, e, com base nessa quantidade, foram incorporadas diferentes porcentagens de prata: 0,2 %p, 2 %p, 20 %p e 30 %p, designadas como Y0Ag, Y2Ag, Y20Ag e Y30Ag, respectivamente. Para melhor visualização das quantidades dos reagentes utilizados, essas informações foram organizadas na Tabela 2.1, que apresenta os resultados dos cálculos estequiométricos, como, por exemplo, as massas respectivas dos acetatos de Y, Ba e Cu, as quantidades de polímero empregadas (mantendo a razão acetato/PVP em massa de 4:1) e as massas dos acetatos de prata.

Tabela 2.1: Apresentação dos dados dos cálculos estequiométricos, incluindo quantidades de prata, acetato de prata e massa do polímero.

Nome da Amostra	Porcentagem de Prata (%)	Massa Molecular do Acetato de Prata (g/cm ³)	Quantidade de Prata (g)	Massa de Acetatos (g)	Massa de Polímero (g)	Total de Massa de solução (g)
Y0Ag	0	166,91	0	4,1649	1,04122	13,88291
Y0,2Ag	0.2	166,91	0,004	4,17106	1,04277	13,90355
Y2Ag	2	166,91	0,04	4,22677	1,05669	14,08924
Y20Ag	20	166,91	0,4	4,78386	1,19597	15,94621
Y30Ag	30	166,91	0,6	5,09336	1,27334	16,97785

2.1.2 Produção das nanofibras

Após a síntese da solução precursora, será empregada a técnica SBS para a produção de nanofios. Esse método, desenvolvido por Medeiros [35], caracteriza-se pela simplicidade e eficiência, consistindo no estiramento da solução polimérica utilizando gás comprimido. A técnica destaca-se por sua adaptabilidade a diferentes condições experimentais, sendo uma escolha atrativa devido à sua simplicidade, eficácia e à capacidade de produzir amostras porosas.

Contudo, é essencial controlar diversas variáveis para assegurar a reprodutibilidade das amostras. Entre essas variáveis, destacam-se: a taxa de injeção da solução na agulha, a pressão do gás, o diâmetro da agulha, a viscosidade da solução (representada por η), a temperatura de trabalho, a distância entre a agulha e o coletor (distância de trabalho) e o tipo de coletor. Adicionalmente, a umidade do ambiente também merece atenção especial, devido à propriedade higroscópica do polímero utilizado.

Inicialmente, foram realizados testes para avaliar a viabilidade dos parâmetros mencionados por Pessoa et al. [10], buscando solucionar os problemas previamente identificados em um trabalho anterior [77]. Entre os principais desafios observados destacam-se o empacotamento das nanofibras cerâmicas (após a formação de fase) e a alta quantidade de *beads* presentes nas mantas fibrosas.

Nesse contexto, foram realizados ajustes em diversos parâmetros, como, por exemplo, a taxa de injeção e a viscosidade. Outro parâmetro analisado e modificado foi a temperatura ambiente, inicialmente controlada por meio de aquecedores de lâmpadas refletoras de 500 W, capazes de alcançar uma temperatura máxima de 80 °C. Contudo, análises termogravimétricas revelaram que, próximo a 100 °C, ainda ocorria perda de massa considerável. Para resolver esse problema, desenvolveu-se uma estrutura equipada com uma resistência elétrica, capaz de aquecer o ambiente

de forma controlada, assegurando a completa evaporação dos solventes e promovendo a formação adequada das nanofibras.

Para assegurar e validar a temperatura de operação, foram realizadas medições utilizando um termopar do tipo P, posicionado a cada 10 cm ao longo de todo o espaço do SBS. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 2.2. Observou-se que, sem a ativação do SBS (ar pressurizado desligado), a temperatura máxima registrada foi de aproximadamente 180 °C. Nas proximidades da agulha e do coletor, as temperaturas foram de 70 °C e 60 °C, respectivamente.

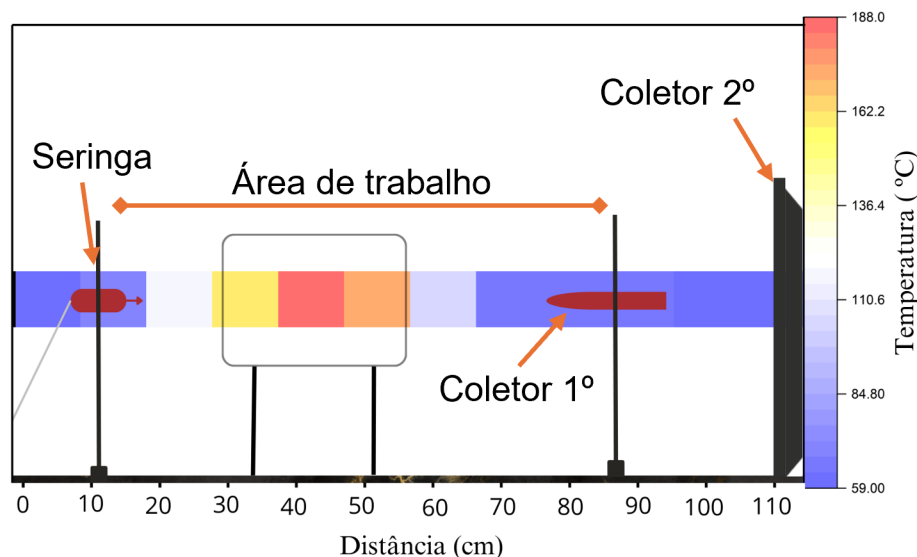


Figura 2.2: Representação dos resultados das medições da temperatura no equipamento.

Outro parâmetro modificado foi o formato do coletor, que foi alterado de cilindro rotativo para uma configuração estática em forma de asa de avião, visando explorar as propriedades aerodinâmicas dessa geometria para produzir nanofibras orientadas. Para uma análise mais detalhada dos parâmetros de operação no SBS, os dados completos estão disponíveis na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros experimentais na utilização do SBS nas amostras.

Parâmetro	Valor
Diâmetro da agulha interna. (diâmetro externo)	0.73 mm
Diâmetro da agulha externa (diâmetro interno)	1.87 mm
Taxa de injeção da solução polimérica	0.7 mm/min
Pressão do gás	≈ 2 barr
Distância de trabalho	55 cm
Temperatura no coletor	≈ 60 °C
Temperatura na seringa	≈ 70 °C

2.1.3 Tratamento térmico

Após a fabricação das mantas fibrosas, as amostras foram submetidas a três etapas de tratamento térmico. A primeira etapa foi realizada em um forno elétrico convencional, com

o objetivo de remover os solventes residuais e garantir que a maior parte deles fosse eliminada, prevenindo a aglomeração das fibras e a formação de filmes. Durante essa etapa, as amostras foram aquecidas a uma temperatura de aproximadamente 120 °C por um período de 15 minutos.

A segunda etapa visou a eliminação dos componentes orgânicos presentes nas mantas. Este tratamento térmico foi realizado em um forno mufla da EDG modelo 3000. As fibras foram expostas a uma temperatura máxima de até 600 °C por 3 horas, com uma rampa de 1 °C/min. Mais detalhes sobre esse procedimento estão ilustrados na Figura 2.3 a), onde são apresentadas as rampas de aquecimento e resfriamento, além dos patamares de permanência.

A terceira e última etapa foi realizada em um forno tubular, devido à impossibilidade de se utilizar fluxo de oxigênio no forno mufla. Este tratamento térmico teve como objetivo a formação da fase YBCO, sendo a rota de aquecimento e resfriamento estabelecida por meio de análise de DTA, conforme descrito na referência [77]. Os detalhes dessa etapa estão representados na Figura 2.3 b), onde podem ser observadas as rampas de aquecimento e resfriamento, os patamares de permanência e os momentos de início e término do fluxo de oxigênio.

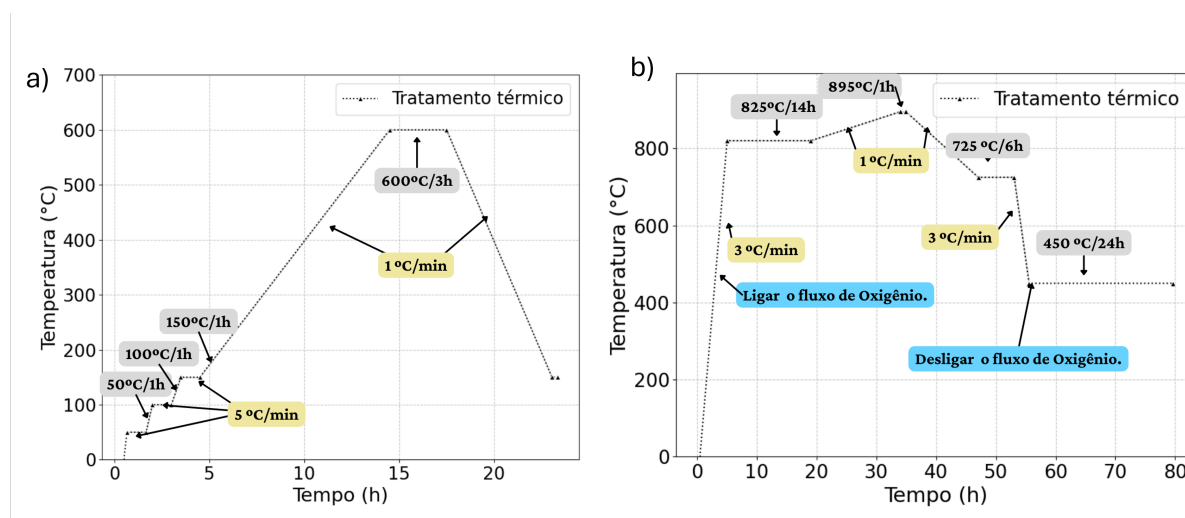


Figura 2.3: Tratamento térmico a) realizado para ocorrer a eliminação dos componentes orgânicos, b) para ocorrer a formação de fase da cerâmica.

2.2 Metodologia Teórica

2.2.1 Termodinâmica de defeitos pontuais

O estudo de formação de defeitos pontuais consiste em investigar a estabilidade termodinâmica de sistemas físicos devido à troca de elétrons e/ou átomos para a produzir o defeito pontual em uma matriz do material prístino. A análise termodinâmica de defeitos pontuais é fundamental para o controle e entendimento das propriedades físicas dos materiais.

A energia de formação dos defeitos pontuais oferece informações valiosas sobre a frequência relativa desses defeitos e suas características. Essa análise é fundamental, especialmente no contexto da incorporação de dopantes, como exemplificado neste estudo, que investiga o

comportamento substitucional da prata. A partir dessa abordagem, é possível determinar como a prata influencia a estrutura quando substitui outro átomo. Questões como a viabilidade termodinâmica dessa substituição, a possível doação ou aceitação de elétrons, ou até mesmo a manutenção de neutralidade do dopante, podem ser investigadas.

A concentração de defeitos pontuais no equilíbrio termodinâmico é descrita pela distribuição de Boltzmann [81], como expressa a equação:

$$\frac{n_{\text{eq}}}{N} = g \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{k_B T}\right), \quad (2.1)$$

em que n_{eq} indica o número de defeitos pontuais em equilíbrio, enquanto N representa o número total de sítios atômicos, g representa o fator de degenerescência, ΔG_f representa a energia livre de Gibbs, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta da rede cristalina.

Desconsiderando variações entrópicas pela formação do defeito pontual, a energia livre de formação é igual à entalpia de formação, que para um defeito constituído por espécies atômicas α com estado de carga q pode ser descrita como [82],

$$\Delta H_f(\alpha, q) = (E_d^\alpha - E_p^{\text{sample}}) + \sum_i n_i \mu_i + q(E_v + \mu_e) + E_{\text{corr}}, \quad (2.2)$$

nessa expressão E_d^α e E_p^{sample} correspondem, respectivamente, às energias totais da supercélula contendo o defeito e da supercélula sem defeitos. O número inteiro n_i indica a quantidade de átomos adicionados ($n_i < 0$) ou removidos ($n_i > 0$) de cada espécie atômica α . O termo μ_i representa o potencial químico de cada espécie atômica, refletindo o ambiente químico em que o material está inserido.

Uma vez que o YBCO é um sistema metálico, como veremos adiante, a troca de elétrons entre o defeito e a matriz do material hospedeiro é facilitada, fazendo com que os defeitos pontuais tendam a permanecer neutros. Dessa forma, o termo que depende da carga elétrica do defeito na Eq. (2.2) é nulo. Além disso, o termo de correção (E_{corr}), frequentemente utilizado para compensar interações de longo alcance entre defeitos carregados com suas imagens considerando condições periódicas de contorno, pode também ser desconsiderado.

Contudo, embora a energia de formação de defeitos seja convencionalmente definida em função do potencial químico de cada espécie atômica, são os regimes estequiométricos que determinam sua magnitude. Tais regimes são modelados de acordo com a concentração de cada espécie atômica no ambiente de síntese do material.

Para assegurar que a cerâmica supercondutora YBCO pristina seja formada de maneira estável, é imprescindível considerar algumas condições específicas relacionadas aos potenciais químicos e às restrições de equilíbrio termodinâmico [82, 83]:

- (i) O potencial químico de um átomo disponível para formar o composto desejado deve ser menor ou igual ao potencial químico da amostra desse átomo, ou seja, $\mu \leq \mu^A$, para evitar a precipitação de fases cristalinas do elemento. O potencial químico da amostra pode ser obtido

por meio de cálculos *ab initio*, utilizando a definição,

$$\mu^A := \frac{E_{\text{total}}}{N_{\text{fórmulas}}}, \quad (2.3)$$

em que E_{total} representa a energia total do sistema e $N_{\text{fórmulas}}$ é o número de unidades de fórmula na célula. A diferença entre o potencial atômico e o potencial do elemento na amostra é representada por $\Delta\mu$, definida como

$$\Delta\mu := \mu - \mu^A, \quad \text{logo,} \quad \Delta\mu \leq 0; \quad (2.4)$$

(ii) A soma dos valores de $\Delta\mu$ de cada elemento constituinte deve ser igual à entalpia do composto,

$$\Delta H_{YBa_2Cu_3O_7} = \Delta\mu_Y + 2\Delta\mu_{Ba} + 3\Delta\mu_{Cu} + 7\Delta\mu_O. \quad (2.5)$$

(iii) Para que a formação do composto seja termodinamicamente favorável em relação à formação de outros compostos possíveis constituídos pelos elementos químicos do sistema é necessário que os potenciais químicos tenham valores adequados levando em consideração que:

$$\Delta H_{YBa_2Cu_3O_7} = \mu_{YBa_2Cu_3O_7} - (\mu_Y^A + 2\mu_{Ba}^A + 3\mu_{Cu}^A + 7\mu_O^A); \quad (2.6)$$

(iv) O valor do potencial químico deve ser obtido de modo que seja prevenida a formação de fases competidoras. Foram consideradas para $YBa_2Cu_3O_7$ as fases competidoras na forma de óxidos, Y_2O_3 , BaO e Cu_2O . Então, as condições termodinâmicas para evitar a formação destes compostos serão,

$$\begin{aligned} \Delta H_{Y_2O_3} &= 2\Delta\mu_Y + 3\Delta\mu_O, \\ \Delta H_{BaO} &= \Delta\mu_{Ba} + \Delta\mu_O, \\ \Delta H_{Cu_2O} &= 2\Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_O. \end{aligned} \quad (2.7)$$

(v) Restrições adicionais devem ser impostas para ser evitada a formação de compostos com os átomos constituintes e átomos presentes nos defeitos pontuais, na qual neste trabalho foi utilizada a fase competidora adicional de Ag_2O .

Dessa forma, a análise da energia de formação de defeitos foi utilizada para identificar os possíveis sítios que poderiam ser ocupados pelos átomos de Ag. Para isso, os cálculos dos defeitos pontuais foram realizados em um sistema periódico, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), implementada no software Quantum ESPRESSO [84].

Neste contexto, foi aplicada a aproximação de gradientes generalizados (GGA), conforme descrito por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), para o funcional de troca e correlação. As estruturas cristalinas utilizadas são apresentadas na Tabela 2.3, sendo extraídas da base de dados *The Materials Project* [85]. Todas as estruturas passaram por testes preliminares de convergência, tanto para a energia de corte na expansão em ondas planas quanto para a malha de pontos- k . Em seguida, foram realizados cálculos de relaxação estrutural para o YBCO prístino e para as fases competidoras, até que as forças fossem menores que 0.00136 eV/\AA , obtendo as estruturas correspondentes ao estado fundamental, com variação nos parâmetros de rede e nas posições atômicas.

Tabela 2.3: Informações das estruturas dos compostos utilizados nos cálculos.

Composto	Estrutura	Grupo Espacial	N ^o de Fórmula
Y	Hexagonal	$P6_3/mmc$	2
Ba	CCC	$Im\bar{3}m$	4
Cu	CFC	$Fm\bar{3}m$	4
Ag	Cúbico	$Fm\bar{3}m$	4
O ₂	Gás	—	2
Y ₂ O ₃	Cúbico	$Ia\bar{3}$	8
BaO	Cúbico	$Fm\bar{3}m$	4
Cu ₂ O	Cúbico	$Pn\bar{3}m1$	2
Ag ₂ O	Cúbico	$Pn\bar{3}m1$	2
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Ortorrômbico	Pmmm	1

O cálculo autoconsistente para a obtenção da densidade eletrônica do YBCO foi realizado incluindo o termo de Hubbard local, conforme a implementação de Dudarev, com $U_{eff} = U + J$ (GGA+ U) para uma melhor descrição dos elétrons d presentes nos átomos de Cu. Além disso, foram adicionadas correções para as interações de van der Waals [86].

A partir da célula primitiva do YBCO, foi construída uma supercélula $2 \times 2 \times 1$ utilizada nos cálculos de defeitos pontuais, em conformidade com a metodologia descrita na Ref. [87]. A etapa subsequente envolve o estudo da formação de defeitos com os potenciais químicos, o qual será detalhado na seção 2.2.1, juntamente com a análise das bandas eletrônicas e das densidades de estados.

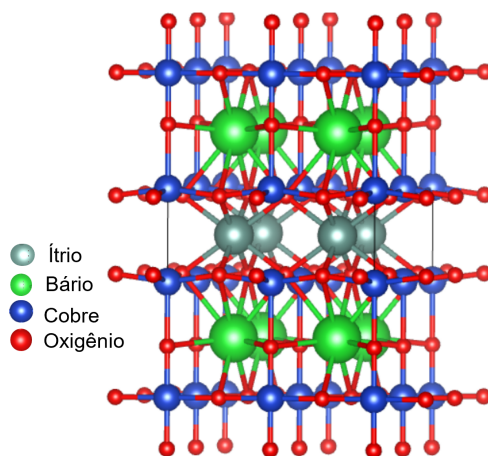


Figura 2.4: Estrutura cristalina do YBCO. Supercélula $2 \times 2 \times 1$, onde as esferas em verde, azul, vermelho e ciano representam respectivamente os elementos de Ba, Cu, O e Y.

2.2.2 Modelagem de cluster de Ag

Visando estudos futuros, especialmente no que se refere ao contorno de grão, pretende-se iniciar uma modelagem dos diferentes tipos de clusters de Ag. Embora existam várias técnicas experimentais que auxiliam na identificação dos possíveis estados de agregação e oxidação da prata, ainda persiste uma incerteza significativa em relação às espécies químicas de prata presentes durante os processos de síntese e suas aplicações práticas. Entre essas espécies estão a prata metálica, os íons de prata (Ag^+), sub-nanoclusters de prata ($[\text{Ag}_m]^{n+}$, onde $m \leq 10$), nanoclusters de prata ($[\text{Ag}_m]^{n+}$, onde $m > 10$), clusters de prata oxidada, entre outros [88–91].

Baseado nos estudos de [90–92], que investigaram as geometrias e propriedades eletrônicas de clusters de prata neutros (Ag_n), catiônicos (Ag_n^+) e aniônicos (Ag_n^-) com n variando de 2 a 22, utilizando a DFT com o funcional M06, além da adsorção de moléculas de N_2 e O_2 em cátions de clusters de prata, este trabalho expandirá a investigação das espécies de prata neutras (Ag_n), catiônicas (Ag_n^+) e aniônicas (Ag_n^-), com n variando de 2 a 15.

Em relação às etapas sugeridas para a modelagem do contorno de grão, detalhes adicionais podem ser encontrados no Apêndice A.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais deste trabalho. Para facilitar a organização, o capítulo foi estruturado em seções específicas, cada uma dedicada a um conjunto de técnicas e abordagens. Na seção 3.1, é apresentada a caracterização da solução precursora, por meio de análises de viscosidade e FTIR. A seção 3.2 discute as morfologias das amostras, com base nos resultados obtidos por MEV. Na seção 3.3, são exploradas as propriedades estruturais e térmicas do material, com o auxílio das análises de DTA, DRX, Raman e XPS.

3.1 Solução Precursora

3.1.1 Viscosidade

O processo de síntese e produção das mantas fibrosas utilizadas neste trabalho seguiu a metodologia *one-pot*, conforme discutido na seção 2.1. Este processo envolve diversas variáveis que devem ser monitoradas de forma rigorosa. Um aspecto crucial que conecta a solução precursora à metodologia de produção é a viscosidade, a qual será analisada e discutida em maiores detalhes nesta seção.

De maneira geral, a viscosidade de uma solução está diretamente relacionada à resistência do fluido ao escoamento, sendo influenciada por uma série de fatores inter-relacionados, como a temperatura [93, 94]. Neste trabalho, a viscosidade foi medida utilizando um viscosímetro capilar de Cannon-Fenske, sendo expressa pela equação 3.1.

$$\eta = k * \rho * t \quad (3.1)$$

em que η é a viscosidade em *cP*, k é a constante do viscosímetro, dada por 0,55, ρ é a densidade da solução e t é o tempo de escoamento da solução aferido por um cronômetro digital. Para o estudo da viscosidade, é importante atentar-se à concentração do soluto, à temperatura e à estrutura do polímero. Assim, visando garantir a reprodutibilidade do trabalho, a concentração do soluto (acetatos) na solução (solventes) foi de aproximadamente 23%p, a do polímero em solução foi de cerca de $(7.500 \pm 0,001)$ g/g e a temperatura foi estabilizada em (25 ± 1) °C.

Definidos os parâmetros da solução e realizada a sua síntese, a viscosidade foi aferida

(veja Figura 3.1). Observa-se um aumento na viscosidade da solução em função da concentração até a amostra Y20Ag, o que pode ser atribuído à interação da prata com a estrutura polimérica, uma vez que a relação entre cátions e polímero aumenta, como observado no eixo à direita da Figura 3.1. No entanto, ocorre um decréscimo da viscosidade para a amostra Y30Ag. Uma suposição inicial seria que isso decorre de uma modificação na conformação do polímero.

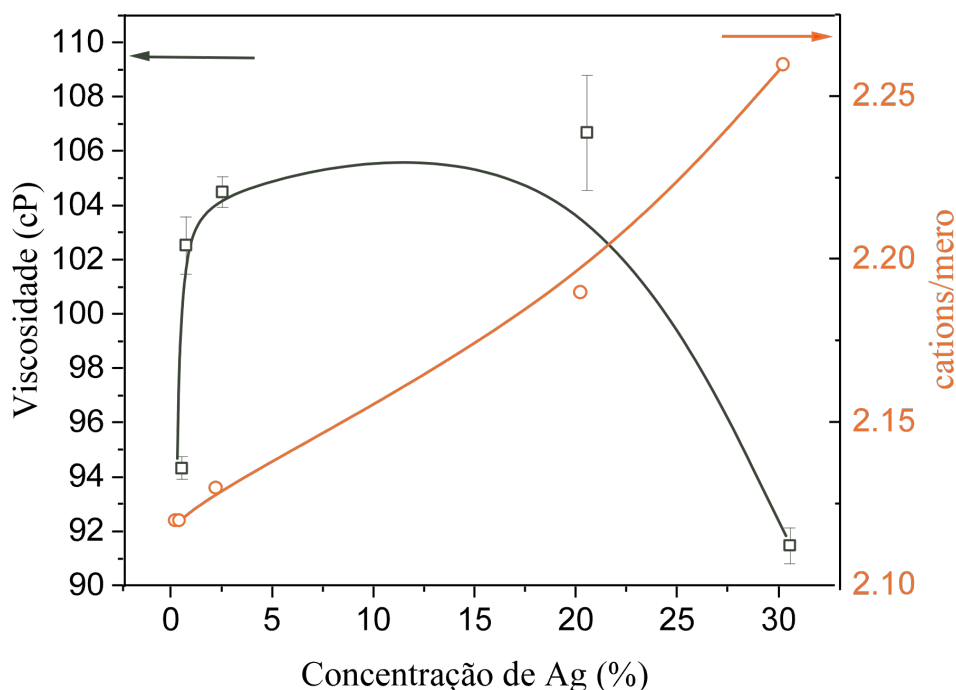


Figura 3.1: Viscosidade das amostras produzidas em 25 °C, e a relação de concentração de cations por mero.

3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Dando sequência às análises, foi realizada a caracterização das amostras Y0Ag, Y0.2Ag e Y30Ag por FTIR, na forma de pastilha. Para a preparação, utilizou-se 0,1 parte da amostra para cada 100 partes de KBr. O objetivo foi verificar possíveis variações nos grupos funcionais, especialmente os presentes no PVP.

A Figura 3.2 apresenta os espectros obtidos. No modo vibracional em 3400 cm^{-1} , identificou-se o estiramento associado ao grupo amina (-NH), o qual apresentou uma diminuição na largura e um leve aumento na intensidade com o acréscimo de Ag. A banda em 2973 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-H das ligações presentes nos grupos metileno CH_2 e CH_3 . A banda em 2343 cm^{-1} está provavelmente relacionada à interferência de CO_2 no espectro. Em 1666 cm^{-1} , observou-se o estiramento C=O (carbonila) presente no anel lactâmico, sendo essa interação a mais marcante, devido à redução da intensidade vibracional. As bandas entre 1554 cm^{-1} e 1419 cm^{-1} correspondem à deformação dos grupos N-H e C-N. Finalmente, em 476 cm^{-1} , as vibrações estão associadas à deformação fora do plano ou a movimentos de torção envolvendo ligações no anel pirrolidona, como C-N ou C=O [95–97].

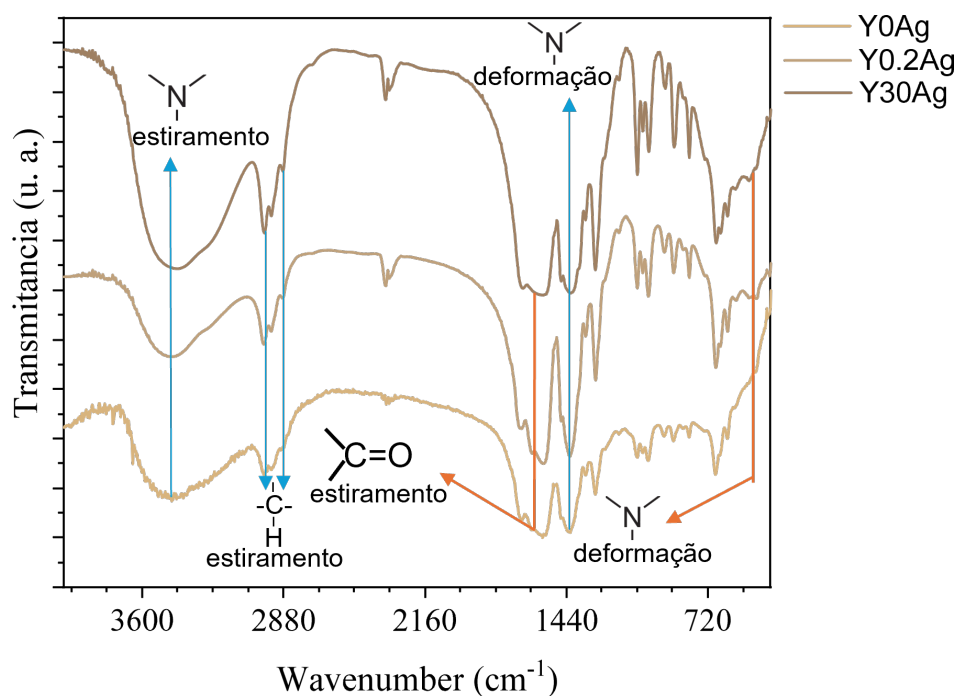


Figura 3.2: Espectro de infravermelho para as amostras Y0Ag, Y0.2Ag e Y30Ag, na figura estão marcados os principais grupos funcionais da estrutura polimérica, com destaque para o grupo que se encontra em 1600 cm^{-1} , em que é possível notar uma alteração na vibração de estiramento do grupo C=O.

Com isso, é possível observar uma leve alteração nas deformações fora do plano do anel pirrolidona, especialmente em relação ao estiramento em 1666 cm^{-1} . Essa modificação pode indicar uma variação na viscosidade da solução, uma vez que as concentrações do soluto permaneceram constantes. No entanto, a queda abrupta na viscosidade da solução com 30% de Ag sugere que ainda podem estar ocorrendo interações na solução que não foram identificadas nas análises realizadas. Tais interações podem estar relacionadas ao início do processo de oxidação da prata ou à formação de prata metálica, especialmente se a solução não for exposta à luz [98]. Assim, para investigações futuras, recomenda-se a aferição do pH da solução e a medição da condutividade, pois pode haver interações eletrostáticas com a prata.

3.1.3 Análise Térmica

As análises termogravimétricas (TG) e derivadas termogravimétricas (DTG) foram conduzidas com o propósito de avaliar a perda de massa das amostras em função da temperatura, enquanto a análise térmica diferencial (DTA) foi empregada para identificar transformações endotérmicas e exotérmicas. O objetivo principal dessas análises consistiu em verificar a estabilidade térmica das amostras, bem como em detalhar os processos de degradação dos compostos orgânicos presentes. Para a realização do estudo, as análises foram conduzidas utilizando amostras de 10 mg, submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min , sob atmosfera de gás inerte, com o intuito de evitar reações indesejadas durante o aquecimento.

Na Figura 3.3 a), são apresentadas as curvas de TG/DTG da amostra Y0Ag. Verifica-se uma perda de massa de aproximadamente 6% entre 20 °C e 110 °C, atribuída à desidratação e à eliminação de voláteis. Essa etapa é significativamente influenciada pela elevada capacidade hidrofílica do PVP. Em uma segunda etapa, entre 208 °C e 274 °C, ocorre uma perda de massa de 25 %, enquanto uma terceira etapa, no intervalo de 279 °C a 460 °C, corresponde a uma perda acumulada de 49 %. Essas perdas estão associadas à queima completa do polímero e à decomposição de grupos orgânicos derivados dos acetatos utilizados na preparação das amostras [99].

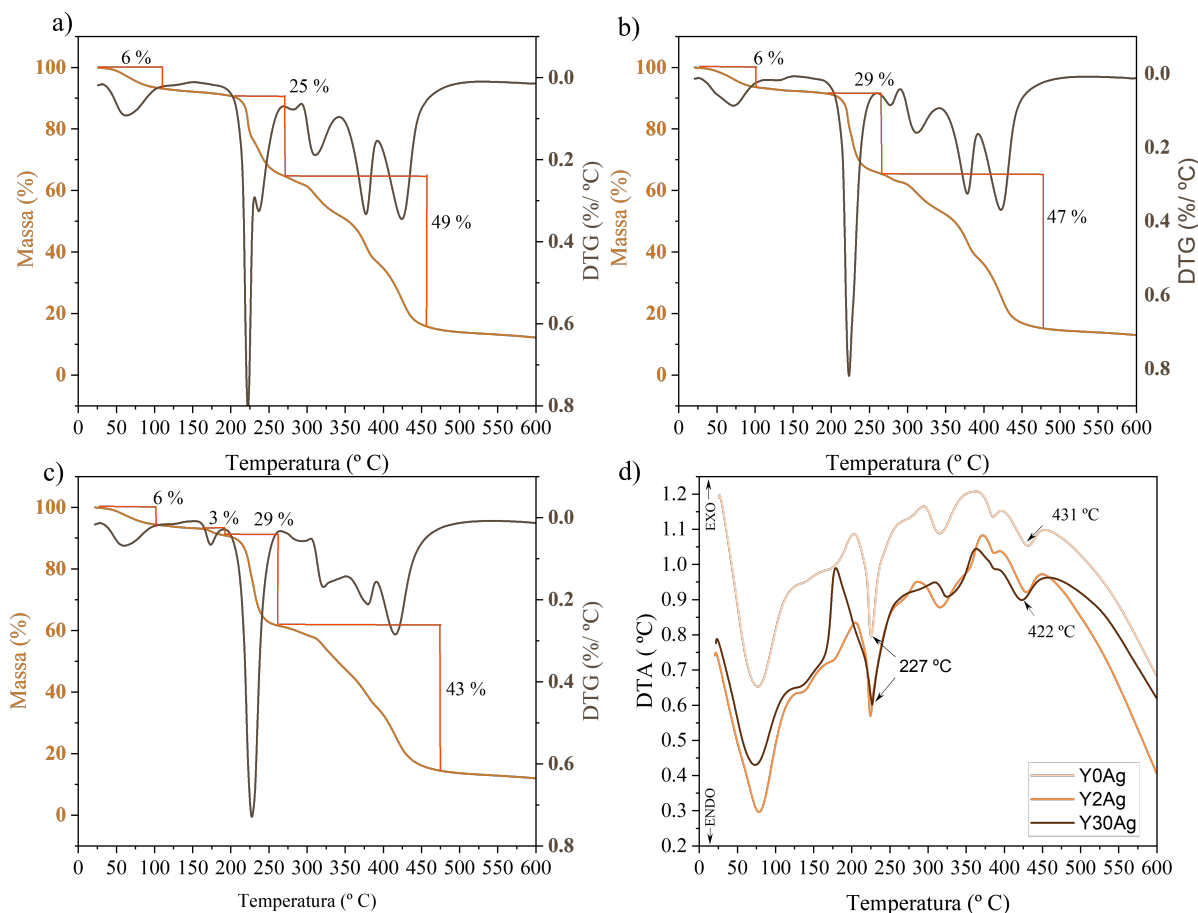


Figura 3.3: Curvas de perda de massa das amostras a) sem adição de prata, b) com adição de 2 wt% Ag e c) com adição de 30 wt%. O painel d) mostra as curvas de DTA das três amostras, onde a alta concentração de Ag diminui em 9 °C a temperatura de máxima degradação do PVP.

