

HIDROGÊNIO NO NIÓBIO E SUA SUPERCONDUTIVIDADE

SERGIO MOEHLECKE

ORIENTADOR

PROF. DR. DALTRO GARCIA PINATTI

TESE APRESENTADA AO

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE

EM CIÊNCIAS.

NOVEMBRO, 1974.

À Marion e Sabrina

# ÍNDICE

	PAG.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II - SISTEMÁTICA EXPERIMENTAL .....	7
A - Preparação das Amostras .....	7
B - Medida de Magnetização .....	8
C - Tratamento Térmico .....	14
D - Tratamento de Superfície .....	17
E - Difusão de Hidrogênio .....	21
CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	26
A - Apresentação .....	28
B - Análise .....	42
(1) - Polimento e Envelhecimento .....	42
(2) - Tratamento Térmico .....	47
(3) - Difusão de Hidrogênio .....	56
CAPÍTULO IV - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES .....	61
AGRADECIMENTOS .....	70
REFERÊNCIAS .....	71
APÊNDICE 1 .....	77

INTRODUÇÃO

O problema dos gases em metais, apesar do volume de conhecimentos já adquiridos <sup>(1)</sup>, continua a merecer a atenção dos pesquisadores, frente a sua importância na tecnologia atual.

Os gases, como o oxigênio  $O_2$ , nitrogênio  $N_2$ , hidrogênio  $H_2$ , carbono C e o enxofre S, tem a propriedade de se difundirem intersticialmente nos metais, podendo atingir, em alguns casos, grandes concentrações, mesmo à temperatura ambiente. Estes gases dissolvidos, podem deformar a rede cristalina e conseqüentemente alterar as propriedades físicas do metal, principalmente devido a precipitações de óxidos, nitretos, hidretos, carbetos e sulfetos, que podem ocorrer, dependendo da concentração, temperatura e pressão de seu diagrama de fase, tornando-se necessário um estudo minucioso dos mecanismos envolvidos, para com isso adquirirmos um conhecimento mais aprofundado das causas dos efeitos observados.

Para isto, a análise das propriedades supercondutoras dos metais é um bom caminho para atingirmos este objetivo, pois estas se mostram muito sensíveis à quantidade e ao tipo de gases dissolvidos, e nos dão boas informações sobre as origens destes fenômenos.

Neste trabalho analisamos as propriedades supercondutoras do nióbio e dedicamos particular atenção à dependência destas, frente ao hidrogênio dissolvido. O problema dos gases no nióbio tem,

recentemente, despertado maior interesse, principalmente, devido a seu crescente emprego industrial (indústria aeroespacial, construção de reatores nucleares, aços especiais e confecção de magnetos - supercondutores), tornando-se de grande valia, tanto científica como tecnológica, estendermos sua análise ao estado supercondutor.

O nióbio, que pertence ao grupo químico Vb do qual - também fazem parte o vanádio e o tântalo, é um dos metais de transição que mostram maior facilidade em absorver gases, principalmente o hidrogênio<sup>(2)</sup>, pois este tem um volume atômico pequeno que lhe - permite mover-se mais livremente entre os átomos da rede cristalina, do que os outros gases como o oxigênio, nitrogênio, carbono e o enxofre. O nióbio possui também, uma característica que o diferencia dos outros elementos supercondutores da tabela periódica, pois é o único que apresenta uma supercondutividade do tipo II, sendo os outros, supercondutores do tipo I, que tem uma transição de fase de primeira ordem na transição supercondutor-normal, enquanto nos de - tipo II esta é de segunda ordem, de modo que a penetração do fluxo magnético no metal é bem mais lenta, o que nos possibilita observar com maiores detalhes os efeitos do hidrogênio dissolvido.

Quanto ao mecanismo de difusão de hidrogênio no nióbio sabe-se que este é descrito por um processo quântico - (tunneling-bottleneck process)<sup>(3)</sup>, onde o ion de hidrogênio é excitado de um estado fundamental localizado para um pacote de onda formado por estados de uma banda, que é localizada somente no momento da excitação. A evolução temporal deste pacote de onda permite que o proton decaia em posições diferentes de sua original. Deste modelo temos uma expressão semelhante a clássica, para a probabilidade de salto

$$W = \gamma_0 e^{-E/kT}$$

onde  $E$  é a energia de excitação para a banda e  $\gamma_0$  está relacionado com a largura da banda ( $\gamma_0 = \delta/4\hbar$ ). Este modelo foi confirmado experimentalmente<sup>(4)</sup>, onde encontrou-se duas energias de excitação ( $68 \pm 6\%$  meV e  $106 \pm 6\%$  meV) e dois fatores pré-exponenciais ( $\gamma_0 = 1,99 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  e  $11,07 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ), correspondendo a duas bandas de energia para o hidrogênio no nióbio.

