

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ANA MARIA CAFFER

**INFLUÊNCIA DE ROTAS DE TRATAMENTO TÉRMICO NA
OBTENÇÃO DE FIOS SUPERCONDUTORES SUBMICROMÉTRICOS
DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Ilha Solteira - SP
2020

ANA MARIA CAFFER

**INFLUÊNCIA DE ROTAS DE TRATAMENTO TÉRMICO NA
OBTENÇÃO DE FIOS SUPERCONDUTORES SUBMICROMÉTRICOS
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 na área de Física da Matéria Condensada/Supercondutividade.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Zadorosny

Ilha Solteira - SP
2020

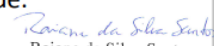
FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C129i Caffer, Ana Maria.
Influência de rotas de tratamento térmico na obtenção de fios
supercondutores submicrométricos de YBa₂Cu₃O_{7-x} / Ana Maria Caffer. -- Ilha
Solteira: [s.n.], 2020
89 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada, 2020

Orientador: Rafael Zadorosny
Inclui bibliografia

1. Nanofios. 2. Solution blow spinning. 3. Supercondutividade.


Raiane da Silva Santos

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: INFLUÊNCIA DE ROTAS DE TRATAMENTO TÉRMICO NA OBTENÇÃO DE FIOS SUPERCONDUTORES SUBMICROMÉTRICOS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

AUTORA: ANA MARIA CAFFER

ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. MAYCON ROTA

Campus Três Lagoas / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do Sul - IFMS

Prof. Dr. MAYCON MOTTA

Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

Ilha Solteira, 21 de fevereiro de 2020

Dedico à minha mãe, Rosangela, que em meio a tantas dificuldades, nunca deixou de me incentivar, me dando amor incondicional e me ensinando grandes valores.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Rafael Zadorosny que orientou o desenvolvimento deste trabalho com dedicação.

Ao Grupo de Desenvolvimento e Aplicação de Materiais (GDAM) e ao Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados (GSMA) por toda parceria e discussões enriquecedoras. Em especial ao Alexsander Lourenço Pessoa que tanto me ensinou no dia-a-dia do laboratório, sempre me auxiliando em minhas maiores dificuldades. Ao Rodolfo Carvalho dos Santos, por estar presente desde o início trazendo palavras de conforto e incentivo. À Adriana Guirao Presotto, por compartilhar tantos momentos de angústia, de descontração e de vitórias.

Ao Prof. Dr. Cláudio Carvalho, que esteve sempre disponível para nos auxiliar no laboratório.

Ao Grupo de Supercondutividade e Magnetismo - UFSCar (GSM), nas pessoas de Prof. Dr. Maycon Motta e Davi Araujo Dalbuquerque Chaves, por fazerem as medidas magnéticas apresentadas neste trabalho com muita dedicação, sempre propondo contribuições para o desenvolvimento da pesquisa e interpretação dos resultados.

Ao Grupo de Polímeros, pelas medidas de DRX, mesmo enfrentado dificuldades com o aparelho. E ao Elton pelas medidas de MEV.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível concluir este estudo.

À FAPESP processo 2016/12390-6 pelo financiamento do projeto de pesquisa que deu suporte a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Maycon Rotta e à Prof^a. Dr^a. Márcia Regina de Moura Aouada pelas contribuições dadas no Exame Geral de Qualificação.

Agradeço profundamente à minha mãe Rosangela e à minha irmã Juliana, que sempre se fizeram presentes me apoiando em minhas escolhas e me dando força nos momentos difíceis.

Agradeço ao meu falecido pai Severino, que foi meu maior incentivador a estudar e sem dúvida faz festa no céu ao acompanhar mais uma etapa da minha trajetória.

Às minhas amigas do “chá da tarde” que me fizeram tão bem ao longo dos últimos anos, me ouvindo e me dando muito apoio sempre.

E por fim agradeço à Deus, por renovar minhas energias em todos os momentos de frustração, por me dar forças para concluir este trabalho e por ter me dado a dádiva de conhecer e conviver com pessoas incríveis.

Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana.

Carl Jung

Resumo

Os materiais supercondutores são extremamente promissores a novas aplicações. Podemos encontrar diversos estudos sobre o supercondutor YBCO, porém o tratamento térmico para a formação da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) na forma de nanofibras ainda não é bem definido na literatura. Para estudar de forma sistemática essa questão, e definir uma boa rota de tratamento térmico, fios com diâmetros em torno de 300 nm foram obtidos por *Solution Blow Spinning* (SBS) a partir de uma solução contendo acetatos metálicos de ítrio, bário e cobre, polímero PVP (polivinilpirrolidona), ácidos acético e propiônico, e metanol. Os fios poliméricos foram submetidos a um tratamento térmico para obtenção da fase Y123. Este tratamento foi dividido em duas partes, a primeira variando a temperatura máxima de sinterização (850°C, 875°C, 900°C e 925°C) por 1 hora. E a segunda variando o tempo em que as fibras ficaram submetidas à temperatura de 925°C (10 min, 30 min, 1h, 3h e 6h). Para analisar a influência da temperatura e do tempo de sinterização foram utilizados Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de raios X (DRX) e Magnetometria AC. As análises de DRX indicaram a presença do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em todas as amostras, porém, com fases secundárias. As medidas de susceptibilidade magnética revelaram influência da temperatura de sinterização na blindagem magnética da amostra, indicando que as amostras tratadas a 925°C/1h obtiveram a melhor resposta magnética. Sendo assim, o melhor tratamento térmico foi o que a amostra permaneceu por 1h na temperatura de 925°C.

Palavras-chave: Nanofios, Solution Blow Spinning, Supercondutividade.

Abstract

Although the production of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) has been extensively reported in the literature, there is still a lack of information concerning the ideal heat-treatment routes applied to Y123 nanowires. Thus, wires with diameters around 300 nm were prepared by Solution Blow Spinning (SBS) from a solution containing yttrium, barium and copper metal acetates, PVP polymer (polyvinylpyrrolidone), acetic and propionic acids, and methanol. The resulting polymer wires were heat-treated to obtain the Y123 ceramic phase. Those treatments were divided into two parts: in the first one, which lasted 1 hour, the maximum sintering temperature was changed (850°C , 875°C , 900°C , and 925°C); in the second one, the time of the plateau at 925°C was altered (10 min, 30 min, 1h, 3h, and 6h). The structural characterization was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), and AC Magnetometry. SEM images revealed that all samples yielded wires with an average diameter ranging from 241 nm to 376 nm. XRD analysis indicated the presence of the secondary phase BaCuO_2 in all samples, as well as the phase Y123. Magnetic measurements corroborate the other characterizations, and indicate the sample sintered at $925^\circ\text{C}/1\text{h}$ as the one giving the highest magnetic response.

Keywords: Nanowires, Solution Blow Spinning, Superconductivity.

Lista de figuras

Figura 1: Efeito Meissner. Comparação do comportamento do campo magnético próximo a um condutor comum e a um supercondutor.	4
Figura 2: Descontinuidade do calor específico do alumínio.....	6
Figura 3: a) Supercondutor do tipo I b) Supercondutor do tipo II	7
Figura 4: Comportamento do campo magnético em função da distância.....	10
Figura 5: Dependência do parâmetro de ordem com a distância no interior do SC.....	12
Figura 6: Figura pictórica exemplificando a formação dos pares de Cooper pela interação elétron-fônon	13
Figura 7: Estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (a) tetragonal (b) ortorrômbica.	14
Figura 8: Resistividade em função da temperatura para (a) um supercondutor metálico tipo I (mercúrio) e (b) um supercondutor cerâmico tipo II (Y123).....	15
Figura 9: Representação geral do Electrospinning.....	19
Figura 10: Equipamento para a técnica de SBS.	20
Figura 11: Representação da vinilpirrolidona e do polímero PVP.....	20
Figura 12: Curvas de TG e DTG	29
Figura 13: Aumento da viscosidade com o aumento da concentração da solução polimérica.	35
Figura 14: MEV e distribuição dos diâmetros dos fios poliméricos obtidos a partir da solução contendo 3% de PVP. Diâmetro médio dos fios de (98 ± 37) nm.	36
Figura 15: MEV e distribuição dos diâmetros dos fios poliméricos obtidos a partir da solução contendo 5% de PVP. Diâmetro médio dos fios de (157 ± 56) nm.	36
Figura 16: MEV e distribuição dos diâmetros dos fios poliméricos obtidos a partir da solução contendo 7% de PVP. Diâmetro médio dos fios de (227 ± 94) nm.	37
Figura 17: MEV e distribuição dos diâmetros dos fios poliméricos obtidos a partir da solução contendo 10% de PVP. Diâmetro médio dos fios de (354 ± 128) nm.....	37
Figura 18: Diâmetro médio dos fios em função da viscosidade da solução.	38
Figura 19: Termograma das curvas TG e DTG para a manta polimérica.	39
Figura 20: MEV dos nanofios poliméricos e distribuição dos diâmetros dos mesmos.	41
Figura 21: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 1 hora a 850°C (AM850) e distribuição dos diâmetros dos mesmos.	42
Figura 22: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 1 hora a 875°C (AM875) e distribuição dos diâmetros dos mesmos.....	42
Figura 23: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 1 hora a 900°C (AM900) e distribuição dos diâmetros dos mesmos.....	43

Figura 24: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 10 minutos a 925°C (AM10min) e distribuição dos diâmetros dos mesmos.....	44
Figura 25: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 30 minutos a 925°C (AM30min) e distribuição dos diâmetros dos mesmos.....	44
Figura 26: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 1 hora a 925°C (AM1h) e distribuição dos diâmetros dos mesmos.	45
Figura 27: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 3 horas a 925°C (AM3h) e distribuição dos diâmetros dos mesmos.	45
Figura 28: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 6 horas a 925°C (AM6h) e distribuição dos diâmetros dos mesmos.	46
Figura 29: DRX das amostras obtidas variando a temperatura de sinterização comparadas com uma carta de referência para o Y123.	47
Figura 30: Comparação entre as cartas (a) AM1h, (b) de BaCuO ₂ e (c) da Y123 para identificação das fases secundárias.....	48
Figura 31: Comparação entre a carta de DRX da amostra AM1h com a carta de referência JCPDS38-1434 do Y211. (a) Sobreposição da AM1h com a Y211. (b) AM1h. (c) Y211	49
Figura 32: DRX da amostra AM1h (1h em 925°C) com identificação das três fases existentes.....	50
Figura 33: DRX das amostras obtidas variando o tempo de sinterização em 925°C comparadas com uma carta de referência para o Y123.	52
Figura 34: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM850. O inset é um zoom para a identificação de $T_C = (92,3 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (50,3 \pm 0,5)$ K.	54
Figura 35: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM875. O inset é um zoom para a identificação de $T_C = (92,0 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (69,5 \pm 0,5)$ K.	55
Figura 36: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM900. O inset é um zoom para a identificação de $T_C = (93,1 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (78,2 \pm 0,5)$ K.	56
Figura 37: $\chi_{AC}(T)$ para a amostra AM1h.	56
Figura 38: Zoom da Figura 37 para identificação de $T_C = (92,3 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (89,9 \pm 0,5)$ K.....	57
Figura 39: Comparação entre as curvas de $\chi_{AC}(T)$ de todas as amostras para H=0,05 Oe.	58
Figura 40: Comportamento da Blindagem máxima das amostras em função da temperatura.	58
Figura 41: Comparação entre as T_C e T_{CWL} das amostras em função da temperatura de sinterização.	588
Figura 42: $\chi_{AC}(T)$ para a amostra AM10min.....	59
Figura 43: Zoom do gráfico de $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM10min para identificação de $T_C = (92,9 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (89,5 \pm 0,5)$ K.	60
Figura 44: Gráficos da amostra de AM10min. (a) Gráfico de $\chi''(T)$ para os campos 0,05 e 0,5 Oe. (b) Derivada de $\chi'(T)$ para o campo de 0,05 Oe.	61

Figura 45: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM30min. O inset é um zoom para a identificação de $T_C = (91,2 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (76,3 \pm 0,5)$ K.	61
Figura 46: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM3h.	62
Figura 47: Zoom do gráfico de $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM3h pra identificação de $T_C = (92,3 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (90,2 \pm 0,5)$ K.	62
Figura 48: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM6h. O inset é um zoom para a identificação de $T_C = (86,1 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (42,5 \pm 0,5)$ K.	63
Figura 49: Comparação entre as curvas de $\chi_{AC}(T)$ de todas as amostras para $h = 0,05$ Oe.....	64
Figura 50: Comportamento da Blindagem máxima das amostras em função da temperatura.	64
Figura 51: Comparação entre as T_C e T_{CWL} das amostras em função do tempo em 925°C	64

Lista de Tabelas

Tabela 1: Influência da porcentagem de polímero em solução na viscosidade.....	34
Tabela 2: Tamanho médio dos cristalitos para cada uma das amostras variando a temperatura.....	51
Tabela 3: Tamanho médio dos cristalitos para cada uma das amostras variando o tempo em 925°C	53

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

T_c - Temperatura crítica
SC - Supercondutor
 H_c - Campo crítico
 H_{c1} - Campo crítico inferior
 H_{c2} - Campo crítico superior
 J_c - Densidade de corrente crítica
WL's - Weak-links
 $T_{c_{WL}}$ - Temperatura crítica dos weak-links
 λ_L - Profundidade de penetração
Teoria GL - Teoria de Ginzburg-Landau
 ξ - Comprimento de coerência
 κ - Parâmetro de Ginzburg-Landau
 Ψ - Parâmetro de ordem
HTS - Supercondutores de alta T_c
Y - Ítrio
Ba - Bário
Cu - Cobre
O - Oxigênio
Y123 - $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
PVP - Polivinilpirrolidona
ES - Electrospinning
SBS - *Solution Blow Spinning*
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
TG - Termogravimetria
DTG - Termogravimetria derivada
DRX - Difratometria de raios-x
ZFC - Zero Field Cooling
FC - Field Cooling
 $\chi_{AC}(T)$ - Susceptibilidade magnética AC
AC - Corrente alternada
Y211 - $Y_2BaCuO_{5-\delta}$

Sumário

Capítulo 1: Introdução	1
1.1. Estado da arte	1
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	3
2.1. O fenômeno da supercondutividade	3
2.1.1. Equações de London	8
2.1.2. Equações de Ginzburg-Landau (GL)	10
2.1.3. Teoria de primeiros princípios (BCS)	12
2.2. O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	13
2.3. Nanomateriais cerâmicos supercondutores	15
2.4. Produção de nanomateriais cerâmicos	17
2.4.1. Solution Blow Spinning	19
2.5. Polivinilpirrolidona (PVP)	20
Capítulo 3: Materiais e Métodos	22
3.1. Síntese da solução precursora	22
3.2. Cálculo estequiométrico	23
3.3. Solution Blow Spinning	24
3.4. Tratamento térmico	25
3.5. Caracterizações	28
3.5.1. Análise Térmica: Termogravimetria (TG)	28
3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
3.5.3. Difratometria de raios-x (DRX)	30
3.5.4. Medidas Magnéticas	31

Capítulo 4: Resultados	34
4.1. Nanofios puramente poliméricos.....	34
4.2. Nanofios de YBCO	39
4.2.1. Análise TG da manta polimérica	39
4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura	40
4.2.2.1. Nanofios poliméricos.....	40
4.2.2.2. Nanofios de YBCO variando a temperatura.....	41
4.2.2.3. Nanofios de YBCO variando o tempo.....	43
4.2.3. Difractometria de raios-x.....	46
4.2.3.1. Nanofios de YBCO variando a temperatura.....	46
4.2.3.2. Nanofios de YBCO variando o tempo.....	51
4.2.4. Medidas magnéticas.....	53
4.2.4.1. Nanofios de YBCO variando a temperatura.....	53
4.2.4.2. Nanofios de YBCO variando tempo	59
 Capítulo 5: Considerações Finais	 3465
 Referências	 67

Capítulo 1: Introdução

1.1. Estado da arte

Os materiais em escala nano e submicrométrica têm sido objeto de grande interesse de estudo, uma vez que exibem diferentes comportamentos se comparados com seus exemplares volumétricos, ou *bulks*^{1,2}.

Em particular, materiais supercondutores de tamanhos nanométricos tem sido usados como elementos de circuitos eletrônicos³, dispositivos de detecção de fótons (*single photon detectors*)⁴ e, também, dispositivos de interferência quântica como os *nanoSQUIDS*⁵.

Mesmo sendo um dos primeiros supercondutores de alta temperatura crítica (*High-Temperature superconductors, HTS*) a ser descoberto, o YBCO continua sendo muito estudado. Recentemente abordou-se que *SQUIDS* baseados em nanofios de HTS podem ser aplicados em encefalografia magnética e ressonância magnética de baixo campo⁶, e ainda, filmes finos de YBCO são cotados para aplicações em transmissões *wireless*⁷.

As técnicas para fabricação de nanofios são inúmeras. O *Electrospinning* (ES) é uma das mais utilizadas. Ela consiste em estirar uma solução polimérica por meio da aplicação de uma alta voltagem^{8,9,10}. Porém, de forma geral, esta técnica possui certas limitações, como o tipo de polímero a ser utilizado (por ter que possuir altas constantes dielétricas ~ 10), e necessidade de voltagens da ordem de 20kV.

Neste sentido, a técnica de *Solution Blow Spinning* (SBS) se destaca, uma vez que é mais barata e versátil por abranger uma variedade maior de polímeros e por não precisar de altas tensões, já que neste método a solução é estirada com auxílio de gás pressurizado. Além disso, a produtividade do SBS é maior do que a do ES^{11,12}.

Portanto, neste trabalho foi desenvolvido um estudo sistemático da otimização do processo de produção de nanofios de YBCO pela técnica de SBS de forma a verificar a influência da temperatura e do tempo de sinterização tanto na formação da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123), quanto na morfologia dos nanofios e nas suas propriedades supercondutoras.

Inicialmente foram produzidas fibras puramente poliméricas para melhor conhecer os parâmetros envolvidos na fabricação de nanofios por *SBS*, tais como viscosidade da solução polimérica, taxa de injeção da solução, distância de trabalho e pressão do ar. Em seguida, os acetatos de ítrio, bário e cobre foram incorporados à solução para obter, no final do processo, nanofios de Y123.

O estudo das rotas de tratamento térmico foi dividido em duas partes principais. A primeira consistiu de uma comparação entre amostras submetidas a diferentes temperaturas de sinterização. Já na segunda, foi feita uma comparação entre amostras que passaram por diferentes tempos de sinterização na temperatura de 925°C.

Dessa forma, o presente trabalho está organizado como segue. No Capítulo 2 são discutidas as características dos materiais supercondutores dando destaque ao YBCO. Em seguida, é feita uma descrição sobre nanomateriais, tais como os cerâmicos e algumas das técnicas de fabricação dos mesmos, enfatizando a produção de nanofios. Como a base da solução precursora é o polímero Polivinilpirrolidona (PVP), no final do Capítulo 2 são descritas algumas características desse material a fim de destacar sua importância.

O Capítulo 3 traz a abordagem metodológica usada. Ela abrange desde a síntese e produção das amostras até uma discussão sobre os processos de caracterização realizados.

Os resultados e discussões são apresentados no Capítulo 4 e, por fim, as considerações finais agregam, no Capítulo 5, as principais interpretações do estudo desenvolvido.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1. O fenômeno da supercondutividade

A supercondutividade foi descoberta por Heike Kamerlingh Onnes em 1911, três anos após ter conseguido liquefazer o hélio, e é hoje considerada como um estado da matéria. As três propriedades fundamentais dos materiais supercondutores são a resistividade nula, o diamagnetismo perfeito e a descontinuidade do calor específico na temperatura crítica (T_c) e seu comportamento exponencial para $T \ll T_c$ ¹³.

A resistividade nula foi a primeira propriedade identificada, ainda por Onnes, que notou que ao utilizar o hélio líquido para resfriar o mercúrio, a resistividade deste último caía abruptamente a zero ao atingir $T_c = 4,15$ K, indicando a temperatura em que há a mudança do estado normal para o estado supercondutor¹³.

Como descrito, o primeiro supercondutor descoberto foi o mercúrio, com $T_c = 4,15$ K¹³. Com o passar dos anos, novos materiais foram descobertos, mas até 1986 a maior T_c identificada era de 23,3 K em filmes finos de Nb_3Ge ¹⁴.

Interessante, também, foi a constatação de que, apesar de grande parte dos elementos metálicos da tabela periódica apresentarem o fenômeno da supercondutividade, os bons condutores elétricos em temperatura ambiente não são supercondutores, tais como cobre, ouro e prata. Mais tarde, quando do desenvolvimento da Teoria de Primeiros Princípios (Teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer - BCS), mostrou-se que tal comportamento se deve ao forte acoplamento elétron-fônon necessário para a existência da supercondutividade¹⁵. Portanto, os bons condutores citados anteriormente não apresentam o fenômeno da supercondutividade devido à fraca interação entre seus elétrons e os fônons da rede. Estes materiais possuem baixa resistividade em altas temperaturas, comportamento contrário ao que ocorre em um SC.

Em 1933, W. Meissner e R. Ochsenfeld descobriram que os supercondutores possuíam uma segunda propriedade, o diamagnetismo perfeito, também conhecido por efeito Meissner. Esta propriedade se deve à expulsão de campo magnético do interior dos supercondutores tornando-os blindados magneticamente, tal como exemplificado na Figura 1. Nela percebe-se que quando

um material é submetido a um campo magnético externo já estando no estado supercondutor, este campo é excluído pelo material (*Zero Field Cooling* - *ZFC*). Por outro lado, quando o campo é aplicado e só depois o material entra no estado supercondutor (*Field Cooling* - *FC*), há a expulsão do campo do seu interior. Isso mostra que o efeito Meissner não está associado à lei de Faraday, já que o supercondutor responde mesmo a campos estáticos¹³.

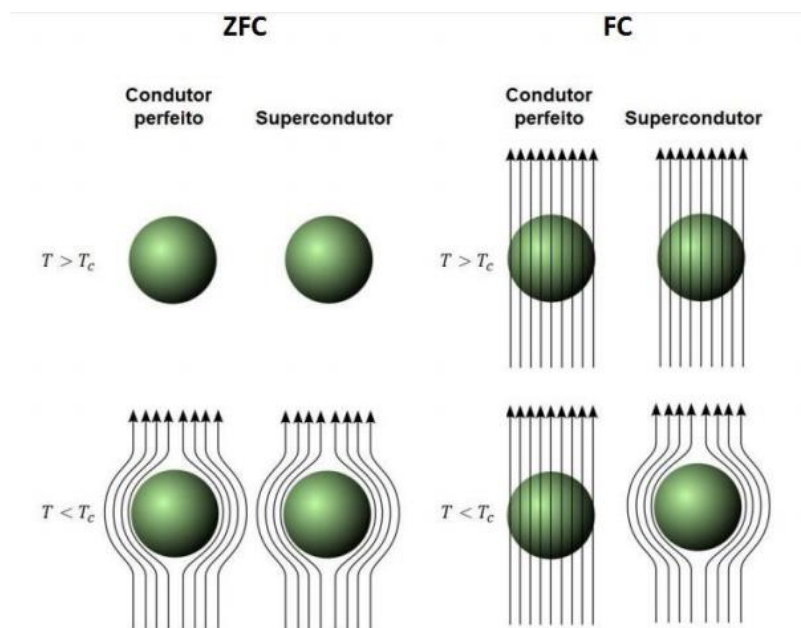


Figura 1: Efeito Meissner. Comparação do comportamento do campo magnético próximo a um condutor comum e a um supercondutor. [Adaptado de 16]

Já o calor específico é uma propriedade termodinâmica dos materiais em geral. Ele indica o comportamento energético dos mesmos quando submetidos a uma variação de temperatura. A variação da energia interna de um material em função da temperatura ocorre devido ao comportamento dos elétrons e dos fônons do material. Portanto, o calor específico de um metal pode ser descrito pela soma de um termo referente à contribuição dos elétrons de condução e um segundo termo referente à contribuição dos fônons¹³.

Quando se trata de um material supercondutor, nota-se uma descontinuidade do calor específico quando a temperatura crítica é atingida. Na ausência de campo magnético, a transição do estado normal para o estado supercondutor indica que não há calor latente por ser uma transição de fase de segunda ordem¹³.

Para compreender esta relação entre a transição de fase de segunda ordem e o calor latente, supomos que um processo ocorre em um sistema com n tipos de moléculas, considerando X , Y e T , variáveis intensivas independentes. Sendo Y e T constantes, podemos escrever a energia livre de Gibbs da seguinte forma:

$$[dG]_{Y,T} = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (2.1.1)$$

Na qual μ é o potencial químico e n é o número de mol de moléculas.

Em uma transição de fase em que haja coexistência de fases, o potencial químico é o mesmo em diferentes pontos, i.e. $(\partial G/\partial n)_{Y,T} = \mu$ deve ser igual para todas as fases, bem como a energia livre de cada uma delas. Por outro lado, nenhuma restrição é dada para as variáveis (X) e para a entropia (S):

$$X = -\left(\frac{dG}{dY}\right)_T \quad e \quad S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_Y \quad (2.1.2)$$

Portanto, é o comportamento delas que é usado para classificar as transições de fase. Segundo a definição de Ehrenfest, se essas derivadas (2.1.2) forem descontínuas no ponto de transição, $X \neq S$, então será uma transição de fase de primeira ordem, na qual há mudança abrupta de estado^{17,18}.