Para a amostra Y2Ag, apresentada na Figura 3.3 (b), o comportamento térmico mostrou-se similar ao da amostra Y0Ag, exceto por uma diferença notável em torno de 175 °C, onde foi registrado um pico de 3 % de perda de massa é registrado. Essa perda inesperada pode estar relacionada à absorção de compostos pelo polímero ou à quebra de ligações intermoleculares, possivelmente associada à maior viscosidade da solução precursora dessa amostra em comparação com as demais.

Já a amostra Y30Ag, apresentada na Figura 3.3 (c), exibe um comportamento térmico geral semelhante ao da amostra Y0Ag. Entretanto, a menor viscosidade da solução precursora,

em comparação com a Y2Ag, sugere que a concentração de prata influencia tanto a organização estrutural quanto os processos térmicos. Apesar das similaridades, essa amostra apresenta variações térmicas sutis atribuídas à presença de prata em maior concentração.

No que diz respeito à análise de DTA, o painel d) da Figura 3.3 evidencia um pico endotérmico em 431 °C para as amostras Y0Ag e Y2Ag, enquanto, para a amostra Y30Ag, o mesmo ocorre a 422 °C. Essa diferença de 9 °C indica que concentrações elevadas de prata podem reduzir a temperatura de degradação do PVP, possivelmente devido a interações catalíticas entre a prata e a matriz polimérica [99]. Os demais picos endotérmicos e exotérmicos observados estão relacionados a processos como a evaporação de água, eliminação de voláteis e decomposição de compostos orgânicos derivados dos precursores utilizados na síntese.

3.2 Análise morfológica

As análises morfológicas foram realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com as amostras preparadas em forma de mantas fibrosas. O objetivo principal deste estudo foi avaliar dois tipos distintos de coletores: um coletor primário em formato de asa e um coletor secundário plano, constituído por uma tela perpendicular ao fluxo de ar. Essa abordagem visou investigar se o formato de asa poderia induzir um alinhamento preferencial das nanofibras e influenciar os seus diâmetros. Além disso, o estudo também teve como propósito avaliar o efeito da presença de prata na morfologia das nanofibras.

Para a análise das imagens, especialmente para determinar os diâmetros médios e a orientação dos nanofios, foi utilizado o software Fiji, com os *plugins* DiameterJ [2] e OrientationJ [100]. Durante a utilização dessas ferramentas, foram seguidas as recomendações dos desenvolvedores, considerando as limitações associadas ao processamento das imagens. Ao submeter imagens para análise é crucial considerar várias limitações. Por exemplo, fibras com menos de 10 pixels ou que ultrapassem 10% da menor dimensão da imagem podem gerar erros consideráveis. Além disso, o diâmetro máximo das fibras analisadas não deve exceder 512 pixels. No caso das amostras deste estudo, a maior limitação observada foi a presença de fibras entrelaçadas, o que dificulta a segmentação. Os desenvolvedores enfatizam a importância de uma verificação visual detalhada e cuidados adicionais durante a segmentação para minimizar imprecisões. Outras limitações técnicas foram consideradas, mas não representaram restrições significativas para este trabalho.

No processo de segmentação das imagens, foi realizado um teste comparativo entre o método disponível no DiameterJ [2] e no Weka Segmentation [1]. O Weka Segmentation utiliza um treinamento baseado em árvores aleatórias (*random tree*), permitindo a separação das imagens em duas classes: Fibra e Fundo. Na Figura 3.4, o painel (a) apresenta uma imagem de MEV sem segmentação, enquanto o painel (b) ilustra o resultado da segmentação realizada pelo Weka, e nos demais painéis são exibidas as segmentações obtidas pelo DiameterJ.

Ao avaliar os resultados, verifica-se que a segmentação realizada pelo Weka Segmentation preservou de forma mais eficiente as características estruturais das imagens, permitindo uma distinção mais precisa das fibras. Para assegurar a padronização e a reprodutibilidade das análises, foi conduzido um treinamento de segmentação abrangente em todas as amostras. Com base nos resultados obtidos nesse treinamento, a segmentação final foi aplicada para a análise das imagens.

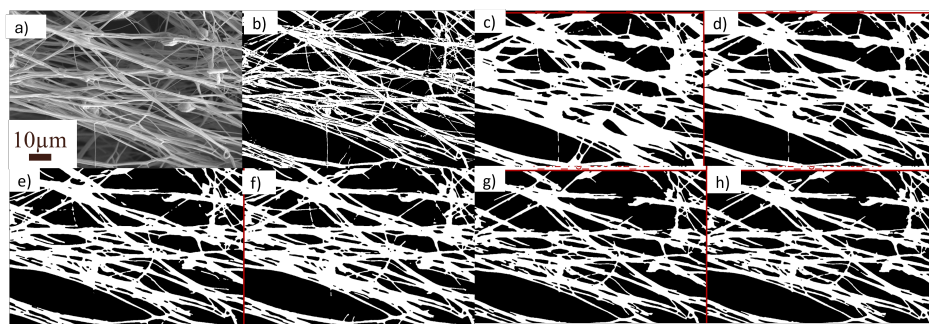


Figura 3.4: a) Imagem de MEV sem segmentação, b) Imagem segmentada com uso do Weka Segmentation [1] e de c) a f) são mostradas as segmentações realizadas pelo DiameterJ [2].

Nas Figuras 3.5 e 3.6, são apresentadas as MEV as amostras obtidas nos coletores primário e secundário após tratamento térmico a 600 °C. As figuras também incluem um gráfico que ilustra as possíveis orientações das nanofibras, sendo que a interpretação desse gráfico foca na dispersão apresentada, a qual reflete a variação da orientação das nanofibras, em vez de considerar os ângulos específicos. Adicionalmente, são apresentados um histograma que representa a distribuição dos diâmetros e um *boxplot*, que destaca a presença de *outliers*¹.

Ao analisar os histogramas e os *boxplot*, observa-se uma ampla distribuição de diâmetros, com alguns casos próximos a 600 nm, além, é claro, da presença de *outliers*. No entanto, ao comparar com os resultados de trabalhos anteriores [6, 77, 99], verifica-se que os diâmetros encontrados são compatíveis com os valores relatados nesses estudos, mas com um número significativamente maior de análises. Por exemplo, enquanto esses estudos determinaram o diâmetro com 100 dados, os histogramas apresentados aqui incluem mais de 8.000 dados.

Em relação à análise das orientações, ao comparar os dois coletores, observa-se uma leve redução na dispersão com o uso do coletor primário. No entanto, não é possível afirmar com certeza se esse efeito é devido ao coletor primário, uma vez que, conforme mostrado na Figura 3.5 (b), ainda há uma considerável dispersão das orientações. Portanto, um estudo mais sistematizado é necessário para confirmar se, de fato, ocorrerá um alinhamento das nanofibras.

Uma sugestão para trabalhos futuros seria a replicação dessa metodologia, não com o objetivo imediato de fabricar nanofios cerâmicos, mas como uma investigação inicial utilizando diferentes polímeros. Além disso, seria relevante comparar os resultados com o uso de outros dois tipos de coletores, como, por exemplo, um coletor rotativo.

Ao comparar as amostras do coletor secundário (Figura 3.6), observa-se uma abundância de *beads*, os quais não foram considerados na análise de diâmetro. Além disso, nota-se uma redução nos diâmetros médios nas amostras do coletor primário, mesmo ao considerar o desvio padrão. Para uma melhor visualização, a Figura 3.7 exibe os diâmetros dos coletores primário e secundário, cujos valores médios e desvios padrões são, respectivamente, $(162,0 \pm 29,8)$ nm e $(246,9 \pm 28,57)$ nm.

Na Figura 3.8, apresentam-se as micrografias obtidas por MEV das amostras do coletor

¹*Outliers* são valores que se distanciam consideravelmente da maioria dos dados em um conjunto. Em um *boxplot*, esses valores são identificados como pontos que ficam fora da faixa de valores que são considerados “normais” ou esperados para aquele conjunto de dados.

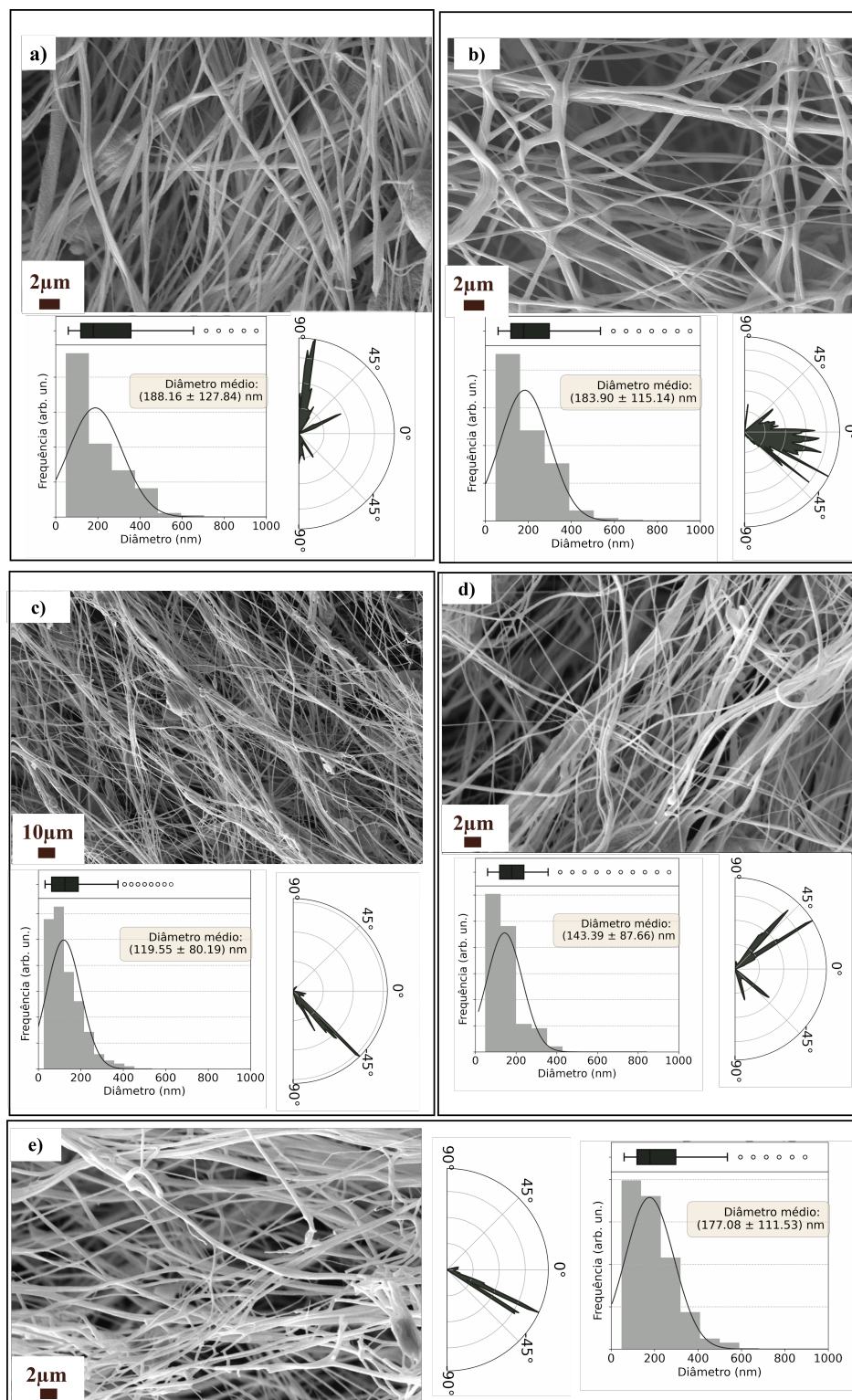


Figura 3.5: Imageamento por MEV, gráficos de orientação, e distribuição de diâmetros para as amostras: a) Y0Ag b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag, tratadas a 600 °C para o coletor primário. As suas segmentações se encontram no Apêndice C Figura C.1.

primário tratadas a 895 °C. Quando comparadas às amostras tratadas a 600 °C, observa-se um aumento nos diâmetros médios. Além disso, é possível identificar a união dos nanofios cerâmicos, o que sugere a ocorrência de efeitos semelhantes aos observados em amostras do tipo *bulk* com prata, nos quais prevalece o crescimento dos grãos. Devido a essa união, as amostras com 30% e 20% de Ag atingiram os limites de análise do DiameterJ. Para preservar a característica de fibras, é necessário que a concentração de prata se mantenha entre 20% e 30%, um ponto que ainda não havia sido abordado até o momento.

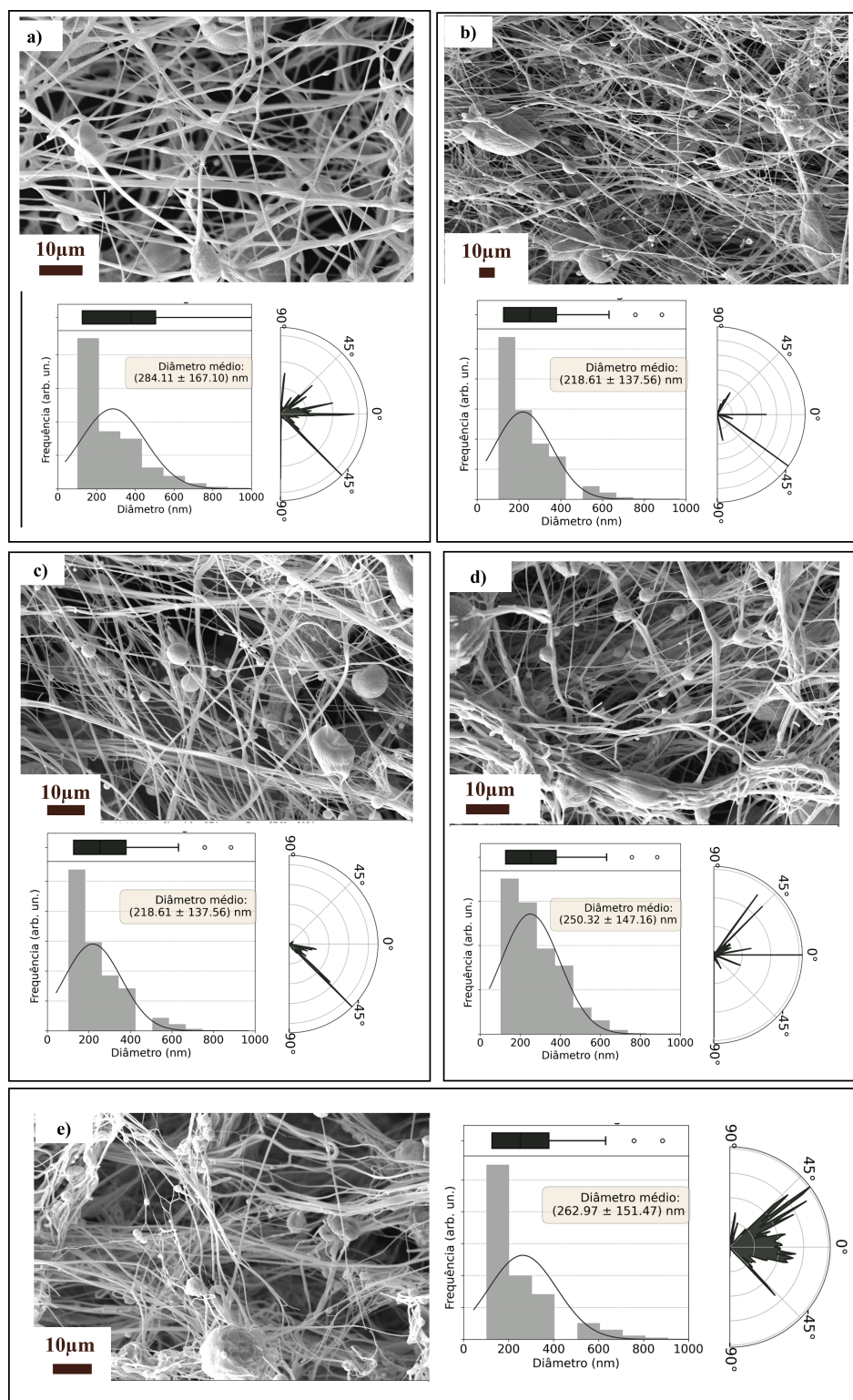


Figura 3.6: Imageamento por MEV, gráficos de orientação, e distribuição de diâmetros para as amostras: a) Y0Ag b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag, tratadas a 600 °C para o coletor primário. As devidas segmentações estão no Apêndice C Figura C.3.

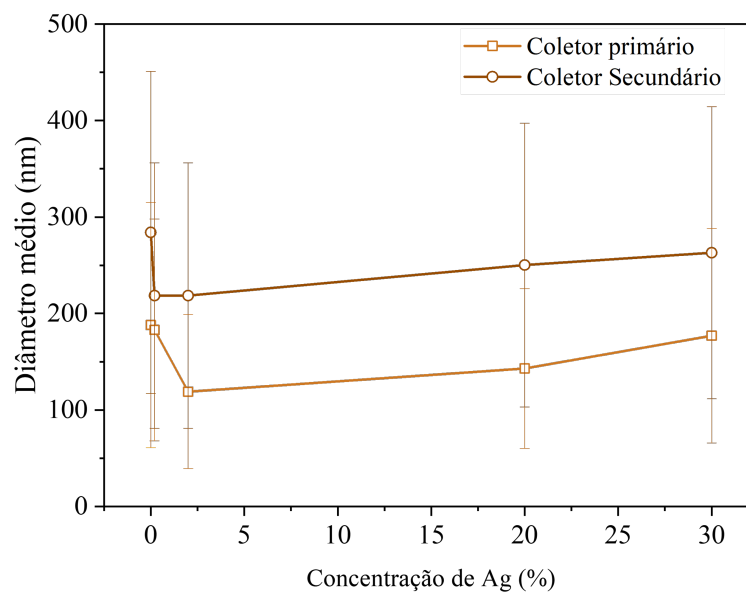


Figura 3.7: Diâmetro médio dos fios das amostras (tratadas a 600 °C) coletadas nos diferentes coletores. Os dados do primeiro coletor estão apresentados na cor preta e os do segundo coletor, na cor vermelha.

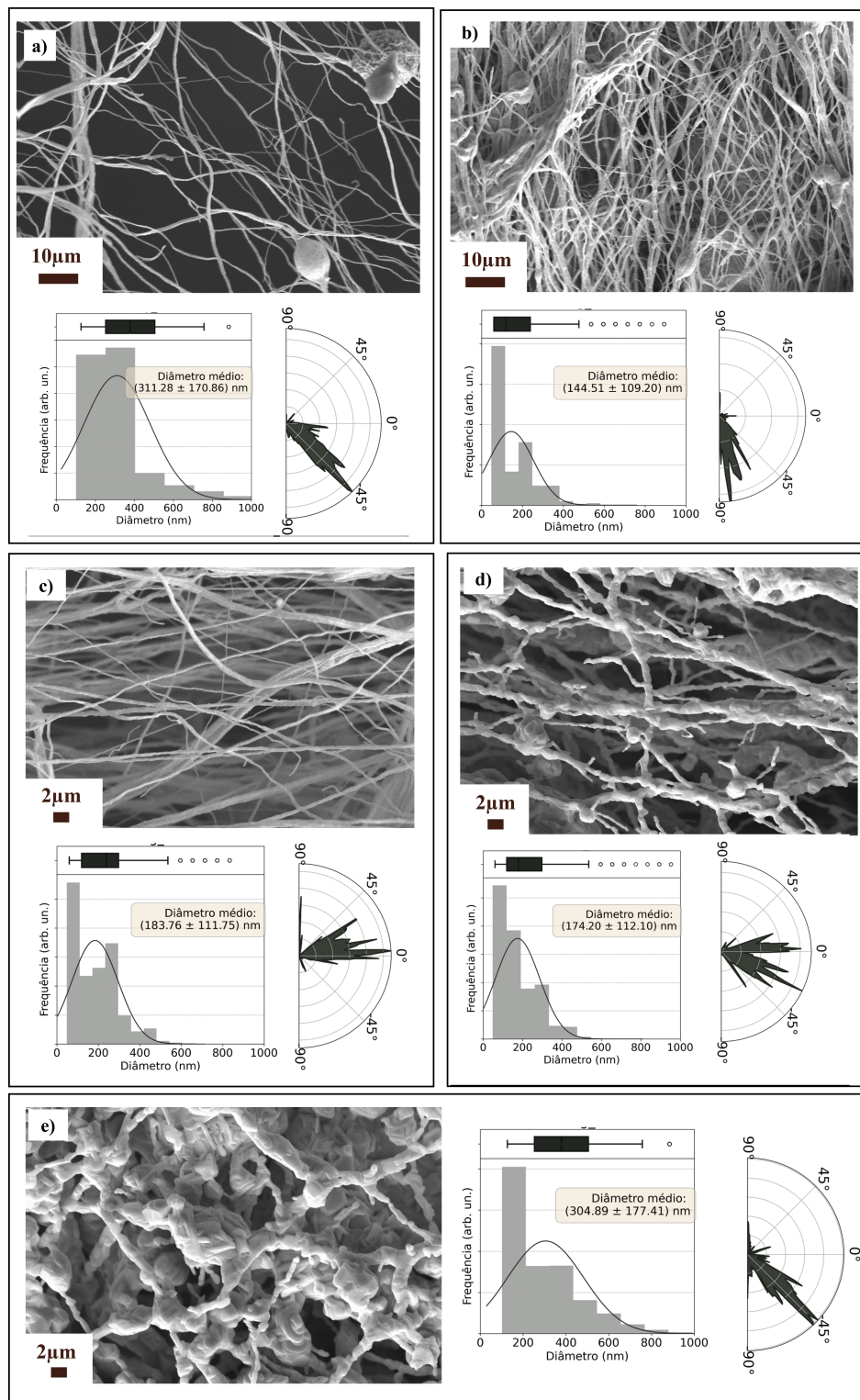


Figura 3.8: Imageamento por MEV, gráficos de orientação, e distribuição de diâmetros para as amostras: a) Y0Ag b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag, tratadas em 895 °C para o coletor primário. Suas segmentações se encontram no Apêndice C Figura C.2.

3.3 Análise estrutural - Experimental

3.3.1 Análise Térmica

Na Figura 3.9 são apresentados os dados de DTA obtidos por Pessoa [3], referentes a amostras com concentrações de Ag de 0 %p, 2 %p, 5 %p e 10 %p. Cada pico endotérmico, que apresenta a mesma natureza nas diferentes curvas, é identificado por uma letra e um número, sendo que os números correspondem a amostras específicas. É importante destacar que, devido ao fato de as amostras da Ref. [3] terem sido produzidas utilizando a mesma rota sintética das amostras apresentadas neste trabalho, optou-se por não realizar novamente a caracterização, visto que a análise já existente é suficiente para evidenciar os efeitos térmicos da presença de prata na formação do YBCO. Essa abordagem contribui para a preservação do equipamento e para a redução de custos públicos, alinhando-se, também, aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU [101].

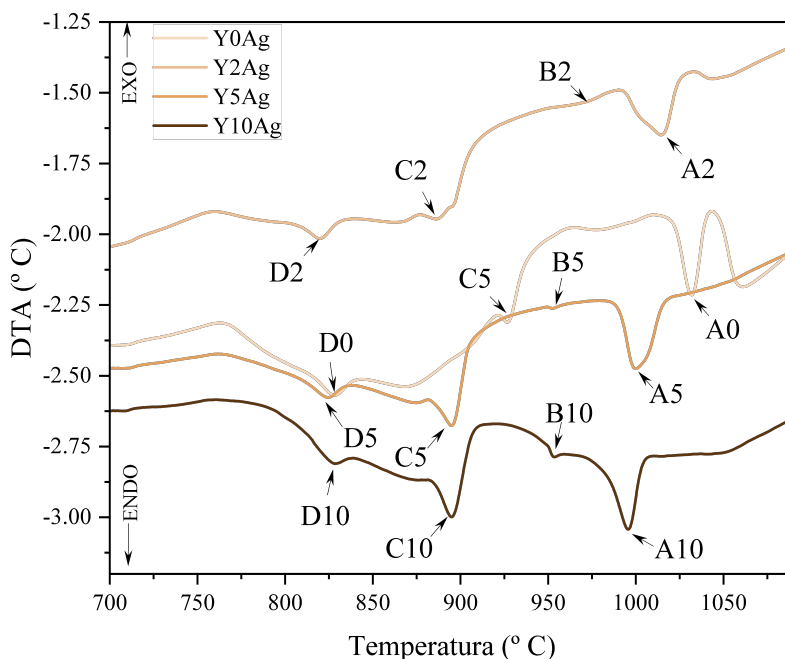


Figura 3.9: Análise do DTA para as amostras puras até 10 % de Ag. Com relação à identificação dos picos, a letra A representa o *melting* parcial do YBCO, a letra B representa a fusão da prata, a letra C a fase cristalina do Y123 e a letra D refere-se à formação da fase secundária BaCuO₂. Adaptado da Ref. [3].

Os picos endotérmicos “A” representam a temperatura de fusão parcial do sistema YBCO, que se desloca de 1030°C para 1000°C nas amostras contendo prata. Os picos “B” indicam a temperatura de fusão da prata metálica, observada em torno de 950°C. Já os picos “C” correspondem à temperatura de formação da fase Y123, ocorrendo a 925 °C na amostra YAg0 e em torno de 890 °C

nas amostras com prata. Por fim, os picos “D” observados em 825 °C estão associados à formação da fase BaCuO₂.

3.3.2 Difração de Raios-X

As amostras Y0.2Ag, Y2Ag, Y20Ag e Y30AG foram tratadas na temperatura de 895 °C, enquanto a Y0Ag em 925 °C. Todas as amostras foram completamente homogeneizadas em almofariz com pistilo antes das medições. A utilização da difração de raios-X (DRX) teve como objetivo verificar a formação da fase supercondutora.

A Figura 3.10 a) apresenta os difratogramas de todas as amostras no intervalo de 20° a 60°. Neles, foi identificadas a presença de fases competidoras, como BaCuO₂ e CuO, mesmo na amostra Y30Ag. Conforme relatado por Pessoa *et al.* [10], e evidenciado na Figura 3.9, a temperatura de 895 °C é ideal para essa formação da fase supercondutora. Portanto, é necessário aprimorar as condições experimentais para obter uma amostra com fase pura, como, por exemplo, ajustando o tempo de permanência no patamar de formação da fase.

Em relação ao posicionamento do pico principal, Juarez *et al.* [102], h indicam uma possível competição com a atmosfera de oxigênio durante o tratamento térmico. No entanto, não foram observadas grandes modificações na posição deste pico, como pode ser observado na Figura 3.10 b). Por outro lado, os picos próximos de 58,2° apresentaram uma troca de intensidade com o pico de 58,76° (Figura 3.10 c)), para o qual não encontramos explicações na literatura. Uma possível explicação seria a orientação preferencial dos cristais na amostra. Para verificar isso, seria recomendável remontar a amostra no porta-amostras e repetir a medição. Diferenças nas intensidades relativas dos picos de DRX podem ser indicativas de uma orientação preferencial.

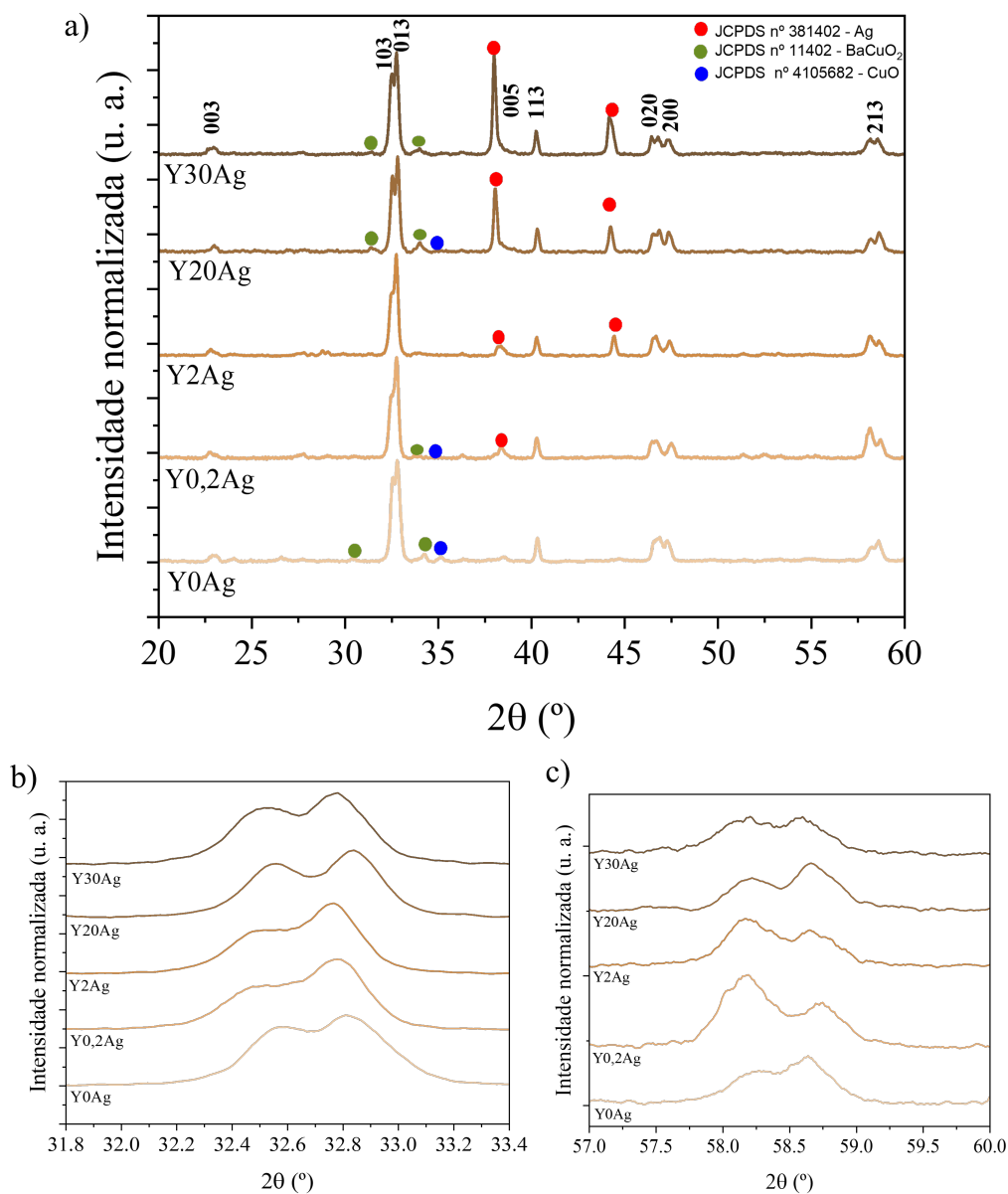


Figura 3.10: Difratoograma a) das amostras Y0Ag, Y0.2Ag, Y2Ag, Y20Ag e Y30Ag. Em b) mostra-se uma ampliação da região do pico principal, evidenciando os planos [103] e [013] e, no painel c) a evolução dos picos em 58,2° e 58,76°, referentes aos plano [213] e sua respectiva inversão de intensidades com a variação da concentração de Ag.