Do ponto de vista termodinâmico<sup>(5)</sup>, verificou-se que a entalpia  $\bar{H}_\mu$  e a entropia  $\bar{S}_\mu$  parciais para o hidrogênio dissolvido no nióbio, são virtualmente independentes da temperatura para uma dada concentração de soluto, e também que  $\bar{H}_\mu$  é independente da concentração de hidrogênio, enquanto a variação de  $\bar{S}_\mu$  com a concentração é bem semelhante a de uma solução sólida intersticial ideal.

Sabe-se que o hidrogênio tem uma grande solubilidade no nióbio, podendo atingir concentrações acima de 80% atômico. Estes íons de hidrogênio dissolvidos, que podem ocupar posições intersticiais octaédricas e tetraédricas na rede b.c.c. do nióbio, formam um gás de prótons de grande mobilidade. Estes prótons, na solução sólida  $\alpha$  (ver diagrama de fase, pag. 59), trocam de posições intersticiais a uma razão ( $\sim 10^{12}$  saltos por segundo) comparável ou mesmo superior à dos átomos em um líquido ordinário. Deste modo, este sistema pode ser considerado como uma rede gasosa de prótons sobreposta a uma matriz de nióbio, quase independentes<sup>(6)</sup>. No entanto, nestas análises do sistema Nb-H, em que geralmente são empregadas técnicas de espalhamento de neutrons<sup>(7)</sup>, processo de relaxação<sup>(8)</sup> ou ressonância magnética nuclear<sup>(9)</sup>, os seus resultados estão restritos a temperaturas próximas a ambiente ou acima, sendo quase nulo o conhecimento que temos de seus efeitos a baixas temperaturas, e em especial no estado supercondutor. Sabe-se, porém, que o hidrogênio pode afetar profundamente as propriedades supercondutora de alguns materiais, como é o caso do paládio, que quando puro, apresenta uma forte característica paramagnética -

(strong spin fluctuations) mas a adição de hidrogênio anula este - efeito transformando-o em um material diamagnético para concentra - ções acima de 70% at. de H. E, com o aumento desta quantidade o pa - ládio torna-se supercondutor, podendo apresentar uma temperatura - crítica acima de  $9^{\circ}\text{K}$ <sup>(10)</sup>. Enquanto, no tântalo, efeitos opostos fo - ram observados<sup>(11)</sup>, onde o aumento da quantidade de hidrogênio dis - solvido gera a precipitação de hidretos, que seriam os responsáveis pela destruição da supercondutividade observada a 48% at. de hidro - gênio, e parece que o mesmo deve ocorrer com o sistema Nb-H<sup>(12)</sup>. No entanto, gases como o oxigênio e o nitrogênio também destroem a su - percondutividade do nióbio a altas concentrações, mas fazem com que a temperatura crítica do nióbio ( $9,2^{\circ}\text{K}$ ) passe por um máximo - ( $18^{\circ}\text{K}$ , Nb-N) antes de decair. Deste modo, permanece atrativa a aná - lise das propriedades supercondutoras do sistema Nb-H, em função da concentração.

Além da influência destes gases dissolvidos, há ou - tras variáveis metalúrgicas importantes às propriedades superconduto - ras do nióbio<sup>(13)</sup>, como as condições da superfície, tratamento tér - mico, deformações mecânicas, tamanho de grão, etc.

O estado da superfície, em materiais supercondutores do tipo II de baixo kappa (ver análise, pag. 44), como o nióbio, - exerce grande influência nos parâmetros supercondutores, podendo - alterá-los de tal forma, que os resultados reais fiquem completamen - te mascarados por estes efeitos, levando-nos a interpretações errô - neas. As origens destes efeitos e os mecanismos envolvidos não es - tão perfeitamente definidos, no entanto, seu estudo está recebendo especial atenção, principalmente, pelo uso recente da superconduti - vidade do nióbio em cavidades ressonantes, aceleradores lineares e separadores de partículas<sup>(14)</sup>, onde as condições da superfície são de fundamental importância.

O tratamento térmico realizado em materiais supercondutores é normalmente empregado para purificar as amostras ou reduzir suas deslocções antes de se iniciar as experiências prpriadamente ditas, para assim, partir de amostras livres de defeitos, sem que estes tenham grande influênciã nos resultados. No entanto, uma análise sistemática deste tratamento térmico em termos da pressão, temperatura e tempo de duração deste tratamento, bem como das pressões parciais dos gases residuais na câmara de vácuo e das quantidades inicial e final de impurezas contidas na amostra, pode nos revelar um grande número de informações sobre as origens de resistividade residual e as variações em alguns parâmetros supercondutores, que são básicos para uma interpretação completa do problema dos gases em metais.