Quando a energia livre de Gibbs é a mesma na transição, haverá diferença na entalpia das fases ($\Delta H = \Delta G - T\Delta S$). Essa diferença de entalpia é justamente o calor latente (l) que caracteriza a transição de fase de primeira ordem.

De acordo com Ehrenfest, quando as derivadas (2.1.2) são contínuas, mas as respectivas derivadas segundas forem descontínuas, haverá uma transição de fase de segunda ordem^{17,18}.

Percebe-se, então, que uma vez que dG/dT é contínuo, não existe calor latente. Assim, o estado do sistema muda de forma contínua no ponto de transição, sem barreira energética entre as fases^{13,18}.

Entende-se, assim, que em uma transição de fase de segunda ordem não há calor latente, contudo, há uma descontinuidade do calor específico em T_C ¹⁸. Essa descontinuidade é compreendida partindo do estudo de um potencial termodinâmico (Φ) como função da temperatura (T), da pressão (P) e de um parâmetro de ordem (η) que é nulo em T_C ¹⁸.

A entropia é representada pela derivada deste potencial e se relaciona com o calor específico (C_P), a pressão constante, por meio da Equação (2.1.4)¹⁸.

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0 - a_0 \eta^2 \quad (2.1.3)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.1.4)$$

Em um supercondutor (SC), o calor específico fica expresso como nas Equações (2.1.5) e (2.1.6), que nos permitem observar a descontinuidade no ponto crítico T_c .

$$C_p = C_{p0} \quad \text{para } T > T_c \quad (2.1.5)$$

$$C_p = C_{p0} + T \frac{a_0^2}{2b} \quad \text{para } T < T_c \quad (2.1.6)$$

Na qual a_0 vem da relação $A(P,T) = a_0(P)(T-T_c)$. De forma que tanto A quanto b são coeficientes obtidos a partir da expansão do potencial termodinâmico.

A Figura 2 mostra o calor específico do alumínio em função da temperatura. Observa-se que, no estado normal, a curva tem comportamento linear e contínuo. Já no estado supercondutor fica evidente sua descontinuidade.

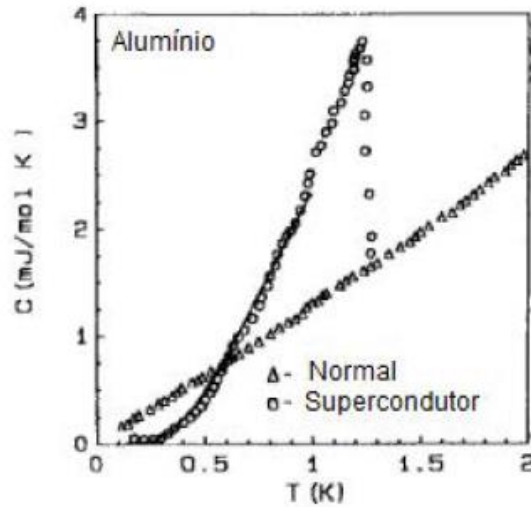


Figura 2: Descontinuidade do calor específico do alumínio. [Adaptado de 13].

De forma geral, os SC's apresentam respostas magnéticas distintas. Abrikosov, usando a teoria de Ginzburg-Landau¹⁹, mostrou que tais respostas estão associadas a dois tipos de supercondutores. Aqueles que apresentam uma densidade de energia de interface positiva, possuem em seu diagrama de fases $H(T)$ apenas o estado Meissner. Estes foram denominados de SC's do tipo I, e o campo acima do qual o material transita para o estado normal, denomina-se campo crítico termodinâmico, H_c . Já os materiais que possuem energia de interface negativa, lhes torna energeticamente favorável a penetração de fluxo magnético de forma

quantizada, os vórtices. Assim, esses supercondutores foram denominados como do tipo II. O estado Meissner prevalece até o campo crítico inferior, $H_{C1}(T)$, acima do qual vórtices magnéticos convivem com o estado supercondutor em um estado denominado misto.

A Figura 3 mostra um esquema simplificado da resposta magnética dos dois tipos de SC's. Conforme H aumenta, a densidade de vórtices aumenta também até que, acima do dito campo crítico superior, $H_{C2}(T)$, o supercondutor transita para o estado normal. O estado misto permite que os supercondutores do tipo II suportem campos magnéticos maiores, tornando-os mais apropriados para aplicações.

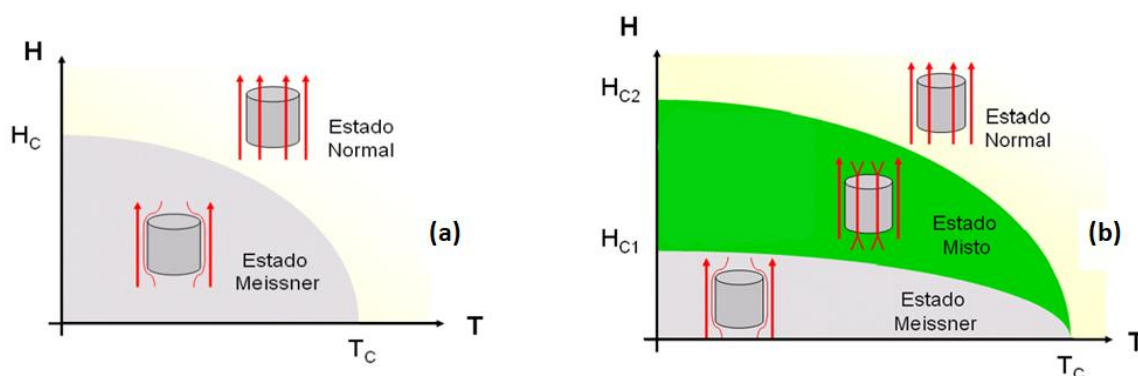


Figura 3: a) Supercondutor do tipo I b) Supercondutor do tipo II [Adaptado de 20].

Já abordamos duas variáveis que destroem o estado supercondutor, i.e., temperatura e campo magnético. Uma terceira variável é a densidade de corrente. A intensidade ao atingir o valor crítico $J_c(T, H)$ faz o material transitar para o estado normal.

Além dos materiais clássicos, i.e., elementos metálicos e suas ligas, há os ditos supercondutores não convencionais, tais como os materiais cerâmicos¹. Nesses materiais é comum haver fases secundárias, por conter diversos componentes. Além disso, podem apresentar vacâncias de oxigênio e discordâncias²⁰.

Por serem granulares, a presença de *weak-links* (WL's), ou seja, contornos de grãos, é característica desses materiais²¹. Sendo os WL's constituídos por materiais isolantes, condutores, ou mesmo outro supercondutor de menor T_c , eles influenciam significativamente no transporte de corrente. Isso se deve ao fato das correntes terem que tunelar de um grão ao outro e, dependendo dos valores de T , H e J , isso não mais ocorre. Assim, a blindagem magnética da amostra como um todo

e o transporte de correntes sem dissipação cessam. Isso implica uma T_{CWL} menor que a T_C do material²¹.

Quando um material granular não é homogêneo, os WL's possuem diferentes temperaturas críticas. Sendo então, seu estado supercondutor diretamente proporcional a tal temperatura, os WL's responderão diferentemente a determinadas intensidades de correntes. Assim, em partes da amostra, não há mais tunelamento de supercorrentes entre os grãos e, com isso parte do material deixa de blindar o campo magnético externo, diminuindo a resposta diamagnética da amostra²².

As correntes que circulam dentro dos grãos são denominadas de intragranulares e aquelas que tunelam de um grão para outro são as intergranulares. As primeiras surgem em temperaturas abaixo de T_C , já as segundas surgem apenas abaixo de T_{CWL} ^{13,21}.

Em suma, o valor de J_C está diretamente associado à qualidade e homogeneidade dos WLs e por isso é muito difícil obter materiais com altos valores de J_C ²³.

Para os SC's não convencionais não há uma teoria estabelecida que, por primeiros princípios, explique os mecanismos pelos quais o estado supercondutor é estabelecido em temperaturas em que flutuações térmicas seriam suficientes para destruir a coerência de tal estado²². Contudo, das teorias que tentam explicar os mecanismos da supercondutividade, destacam-se, em ordem cronológica, a teoria dos irmãos London, de Ginzburg e Landau e a de primeiros princípios (BCS). As duas primeiras são teorias fenomenológicas e a última envolve mecanismos quânticos que explicam a origem da supercondutividade. Todas estabelecidas antes do descobrimento dos HTS's.

2.1.1. Equações de London

Desenvolvidas pelos irmãos Fritz e Heinz London em 1935, as equações de London descrevem o Efeito Meissner¹³. A partir delas foi prevista a existência de uma profundidade de penetração que corresponde à distância em que um campo magnético aplicado penetra superficialmente em um material supercondutor.

Igualando a 2ª Lei de Newton com a força elétrica e considerando a densidade de corrente supercondutora $J_s = nsev$, sendo n_s o número de

superelétrons em certa unidade de volume e v a velocidade dos mesmos, escreveram o campo elétrico como sendo:

$$E = \frac{m}{n_s e^2} \frac{\partial J_s}{\partial t} \quad (2.1.1.1)$$

Aplicando o rotacional e a Lei de Faraday na Equação (2.1.1.1), e considerando o termo

$$\frac{m}{n_s e^2} = \Lambda_L \quad (2.1.1.2)$$

Obtém-se a equação de London:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Lambda_L \nabla \times \mathbf{J}_s + \mathbf{B}) = 0 \quad (2.1.1.3)$$

Quando o material está no estado supercondutor, o fluxo de campo magnético em seu interior é nulo. Portanto $\Lambda_L \nabla \times \mathbf{J}_s + \mathbf{B} = 0$.

Aplicando a Lei de Ampère $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_s$ e a identidade vetorial $\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B})$ na Equação (2.1.1.3), dada a inexistência de monopolo magnético, temos então:

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mu_0}{\Lambda_L} \mathbf{B} \quad (2.1.1.4)$$

Na qual o comprimento de penetração de London é considerado:

$$\sqrt{\frac{\Lambda_L}{\mu_0}} = \lambda_L \quad (2.1.1.5)$$

Portanto,

$$\lambda_L^2 = \frac{m_s}{n_s e^2 \mu_0} \quad (2.1.1.6)$$

Considerando um caso unidimensional da Equação (2.1.1.4) com um campo magnético sendo aplicado em z , a Equação (2.1.1.7) será solução de (2.1.1.4).

$$B_z(x) = B_0 e^{-x/\lambda_L} \quad (2.1.1.7)$$

sendo B_0 o campo na interface entre região supercondutora ($x > 0$) e região normal ($x < 0$).

Percebe-se, assim, que o campo magnético decai exponencialmente com o aumento de x . De forma que, esse decaimento é dado por λ_L^{13} e pode ser descrito pela Figura 4, na qual λ_L é obtido para o valor de $B_z = B_0 e^{-1}$ ($x = \lambda_L$) ou,

alternativamente, quando o campo no interior do supercondutor decai (exponencialmente) a aproximadamente 37% de seu valor máximo²⁴.

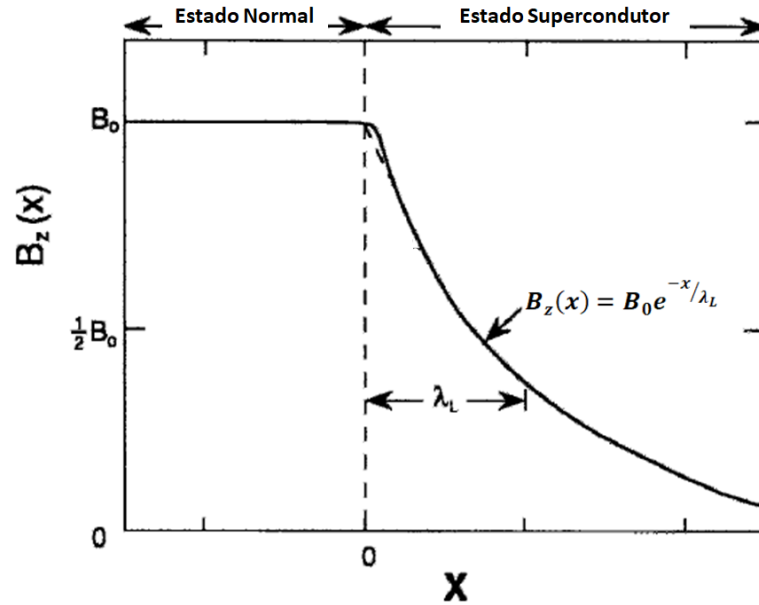


Figura 4: Comportamento do campo magnético em função da distância. Adaptado de [13].

2.1.2. Equações de Ginzburg-Landau (GL)

A Teoria GL, desenvolvida em 1950 por Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau²⁵, parte da teoria de transição de segunda ordem de Landau¹⁸ para expressar a energia livre de um supercondutor em função do parâmetro de ordem Ψ . Este é representado por uma função de onda capaz de descrever os pares de Cooper (portadores de carga no supercondutor), que possuem massa igual ao dobro da massa do elétron e carga igual ao dobro da carga do elétron.

$$\Psi(r) = |\Psi(r)|e^{i\theta} \quad (2.1.2.1)$$

O módulo ao quadrado desta função é a densidade de superelétrons¹³.

Para obter as equações GL é necessário escrever as energias do supercondutor (G_s) na presença de campo magnético:

$$G_s = G_n + \frac{1}{V} \int \left\{ \left[\frac{1}{2m_s} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e_s}{c} \mathbf{A} \right) \Psi \cdot \left(i\hbar\nabla - \frac{e_s}{c} \mathbf{A} \right) \Psi^* \right] + \frac{1}{8\pi} B^2(r) - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 \right\} d^3r \quad (2.1.2.2)$$

Sendo G_n a energia livre de Gibbs no estado normal; m_s e e_s respectivamente a massa e carga do par de Cooper; c a velocidade da luz; $\mathbf{A}$ o potencial vetor; $\mathbf{B}$ é fluxo de campo magnético; $\mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$ são energias magnéticas referentes ao campo penetrado; α e β são constantes fenomenológicas.

A primeira equação GL é obtida ao minimizar G_s em relação ao parâmetro de ordem (Eq. 2.1.2.3).

$$\frac{1}{2m_s}(-i\hbar\nabla - e_s\mathbf{A})^2\psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \quad (2.1.2.3)$$

A segunda equação GL é dada ao minimizar G_s em relação ao potencial vetor (Eq. 2.1.2.4).

$$\mathbf{J}_s = -\frac{1}{2m_s}(i\hbar e_s)(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) + \frac{e_s^2}{m_s}\mathbf{A}|\psi|^2 \quad (2.1.2.4)$$

Portanto, a teoria GL conta com essas duas equações fundamentais, permitindo que, a partir delas, alguns comportamentos do supercondutor sejam compreendidos. Tal como a existência de um segundo comprimento característico, o comprimento de coerência ($\xi(T)$) que indica a distância em que o parâmetro de ordem sofre variações, em outras palavras, determina as regiões nas quais a densidade de pares de Cooper (ou superelétrons) pode variar no interior do material¹³.

Esta dependência entre ψ e $\xi(T)$ é representada pela Equação (2.1.2.5) e pela Figura 5¹³.

$$\psi = \psi_\infty \tanh \frac{x}{\sqrt{2}\xi} \quad (2.1.2.5)$$

Sendo

$$\psi_\infty = \left(\frac{|a|}{b}\right)^{1/2} \quad (2.1.2.6)$$

De forma que a e b são coeficientes da expressão polinomial de densidade de energia livre de Gibbs. Em $T < T_c$, $a < 0$ e $b > 0$.

Ao observar a Figura 5, vemos que ψ é próximo de ψ_∞ dentro do supercondutor e $\psi = 0$ na interface normal-SC.

Para o caso em que $x = \xi$ obtemos que ξ corresponde a uma variação de aproximadamente 63% do parâmetro de ordem.

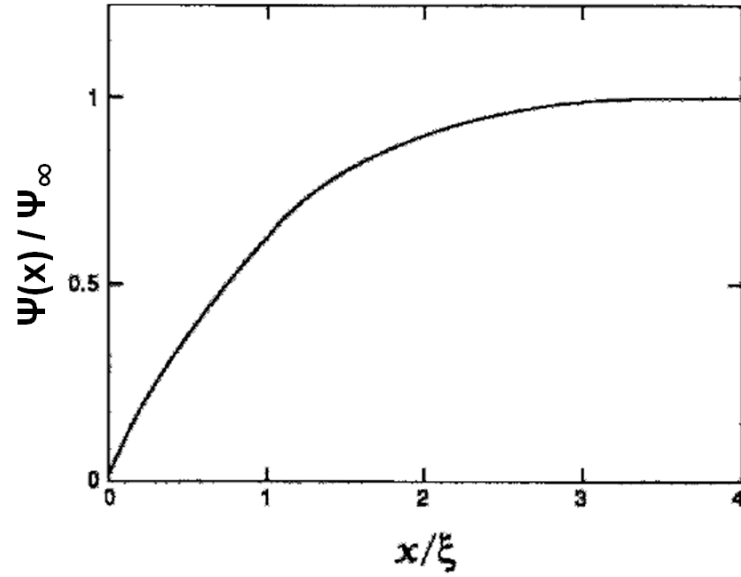


Figura 5: Dependência do parâmetro de ordem com a distância no interior do SC. [Adaptado de 13].

Além de $\xi(T)$ e de $\lambda_L(T)$, que também é obtido das equações GL, um outro importante parâmetro κ , nomeado parâmetro de Ginzburg-Landau, é importante para a definição dos tipos de supercondutores. Tal parâmetro foi introduzido por Abrikosov em 1957¹⁹ e é dado pela razão entre $\lambda_L(T)$ e $\xi(T)$.

Abrikosov, ao analisar a densidade de energia superficial (σ_{n_S}) na interface entre as regiões normal e supercondutora, notou que quando $\kappa > 1/\sqrt{2}$, $\sigma_{n_S} < 0$, então torna-se energeticamente favorável a penetração de fluxo magnético no interior do SC, assim, este é denominado como sendo do tipo II. Já quando $\kappa < 1/\sqrt{2}$, $\sigma_{n_S} > 0$, o SC é do tipo I¹³.

2.1.3. Teoria de primeiros princípios (BCS)

A teoria de primeiros princípios foi proposta em 1957 por Bardeen, Cooper e Schrieffer¹⁵. Ela demonstra microscopicamente que a supercondutividade ocorre devido à formação dos pares de Cooper que são pares de elétrons se comportando como portadores de carga em um SC. Os cálculos são densos, envolvendo aspectos de física quântica que acabam fugindo do contexto deste trabalho, por isso não serão apresentados. No entanto, é importante discutir as interpretações que esta teoria traz.

Para a formação de um par de Cooper, dois elétrons sofrem interação atrativa devido à interação com a rede cristalina do material, que chamamos de interação “elétron-rede” ou “elétron-fônon”. Essa atração ocorre quando a diferença da energia entre os estados de dois elétrons envolvidos é menor do que a energia do fônon^{15,13}. A Figura 6 exemplifica, pictoricamente, como se dá a interação dos elétrons com os fônons da rede.

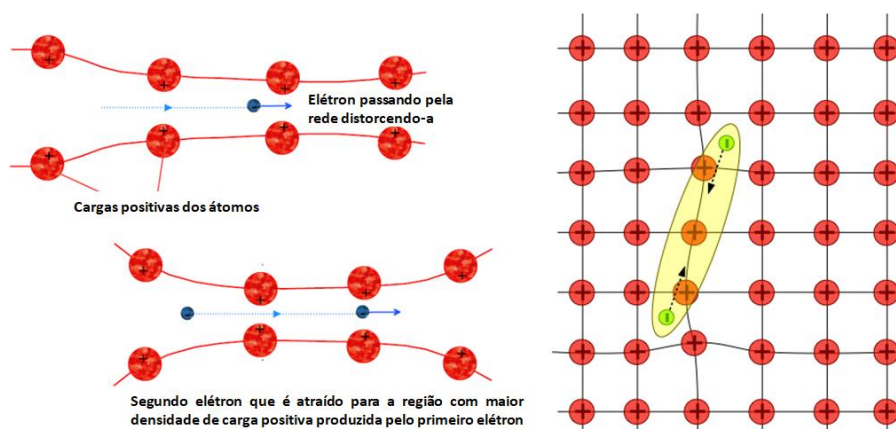


Figura 6: Figura pictórica exemplificando a formação dos pares de Cooper pela interação elétron-fônon. [Adaptado de 26 e 27]

Interpretando a Figura 6, quando um elétron passa por uma rede iônica, provoca uma deformação da mesma, pois ela se contrai devido à atração coulombiana entre o elétron e o íon. Essa contração da rede faz com que se forme uma região com densidade de carga positiva maior e isso acaba atraindo outro elétron. Quando o primeiro elétron se distancia suficientemente para que a rede volte ao normal, ela emite um fônon²⁸, que é uma quase partícula capaz de transportar energia e momento^{29,67}.

Se este fônon emitido pela rede for absorvido por outro elétron que esteja passando por ela, os dois elétrons envolvidos formarão um estado ligado tornando-se juntos, um par de Cooper²⁸. Nesta teoria, a distância entre os dois elétrons ligados é da ordem do comprimento de coerência ξ ²⁹.

2.2. O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A descoberta do sistema $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ ($x = 1$ e $0,75$; $y > 0$) no ano de 1986 por Bednorz e Müller¹⁴ foi um marco que rendeu o Prêmio Nobel a seus descobridores. Esse supercondutor cerâmico possui $T_c = 30 \text{ K}$ ¹⁴, recorde na época acima do previsto pela BCS. Com isso, foram desencadeados muitos estudos na

busca por materiais com T_c na temperatura ambiente. Assim, novos supercondutores de alta temperatura crítica (HTS) foram descobertos, tal como, em 1987, o supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $T_c = 93 \text{ K}$ por Wu, Chu et. al.³⁰. Desde então, diversos materiais foram desenvolvidos buscando por aplicações dos HTS.

Por volta de um ano depois da descoberta do Y123 uma cerâmica composta por Tl-Ba-Ca-Cu-O foi descoberta com $T_c = 127 \text{ K}$. Cinco anos depois, a substituição de Tl por Hg permitiu-se atingir $T_c = 133 \text{ K}$ ³¹. Porém, tanto Tl quanto Hg são tóxicos e este é um dos motivos que faz com que o YBCO seja o HTS mais estudado.

O YBCO é um composto cerâmico, derivado de peroviskita de forma ortorrômbica, considerado como um empilhamento de três unidades de peroviskita sendo elas BaCuO_3 , YCuO_2 , BaCuO_2 . Duas dessas unidades contam com a ausência de um oxigênio. Os planos e cadeias de cobre e oxigênio são empilhados ao longo do eixo cristalográfico c ¹³. A Figura 7 mostra esta estrutura, sendo em (a) a estrutura tetragonal e em (b) a ortorrômbica, a qual apresenta o fenômeno da supercondutividade.

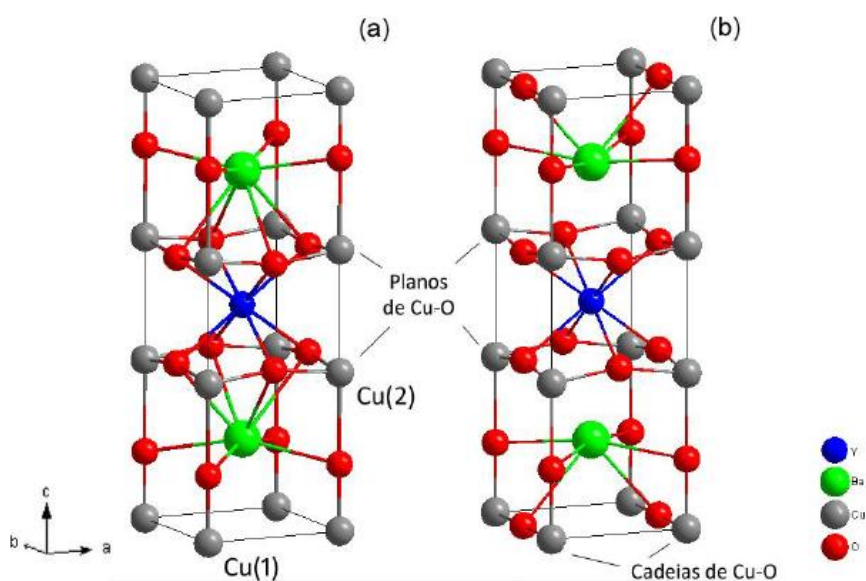


Figura 7: Estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (a) tetragonal (b) ortorrômbica²⁰.

A Figura 8 mostra que o comportamento elétrico medido pela resistividade em função da temperatura $\rho(T)$ é diferente de um SC metálico (painel (a)) para um SC cerâmico (painel (b))³¹. O SC metálico, no caso o mercúrio, tem queda da resistividade abrupta na sua T_c correspondente. Este comportamento está relacionado com a homogeneidade do material. Quando a temperatura cai

abruptamente, provavelmente estamos nos referindo a um SC que possui homogeneidade na sua estrutura.

Não é regra que um SC metálico terá sempre esse comportamento, pois, como dito, isso está relacionado com os defeitos presentes no material. Caso haja um SC metálico não homogêneo, a queda da sua resistividade em função da temperatura acontecerá em um intervalo de T .

Na Figura 8(b) é exemplificada uma curva $\rho(T)$ para um supercondutor cerâmico, no caso Y123. A queda de $\rho(T)$ ocorre em um intervalo de temperatura de aproximadamente 5K. Este é um comportamento de supercondutor granular, com defeitos em sua estrutura, contornos de grãos que se comportam diferentemente do intragrão.