3.3.3 Espectroscopia Raman

A análise de Raman foi realizada na forma de pó, no intervalo de 250 cm^{-1} a 700 cm^{-1} , utilizando um laser de 514 nm. O YBCO apresenta modos Raman ativos $5A_g + 5B_{2g} + 5B_{3g}$ em seu arranjo ortorrômbico [103]. Contudo, devido à análise ser realizada no intervalo entre

200 e 800 cm^{-1} , é possível observar apenas os modos Ag do oxigênio O(1) nas cadeias de CuO, que representam as vibrações em fase, em aproximadamente 340 cm^{-1} , e, neste trabalho, será denominado $A\gamma$ para evitar confusão com a representação da prata (Ag). Os oxigênios O(3,4) nos planos de CuO₂, denominados B γ , aparecem em 440 cm^{-1} e serão chamados de B γ , representando as vibrações fora de fase. Já o oxigênio apical O(2), também denominado Ag, aparece em 500 cm^{-1} e será denominado $A\gamma_{apical}$ [103–106]. Na Figura 3.11, podem ser observados os espectros característicos de Raman, tanto com quanto sem a linha de base subtraída. Como pode ser visto, surgem outros picos em 600 cm^{-1} e 290 cm^{-1} .

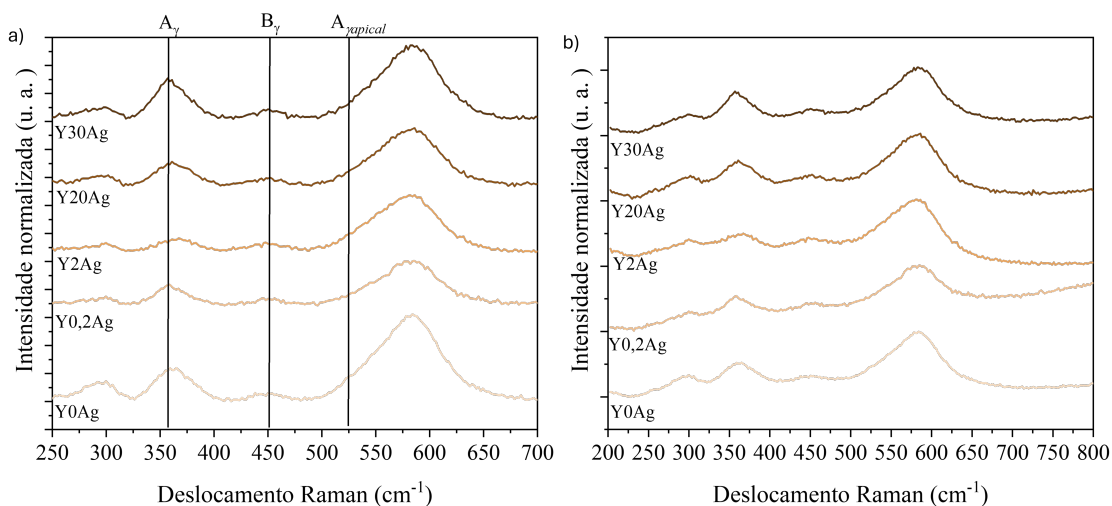


Figura 3.11: Espectro Raman realizado com laser de 514 nm para as amostras de Y0Ag, Y0.2Ag, Y2Ag, Y20Ag e Y30Ag, a) com a subtração de uma linha base, b) apenas com a normalização do espectro.

Referente aos picos em 290 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , foi realizada uma busca na literatura para compreender melhor suas origens. Constatou-se que esses picos possuem características de fases secundárias na formação da cerâmica. Na referência [107], o pico em 290 cm^{-1} é associado aos modos vibracionais de fases secundárias de CuO. Já o pico em 600 cm^{-1} é atribuído pelos autores das referências [105, 108] ao modo de vibração da fase $Ba_2Cu_3O_{5.9}$, um defeito que surge do $BaCuO_2$ devido à decomposição do YBCO, sendo uma das fases competidoras em sua formação.

Além disso, outros estudos [103, 109] indicam que o pico observado a 600 cm^{-1} é característico de uma baixa concentração de oxigênio na amostra, o que resulta em uma assimetria nos modos vibracionais associados ao modo $A\gamma_{apical}$. Tal assimetria provoca um deslocamento do pico, fazendo com que ele se aproxime do pico correspondente a modos de defeito em 600 cm^{-1} . De acordo com [103], essa assimetria também é observada no pico de 600 cm^{-1} , o que o faz se alinhar com o modo $A\gamma_{apical}$. Contudo, ainda persiste uma falta de consenso quanto à confirmação definitiva desse modo. O efeito desse deslocamento do módulo Raman a 600 cm^{-1} , associado à fase BaCuO, poderia ser melhor compreendido por meio de uma quantificação das fases competidoras identificadas na análise de DRX. Esse procedimento permitiria correlacionar as duas técnicas, possibilitando a observação do impacto da quantidade de prata adicionada na formação dessas fases.

Como comentado anteriormente, os modos A_γ e B_γ são os modos vibracionais característicos das cadeias (CuO) e dos planos (CuO_2) da estrutura. A análise relativa das intensidades e áreas desses modos foi realizada com o objetivo de investigar a alteração nas contribuições relativas das vibrações das diferentes regiões da estrutura com a adição de prata. Isso permite observar como a presença de prata afeta as vibrações nas cadeias e nos planos, e se há mudanças no comportamento dessas vibrações à medida que a quantidade de prata aumenta. A análise relativa foi apresentada na Figura 3.12. Os resultados indicam que, com a adição de prata até 2 wt%, os valores das razões entre as intensidades diminuem. No entanto, ao se adicionar grandes quantidades de prata, como 20 wt % e 30 wt%, essa razão começa a aumentar

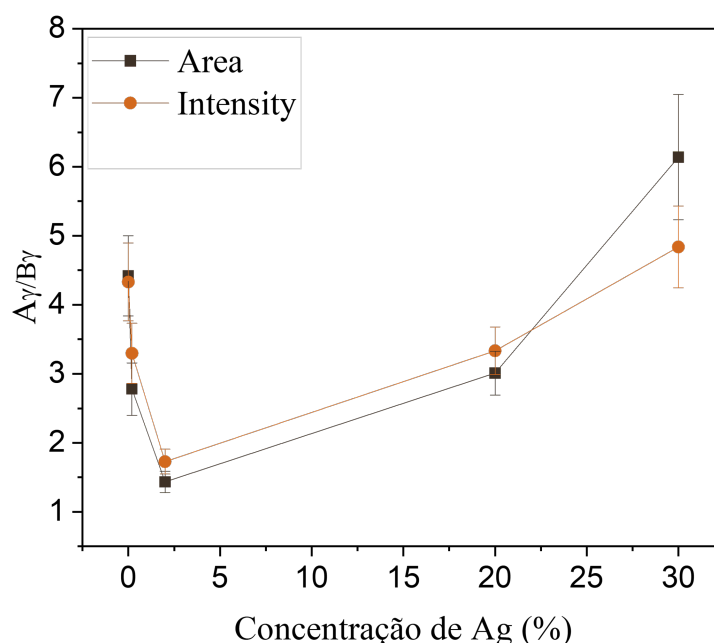


Figura 3.12: Relação entre os modos vibracionais A_γ e B_γ .

O comportamento observado nas razões entre as intensidades e áreas dos modos vibracionais pode estar associado tanto à presença das fases secundárias quanto à interação da prata com a estrutura do YBCO. Nas amostras Y0Ag, Y0.2Ag e Y2Ag, pode estar ocorrendo uma distorção local que afeta a simetria e a ligação entre os átomos de Cu e O, resultando na redução das razões entre as intensidades dos modos vibracionais das cadeias (CuO) e dos planos (CuO_2).

Por outro lado, nas amostras Y20Ag e Y30Ag, é possível que haja uma reorganização estrutural ou a formação de fases secundárias que não afetam tão diretamente essas interações. Em concentrações mais elevadas de prata, ela pode se acumular em regiões específicas, favorecendo a formação dessas fases secundárias, as quais interagem de maneira menos intensa com as cadeias e planos de CuO. Esse acúmulo de prata tende a reduzir os efeitos de distorção observados nas menores concentrações, o que faz com que as razões de intensidade se estabilizem ou até voltem a valores próximos aos observados nas amostras sem prata.

Ao realizar uma análise mais detalhada do espectro Raman, com a convolução dos picos

utilizando curvas Lorentzianas, como ilustrado na Figura 3.13, observamos picos assimétricos nas amostras com concentrações de prata de 20% e 30% no modo vibracional $A\gamma$. Para o pico mais intenso, em 600 cm^{-1} , notamos o surgimento de um terceiro pico nessas mesmas concentrações. No entanto, no pico próximo a 600 cm^{-1} , pode-se perceber a sobreposição de picos, conforme descrito na Ref. [103], onde a identificação precisa dos modos vibracionais é dificultada pela sobreposição dos picos.

Em relação ao modo vibracional $A\gamma$ e à Figura 3.12, observa-se que a prata, nas amostras tratadas a $895\text{ }^\circ\text{C}$, com variação na sua concentração, exerce uma influência significativa nos modos vibracionais. Isso sugere que a prata pode afetar a ordenação da rede cristalina, conforme descrito por Miranda et al. [110], ao investigar dopagens de Ga em ZnO. Além disso, pode haver um efeito sobre a alteração das lacunas de oxigênio, como observado em cerâmicas supercondutoras [104–106], ou a possibilidade de um acoplamento da prata com os átomos da rede, especialmente nas regiões de contorno da estrutura, o que poderia interferir nos modos vibracionais.

3.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-x

A primeira etapa realizada na análise de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) consistiu no estudo e identificação dos orbitais de interesse para a análise de cada amostra, como pode ser observado na Figura 3.14. Segundo Brundle *et al.* [111], os orbitais de relevância característicos do material são: Y(3d), Ba(3d $_{5/2}$), Ba(4d $_{5/2,3/2}$), Cu(2p) e O(1s). Para a Ag, foi analisado o orbital 3d, característico deste elemento.

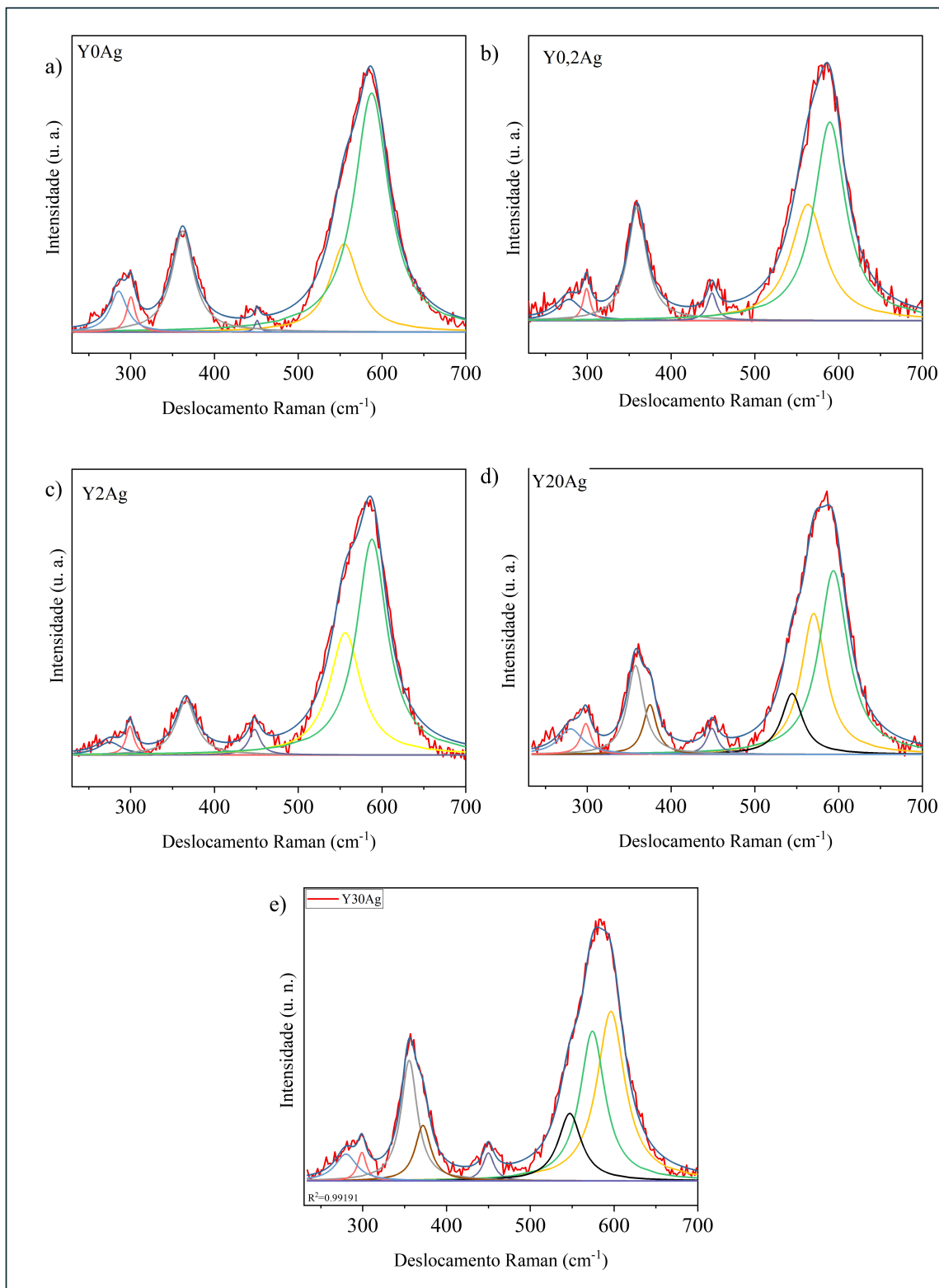


Figura 3.13: Deconvoluções dos espectros Raman, para as amostras: a) Y0Ag, Y0.2Ag, Y2Ag, Y20Ag e Y30Ag.

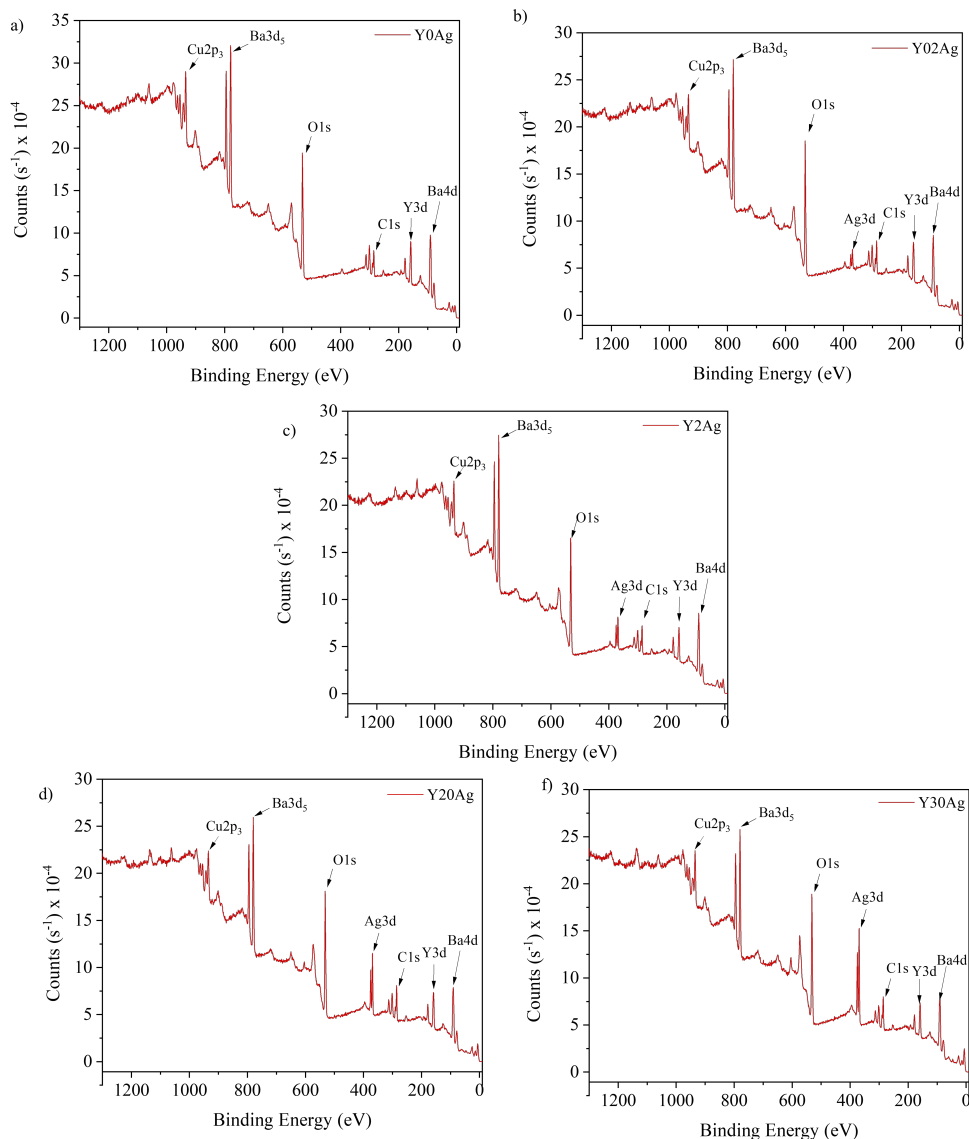


Figura 3.14: Espectro total do XPS para todas as amostras.

Na Figura 3.15, são apresentados os espectros de todas as amostras para a camada Y(3d). Todos os espectros exibem uma estrutura de dois picos, típica da camada 3d, com uma divisão spin-órbita de 2 eV, como relatado nas referências [112, 113]. As posições dos picos geralmente encontradas para o YBCO, como material supercondutor na fase ortorrômbica, são próximas de 156,5 eV e 157,8 eV para Y(3d_{5/2}) e Y(3d_{3/2}), podendo ocorrer uma variação de aproximadamente 2 eV [111]. Até a amostra contendo Y20Ag, não houve modificação na posição dos picos, que se mantiveram em torno de 156 e 158 eV, respectivamente para os orbitais em questão. No entanto, para a amostra com Y30Ag, os respectivos picos estão localizados aproximadamente em 157,33 e 159,25 eV. Em relação à área dos picos, espera-se que seja próxima de 3/2 devido à multiplicidade do spin-órbita [114], entretanto, essa relação foi observada apenas na amostra Y30Ag.

De acordo com a Ref. [114], os picos desses orbitais estão diretamente relacionados ao

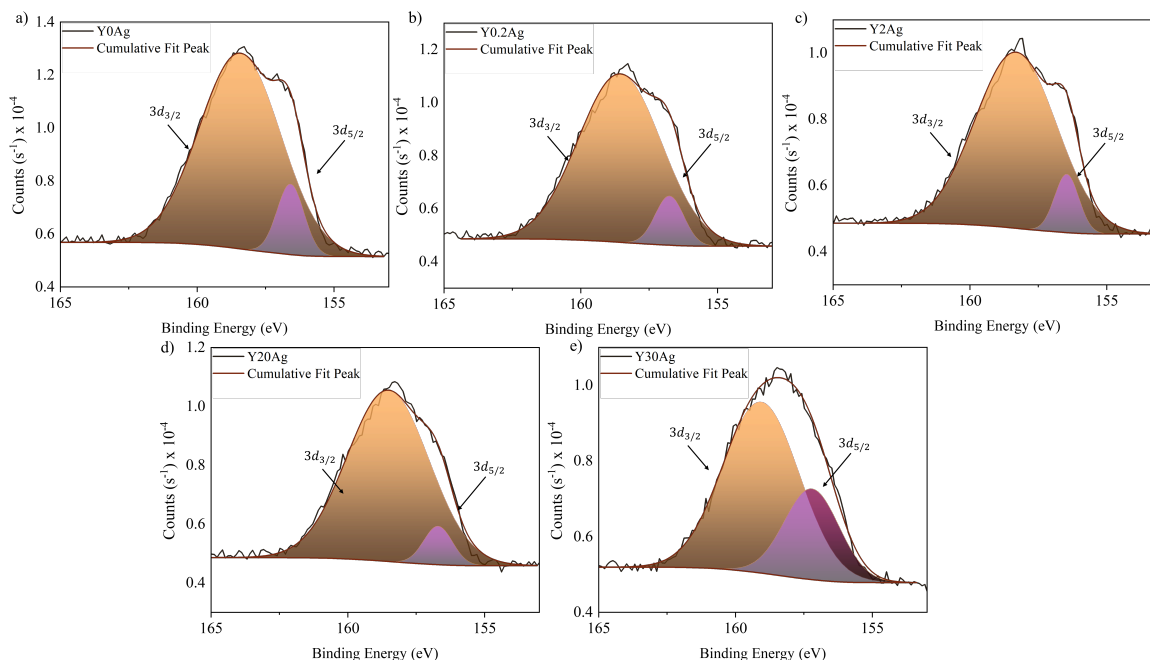


Figura 3.15: Espectro característico do Y3d, para as amostras a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) 2Ag, d) 20Ag e e) Y30Ag.

ambiente dos planos CuO₂. Nesse estudo, foi investigada a influência da quantidade de oxigênio na rede, observando-se uma assimetria no orbital Y(3d_{5/2}), atribuída ao ambiente eletrostático entre os planos CuO₂, ou a um mecanismo envolvendo o acoplamento das excitações dos buracos de elétrons dos portadores de carga no CuO₂. Além dessa assimetria aumentada, o aumento da dopagem com oxigênio também resulta em uma clara mudança na intensidade.

Nas Figuras 3.16 e 3.17, são apresentados os espectros de todas as amostras para as camadas Ba(3d) e Ba(4d). Ao realizar a deconvolução, foram observados dois picos: o característico Ba(3d_{5/2}), em torno de 777 eV, e um pico de “contaminação” em 779 eV, conforme mencionado na referência [111]. Para os picos da camada Ba(4d), observa-se um duplete de spin-órbita, com os picos Ba(4d_{5/2}) e Ba(4d_{3/2}) localizados em aproximadamente 88 eV e 92 eV, respectivamente.

Na Figura 3.18, é apresentado o espectro do Cu(2p), destacando as principais transições de oxidação, ou seja, Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2}, com energias de ligação em torno de 924,9 eV e 954,7 eV, respectivamente [111, 113, 115]. A separação entre esses picos é de aproximadamente 20 eV. A análise de deconvolução dos picos principais revela uma alta concentração de íons Cu²⁺.

A respeito da oxidação do cobre, Karlsson *et al.* [116] observaram dois processos simultâneos. Primeiramente, estados com deficiência de Cu resultam na formação de lacunas e, conseqüentemente, uma compensação na oxidação de Cu²⁺ para Cu³⁺. Em segundo lugar, a presença de lacunas de oxigênio promove a redução de Cu³⁺ para Cu²⁺, buscando o equilíbrio químico no sítio de cobre. Além disso, em condições de estado estacionário e baixa densidade de lacunas de oxigênio, observa-se um aumento na concentração de íons Cu³⁺.

Tal característica do óxido de cobre ocorre também na cerâmica YBCO, influenciando tanto nas propriedades supercondutoras quanto no equilíbrio químico dos elementos Y e Ba, como

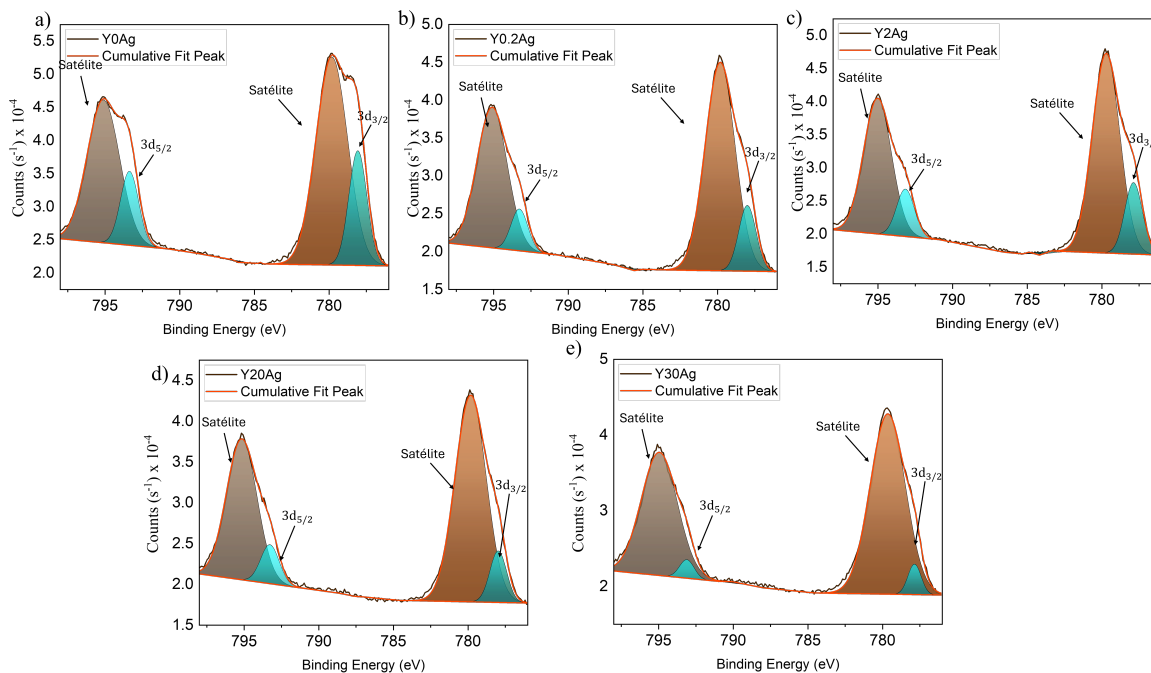


Figura 3.16: Espectro característico do Ba3d, para as amostras a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag, e) Y30Ag.

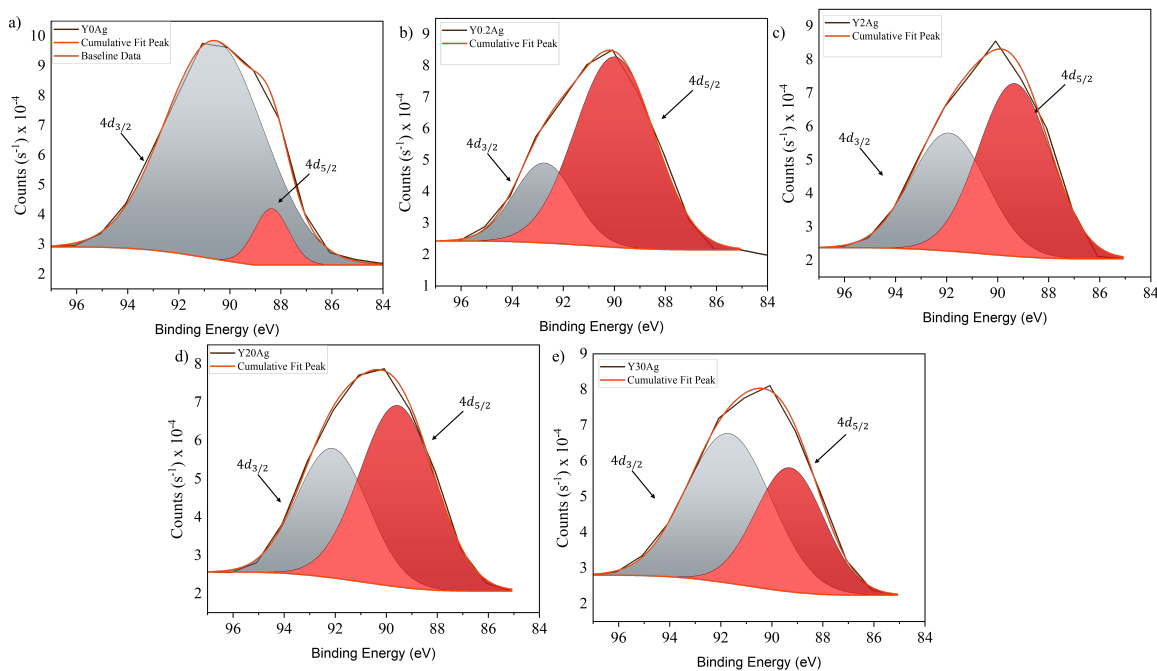


Figura 3.17: Espectro característico do Ba4d, para as amostras a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag, e) Y30Ag.

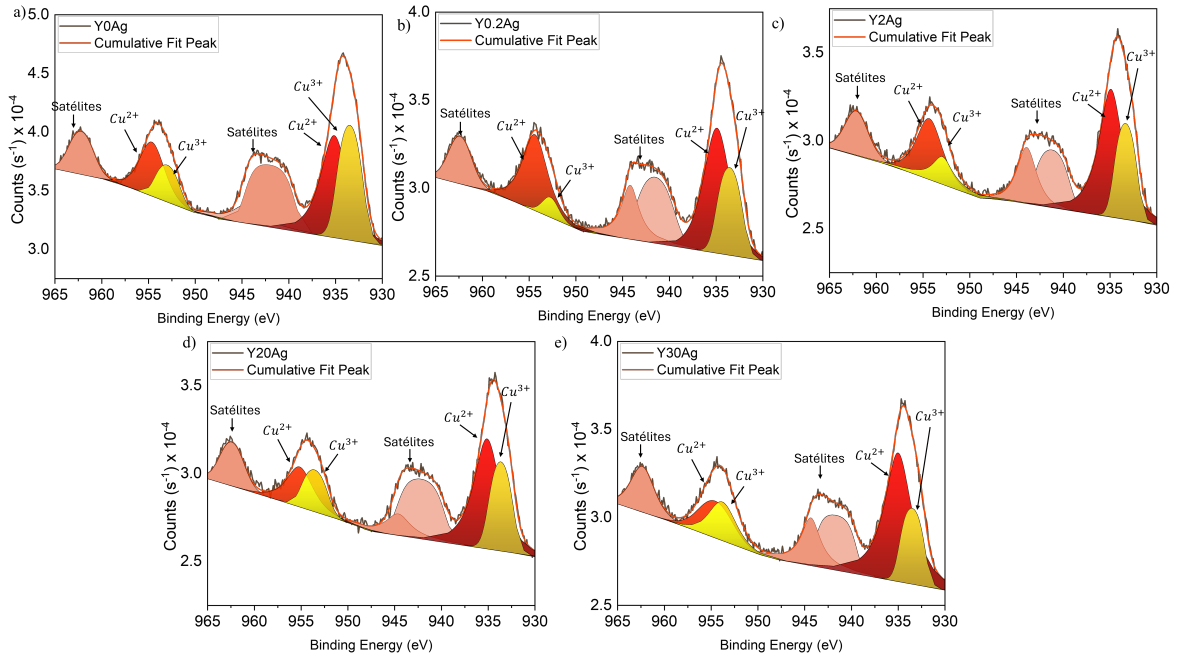


Figura 3.18: Espectro característico do $\text{Cu}2p_{3/2}$, para as amostras a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag, e) Y30Ag.

Tabela 3.1: Proporção entre Cu^{2+} e Cu^{3+} para as amostras Y0Ag, Y0.2Ag, Y2Ag, Y20Ag e Y30Ag

	Y0Ag	Y0.2Ag	Y2Ag	Y20Ag	Y30Ag
Cu^{2+}	12957.82	6132.21	7029.29	7453.08	6510.75
Cu^{3+}	13322.26	11436.36	10735.15	8543.64	9415.85
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$	1.01	1.87	1.53	1.15	1.45

comentado anteriormente. Sendo assim, ao analisar a distribuição de carga da estrutura, observa-se que as cargas aniônicas provêm dos oxigênios, que somam uma carga negativa de -14, no caso de $\delta = 0$ para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Já a contribuição catiônica é determinada pela combinação de íons de Y, Ba e Cu, somando uma carga de +7, o que exige que, para o balanceamento químico, os três átomos de cobre apresentem uma carga total de +7. Dessa forma, para cada 2 átomos de Cu^{2+} , 1 oxida para Cu^{3+} . Essa relação pode ser observada na Tabela 3.1. Com isso, a cerâmica apresenta um aumento de portadores de carga na estrutura, característica favorável para a supercondutividade no YBCO.