Por isso, neste trabalho, dedicamos cuidados especiais para com as condições da superfície das amostras e seu tratamento térmico.

Como tratamento de superfície, realizamos vários polimentos químicos em diversas amostras monocristalinas de nióbio, acompanhando sempre as alterações provocadas nos parâmetros supercondutores, bem como, observamos estas variações em função do envelhecimento (oxidação) das amostras na atmosfera. Analisamos, também, estes parâmetros em função do tempo e temperatura de tratamento térmico, e que foram interpretados em termos da absorção e liberação de gases durante este tratamento. E, finalmente, observamos de como são afetados estes parâmetros supercondutores em função da concentração de hidrogênio dissolvido.

Como método de análise dos parâmetros supercondutores nos utilizamos da medida de magnetização das amostras, pois a curva de magnetização se mostra mais sensível as condições da superfície, tratamento térmico e gases dissolvidos. Além disso, ela nos fornece



diretamente os chamados parâmetros supercondutores secundários -  
( $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$ ,  $H_{c3}$ ,  $K_1$  e  $K_2$ ), como também nos permite observar outros -  
parâmetros, não homogêneos ao longo da amostra, como a histerese, mo  
mento remanente (trapped flux) e "flux jumping".

No segundo capítulo descrevemos como foram realizados  
os diversos tratamentos, as montagens e equipamentos utilizados, -  
bem como a preparação das amostras. No capítulo III, apresentamos -  
os resultados encontrados, com o histórico de cada amostra, e faze-  
mos uma análise de cada um dos tratamentos, comparando os resulta -  
dos obtidos com outros já existentes. E, no último capítulo, apre -  
sentamos as conclusões decorrentes desta análise, comparamos uma -  
curva de magnetização experimental com as teóricas existentes e fa-  
zemos uma estimativa de quanto, o hidrogênio dissolvido no nióbio, -  
pode afetar os parâmetros microscópicos, em termos da teoria de -  
B.C.S. Apresentamos, também, algumas sugestões e cuidados necessá -  
rios para um futuro desenvolvimento deste assunto.

SISTEMÁTICA EXPERIMENTAL

Em se tratando de materiais supercondutores a determinação das condições de contorno são de fundamental importância para a interpretação dos resultados e conclusões, e isto se deve as dificuldades encontradas por vários autores em repetir alguns resultados partindo de condições similares.

Neste capítulo pretendemos apresentar informações que venham a contribuir para uma melhor interpretação e reprodução dos resultados.

A - Preparação das Amostras

O nióbio foi obtido da Materials Research Corporation e após um refinamento por zona (seis passagens) em um forno de feixe eletrônico num vácuo de  $10^{-4}$  torr, (Rice University, Houston - Texas) dois cilindros de nióbio de 26 cm de comprimento por 0,3 cm de diâmetro foram obtidos apresentando uma pureza de 99,9% onde a impureza predominante é tântalo.

Destes dois cilindros, quatro amostras (Nb1, Nb2, Nb3 e Nb4) foram cortadas (82 x 3 mm) em um molde de latão com serra e as bordas lixadas. As pontas dos dois cilindros originais (2,5 cm) foram removidas por conterem maior concentração de impurezas devido ao método de refinamento<sup>(15)</sup>. Duas destas amostras (Nb1 e Nb2) tiveram suas bordas arredondadas, usando carborundum de diversas granulações para que tomassem uma forma aproximadamente elipsoidal e assim tivessem seu coeficiente de desmagnetização, D, decrescido (ver medida de magnetização).

Através de diagramas de Laue verificamos que as quatro amostras eram mono-cristalinas, e possuem a direção  $[\bar{111}]$  ao longo do eixo do cilindro.

Analisando uma amostra com micro-sonda observamos que

a superfície desta apresentava ondulações, com uma largura média de 55 $\mu$ . Paralelamente, acompanhando no microscópio ótico, através de fotos com aumentos de 90 e 180 vezes (pag. 9 ), observamos que todas as amostras apresentavam estas mesmas ondulações de superfície (ver tratamento de superfície).

Na limpeza das amostras, antes de cada medida (magnetização, tratamento térmico, polimento químico ou difusão), utilizou-se tricloroetileno, álcool etílico e éter de petróleo, nesta ordem.

Entre cada medida ou tratamento, a amostra ficou exposta ao ar no máximo por 55 minutos e no mínimo 5 minutos, a menos que tenha sido exposta propositalmente por um período mais longo.

#### B - Medida de Magnetização

Para obtermos a curva de magnetização nos utilizamos do método de galvanômetro balístico<sup>(16)</sup>, onde a amostra supercondutora, sob um campo magnético externo, ao ser removida do centro de uma bobina "pick-up", gera nesta última uma força eletromotriz devido a variação de fluxo magnético (esquema pag. 10).