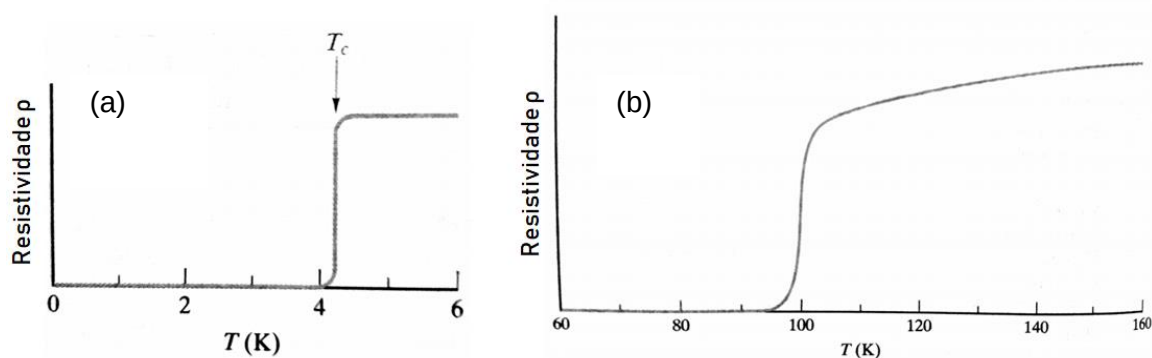


Figura 8: Resistividade em função da temperatura para (a) um supercondutor metálico tipo I (mercúrio) e (b) um supercondutor cerâmico tipo II (Y123)³¹.

2.3. Nanomateriais cerâmicos supercondutores

Popularmente, nano é um adjetivo utilizado para descrever objetos ou fenômenos com características existentes devido à sua escala nanométrica (10^{-9} m)³². Aqui, considerar-se-á nanomaterial, aquele com pelo menos uma de suas dimensões menor que 1000 nm ($1 \mu\text{m}$)³².

Existem diversos tipos de nanomateriais cerâmicos, como as nanoestruturas cerâmicas de uma dimensão, dentro da qual podemos destacar os nanotubos, nanofitas, nanofios/nanofibras, nanocabos, nanobastões, nanoagulhas e nanofilmes^{1,2}.

As nanofibras cerâmicas têm grande potencial em aplicações como fotônica, nanoeletrônica e armazenamento de dados³³.

As pesquisas científicas em nanotecnologia começaram há algumas décadas, porém seu uso é antigo. Provavelmente sua primeira aplicação se deu em esmaltes para a antiga porcelana da dinastia chinesa. Ainda na antiguidade, artistas geraram e usaram nanomateriais para produzir arte no período da Renascença³³.

Com dimensões da ordem de nanômetros novas propriedades, mecânicas, eletrônicas, magnéticas, óticas, fotônicas e catalíticas, inexistentes em maiores escalas, foram e estão sendo identificadas. Dessa forma, os materiais cerâmicos nanoestruturados podem substituir todos os bulks cerâmicos em diversas aplicações, tais como células de combustível e células solares, fabricação de micro e nanodispositivos^{2,32,33}.

De forma mais específica, as novas propriedades podem estar relacionadas a fenômenos que permitem possíveis aplicações em ímãs permanentes, sistemas de refrigeração magnética e agentes intensificadores de imagem por ressonância magnética^{33,34}. Além disso, há aplicações dos óxidos cerâmicos nanoestruturados em nanoeletrônica, óptica e em sensores e dispositivos magnetoeletrônicos³³.

Como já citado anteriormente, os supercondutores em nanoescala possuem interessantes aplicações^{3,4,5,6,7}. Os *HTS* tiveram grande ascensão no final da década de 80 e continuam sendo estudados na tentativa de se conhecer melhor as propriedades dos mesmos, principalmente em nanoestruturas, pelos mesmos argumentos descritos anteriormente nesta seção.

Os materiais em nanoescala são repletos de vantagens, porém, quando o tamanho é muito pequeno, o material pode não suportar altas correntes de transporte. Desta forma, para correntes acima da corrente crítica (J_c), a supercondutividade não pode ser sustentada. Quando J_c for muito baixa, o material não é suficientemente interessante, já que a supercondutividade será destruída mais facilmente³⁵.

Percebe-se uma redução da densidade de corrente crítica em filmes cupratos *HTS* nas proximidades de 100 nm⁵. Além da influência das dimensões, J_c também é extremamente sensível a qualquer falta de homogeneidade no SC⁵.

A supercondutividade em nanoescala compreende as estruturas que possuem dimensões menores que os comprimentos característicos do material, que são o comprimento de coerência ξ e a profundidade de penetração λ ³⁵.

Para supercondutores convencionais, ξ e λ geralmente têm centenas de nanômetros. Já para HTS, o comprimento de coerência é muito pequeno, para o Y123, por exemplo, $\xi_{ab} = 2$ nm, $\xi_c = 0,4$ nm $\lambda_{ab} = 150$ nm e $\lambda_c = 800$ nm³⁶. Esses valores distintos para diferentes eixos se deve ao fato desses materiais serem altamente anisotrópicos.

É difícil obter um HTS homogêneo que respeite as dimensões descritas anteriormente^{5,35,36}. Essa dificuldade ocorre devido a instabilidade química do material relacionada com a difusão de oxigênio e ao ξ muito curto que causa sensibilidade a defeitos diminutos^{5,35}.

2.4. Produção de nanomateriais cerâmicos

O YBCO é um supercondutor cerâmico que pode ser fabricado por métodos físicos (*síntese de estado sólido*: processo cerâmico convencional, rotas metalúrgicas, síntese de combustão no estado sólido, entre outras), métodos químicos (*técnicas de solução*: secagem da solução, secagem por pulverização, liofilização, precipitação, sol-gel, entre outras) ou *síntese de plasma*²³.

Este material tem várias aplicações, desde dispositivos obtidos a partir de *bulks*³⁷, que geralmente possuem tamanhos macroscópicos, passando por fitas flexíveis³⁸ ou a fabricação de monocristais³⁹ que possuem escala menor, entrando no universo dos nanomateriais^{23,36}.

Existem diversas técnicas de produção de nanomateriais cerâmicos. Uma das formas de fabricação de nanotubos de carbono é, por exemplo, por Pirólise a Vácuo de Policarbosilano (PCS), que forma nanotubos com diâmetros entre 5 e 20 nm com formatos retos e encaracolados dependendo do peso molecular do PCS utilizado⁴⁰.

Ainda, técnicas como Hidrotermalização⁴¹, Poliol⁴², Fotorredução⁴³, Sol-gel²³ e Eletrofiação (*Electrospinning*)^{8,9} têm sido vastamente usadas na obtenção de nanomateriais cerâmicos.

Na síntese hidrotérmica, os compostos utilizados são adicionados à água em temperatura ambiente. A reação acontece a partir do aumento da temperatura em um sistema fechado. A temperatura e a pressão são controladas e, além desses dois parâmetros, o pH, o tempo de reação e a exposição à luz também são

importantes no processo. Nanofios de prata com diâmetro médio de (53 ± 4) nm e comprimento variando de 0,3 a 6 μm foram obtidos por tal técnica⁴¹.

No processo Poliol, um solvente capaz de atuar simultaneamente como agente redutor e meio de crescimento para as partículas é utilizado. Dessa forma, o composto dissolvido no poliol (solvente) é reduzido e há, ainda, sua nucleação, causando, conseqüentemente, o crescimento das partículas em torno de 150°C. Foram obtidos nanofios de prata com diâmetros na faixa de 30 a 40 nm e comprimentos de até 50 μm ⁴².

O processo Sol-gel permite obter uma mistura atômica homogênea a partir de uma solução precursora^{23,44}. Neste processo, o sol representa a dispersão de partículas coloidais ou poliméricas - com diâmetros entre 1 e 100 nm - em meio líquido⁴⁴. Em seguida, o sol é transformado em gel, o qual representa um sólido coloidal ou polimérico associado a um fluido²³. As partículas são muito finas, por isso as temperaturas de calcinação dos géis são relativamente baixas quando comparadas com outros processos convencionais de obtenção de pós. Além disso, esse processo também permite a formação de produtos monofásicos com maior facilidade²³.

Existem vários processos do tipo Sol-gel para produção de nanopartículas de óxidos *HTS*^{23,44}. Nanofios de Y123 foram produzidos a partir desse processo, de forma que acetatos de ítrio, bário e cobre foram dissolvidos em ácido propiônico e, separadamente, o polímero polivinilpirrolidona (PVP) foi dissolvido em metanol. Em seguida as duas soluções foram misturadas adicionando ácido acético e, por fim, a solução final foi utilizada em um processo de *Electrospinning*⁴⁵.

O *Electrospinning* (ES) é uma técnica a ser destacada devido à sua grande utilização. Ela consiste em esticar uma solução utilizando a aplicação de alta tensão entre a agulha e o coletor^{9,46}, tal como mostrado na Figura 9.

No ES, uma solução polimérica é colocada em uma seringa e injetada a uma taxa constante em uma agulha metálica⁹. Há também um coletor metálico posicionado a certa distância da agulha, conhecida como distância de trabalho. Este coletor pode ser fixo (placa) ou rotativo (cilindro). Entre a agulha e o coletor, aplica-se uma tensão que pode variar de 5kV a 30kV⁴⁶.

Ao longo da distância de trabalho ocorre a evaporação dos solventes e a solução polimérica se transforma em fibra. Nesta região há um campo elétrico

correspondente à tensão aplicada. Devido a este campo, quando a gota da solução polimérica sai na ponta da agulha, esta se distorce formando um cone, conhecido por cone de Taylor. No momento em que a tensão excede um valor crítico, a gota consegue superar sua tensão superficial e sua viscoelasticidade formando, dessa forma, um jato. Este jato é esticado e acelerado pelo campo elétrico e se divide em fluidos ultrafinos⁴⁶. Ao longo da distância de trabalho, o solvente evapora, solidificando a solução e formando fibras que atingem o coletor.

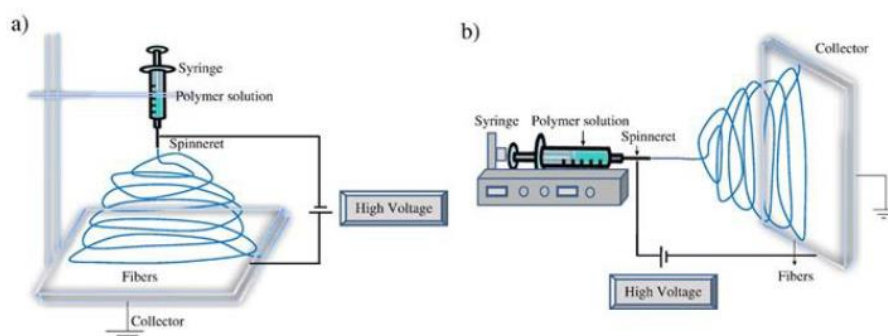


Figura 9: Representação geral do Electrospinning⁹.

a) Deposição vertical. b) Deposição horizontal.

Apesar de muito difundida e utilizada na fabricação de nanofios, esta técnica possui certas limitações como o uso de altas voltagens, baixa taxa de produção e necessidade de soluções com alta constante dielétrica¹². Assim, a técnica de Fiação por Sopro de Solução (*Solution Blow Spinning, SBS*) tem ganhado espaço na fabricação de nanofios por ser uma técnica mais barata, com maior produtividade e por abranger uma maior variedade de polímeros.

2.4.1. Solution Blow Spinning

A técnica SBS foi desenvolvida em 2008 por Medeiros¹². Seu funcionamento se dá a partir do aparato experimental representado na Figura 10, no qual a solução é colocada dentro de uma seringa e ejetada a uma taxa constante.

A solução passa por uma agulha que fica no interior de outra de diâmetro maior, a qual está conectada a um compressor de ar. Esse ar comprimido tem a função do campo elétrico no ES, isto é, ele arrasta a solução que está sendo ejetada pela agulha interna até um coletor.

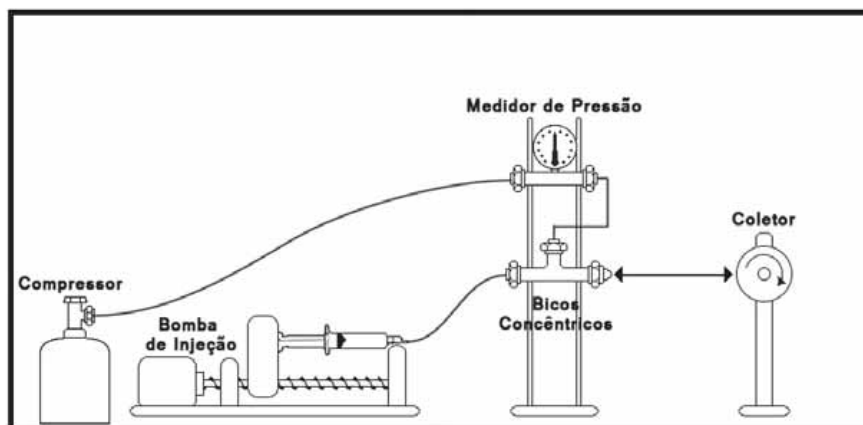


Figura 10: Equipamento para a técnica de SBS¹².

A distância de trabalho é um parâmetro importante, bem como a pressão do ar e a taxa de ejeção da solução da agulha interna. No trajeto feito pela solução, parte dos solventes evapora e a solução é estirada, possibilitando a formação das fibras que se projetam em direção ao coletor.

2.5. Polivinilpirrolidona (PVP)

O PVP possui fórmula $(C_6H_9NO)_n$ e apresenta um baixo grau de toxicidade. Atualmente é usado em produtos como lentes de contato e cosméticos, além de estar presente em processos industriais como agente estabilizador para a produção de nanopartículas metálicas^{47,48}.

Como podemos observar na Figura 11, este polímero contém um anel lactama de alta polaridade ligado na cadeia polimérica. A alta polaridade está relacionada à firme estabilização de ressonância devida à geometria do anel. Esse anel pode ser ligado a um metal por um oxigênio⁴⁹.

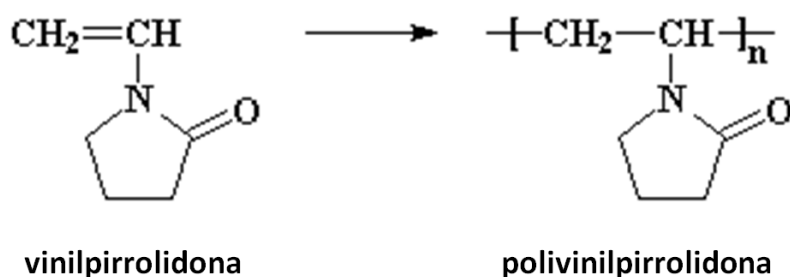


Figura 11: Representação da vinilpirrolidona e do polímero PVP. [Adaptado de 50].

A alta polaridade do PVP possibilita a formação de ligações fortes de hidrogênio, de forma que o mesmo se dissolve em diversos solventes, tais como água, etanol, metanol, entre outros⁴⁷.

Além disso, o PVP possui estrutura predominantemente amorfa, que implica na inexistência de um ponto de fusão, tendo apenas uma temperatura de transição vítrea entre 110 °C e 180 °C que depende do seu grau de polimerização⁴⁷.

Capítulo 3: Materiais e Métodos

3.1. Síntese da solução precursora

Com o intuito de produzir materiais supercondutores cerâmicos de diâmetro submicrométrico pela técnica *SBS*, inicialmente buscou-se estudar a solução precursora puramente polimérica para conhecer a influência dos principais fatores que podem alterar a fibra obtida no final do processo.

Para isso, foi feita a solução química seguindo a Ref. [11] elaborada em nosso próprio grupo de pesquisa (GDAM - Grupo de Desenvolvimento e Aplicação de Materiais) contendo 59,06% de metanol, 18,12% de ácido acético e 22,82% de ácido propiônico, que foram mantidos em agitação magnética. O polímero PVP de massa molar 1.300.000 g/mol foi adicionado logo em seguida. A solução final foi deixada sob agitação durante 24 horas em temperatura ambiente ($T = 25^{\circ}\text{C}$) e em sistema hermeticamente fechado.

Dez amostras foram feitas contendo de 1% a 10% de PVP em solução (massa/volume) e, para cada uma delas, foi realizado um estudo de comparação entre suas viscosidades.

As soluções contendo 3%, 5%, 7% e 10% de PVP foram levadas ao equipamento de *SBS* para obtenção das nanofibras poliméricas em uma taxa de injeção de 50 $\mu\text{L/h}$. Também foram feitos alguns testes informais modificando os parâmetros de taxa de ejeção da solução e a pressão, objetivando a familiarização com a técnica e o equipamento.

A agulha utilizada na ejeção das soluções foi a do tipo 25G com 0,5 mm de diâmetro externo e a distância de trabalho foi mantida em 30 cm.

A pressão do ar foi ajustada de forma individual para cada solução. A pressão foi variada até se observar jatos constantes e sem entupimentos. É importante ressaltar que enquanto procurava-se pela pressão adequada para fibrar a solução, não era feita a coleta de amostra, garantindo, assim, homogeneidade do material que atingisse o coletor.

Foi colocada uma lâmpada de halogênio entre a agulha e o coletor e um aquecedor próximo à agulha, para que a evaporação do solvente fosse ainda mais

eficiente, uma vez que o aumento de temperatura provocado pela lâmpada ajuda na evaporação dos solventes.

O coletor utilizado foi de formato cilíndrico rotacionando em 40 rpm.

Ao identificar a influência da concentração de polímero e dos demais parâmetros do processo de fibragem, os acetatos de ítrio, bário e cobre foram adicionados à solução precursora a partir do cálculo estequiométrico descrito a seguir.

3.2. Cálculo estequiométrico

Com o intuito de produzir 2 g de Y123, e considerando as devidas correções quanto à pureza de cada acetato metálico, as massas foram identificadas como sendo 0,7995 g de acetato de ítrio; 1,5491 g de acetato de bário e 1,8163 g de acetato de cobre.

Assim como determinado em estudos anteriores¹¹, a razão [acetato:pvp] igual a [5:1] é suficientemente interessante para a obtenção das fibras pelo SBS. Portanto, a massa necessária de PVP na solução foi de 0,8330 g.

O polímero PVP utilizado nesta solução também possui massa molar de 1.300.000 g/mol.

Uma vez que neste trabalho se busca utilizar os resultados obtidos para fazer uma solução que contém acetatos metálicos, com o intuito de fabricar fios supercondutores submicrométricos, se faz necessário utilizar um polímero capaz de se ligar com os metais. Por isso, este é um dos motivos da escolha do PVP.

Com as quantidades estabelecidas até então, o volume de solvente necessário é de 16,66 mL na proporção de 59,06% de metanol (10,83 mL), 18,12% de ácido acético (2,5 mL) e 22,82% de ácido propiônico (3,33 mL).

A solução precursora (contendo os acetatos metálicos de ítrio, bário e cobre, os solventes ácido acético, ácido propiônico e metanol, e o polímero PVP) foi mantida em agitação magnética durante 24 horas em temperatura ambiente (em média 25°C) e levada ao SBS em seguida.

3.3. Solution Blow Spinning

Fez-se necessário sintetizar diversas soluções para obter a quantidade de material suficiente para realizar o estudo proposto. Por isso, cada solução sintetizada teve sua viscosidade medida de forma a garantir que as mantas obtidas fossem o mais similar possível e, dessa forma, pudessem ser comparadas ao considerar o tratamento térmico como sendo o único parâmetro alterado. Para isso, durante as medidas de viscosidade, a temperatura de todas as soluções foi controlada e mantida entre 26 e 27°C.

Cerca de 15 mL de solução foi colocada no viscosímetro do tipo capilar de forma que, para medir as viscosidades das soluções contendo de 1 a 4% de PVP em solução foi utilizado um viscosímetro de número 200 (numeração universal), que tem constante $k = 0,14$. Já para as soluções de 5 a 8% foi utilizado o viscosímetro de número 300 com $k = 0,22$. Por último, as soluções de 9 e 10% foram medidas utilizando o viscosímetro de número 350 e $k = 0,55$. Essa alteração dos viscosímetros se deu pelo fato de que cada um é indicado para uma faixa específica de viscosidade. Assim, soluções menos viscosas são medidas com viscosímetros de menores constantes.

A solução foi levada ao SBS em uma taxa de injeção de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ e uma pressão que ficou entre 0,5 e 0,75 bar. A temperatura próxima ao aparato do SBS ficou entre 30 e 35°C, controlada utilizando um termômetro de mercúrio.

Os demais parâmetros foram os mesmos utilizados para a fabricação das mantas poliméricas descritos no início deste capítulo.

As mantas retiradas do coletor, bem como aquelas submetidas à primeira parte do tratamento térmico (que será descrito na próxima seção), serão denominadas “mantas poliméricas”.

Com o objetivo de comparar a morfologia das fibras antes e depois do tratamento térmico, imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras poliméricas foram obtidas. Elas também foram submetidas à análise de Termogravimetria (TG/DTG) para que fosse possível conhecer o processo de degradação da amostra conforme a mesma é submetida a um aumento de temperatura.

3.4. Tratamento térmico

Uma vez que o foco principal deste estudo é o tratamento térmico realizado nos nanofios, se faz importante definir e compreender os conceitos de calcinação e sinterização.

O processo de calcinação envolve eliminação de voláteis e decomposição de grupos orgânicos que ocorrem após uma secagem inicial⁵¹.

Já o processo de sinterização aglomera os grãos de materiais de alto ponto de fusão e, geralmente, tem início quando a temperatura do material atinge de 1/2 a 2/3 da sua temperatura de fusão⁵¹. Este processo diminui a porosidade e é favorecido pelas altas temperaturas e pelo tempo à temperatura de patamar⁵².

Durante a sinterização, há surgimento de pescoços entre os grãos adjacentes que continuam a crescer. O próprio grão fornece material para esse crescimento de forma que a distância entre os centros dos grãos é reduzida⁵².

A sinterização pode ser dividida em três estágios. Há certa dificuldade em separá-los, porém, pode-se considerar que o estágio inicial ocorre quando a porosidade do material começa a diminuir devido à aproximação dos grãos, há alisamento das superfícies e formação dos contornos de grãos. No estágio intermediário, ocorre a formação dos pescoços ou contração do material, além de uma redução significativa da porosidade e o início do crescimento dos grãos. Por último, no estágio final, os poros praticamente desaparecem dando lugar a grãos bem maiores⁵¹.

A dificuldade em separar cada um desses estágios se dá por conta da possibilidade de haver crescimento de grãos no estágio inicial no qual ainda existe alta porosidade⁵¹. Além disso, em alguns casos é possível que mesmo durante a calcinação haja um início de sinterização⁵².

Dessa forma, o tratamento térmico foi dividido em três etapas, em um primeiro momento buscando a evaporação dos solventes que está relacionada à secagem inicial que precede a calcinação. A segunda etapa é a calcinação, na qual deve ocorrer a decomposição do polímero e eliminação de grupos orgânicos no geral. Por fim, a terceira etapa está relacionada ao processo de sinterização dos nanofios, bem como a formação da fase Y123 desejada.

Primeira parte - Evaporação dos solventes

Conhecendo o ponto de ebulição do metanol de 65°C⁵³, do ácido acético de 118°C⁵⁴ e do ácido propiônico de 142°C⁵⁵, as mantas obtidas foram levadas a um forno comum a temperatura de até 200°C, sendo que, um patamar de 40 minutos em 100°C foi aplicado, para eliminar boa parte do metanol. Em seguida, 40 minutos em 150°C e, por fim, 1h em 200°C para que todos os solventes evaporassem do material.

Depois desta etapa, as mantas foram armazenadas em estufa para posteriormente serem calcinadas.

Segunda parte - Degradação do polímero (calcinação)

O PVP começa a se decompor acima de 300°C⁴⁷. Dessa forma, para que ele seja totalmente eliminado do material, as mantas foram submetidas a um tratamento térmico feito em forno tipo mufla, indo até 500°C e seguindo a seguinte rota:

- Aquecimento a 5°C/min partindo da temperatura ambiente ($T = 30^{\circ}\text{C}$) até 100°C;
- Patamar em 100°C durante 1h;
- Aquecimento a 5°C/min até 150°C;
- Patamar em 150°C durante 1h;
- Aquecimento a 1°C/min até 500°C;
- Patamar máximo em 500°C durante 3h (calcinação);
- Resfriamento a 1°C/min até a temperatura ambiente ($T = 30^{\circ}\text{C}$).

Após esta etapa, espera-se que haja somente ítrio, bário e cobre nas mantas, e a próxima etapa serve para obter a fase desejada, neste caso, Y123.

Terceira parte - Formação da fase Y123 e sinterização dos nanofios

Na rota para formação da fase Y123 seguida por Duarte⁸, a temperatura máxima a que os fios foram submetidos foi de 925°C durante 1h, passando por um patamar em 820°C durante 14h. Ao adaptar este processo, Rotta¹¹ utilizou o tratamento térmico descrito a seguir, o qual foi utilizado como base no decorrer deste trabalho:

- Aquecimento a 3°C/min partindo da temperatura ambiente ($T = 30^{\circ}\text{C}$) até 820°C;
- Em 450°C é inserido fluxo de O_2 no forno tubular;
- Patamar em 820°C durante 14h;
- Aquecimento a 1°C/min até 925°C;
- Patamar máximo em 925°C durante 1h;
- Resfriamento a 1°C/min até 725°C;
- Patamar em 725°C durante 6h;
- Resfriamento a 3°C/min até 450°C;
- Patamar em 450°C durante 24h;
- Após o término das 24h desliga O_2 ;
- Resfriamento a 3°C/min até a temperatura ambiente ($T = 30^{\circ}\text{C}$).