Na Figura 3.19, são apresentados os espectros de todas as amostras para a camada O 1s, na região de 525-540 eV. Ao comparar com a literatura [111, 113, 115, 117], observa-se que o espectro O 1s exibe uma característica comum, com um ombro em direção à baixa energia de ligação (BE) e uma cauda no lado alto de BE, próximo de 533-537 eV, característica dos átomos ligados à superfície

A deconvolução desses espectros (O 1s) revela três picos principais localizados em aproximadamente 528,8 eV, 531,1 eV e 534 eV. De acordo com [115], que estudou dopagens de Ca

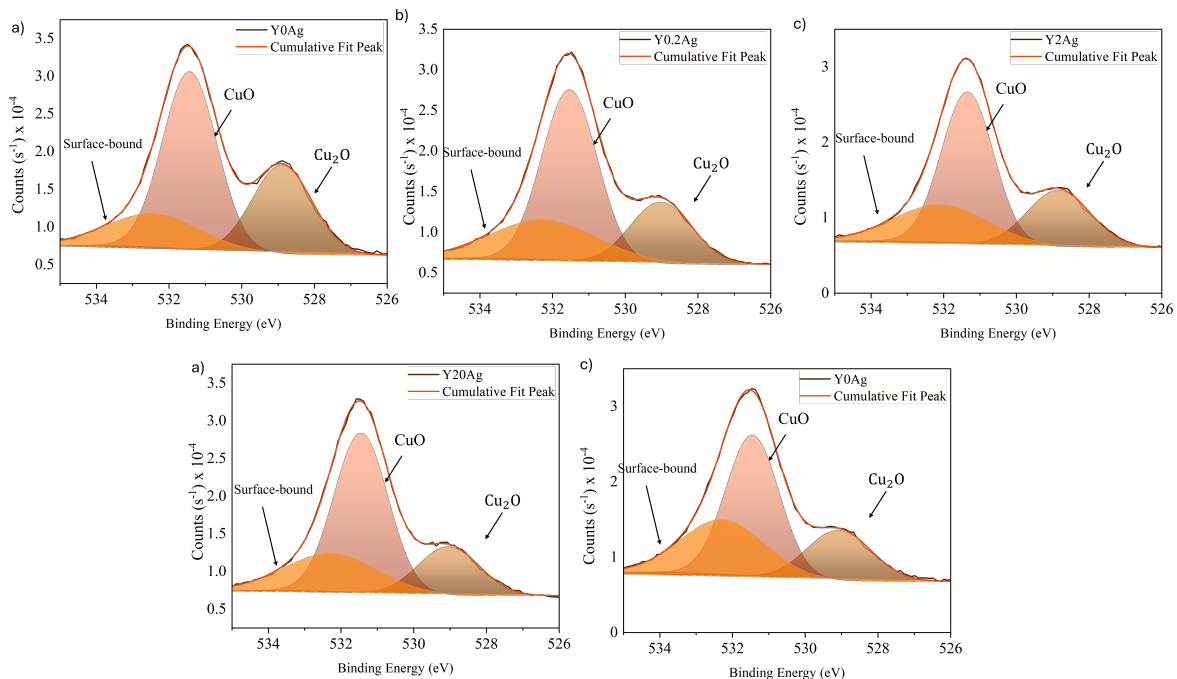


Figura 3.19: Espectro característico do O1s, para as amostras a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag, e) Y30Ag.

no sítio do Ba, esses picos estão associados aos estados CuO_1 e Cu_2O_3 da fase ortorrômbica. Além disso, [111] indica que o pico principal do O 1s na fase ortorrômbica em *bulks* está em 528,0 eV, com outros estados na faixa de 529-534 eV, os quais coincidem com as amostras aqui estudadas.

Desta forma, é possível analisar a relação entre os oxigênios que estão na superfície do material e os que estão na rede. Observa-se, então, que as amostras que possuem prata apresentam 75 % dos oxigênios na rede, em forma de ligação de óxidos de cobre, como pode ser observado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Porcental de Oxigênio na rede cristalina, e na superfície

	Y0Ag	Y0.2Ag	Y2Ag	Y20Ag	Y30Ag
Rede	83 %	76 %	77 %	77 %	71 %
Superfície	17 %	24 %	23 %	23 %	29 %

Com o intuito de verificar se a prata possui alguma interação com os oxigênios, é possível notar que ocorreu apenas um aumento na quantidade de oxigênio na superfície do material. Essa quantidade adicional pode ser atribuída à formação de complexos hidroxilos na superfície da amostra.

A respeito da análise obtida para Ag, revelou-se a presença de um duplete característico dos picos de Ag 3d, correspondentes aos estados de energia de ligação $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, como pode ser visto na Figura 3.20. Esses picos foram observados nas posições de 367,6 e 373,9 eV, respectivamente. A diferença de energia entre os dois picos, que representa a separação spin-órbita, é

de 6,3 eV. Além disso, ao realizar a deconvolução do espectro, indicou-se o estado predominante da prata metálica (Ag^0), como confirmado pelo DRX. A predominância do estado metálico sugere que a maior parte da prata presente na superfície analisada está na forma elementar, ao invés de estar oxidada. Assim, propomos que essa tendência de formação de prata metálica, mesmo com tratamentos térmicos com fluxo de O_2 , além do próprio oxigênio presente no material precursor, indica que, numa possível competição com o Cu, a Ag acaba cedendo o oxigênio a ela ligado para este elemento, uma vez que o potencial de oxidação do Cu é de -0,34 V e o da prata é de -0,80 V, tornando o cobre mais reativo em condições ambientais e mais suscetível à oxidação, enquanto a prata é mais resistente a essa reação. De forma análoga ao comportamento do cobre e da prata em ambientes atmosféricos com ácidos fortes, onde a fase metálica da prata é estável e o Cu_2O é estável [118].

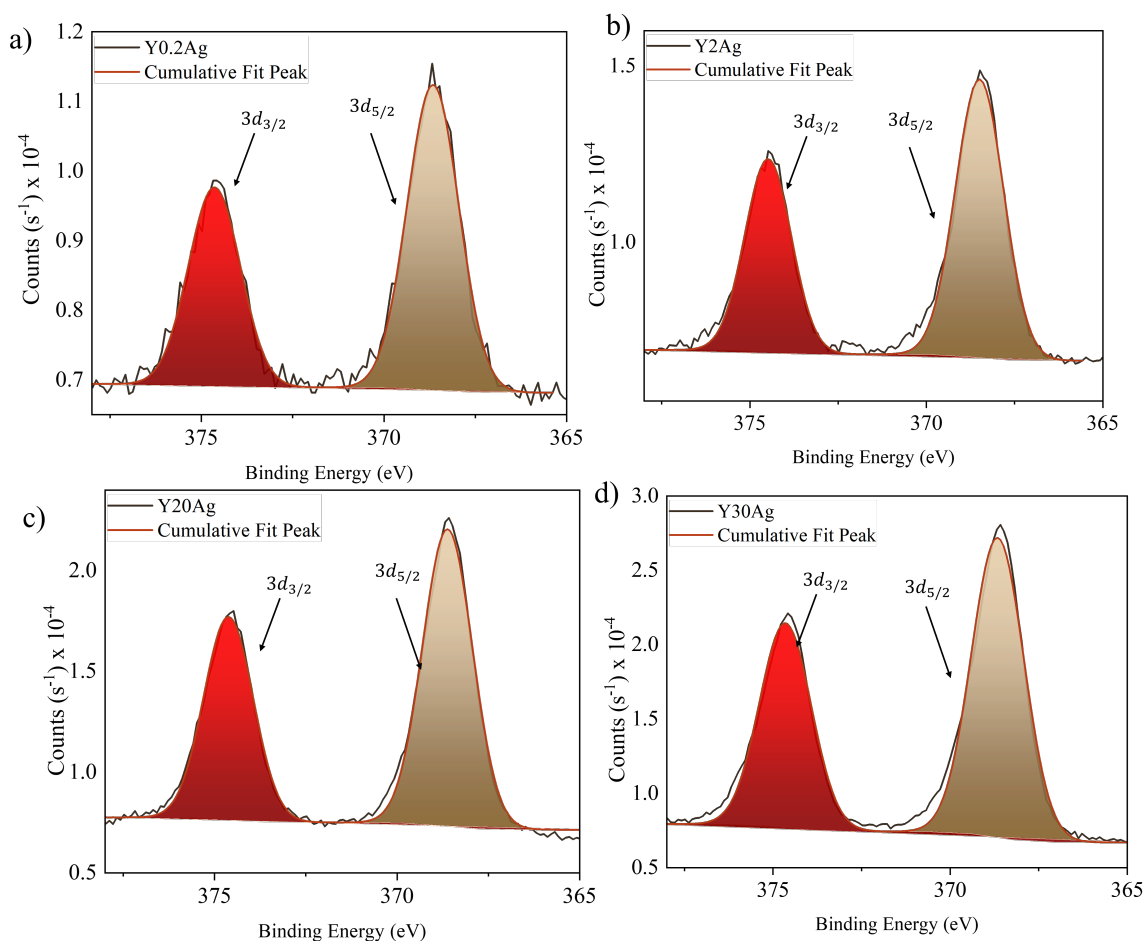


Figura 3.20: Espectro característico da $\text{Ag}3d$, para as amostras a) Y0.2Ag, b) Y2Ag, c) Y20Ag, d) Y30Ag.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: TEÓRICO

Neste capítulo, são apresentados os resultados teóricos deste trabalho. Para facilitar a organização, o capítulo foi estruturado em seções específicas. Na seção 4.1, é apresentado o estudo da análise estrutural utilizando DFT periódica. A seção 4.2 aborda os resultados do estudo da termodinâmica de formação de defeitos. Por fim, na última seção, são avaliados os estudos relacionados aos clusters de prata.

4.1 Análise estrutural da célula unitária prístina do YBCO

A célula unitária do YBCO apresenta simetria ortorrômbica, descrita pelo grupo espacial $Pmmm$, sendo esta a fase associada ao estado supercondutor. Neste trabalho, buscou-se determinar com maior precisão os parâmetros de rede do YBCO. Para tal, foram realizados cálculos utilizando ajustes com os parâmetros de Hubbard nos valores de 5 eV e 9 eV. Contudo, esses ajustes resultaram em um aumento nos erros percentuais relacionados à célula prístina. Por outro lado, ao incorporar a correção para a dispersão de van der Waals [86, 119], observou-se uma melhora significativa, com um erro percentual inferior a 1 % nos parâmetros de rede, demonstrando excelente concordância com os valores teóricos e experimentais previamente reportados na literatura [120, 121]. A célula otimizada foi, então, selecionada para os cálculos dos potenciais químicos. Adicionalmente, a supercélula foi reduzida a uma estrutura $2 \times 2 \times 1$, sendo esta utilizada no estudo das propriedades eletrônicas.

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais calculados de YBCO, incluindo as constantes de rede a , b e c . Os valores entre parênteses representam os erros percentuais em relação aos valores experimentais.

Método	a (Å)	b (Å)	c (Å)
PAW/PBE	3,84 (0,78%)	3,92 (0,88%)	11,88 (1,74%)
PAW/PBE-Grimme	3,83 (0,44%)	3,91 (0,63%)	11,80 (0,99%)
PAW/PBE-Grimme + $U = 5$ eV (Cu)	3,87 (0,68%)	3,92 (0,99%)	11,82 (1,23%)
PAW/PBE-Grimme + $U = 9$ eV (Cu)	3,85 (0,97%)	3,94 (1,37%)	11,84 (1,43%)
PAW/PBE [120]	3,84 (0,71%)	3,92 (1,00%)	11,79 (1,02%)
Experimental [121]	3,81	3,88	11,67

A densidade de estados eletrônicos projetados (PDOS) e as bandas eletrônicas do YBCO são apresentadas na Figura 4.1. As análises da densidade de estados projetados revelam

que, nas proximidades do nível de pseudogap (em torno de 2 eV), as contribuições eletrônicas mais significativas provêm dos átomos de oxigênio (O) e cobre (Cu), o que destaca sua relevância para o comportamento eletrônico do sistema. Esses resultados corroboram de forma consistente os achados reportados em estudos prévios [120, 122, 123].

Os cálculos realizados também indicam que o material possui um pseudogap de 0,8 eV, evidenciando seu caráter metálico, conforme descrito na literatura [124]. Além disso, foi realizada uma comparação das bandas eletrônicas com e sem a aplicação do parâmetro de Hubbard ajustado para 9 eV. Essa análise demonstrou que as diferenças nos estados eletrônicos são mínimas, sugerindo que o impacto do parâmetro de Hubbard na descrição eletrônica do YBCO é limitado em condições específicas.

Os cálculos realizados também indicam que o material apresenta um pseudogap de 0,8 eV, associado à redução parcial da densidade de estados próxima ao nível de Fermi. No entanto, o YBCO apresenta comportamento metálico, evidenciado pela presença de estados eletrônicos disponíveis no nível de Fermi, os quais possibilitam a condução elétrica [120, 122, 123].

Além disso, foi realizada uma comparação das bandas eletrônicas com e sem a aplicação do parâmetro de Hubbard ajustado para 9 eV. Essa análise revelou que as diferenças nos estados eletrônicos são mínimas, indicando que a inclusão do parâmetro de Hubbard tem um impacto limitado na descrição eletrônica do YBCO sob as condições consideradas.

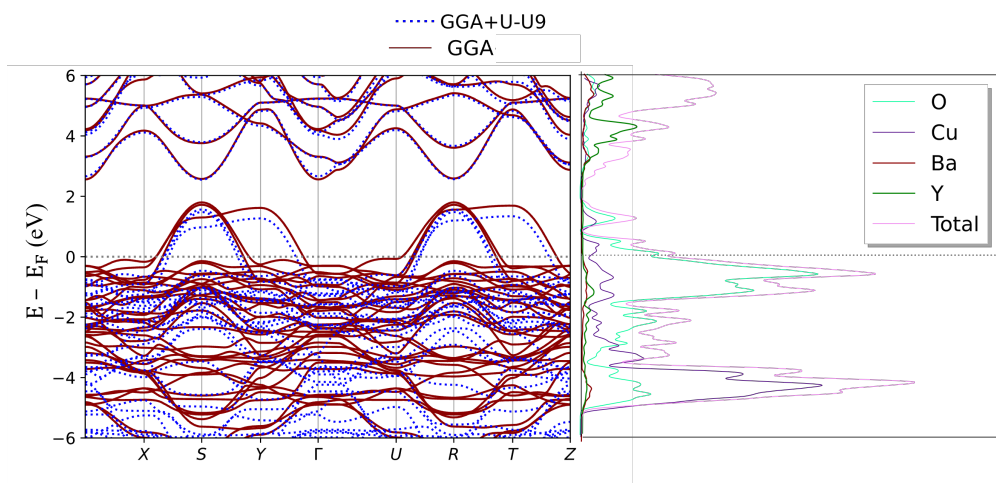


Figura 4.1: No painel à esquerda são apresentadas as estruturas de bandas eletrônicas. O painel à direita mostra a densidade de estados projetados (PDOS).

4.2 Termodinâmica de formação de defeitos

Potenciais químicos

Para o estudo da formação de defeitos pontuais, foi adotada a abordagem teórica e respeitadas as condições descritas na seção 2.2.1. As fases competidoras do material, essenciais para a análise, encontram-se detalhadas na Tabela c2.3.

Com as definições das fases competidoras estabelecidas, foram iniciados os cálculos

para determinar a região dos potenciais químicos. Para isso, aplicou-se a Equação 2.3 para calcular os valores em condições ricas, enquanto a Equação 2.5 foi empregada para determinar o $\Delta\mu$ de cada espécie, assumindo que os demais componentes estão em uma região rica. Posteriormente, utilizou-se a Equação 2.4 para estimar os potenciais em condições pobres para cada espécie. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Tabela potenciais químicos dos elementos.

Elemento	μ^{rico} (eV)	μ^{pobre} (eV)	$\Delta\mu$ (eV)
Ítrio	-1110,16	-1138,57	-28,40
Bário	-764,71	-778,91	-14,20
Cobre	-5157,87	-5167,33	-9,47
Prata	-4217,23	-4217,78	-0,55
Oxigênio	-446,99	-451,04	-4,06

Com base nos potenciais químicos dos materiais e na seleção da melhor estrutura da célula prístina, foi realizada a determinação da entalpia da cerâmica YBCO e de suas espécies formadoras. Para isso, foram aplicadas a Equação 2.7 e a Equação 2.3, cujos resultados estão detalhados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Entalpia do sistema e das fases competidoras.

Fase	Entalpia de formação (eV)
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	-28,40
Y_2O_3	-20,42
Cu_2O	-1,80
BaO	-5,80

Com a determinação dos domínios de potenciais químicos favoráveis à formação estável do YBCO e a avaliação da entalpia das fases competidoras, foi possível definir uma região propícia para a formação do material desejado a 0 K. Entretanto, visando aprimorar a análise e em conformidade com os resultados apresentados na Ref. [87], foi decidido realizar um refinamento nos domínios de potenciais químicos, restringindo a região de interesse a uma condição de alta concentração de Ba e O, ou seja, uma região rica nesses elementos. Assim, as variações ocorrem apenas nas concentrações de Cu e Y, bem como em seus respectivos óxidos.

Para identificar os domínios das fases competidoras, foi aplicada a Equação 2.5 para condições ricas em metais e óxidos. Por outro lado, para as condições pobres, utilizou-se a Equação 2.6, considerando a máxima riqueza em óxidos. Esses cálculos resultaram em uma região de formação da cerâmica, definida em relação às fases competidoras, sendo essa região destacada em laranja na Figura 4.2.

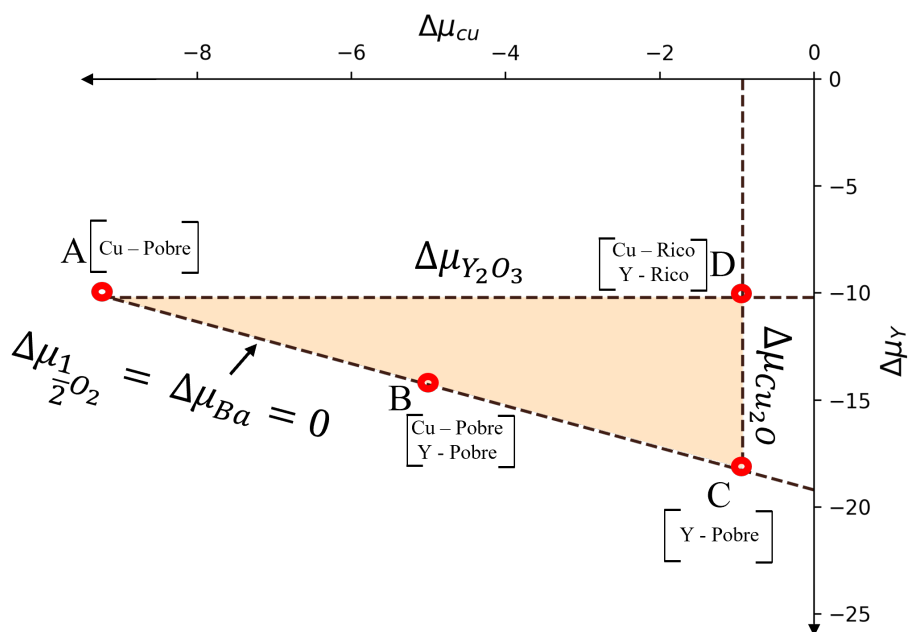


Figura 4.2: Região de potenciais químicos estáveis à formação de YBCO, no plano $\Delta\mu_{Cu}$, $\Delta\mu_Y$, com $\Delta\mu_{Ba} = 0$ e $\Delta\mu_O = 0$.

Defeitos de Vacâncias

A partir desta etapa, serão apresentados e discutidos os defeitos pontuais, com o objetivo de fornecer um entendimento mais claro e preciso de suas características. Para isso, será adotada a notação de Kröger-Vink [125], que segue uma estrutura composta por três elementos: o símbolo principal, que identifica a espécie química; o subscripto, que indica o sítio de rede ocupado no cristal; e o sobrescrito, que representa a carga efetiva da espécie (Figura 4.3).

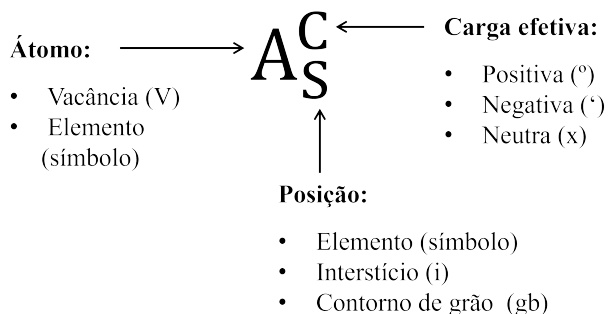


Figura 4.3: Notação de Kröger-Vink.

Assim, ao realizar a substituição ou remoção de um átomo em seu sítio, ocorre uma alteração na distribuição de cargas na estrutura cristalina. Por exemplo, a remoção de um átomo de ítrio (Y) resulta na formação de uma vacância catiônica, representada por V_Y^{\bullet} . Para o bário (Ba), a

vacância é representada por V_{Ba}^X . No caso do cobre (Cu), que apresenta dois estados de oxidação: CuO, a vacância é indicada por V_{Cu1}^X , enquanto no CuO_2 , utiliza-se a notação V_{Cu2}^X . Já para o oxigênio (O), a vacância é representada por V_O^X , os sítios de vacâncias estudadas estão indicadas na Figura 4.4 a).

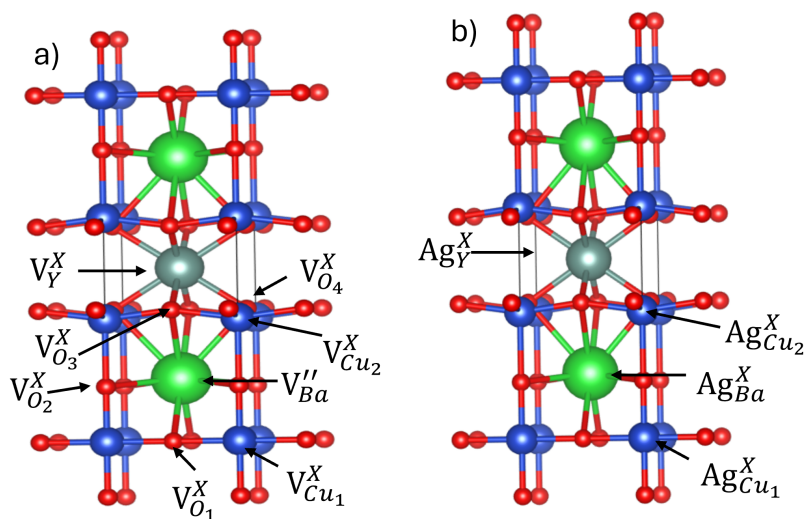


Figura 4.4: a) Célula unitária com demonstração das vacâncias estudada b) Célula unitária com demonstração das substituições realizadas.

Inicialmente, com o objetivo de comparar os resultados com os apresentados na Ref. [87], foi realizada uma análise dos potenciais químicos em condições de máxima riqueza e pobreza, conforme apresentado na Tabela 4.4. No entanto, essa abordagem não é recomendada, uma vez que utiliza valores de potenciais químicos fora do mapa de formação do material, como indicado na Figura 4.2.

Tabela 4.4: Energia de formação de defeito de diferentes vacâncias na cerâmica YBCO em um sistema ideal.

Defeito	Energia de formação (eV)			
	Trabalho		Ref. [87]	
	Rico	Pobre	Rico	Pobre
V_Y^X	10.83	-17.56	10.82	-12.49
V_{Ba}^X	7.19	-7.01	7.17	-4.51
V_{Cu1}^X	2.52	-6.95	2.15	-5.53
V_{Cu2}^X	1.69	-7.77	1.76	-6.03
V_{O1}^X	1.77	-2.28	1.01	-2.33
V_{O2}^X	2.17	-1.89	1.60	-1.74
V_{O3}^X	2.73	-1.32	1.71	-1.62
V_{O4}^X	2.69	-1.36	0.88	-2.45

Dessa forma, observa-se uma diferença significativa entre as energias de formação, conforme esperado. Ao compararmos com a Ref. [87], verifica-se que os valores de formação apresentam boa concordância para os metais. No entanto, para as vacâncias de oxigênio, há um aumento na energia de formação. Neste trabalho, demonstrou-se que a $V_{O4}^{\circ\circ}$ possui uma energia de formação superior àquela reportada na referência mencionada.

Ao analisar as energias de formação para os sítios de cobre, nota-se que a formação de vacâncias no sítio Cu_2 , localizado no plano CuO_2 , é energeticamente mais favorável do que na cadeia CuO , com uma diferença de 0,8 eV. Esse comportamento está em concordância com os padrões relatados nas Refs. [87, 126]. Para os defeitos do tipo $V_O^{\circ\circ}$, este estudo indica que o sítio O_1 apresenta a menor energia de formação, em desacordo com os resultados de [87], mas em concordância com outros trabalhos reportados na literatura e observações experimentais [69, 127, 128].

Com relação ao mapa de potencial químico apresentado na Figura 4.2, as energias de formação foram analisadas nos pontos A, B, C e D destacados na mesma figura. No ponto A, todos os elementos, exceto o cobre, encontram-se em uma zona rica de formação. No ponto B, o bário e o oxigênio estão em condições ricas, enquanto o ítrio e o cobre encontram-se em uma zona intermediária (nem tão rica, nem tão pobre). No ponto C, todos os elementos, com exceção do ítrio, estão em condições ricas. Por fim, no ponto D, o bário e o oxigênio estão em condições pobres, enquanto o ítrio e o cobre encontram-se em condições ricas.

As energias de formação para os pontos A, B, C e D estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Energia de formação de defeito de diferentes vacâncias na cerâmica YBCO.

Defeito	Energia de formação (eV)			
	A [Cu pobre]	B [Cu e Y semi pobre]	C [Y pobre]	D [Cu e Y rico]
V_Y^X	0.62	-3.76	-7.35	0.62
V_{Ba}^X	7.19	7.19	7.19	-1.45
V_{Cu1}^X	-6.64	-2.48	1.60	1.60
V_{Cu2}^X	-7.47	-3.31	0.78	0.78
V_{O1}^X	1.77	1.77	1.77	-0.69
V_{O2}^X	2.17	2.17	2.17	-0.30
V_{O3}^X	2.73	2.73	2.73	0.27
V_{O4}^X	2.70	2.30	2.30	0.30

Nessas condições, observa-se que, nas regiões deficientes em bário e oxigênio (ponto D da Figura 4.2), ocorre a menor energia de formação. No ponto A, onde apenas o cobre está em uma região pobre, este apresenta a menor energia de formação. Já no ponto C, o ítrio assume esse papel, apresentando a menor energia de formação. Por fim, no ponto B, que corresponde a uma zona deficiente tanto em ítrio quanto em cobre, ambos exibem uma energia de formação reduzida, com o ítrio apresentando uma diferença de 0,45 eV em relação ao cobre.

Essa análise evidencia que a formação preferencial das fases depende diretamente da disponibilidade de seus constituintes, como era esperado. Esse aspecto é crucial para discussões relacionadas às vacâncias no material. No caso das vacâncias de oxigênio, verifica-se que, tanto

em condições de baixa quanto de alta concentração, os oxigênios da cadeia (CuO , O_1) e o oxigênio apical (O_2) apresentam vacâncias mais favoráveis em comparação aos planos (Cu_2O , O_3 e O_4). Esses resultados estão alinhados com os reportados na literatura [69, 127, 128].

Com relação à análise da energia de formação de defeitos de vacâncias de oxigênio, foi empregada uma extrapolação da Equação 4.1, considerando a temperatura em 0 K.

$$\mu_{1/2\text{O}_{2(g)}}(\rho_{\text{O}_{2(g)}}, T) = \mu_{1/2\text{O}_{2(g)}}(\rho_{\text{O}_{2(g)}}^{\circ}, T^{\circ}) + \Delta\mu(T) + \frac{1}{2}K_B T \log\left(\frac{\rho_{\text{O}_2}}{\rho_{\text{O}_2}^{\circ}}\right) \quad (4.1)$$

em que $\Delta\mu(T)$ pode ser determinada a partir das capacidades caloríficas da molécula de O_2 , ou seja:

$$\Delta\mu(T) = \frac{1}{2}(G(\rho^{\circ}, T) - G(\rho^{\circ}, T^{\circ})), \quad (4.2)$$

em que,

$$G(\rho^{\circ}, T) = A(T - T \ln(T)) - \frac{1}{2}BT^2 - \frac{1}{6}CT^3 - \frac{1}{12}DT^4 - \frac{E}{2T} + F - GT. \quad (4.3)$$

Os parâmetros A-G podem ser obtidos na Ref. [129]. Considerando uma variação de temperatura de 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K, conforme apresentado na Tabela 4.6, observa-se que tanto o potencial químico quanto a energia de formação de defeitos são influenciados pela temperatura.

Tabela 4.6: Variação do potencial químico do Oxigênio e da energia de formação de defeitos, com uma variação de temperatura de 50-300 K.

Temperatura (K)	Potencial Químico (eV) Região - A, B e C	Potencial Químico (eV) Região D	Energia de formação (eV) Região - A, B e C	Energia de formação (eV) Região D
50	-456.64	-452.21	-7.87	-3.04
100	-356.14	-423.50	92.63	25.66
150	-255.34	-394.70	193.43	54.46
200	-152.80	-365.40	295.97	83.764
250	-48.63	-335.64	400.14	113.52
300	56.97	-305.46	505.74	143.70

Defeitos substitucionais com Ag

Após determinar as vacâncias na cerâmica e compará-las com resultados já reportados na literatura, foi iniciado o estudo dos defeitos substitucionais com Ag. Os sítios analisados estão indicados na Figura 4.4 b). As energias de formação foram determinadas nos pontos A, B, C e D,

de forma similar ao estudo de vacâncias, e os resultados estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Energia de formação de defeito realizando sua substituição pela Ag na região do mapa de potencial.

Defeito	Energia de formação (eV)			
	A [Cu pobre]	B [Cu e Y semi pobre]	C [Y pobre]	D [Cu e Y rico]
Ag_Y^X	-1.23	-5.62	-9.21	-1.23
Ag_{Ba}^X	5.43	5.43	5.43	-3.20
Ag_{Cu1}^X	-8.27	-4.10	-0.02	-0.02
Ag_{Cu2}^X	-8.02	-3.86	0.22	0.22

Nessas condições, observou-se que, na região deficiente em bário (ponto D da Figura 4.2), ocorre a menor energia de formação para este elemento. No ponto A, onde apenas o cobre está em uma região pobre, ele apresenta a menor energia de formação. No ponto C, esse papel é assumido pelo ítrio. Já no ponto B, em uma zona deficiente tanto em ítrio quanto em cobre, ambos apresentam energia de formação reduzida, com o ítrio apresentando uma diferença de 1,52 eV em relação ao cobre. Contudo, em todos os casos, o ítrio sempre mostra uma energia de formação mais favorável para substituição, seguido pelo cobre pertencente às cadeias (Cu1).

Ao aprofundar a análise das condições de dopagem, é fundamental considerar que, para um elemento substituir outro, características como valência, raio atômico e coordenação devem ser similares. Embora a prata se estabilize predominantemente como Ag^+ , ela também pode assumir outras valências, como Ag^{2+} e Ag^{3+} , dependendo da estrutura em que está inserida [130–133].

Em relação à coordenação da prata, de acordo com a base de dados [134], nos estados Ag^{2+} e Ag^{3+} , ela apresenta coordenações planar quadrada e octaédrica, com raios iônicos de 0,79 Å e 0,94 Å para Ag^{2+} , e 0,67 Å e 0,75 Å para Ag^{3+} , respectivamente. Ao analisar as coordenações dos átomos na estrutura, observa-se que o único elemento com coordenação similar à da prata é o Cu^{2+} (Cu1), que apresenta coordenação planar 4 e raio iônico de 0,65 Å, resultando em um erro percentual de 21,54 % entre os raios.

Assim, de acordo com a teoria de primeiros princípios, a prata pode potencialmente substituir os sítios de ítrio e cobre. No entanto, ao considerar as características de cada átomo, é evidente que, em ambos os casos de dopagem, pode ocorrer uma distorção na rede cristalina devido às diferenças de coordenação ou aos raios atômicos dos elementos envolvidos. Além disso, há a possibilidade de modificação na densidade eletrônica do material.

4.3 Clusters de Prata

No estudo dos *clusters* de Ag, com foco em uma análise futura de contornos de grão, a etapa inicial envolveu a construção e otimização dos *clusters* de prata, conforme descrito na Seção 2.2.2. Durante essa análise, foram obtidas as variações de energia eletrônica (ΔE_T), entalpia (ΔH_T) e energia livre de Gibbs (ΔG_T) em função da temperatura, sendo todas as propriedades calculadas em condições padrão (298 K e 1 atm). Adicionalmente, determinou-se a energia eletrônica total

(ΔE_{el}). Os resultados detalhados estão apresentados nas Tabelas B.1 e B.2, localizadas no Apêndice B, enquanto as imagens dos *clusters* de prata analisados estão nas Figuras B.1, B.2 e B.3.