O campo magnético externo é fornecido por uma bobina supercondutora (75kG High Homogeneity Cryomagnetic System, Oxford), apresentando uma homogeneidade de 99,25% em 12 cm ao longo do eixo do campo magnético (medida usando NMR) (pag. 11).

A bobina supercondutora é alimentada por uma fonte de corrente (0-60 amp DC Stabilised Power Supplies, Oxford) acoplada a um gerador linear (Electro-Mechanical Sweep Generator, Oxford) que apresenta uma reta de calibração dada por

$$H = 1120 \text{ Hp}$$

$$H - \text{cm gauss}$$

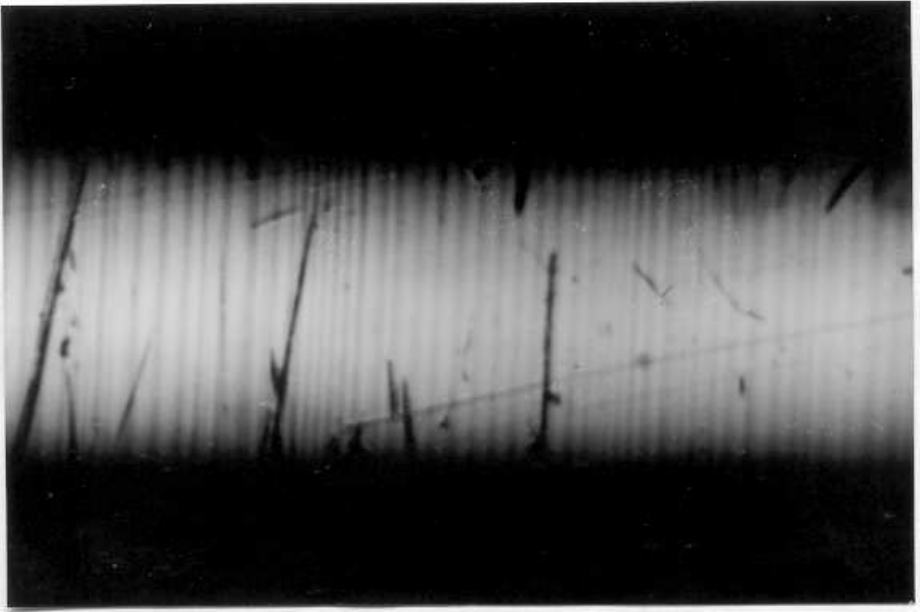


FIG. 1 - 90X

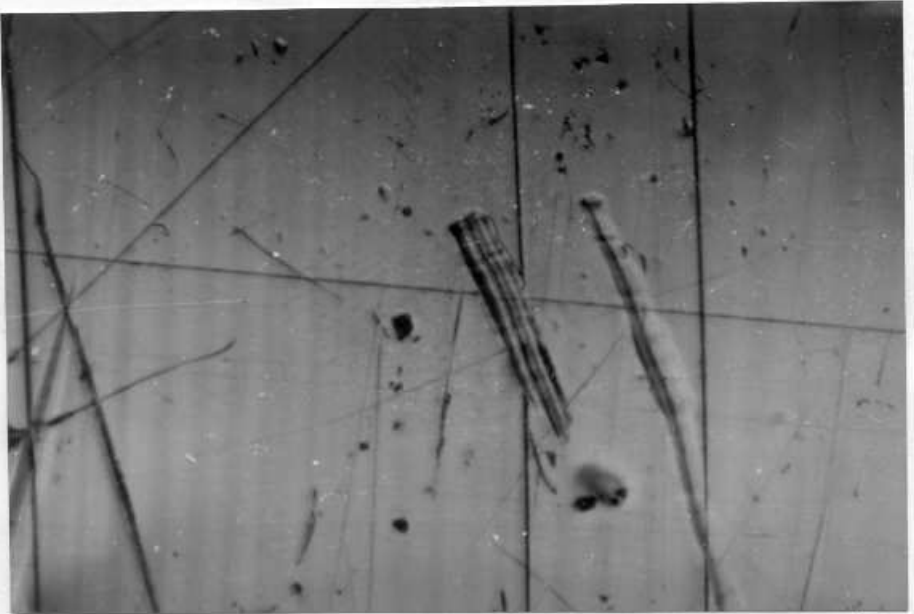
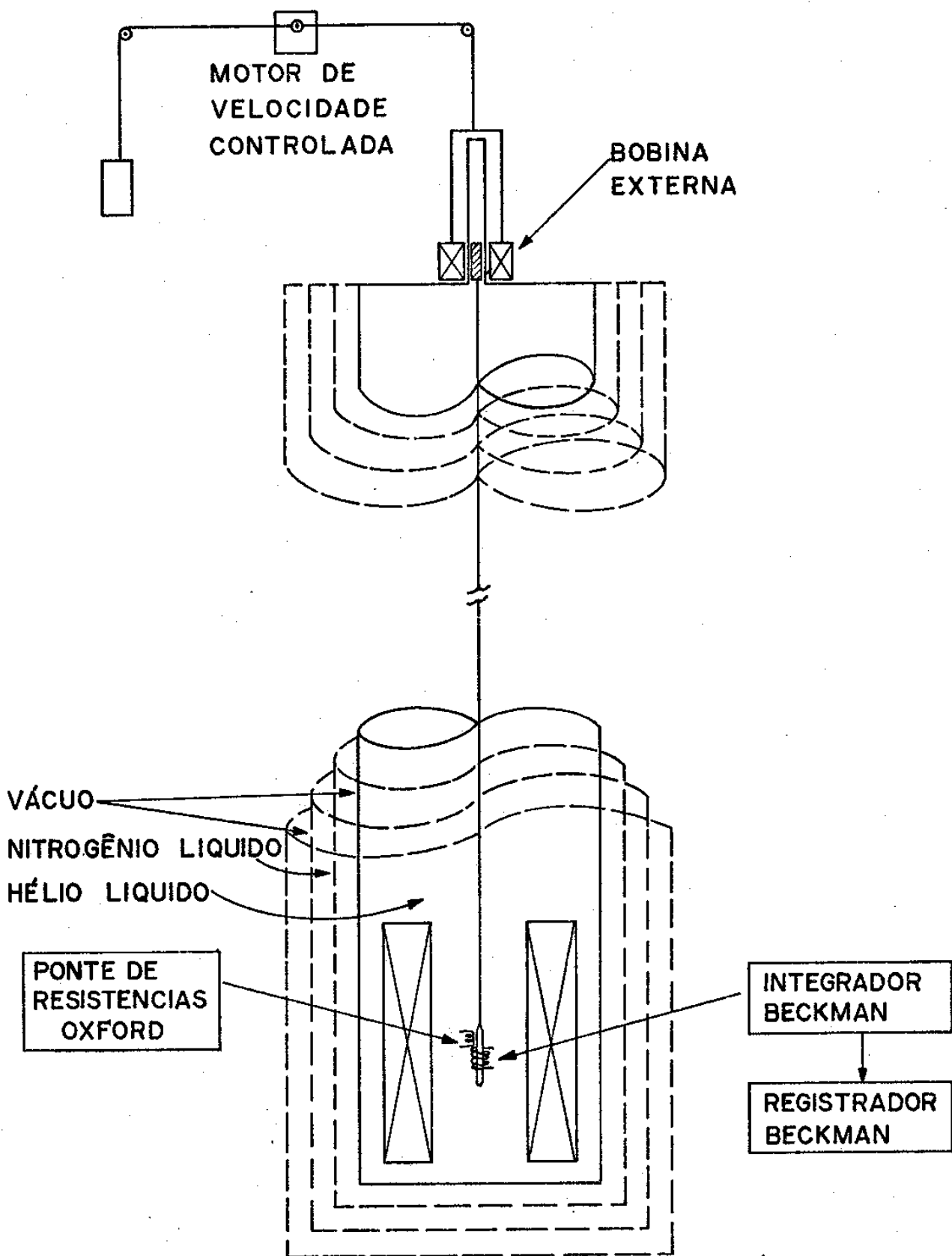
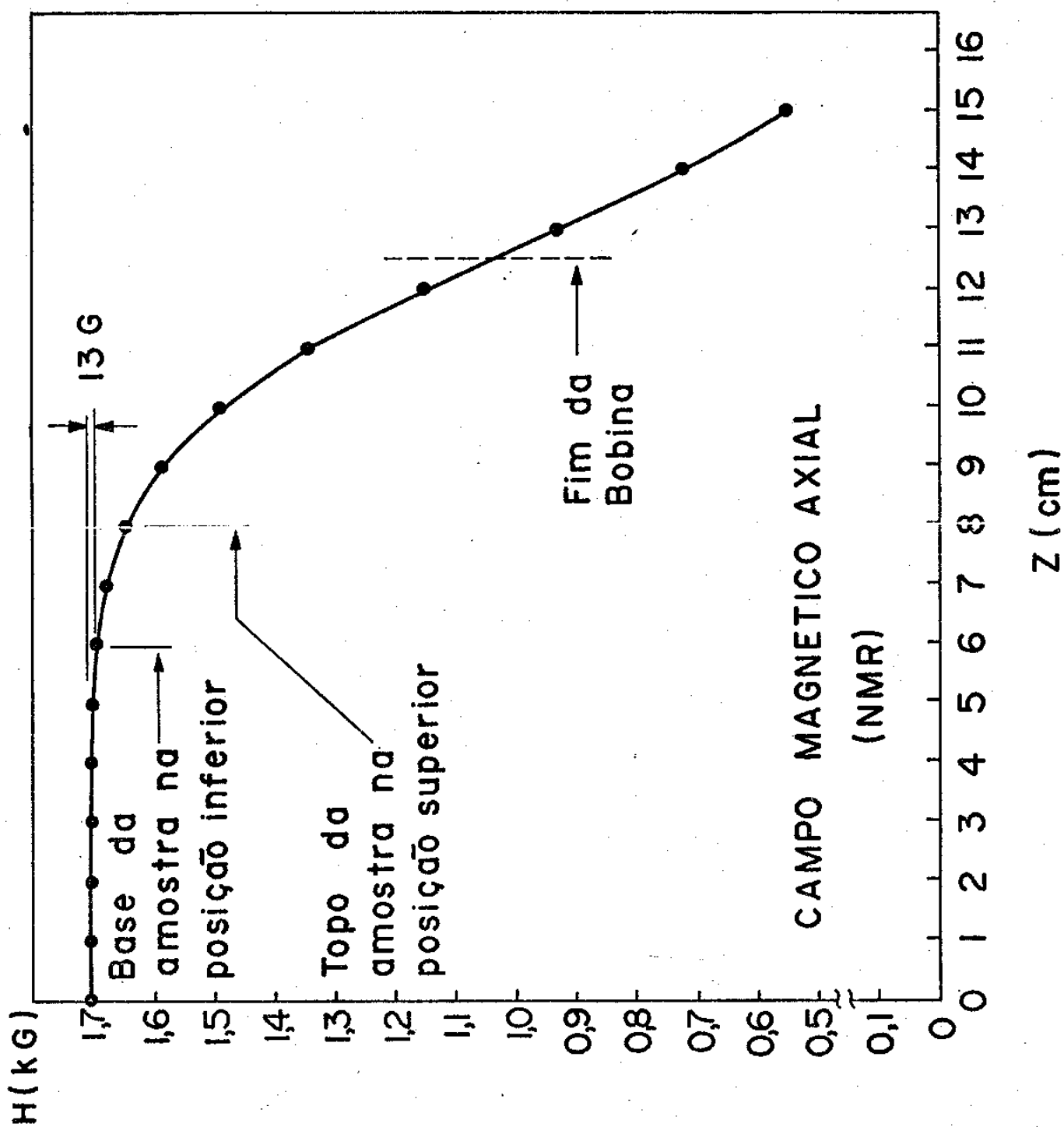