Jasim et. al.⁴⁵ seguiu uma rota de tratamento térmico na qual, em um primeiro momento, a amostra era aquecida até 900°C por 4 horas e, em um segundo momento, era aquecida até 950°C por 3 horas. Já Cui et. al.¹⁰ submeteu as amostras apenas a 900°C por 30 minutos.

Com o intuito de identificar a influência do tempo e das temperaturas de patamar nesta terceira etapa do tratamento térmico, foram feitas modificações na rota apresentada anteriormente, na tentativa de incorporar os tempos e temperaturas utilizados por outros autores e levando em conta que, conforme identificado por Duarte et. al.⁸, o Y123 começa a cristalizar a partir de 820°C.

Desta forma, o estudo foi separado em duas partes:

- a) Variação da temperatura: A temperatura de patamar máximo foi alterada, seguindo a mesma rota descrita, porém permanecendo 1 hora em 850°C (AM850), 875°C (AM875), 900°C (AM900) e 925°C (AM1h).
- b) Variação do tempo: Toda a rota foi seguida modificando apenas o tempo de permanência na temperatura de 925°C, o maior patamar. As amostras foram submetidas a 10 minutos (AM10min), 30 minutos (AM30min), 1 hora (AM1h), 3 horas (AM3h) e 6 horas (AM6h).

As oito amostras foram submetidas à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria de raios-X (DRX) e Magnetometria AC e DC.

3.5. Caracterizações

3.5.1. Análise Térmica: Termogravimetria (TG)

As análises térmicas são utilizadas para estudar propriedades físicas de um material quando o mesmo é submetido a uma variação de temperatura ou de tempo sob temperatura constante. As medidas, geralmente, podem ser isotérmicas, quase-isotérmicas ou dinâmicas⁵⁶. Isotérmicas quando a temperatura é mantida fixa e a propriedade física é observada em função do tempo em que a amostra fica submetida à determinada temperatura. Quase-isotérmicas quando a amostra é exposta a um aumento linear na temperatura até que seja notada variação em sua massa, a partir desse momento a temperatura se mantém constante até atingir um novo patamar de massa constante e o ciclo se repete. E por fim dinâmicas quando a amostra é submetida a um aquecimento ou resfriamento sob uma taxa bem determinada, neste caso, a propriedade física é observada em função da temperatura⁵⁶.

Na Termogravimetria (TG), a propriedade analisada é a perda de massa. Em um gráfico de TG (da perda de massa em função da temperatura) é possível observar a curva que descreve a degradação do material. A perda de massa é caracterizada pelas temperaturas inicial e final de decomposição (T_i e T_f) em que a diferença entre ambas é o intervalo da reação. Quanto menor este intervalo, mais estável é o material à decomposição térmica, de forma que o mesmo consegue manter suas propriedades e características o mais próximo possível daquelas iniciais^{57,58}.

A Termogravimetria Derivada (DTG) nos permite observar a variação de massa (dm/dT) em função da temperatura. Sendo assim, a DTG é a derivada primeira da TG. A partir da curva de DTG é possível acompanhar, de forma mais detalhada, o processo da variação da massa em função da temperatura. Nela há uma série de picos em que a área dos mesmos é proporcional à massa perdida pela amostra⁵⁷.

Em alguns casos, a curva de TG parece indicar apenas um único estágio de decomposição, porém, a curva de DTG detalha o processo e pode-se perceber que a existência de reações sobrepostas, como na Figura 12.

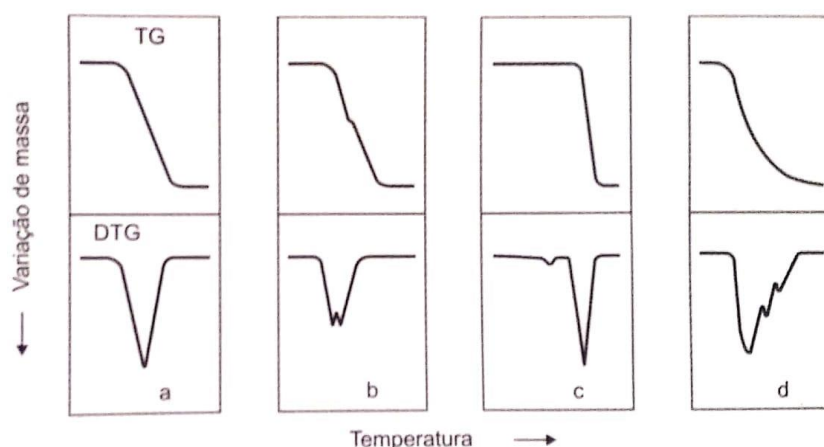


Figura 12: Curvas de TG e DTG⁵⁷

No painel da Figura 12 (a) há, realmente, apenas um estágio de decomposição, porém em (b) e em (c) há, duas reações sobrepostas. Em (c) temos ainda que a primeira reação é lenta (imperceptível se analisada apenas pela curva TG), e já a segunda, bem mais rápida. Por fim, em (d) existem reações secundárias ocorridas durante ou após a reação inicial.

Considerando as medidas de natureza dinâmica que originam as curvas de TG/DTG, existem diversos fatores instrumentais e também fatores relacionados às características da amostra que podem influenciar os dados obtidos, como exemplos têm-se a rampa de aquecimento, o gás no qual a amostra fica exposta bem como sua vazão, o tipo de porta-amostra no qual a amostra é posicionada, a massa da amostra e sua característica física (se é pó, filme, manta ou pastilha, por exemplo)⁵⁶.

Para as medidas de TG foi utilizado o aparelho multiusuário do Departamento de Física e Química da UNESP - Ilha Solteira, da marca TA Instruments, modelo Q600. Fisicamente, a amostra estava em forma de manta, a qual foi disposta em um porta-amostra redondo, feito de alumina. Com massa inicial de 8,35400 mg, a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 10°C/min até atingir 1200°C em atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL/min.

3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico funciona incidindo feixes de elétrons para formar as imagens com boa resolução possibilitando visualização de detalhes menores que 1 nm⁵⁹.

Ao acelerar os elétrons por meio de uma grande diferença de potencial (da ordem de kV), o comportamento ondulatório dos elétrons é traduzido como ondas de comprimentos de onda curtos. É essa característica que permite grandes ampliações e boas resoluções das imagens⁶⁰.

Com isso, o feixe de elétrons primeiramente é focalizado por lentes eletromagnéticas e varre a superfície da amostra sendo refletido. Essa onda refletida é captada por detectores e, então, a imagem da superfície da amostra é obtida⁶⁰.

Para realizar essa medida, a superfície da amostra deve ser condutora elétrica. Quando o material a ser analisado não é condutor, aplica-se uma fina camada metálica como revestimento para evitar que haja acúmulo de carga negativa na superfície da amostra. Esta camada deve ser contínua e com espessura menor que 20 nm para não influenciar na imagem da superfície da amostra⁵⁹.

As imagens de MEV apresentadas no capítulo seguinte foram obtidas em um aparelho multiusuário locado no Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira, de marca Zeiss e modelo EVO LS15 que operou com tensão de 15 kV e 20 kV.

Parte das mantas obtidas tanto para a solução puramente polimérica quanto para a de Y123 foram fixadas em um porta-amostra (*stub*) com fita condutora de carbono. Em seguida, uma fina camada de ouro com espessura entre 5 e 10 nm foi depositada sobre as amostras utilizando um *Sputter Coater* e posteriormente os *stubs* com as amostras metalizadas foram levados ao microscópio eletrônico.

3.5.3. Difratometria de raios-X (DRX)

A técnica de Difratometria de raios-X envolve um fenômeno de espalhamento que permite identificar informações a respeito da estrutura cristalina do material submetido à radiação. São radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de angstroms.

Um feixe de raios-X com um único comprimento de onda é incidido no material e são espalhados em todas as direções. Esta onda interage com as ondas emitidas pelos elétrons do material de forma que sua interferência pode ser destrutiva (o que ocorre na maior parte de ângulos de incidência), ou construtiva (quando os raios-X incidem em planos cristalográficos e ângulos específicos).

A Lei de Bragg descreve o fenômeno de difração de raios-X considerando dois feixes de ondas paralelas que incidem sobre dois planos também paralelos separados por uma distância d . Os raios percorrem dois caminhos cuja diferença é dada por $2d\sin\theta$. Sendo θ o ângulo de Bragg que representa metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe incidido. Quando a diferença de caminho percorrida pelos feixes é um múltiplo inteiro do comprimento de onda ($n\lambda$), há uma interferência construtiva³¹.

A partir da análise de DRX é possível determinar o tamanho médio dos cristalitos do material utilizando a equação de Scherrer⁶¹.

$$t_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 3.5.3.1$$

onde k é a constante de Scherrer que depende da geometria dos cristais, quando esta geometria não é conhecida considera-se uma geometria esférica que possui $k = 0,91$. Já λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β é a largura a meia altura do pico de difração e θ o ângulo de Bragg.

As medidas de difratometria de raios x realizadas nas amostras foram feitas com o aparelho da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação Cu - $K\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$ na faixa angular 2θ de 15° a 65° . O equipamento pertence ao Grupo de Polímeros do Departamento de Física e Química da UNESP - Ilha Solteira.

3.5.4. Medidas Magnéticas

A magnetização é uma função resposta de um material exposto a um campo magnético. Assim, caracterizações envolvendo magnetometria DC, consistem na medição do momento magnético das amostras em função do parâmetro de estudo, como por exemplo, a temperatura, $M(T)$. Particularmente, por não se conhecer o volume das amostras, o momento magnético pode ser dividido pela massa das mesmas, possibilitando compará-las entre si.

Outra forma de caracterizar materiais magneticamente é usando de técnicas de magnetometria AC, sendo essa a técnica abordada neste estudo. Nesse tipo de medição, um pequeno campo magnético de excitação (campo oscilante) é sobreposto a um campo DC. Isso causa uma dependência temporal do momento magnético da amostra, $m(t)$. Esse $m(t)$ induz correntes nas bobinas detectoras do equipamento sem a necessidade de mover a amostra. Nesses tipos de medidas, obtém-se a susceptibilidade magnética AC,

$$\chi_{AC} = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (3.5.4.1)$$

onde $\mathbf{M} = \mathbf{m}/V$ é a magnetização, sendo $\mathbf{m}$ o vetor momento magnético e V o volume da amostra, e H é o campo magnético externo. Ainda, como $H = H_0 + h_0 e^{i\omega t}$, sendo H_0 (h_0) a intensidade do campo magnético DC (AC) e ω a frequência angular de oscilação e t o tempo. Dessa forma,

$$\chi_{AC} = \chi' + i\chi'' \quad (3.5.4.2)$$

onde a parte real da suscetibilidade, χ' , está relacionada à componente $M(t)$, resposta esta em fase com o campo aplicado. Já a parte imaginária, χ'' , é obtida da resposta fora de fase com o campo, indicando que a mesma está associada com as perdas de energia durante o processo de excitação dos momentos magnéticos do material²⁰.

Tanto as medidas de magnetização em função da temperatura ($M(T)$) quanto as medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura ($\chi_{AC}(T)$) são interessantes para identificar a presença de fase supercondutora, identificando a T_c do material que é dada pela temperatura correspondente ao primeiro ponto com magnetização negativa. Além disso, há informações sobre temperatura de ativação dos *WLS*, isto é, a temperatura a partir da qual as correntes de blindagem, ou de transporte, são capazes de transitar entre os grãos ($T_{C_{WL}}$). Homogeneidade do material também pode ser verificada pela largura de transição, pois quanto mais estreita for (ΔT pequeno, da ordem de unidades de K) mais homogêneo é o material tanto com relação às fases supercondutoras quanto dos *WLS*.

As medidas de $M(T)$ podem ser realizadas pelo processo “Zero Field Cooling” (ZFC) e “Field Cooling” (FC).

No processo *ZFC*, a amostra é resfriada abaixo de T_c e só depois um campo magnético é aplicado¹³. Com esse campo constante aplicado, são feitas as medições da magnetização à medida que a temperatura é aumentada.

Quando o material retorna ao estado normal, o campo externo o permeia todo e então, ainda mantendo o campo constante, a temperatura começa a ser diminuída, assim temos o processo *FC*. Quando o material passa por T_c e entra no estado supercondutor, o campo nele penetrado começa a ser expulso para as regiões normais, incluindo os defeitos no material¹³.

Por fim, quando a amostra está submetida a uma temperatura abaixo de T_c , o campo é retirado e submete-se novamente o material a um aumento de temperatura. Assim, as medidas de magnetização são feitas conforme a temperatura aumenta. Essa medida denomina-se termorremanência e indica o comportamento do fluxo magnético aprisionado no material. Caso o material seja homogêneo, sem nenhum defeito, as curvas *ZFC* e *FC* são iguais, ou seja, reversíveis²⁰.

Já as medidas de susceptibilidade magnética AC ($\chi_{AC}(T)$) são feitas com um campo magnético alternado sendo aplicado no material. Essas medidas dependem da intensidade do campo aplicado e também da frequência do mesmo. A amostra é posicionada nas proximidades de duas bobinas supercondutoras que estão enroladas em sentido inverso uma com relação à outra. Como o campo aplicado é alternado, essas bobinas detectam a variação no fluxo magnético na amostra²⁰.

Dessa forma, as medidas magnéticas foram realizadas nas oito amostras (AM850, AM875, AM900, AM1h, AM10min, AM30min, AM3h e AM6h) em forma de pó. O aparelho utilizado foi um magnetômetro MPMS-5S (SQUID) da Quantum Design que opera com hélio líquido pertencente ao Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

Nas medidas de $\chi_{AC}(T)$ a frequência do campo magnético aplicado foi de 100 Hz com a intensidade variando entre 0,05 Oe e 3,8 Oe.

Capítulo 4: Resultados

4.1. Nanofios puramente poliméricos

Como descrito no Capítulo 3, a solução contendo PVP em diferentes concentrações foi utilizada para obter nanofios pela técnica de SBS, com o intuito de conhecer alguns parâmetros que podem influenciar na morfologia final dos fios.

A Tabela 1 traz os valores da viscosidade, medidos após 24h, para cada concentração de PVP testada. Notamos que a viscosidade da solução aumenta na medida em que a porcentagem de PVP na solução também aumenta. Isso pode ser mais bem detalhado observando o gráfico da Figura 13.

Tabela 1: Influência da porcentagem de polímero em solução na viscosidade

Concentração (g/vol)	Viscosidade (cSt)
1%	3,923 ± 0,003
2%	9,37 ± 0,01
3%	13,40 ± 0,02
4%	36,55 ± 0,08
5%	55,8 ± 0,1
6%	70,8 ± 0,1
7%	107,8 ± 0,1
8%	151,3 ± 0,1
9%	235,9 ± 0,4
10%	307,6 ± 0,3

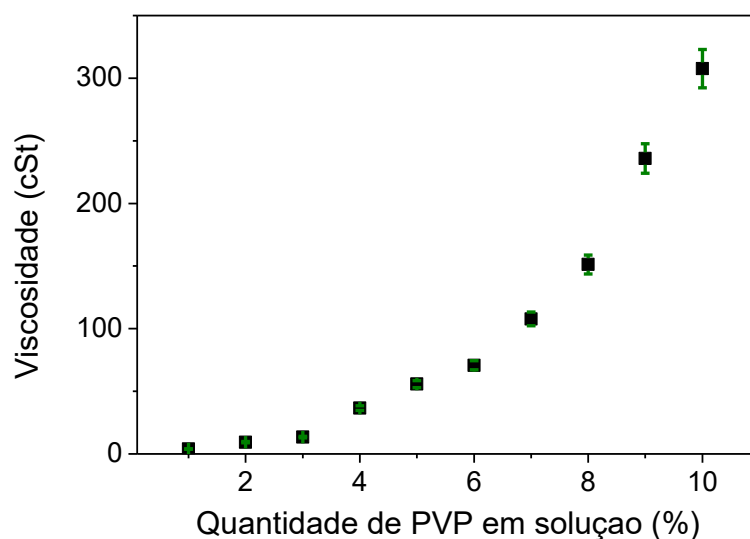


Figura 13: Aumento da viscosidade com o aumento da concentração da solução polimérica.

Analisando a Figura 13, é possível perceber que os três primeiros pontos têm um comportamento linear. Os próximos três pontos também, porém há uma alteração na inclinação da reta. Os últimos quatro pontos, também possuem comportamento linear, agora com uma inclinação diferente das duas anteriores.

Esse comportamento do gráfico da Figura 13 foi previsto por Oliveira⁶². Assim, em analogia à Ref. [62] o primeiro conjunto de pontos corresponde ao regime diluído; o segundo conjunto corresponde ao regime semi-diluído e o terceiro corresponde ao regime concentrado.

As fibras obtidas a partir das soluções de 3%, 5%, 7% e 10% foram analisadas por MEV de forma que a Figura 14 mostra as imagens dos nanofios obtidos a partir da solução precursora com 3% de PVP. Sua morfologia é de fios bem orientados e com pequenos diâmetros. Porém, há presença de muitas gotas. Além disso, devido a baixa concentração de material polimérico, a quantidade de material obtido foi extremamente baixa quando comparada com as outras concentrações.

Como é possível identificar na Tabela 1, uma baixa concentração de polímero corresponde a uma baixa viscosidade, fato que dificultou o processo de produção das fibras por *SBS*.

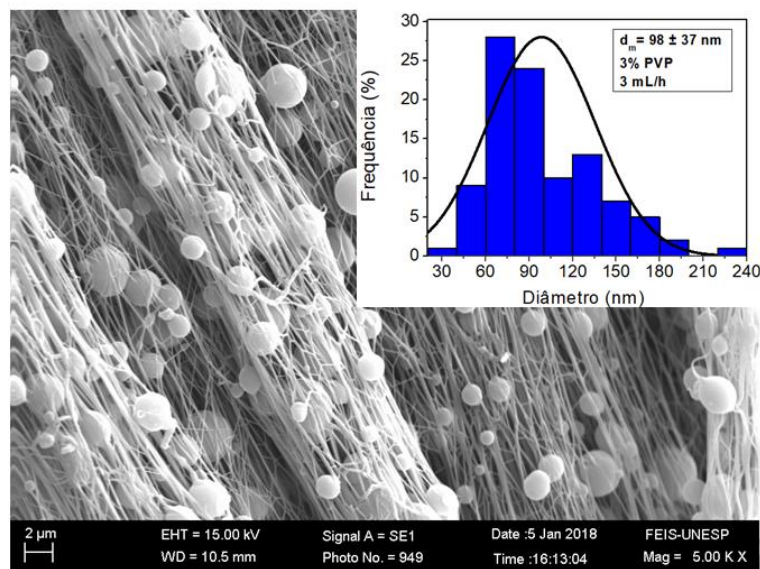


Figura 14: MEV e distribuição dos diâmetros dos fios poliméricos obtidos a partir da solução contendo 3% de PVP. Diâmetro médio dos fios de $(98 \pm 37) \text{ nm}$.

Analisando a Figura 15 é possível identificar que os nanofios obtidos a partir da solução precursora contendo 5% de PVP na taxa de $50 \mu\text{L/h}$ são homogêneos e sem presença de gotas. O diâmetro médio foi de $(157 \pm 56) \text{ nm}$. Sendo que, pouco mais de 50% está abaixo de 150 nm.

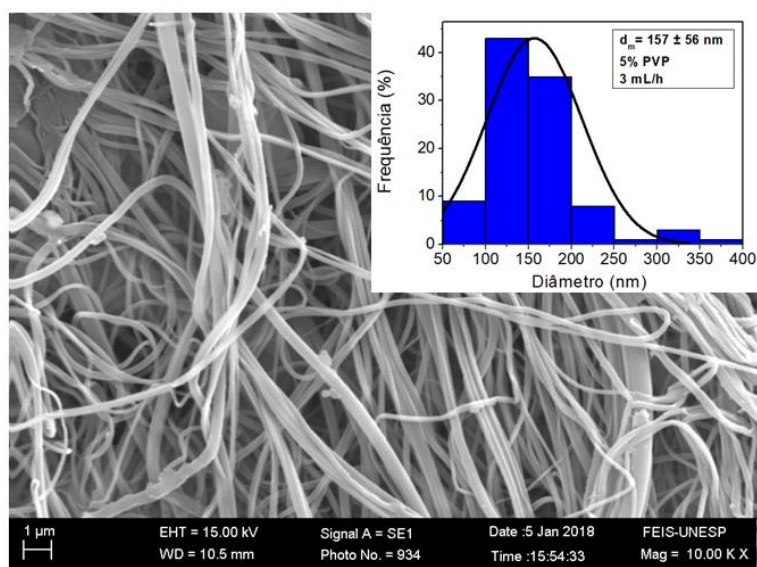


Figura 15: MEV e distribuição dos diâmetros dos fios poliméricos obtidos a partir da solução contendo 5% de PVP. Diâmetro médio dos fios de $(157 \pm 56) \text{ nm}$.

Os nanofios obtidos a partir a solução contendo 7% de PVP são muito parecidos com aqueles de 5% de PVP. É possível notar a semelhança da Figura 16

com a imagem anterior. Contudo, sendo maior a viscosidade, o diâmetro médio foi de (227 ± 94) nm, com apenas pouco mais de 20% abaixo de 150 nm.

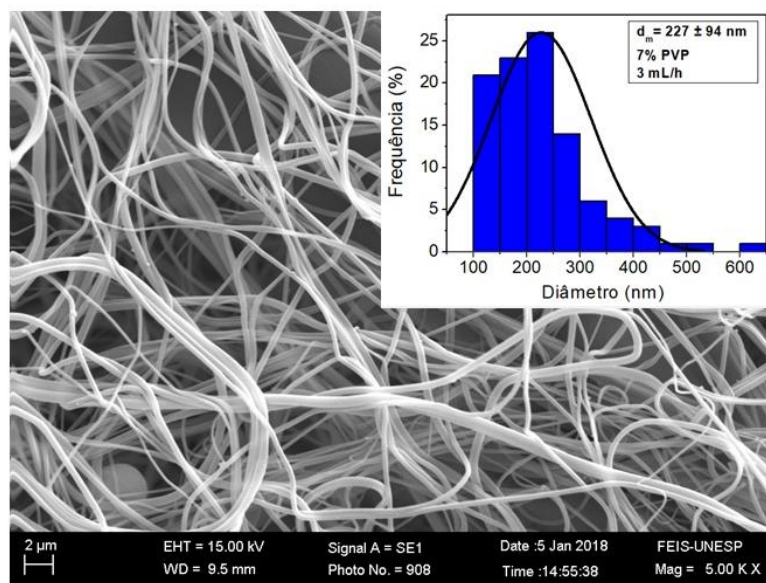


Figura 16: MEV e distribuição dos diâmetros dos fios poliméricos obtidos a partir da solução contendo 7% de PVP. Diâmetro médio dos fios de (227 ± 94) nm.

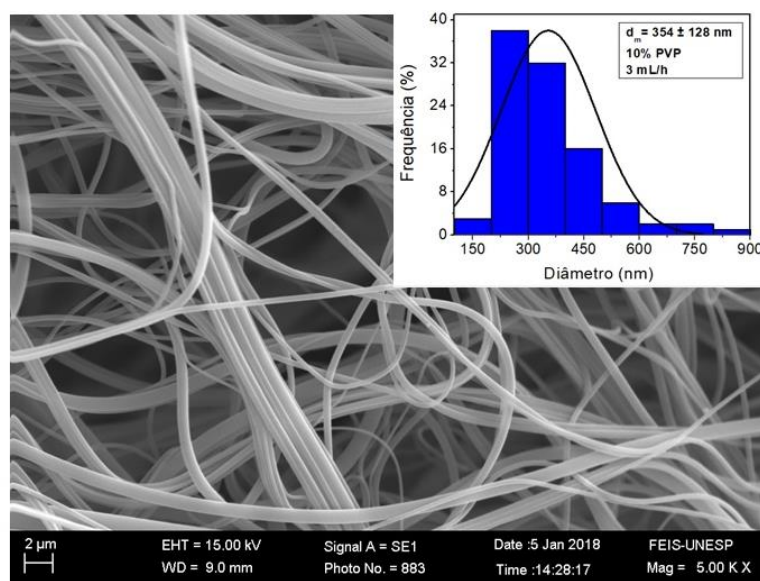


Figura 17: MEV e distribuição dos diâmetros dos fios poliméricos obtidos a partir da solução contendo 10% de PVP. Diâmetro médio dos fios de (354 ± 128) nm.

Os fios obtidos a partir da solução contendo 10% de PVP foram bem homogêneos, como podemos ver na Figura 17. Porém, o diâmetro médio apresentou valor maior que as demais amostras, (354 ± 128) nm e apenas cerca de 3% abaixo de 150 nm. Além disso, como a solução apresentou maior viscosidade, o

processo de fiação foi mais difícil, às vezes entupindo a agulha e também sobrecarregando o sistema de ejeção da solução.