4.3.1 Clusters neutrais de prata Ag_2 à Ag_{15}

Com base nas propriedades eletrônicas dos *clusters*, foi possível avaliar sua reatividade e estabilidade em relação ao ganho ou à perda de elétrons. Essa análise foi realizada por meio dos parâmetros de potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica (EA), os quais caracterizam o comportamento dos *clusters* frente à remoção ou adição de elétrons, respectivamente.

O potencial de ionização, apresentado na Figura 4.5 (a), representa a energia requerida para remover um elétron de um *cluster*, convertendo-o de neutro para catiônico. A reação associada ao cálculo do IP é descrita pela Equação 4.4,

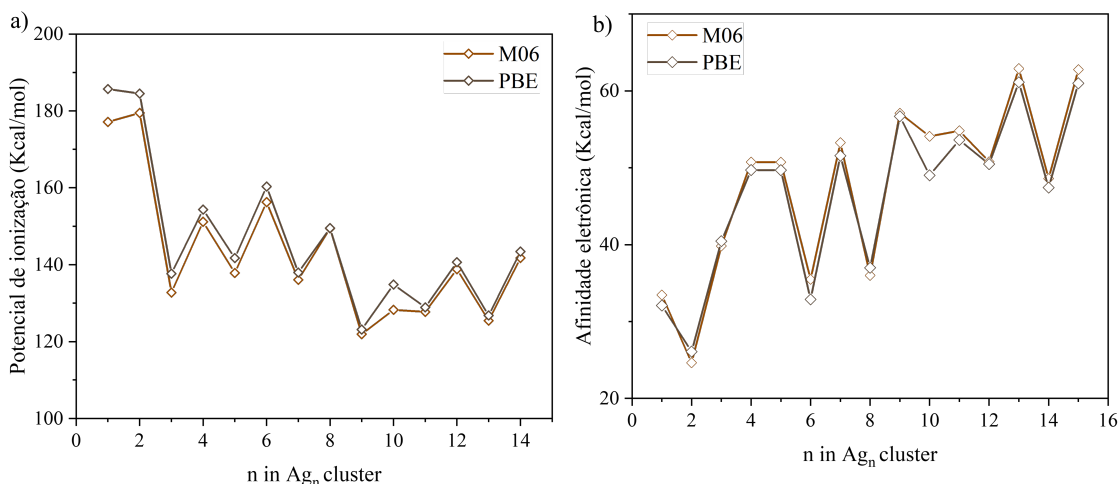


Figura 4.5: Energias calculadas para remoção ou ligação de elétrons dos Ag_n^0 , com $n \leq 15$: a) Potencial de ionização IP. b) Afinidade eletrônica EA.

O IP determinado para Ag_1 é de 177,1 kcal/mol (7,68 eV), o que apresenta boa concordância com o valor teórico reportado na Ref. [91], bem como com o valor experimental de 7,57 eV ou 174,6 kcal/mol [135], apresentando um erro de 1,4 %. Para o *cluster* Ag_2 , o IP calculado é de 179,6 kcal/mol, também em concordância com o valor experimental de 7,65 eV ou 176,4 kcal/mol [135]. Nos demais *clusters* de Ag, observa-se uma redução constante do IP à medida que n aumenta para aglomerados maiores, resultado que corrobora os valores relatados nas Refs. [91, 136]. Para valores de $n > 4$, verificam-se oscilações nos valores do IP dos aglomerados de Ag_n , com máximos ocorrendo para n par [91, 136]. Dessa forma, a perda de elétrons é mais favorável para *clusters* submicrométricos, especialmente aqueles de ordem ímpar.

De forma complementar, a afinidade eletrônica (EA), apresentada na Figura 4.5 (b),

descreve a capacidade do *cluster* neutro de captar um elétron adicional, formando um ânion. Esse processo é representado pela Equação 4.5,



A EA apresenta um comportamento semelhante a uma imagem espelhada do IP, atingindo um mínimo quando o IP alcança um máximo, conforme descrito na Ref. [91]. Dessa forma, observa-se que o ganho de elétrons para *clusters* maiores é dificultado.

Contudo, tanto o IP quanto a EA envolvem uma análise definida com base no *cluster*, e não uma relação direta com o número de átomos. Sendo assim, torna-se necessário realizar o estudo da energia de coesão (E_{coh}), definida como a energia de formação de um *cluster* de prata (Ag_n) a partir de átomos isolados (Ag_1), a qual pode ser expressa pela Equação 4.6.



Além disso, também foi analisada a energia de dissociação (E_{DISS}) de um átomo de prata de um *cluster* (Ag_n), com o objetivo de formar um *cluster* menor (Ag_{n-1}), conforme expresso pela Equação 4.7.



Na Figura 4.6 (a), observa-se E_{coh} dos *clusters* neutros. A análise revela um aumento gradual de E_{coh} , à medida que átomos são adicionados aos *clusters*, indicando uma tendência à formação de *cluster* com maior número de átomos [91].

Por outro lado, ao analisar a E_{DISS} , apresentada na Figura 4.6 (b), verifica-se uma maior facilidade para a dissociação de *clusters* ímpares, indicando um favorecimento para a formação dos *clusters* pares.

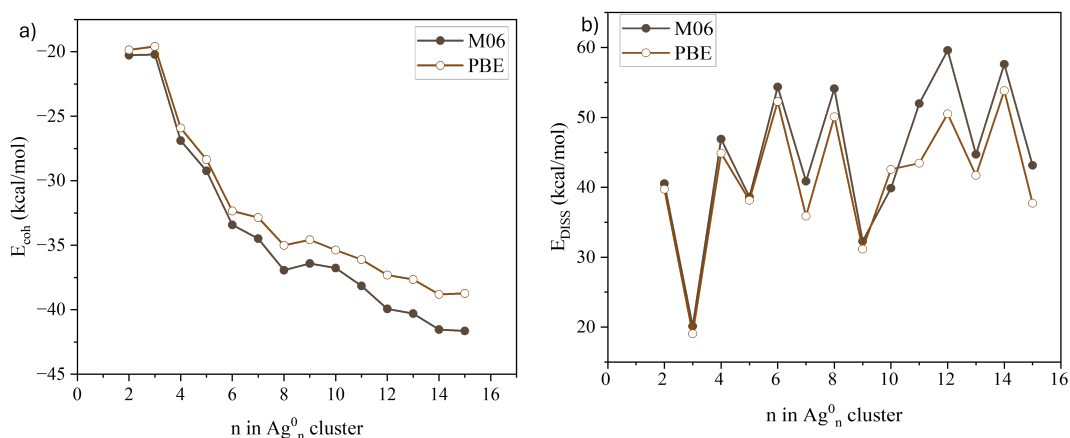


Figura 4.6: a) Energias de coesão calculadas para os *clusters* Ag_n^0 , com $n \leq 15$, b) a energia de dissociação para um átomo de Ag.

Com base nas análises de E_{coh} , que indicam um favorecimento na formação dos *clusters* com $n > 9$, estes foram submetidos a uma análise de orbitais moleculares: HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ¹ e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ².

Na Figura 4.7, são apresentados os valores de HOMO, LUMO e o *gap* energético para os *clusters* Ag_n no intervalo $9 < n < 16$, bem como a distribuição das afinidades nos locais de interação dos *clusters*. As regiões destacadas em vermelho na Figura 4.7 indicam áreas de maior eletronegatividade, enquanto as regiões em verde representam áreas de maior eletropositividade.

¹HOMO representa o orbital molecular de maior energia que contém elétrons.

²LUMO é o orbital de menor energia disponível para aceitar elétrons.

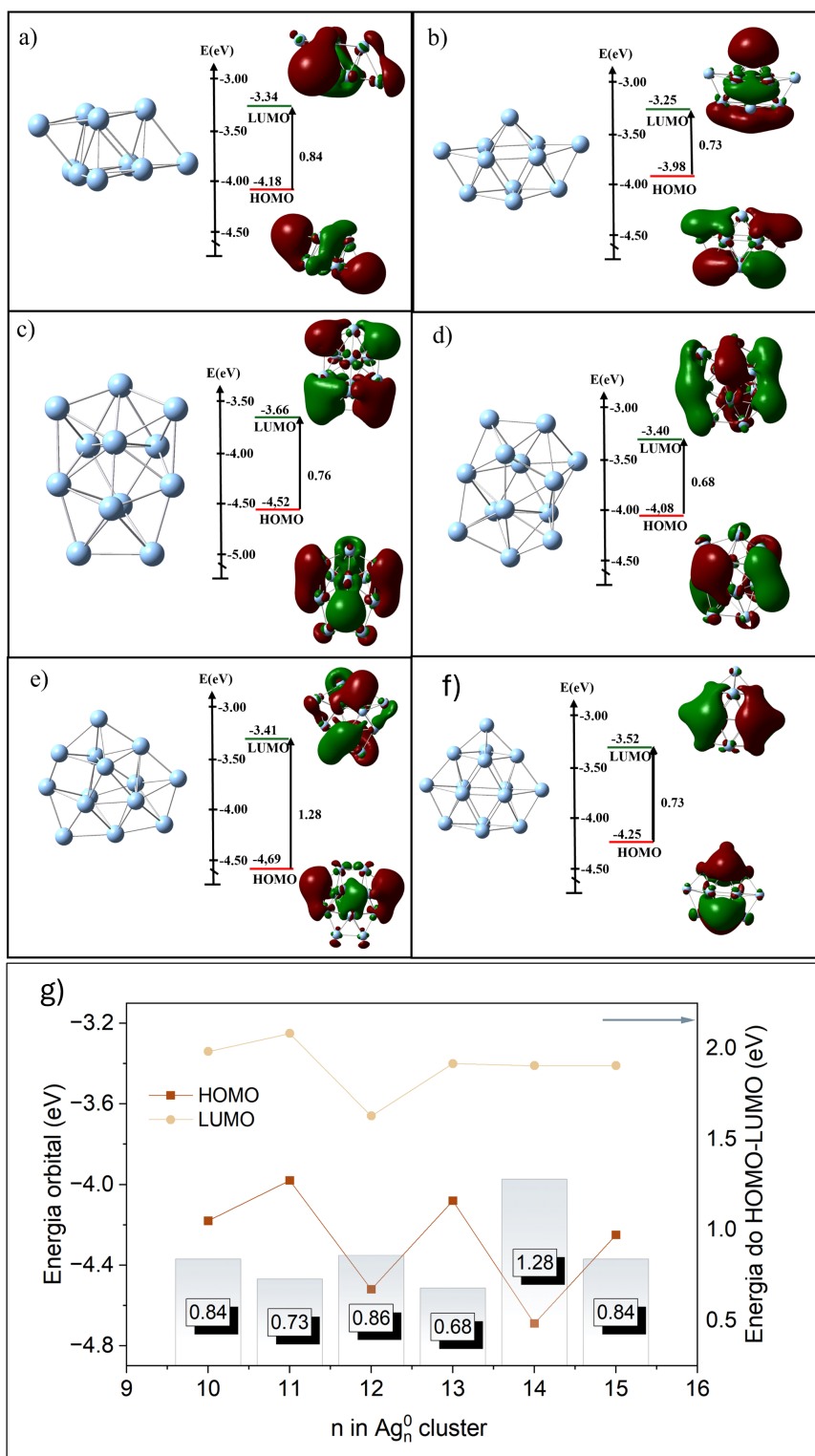


Figura 4.7: Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO dos *clusters* neutros: a) Ag_{10}^0 , b) Ag_{11}^0 , c) Ag_{12}^0 d) Ag_{13}^0 e) Ag_{14}^0 e (f) Ag_{15}^0 . Em (g), gráfico comparativo das energias dos orbitais HOMO e LUMO em linha, acompanhado da variação do *gap* energético ilustrada por barras.

Ao analisar os orbitais HOMO dos *clusters*, em conjunto com a energia de dissociação (EDISS) apresentada na Figura 4.6 b), observa-se que, para *clusters* com 10 ou mais átomos, os *clusters* pares demonstram maior estabilidade em sua formação. Destaca-se, em particular, o *cluster* Ag_{14} , que apresenta o maior *gap* energético, evidenciando sua maior estabilidade e menor reatividade.

4.3.2 Clusters catiônicos de prata Ag_2^+ à Ag_{15}^+

Para os *clusters* catiônicos, realizamos a mesma análise das energias E_{coh} e EDISS, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.8. Na Figura 4.8 (a), são exibidos os valores de E_{coh} , onde se observa uma tendência consistente de aglomeração dos *clusters*, similar ao comportamento identificado nos *clusters* neutros. Por outro lado, na Figura 4.8 (b), que ilustra os valores de energia de dissociação, nota-se uma tendência de maior estabilidade em *clusters* com número ímpar de átomos, especialmente para Ag_{11}^+ e Ag_{13}^+ , estando em concordância com a Ref. [91].

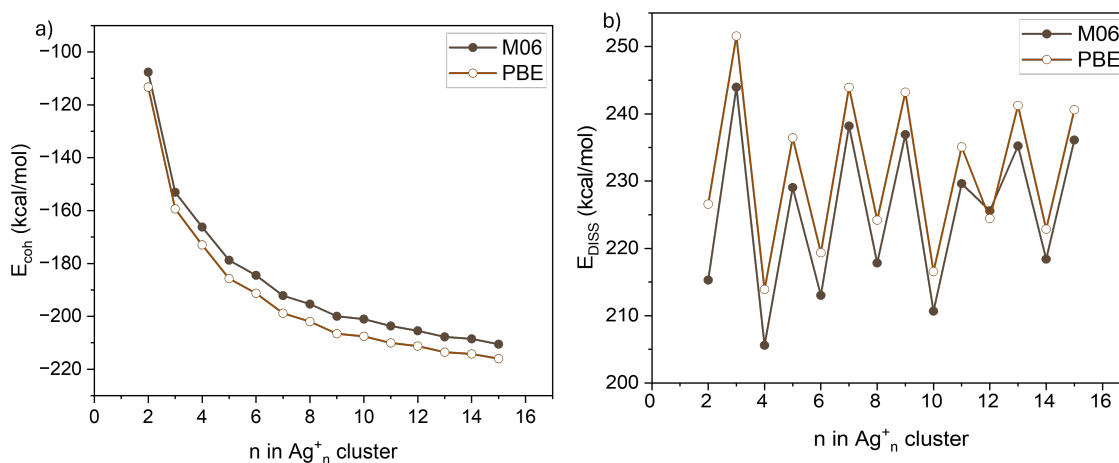


Figura 4.8: a) Energias de coesão calculadas para os *clusters* Ag_n^+ , com $n \leq 15$, b) energia de dissociação para um átomo de Ag.

De forma análoga ao realizado para os *clusters* neutros, estudamos os orbitais HOMO e LUMO das estruturas mais favoráveis à formação. Na Figura 4.9, são apresentados os valores de HOMO, LUMO e o *gap* energético para os *clusters* Ag_n^+ com $9 > n < 16$, bem como a distribuição das afinidades dos locais de interação dos *clusters*. Nesta figura, as regiões em vermelho representam as áreas mais eletronegativas, enquanto as em verde correspondem às mais eletropositivas.

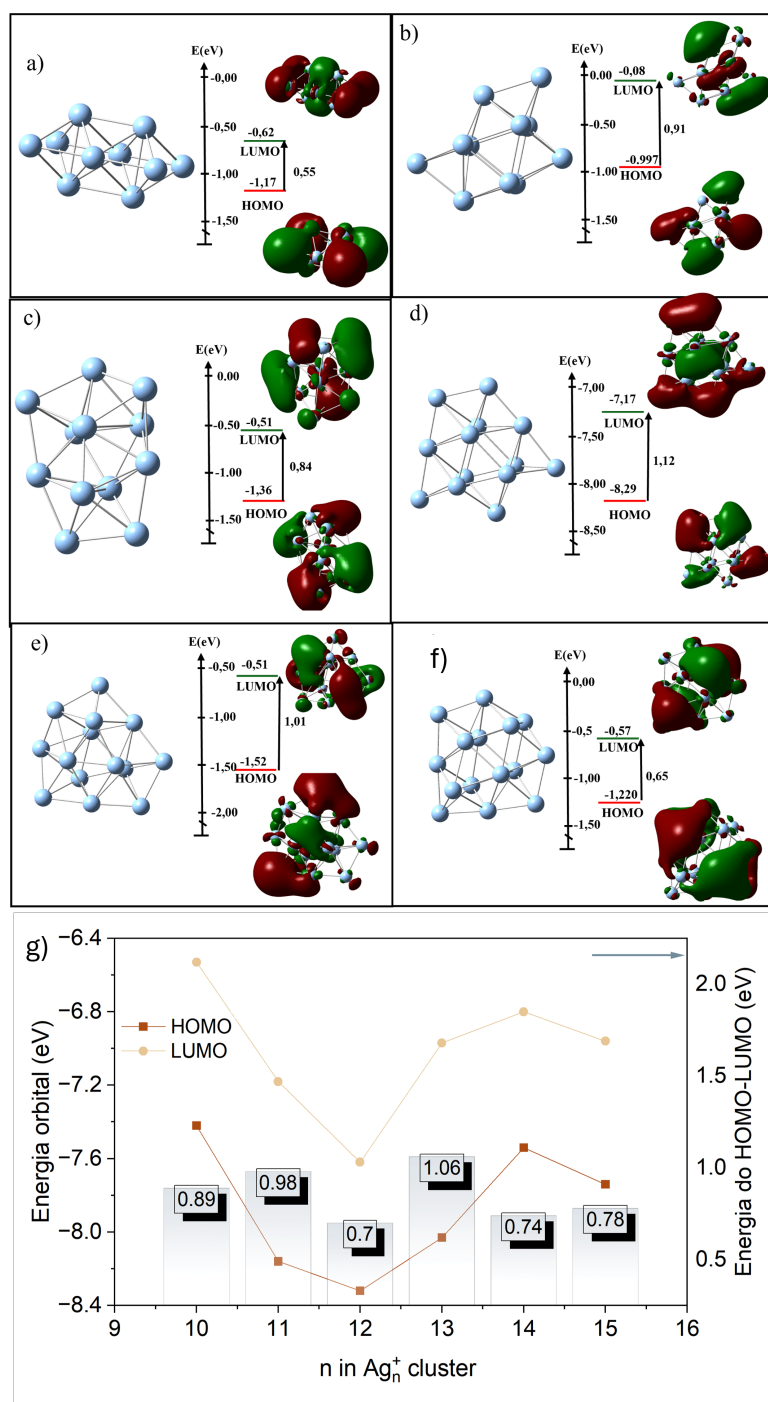


Figura 4.9: Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO dos *clusters* cationico: a) Ag_{10}^+ , b) Ag_{11}^+ , c) Ag_{12}^+ d) Ag_{13}^+ e) Ag_{14}^+ e f) Ag_{15}^+ . Em g), gráfico comparativo das energias dos orbitais HOMO e LUMO em linha, acompanhado da variação do *gap* energético ilustrada por barras.

Ao analisar os orbitais HOMO e LUMO dos *clusters*, observa-se que os *clusters* Ag_{11}^+ e Ag_{13}^+ apresentam os maiores valores de *gap*, aproximadamente 1 eV, o que indica maior estabilidade e menor reatividade. Além disso, verifica-se que os *clusters* catiônicos se encontram em níveis de

energia mais baixos em comparação aos *clusters* neutros, o que implica que, para promover a excitação desses *clusters*, é necessária uma maior quantidade de energia, uma vez que seus orbitais estão mais próximos do núcleo.

4.3.3 *Clusters* aniônicos de Ag_2^- à Ag_{15}^-

Para os *clusters* aniônicos, realizamos a mesma análise das energias E_{coh} , E_{BE} e E_{DISS} , cujos resultados estão apresentados na Figura 4.10. No painel (a), observa-se uma tendência consistente de formação de *clusters* com maior número de átomos, evidenciando a favorabilidade na formação de estruturas mais agregadas. No painel (b), que apresenta a energia de dissociação (E_{DISS}), verifica-se uma tendência de maior estabilidade em *clusters* com número ímpar de átomos, destacando-se especialmente os de Ag_{13}^- e Ag_{15}^- .

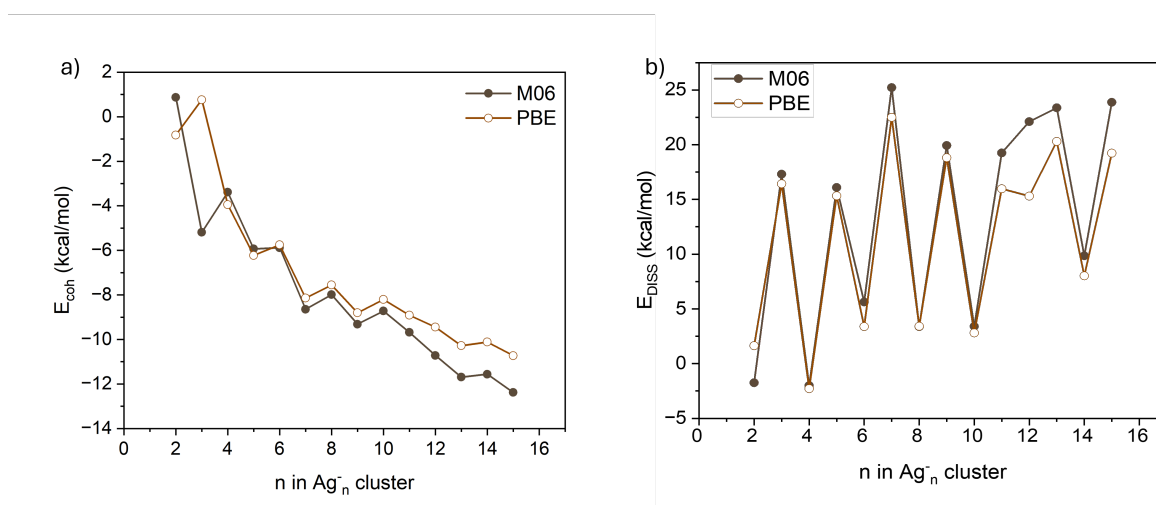


Figura 4.10: a) Energias de coesão calculadas para os *clusters* Ag_n^- , com $n \leq 15$. b) Energia de dissociação para um átomo de Ag.

De forma análoga ao realizado para os *clusters* neutros e catiônicos, na Figura 4.11, observam-se os valores de HOMO, LUMO e o *gap* para os *clusters* Ag_n^- com $9 > n < 16$, bem como a distribuição das afinidades dos locais de interação. As regiões vermelhas representam áreas mais eletronegativas, enquanto as verdes indicam regiões mais positivas.

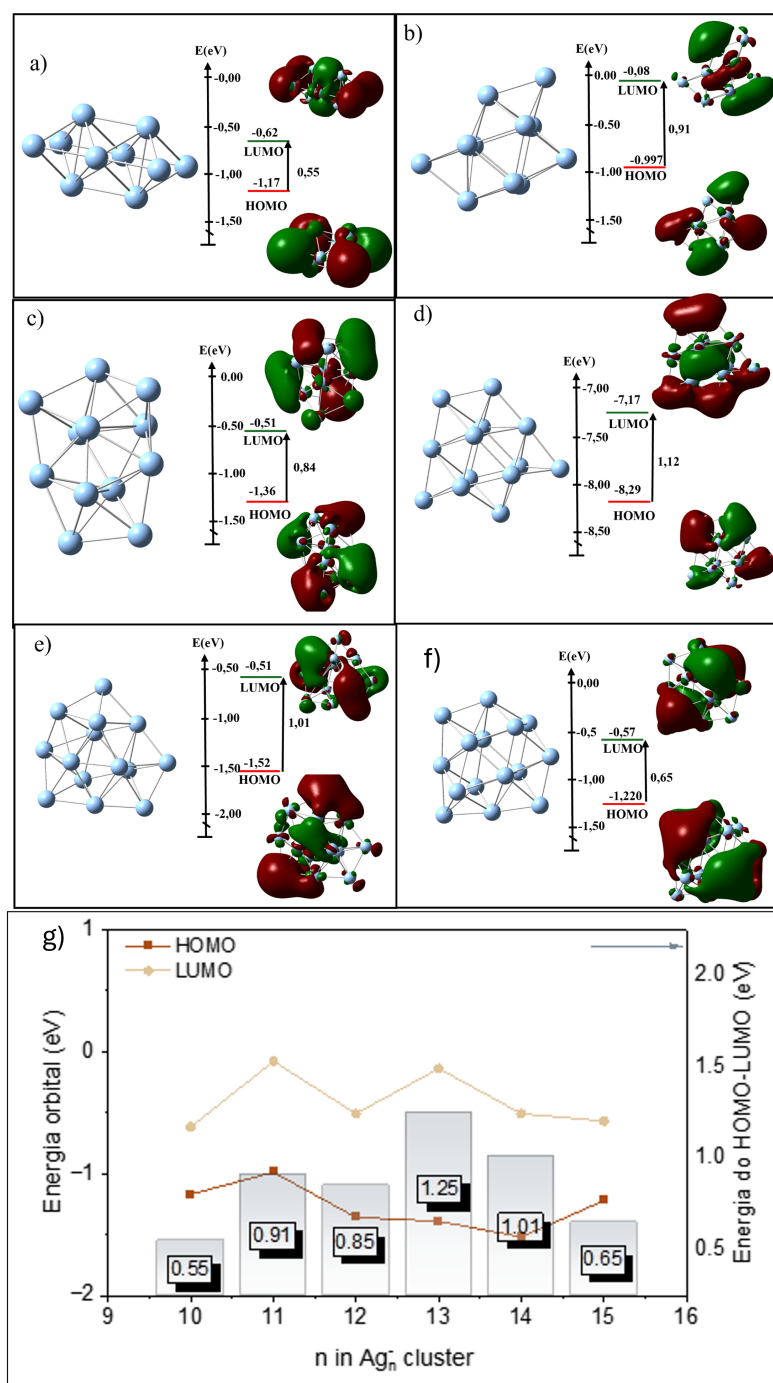


Figura 4.11: Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO dos *clusters* anionico: HOMO e LUMO dos *clusters* a) Ag_{10}^- , b) Ag_{11}^- , c) Ag_{12}^- d) Ag_{13}^- e) Ag_{14}^- e f) Ag_{15}^- . Em g), gráfico comparativo das energias dos orbitais HOMO e LUMO em linha, acompanhado da variação do *gap* energético ilustrada por barras.

Ao se analisar os orbitais HOMO dos *clusters*, observa-se que os de Ag_{13}^- e Ag_{14}^+ apresentam os maiores valores de *gap*, aproximadamente 1 eV, o que indica maior estabilidade e menor reatividade. Destaca-se, ainda, que o HOMO e o LUMO do Ag_{13}^- estão posicionados em uma

região de alta estabilidade, com o HOMO em -8,29 eV e o LUMO em -7,17 eV. Além disso, os *clusters* catiônicos situam-se em níveis de energia mais baixos em comparação aos *clusters* neutros, o que implica que, para a excitação desses *clusters*, é necessária uma maior quantidade de energia, dado que seus orbitais encontram-se mais próximos do núcleo.

De maneira geral, as análises realizadas para os *clusters* de Ag revelam que, para os *clusters* neutros, o Ag_{14}^0 é o que demonstra maior estabilidade e menor reatividade. Para os *clusters* catiônicos e aniônicos, os Ag_{13}^+ e Ag_{13}^- , respectivamente, são os mais estáveis e menos reativos. Por outro lado, os *clusters* Ag_{13}^0 , Ag_{10}^- e Ag_{12}^+ apresentam maior facilidade para interações. Com base nessas observações, a modelagem de *clusters* fornece uma ideia inicial sobre quais *clusters* poderiam interagir com a estrutura do YBCO, além de possibilitar uma compreensão sobre os efeitos que a estrutura do YBCO pode ter sobre os *clusters* de Ag.

Na comparação entre os resultados obtidos com os funcionais PBE e M06 para os *clusters* neutros, catiônicos e aniônicos, percebe-se que ambos os funcionais exibem comportamentos semelhantes na descrição das propriedades investigadas. Embora existam diferenças quantitativas, ambos os funcionais descrevem de maneira consistente o comportamento geral dos *clusters*, indicando que o PBE é capaz de representar adequadamente as tendências estruturais e energéticas observadas.

CONTRIBUIÇÕES DO AUTOR E DAS COLABORAÇÕES

Este capítulo descreve as contribuições do autor e dos colaboradores para a realização desta dissertação.

Edimar Ap. dos Santos Duran,

O autor foi responsável pelo preparo da solução precursora, pela preparação das nanofibras e pelos tratamentos térmicos. Além disso, realizou os cálculos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade. O autor também operou os equipamentos para a realização das análises de Difração de Raios-X, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Termogravimetria. A interpretação dos resultados obtidos foi de sua responsabilidade, assim como a análise dos dados experimentais e a redação da dissertação.

Rafael Zadorosny,

Responsável pela orientação da parte experimental deste trabalho, contribuindo com sua experiência e supervisão durante a execução das análises e experimentos.

Enésio Marinho da Silva Junior,

Responsável pela orientação da parte teórica a respeito dos defeitos pontuais de vacâncias e da substituição com prata, contribuindo com seus conhecimentos para a compreensão e análise dos efeitos desses defeitos na estrutura do material.

Rodolfo Enrique Izquierdo Soto,

Responsável pela orientação da parte teórica a respeito da construção do cluster de prata e pelo início dos estudos sobre o contorno de grão, contribuindo com seus conhecimentos para o desenvolvimento dessas áreas de pesquisa.

Mario Pinto Carneiro Júnior e Levi Jacinto Vieira Júnior,

Contribuíram na construção do coletor no formato de asa, oferecendo suporte técnico e prático para a execução dessa parte do projeto.

Mateus D. Maximino,

Contribuiu com a realização das técnicas de Raman, oferecendo suporte técnico e auxiliando na caracterização da amostra.

Elton José de Souza,

Contribuiu com a realização da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), oferecendo suporte técnico e auxiliando na caracterização morfológica das amostras.

LNnano,

Contribuiu com a realização das análises de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS), oferecendo suporte técnico na caracterização da amostra.

Alfonso Pulgar,

Realizou, juntamente com o autor, a caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta dissertação, foi realizado um estudo sistemático sobre a influência da prata na estrutura do YBCO, por meio de um estudo experimental baseado nas metodologias empregadas na literatura para o sistema YBCO+Ag, complementado por um estudo teórico baseado em DFT.

No que se refere à abordagem experimental, descrita no Capítulo 3, observou-se que a adição de prata, utilizando uma rota química de síntese, provoca modificações em diversas etapas do processo de formação da fase supercondutora do YBCO. Esse efeito tem início já na preparação da solução precursora, influenciando de maneira significativa a viscosidade da solução e permitindo a formação da fase metálica de prata. A hipótese levantada é de que essa mudança ocorre devido a uma alteração na conformação do polímero (PVP), como evidenciado pelas análises de FTIR. Estas revelaram modificações nos grupos funcionais, especialmente na ligação C-O do anel pirrolidona. As análises térmicas indicaram que, com o aumento da concentração de prata, a degradação ocorre a temperaturas mais baixas, evidenciando uma modificação no pico endotérmico, localizado em torno de 200 °C. Outro comportamento, já reportado na literatura, sugere que a temperatura de formação da fase supercondutora é reduzida, o que pode influenciar nas propriedades finais do material, favorecendo a formação da fase desejada de YBCO a uma temperatura mais baixa.

A morfologia das nanofibras também foi significativamente afetada. As mantas com 30 wt% de prata apresentaram uma estrutura menos definida, sem as características típicas de nanofibras, o que, até o momento, não foi relatado na literatura revisada por pares. Além disso, o uso de um novo coletor em formato de asa levou a uma redução significativa nos diâmetros médios, cujos valores médios e desvios padrões são, respectivamente, $(162,0 \pm 29,8)$ nm para o coletor em forma de asa e $(246,9 \pm 28,57)$ nm para o coletor plano, sendo interessante para quem deseja obter nanofibras com menores diâmetros.

As análises de DRX e XPS indicaram a formação de prata metálica e a presença de fases secundárias nas amostras, o que foi confirmado tanto pela identificação de novas fases no DRX quanto pela variação dos estados químicos no XPS. No espectro Raman, observou-se uma modificação nos modos vibracionais característicos do material. Embora não tenha sido possível afirmar com certeza se essas alterações são devidas exclusivamente à presença de prata ou às fases secundárias, é possível que, caso as concentrações das fases permaneçam constantes, a prata esteja influenciando nos modos A_γ das cadeias CuO.