FIG. 2 - 180 X





H<sub>p</sub> - leitura no helipot do gerador linear

que deixa de ser válido para campos menores de 500 gauss, pois para estes valores a não linearidade da corrente torna-se efetiva (>5%).

A força eletromotriz induzida na bobina pick-up (3210 voltas, fio de cobre nº 36,  $r_{\min}=3,5\text{mm}$ ,  $r_{\max}=7\text{mm}$ ,  $h=20\text{mm}$ , localizada a 35 mm abaixo do centro geométrico da bobina supercondutora) é integrada (Integrating Strain Gage Coupler, Beckman, Type 9825) e registrada (Type RS Dynograph, Beckman) para cada valor de campo fixo. A magnitude do sinal, captado por este sistema, varia de 1 mV a 10  $\mu\text{V}$ , tendo esta limitação inferior devido ao grande "drift" do integrador a esta sensibilidade, no entanto, isto não afeta a determinação do campo crítico superior,  $H_{c2}$ .

O suporte de amostra é um cilindro de latão oco onde é inserida a amostra e fixada com uma bucha do mesmo material. Este suporte é preso a uma haste de inox que tem na sua extremidade, no topo do sistema criomagnético, um cilindro de ferro (5 x 1,5 cm) que é magnetizado por uma bobina externa ao sistema (3670 voltas, fio de cobre nº 24). Esta pode mover-se na direção vertical, retirando a amostra do centro da bobina pick-up (a extremidade inferior da amostra dista 35 mm do centro da bobina pick-up), formando assim o acuator.

Junto a amostra há um resistor de carbono (1/2 watt Allen-Bradley,  $500 \pm 2\Omega$  a 296°K) para a leitura da temperatura (4,2°K e  $1,6 \pm 0,2$ °K) (Resistance Thermometer Bridge, Oxford).