Portanto, a solução contendo 3% de PVP, apesar de apresentar diâmetros suficientemente baixos, acaba não sendo viável devido à baixa produtividade causada pela dificuldade em obter as fibras. Bem como a solução de 10% de PVP, que ao invés de facilitar o processo acabou dificultando devido à sua alta viscosidade.

Neste sentido, as fibras obtidas com 5% e 7% de PVP são suficientemente interessantes a serem produzidas.

A Figura 18 nos permite comparar a influência exercida pela viscosidade no diâmetro dos nanofios obtidos. Fica evidente que soluções mais viscosas originaram nanofios de maiores diâmetros, assim como já discutido anteriormente. A linha que une os pontos do gráfico é apenas um guia para os olhos.

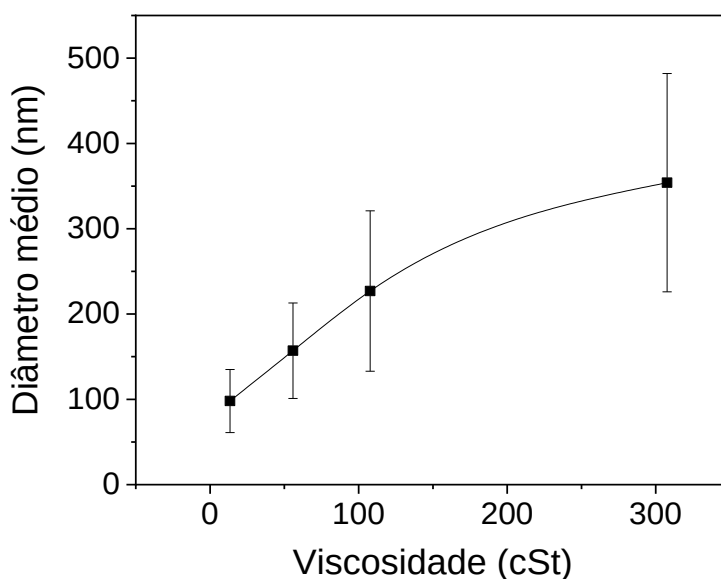


Figura 18: Diâmetro médio dos fios em função da viscosidade da solução.

Na tentativa de tornar o processo o menos custoso e com fibras de menor diâmetro médio, o uso de 5% de PVP em solução é uma boa opção. Além disso, é a menor quantidade de material capaz de resultar em fibras morfologicamente homogêneas e sem gotas. É importante ressaltar que este resultado e esta escolha da porcentagem de PVP em solução também conduziram a pesquisa de Rotta et. al. ⁶³, que é um dos trabalhos que nortearam o estudo aqui desenvolvido.

As mantas poliméricas de YBCO foram obtidas, então, a partir da solução precursora contendo 5% de PVP em solução e, na razão acetato:PVP de 5:1. Como mostrado na Tabela 1, a solução contendo 5% de PVP apresentou viscosidade de 55,8 cSt, no entanto, ao adicionar os acetatos metálicos a esta solução, a mesma apresentou uma redução em sua viscosidade, ficando em torno de 43 cSt.

4.2. Nanofios de YBCO

4.2.1. Análise TG da manta polimérica

A Figura 19 mostra as curvas de TG e DTG de uma manta polimérica contendo Y, Ba e Cu. Nota-se uma grande perda de massa (cerca de 60%) com o aumento da temperatura.

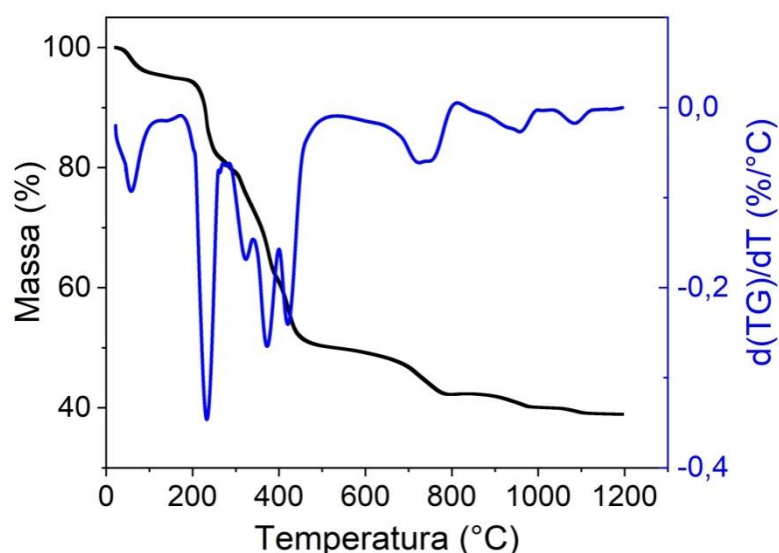


Figura 19: Termograma das curvas TG e DTG para a manta polimérica.

Até 200°C houve 7,5% de perda de massa proveniente da evaporação de água e de solventes da amostra. A presença de água no material está relacionada com o fato de o PVP ser um polímero muito higroscópico, sendo capaz de absorver até 0,5 mol de água do próprio ambiente por mol de polímero. Entre 200°C e 280°C há uma perda abrupta de 11,5% de massa que provavelmente está associada à desidratação e eliminação de voláteis⁶³. A sequência de picos entre 280°C e 500°C no gráfico de DTG corresponde à degradação do polímero e de grupos orgânicos. Acima de 800°C, quando a curva parece começar a se estabilizar, espera-se o início da cristalização do YBCO. Porém, a sequência de picos menores a partir dos 800°C

dificulta a identificação da temperatura de cristalização. É perceptível que ao longo do processo a amostra perdeu cerca de 60% de sua massa, portanto, o resíduo foi de 40%, provavelmente é composto pelos metais ítrio, bário e cobre (ou seus óxidos).

Este comportamento descrito pelo gráfico também foi muito parecido com o comportamento identificado por *Jasim et. al.*⁴⁵, no qual o Y123 começou a cristalizar em 820°C. Já *Pathak et. al.* notaram em suas curvas de TG e DTA que a formação de Y123 iniciou em 850°C²³.

4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

4.2.2.1. Nanofios poliméricos

Os nanofios poliméricos foram analisados com MEV no intuito de conhecer a morfologia dos mesmos antes de submetê-los ao tratamento térmico. Desta forma é possível comparar as mudanças que cada tratamento térmico provocou nos fios poliméricos.

Todas as figuras apresentadas neste tópico contêm duas imagens de MEV com diferentes ampliações e o gráfico de distribuição dos diâmetros para cada uma das amostras analisadas.

Na Figura 20, observam-se fios homogêneos e sem gotas. Foram medidos os diâmetros de 100 fios para cada uma das amostras. O histograma da distribuição dos diâmetros dos fios poliméricos na Figura 20 indica que cerca de 3% dos fios tinham diâmetro entre 100 e 150 nm. Pouco mais de 15% deles apresentou diâmetros entre 150 e 200 nm, a mesma quantidade exibiu diâmetros entre 200 e 250 nm. Quase 25% dos fios tinham diâmetro entre 250 e 300 nm e a mesma quantidade mediu-se entre 300 e 350 nm. Cerca de 2% apresentou medidas entre 400 e 450 nm, seguidos de mais cerca 2% entre 450 e 500 nm. 1% teve diâmetro entre 550 e 600 nm e 1% entre 600 e 650 nm. Por fim, nenhum dos fios medidos teve diâmetro menor que 100 nm nem maior que 650 nm.

É interessante observar que cerca de 50% dos fios tiveram seus diâmetros entre 250 e 350 nm. A média dos diâmetros de todos os fios medidos na amostra polimérica foi de (273 ± 87) nm. Este valor de ± 87 nm corresponde ao desvio padrão que é uma medida de dispersão dos valores da grandeza medida, neste caso, os valores de diâmetro de 100 nanofios dispostos no gráfico. Esse desvio

possibilita analisar o quanto os valores obtidos se afastam de uma regularidade. Assim, quanto maior for o desvio padrão, maior será a dispersão. Uma vez que os diâmetros obtidos estiveram entre 100 nm e 650 nm, a dispersão é alta, por isso espera-se um desvio alto. A utilização desses desvios se estende a todos os gráficos de distribuição de diâmetros apresentados na sequência deste capítulo.

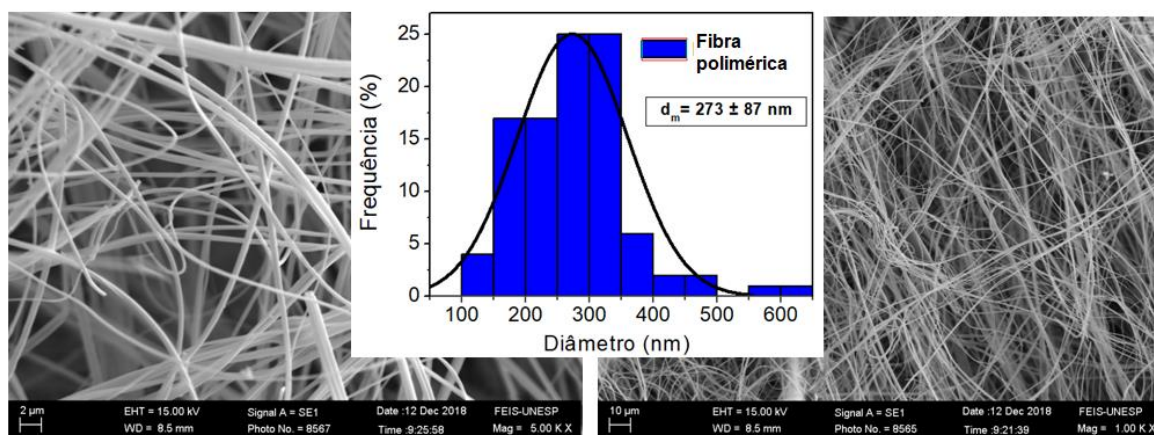


Figura 20: MEV dos nanofios poliméricos e distribuição dos diâmetros dos mesmos.

Diâmetro médio de (273 ± 87) nm.

4.2.2.2. Nanofios de YBCO variando a temperatura

Uma vez que quatro amostras foram submetidas a diferentes temperaturas máximas de sinterização, nesta seção serão apresentadas as imagens de MEV para cada uma delas, acompanhadas de suas respectivas distribuições de diâmetros.

A Figura 21 é referente à amostra que permaneceu 1 hora em 850°C. Já é possível perceber que a morfologia dos grãos, após tratamento térmico, é diferente da apresentada pelos exemplares poliméricos. É possível notar pequenos grãos lado a lado de forma que o fio parece ser formado pela sequência de grãos que se sobrepõem, este seria o primeiro estágio da sinterização. No entanto, neste caso ela não foi efetiva, uma vez que aparentemente não houve coalescência dos grãos. Isso indica que provavelmente a temperatura de 850°C não foi suficiente para o crescimento dos grãos.

O gráfico da distribuição de diâmetros da amostra AM850 indica que neste caso, a maior parte dos fios teve diâmetro entre 200 e 300 nm (cerca de 30%). Esta amostra apresentou uma maior distribuição de diâmetros, visto que 1% dos fios

mediu menos que 100 nm e 1% mais que 1000 nm, tendo um diâmetro médio de (330 ± 172) nm.

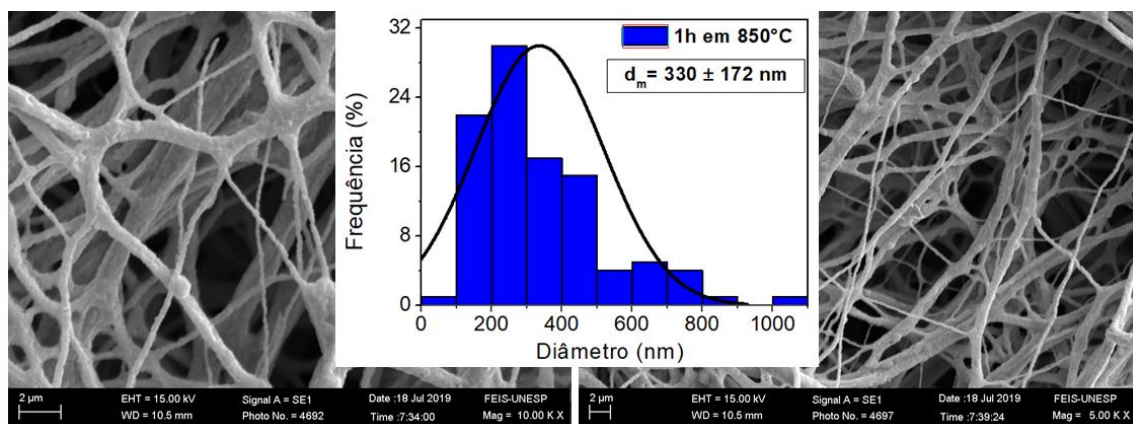


Figura 21: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 1 hora a 850°C (AM850) e distribuição dos diâmetros dos mesmos. Diâmetro médio de (330 ± 172) nm.

A Figura 22 traz os MEV da amostra AM875. Sua morfologia é granular, parecida com a amostra anterior. Porém, os fios estão melhor alinhados, praticamente não se emaranham como na AM850. Isso provavelmente tem relação com algum parâmetro do processo SBS, talvez uma mudança na pressão do ar comprimido, necessário para estabilizar o jato da solução, pode ter levado os fios a terem uma orientação preferencial nesta amostra.

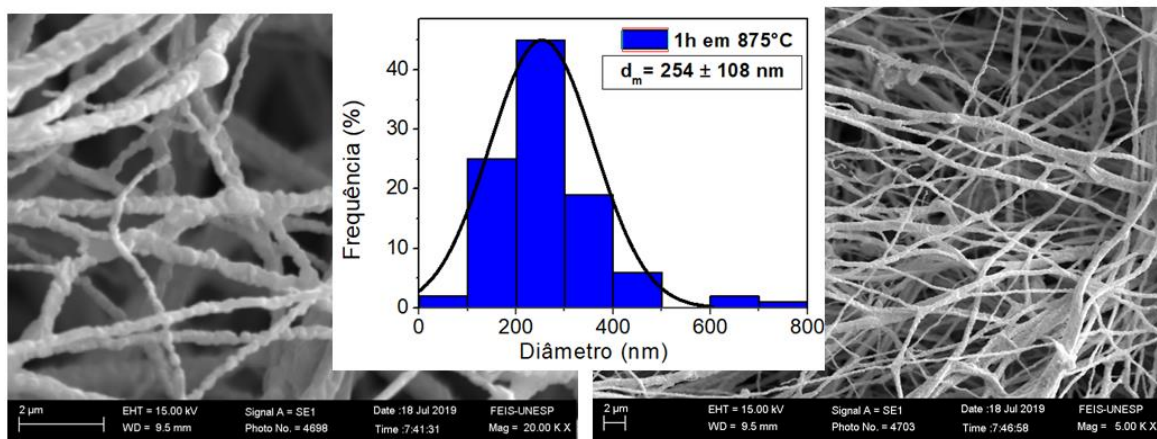


Figura 22: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 1 hora a 875°C (AM875) e distribuição dos diâmetros dos mesmos. Diâmetro médio de (254 ± 108) nm.

O gráfico da distribuição dos diâmetros dessa amostra é bem interessante, pois quase metade dos fios medidos tem diâmetros entre 200 e 300 nm. O diâmetro médio é de (254 ± 108) nm.

A amostra AM900 apresenta morfologia com grãos maiores e mais homogêneos quando comparados aos casos anteriores. Isso é um indicativo de uma melhor sinterização dos grãos, ou seja, grãos menores começam a se fundir uns com os outros, formando um grão maior, em outras palavras, há coalescência dos grãos. Isso está relacionado à maior temperatura de sinterização.

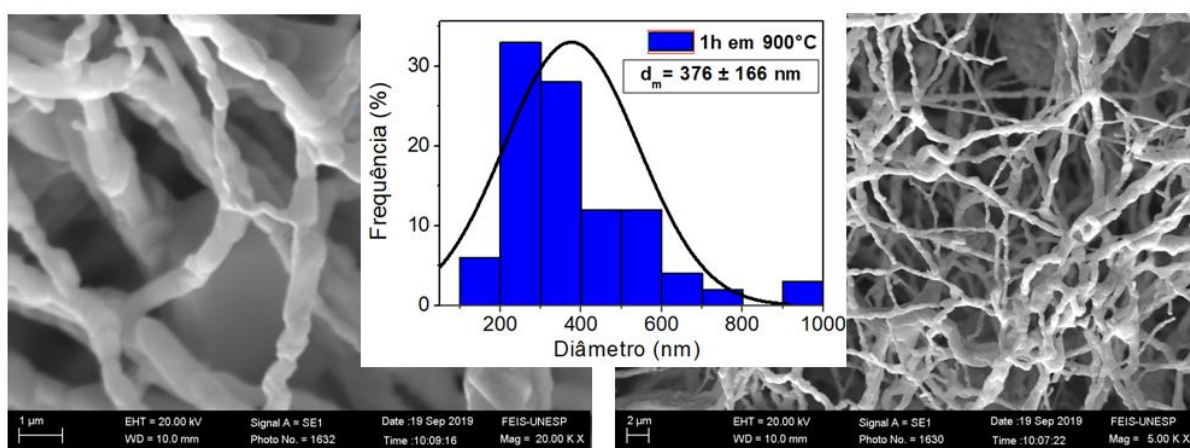


Figura 23: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 1 hora a 900°C (AM900) e distribuição dos diâmetros dos mesmos. Diâmetro médio de (376 ± 166) nm.

O gráfico da distribuição dos diâmetros indica que a maior parte dos fios apresentou diâmetros entre 200 e 400 nm e a média foi de (376 ± 166) nm.

A amostra que permaneceu 1 hora em 925°C é a AM1h e está representada no tópico seguinte.

4.2.2.3. Nanofios de YBCO variando o tempo

As próximas quatro figuras correspondem aos MEV's e distribuição dos diâmetros das amostras que foram submetidas ao patamar de 925°C durante diferentes tempos.

Analisando a Figura 24 vemos que a amostra AM10min apresenta grãos maiores e sobrepostos, a exemplo da AM900. A distribuição dos diâmetros indica que cerca da metade dos fios possuem diâmetros entre 200 e 350 nm. O diâmetro médio dessa amostra é de (314 ± 126) nm.

Na Figura 25 temos os MEV da amostra AM30min. Neste caso também é possível identificar fios granulares formados por aglomerados de grãos, tal como na AM850 e AM875. Contudo, é muito diferente da AM10min e AM900, Isso nos leva a

questionar se as condições de preparo dessa amostra foram as mesmas das anteriores, uma vez que nosso forno começou a apresentar vazamento de O₂.

O histograma da distribuição dos diâmetros indica que cerca de metade dos fios obtiveram diâmetros entre 150 e 250 nm. A média dos diâmetros desta amostra é de (241 ± 82) nm.

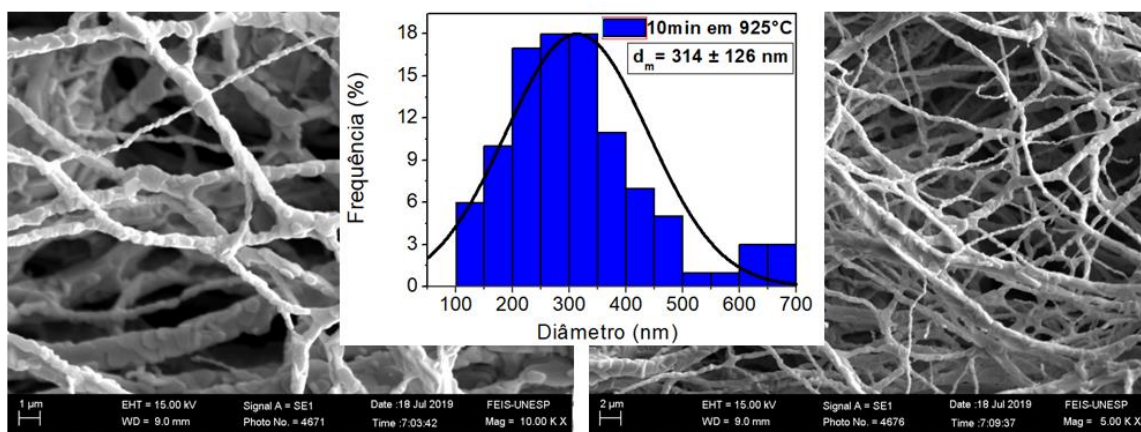


Figura 24: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 10 minutos a 925°C (AM10min) e distribuição dos diâmetros dos mesmos. Diâmetro médio de (314 ± 126) nm.

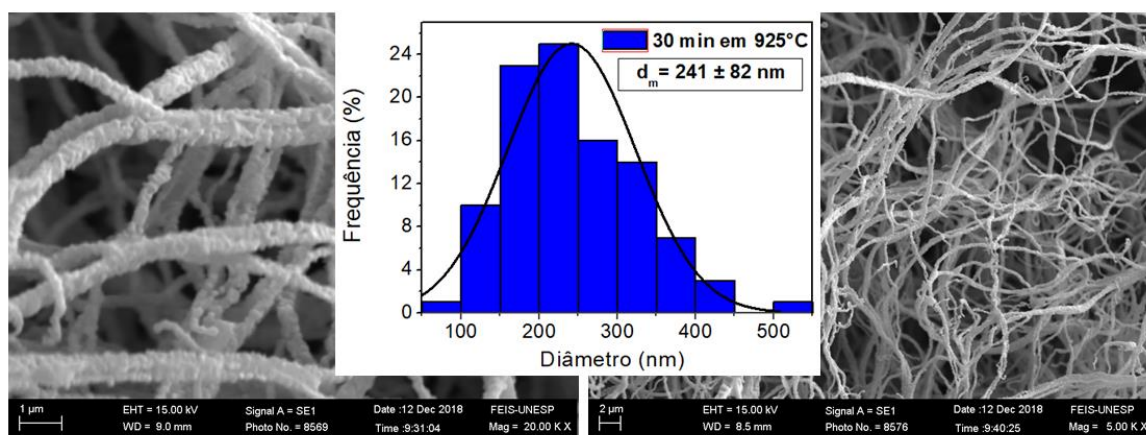


Figura 25: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 30 minutos a 925°C (AM30min) e distribuição dos diâmetros dos mesmos. Diâmetro médio de (241 ± 82) nm.

A amostra que foi tratada durante 1 hora em 925°C é nossa referência. Pois foi o tratamento utilizado por *Rotta et. al.*⁶³ e por *Duarte et. al.*⁸. Os MEV's referentes a ela estão na Figura 26. É possível identificar grãos sobrepostos bem mais evidentes que nas amostras vistas até agora, provavelmente também devido ao processo de uma sinterização mais efetiva.

Quanto aos diâmetros dos fios, quase 40% estão entre 200 e 300 nm. A média foi de (330 ± 163) nm.

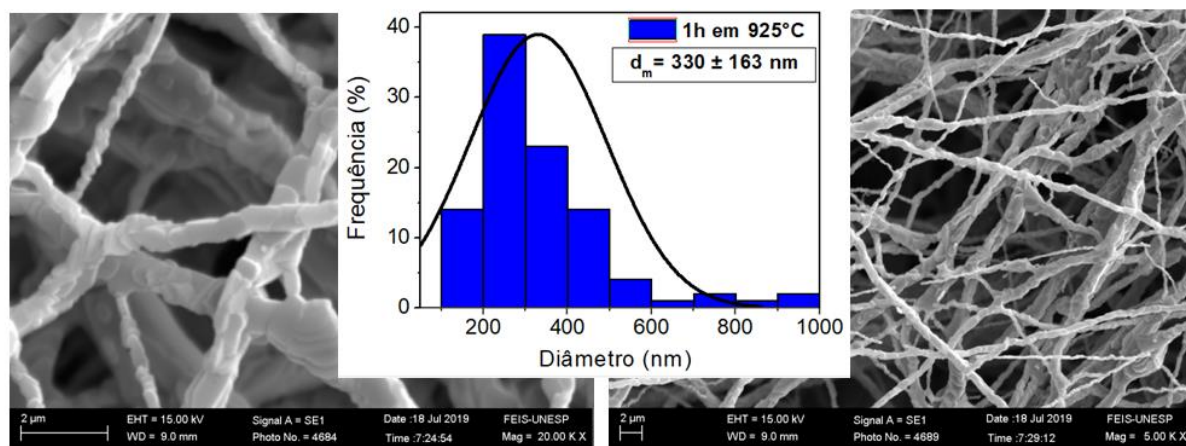


Figura 26: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 1 hora a 925°C (AM1h) e distribuição dos diâmetros dos mesmos. Diâmetro médio de (330 ± 163) nm.

A Figura 27 é referente à amostra AM3h. Assim como na anterior, parece ter ocorrido melhor sinterização dos grãos.