Dessa forma, podemos concluir que a prata exerce influência durante todo o processo de síntese, não apenas na formação da fase do YBCO, uma vez que também reduziu a temperatura de degradação do polímero. Ao analisarmos os potenciais redox, considerando que os metais (Y,

Ba, Cu e Ag) estão em espécies catiônicas devido à característica do polímero em se agregar a cátions, observa-se que a prata, com um potencial redox de 0,8 eV, apresenta maior tendência a ser reduzida, ou seja, tem maior afinidade por receber elétrons, passando de Ag^+ para Ag^0 . Em comparação, Cu^{2+} (0,34 eV), Ba^{2+} (-2,90 eV) e Y^{3+} (-2,37 eV) têm potenciais redox menores, o que significa que serão doadores de elétrons.

Quando a prata se encontra no estado metálico, como visto para os *clusters*, ela possui maior facilidade para doar elétrons (AE) do que para receber (IP). No entanto, caso a prata doe elétrons, ela se tornaria instável e, conseqüentemente, reduziria facilmente. Dessa forma, facilitariam as reações de oxidação, auxiliando na formação das fases competidoras e, conseqüentemente, na formação da fase da estrutura.

Por meio de estudos de primeiros princípios com DFT periódica, foi explorada a possibilidade de substituição de átomos de Y e Cu nas cadeias de oxigênio por átomos de prata. Observou-se que a prata pode substituir o Y em condições específicas de síntese e, caso haja substituição nos sítios de Cu, isso provavelmente resultará em mudanças nos parâmetros de rede. Se a prata substituir o Y, pode ocorrer uma modificação nos portadores de carga, o que impactaria diretamente as propriedades supercondutoras do material. Esses achados contribuem para o entendimento dos mecanismos de influência da prata na estrutura e nas propriedades do YBCO, sendo esta uma possibilidade de estudo a ser realizada.

Por fim, no estudo com os clusters de prata, observou-se uma tendência da prata, em seus estados catiônico, neutro e aniônico, de formar aglomerados de Ag_n com $n > 10$. Esses aglomerados possuem centros ativos que podem interagir com a estrutura do YBCO, possivelmente corroborando com as modificações nos modos vibracionais observadas no espectro Raman. Entretanto, devido a dificuldades na construção do modelo, ainda não foi possível caracterizar completamente essas interações.

No estudo realizado com os clusters de prata, verificou-se que, em seus estados catiônico, neutro e aniônico, a prata tende a formar aglomerados de Ag_n com n superior a 10. Esses aglomerados possuem centros ativos que podem interagir com a estrutura do YBCO, o que pode explicar as alterações observadas nos modos vibracionais no espectro Raman. No entanto, devido às dificuldades encontradas na construção do modelo, ainda não foi possível caracterizar essas interações de forma completa.

De maneira geral, as análises dos clusters de prata indicaram que, para os clusters neutros, o Ag_{14} se apresenta como o mais estável e com menor reatividade. Já para os clusters catiônicos e aniônicos, os Ag_{13}^+ e Ag_{13}^- são os mais estáveis e menos reativos. Por outro lado, os clusters Ag_{13}^0 , Ag_{10}^- e Ag_{12}^+ mostraram maior propensão a interagir. Essas observações sugerem que a modelagem de clusters fornece uma visão inicial sobre quais aglomerados de prata poderiam interagir com a estrutura do YBCO e como a estrutura do YBCO poderia influenciar esses clusters.

REFERÊNCIAS

- [1] I. Arganda-Carreras, V. Kaynig, C. Rueden, K. W. Eliceiri, J. Schindelin, A. Cardona, and H. Sebastian Seung, “Trainable Weka Segmentation: a machine learning tool for microscopy pixel classification,” *Bioinformatics*, vol. 33, pp. 2424–2426, 03 2017.
- [2] N. A. Hotaling, K. Bharti, H. Kriel, and C. G. Simon, “Diameterj: A validated open source nanofiber diameter measurement tool,” *Biomaterials*, vol. 61, pp. 327–338, 2015.
- [3] A. L. Pessoa, *Obtenção da solução precursora, produção e caracterização de fibras cerâmicas de YBCO + Ag pela técnica de fiação por sopro de solução*. Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista (Unesp), São Paulo, Brazil, March 2021.
- [4] C. P. POOLE JR., H. A. FARACH, R. J. CRESWICK, and R. PROZOROV, *Superconductivity*. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [5] A. Bussmann-Holder and H. Keller, “High-temperature superconductors: underlying physics and applications,” *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 75, no. 1-2, pp. 3–14, 2020.
- [6] A. M. Caffer, “Influência de rotas de tratamento térmico na obtenção de fios supercondutores submicrométricos de $yba_2cu_3o_{7-\delta}$,” 2020.
- [7] M. D. Vázquez-Navarro, *A thermogravimetric study of oxygen diffusion in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . PhD thesis, University of Cambridge, 1998.
- [8] A. Chilvery, S. Das, P. Guggilla, C. Brantley, and A. Sunda-Meya, “A perspective on the recent progress in solution-processed methods for highly efficient perovskite solar cells,” *Science and Technology of advanced MaTerialS*, vol. 17, no. 1, pp. 650–658, 2016.
- [9] M. Motta, “Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica,” 2009.
- [10] A. L. Pessoa, “Obtenção da solução precursora, produção e caracterização de fibras cerâmicas de ybco+ ag pela técnica de fiação por sopro de solução,” 2021.
- [11] K. S. Haran, D. Loder, T. O. Deppen, and L. Zheng, “Actively shielded high-field air-core superconducting machines,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 26, no. 2, pp. 98–105, 2016.

- [12] K. Schaubel, A. Langhorn, W. Creedon, N. Johanson, S. Sheynin, and R. Thome, “Development of a superconducting magnet system for the onr/general atomics homopolar motor,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 823, pp. 1819–1826, American Institute of Physics, 2006.
- [13] K. S. Haran, S. Kalsi, T. Arndt, H. Karmaker, R. Badcock, B. Buckley, T. Haugan, M. Izumi, D. Loder, J. W. Bray, *et al.*, “High power density superconducting rotating machines—development status and technology roadmap,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 30, no. 12, p. 123002, 2017.
- [14] J. H. Durrell, M. D. Ainslie, D. Zhou, P. Vanderbemden, T. Bradshaw, S. Speller, M. Filipenko, and D. A. Cardwell, “Bulk superconductors: a roadmap to applications,” *Superconductor science and technology*, vol. 31, no. 10, p. 103501, 2018.
- [15] G. Gol’Tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, C. Williams, and R. Sobolewski, “Picosecond superconducting single-photon optical detector,” *Applied physics letters*, vol. 79, no. 6, pp. 705–707, 2001.
- [16] E. A. Dauler, M. E. Grein, A. J. Kerman, F. Marsili, S. Miki, S. W. Nam, M. D. Shaw, H. Terai, V. B. Verma, and T. Yamashita, “Review of superconducting nanowire single-photon detector system design options and demonstrated performance,” *Optical Engineering*, vol. 53, no. 8, pp. 081907–081907, 2014.
- [17] I. Holzman and Y. Ivry, “Superconducting nanowires for single-photon detection: Progress, challenges, and opportunities,” *Advanced Quantum Technologies*, vol. 2, no. 3-4, p. 1800058, 2019.
- [18] R. Arpaia, M. Ejrnaes, L. Parlato, F. Tafuri, R. Cristiano, D. Golubev, R. Sobolewski, T. Bauch, F. Lombardi, and G. Pepe, “High-temperature superconducting nanowires for photon detection,” *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 509, pp. 16–21, 2015.
- [19] M. Ejrnaes, L. Parlato, R. Arpaia, T. Bauch, F. Lombardi, R. Cristiano, F. Tafuri, and G. Pepe, “Observation of dark pulses in 10 nm thick ybco nanostrips presenting hysteretic current voltage characteristics,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 30, no. 12, p. 12LT02, 2017.
- [20] R. Arpaia, D. Golubev, R. Baghdadi, R. Ciancio, G. Dražić, P. Orgiani, D. Montemurro, T. Bauch, and F. Lombardi, “Transport properties of ultrathin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nanowires: A route to single-photon detection,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 6, p. 064525, 2017.
- [21] E. Andersson, R. Arpaia, E. Trbaldo, T. Bauch, and F. Lombardi, “Fabrication and electrical transport characterization of high quality underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nanowires,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 33, no. 6, p. 064002, 2020.
- [22] A. Kumar, D. Panna, S. Bouscher, A. Koriati, Y. Nitzav, R. Jacovi, A. Kanigel, and A. Hayat, “Ultrafast low-jitter optical response in high-temperature superconducting microwires,” *Applied Physics Letters*, vol. 122, no. 19, 2023.

- [23] X. Xing, K. Balasubramanian, S. Bouscher, O. Zohar, Y. Nitzav, A. Kanigel, and A. Hayat, “Photoresponse above 85 k of selective epitaxy grown high- T_c superconducting microwires,” *Applied Physics Letters*, vol. 117, no. 3, 2020.
- [24] J. Song, J. Qu, M. T. Swihart, and P. N. Prasad, “Near-ir responsive nanostructures for nanobiophotonics: Emerging impacts on nanomedicine,” *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 12, no. 3, pp. 771–788, 2016.
- [25] M. Häussler, R. Terhaar, M. A. Wolff, H. Gehring, F. Beutel, W. Hartmann, N. Walter, M. Tillmann, M. Ahangarianabhari, M. Wahl, *et al.*, “Scaling waveguide-integrated superconducting nanowire single-photon detector solutions to large numbers of independent optical channels,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 94, no. 1, p. 013103, 2023.
- [26] E. E. Wollman, V. B. Verma, A. E. Lita, W. H. Farr, M. D. Shaw, R. P. Mirin, and S. W. Nam, “Kilopixel array of superconducting nanowire single-photon detectors,” *Optics express*, vol. 27, no. 24, pp. 35279–35289, 2019.
- [27] V. Anant, A. J. Kerman, E. A. Dauler, J. K. Yang, K. M. Rosfjord, and K. K. Berggren, “Optical properties of superconducting nanowire single-photon detectors,” *Optics express*, vol. 16, no. 14, pp. 10750–10761, 2008.
- [28] S. Miki, M. Takeda, M. Fujiwara, M. Sasaki, and Z. Wang, “Compactly packaged superconducting nanowire single-photon detector with an optical cavity for multichannel system,” *Optics express*, vol. 17, no. 26, pp. 23557–23564, 2009.
- [29] C. M. Natarajan, L. Zhang, H. Coldenstrodt-Ronge, G. Donati, S. N. Dorenbos, V. Zwiller, I. A. Walmsley, and R. H. Hadfield, “Quantum detector tomography of a time-multiplexed superconducting nanowire single-photon detector at telecom wavelengths,” *Optics express*, vol. 21, no. 1, pp. 893–902, 2013.
- [30] N. R. Gemmell, A. McCarthy, B. Liu, M. G. Tanner, S. D. Dorenbos, V. Zwiller, M. S. Patterson, G. S. Buller, B. C. Wilson, and R. H. Hadfield, “Singlet oxygen luminescence detection with a fiber-coupled superconducting nanowire single-photon detector,” *Optics express*, vol. 21, no. 4, pp. 5005–5013, 2013.
- [31] F. Wang, F. Ren, Z. Ma, L. Qu, R. Gourgues, C. Xu, A. Baghdasaryan, J. Li, I. E. Zadeh, J. W. Los, *et al.*, “In vivo non-invasive confocal fluorescence imaging beyond 1,700 nm using superconducting nanowire single-photon detectors,” *Nature Nanotechnology*, vol. 17, no. 6, pp. 653–660, 2022.
- [32] S. Nawaz, R. Arpaia, F. Lombardi, and T. Bauch, “Microwave response of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ nanowire bridges sustaining the critical depairing current: Evidence of josephson-like behavior,” *Physical review letters*, vol. 110, no. 16, p. 167004, 2013.
- [33] J. R. Clem and K. K. Berggren, “Geometry-dependent critical currents in superconducting nanocircuits,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 17, p. 174510, 2011.

- [34] D. Li, J. T. McCann, Y. Xia, and M. Marquez, “Electrospinning: a simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 6, pp. 1861–1869, 2006.
- [35] E. S. Medeiros, G. M. Glenn, A. P. Klameczynski, W. J. Orts, and L. H. Mattoso, “Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions,” *Journal of applied polymer science*, vol. 113, no. 4, pp. 2322–2330, 2009.
- [36] C. Analytics, “Web of science,” n.d. Accessed: [data de acesso].
- [37] Python Software Foundation, *Python: A dynamic, interpreted language for general programming*, 2023. Versão 3.11.5.
- [38] R Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2023. Versão 4.3.1.
- [39] M. Aria and C. Cuccurullo, “bibliometrix: An r-tool for comprehensive science mapping analysis,” *Journal of Informetrics*, vol. 11, no. 4, pp. 959–975, 2017.
- [40] T. Nishio, Y. Itoh, F. Ogasawara, M. Suganuma, Y. Yamada, and U. Mizutani, “Superconducting and mechanical properties of ybco-ag composite superconductors,” *Journal of materials science*, vol. 24, pp. 3228–3234, 1989.
- [41] H. Salamati, A. A. Babaei-Brojeny, and M. Safa, “Investigation of weak links and the role of silver addition on ybco superconductors,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 14, no. 10, p. 816, 2001.
- [42] N. D. Kumar, P. M. S. Raju, S. P. K. Naik, T. Rajasekharan, and V. Seshubai, “Effect of ag addition on the microstructures and superconducting properties of bulk ybco fabricated by directionally solidified preform optimized infiltration growth process,” *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 496, pp. 18–22, 2014.
- [43] B. A. Malik, M. A. Malik, and K. Asokan, “Enhancement of the critical current density in ybco/ag composites,” *Chinese Journal of Physics*, vol. 55, no. 1, pp. 170–175, 2017.
- [44] Y. Zhao, C. Cheng, and J. Wang, “Roles of silver doping on joints and grain boundaries of melt-textured ybco superconductor,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 18, no. 2, p. S34, 2004.
- [45] E. Mogilko and Y. Schlesinger, “The route to the ybco/ag composite: structural and electrical properties,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 10, no. 3, p. 134, 1997.
- [46] J. Joo, J. Kim, and W. Nah, “Improvement of mechanical properties of ybco-ag composite superconductors made by mixing with metallic ag powder and solution,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 11, no. 7, p. 645, 1998.
- [47] A. Moshfegh, Y. Wang, Y. Sun, A. Mesarwi, P. Hor, and A. Ignatiev, “Co-deposited thin films of $yba_2cu_3o_{7-\delta}$ -ag,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 218, no. 3-4, pp. 396–406, 1993.

- [48] C. Foerster, E. Lima, P. Rodrigues Jr, F. Serbena, C. Lepienski, M. Cantão, A. Jurelo, and X. Obradors, “Mechanical properties of ag-doped top-seeded melt-grown ybco pellets,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 38, pp. 341–345, 2008.
- [49] M. Ohsugi, T. Yoshida, Y. Iijima, K. Kakimoto, W. Hirata, S. Fujita, M. Daibo, M. Furuse, and Y. Yoshida, “Low resistance soldered joint of rebco coated conductors with novel ag-dispersed structure,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 32, no. 6, pp. 1–4, 2022.
- [50] Pratima and S. Vats, “Study of thermally activated phase-slip and scaling of magneto-resistance near T_c in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /ag bulk composites,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 35, no. 9, pp. 2275–2283, 2022.
- [51] J. Baumann, Y. Shi, J. V. Congreve, J. H. Durrell, and D. A. Cardwell, “Statistical evaluation of the mechanical properties of partially oxygenated ybco, oxygenated ybco and oxygenated ybco (ag) single grains,” *Ceramics International*, vol. 49, no. 19, pp. 31734–31743, 2023.
- [52] H. Fujimoto, “Flexural strength of melt-processed ybacuo bulk superconductors with ag addition measured at 77 k,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 16, no. 9, p. 1115, 2003.
- [53] P. Diko, G. Fuchs, and G. Krabbes, “Influence of silver addition on cracking in melt-grown ybco,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 363, no. 1, pp. 60–66, 2001.
- [54] Y. Zhou, S. Scruggs, and K. Salama, “Effects of ionic doping on superconducting properties of melt textured $YBa_2Cu_{1-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M = Co, Ni, Zn$ or Ga) large grains,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 19, 2006.
- [55] J. Skakle, “Crystal chemical substitutions and doping of $YBa_2Cu_3O_x$ and related superconductors,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 23, no. 1, pp. 1–40, 1998.
- [56] Y. Nishi, S. Moriya, and S. Tokunaga, “ T_c increase with ag addition in the 596-1596-1596-1 system,” *Journal of materials science letters*, vol. 7, pp. 596–598, 1988.
- [57] C. Taylor and C. Greaves, “The synthesis and structural characterisation of ag-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 235, pp. 853–854, 1994.
- [58] U. De, S. Natarajan, and E. Seibt, “Characterization of pure $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and its silver added ceramic composites by auger electron spectroscopy,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 183, no. 1-3, pp. 83–89, 1991.
- [59] M. Khuili, N. Fazouan, H. A. El Makarim, E. Atmani, D. Rai, and M. Houmad, “First-principles calculations of rare earth ($re = Tm, Yb, Ce$) doped zno: Structural, optoelectronic, magnetic, and electrical properties,” *Vacuum*, vol. 181, p. 109603, 2020.
- [60] L. Honglin, L. Yingbo, L. Jinzhu, and Y. Ke, “Experimental and first-principles studies of structural and optical properties of rare earth ($re = La, Er, Nd$) doped zno,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 617, pp. 102–107, 2014.

- [61] Y. Liu, Q. Hou, S. Sha, and Z. Xu, “Electronic structure, optical and ferromagnetic properties of zno co-doped with ag and co according to first-principles calculations,” *Vacuum*, vol. 173, p. 109127, 2020.
- [62] Y. Zhou, Y. Fan, Z. Wang, W. Mao, Y. Weng, J. Zhang, Y. Pu, J. Yang, and X. Li, “Effect of non-metallic x (x= f, n, s) and cr co-doping on properties of bifeo₃: A first-principles study,” *Physics Letters A*, vol. 383, no. 4, pp. 383–388, 2019.
- [63] R. Yang, S. Lin, X. Fang, X. Gao, M. Zeng, and J. Liu, “First-principles study on the magnetic properties in mg doped bifeo₃ with and without oxygen vacancies,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 23, 2013.
- [64] Y. Sun, Z. Sun, R. Wei, Y. Huang, L. Wang, J. Leng, P. Xiang, and M. Lan, “First principles study of the magnetic properties and charge transfer of ni-doped bifeo₃,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 449, pp. 10–16, 2018.
- [65] P. I. Rajan, S. Mahalakshmi, and S. Chandra, “Establishment of half-metallicity, ferrimagnetic ordering and double exchange interactions in ni-doped bifeo₃—a first-principles study,” *Computational Materials Science*, vol. 130, pp. 84–90, 2017.
- [66] A. Tavana and M. Akhavan, “How t_c can go above 100 k in the ybco family,” *The European Physical Journal B*, vol. 73, pp. 79–83, 2010.
- [67] U. Schwingenschlögl and C. Schuster, “Doping and defects in yba₂cu₃o₇: Results from hybrid density functional theory,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 25, 2012.
- [68] P. Gao, R. Zhang, and X. Wang, “Pressure induced self-doping and dependence of critical temperature in stoichiometry yba₂cu₃o_{6.95} predicted by first-principle and bvs calculations,” *AIP Advances*, vol. 7, no. 3, 2017.
- [69] B. Mundet, S. T. Hartman, R. Guzman, J. C. Idrobo, X. Obradors, T. Puig, R. Mishra, and J. Gázquez, “Local strain-driven migration of oxygen vacancies to apical sites in yba₂cu₃o_{7-x},” *Nanoscale*, vol. 12, no. 10, pp. 5922–5931, 2020.
- [70] S. T. Hartman, B. Mundet, J.-C. Idrobo, X. Obradors, T. Puig, J. Gázquez, and R. Mishra, “Direct observation of apical oxygen vacancies in the high-temperature superconductor yb_a2c_u3o_{7-x},” *Physical Review Materials*, vol. 3, no. 11, p. 114806, 2019.
- [71] C. M. Cheong and S. K. Chen, “First principle calculation of electronic structures and hole concentration of ybco family compounds,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 96, pp. 94–99, 2024.
- [72] Z. Wang, S. Tsukimoto, M. Saito, and Y. Ikuhara, “Atomic and electronic structure of the yba₂cu₃o₇/srtio₃ interface from first principles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 9, 2009.
- [73] U. Schwingenschloegl and C. Schuster, “Charge redistribution at ybco-metal interfaces,” *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 43, 2008.

- [74] E. A. A. V. L. Ginzburg, *Superconductivity*. World Scientific, 1994.
- [75] R. H. Reinhold Kleiner, Werner Buckel, *Superconductivity: An Introduction*. Wiley-VCH, 3 updated ed., 2016.
- [76] E. C. S. Duarte, “Influência de uma fenda na dinâmica de vórtices utilizando a teoria de ginzburg-landau dependente do temp,” 2013.
- [77] A. Pessoa, M. Raine, D. Hampshire, D. Namburi, J. Durrell, and R. Zadorosny, “Successful production of solution blow spun ybco+ ag complex ceramics,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 15, pp. 24097–24101, 2020.
- [78] E. C. S. Duarte, “Processos térmicos e estado resistivo em supercondutores mesoscópicos: dinâmica de vórtices e gradiente e difusão térmica estudados usando o teorema da energia livre e o formalismo de ginzburg-landau,” 2018.
- [79] M. Rotta, M. Motta, A. L. Pessoa, C. L. Carvalho, C. V. Deimling, P. N. Lisboa-Filho, W. A. Ortiz, and R. Zadorosny, “One-pot-like facile synthesis of yba2cu3o7- δ superconducting ceramic: Using pvp to obtain a precursor solution in two steps,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 243, p. 122607, 2020.
- [80] J. Dawley, P. Clem, T. Boyle, L. Ottley, D. Overmyer, and M. Siegal, “Rapid processing method for solution deposited yba2cu3o7- δ thin films,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 402, no. 1-2, pp. 143–151, 2004.
- [81] P. A. Varotsos and K. D. Alexopoulos, *Thermodynamics of point defects and their relation with bulk properties*. Elsevier, 2013.
- [82] C. Persson, Y.-J. Zhao, S. Lany, and A. Zunger, “n-type doping of cuin se 2 and cuga se 2,” *Physical Review B*, vol. 72, no. 3, p. 035211, 2005.
- [83] G. Wang, Y. Ling, X. Lu, F. Qian, Y. Tong, J. Z. Zhang, V. Lordi, C. Rocha Leao, and Y. Li, “Computational and photoelectrochemical study of hydrogenated bismuth vanadate,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 21, pp. 10957–10964, 2013.
- [84] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. D. Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, “Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 46, p. 465901, 2017.
- [85] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson, “Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Materials*, vol. 1, p. 011002, 07 2013.

- [86] S. Grimme, "Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *Journal of computational chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [87] S. T. Murphy, "A point defect model for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ from density functional theory," *Journal of Physics Communications*, vol. 4, no. 11, p. 115003, 2020.
- [88] K. D. M. Weerawardene, H. Häkkinen, and C. M. Aikens, "Connections between theory and experiment for gold and silver nanoclusters," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 69, pp. 205–229, 2018.
- [89] W. E. Ernst and A. W. Hauser, "Metal clusters synthesized in helium droplets: structure and dynamics from experiment and theory," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 13, pp. 7553–7574, 2021.
- [90] Y.-N. Wu, M. Schmidt, J. Leygnier, H.-P. Cheng, A. Masson, and C. Bréchnignac, "Adsorption of small molecules on silver clusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 2, 2012.
- [91] M. L. McKee and A. Samokhvalov, "Density functional study of neutral and charged silver clusters Ag_n with $n = 2$ –22. evolution of properties and structure," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 121, no. 26, pp. 5018–5028, 2017.
- [92] K. Duanmu and D. G. Truhlar, "Validation of methods for computational catalyst design: Geometries, structures, and energies of neutral and charged silver clusters," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 17, pp. 9617–9626, 2015.
- [93] C. W. Macosko, *Advances in Interfacial Engineering Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. Wiley, 1st ed., 1994.
- [94] R. Young and P. Lovell, *Introduction to Polymers*. CRC Press, 3rd ed., 2011.
- [95] R. P. D'Amelia, S. Gentile, W. F. Nirode, and L. Huang, "Quantitative analysis of copolymers and blends of polyvinyl acetate (pvac) using fourier transform infrared spectroscopy (ftir) and elemental analysis (ea)," *World Journal of Chemical Education*, vol. 4, no. 2, pp. 25–31, 2016.
- [96] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, and S. Ding, "Mechanisms of pvp in the preparation of silver nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 94, no. 2-3, pp. 449–453, 2005.
- [97] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, "Fourier transform infrared (ftir) spectroscopy," *Photosynthesis research*, vol. 101, pp. 157–170, 2009.
- [98] J. McMillan, "Higher oxidation states of silver.," *Chemical Reviews*, vol. 62, no. 1, pp. 65–80, 1962.
- [99] M. Rotta, L. Zadorosny, C. Carvalho, J. Malmonge, L. Malmonge, and R. Zadorosny, "Ybco ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning," *Ceramics International*, vol. 42, no. 14, pp. 16230–16234, 2016.

- [100] R. Rezakhaniha, A. Agianniotis, J. T. C. Schrauwen, A. Griffa, D. Sage, C. v. Bouten, F. Van De Vosse, M. Unser, and N. Stergiopoulos, “Experimental investigation of collagen waviness and orientation in the arterial adventitia using confocal laser scanning microscopy,” *Biomechanics and modeling in mechanobiology*, vol. 11, pp. 461–473, 2012.
- [101] UN, “Sustainable development goals.” Available on: <https://sdgs.un.org/goals>. Accessed in 2023.
- [102] J. Juárez-Lopez, A. Guillén-Cervantes, J. Quiñones-Galván, K. Nieto-Zepeda, O. Zelaya-Angel, J. Santos-Cruz, E. Díaz-Valdés, G. Contreras-Puente, and F. de Moure-Flores, “Structural and morphological characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited by screen printing from $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. 962 superconductor in bulk,” *Materials Research Express*, vol. 7, no. 9, p. 096001, 2020.
- [103] C. Thomsen and G. Kaczmarczyk, “Vibrational raman spectroscopy of high-temperature superconductors,” 2002.
- [104] R. Liu, C. Thomsen, W. Kress, M. Cardona, B. Gegenheimer, F. De Wette, J. Prade, A. Kulkarni, and U. Schröder, “Frequencies, eigenvectors, and single-crystal selection rules of $k=0$ phonons in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Theory and experiment,” *Physical Review B*, vol. 37, no. 13, p. 7971, 1988.
- [105] A. Kujur, K. Asokan, and D. Behera, “The effect of 200 mev ag ions on the transport property of yttrium barium copper oxide/silver composite thin film,” *Thin solid films*, vol. 536, pp. 256–260, 2013.
- [106] M. Iliev, V. Hadjiev, and V. Ivanov, “Raman spectroscopy of local structure and reordering processes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -type compounds,” *Journal of Raman spectroscopy*, vol. 27, no. 3-4, pp. 333–342, 1996.
- [107] H. Moon, H.-Y. Shin, H.-J. Jin, W. Jo, and S. Yoon, “Local structural study of commercial grade $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($m=y$ and/or gd) coated conductors by polarized raman spectroscopy,” *Progress in Superconductivity and Cryogenics*, vol. 17, no. 4, pp. 25–29, 2015.
- [108] H. Chang, Y. Ren, Y. Sun, Y. Wang, Y. Xue, and C. Chu, “Raman study of the laser-induced chemical instabilities of BaCuO_2 , $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, 9, and Ba_2CuO_3 ,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 252, no. 3-4, pp. 333–338, 1995.
- [109] G. Burns, F. Dacol, C. Feild, and F. Holtzberg, “Raman modes of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ with variable content,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 181, no. 1-3, pp. 37–44, 1991.
- [110] G. G. Miranda, R. L. d. S. e Silva, H. V. dos Santos Pessoni, and A. Franco Jr, “Raman spectroscopy study of g_a -doped ZnO ceramics: an estimative of the structural disorder degree,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 606, p. 412726, 2021.
- [111] C. Brundle and D. Fowler, “Characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ using core-and valence-level xps,” *Surface science reports*, vol. 19, no. 3-6, pp. 143–168, 1993.

- [112] C. Hinnen, C. Nguyen van Huong, and P. Godowski, "A photoemission study of the $yba_2cu_3o_7$ -au composite," *Journal of materials science*, vol. 32, pp. 177–184, 1997.
- [113] W. Chouk, K. Moualhi, A. Othmani, and M. Zouaoui, "Study of phase transition behavior and high dielectric properties in $yba_2-xcaxcu_3o_7$ ceramics," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 314, p. 128795, 2024.
- [114] K. Maiti, J. Fink, S. de Jong, M. Gorgoi, C. Lin, M. Raichle, V. Hinkov, M. Lambacher, A. Erb, and M. S. Golden, "Doping dependence of the chemical potential and surface electronic structure in $yba_2cu_3o_{6+x}$ and $la_{2-x}sr_xcu_4$ using hard x-ray photoemission spectroscopy," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, no. 16, p. 165132, 2009.
- [115] D. Fowler, C. Brundle, J. Lerczak, and F. Holtzberg, "Core and valence xps spectra of clean, cleaved single crystals of $yba_2cu_3o_7$," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 52, pp. 323–339, 1990.
- [116] K. Karlsson, O. Gunnarsson, and O. Jepsen, "Cu 2p chemical shifts for $yba_2cu_3o_{6.5}$: Valence of the cu atoms," *Physical Review B*, vol. 45, no. 13, p. 7559, 1992.
- [117] L. Zhao, D. Zhu, D. Cheng, Y. Hu, D. Yang, J. Zhang, P. Wu, and K. Guo, "Thermal stability and hydrolytic properties of the as-received high- t_c superconductor studied by xps," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 52, pp. 405–413, 1990.
- [118] D. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby, P. Phipps, R. Cappell, and R. Tremoureux, "Atmospheric corrosion of copper and silver," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 128, no. 2, p. 275, 1981.
- [119] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, "J. comput. chem.," 2011.
- [120] J.-J. Cao, T.-G. Wang, and X.-F. Gou, "Predictions for structural stability and electronic evolution in pressure-induced overdoped $yba_2cu_3o_7$," *Computational Materials Science*, vol. 155, pp. 416–423, 2018.
- [121] H. You, R. McMullan, J. Axe, D. Cox, J. Liu, G. Crabtree, and D. Lam, "A neutron diffraction study of a single crystal of $yba_2cu_3o_{7-\delta}$," *Solid state communications*, vol. 64, no. 5, pp. 739–742, 1987.
- [122] W. E. Pickett, "Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors," *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, no. 2, p. 433, 1989.
- [123] G. M. Lopez, A. Filippetti, M. Mantega, and V. Fiorentini, "First-principles calculation of electronic and structural properties of $yba_2cu_3o_{6+y}$," *Physical Review B*, vol. 82, no. 19, p. 195122, 2010.
- [124] Z. Wang, S. Tsukimoto, M. Saito, and Y. Ikuhara, "Atomic and electronic structure of the $YBa_2Cu_3O_7/SrTiO_3$ interface from first principles," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 093714, 11 2009.