O eixo da amostra forma um ângulo menor que 0,7° com o campo magnético externo. Para diminuir o coeficiente de desmagnetização, D,

$$H_{\text{int}} = \frac{H_{\text{ent}}}{1 - D}$$

as bordas de duas amostras (Nb1 e Nb2) foram arredondadas para que -  
tomassem a forma de um elipsóide de revolução, obtendo-se um coefici-  
ente de magnetização da ordem de  $10^{-3}$

$$D = \left( \frac{1}{e^2} - 1 \right) \left[ \frac{1}{2e} \log \left( \frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right]$$

e = excentricidade

Este coeficiente é praticamente nulo, pois com este va-  
lor o campo interno difere do externo em 0,1%, o que é menor que o  
erro experimental.

Após cada levantamento da curva de magnetização era ne-  
cessário aquecer o sistema à temperatura  $>20^{\circ}\text{K}$  para voltarmos as mes-  
mas condições iniciais, devido ao fluxo retido da amostra e da bobina  
(este efeito foi ainda observado quatro dias após a transferência  
de hélio, neste sistema).

Nesta técnica de medida (galvanômetro balístico) é ne-  
cessário remover a amostra pelo menos 15 vezes para obtermos um si-  
nal constante, para cada valor de campo (ver capítulo III, fig.12 e 13  
pag. 30 ).

Tentou-se desenvolver um método estático com campo ex-  
terno variável e duas bobinas pick-up axiais de enrolamentos opostos  
(1674 voltas cada, fio nº 36), de modo a captarmos diretamente, num  
registrador X-Y, a curva de magnetização. Mas devido a impossibilidade  
de obter-se duas bobinas perfeitamente antisimétricas, bem como a  
dificuldade em adaptarmos um circuito de compensação para as bobinas  
num campo, gerado por uma bobina supercondutora, que tem a sua forma  
variável com o próprio campo<sup>(17)</sup>, nos levaram a abandonar este méto-  
do. Está em desenvolvimento um magnetômetro de eixo vibrante (Fonner).



## C - Tratamento Térmico

O sistema de tratamento térmico consiste de um conjunto de vácuo e uma fonte de energia térmica. O conjunto de vácuo é composto de uma bomba mecânica (Duo-Seal Vacuum Pump, Welch, 140l/min 2 estágios, modelo 1402) seguida de uma bomba de difusão (Speedivac Vapour Pump, Edwards, 600 l/s, 6 polegadas, modelo E04) e, diretamente ligada a sua entrada, está uma válvula pneumática (Veeco, modelo PR-400-P) com selagem Wilson acoplado a um bellows com vácuo entre os O rings para diminuir a razão de vazamento. Esta válvula foi introduzida para selar a amostra em alto vácuo no caso de faltar energia elétrica. Após esta válvula há um trap de nitrogênio líquido (Edwards, modelo NTM4), um medidor de alto vácuo (Cold Cathode Gauge, Varian, modelo NRC 855) e o sistema de suporte e aquecimento da amostra (esquema pag. 15). Após a bomba de difusão, toda a parte interna do conjunto é de aço inoxidável.

Como fonte de energia térmica usamos um gerador indutivo de rádio frequência (Politron, 5 kw, modelo I-5,0, 450kHz), do qual o circuito de adaptação de impedância externo foi removido. Assim podemos atingir temperaturas mais altas, com a bobina externa distante (80 cm) do forno indutivo. A bobina externa que forneceu a mais alta temperatura tem as seguintes dimensões: 90 mm de altura, 6 mm diâmetro interno, 3 mm diâmetro do tubo de cobre, 5 mm de passo, colocada dentro do sistema de alto vácuo. Várias formas de bobinas foram testados bem como a colocação da bobina fora do sistema de vácuo e mesmo a técnica de levitação da amostra, mas a que surtiu melhor efeito é a descrita acima.

Com este sistema de tratamento térmico conseguimos atingir a temperatura de  $1900 \pm 20^{\circ}\text{C}$  (corrente de placa 0,94 Amp, corrente de grade 80 mA, reostato 120 volts) em um vácuo de  $5 \times 10^{-9}$  torr