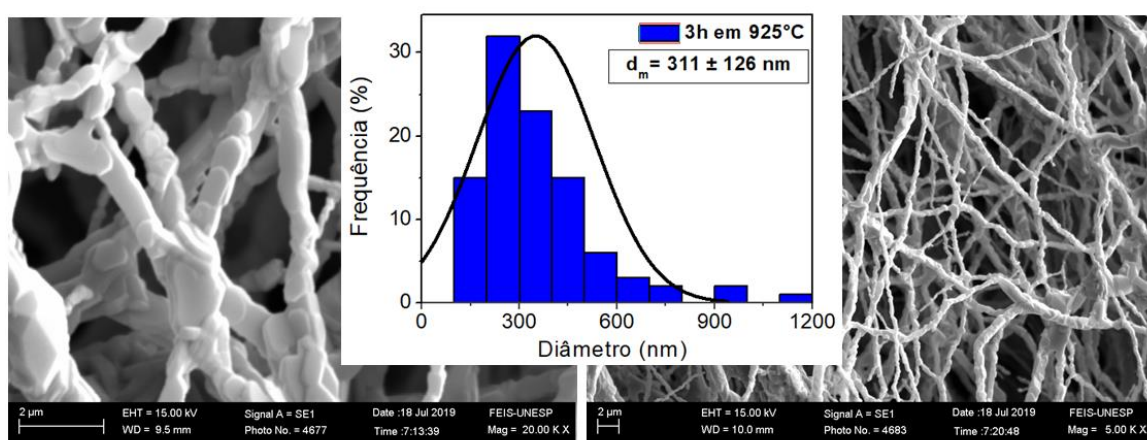


Figura 27: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 3 horas a 925°C (AM3h) e distribuição dos diâmetros dos mesmos. Diâmetro médio de (311 ± 126) nm.

O gráfico da distribuição dos diâmetros mostra que pouco mais de 30% dos fios medidos possuem diâmetros entre 200 e 300 nm. A média dos diâmetros foi de (311 ± 126) nm, praticamente o mesmo apresentado pela AM1h.

Na Figura 28 estão os MEV's da amostra AM6h. Também apresenta sinterização mais efetiva dos grãos. A distribuição dos diâmetros indica que cerca de 35% dos fios medem entre 200 e 300 nm. A média foi de (344 ± 146) nm.

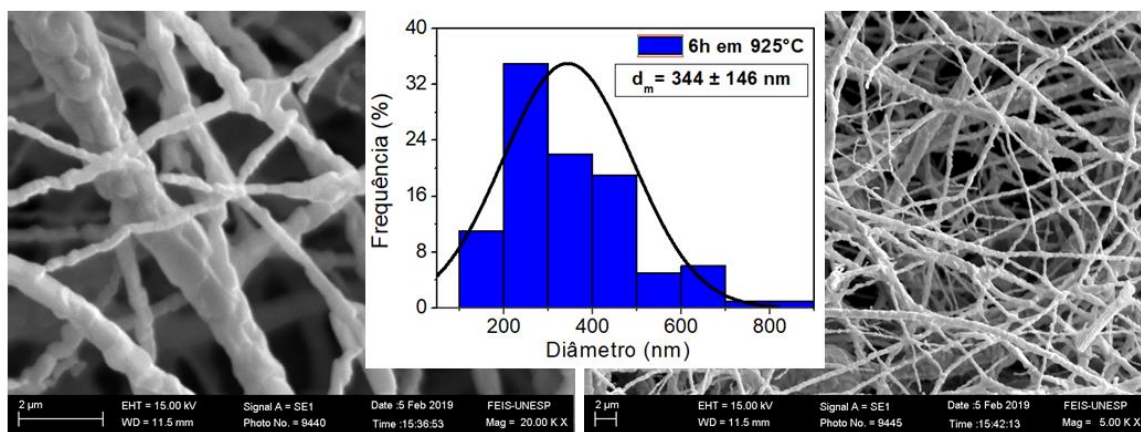


Figura 28: MEV dos nanofios obtidos ao serem submetidos durante 6 horas a 925°C (AM6h) e distribuição dos diâmetros dos mesmos. Diâmetro médio de (344 ± 146) nm.

É interessante que, ao relacionar as amostras que foram submetidas à variação de tempo em 925°C, a única que fugiu do padrão foi a AM30min. Pois, ao observar a morfologia dos grãos presentes nos fios, vemos que as amostras, AM10min, AM30min e AM6h, assim como a AM900, contam com grãos melhor sinterizados. A AM30min, por sua vez, possui morfologia mais parecida com as amostras AM850 e AM875.

Em suma, as amostras AM900, AM10min, AM1h, AM3h e AM6h apresentaram morfologias parecidas. Além disso, entre 1 hora e 6 horas de tratamento térmico não houve alteração significativa em suas morfologias.

4.2.3. Difratometria de raios-X

A análise dos raios-x também foi realizada em duas etapas, a primeira comparando as amostras ao variar a temperatura e a segunda ao variar o tempo.

4.2.3.1. Nanofios de YBCO variando a temperatura

A Figura 29 apresenta uma comparação entre as medições obtidas por DRX para as amostras AM850, AM875, AM900, AM1h e uma carta de referência. Tal carta foi a JCPDS78-2273 cuja referência tem a estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Nota-se a presença de uma fase secundária, identificada como BaCuO_2 que é tratada na sequência.

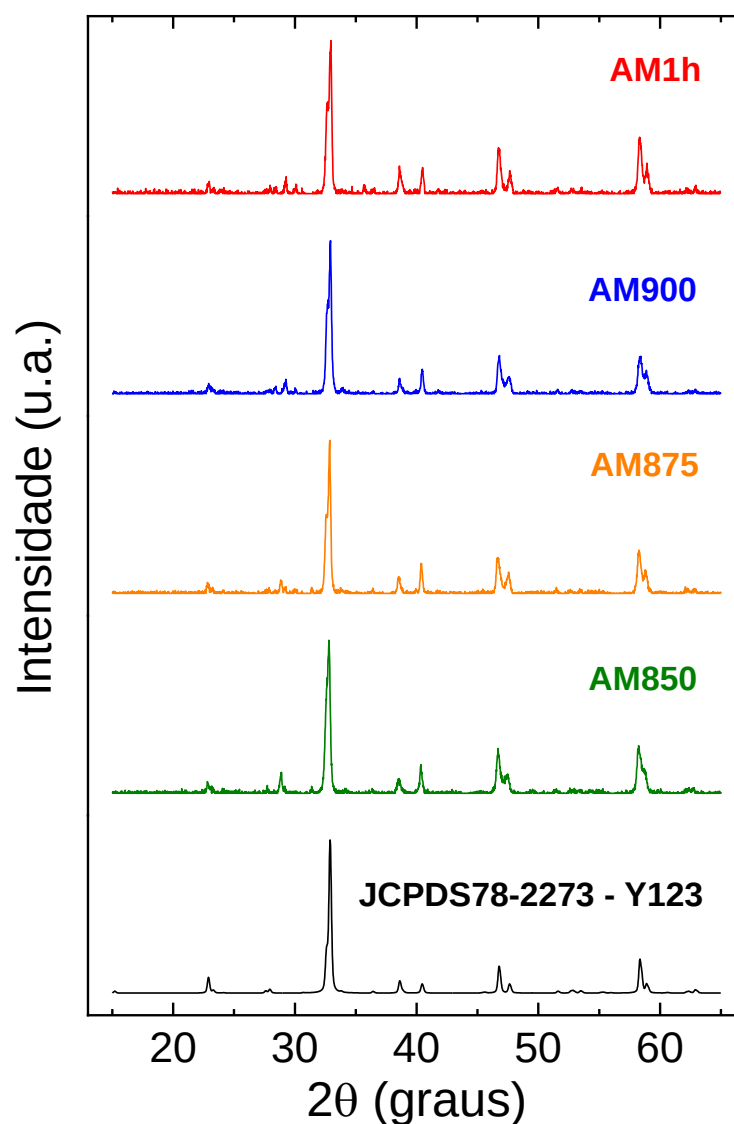


Figura 29: DRX das amostras obtidas variando a temperatura de sinterização comparadas com uma carta de referência para o Y123.

Como todas as amostras apresentaram, basicamente, o mesmo padrão de difração, analisaremos apenas a AM1h para facilitar a visualização e identificação da fase secundária.

Assim, foram combinadas as possíveis fases a serem formadas com Y, Ba, Cu e O. Dessa comparação notou-se que a fase BaCuO_2 (Figura 30(b)) apresentou semelhanças com os picos obtidos na amostra AM1h (Figura 30(a)).

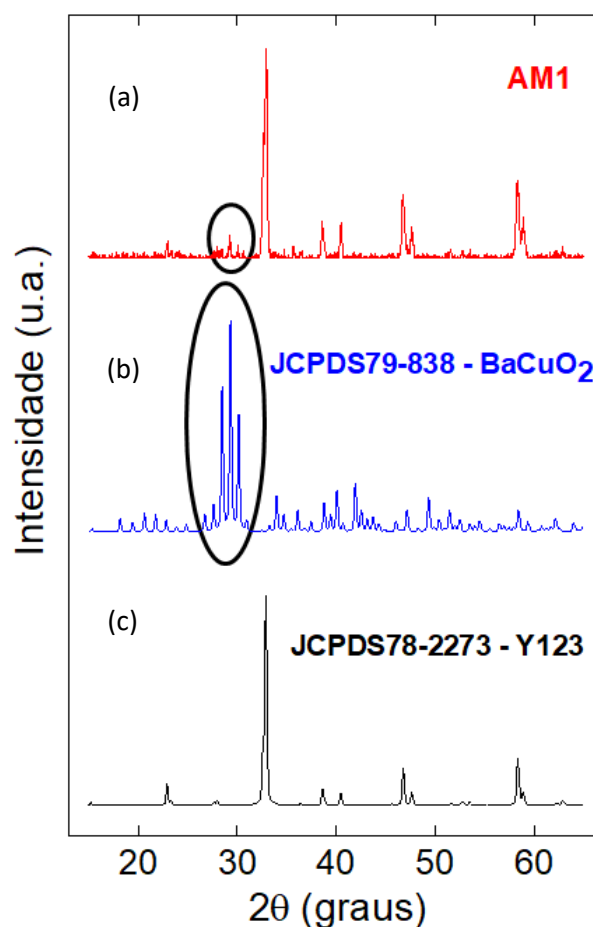


Figura 30: Comparação entre as cartas (a) AM1h, (b) de BaCuO₂ e (c) da Y123 para identificação das fases secundárias.

Os três picos em torno de $2\theta = 29^\circ$ podem levar a concluir que a segunda fase presente na amostra AM1h é referente ao BaCuO₂. Estes picos são os mais intensos na carta JCPDS79-838, por isso são de fácil comparação. Porém, os demais picos acabam ficando ocultos por conta dos ruídos da medida.

A partir da Figura 30 podemos comparar os picos referentes à Y123 (a), BaCuO₂ (b) e AM1h (c). Dessa forma, conseguimos identificar os picos da AM1h que são referentes ao Y123 e os que são referentes ao BaCuO₂.

Ao buscar por resultados de outros autores nos quais a fase BaCuO₂ foi identificada, notamos que, geralmente, esta está acompanhada da fase Y₂BaCuO_{5-δ} (Y211).

Agostino *et. al.*⁶⁴ descreveu a formação do Y123 em um tratamento térmico com microondas explicando que o CuO reage muito facilmente com o BaO formando BaCuO₂, e aparentemente, somente quando todo o BaO foi consumido é que o Y₂O₃

começa a reagir com CuO formando $Y_2Cu_2O_5$. Em seguida, Y_2O_3 reage com $BaCuO_2$ para produzir a fase Y211. Por fim, $BaCuO_2$ e $Y_2Cu_2O_5$ reagem produzindo a fase Y123 tetragonal semicondutora. Após certo tempo, a fase tetragonal desaparece, produzindo a fase Y123 supercondutora ortorrômbica.

*Colie et. al.*⁶⁵ identificou as fases Y123, Y211 e $BaCuO_2$ ao tratar suas amostras a 900°C .

Dessa forma, comparamos o DRX da amostra AM1h com a carta de referência JCPDS38-1434 do Y211. A Figura 31 apresenta essa comparação, na qual o primeiro gráfico corresponde à sobreposição das duas difratometrias. Os dois últimos gráficos são os dados apresentados individualmente.

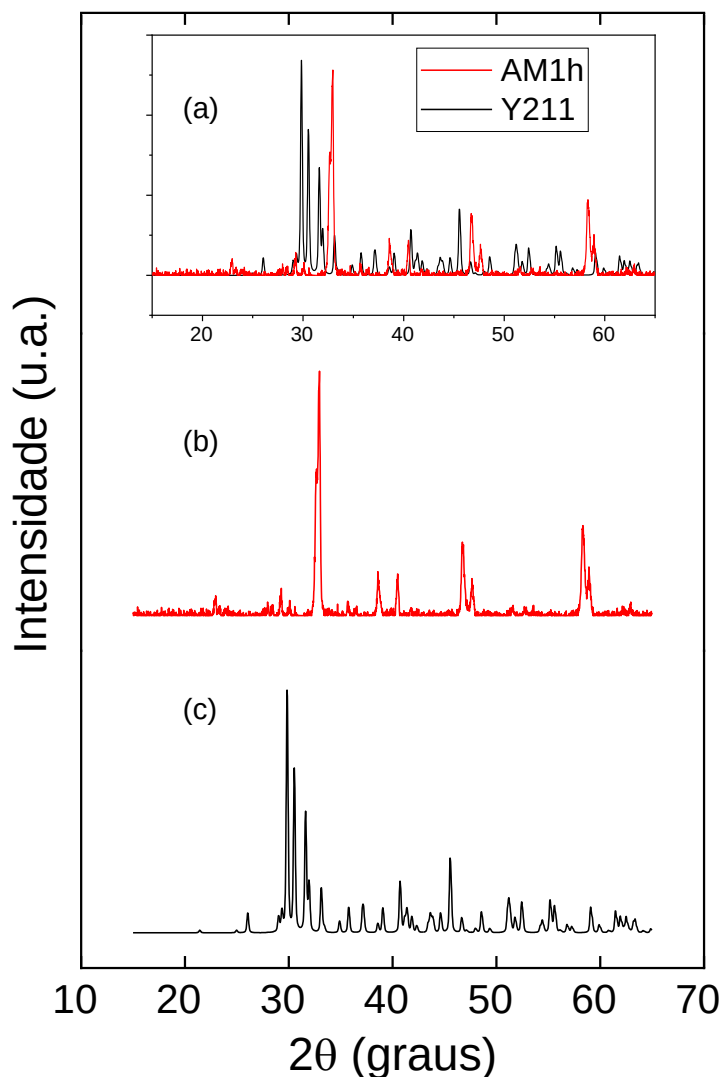


Figura 31: Comparação entre a carta de DRX da amostra AM1h com a carta de referência JCPDS38-1434 do Y211. (a) Sobreposição da AM1h com a Y211. (b) AM1h. (c) Y211

Ao analisar a Figura 31, não se pode confirmar que a amostra AM1h possui a fase Y211. No entanto, também não podemos concluir que tal fase não está presente, uma vez que as medidas possuem ruídos que podem ser confundidos com os picos desta fase. Além disso, os picos do Y123 e do BaCuO₂ podem estar sobrepondo alguns picos do Y211 ou podem estar deslocados. Porém, essa possibilidade é coerente, já que, como citado anteriormente, esta característica foi notada em outros trabalhos^{64,65}.

Isso nos leva a considerar que as amostras tiveram algum problema ao longo do tratamento térmico, que pode estar relacionado com a oxigenação ou alguma falha no forno.

Para facilitar a observação das diferentes fases encontradas, bem como as sobreposições dos picos, temos a Figura 32, na qual os símbolos quadrados (de cor vermelha) indicam os picos referentes à fase Y123, os losangos (azuis) se referem ao BaCuO₂ e os triângulos (verdes) estão relacionados à fase Y211. Como discutido anteriormente, a sobreposição dos picos dificulta a identificação da fase Y211.

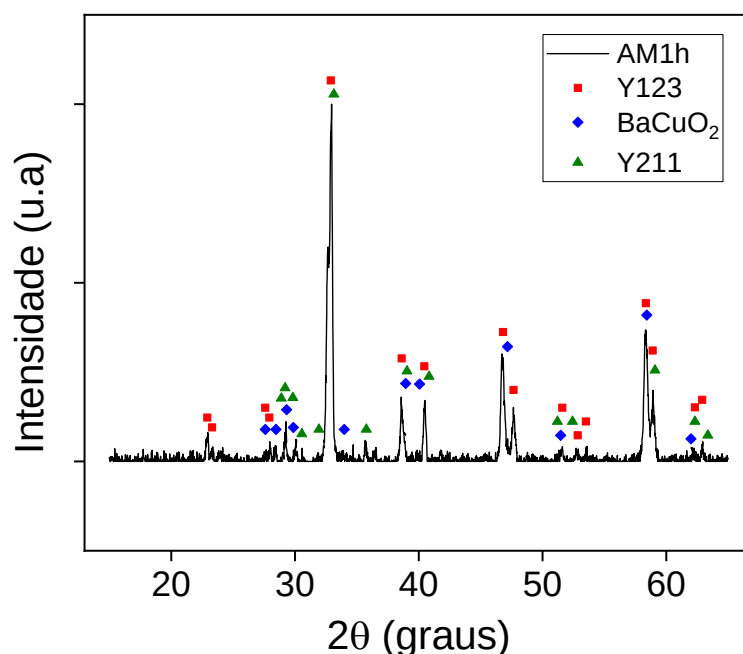


Figura 32: DRX da amostra AM1h (1h em 925°C) com identificação das três fases existentes.

A partir dos gráficos de raios-X das amostras (Figura 29) foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos de cada uma das amostras. Esses dados estão organizados na Tabela 2.

Tabela 2: Tamanho médio dos cristalitos para cada uma das amostras variando a temperatura.

Amostra	Sinterização por 1 hora em	Tamanho médio dos cristalitos	Posição do pico mais intenso
AM850	850°C	18,25 nm	32,73°
AM875	875°C	19,73 nm	32,77°
AM900	900°C	18,71 nm	32,83°
AM1h	925°C	18,47 nm	32,84°

Ao observar a Tabela 2, aparentemente o tamanho médio dos cristalitos não foi influenciado pela temperatura de tratamento térmico das amostras.

4.2.3.2. Nanofios de YBCO variando o tempo

As medidas de DRX feitas para as amostras tratadas em 925°C em diferentes tempos estão exibidas na Figura 33. São comparadas com a carta JCPDS78-2273 do Y123.

Nota-se que os gráficos são parecidos com aqueles da Figura 29. Isso indica que AM10min, AM30min, AM1h, AM3h e AM6h possuem as mesmas fases discutidas para AM850, AM875, AM900 e AM1h.

Neste caso também foram calculados os tamanhos médios dos cristalitos para cada uma das amostras. Esses valores estão na Tabela 3.

Ao observar o tamanho médio dos cristalitos, percebemos que as amostras AM30min e AM1h possuem valores bem próximos. Ao aumentar o tempo, este tamanho também aumenta. Porém, como visto nos MEV's, não influencia no diâmetro médio dos grãos. O tamanho de cristalito apresentado pela AM10min pode estar sendo influenciado por sobreposição de picos.

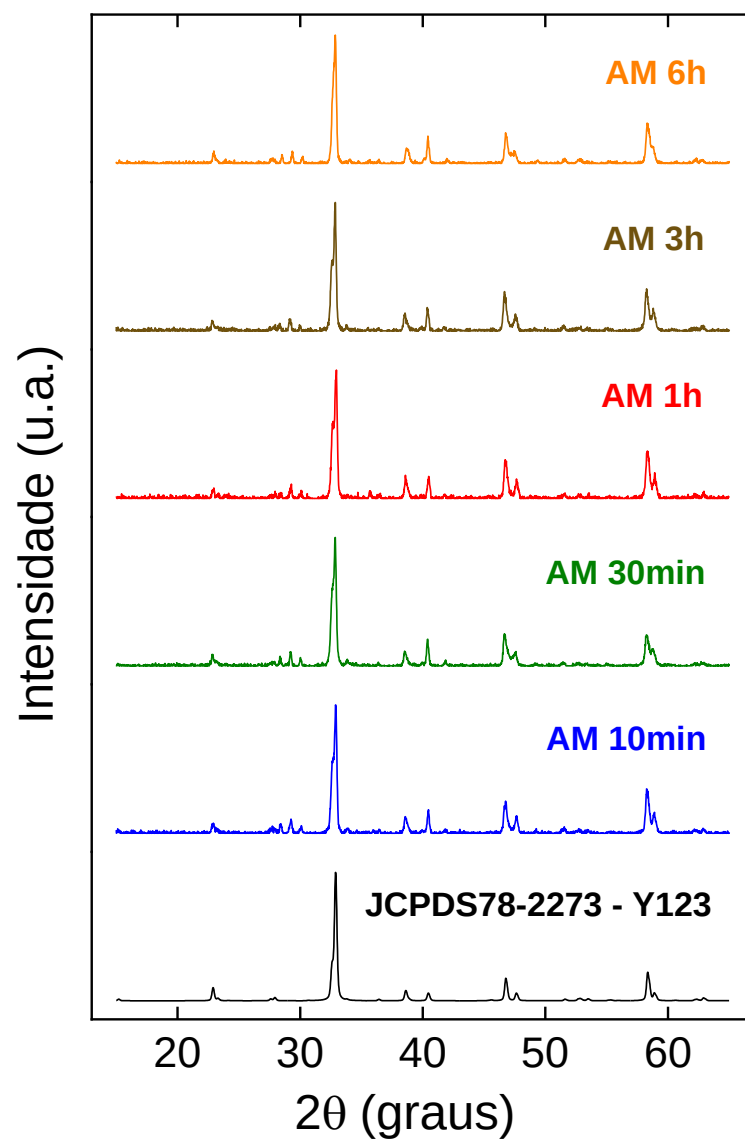


Figura 33: DRX das amostras obtidas variando o tempo de sinterização em 925°C comparadas com uma carta de referência para o Y123.

Tabela 3: Tamanho médio dos cristalitos para cada uma das amostras variando o tempo em 925°C.

Amostra	Tempo de sinterização	Tamanho médio dos cristalitos	Posição do pico mais intenso
AM10min	10 minutos	20,46 nm	32,82°
AM30min	30 minutos	18,66 nm	32,77°
AM1h	1 hora	18,47 nm	32,84°
AM3h	3 horas	20,91 nm	32,77°
AM6h	6 horas	22,33 nm	32,81°

4.2.4. Medidas magnéticas

Neste tópico, as medidas de χ' e χ'' (ambas normalizadas pela massa) de todas as amostras são mostradas para cinco intensidades de campo magnético de excitação AC, sendo elas 0.05, 0.5, 1, 2 e 3.8 Oe. Em todos os gráficos os pontos preenchidos representam as medidas de χ' e os pontos não preenchidos representam χ'' .

Inicialmente são explorados os resultados das amostras ao variar a temperatura de sinterização mantendo-as por 1 hora na temperatura de patamar máximo (AM850, AM875, AM900, AM1h). Em um segundo momento, são abordados os resultados das amostras mantidas em 925°C durante diferentes tempos (AM10min, AM30min, AM1h, AM3h, AM6h).

4.2.4.1. Nanofios de YBCO variando a temperatura

A temperatura de 850°C foi a menor temperatura escolhida para a sinterização dos nanofios. A blindagem magnética da referida amostra pode ser estudada pelo gráfico da Figura 34.

Na Figura 34 é indicado que a amostra apresenta comportamento supercondutor e foi possível identificar uma temperatura crítica do intergrão ($T_{C_{WL}}$), como apontado no inset. Dessa forma, $T_c = (92,3 \pm 0,5)$ K e a $T_{C_{WL}} = (50,3 \pm 0,5)$ K.

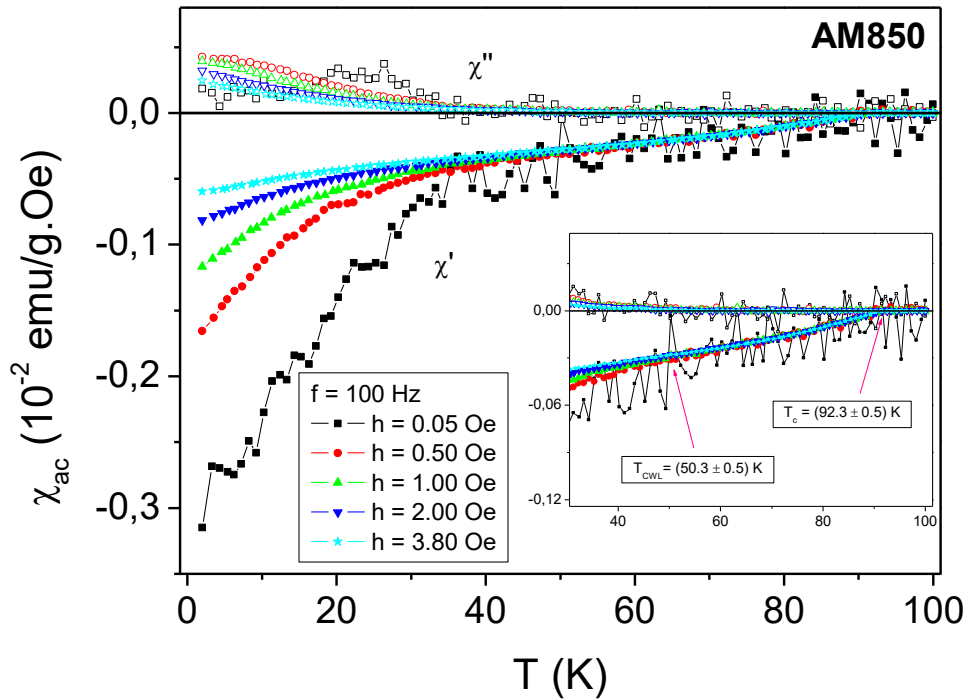


Figura 34: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM850. O inset é um zoom para a identificação de $T_c = (92,3 \pm 0,5)$ K e $T_{cWL} = (50,3 \pm 0,5)$ K.