- [125] F. Kröger and H. Vink, “Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids,” 1956.
- [126] J. Gazquez, R. Guzman, R. Mishra, E. Bartolomé, J. Salafranca, C. Magén, M. Varela, M. Coll, A. Palau, S. M. Valvidares, *et al.*, “Emerging diluted ferromagnetism in high-*t_c* superconductors driven by point defect clusters,” *Advanced Science*, vol. 3, no. 6, p. 1500295, 2016.
- [127] M. Islam, “Computer simulation study of oxygen migration in *yba2cu3o7*,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 3, no. 11, p. 531, 1990.
- [128] T. Horide and K. Matsumoto, “Anisotropic strain dependence of oxygen vacancy formation in *yba2cu3o7- δ* : first principle study,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 27, no. 11, p. 115013, 2014.
- [129] K. Johnstone, M. R. Castell, A. T. Paxton, and M. W. Finnis, “*SrTiO3*(001) (2x1) reconstructions: First principles calculations of surface energy and atomic structure compared with scanning tunnelling microscopy images,” *Physical Review B*, vol. 70, p. 085415, 2004.
- [130] P. R. Cáceres-Vélez, M. L. Fascineli, M. H. Sousa, C. K. Grisolia, L. Yate, P. E. N. de Souza, I. Estrela-Lopis, S. Moya, and R. B. Azevedo, “Humic acid attenuation of silver nanoparticle toxicity by ion complexation and the formation of a Ag_3^+ coating,” *Journal of hazardous materials*, vol. 353, pp. 173–181, 2018.
- [131] J. B. Molina Hernandez, L. Scotti, L. Valbonetti, L. Gioia, A. Paparella, D. Paludi, A. Aceto, M. R. Ciriolo, and C. Chaves Lopez, “Effect of membrane depolarization against *Aspergillus niger* gm31 resistant by ultra nanoclusters characterized by Ag_2^+ and Ag_3^+ oxidation state,” *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, p. 2716, 2023.
- [132] S. Kéki, L. Nagy, G. Deák, M. Zsuga, L. Somogyi, and A. Lévai, “Cationization of simple organic molecules by singly-charged Ag_3^+ cluster ions in matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry: metal cluster-molecule interactions,” *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, vol. 15, no. 6, pp. 879–883, 2004.
- [133] P. Robkhob, T. S. Heng, J. Ding, I. Tang, S. Thongmee, *et al.*, “Magnetic behavior of *ZnO* nanorods doped with silver (Ag_3^+) ions,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 17, no. 8, pp. 5631–5636, 2017.
- [134] Atomistic Simulation Group, “Database of ionic radii.” <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>, n.d. Hosted by the Materials Department of Imperial College.
- [135] H. M. Lee, M. Ge, B. R. Sahu, P. Tarakeshwar, and K. S. Kim, “Geometrical and electronic structures of gold, silver, and gold silver binary clusters: Origins of ductility of gold and gold silver alloy formation,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 9994–10005, 2003.
- [136] M. S. Liao, J. D. Watts, and M. J. Huang, “Theoretical comparative study of oxygen adsorption on neutral and anionic Ag_n and Au_n clusters ($n = 2–25$),” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 21911–21927, 2014.

- [137] I. I. Mazin, “Structural and electronic properties of the two-dimensional superconductor CuS with 113-valent copper,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 11, 2012.
- [138] V. D. Rodrigues, “Efeitos do tratamento térmico na obtenção da fase 2223 em amostras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ com e sem substituição,” 2015.
- [139] C. Vakifahmetoglu, “Fabrication and properties of ceramic 1d nanostructures from pre-ceramic polymers: a review,” *Advances in Applied Ceramics*, vol. 110, no. 4, pp. 188–204, 2011.
- [140] M. Cyrot and D. Pavuna, *Introduction to superconductivity and high- T_c materials*. World Scientific Publishing Company, 1992.
- [141] M.-K. Wu, J. R. Ashburn, C. Torng, P.-H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Wang, and a. Chu, “Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure,” *Physical review letters*, vol. 58, no. 9, p. 908, 1987.
- [142] T. Sheahen, *Introduction to high-temperature superconductivity*. Springer Science & Business Media, 1994.
- [143] W. Passos, P. Lisboa-Filho, R. Caparroz, C. De Faria, P. Venturini, F. Araujo-Moreira, S. Sergeenkov, and W. Ortiz, “Granularity in superconductors: intrinsic properties and processing-dependent effects,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 354, no. 1-4, pp. 189–196, 2001.
- [144] B. Wuyts, E. Osquiguil, M. Maenhoudt, S. Libbrecht, Z. Gao, and Y. Bruynseraede, “Influence of the oxygen content on the normal-state hall angle in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x-n}$ films,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 9, p. 5512, 1993.
- [145] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson, “Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Materials*, vol. 1, p. 011002, 07 2013.
- [146] J. C. Tully, “Perspective on “zur quantentheorie der molekeln” born m, oppenheimer r (1927) ann phys 84: 457,” *Theoretical chemistry accounts*, vol. 103, pp. 173–176, 2000.
- [147] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [148] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.

PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

A.1 Contorno de grão

Com as modelagens das pratas construídas neste trabalho, e da célula unitária do sistema YBCO, pode-se iniciar um estudo de contorno de grão. Neste estudo, pode-se ser realizada a construção de uma supercélula com dimensões $6 \times 6 \times 1$, como também uma à saturação com átomos de hidrogênio para satisfazer as valências dos átomos das bordas. Após a saturação, esses clusters podem ser submetidos à otimização utilizando a metodologia de duas camadas ONIOM, que consiste em uma técnica híbrida de química computacional que combina métodos de mecânica quântica de alto nível, como o DFT com funcionais PBE, PBE-D, M06L, com métodos de mecânica molecular de baixo nível, como UFF.

Após a conclusão do processo de otimização, e os clusters de prata construídos e otimizados, podem ser implementadas espécies de prata como entre duas camadas de YBCO, modelando a fronteira do grão, com objetivo de investigar se esses sub-nanoclusters podem interagir e atuar como pontes de ligação entre as camadas. A distância entre essas camadas será de aproximadamente 2 nm [69], conforme representado na Figura A.1. Para se aproximar dos resultados experimentais, pode ocorrer à consideração que existem terminações incompletas nas bordas dos clusters.

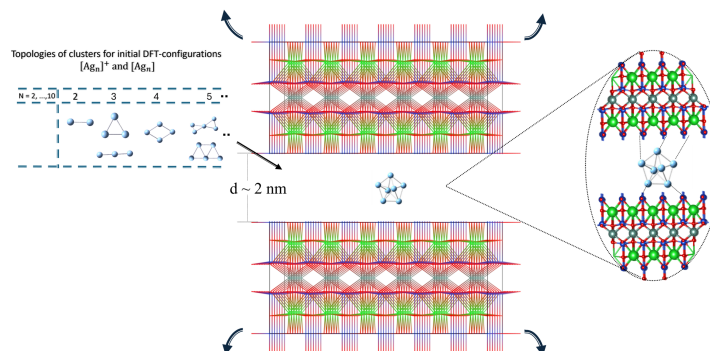


Figura A.1: Proposta da interação entre os metais e as interfaces da célula do YBCO.

A.2 Dopagem com Ag

Conforme evidenciado pelos resultados desta dissertação, foi possível identificar a possibilidade de dopagem nos sítios de Y e Cu. Como discutido nas conclusões, essa dopagem altera a distribuição dos portadores de carga na estrutura, já que, no caso de dopagem no sítio de Y, que possui valência de 3+, a prata com valência de 1+ introduz novas configurações eletrônicas. Caso a dopagem ocorra no sítio de Cu na cadeia, poderá haver uma distorção na célula unitária.

Assim, para uma análise aprofundada da influência da prata nos sítios de dopagem, é essencial realizar medições magnéticas para avaliar as propriedades supercondutoras, caracterizações de DRX para confirmar a formação da estrutura cerâmica, espectroscopia Raman para estudar os modos vibracionais, XPS para investigar possíveis mudanças nos estados de oxidação na superfície, além de experimentos de transmissão e difração de nêutrons para verificar a localização dos átomos.

DADOS ONION-DFT

Tabela B.1: Dados das simulações do cluster de Ag, com o funcional M06

Nome	Cluster	Carga	Simetria	Zero-point	Eletronic	ΔE_{el}	ΔE_T	ΔH_T	ΔH_T
Ag1	1	0	K	0.000	-146.975	-146.975	-146.974	-146.973	-146.993
Ag1	1	1	D*h	0.000	-146.693	-146.693	-146.692	-146.691	-146.710
Ag1	1	-1	D*h	0.000	-147.029	-147.029	-147.027	-147.026	-147.045
Ag2	2	0	C2v	0.000	-294.016	-294.016	-294.013	-294.012	-294.041
Ag2	2	1	D2h	0.000	-293.730	-293.730	-293.727	-293.726	-293.756
Ag2	2	-1	C2v	0.000	-294.055	-294.055	-294.052	-294.051	-294.081
Ag3	3	0	D3h	0.001	-441.024	-441.023	-441.019	-441.018	-441.059
Ag3	3	1	C5v	0.001	-440.813	-440.812	-440.808	-440.807	-440.845
Ag3	3	-1	C2v	0.001	-441.112	-441.111	-441.107	-441.106	-441.144
Ag4	4	0	D5h	0.002	-588.075	-588.073	-588.068	-588.067	-588.112
Ag4	4	1	C3v	0.001	-587.834	-587.832	-587.827	-587.826	-587.872
Ag4	4	-1	D2H	0.001	-588.138	-588.137	-588.131	-588.130	-588.176
Ag5	5	0	D2h	0.002	-735.112	-735.110	-735.103	-735.102	-735.155
Ag5	5	1	D2d	0.002	-734.893	-734.891	-734.883	-734.882	-734.937
Ag5	5	-1	Cs	0.002	-735.193	-735.191	-735.183	-735.183	-735.236
Ag6	6	0	C2v	0.003	-882.175	-882.172	-882.163	-882.162	-882.221
Ag6	6	1	C2v	0.003	-881.926	-881.923	-881.914	-881.913	-881.973
Ag6	6	-1	Cs	0.003	-882.232	-882.229	-882.220	-882.219	-882.278
Ag7	7	0	K	0.003	-1029.216	-1029.213	-1029.202	-1029.202	-1029.264
Ag7	7	1	D*h	0.003	-1029.000	-1028.996	-1028.986	-1028.985	-1029.047
Ag7	7	-1	C2v	0.003	-1029.301	-1029.298	-1029.287	-1029.286	-1029.350
Ag8	8	0	C2v	0.004	-1176.279	-1176.275	-1176.263	-1176.262	-1176.330
Ag8	8	1	D2h	0.004	-1176.040	-1176.037	-1176.024	-1176.023	-1176.094
Ag8	8	-1	C2v	0.004	-1176.336	-1176.332	-1176.319	-1176.318	-1176.389
Ag9	9	0	D3h	0.004	-1323.306	-1323.302	-1323.288	-1323.287	-1323.364
Ag9	9	1	C5v	0.004	-1323.112	-1323.107	-1323.093	-1323.092	-1323.169
Ag9	9	-1	C2v	0.004	-1323.397	-1323.393	-1323.379	-1323.378	-1323.455
Ag10	10	0	D5h	0.005	-1470.346	-1470.341	-1470.325	-1470.324	-1470.408
Ag10	10	1	Cs	0.005	-1470.141	-1470.136	-1470.120	-1470.119	-1470.204
Ag10	10	-1	D2h	0.005	-1470.432	-1470.427	-1470.411	-1470.410	-1470.495
Ag11	11	0	D2h	0.006	-1617.405	-1617.399	-1617.382	-1617.381	-1617.470
Ag11	11	1	D2d	0.006	-1617.201	-1617.196	-1617.178	-1617.177	-1617.265
Ag11	11	-1	Cs	0.006	-1617.492	-1617.486	-1617.469	-1617.468	-1617.557
Ag12	12	0	C2v	0.006	-1764.463	-1764.457	-1764.438	-1764.437	-1764.531

Continua na próxima página

Nome	Cluster	Carga	Simetria	Zero-point	Eletronic	ΔE_{el}	ΔE_T	ΔH_T	ΔH_T
Ag12	12	1	C2v	0.006	-1764.242	-1764.236	-1764.217	-1764.216	-1764.312
Ag12	12	-1	C4v	0.006	-1764.544	-1764.538	-1764.519	-1764.518	-1764.613
Ag13	13	0	K	0.007	-1911.509	-1911.502	-1911.482	-1911.481	-1911.581
Ag13	13	1	D*h	0.007	-1911.309	-1911.303	-1911.282	-1911.281	-1911.381
Ag13	13	-1	D*h	0.007	-1911.610	-1911.603	-1911.582	-1911.581	-1911.681
Ag14	14	0	C2v	0.008	-2058.576	-2058.568	-2058.546	-2058.545	-2058.651
Ag14	14	1	D2h	0.007	-2058.350	-2058.343	-2058.320	-2058.319	-2058.426
Ag14	14	-1	D2d	0.007	-2058.654	-2058.646	-2058.624	-2058.623	-2058.729
Ag15	15	0	C2v	0.008	-2205.635	-2205.628	-2205.606	-2205.605	-2205.726
Ag15	15	1	C2v	0.008	-2205.418	-2205.411	-2205.389	-2205.388	-2205.509
Ag15	15	-1	C2v	0.008	-2205.703	-2205.696	-2205.673	-2205.672	-2205.794

Fim da tabela

Tabela B.2: Dados das simulações do cluster de Ag, com o funcional PBE

Nome	Cluster	Carga	Simetria	Zero-point	Eletronic	ΔE_{el}	ΔE_T	ΔH_T	ΔH_T
Ag1	1	0	K	0.000	-146.948	-146.948	-146.946	-146.945	-146.965
Ag1	1	1	D*h	0.000	-146.652	-146.652	-146.650	-146.649	-146.668
Ag1	1	-1	D*h	0.000	-146.999	-146.999	-146.997	-146.996	-147.015
Ag2A	2	0	C2v	0.000	-293.959	-293.959	-293.956	-293.955	-293.985
Ag2A	2	1	D2h	0.000	-293.665	-293.665	-293.662	-293.661	-293.691
Ag2A	2	-1	C2v	0.000	-294.001	-294.000	-293.998	-293.997	-294.027
Ag3	3	0	D3h	0.001	-440.938	-440.937	-440.933	-440.932	-440.972
Ag3	3	1	C5v	0.001	-440.718	-440.717	-440.714	-440.713	-440.751
Ag3	3	-1	C2v	0.001	-441.026	-441.025	-441.021	-441.020	-441.058
Ag4	4	0	D5h	0.002	-587.958	-587.956	-587.951	-587.950	-587.994
Ag4	4	1	C3v	0.001	-587.712	-587.710	-587.704	-587.703	-587.750
Ag4	4	-1	D2H	0.001	-588.022	-588.021	-588.015	-588.014	-588.060
Ag5	5	0	D2h	0.002	-734.967	-734.965	-734.957	-734.956	-735.010
Ag5	5	1	D2d	0.002	-734.741	-734.739	-734.731	-734.730	-734.785
Ag5	5	-1	Cs	0.002	-735.046	-735.044	-735.036	-735.035	-735.088
Ag6	6	0	C2v	0.003	-881.998	-881.996	-881.987	-881.986	-882.044
Ag6	6	1	C2v	0.003	-881.743	-881.740	-881.731	-881.730	-881.790
Ag6	6	-1	Cs	0.003	-882.051	-882.048	-882.039	-882.038	-882.097
Ag7	7	0	K	0.004	-1029.004	-1029.001	-1028.990	-1028.989	-1029.051
Ag7	7	1	D*h	0.003	-1028.784	-1028.781	-1028.770	-1028.769	-1028.831
Ag7	7	-1	C2v	0.003	-1029.086	-1029.083	-1029.072	-1029.071	-1029.135
Ag8	8	0	C2v	0.004	-1176.032	-1176.028	-1176.016	-1176.015	-1176.083
Ag8	8	1	D2h	0.004	-1175.794	-1175.790	-1175.778	-1175.777	-1175.847
Ag8	8	-1	C2v	0.004	-1176.091	-1176.087	-1176.075	-1176.074	-1176.143
Ag9	9	0	D3h	0.005	-1323.030	-1323.026	-1323.012	-1323.011	-1323.087
Ag9	9	1	C5v	0.005	-1322.834	-1322.829	-1322.816	-1322.815	-1322.890
Ag9	9	-1	C2v	0.005	-1323.121	-1323.116	-1323.102	-1323.101	-1323.177
Ag10	10	0	D5h	0.005	-1470.046	-1470.041	-1470.026	-1470.025	-1470.108
Ag10	10	1	Cs	0.005	-1469.832	-1469.826	-1469.811	-1469.810	-1469.893
Ag10	10	-1	D2h	0.005	-1470.124	-1470.119	-1470.104	-1470.103	-1470.186
Ag11	11	0	D2h	0.006	-1617.064	-1617.058	-1617.041	-1617.040	-1617.128
Ag11	11	1	D2d	0.006	-1616.859	-1616.853	-1616.836	-1616.835	-1616.922

Continua na próxima página

Nome	Cluster	Carga	Simetria	Zero-point	Eletronic	ΔE_{el}	ΔE_T	ΔH_T	ΔH_T
Ag11	11	-1	Cs	0.006	-1617.149	-1617.144	-1617.126	-1617.126	-1617.214
Ag12	12	0	C2v	0.007	-1764.093	-1764.086	-1764.068	-1764.067	-1764.160
Ag12	12	1	C2v	0.007	-1763.869	-1763.862	-1763.844	-1763.843	-1763.937
Ag12	12	-1	C4v	0.007	-1764.173	-1764.167	-1764.148	-1764.147	-1764.241
Ag13	13	0	K	0.007	-1911.108	-1911.101	-1911.081	-1911.080	-1911.179
Ag13	13	1	D* _h	0.007	-1910.906	-1910.899	-1910.878	-1910.878	-1910.976
Ag13	13	-1	D* _h	0.007	-1911.205	-1911.198	-1911.178	-1911.177	-1911.276
Ag14	14	0	C2v	0.008	-2058.142	-2058.134	-2058.113	-2058.112	-2058.216
Ag14	14	1	D2 _h	0.008	-2057.913	-2057.906	-2057.884	-2057.883	-2057.989
Ag14	14	-1	D2 _d	0.008	-2058.218	-2058.210	-2058.188	-2058.187	-2058.292
Ag15	15	0	C2v	0.009	-2205.151	-2205.142	-2205.119	-2205.118	-2205.228
Ag15	15	1	C2v	0.009	-2204.949	-2204.941	-2204.917	-2204.917	-2205.028
Ag15	15	-1	Cs	0.009	-2205.248	-2205.239	-2205.216	-2205.215	-2205.324

Fim da tabela

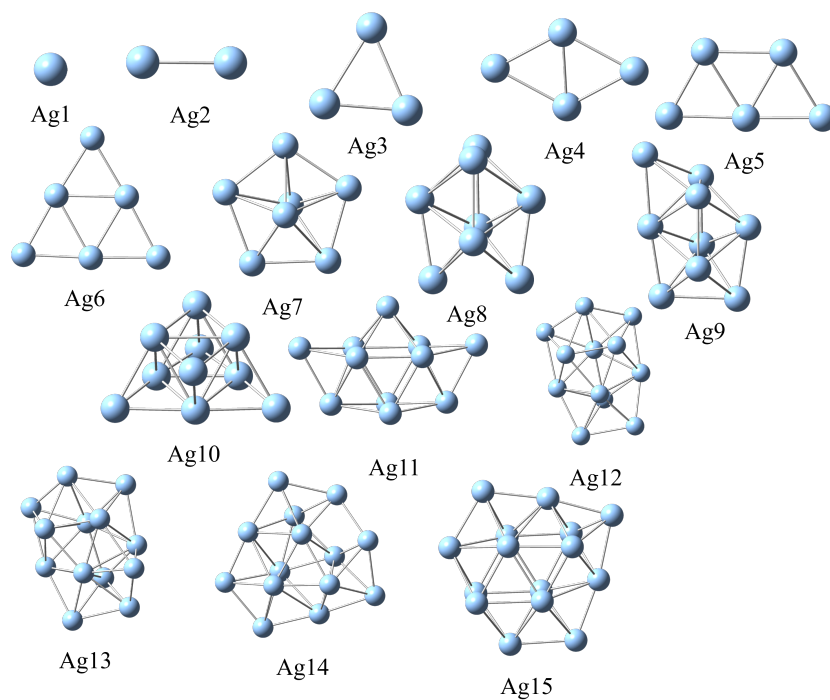


Figura B.1: Geometrias dos Clusters neutrais Ag_n , para $n < 16$

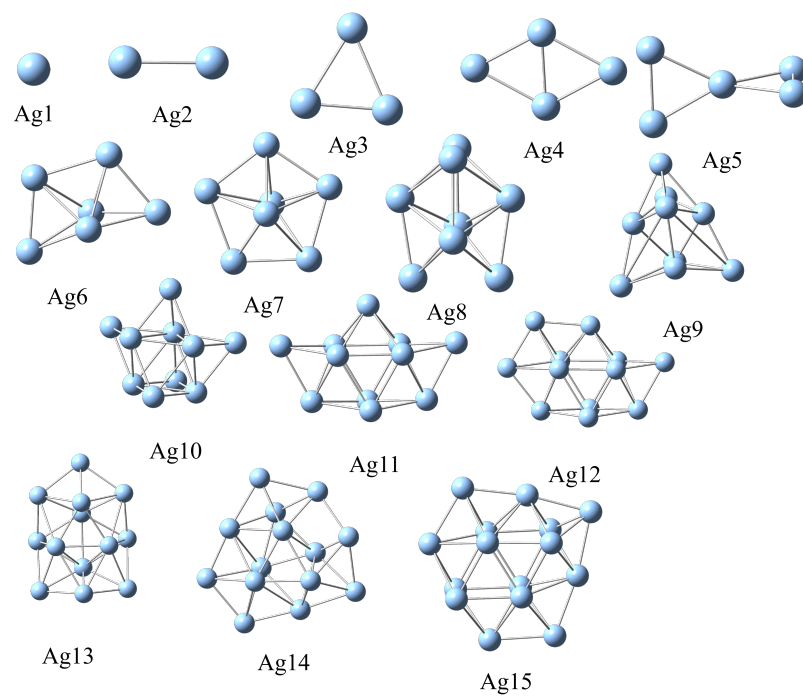


Figura B.2: Geometrias dos Clusters cationicos Ag_n^+ , para $n < 16$

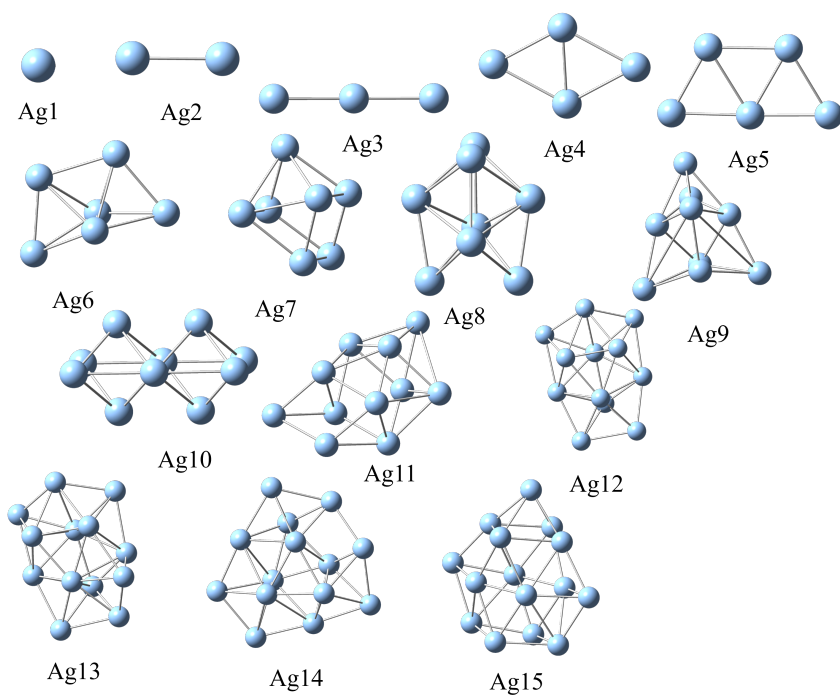


Figura B.3: Geometrias dos Clusters anionicos Ag_n^- , para $n < 16$

MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURAS COMPLEMENTARES.

C.1 Imagens de Segmentação

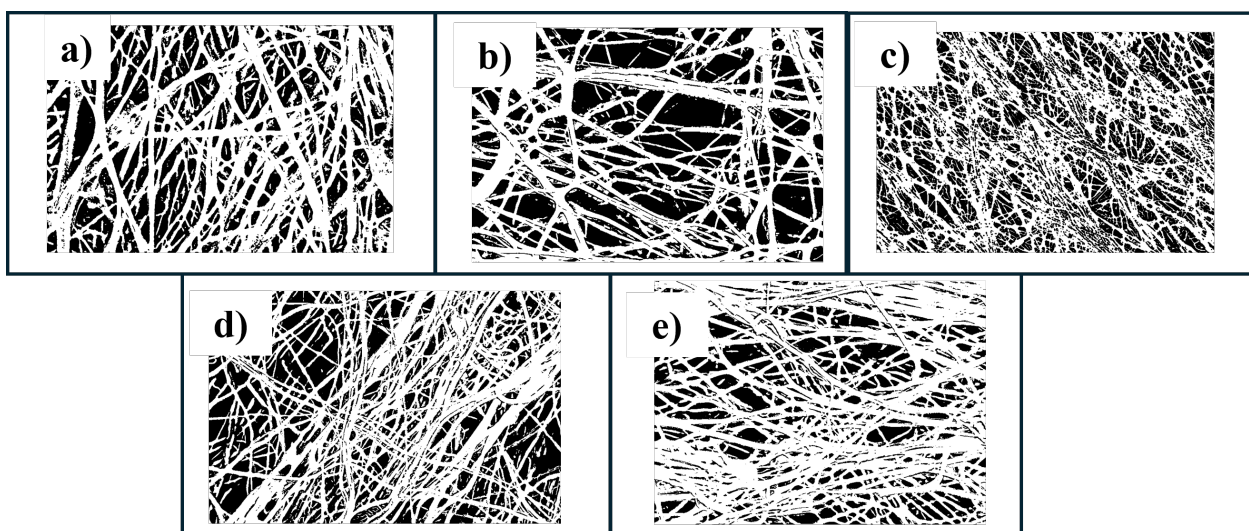


Figura C.1: Imagens de segmentação do primeiro coletor tratado em 600 °C, a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag

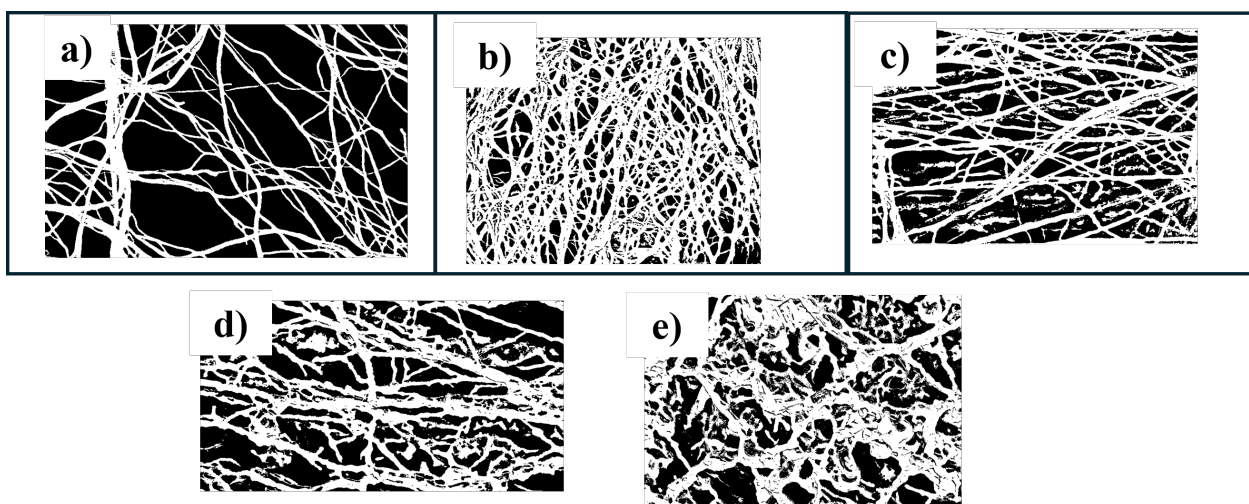


Figura C.2: Imagens de segmentação do primeiro coletor tratado em 895 °C, a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag

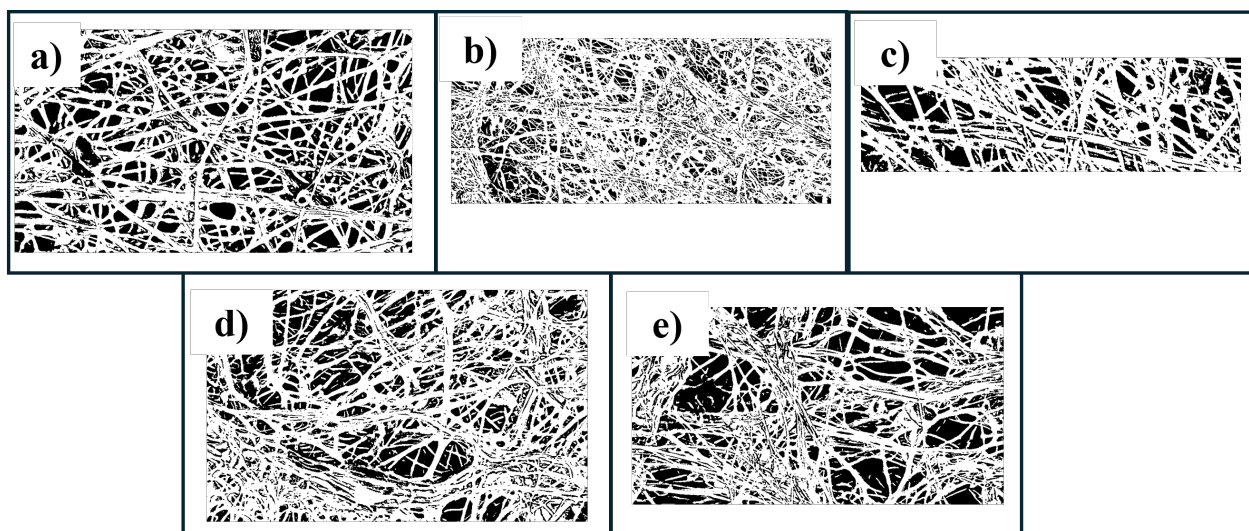


Figura C.3: Imagens de segmentação do segundo coletor tratado em 600 °C, a) Y0Ag, b) Y0.2Ag, c) Y2Ag, d) Y20Ag e e) Y30Ag

PRODUÇÃO DE ACADÊMICA

A respeito de produção acadêmica, foi produzido um artigo de bibliometria, buscando vincular a correlação entre as pesquisas na área de supercondutividade e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, que está em processo de submissão, na qual pode ser lida na seguinte citação:

Duran, E. A. S., Pulgar, A., Izquierdo, R., Koblichka, D. M., Koblichka-Veneva, A., Koblichka, M. R., & Zadorosny, R. (2024). *Bridging Superconductors with UN Development Goals: Perspectives and Applications*. arXiv:2409.17307. Disponível em: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2409.17307>.

SUPERCONDUTIVIDADE

E.1 Contexto histórico da supercondutividade

Ao longo da história, o estudo da supercondutividade foi marcado por uma busca incessante por novos materiais que pudessem viabilizar aplicações em temperatura ambiente ou em temperaturas próximas. Inicialmente, essa investigação estava restrita aos diversos elementos metálicos da tabela periódica [4]. Entretanto, em 1929, houve uma expansão para além dos metais com a descoberta de que o composto CuS poderia se tornar supercondutor a uma temperatura crítica de 1,1 K, impulsionando a exploração de novas possibilidades fora do domínio dos elementos ou compostos metálicos [4, 137].

O avanço continuou em 1953, quando Ben Matthias e John Hulm, de forma independente, identificaram que uma liga intermetálica à base de nióbio (Nb), mais especificamente a liga Nb₃Sn, poderia se tornar supercondutora a uma temperatura crítica de aproximadamente 17,9 K. Esse feito inaugurou a busca pela supercondutividade em ligas intermetálicas. Em 1986, K. Alexander Müller e George Bednorz ampliaram ainda mais o horizonte dos materiais supercondutores ao sintetizarem o composto supercondutor LaBaCuO, que apresentava uma temperatura crítica de aproximadamente 35 K [4, 138]. Esse marco deu início aos estudos dos supercondutores cerâmicos baseados em óxidos

A caracterização de um supercondutor envolve a observação de várias propriedades, das quais uma das mais importantes é a resistividade nula, primeiramente identificada por Onnes ao estudar o comportamento do mercúrio em baixas temperaturas. Nesse estudo, a resistividade do mercúrio diminuiu abruptamente para zero ao atingir a temperatura crítica $T_c = 4,15$ K, conforme ilustrado na Figura E.1. Esse comportamento marca a transição do estado normal para o estado supercondutor [4].

Estabelecido que a temperatura crítica T_c é determinante para a transição de um material do estado normal para o estado supercondutor, e que ela é particular a cada material, é importante ressaltar que esse não é o único fator limitante para a existência da supercondutividade. Além da temperatura crítica, outros dois parâmetros devem ser observados: a densidade de corrente crítica (J_c) e o campo magnético crítico (H_c). A interação desses parâmetros pode destruir a supercondutividade, fazendo com que o material apresente resistividade diferente de zero [5]. Com isso, é possível construir um diagrama tridimensional de transição de fase que incorpora essas três grandezas físicas. Quando o material se encontra fora da região representada na Figura E.2, a supercondutividade é suprimida, e o material retorna ao estado normal.

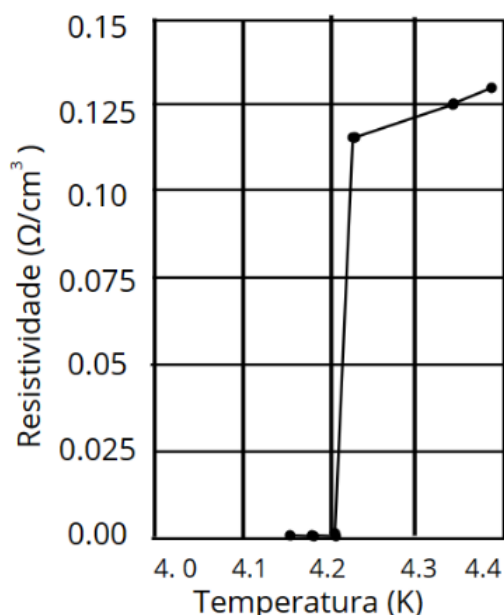


Figura E.1: Representação gráfica da resistividade do Mercúrio a baixa temperatura. Adaptado da Ref. [4]

Em 1933, W. Meissner e R. Ochsenfeld descobriram uma segunda propriedade crucial dos supercondutores: o diamagnetismo perfeito, também conhecido como efeito *Meissner*. Essa característica é o resultado da expulsão completa do campo magnético do interior dos supercondutores. Para uma compreensão mais aprofundada dessas propriedades, consideremos um material condutor perfeito e um supercondutor resfriado até o estado adequado, sem a aplicação de um campo magnético externo (H). Após a aplicação de B , observa-se a exclusão desse campo do interior de ambos os materiais, um processo conhecido como *Zero Field Cooling* (ZFC). Por outro lado, quando H é aplicado e o material é resfriado posteriormente até atingir o estado de condução perfeita ou supercondutor, no processo chamado *Field Cooling* (FC), ocorre a expulsão do campo apenas do interior do material supercondutor. Esse fenômeno é o efeito Meissner, e sua ocorrência deve-se à característica puramente diamagnética do supercondutor, que não está associada à lei de Faraday, pois o supercondutor responde mesmo a campos magnéticos estáticos. A Figura E.3 ilustra as situações descritas [4].

A terceira propriedade, relacionada ao calor específico, revela-se como uma transição de fase de segunda ordem a $H = 0$. Enquanto a transição de fase de primeira ordem envolve calor latente, as transições de segunda ordem, como a supercondutividade, exibem descontinuidade no calor específico em T_c . Esta peculiaridade é compreendida através do estudo de potenciais termodinâmicos e suas derivadas, evidenciando a natureza única da transição de fase supercondutora. A Figura E.4 mostra o comportamento do calor específico em função da temperatura (T) para uma amostra de Alumínio.

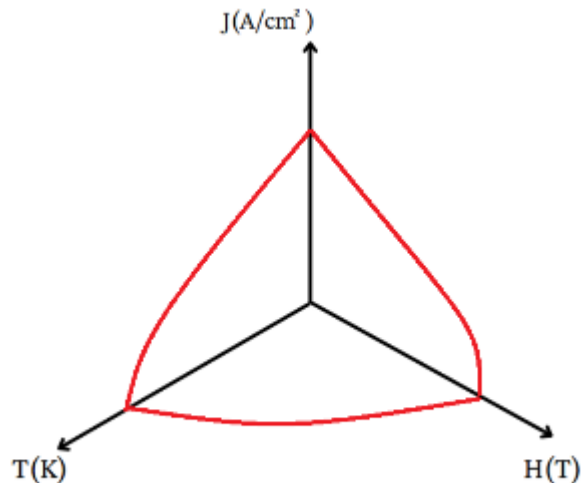


Figura E.2: Diagrama esquemático dos parâmetros críticos T_c , densidade de corrente crítica J_c e campo magnético crítico superior H_c de um supercondutor. Adaptada da Ref. [5]

E.1.1 Supercondutores do Tipo I e do Tipo II

De forma geral, a resposta magnética dos supercondutores é categorizada em dois tipos principais: os Supercondutores do Tipo I e os Supercondutores do Tipo II, conforme os estudos realizados por Abrikosov. Os Supercondutores do Tipo I são aqueles que exibem apenas o efeito Meissner até atingirem o campo magnético crítico H_c , momento em que perdem suas propriedades supercondutoras. Esses materiais apresentam transporte de corrente superficial, e sua densidade de energia na interface é positiva. A maioria dos elementos metálicos supercondutores pertence ao Tipo I. Sua resposta magnética é ilustrada na Figura E.5 (a)

or outro lado, os supercondutores do Tipo II possuem dois campos críticos. O efeito Meissner é observado apenas no intervalo de campos magnéticos abaixo de $H_{c1}(T)$, onde não há penetração do campo externo no material. Acima de $H_{c1}(T)$, torna-se favorável a penetração quantizada do fluxo magnético ($\Phi_0 = \frac{h}{2e}$) em coexistência com o estado supercondutor, caracterizando o estado misto ou estado dos vórtices. Este fluxo magnético penetra na amostra de maneira contrária às correntes de blindagem, diminuindo a magnetização até o limite $H_{c2}(T)$, onde ocorre a transição do estado supercondutor para o estado normal. É possível observar esse comportamento tanto em supercondutores de alta quanto de baixa T_c . A resposta magnética dos supercondutores do Tipo II é ilustrada na Figura E.5 (b).

E.1.2 Supercondutores de alta temperatura crítica

Os materiais supercondutores podem ser classificados em duas categorias: convencionais, que são descritos pela teoria de primeiros princípios proposta por Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS), e não convencionais, que são abordados por meio das teorias fenomenológicas de Ginzburg-Landau. Este trabalho, em particular, dedica-se ao estudo de um material cerâmico do

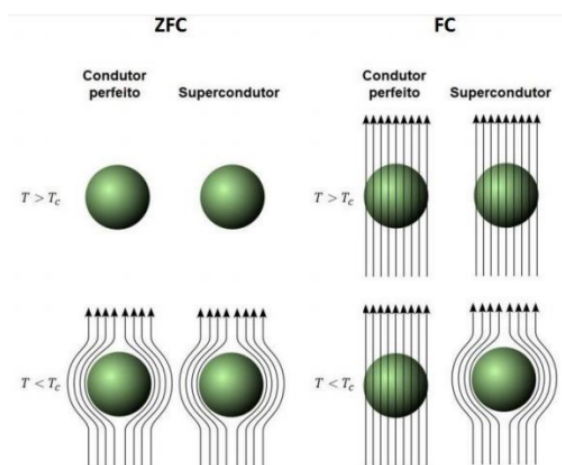


Figura E.3: Efeito Meissner. Comparação do comportamento do campo magnético próximo a um condutor comum e a um supercondutor. Adaptado da Ref [6]

tipo HTS (supercondutor de alta temperatura), classificado como não convencional [139].

A história dos HTS remonta à década de 1980, quando a supercondutividade foi observada em materiais cerâmicos [140]. Este avanço deu origem a uma série de descobertas de outros supercondutores com temperaturas críticas (T_c) superiores à temperatura de liquefação do nitrogênio (77 K), sendo esses materiais conhecidos como cupratos.

Um exemplo notável desses materiais é a cerâmica YBCO, descoberta em 1987 por Paul Chu e colaboradores [141], composta pelo empilhamento de estruturas cristalinas do tipo perovskita [142] (ABX_3), conforme ilustrado na Figura E.6. Nessa estrutura, os átomos A e B são cátions metálicos, enquanto X é um ânion não metálico, geralmente oxigênio. Uma característica distintiva é a anisotropia planar, evidenciada pelos planos duplos de CuO_2 , nos quais estão localizados os portadores de carga do material, ou seja, onde ocorre a condução de portadores de carga. Por outro lado, as cadeias de CuO atuam como reservatórios de carga [10].

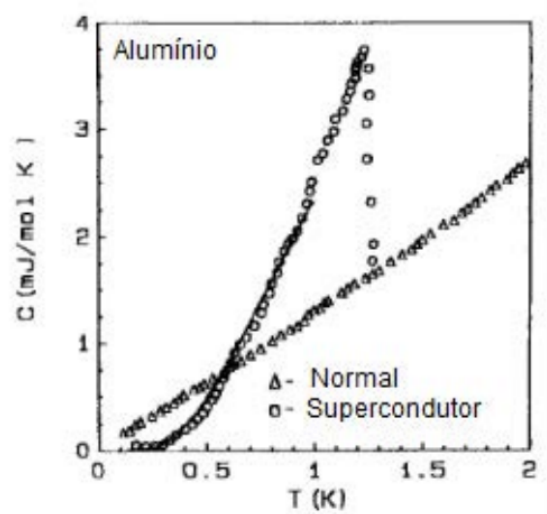


Figura E.4: Calor específico do alumínio no estado supercondutor e normal. Adaptado da Ref [4]

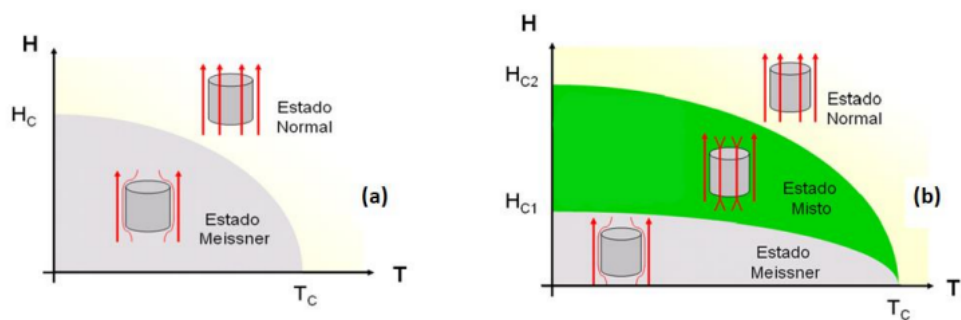


Figura E.5: Representação magnética em um a) supercondutor do Tipo I e em um b) Supercondutor do Tipo II. Adaptada da Ref. [6]

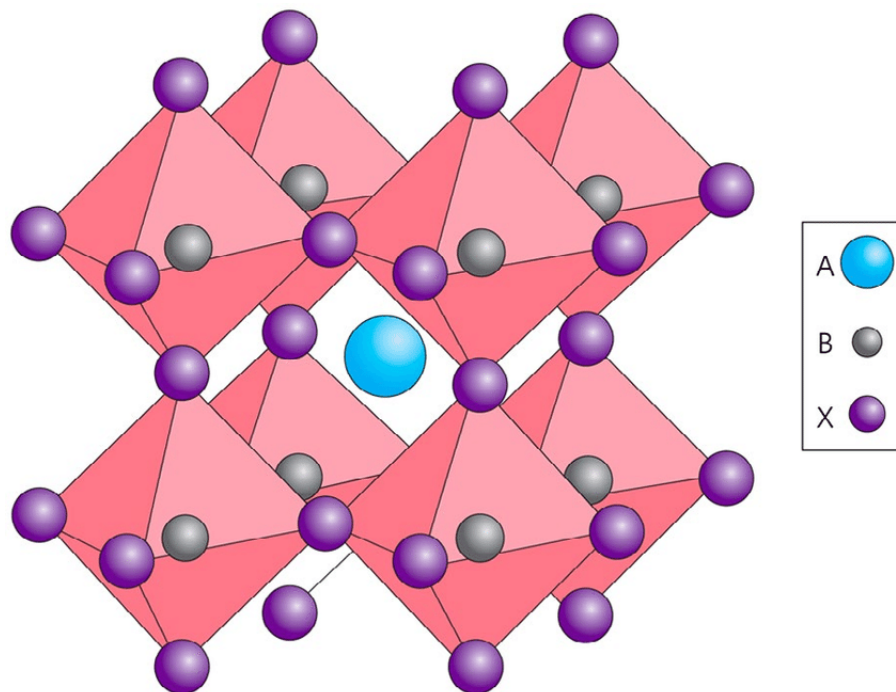


Figura E.6: Representação da célula unitária de uma estrutura perovskita. Adaptada da Ref [7, 8]

Esses materiais, conhecidos como cupratos, frequentemente exibem fases secundárias durante o processo de fabricação, como vacâncias de oxigênio e discordâncias. Sua estrutura granular intrínseca introduz weak-links (WLs) ou contornos de grãos, conforme descrito na referência [9]. A composição desses WLs pode variar, incluindo materiais isolantes, condutores ou até mesmo outros supercondutores de alta temperatura (HTS) com propriedades inferiores. No entanto, esses WLs exercem uma influência significativa na densidade crítica de corrente (J_c). Devido à necessidade de as correntes tunelarem de um grão para outro, é possível observar variações na T_c^{WL} , que podem ser inferiores ou iguais à do material puro, dependendo da homogeneidade do material granular. Consequentemente, a condição supercondutora está diretamente ligada a essa temperatura, com os WLs reagindo de maneira distinta a diferentes intensidades de corrente. Em determinadas regiões da amostra, o tunelamento das supercorrentes entre os grãos pode cessar, resultando na diminuição da resposta diamagnética, como discutido por Sheahen [142].

As correntes que circulam nos grãos são chamadas de intragranulares, surgindo em temperaturas abaixo de T_c , enquanto as correntes que tunelam de um grão para outro são as intergranulares, surgindo apenas abaixo de T_c^{WL} [4, 142, 143].

E.1.3 Composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

O foco deste estudo é a cerâmica YBCO, que pode assumir duas formas cristalinas: ortorrômbica e tetragonal, conforme ilustrado nos painéis da Figura E.7. A distinção entre essas estruturas está na quantidade de oxigênio, que varia de 6 a 7 ($0 \leq \delta \leq 1$), sendo δ um fator que indica a deficiência molar de oxigênio na estrutura. Para $0 \leq \delta \leq 0,4$, a estrutura é ortorrômbica [144], sendo a única a manifestar propriedades supercondutoras. No intervalo de $0,4 < \delta \leq 1,0$, a estrutura é tetragonal [144]. A variação do oxigênio provoca distorções na rede cristalina, afetando a T_c do material [144], ou seja, seus parâmetros de rede cristalina dependem da estequiometria do oxigênio, tal como exemplificado no painel (d) e (e) da Figura E.7.

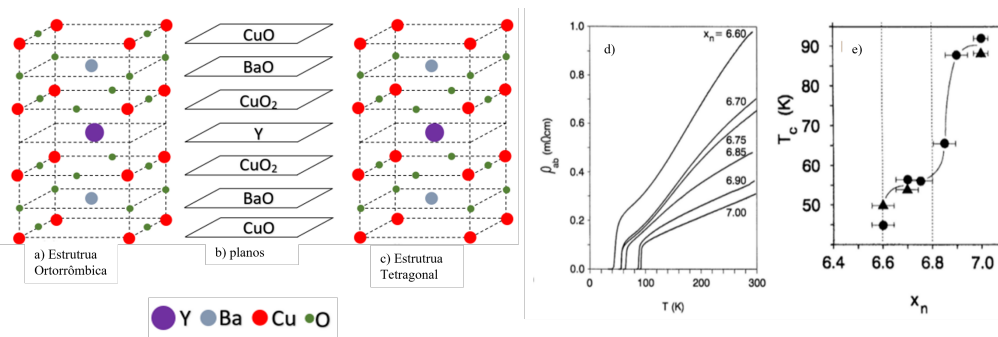


Figura E.7: Representação da estrutura cristalina a) Ortorrômbica e c) Tetragonal, b) apresnetação dos planos oxidos, d) e e) dependência da estequiometria de oxigênio para na resistividade e na T_c . Adaptada da Ref. [9]

Como mencionado anteriormente, a estrutura cristalina do YBCO é composta por um empilhamento do tipo perovskita ABX_3 , com as seguintes estequiometrias: $BaCuO_3$, $YCuO_2$ e $BaCuO_2$. Nessa configuração, o ítrio possui valência 3^+ , o bário 2^+ , o cobre 2^+ e o oxigênio 2^- . Devido ao balanceamento das cargas, não há átomos de oxigênio na camada do ítrio. No

entanto, são necessárias duas vacâncias de oxigênio para que o material se torne um supercondutor, resultando assim na formação de O^- na estrutura.

Consequentemente, as posições desses átomos podem ser expressas conforme o parâmetro de rede da estrutura cristalina, que determina a organização espacial dos átomos. Para materiais policristalinos, o que se mede é uma média das propriedades, pois os grãos estão orientados aleatoriamente [9]. Para a estrutura ortorrômbica da fase YBCO, os parâmetros de rede são os seguintes: $a = 3,84 \text{ \AA}$, $b = 3,93 \text{ \AA}$, $c = 11,82 \text{ \AA}$, [145]. Estes materiais podem ser anisotrópicos, de modo que H_c , H_{ir} , J_c e ω , podem ser diferentes no plano ab e na direção c perpendicular a este plano. [10]. Essa anisotropia é explicada pelo mecanismo proposto de vacâncias ou ausência de elétrons na última camada do cobre, responsável pela formação do par de Cooper (portadores de carga do estado supercondutor) do tipo vacância. A flutuação da valência do cobre facilita o movimento dessa lacuna no mesmo plano de Cu-O_2 , devido à menor distância, em comparação com a movimentação para outros planos de Cu-O [4].

A cerâmica YBCO pertence à categoria dos supercondutores do tipo II, destacando-se por sua capacidade de permitir a penetração quantizada de fluxo magnético, conhecida como vórtices. Na literatura, já se tem uma compreensão considerável sobre o comportamento da penetração e o aprisionamento desses vórtices, que se iniciam a partir de defeitos superficiais do material. Esses vórtices desempenham um papel crucial em diversas aplicações dos supercondutores [6, 78].

Assim como qualquer supercondutor, o YBCO possui parâmetros intrínsecos que podem ser modificados conforme o método de processamento ou a introdução de componentes em sua matriz. A busca por aprimorar as propriedades supercondutoras, incluindo o aumento de T_c , J_c ou H_{c2} , tem sido objeto de diversos estudos. Na literatura, encontramos uma diversidade de pesquisas que investigam inserções e/ou dopagens na matriz supercondutora do Y-123. Esses estudos indicam que tais modificações podem resultar em aumentos significativos de J , embora, em muitos casos, estejam correlacionadas com uma redução de T_c [6, 78]. A Tabela E.1 apresenta uma síntese de alguns parâmetros supercondutores, como, por exemplo, os comprimentos fundamentais da supercondutividade, definidos como o comprimento de coerência, $\xi(T)$, e a profundidade de penetração, $\lambda(T)$, entre outras grandezas.

Tabela E.1: Parâmetros do supercondutor YBCO-123. Os valores apresentados podem ser modificados dependendo do processo de fabricação ou da introdução de outras fases, como impurezas ou dopantes. Adaptado de [10].

Material	YBCO-123
Estrutura Cristalina	Perovskita Ortorrômbica
T_C (K)	92
H_{C2} (T)	> 100
$\xi(0)$ (nm)	1.5
$\lambda(0)$ (nm)	150
J_C ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$\sim 10^7$

TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Ao longo da história, o estudo dos sistemas de muitos corpos tem sido enriquecido por diversas contribuições e abordagens, que buscam resolver a complexidade inerente a esses sistemas. Dentre essas abordagens, destaca-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density-Functional Theory), atualmente utilizada para determinar, por exemplo, o valor da energia vinculada às moléculas e a estrutura de bandas de sólidos. Além disso, a DFT pode ser aplicada e estudada em diversas áreas, como biologia, mineralogia, supercondutividade, efeitos relativísticos, entre outras. Tal versatilidade deve-se à generalidade de seus conceitos fundamentais e à flexibilidade em sua implementação [148]. No entanto, apesar da flexibilidade de implementação, a DFT possui uma estrutura conceitual rígida.

F.1 Breve contexto histórico

No formalismo da mecânica quântica, o estado microscópico de um sistema contendo pares de íons e elétrons pode ser compreendido pela equação de Schrodinger, independente do tempo (Eq. F.1). Essa equação, em condições não-relativísticas, formulada em termos do operador Hamiltoniano do sistema, \hat{H} , pela função de onda total, $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$, com \vec{R} e \vec{r} os vetores posições dos íons e elétrons, respectivamente, e o autovalor de energia denotado por E

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (\text{F.1})$$

Quando lidamos com um sistema de muitos corpos na Eq. F.1, o Hamiltoniano é expresso pelos operadores de energia cinética e potencial, conforme descrito na equação F.2 utilizando unidades atômicas¹.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M_I} \sum_I \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Q_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Q_I Q_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{F.2})$$

Na Eq. F.2, os dois primeiros termos representam os operadores energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente; o terceiro termo representa a energia potencial devido à

¹Unidades atômicas: sistema de unidades adimensionais utilizado em cálculos de mecânica quântica para simplificar a notação. Adotamos neste caso $e = \hbar = m_e = a_0 = 4\pi/\epsilon_0 = 1$.

atração entre os elétrons e os núcleos; o quarto termo representa a energia potencial de repulsão entre os núcleos e o quinto a de repulsão entre elétrons. Contudo, sua resolução possui um custo computacional muito elevado devido à complexidade do sistema. Dessa forma, surgiu-se aproximações para solucionar tais sistemas, sendo uma delas a *aproximação de Born-Oppenheimer* [146].

F.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

No sistema, tipicamente, o tempo necessário para os núcleos reagirem às mudanças nos campos presentes é significativamente maior do que o dos elétrons, viabilizando uma simplificação, capaz de dividir a equação F.2 em duas partes distintas: a parte relacionada aos núcleos, denominada nuclear, e a parte relacionada aos elétrons, denominada eletrônica. Na parte eletrônica, a posição dos núcleos é tratada como parâmetros constantes, permitindo a negligência dos termos cinéticos associados aos movimentos dos núcleos. Esta abordagem é conhecida como a *aproximação de Born-Oppenheimer*. Logo a equação F.2 pode ser reescrita como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Q_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Q_I Q_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{F.3})$$

Ainda, para solucioná-la, a aproximação sugere desacoplar as equações que governam seu comportamento. Com isso, separa-se as em funções que descrevem a dinâmica eletrônica e nuclear do sistema, tal como descrito na Equação F.4), em que \vec{r} refere-se às coordenadas eletrônicas e \vec{R} às coordenadas nucleares.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{r}) \phi(\vec{R}) \quad (\text{F.4})$$

Com a proposta de separação de variáveis, podemos estudar o sistema de forma independente entre as partes eletrônicas e a parte nuclear. Com isso, tendo a configuração de equilíbrio da nuvem eletrônica, é possível determinar as forças atuantes sobre os núcleos e, com base nos resultados, calcular uma nova configuração de equilíbrio para os mesmos. Esse procedimento é repetido iterativamente até alcançar a configuração de equilíbrio eletrônico e iônico do sistema.

Portanto, a Hamiltoniana de muitos corpos para a parte eletrônica do problema torna-se,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Q_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{F.5})$$

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer, é possível obter o espectro de energia para o sistema resolvendo apenas a parte eletrônica. No entanto, apesar dessas simplificações, resolver a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos continua sendo um desafio extremamente difícil. Dessa forma, essa aproximação não foi a única desenvolvida, e ao longo dos anos surgiram diversas outras aproximações e métodos com esse objetivo, os quais serão discutidos nas seções seguintes.

F.1.2 Teoria do Funcional da Densidade

Devido à importância da DFT e ao seu sucesso, seu principal idealizador, Walter Kohn, recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998, compartilhado com o químico computacional John A. Pople. Fundamentalmente, a DFT possui como base dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn em 1964 [147]. O primeiro teorema propõe a utilização da densidade eletrônica do sistema, $n(\vec{r})$, como variável fundamental na descrição de sistemas quânticos, em vez da descrição a partir de funções de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n)$.

Teorema 1. *O potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva trivial.*

De acordo com o Teorema 1, a densidade eletrônica do estado fundamental de um dado sistema descreve de forma análoga este mesmo sistema tal como p o seu conjunto de funções de onda faria. Isso indica que ambas as abordagens são equivalentes e contêm as mesmas informações do sistema.

O segundo Teorema apresentado por Hohenberg e Kohn [147], no qual utilizando o princípio variacional, diz que a energia do estado fundamental, que é um funcional da densidade eletrônica ($E_0[n(\vec{r})]$), como consequência do Teorema 1), é mínima para a densidade eletrônica correta

Teorema 2. *A energia do estado fundamental $E_0[n]$ assume um valor mínimo para a densidade $n(\vec{r})$ exata.*

Isso implica que, partindo de uma densidade eletrônica inicial, é possível desenvolver métodos iterativos para minimizar a energia total do sistema, aproximando a densidade inicial à densidade eletrônica do estado fundamental com uma precisão arbitrária.

Todavia, a metodologia para se determinar a densidade eletrônica exata não é algo trivial. Em 1965, Kohn e Sham propuseram um novo método autoconsistente para a resolução do problema de muitos corpos, se baseando no formalismo de Hohenberg-Kohn. Este consiste na obtenção da densidade eletrônica de um sistema não-homogêneo de elétrons interagentes. [148].

Seu formalismo consiste na descrição do funcional da energia total $E[n]$ de um sistema dado pela sua densidade eletrônica, $n(\vec{r})$, potencial externo, $v(\vec{r})$, e um funcional universal $F[n]$.

$$E[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F[n]. \quad (\text{F.6})$$

O funcional universal pode ser representado pela soma do funcional da energia cinética ($T[n]$) dado por,

$$T[n] = \langle \Psi | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 | \Psi \rangle \quad (\text{F.7})$$

e do potencial de repulsão eletrônica ($V_{ee}[n]$)

$$V_{ee}[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n], \quad (\text{F.8})$$

em que o primeiro termo representa a interação coulombiana entre os elétrons e o segundo termo, $E_{xc}[n]$, é um termo denominado energia de troca e correlação.

No artigo de 1965, Kohn e Sham [148] propuseram a seguinte abordagem: *Para um sistema de muitos corpos interagentes, com uma densidade de estado fundamental $n(\vec{r})$, existe um sistema de referência não interagente que tem a mesma densidade de estado.*

Com essa abordagem, tornou-se menos custoso o processo de obtenção de soluções para problemas de muitos corpos, uma vez que a descrição de partículas não interagentes pode ser feita utilizando funções de onda na forma de determinante de Slater. Com isso, a energia cinética e a densidade eletrônica podem ser expressas em termos de orbitais de uma partícula,

$$T[n] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 | \phi_i \rangle, \quad (\text{F.9})$$

e

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i|^2. \quad (\text{F.10})$$

Desta forma, podemos reescrever o funcional da energia, Equação F.6, como,

$$E[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + T[n] + V_{ee}[n], \quad (\text{F.11})$$

$$E[n] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] + \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[n]. \quad (\text{F.12})$$

Sendo assim, para determinar o valor mínimo de $E[n]$, pode ser utilizado o princípio variacional. Para isso precisamos utilizar uma base de orbitais ortonormais.

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij}. \quad (\text{F.13})$$

Logo, utilizando o formalismo dos multiplicadores de *Lagrange*, define-se um funcional de N orbitais denominado *funcional de Lagrange*:

$$\Omega[\phi_i] = E[n] - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \left(\int \phi_j^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})d\vec{r} - \delta_{ij} \right), \quad (\text{F.14})$$

em que, λ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange. Para que $E[n]$ seja mínimo, é necessário que

$$\frac{\delta \Omega[\phi_i]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = 0 \quad (\text{F.15})$$

Então, da condição F.15 e da imposição da restrição F.13, podemos utilizar a regra da cadeia na Equação F.14 para obter,

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_{*i}(\vec{r})} = \frac{\delta E}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \phi_{*i}(\vec{r})} = \frac{\delta E}{\delta n} \phi_i(\vec{r}) = \sum \lambda_{ij} \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{F.16})$$

Assim, retomando o funcional $E[n]$ obtemos,

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n]}{\delta n} \phi_i(\vec{r}) &= \frac{\delta}{\delta n} \left(\sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \right) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \right) \phi_i(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta n} \left(\int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right) + \\ &\frac{\delta}{\delta n} \left(\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right) \phi_i(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n] \phi_i(\vec{r}) = \sum_i \lambda_{ij} \phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{F.17})$$

Analisando cada termo da equação F.17, temos que a energia cinética $-\frac{1}{2} \nabla^2$ do sistema de partículas não-interagentes $T_s[n]$ é dada por,

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} \phi_i(\vec{r}) = \frac{\delta E[n]}{\delta \phi_i^*} \rightarrow \frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \left(\sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \right) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \right) \phi_i(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla_r^2 \phi_i(\vec{r}). \quad (\text{F.18})$$

Já o potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$, devido à presença dos núcleos, é representado por,

$$\frac{\delta}{\delta n} \left(\int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right) = V_{ext}(\vec{r}), \quad (\text{F.19})$$

O potencial coulombiano, $V_H(\vec{r})$ será:

$$\frac{\delta}{\delta n} \left(\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = V_H(\vec{r}) \quad (\text{F.20})$$

e o potencial de *troca-correlação*, μ_{xc} ,

$$\frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n] = \mu_{xc}[n]. \quad (\text{F.21})$$

Logo, aplicando os resultados das equações F.18-F.21 na equação F.17, e considerando $\sum_i \lambda_{ij} = \varepsilon_i$ temos:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{xc}[n] \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{F.22})$$

Ao definir o potencial $\sigma(\vec{r})$ tal que $\sigma(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r})$, podemos obter $n(\vec{r})$, que satisfaz as condições descritas na Equação F.22 resolvendo a equação de Schodinger de uma partícula,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sigma(\vec{r}) + \mu_{xc}[n] \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (\text{F.23})$$

com $n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i|^2$. Assim, as equações F.23, considerando as equações F.18-F.21 e F.10, são denominadas Equações de Kohn-Sham. Tais equações possuem a forma da Eq. Schrodinger para partículas independentes sujeitas a um potencial médio que deve ser determinado por um método autoconsistente. Neste método, inicia-se com a escolha de um valor para a densidade eletrônica ($n^l(\vec{r})$). Com isso, o potencial efetivo $v^p(\vec{r}) = \sigma(\vec{r}) + \mu_{xc}[n]$, sendo associado à densidade eletrônica, pode ser utilizado para resolver a equação F.23. A partir dos orbitais de Kohn-Sham calculados, os mesmos são utilizados para calcular uma nova densidade eletrônica, equação F.21. Esse processo iterativo é repetido até que haja autoconsistência entre as densidades eletrônicas de entrada e saída, como pode ser observado no fluxograma da Figura F.1 que ilustra o ciclo autoconsistente.

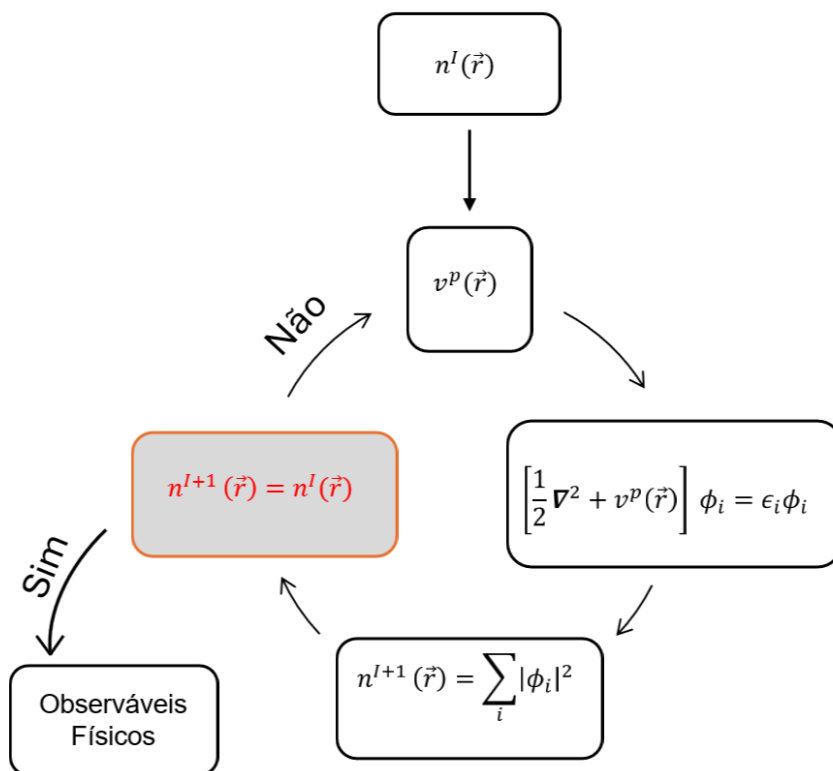


Figura F.1: Formulação autoconsistente do método de Kohn-Sham