Apesar das medidas de DRX indicarem a existência da fase Y123 na amostra em questão, o ruído apresentado pela AM850 em $h = 0,05$ Oe pode indicar que o volume supercondutor de tal amostra é pequeno, uma vez que medidas de magnetometria são volumétricas. Além disso, como será visto em comparação com as outras amostras, possui baixa T_{cWL} e baixa blindagem magnética, sendo que seu valor máximo fica em torno de -3×10^{-3} emu/g.Oe.

Já na Figura 35, vemos que, ao aumentar 25°C no tratamento térmico, o sinal de $\chi_{AC}(T)$ aumenta em uma ordem de grandeza, de forma que a blindagem máxima é da ordem de -3×10^{-2} emu/g.Oe.

As temperaturas T_c e T_{cWL} reveladas graficamente foram de $(92,0 \pm 0,5)$ K e $(66,0 \pm 0,5)$ K, respectivamente. O inset da Figura 35 demarca essas temperaturas. Ao comparar este caso com o anterior, nota-se, então, além do aumento da blindagem, um aumento na T_{cWL} . T_{cWL} próxima à T_c indica boa homogeneidade e WL's eficientes.

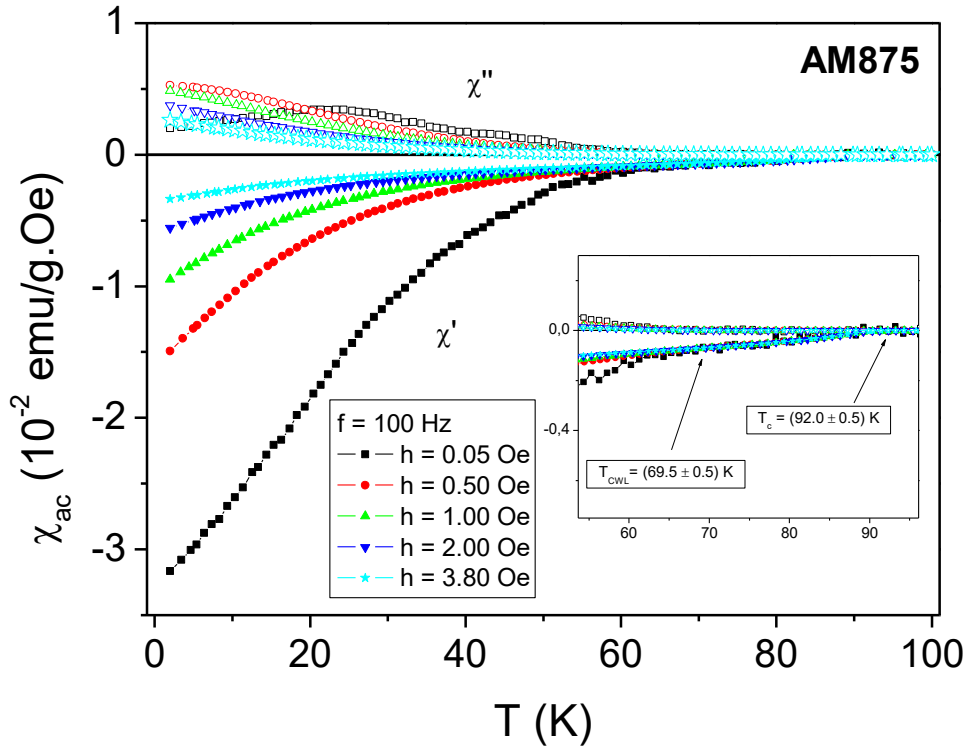


Figura 35: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM875. O inset é um zoom para a identificação de $T_C = (92,0 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (69,0 \pm 0,5)$ K.

A amostra AM900 apresentou o comportamento revelado pelo gráfico da Figura 36, com $\chi'(T)$ da mesma ordem de grandeza da amostra AM875. Contudo, $T_C = (93,1 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (69,0 \pm 0,5)$ K.

O último caso a ser tratado é o da amostra que permaneceu 1 hora em 925°C (AM1h). As medidas de $\chi_{AC}(T)$ desta amostra estão representadas nas Figuras 37 e 38.

A partir da Figura 37 observa-se que as curvas $\chi'(T)$ da amostra AM1h indicam uma blindagem magnética maior que as anteriores, fato que será melhor apresentado mais a frente. Por $\chi''(T)$ nota-se que quase não há dissipação em baixas temperaturas e baixos campos de excitação, o que indica uma aproximação para a máxima blindagem daquela amostra. Nesse caso, veríamos também, um patamar em $\chi'(T)$. Já a Figura 38 nos permite identificar $T_C = (92,3 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (89,9 \pm 0,5)$ K. Dessa forma a T_{CWL} da amostra AM1h foi maior que para todos os casos anteriores, corroborando com o fato de que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, há um processo mais eficiente de sinterização

dos grãos formando grãos maiores e mais homogêneos e com WL's também com melhor homogeneidade, assim como observado nos MEV's.

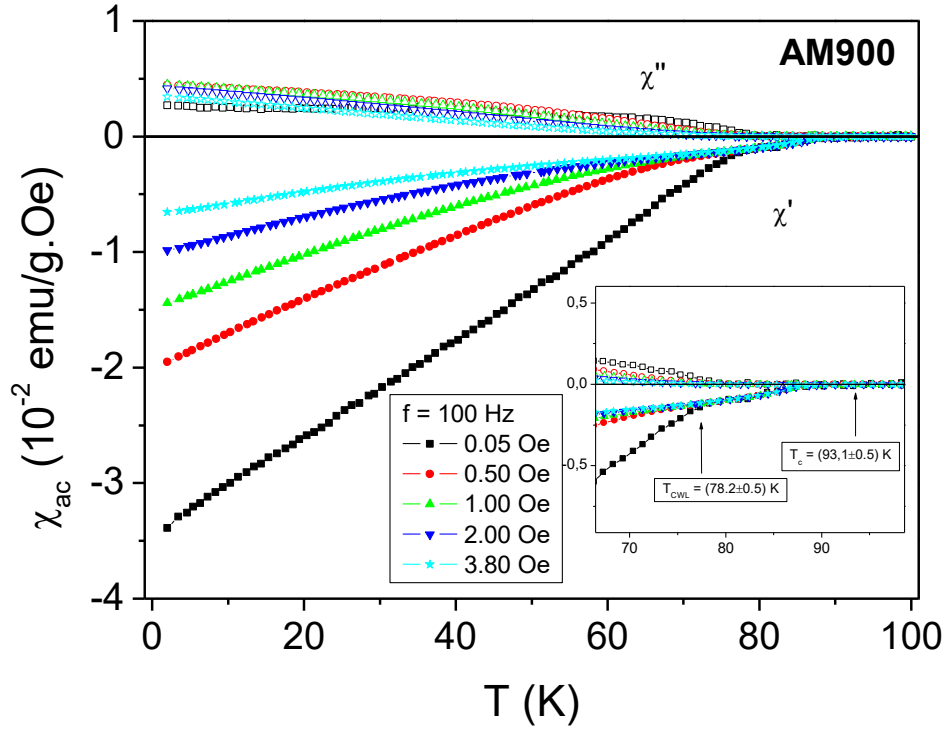


Figura 36: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM900. O inset é um zoom para a identificação de $T_c = (93,1 \pm 0,5)$ K e $T_{c_{WL}} = (69,0 \pm 0,5)$ K.

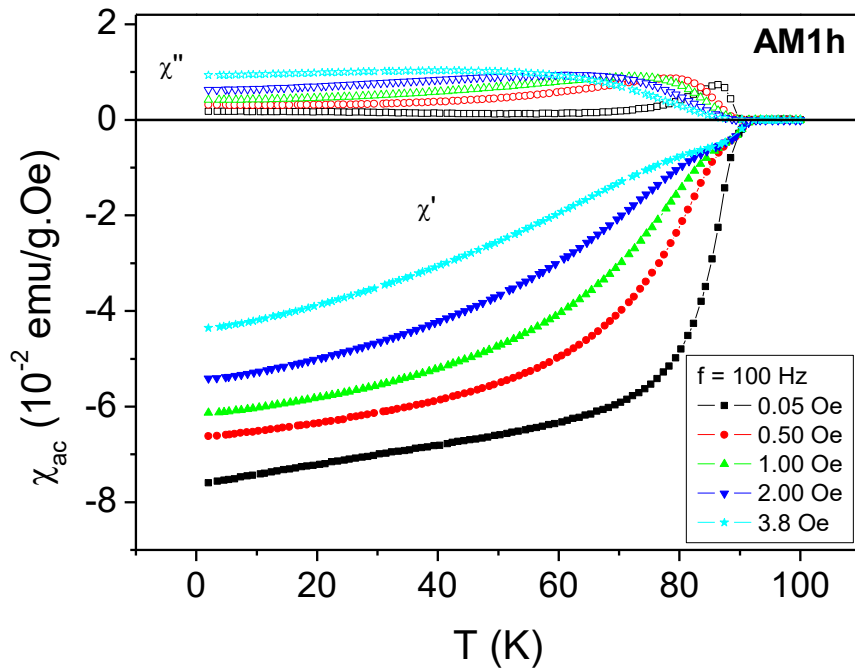


Figura 37: $\chi_{AC}(T)$ para a amostra AM1h.

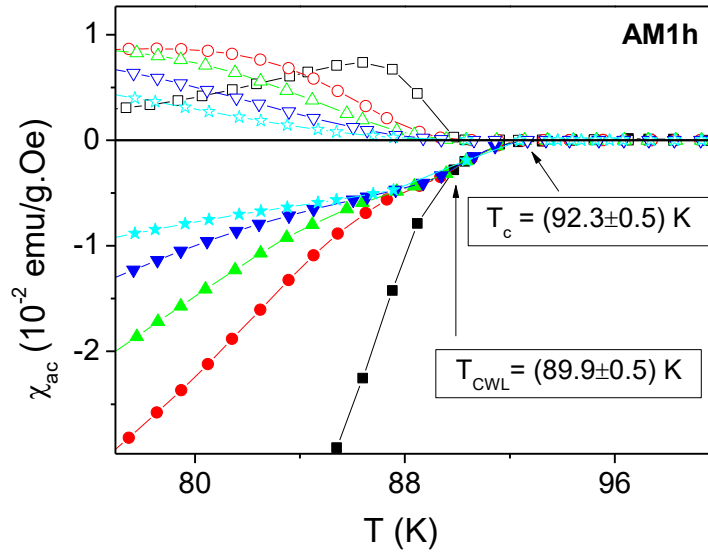


Figura 38: Zoom da Figura 37 para identificação de $T_c = (92,3 \pm 0,5) \text{ K}$ e $T_{cWL} = (89,9 \pm 0,5) \text{ K}$.

É interessante ressaltar que, em todos os casos apresentados, percebe-se como o aumento do campo magnético degrada a supercondutividade do material. Isso é identificado ao observar que as curvas com o menor campo, i.e., 0,05 Oe, apresentam maior blindagem magnética. Conforme o campo é aumentado, mais danoso se torna às propriedades magnéticas das amostras. Maiores campos correspondem à maiores correntes de blindagem circulando pelos grãos e intergrãos e, sendo o campo alternado, essas correntes também serão. Com isso, há um processo a mais de dissipação devido à ação (campo AC (h_{AC})) e a resposta do material (corrente AC para blindar o h_{AC}). Isso deixa mais explícita a capacidade de blindagem total da amostra que dependerá do quão efetivo são seus WL's para que seja possível o tunelamento das correntes pelo intergrão.

As Figuras 39, 40, e 41 mostram comparações entre as 4 amostras aqui analisadas.

Para traçar o gráfico da Figura 39 foram usadas as curvas de $\chi_{AC}(T)$ no campo mais baixo, ou seja, 0,05 Oe, para as quatro amostras. Nota-se facilmente que quanto maior a temperatura de sinterização, a resposta é mais diamagnética e melhor é a resposta da blindagem magnética, fato que é complementado pela Figura 40, na qual o valor máximo da blindagem de cada uma das amostras foi representado. A amostra AM875 obteve uma blindagem expressivamente maior do que a AM850. A AM900 apresentou um pequeno aumento com relação à AM875,

porém, ainda assim se mantiveram próximas. Por fim, a AM1h apresentou uma melhora significativa na blindagem magnética em relação às demais e, além disso, é a amostra que possui uma transição mais abrupta, fato que representa maior homogeneidade do material.

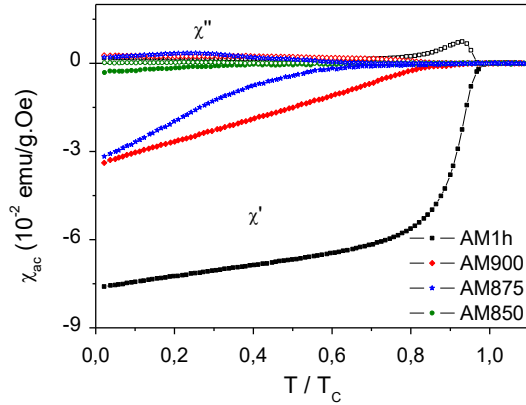


Figura 39: Comparação entre as curvas de $\chi_{AC}(T)$ de todas as amostras para $h = 0,05$ Oe.

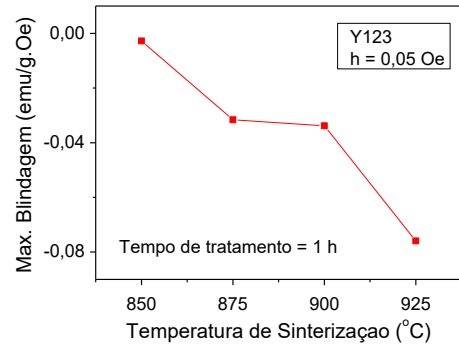


Figura 40: Comportamento da Blindagem máxima das amostras em função da temperatura.

A Figura 41 é um gráfico no qual é possível observar o comportamento de T_c e $T_{c_{WL}}$ em função da temperatura de tratamento térmico. A partir dele pode-se constatar que as T_c 's das amostras se mantiveram muito próximas, ou seja, desde o início da formação da fase Y123, a estequiometria de oxigênio de alguns grãos é mantida inalterada e, pelos valores de T_c ⁶⁶, próximo a 7. Já as $T_{c_{WL}}$ indicaram comportamento progressivo à medida que a temperatura de sinterização foi aumentada. Portanto, os WL's da amostra AM1h são mais efetivos, já que são mais parecidos com os grãos da mesma devido a T_c do intergrão ser próxima a T_c do intragrão.

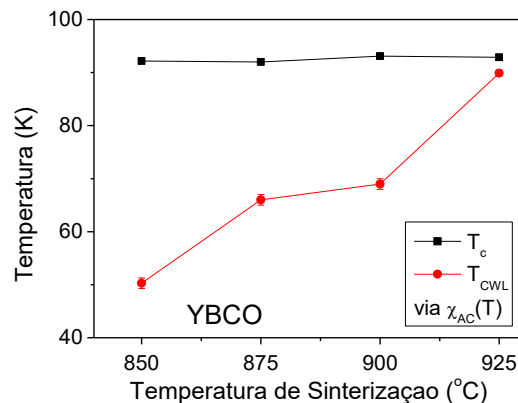


Figura 41: Comparação entre as T_c e $T_{c_{WL}}$ das amostras em função da temperatura de sinterização.

A partir da análise desenvolvida, fica evidente que a amostra que permaneceu durante 1 hora em 925°C é suficientemente interessante quanto às suas propriedades, apresentado um sinal $\chi' = -7,6 \cdot 10^{-2}$ emu/g.Oe, $T_c = 92,3$ K e $T_{c_{WL}} = 89,9$ K.

4.2.4.2. Nanofios de YBCO variando tempo

Ao identificar que a melhor temperatura de sinterização foi de 925°C, o tempo em que as amostras ficam submetidas a essa temperatura foi alterado. O tempo mais baixo foi de 10 minutos. As curvas $\chi_{AC}(T)$ estão apresentadas na Figura 42, assim como anteriormente, para as quatro diferentes intensidades de campo magnético AC.

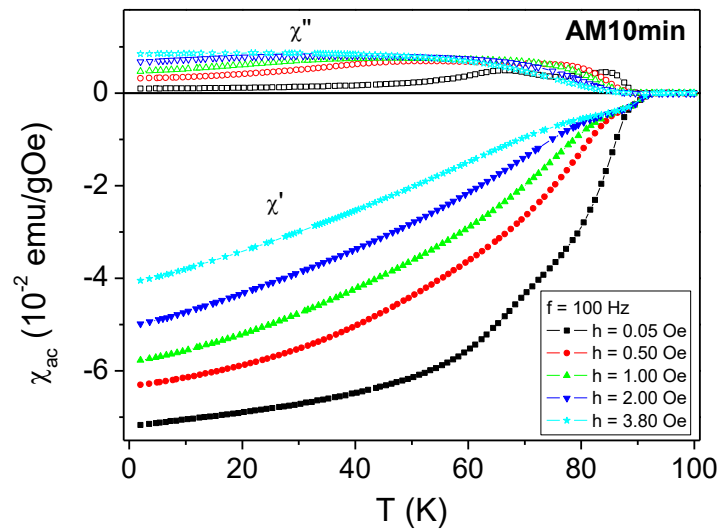


Figura 42: $\chi_{AC}(T)$ para a amostra AM10min.

A partir da Figura 43 foi possível identificar o valor de $T_c = (92,9 \pm 0,5)$ K e $T_{c_{WL}} = (89,5 \pm 0,5)$ K para a amostra AM10min.

Ao observar a curva χ' para $h = 0,05$ Oe, pode-se inferir que a mesma apresenta uma dupla transição, já que há uma inflexão na curva que pode ser melhor interpretada a partir da Figura 44. A T_c da segunda transição foi identificada como sendo 79,7 K, este valor de T_c , segundo a Ref. [66], corresponde a uma estequiometria de oxigênio de 6,86.

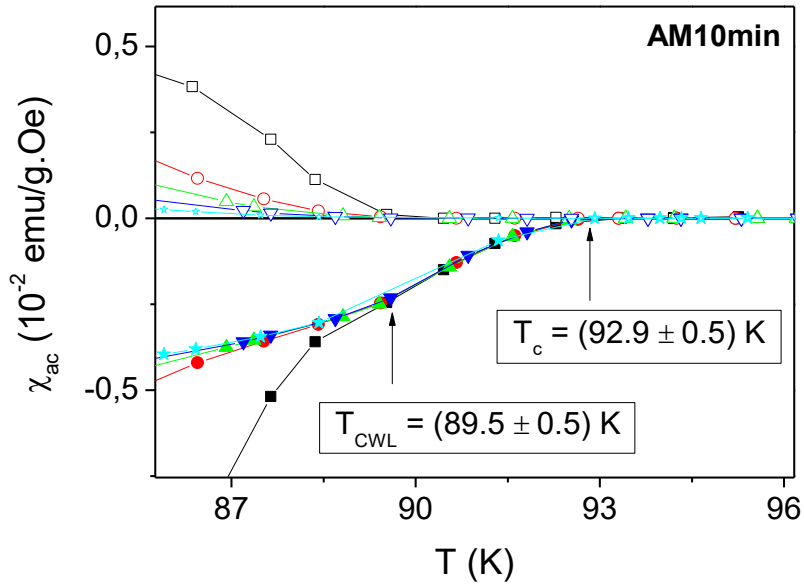


Figura 43: Zoom do gráfico de $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM10min para identificação de $T_c = (92,9 \pm 0,5)$ K e $T_{cWL} = (89,5 \pm 0,5)$ K.

Devido à degradação da supercondutividade com o aumento do campo aplicado, a inflexão observada na curva de χ' para $h = 0,05$ Oe não é bem definida para a curva de χ' referente a 0,5 Oe. Porém, na Figura 44(a) vemos as curvas de χ'' para os campos 0,05 e 0,5 Oe. Dessa forma, apesar da degradação do primeiro para o segundo caso, ainda conseguimos identificar os picos referentes a esta dupla transição.

A Figura 44(b) é o gráfico da derivada da curva de χ' para o campo magnético de 0,05 Oe, sendo assim, esta imagem é mais uma forma de identificar que há um ponto de inflexão referente à dupla transição.

Essa dupla transição pode indicar a existência de uma segunda fase de YBCO que tenha uma estequiometria mais baixa de oxigênio. Portanto, percebe-se que em 10 minutos não há tempo suficiente para a formação de uma fase homogênea Y123.

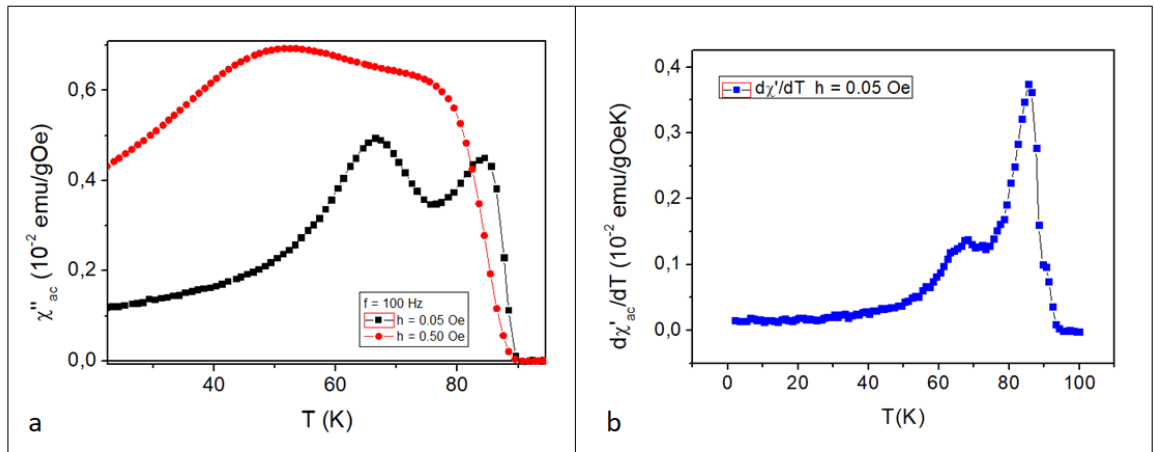


Figura 44: Gráficos da amostra de AM10min.

(a) $\chi''(T)$ para os campos 0,05 e 0,5 Oe. (b) Derivada de $\chi'(T)$ para o campo de 0,05 Oe.

O próximo tempo no patamar máximo foi de 30 minutos. As curvas de $\chi_{AC}(T)$ estão plotadas na Figura 45, pela qual obtém-se que $T_C = (91,2 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (76,3 \pm 0,5)$ K a partir do inset da mesma.

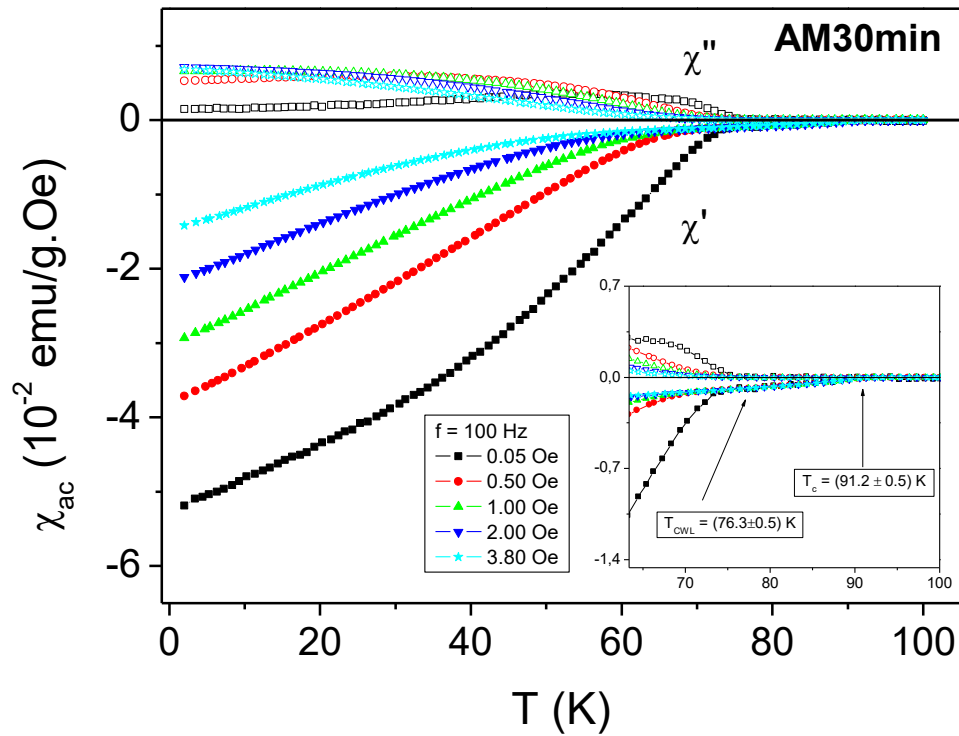


Figura 45: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM30min. O inset é um zoom para a identificação de $T_C = (91,2 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (76,3 \pm 0,5)$ K.

A Figura 46 representa $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM3h. As $T_c = (92,3 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (91,4 \pm 0,5)$ foram identificadas pela Figura 47 que é um zoom da Figura 46. Esses valores próximos de T_c e T_{CWL} revelam uma característica interessante da amostra, indicando que os WL's possuem um comportamento bem parecido com os grãos da mesma.

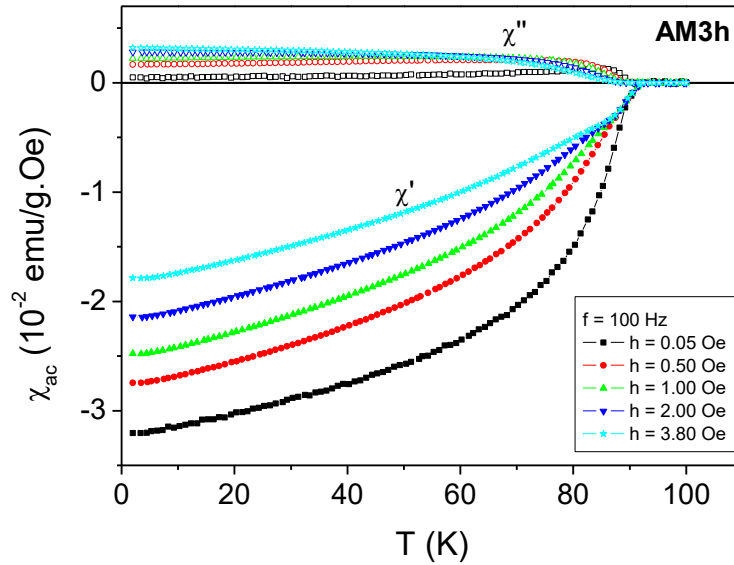


Figura 46: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM3h.

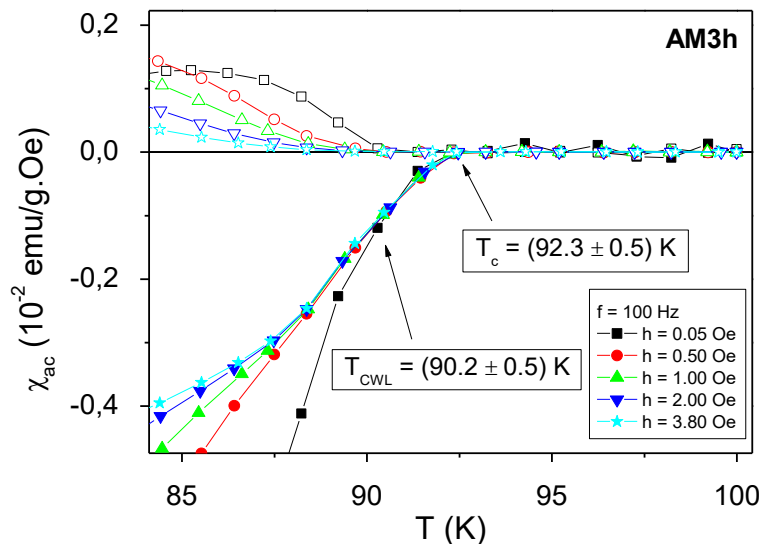


Figura 47: Zoom do gráfico de $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM3h pra identificação de $T_c = (92,3 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (91,4 \pm 0,5)$ K.

Na Figura 48 são apresentadas as curvas de $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM6h. Essa apresenta $T_c = (86,1 \pm 0,5)$ K e $T_{CWL} = (42,4 \pm 0,5)$ K. Os valores baixos dessas

temperaturas indicam uma degradação das propriedades supercondutoras dessa amostra. Acreditamos que o aumento do tempo de sinterização, mantendo o mesmo fluxo de O₂ no forno, não foi suficiente para evitar uma desoxigenação da amostra. T_c's dessa ordem são indicativas, segundo Ref. [66], de que a estequiometria de oxigênio está em torno de 6,89.

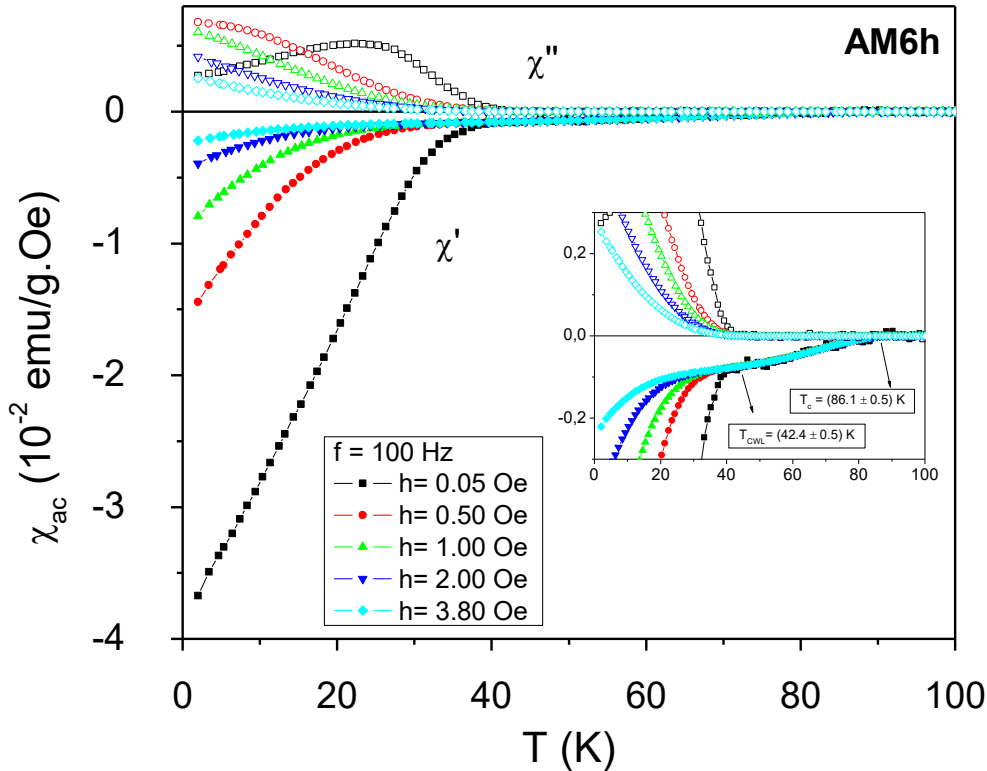


Figura 48: $\chi_{AC}(T)$ da amostra AM6h. O inset é um zoom para a identificação de $T_c = (86,1 \pm 0,5)$ K e $T_{cWL} = (42,5 \pm 0,5)$ K.

Assim como feito no caso anterior (variando T), neste caso também foi feita uma comparação entre as amostras submetidas a diferentes tempos de sinterização em 925°C. Esta comparação está evidenciada nas Figuras 49, 50 e 51.

A Figura 49 mostra as curvas de $\chi_{AC}(T)$ para $h = 0,05$ Oe. Como complemento, temos a Figura 50, na qual são reveladas as máximas blindagens para cada uma das cinco amostras expostas a diferentes tempos de sinterização. Como já era de se esperar por conta da morfologia apresentada pela amostra AM30min (veja Figura 25), ela destoa de um certo padrão apresentado pelas demais amostras. Tanto que sua blindagem máxima em $h = 0,05$ Oe é de $\chi' = -0,05$ emu/g.Oe, muito próxima daquelas das amostras AM875 e AM900. Nota-

se, contudo, que a AM1h apresentou a maior blindagem magnética quando comparada com as demais amostras. A baixa blindagem da AM3h e da AM6h é indicativo de degradação.

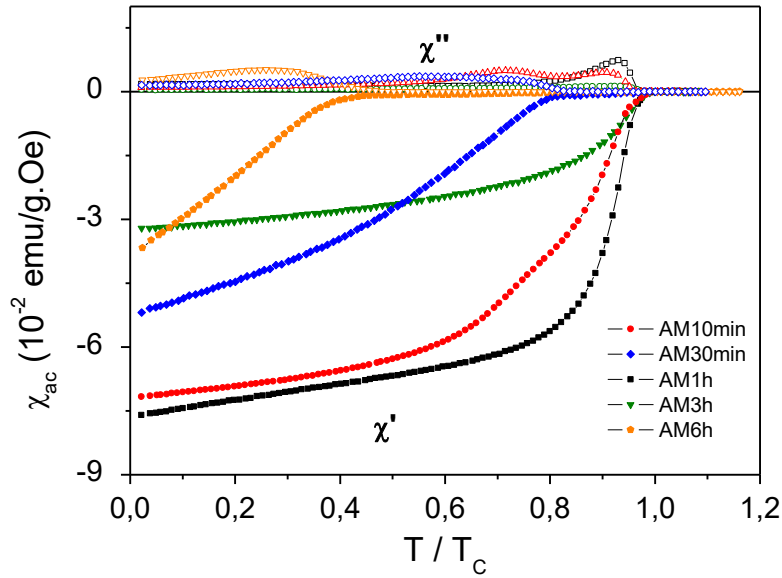


Figura 49: Comparação entre as curvas de $\chi_{AC}(T)$ de todas as amostras para $h = 0,05$ Oe.

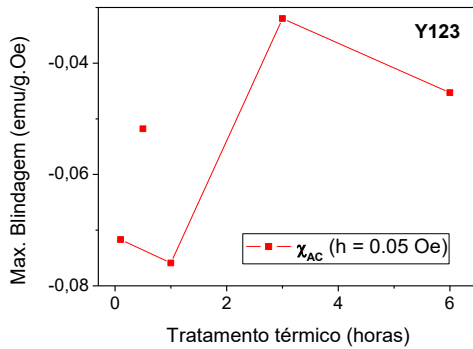


Figura 50: Comportamento da Blindagem máxima das amostras em função da temperatura.

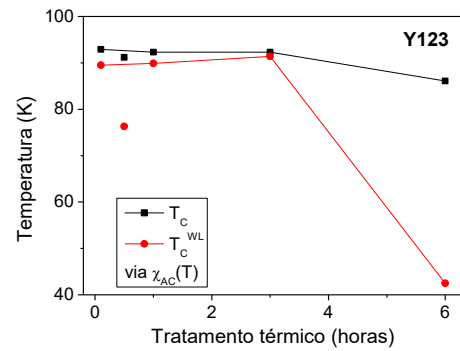


Figura 51: Comparação entre as T_C e T_{CWL} das amostras em função do tempo em 925°C .

A Figura 51 compara as T_C e T_{CWL} para cada tempo de tratamento térmico. Excetuando, novamente a AM30min, nota-se uma degradação da amostra AM6h. As T_C são similares (com exceção da AM30min e AM6h) bem como as T_{CWL} , sendo que a da amostra AM3h é um pouco maior que da AM1h (90,2 K contra 89,9 K).

Capítulo 5: Considerações Finais

Com o intuito de estudar diferentes rotas de tratamento térmico em fios submicrométricos, obtidos pela técnica SBS, foi feito um estudo inicial com mantas puramente poliméricas para melhor compreensão da influência de alguns parâmetros envolvidos na técnica adotada. Percebemos que é interessante utilizar uma solução que contenha 5% de polímero em solução por conta da viscosidade favorável para uma fiação produtiva e, também, por conta da morfologia das fibras obtidas se apresentarem mais homogêneas e sem gotas.

A partir das soluções contendo os acetatos metálicos, obtivemos fios submicrométricos com diâmetros da ordem de 300 nm. Estes, chamados fios poliméricos, foram submetidos à análise de TG/DTG. Esta caracterização permitiu notar que, assim como publicado por outros autores, ao sujeitar a amostra a um aumento de temperatura partindo da temperatura ambiente e indo até 1200°C (a 10°C/min), houve uma perda de cerca de 60% de sua massa. Também identificamos que o YBCO se cristaliza após 800°C.

Ao variar as temperaturas do tratamento térmico constatou-se que o processo que gera amostras com melhores propriedades (grãos maiores e mais homogêneos, melhor resposta diamagnética e valores de T_c e $T_{c_{WL}}$) foi a amostra tratada a 925°C (AM1h).

Fixada esta temperatura, variou-se o tempo de permanência no patamar. Percebemos, então, que as amostras tratadas a 10 minutos e 30 minutos apresentaram propriedades conflitantes com as outras, principalmente a AM30min que pode estar associada a um mal funcionamento do nosso forno. As amostras tratadas por 3h e 6h apresentaram degradações de suas propriedades supercondutoras. Muito provável que o longo tempo de sinterização provocou uma desoxigenação as amostras.

Dessa forma, este estudo revelou que a melhor condição para tratamento térmico de nanofibras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é na temperatura de patamar de 925°C por 1 hora.

Como observamos processo de sinterização com aumento da temperatura de patamar, uma possibilidade de complementação desse estudo é usar temperaturas maiores e, conseqüentemente, nova verificação de tempo de patamar.

Os resultados discutidos ao longo deste trabalho foram apresentados no Autumn Meeting of the Brazilian Society of Physics (EOSBF) dos anos 2018 e 2019 e no IV Encontro de Pesquisadores em Ciência e Engenharia de Materiais (EPCEM) no ano de 2018. Além disso, artigo está sendo redigido e espera-se publicação para o ano de 2020.

Referências

- [1] VAKIFAHMETOGLU, C. Fabrication and properties of ceramic 1D nanostructures from preceramic polymers: a review. **Advances in Applied Ceramics**. v. 110; n 4; p.188-204; 2011.
- [2] WANG, L; ZHANG, Z; HAN, X. In situ experimental mechanics of nanomaterials at the atomic scale. **NPG Asia Materials**. V. 5; n 2; p. e40-41; 2013.
- [3] BRAGINSKI, A. I. Superconductor Electronics: Status and Outlook. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**. v. 32; n 1; p. 23-44; 2019.
- [4] GAUDIO, R.; OP'T HOOG, K. P. M.; FIORE, A; et al. Inhomogeneous critical current in nanowire superconducting single-photon detectors. **Appl. Phys. Lett.** v. 105; n 22; p. 1-5; 2014.
- [5] NAWAZ, S.; ARPAIA, R.; LOMBARDI, F.; BAUCH, T. Microwave Response of Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Nanowire Bridges Sustaining the Critical Depairing Current: Evidence of Josephson-like Behavior. **Physical Review Letters**. v. 110; n 16; p. 1-5; 2013.
- [6] TRABALDO, E.; ARPAIA, R.; ARZEO, M. et al. Transport and noise properties of YBCO nanowire based nanoSQUIDS. **Superconductor Science and Technology**. v. 32; n 7; p. 073001; 2019.
- [7] HE, Y.; WANG, Y.; HU, Y.; CHEN, W.; YAN, Z. Superconducting electrode capacitor based on double-sided YBCO thin film for wireless power transfer applications. **Superconductor Science and Technology**. v. 32; n 1; p.015010; 2018. Corrigendum em: Yingda He et al 2019 Supercond. Sci. Technol. 32 039502.
- [8] DUARTE, E. A.; RUDAWSKI, N. G.; QUINTERO, P. A. Electrospinning of superconducting YBCO nanowires. **Superconductor Science and Technology**. v. 28; n 1; p. 015006; 2015.
- [9] BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnol. Adv.** v. 28; n 3; p. 325-347; 2010.
- [10] CUI, X. M.; LYOO, W. S.; SON, W. K.; PARK, D. H.; CHOY, J. H.; LEE, T. S.; PARK, W. H. Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting nanofibres by electrospinning. **Superconductor Science and Technology**. v. 19; n 12; p. 1264; 2006.

- [11] ROTTA, M.; ZADOROSNY, L.; CARVALHO, C. L.; MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F.; ZADOROSNY, R. YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning. **Ceramics International**. v. 42; n 14 p. 16230-16234; 2016.
- [12] MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 113; n 4; p. 2322-2330; 2009.
- [13] POOLE JR., C. P.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J.; PROZOROV, R. Superconductivity. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [14] BEDNORZ, J. G.; MILLER, K. A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba - La- Cu- O System. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* v. 64; n 2; p. 189-193; 1986.
- [15] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of Superconductivity. **Phys. Rev.** v. 108; n 5; p. 1175; 1957.
- [16] SOUTO, V. S. Efeito de constrições na dinâmica de vórtices cinemáticos em supercondutores gap-like e gapless. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista (UNESP); 2018.
- [17] DUARTE, E. C. S. Influência de uma fenda na dinâmica de vórtices utilizando a teoria de Ginzburg-Landau dependente do tempo. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista (UNESP); 2013.
- [18] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. Course of Theoretical Physics Statistical physics; 3. ed. Part 1; v. 5; Pergamon Press Ltd; 1980.
- [19] ABRIKOSOV, A. A. On the magnetic properties of superconductors of the second group. **Sov. Phys. - JETP**, New York; v. 5; n 6; p. 1174-1182; 1957.
- [20] MOTTA, M. Inhomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista (UNESP); 2009.
- [21] PASSOS, W. A. C.; LISBOA-FILHO, P. N.; ORTIZ, W. A.; et al. Granularity in superconductors: intrinsic properties and processing-dependent effects. **Physica C**. v. 354; p. 189-196; 2001.
- [22] SHEAHEN, T. P. **Introduction to high-temperature superconductivity**. Kluwer Academic Publishers, 2002.

- [23] PATHAK, L. C.; MISHRA, S. K. A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder. **Superconductor Science and Technology**. v. 18; n 9; p. R67; 2005.
- [24] LV, S.; ZENG, Y.; WEN, J.; ZHAO, H.; SU, Z. Estimation of penetration depth from soil effective temperature in microwave radiometry. **Remote sensing**; v. 10; n 4; p. 519; 2018.
- [25] GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the theory of superconductivity. **On Superconductivity and Superfluidity**; p. 113-137; Springer, Berlin, Heidelberg; 1950.
- [26] RAMPINO, S. Supersonic O₂ Beam Assisted Deposition of Long-Length YBa₂Cu₃O₇ Coated Conductors. Tese de doutorado. Science and Technology of Innovative Materials - University of Parma - ITALY; 2007.
- [27] CHERNODUB, M., N. Electromagnetic superconductivity of vacuum induced by strong magnetic Field. To appear in Lect. Notes Phys. "Strongly interacting matter in magnetic fields" (Springer). Disponível em <<https://arxiv.org/pdf/1208.5025.pdf>>. Acesso em 28/11/2019.
- [28] ELEUTÉRIO, F. H. S.; **Supercondutividade e a Transição de fase Supercondutora**: Misturas de duas fases na cerâmica (Hg,Re - 1223). Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2017.
- [29] OSTERMANN, F., FERREIRA, L. M.; CAVALCANTI, C. J. H. Tópicos de Física Contemporânea no Ensino Médio: um Texto para Professores sobre Supercondutividade. **Rev. Br. Ensino de Física**. v. 20; n 3; 1998.
- [30] WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; CHU, A.; et. al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical review letters**. v. 58; n 9; p. 908; 1987.
- [31] SHACKELFORD, J. F. Ciência dos Materiais. 6. ed. Tradução: Daniel Vieira. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- [32] BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**. v. 2; n 4; p. MR17-MR71; 2007.
- [33] RAMASESHAN, R.; SUNDARRAJAN, S.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured ceramics by electrospinning. **Journal of Applied Physics**. v. 102; n 11; p. 7; 2007.

- [34] THENMOZHI, S.; DHARMARAJ, N.; KADIRVELU, K.; KIM, H. Y. Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications. **Materials Science and Engineering: B**. v. 217; p. 36-48; 2017.
- [35] NAWAZ, S.; ARPAIA, R.; BAUCH, T.; LOMBARDI, F. Approaching the theoretical depairing current in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nanowires. **Physica C**. v. 495, p. 33-38; 2013.
- [36] KOBLISCHKA, M.; R.; ZENG, X.; L.; HARTMANN, U. Commercial alumina templates as base to fabricate 123-type high-Tc superconductor nanowires. **Phys. Status Solidi A - Applications and Materials Science**. v.213; n 4; p. 1069-1076; 2016.
- [37] GOODFELLOW, A.; SHI, Y. H.; DURRELL, J. H.; DENNIS, A. R.; Cardwell, D. A.; GROVENOR, C. R. M.; SPELLER, S. C. Microstructural evolution in multiseeded YBCO bulk samples grown by the TSMG process. **Superconductor Science and Technology**. v. 29; n. 11; p. 115005; 2016.
- [38] PATHAK, L. C. Fabrication and sintering characteristics of doctor blade YBCO-Ag tapes. **Ceramics international**. v. 30; n. 3; p. 417-427; 2004.
- [39] YAO, X.; IZUMI, T.; SHIOHARA, Y. Cu-site-substituted $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals by top-seeded solution-growth (RE= rare earth element). **Progress in solid state chemistry**, v. 30; n. 3-4; p. 133-152; 2002.
- [40] JOU, S.; HSU, C. K. Preparation of carbon nanotubes from vacuum pyrolysis of polycarbosilane. **Mater. Sci. Eng. B**. v. B106; n 3; p. 275-281; 2004..
- [41] YANG, Z.; QIAN, H.; CHEN, H.; ANKER, J. N. One-pot hydrothermal synthesis of silver nanowires via citrate reduction. **Journal of colloid and interface science**, v. 352; n 2; p. 285-291; 2010.
- [42] SUN, Y.; YIN, Y.; MAYERS, B. T.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO_3 with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). **Chemistry of Materials**. v. 14; n 11; p. 4736-4745; 2002.
- [43] LIN, Y. H.; CHEN, K. T.; HO, J. R. Rapid fabrication of silver nanowires through photoreduction of silver nitrate from an anodic-aluminum-oxide template. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 50; n 6R; 2011.

- [44] KAKIHANA, M. Invited Review "Sol-Gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 6; n 1; p. 7-55; 1996.
- [45] JASIM, S. E.; JUSOH, M. A.; HAFIZ, M.; JOSE, R. Fabrication of Superconducting YBCO Nanoparticles by Electrospinning. **Procedia Engineering**. v. 148; p. 243-448; 2016.
- [46] YUAN, X.; ZHANG, Y.; DONG, C.; SHENG, J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer international**. v. 53, n 11; p. 1704-1710; 2004.
- [47] FISCHER, F.; BAUER, S. Ein Tausendsassa in der Chemie-Polyvinylpyrrolidon. **Chemie in unserer Zeit**. v. 43; n 6; p. 376-383; 2009.
- [48] BASF SE: The Chemical Company. PVP and more. LUVITEC LUVICROSS and COLLACRAL VAL - Versatile specialty polymers for technical applications. Disponível em: <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/de/literature-document:/Brand+Luvitec-Brochure--PVP+and+more+Versatile+specialty+polymers+for+technical+applications-English.pdf>. Acesso em 22/08/2019.
- [49] AMORIM, A. M. Estudo das propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas de complexos formados entre o polímero polivinilpirrolidona [PVP] e sais de cobre(II). Tese Doutorado, Univ. Federal de Santa Catarina; 2010.
- [50] Química Nova Interativa. Sociedade Brasileira de Física. **Polivinilpirrolidona, $(C_6H_9NO)_n$** . Disponível em: <http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=jSk7dFagsfhIxlmNiCwDBhbFrE2eVdwIzWIRjNS4OJDbghVowVt3p8G3OYZMhLwlzpMtkTUulZA5zNo9VHGWwQ==>>. Acesso em: 05/11/2019.
- [51] PEREIRA, M. J. Calcinação e sinterização de finos de minério de manganês sílico-carbonatado de Morro da Mina. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto; 2013.
- [52] STANMORE, B. R.; GILOT, P. Review: calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. **Fuel processing technology**. v. 86; n. 16; p. 1707-1743; 2005.
- [53] SIGMA-ALDRICH. Ficha de dados de segurança: methanol. Disponível em <<http://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Alcool%20metilico.pdf>>. Acesso em 29/01/2020.

- [54] SIGMA-ALDRICH. Ficha de dados de segurança: ácido acético. Disponível em <<http://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Acido%20acetico%20glacial.pdf>>. Acesso em 29/01/2020.
- [55] SIGMA-ALDRICH. Ficha de dados de segurança: ácido propiônico. Disponível em <https://www.metaquimica.com/amfilerating/file/download/file_id/469/>. Acesso em 29/01/2020.
- [56] MATOS, J., R.; MACHADO, L., D., B. Análise Térmica - Termogravimetria. *In: CANEVAROLO JR, S., V. et al. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, São Paulo*, v. 430; n. 2004; 2004.
- [57] MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber; 2009; 324 p.
- [58] DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos, 2012. Material de apoio - Curso Teórico/Prático.
- [59] GONÇALVES, M., C. Microscopia eletrônica de varredura. *In: CANEVAROLO JR, S., V. et al. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, São Paulo*, v. 430; n. 2004; 2004.
- [60] CALLISTER JR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC GEN; 2007.
- [61] CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction, 2nd edition. Addison-Wesley Publishing Co. Reading MA; 1978.
- [62] OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Nano and submicrometric fibers of poly (D, L-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122; n. 5; p. 3396-3405; 2011.
- [63] ROTTA, M. Aplicação da nova técnica de *Solution Blow-Spinning* (SBS) na produção de fios cerâmicos supercondutores nanométricos dos sistemas (TR)BCO e BSCCO. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista (UNESP); 2018.
- [64] AGOSTINO, A.; BENZI, P.; CASTIGLIONI, M.; et. al. YBa₂Cu₃O₇ synthesis using microwave heating. **Superconductor Science and Technology**. v. 17; n 4; p. 685-688; 2004.
- [65] COLIE, M.; MIHĂIESCU, D.; SURDU, A.; et.al. Synthesis of YBa₂Cu₃O_{7-δ} by a modified autocombustion method. **Romanian Journal of Materials**. v. 46; n 3; p. 369-374; 2016.

[66] WUYTS, B.; OSQUIGUIL, E.; MAENHOUDT, M.; et. al. 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**. v. 47; n 9; p. 5512; 1993.

[67] KITTEL, Charles et al. **Introduction to solid state physics**. New York: Wiley. 1976.