GERADOR INDUTIVO

ÁGUA

TUBO DE COBRE

TEFLON

"O"RINGS

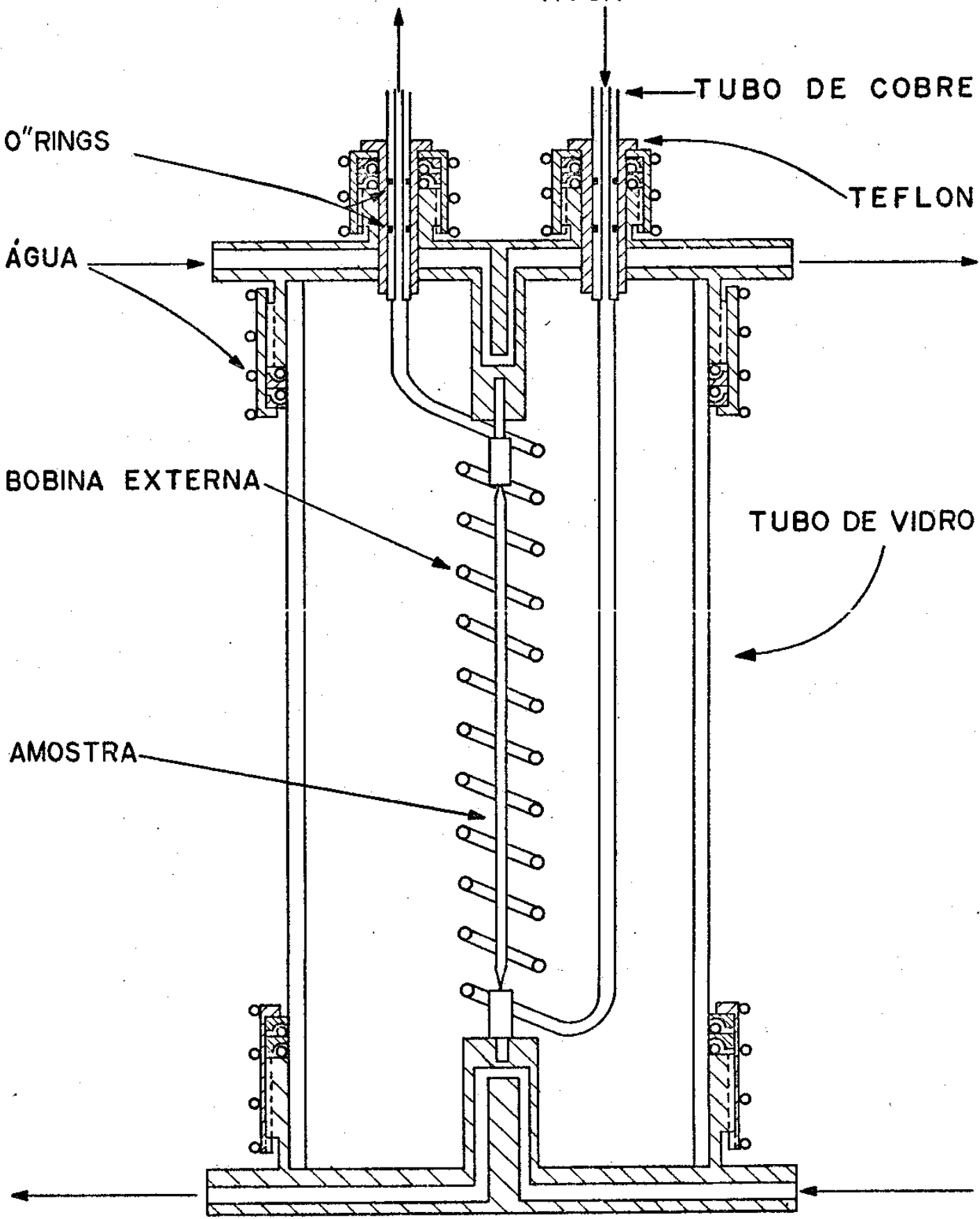
ÁGUA

BOBINA EXTERNA

TUBO DE VIDRO

AMOSTRA

VÁCUO



durante várias horas. Tentamos melhorar o sistema de vácuo, montando um conjunto com uma bomba mecânica e duas bombas de difusão em série (4 e 6 polegadas) e dois traps de nitrogênio, mas não houve nenhuma melhora apreciável.

A leitura da temperatura foi feita através de um pirômetro ótico (Optical Pyrometer, Yokogawa Electric Works, modelo - 2674) e feita a correção para o nióbio (temperatura de brilho x temperatura real).

Os suportes da amostra (pag. 15 ) são também de nióbio para evitar a contaminação da amostra por impurezas estranhas ao metal. O suporte superior é livre para mover-se na direção vertical para evitar a formação de tensões na amostra devido a sua dilatação. Os suportes e as vedações com O ring são todas refrigeradas a água ( $-17^{\circ}\text{C}$ ), bem como a bobina externa.

O tempo necessário para aquecer a amostra à temperatura desejada, mantendo sempre um vácuo  $\leq 10^{-8}$  torr, oscilou entre 22 a 96 minutos.

Nas temperaturas do tratamento térmico ( $1600-1900^{\circ}\text{C}$ ) a amostra apresentava um gradiente de temperatura ao longo de seu eixo de no máximo  $100^{\circ}\text{C}$ , sendo a parte central da amostra a mais aquecida. Este efeito torna-se mais sensível quanto menor for a temperatura.

Após atingirmos o tempo determinado para cada tratamento, a temperatura era decrescida bruscamente e a amostra permanecia em alto vácuo por mais de uma hora para termos a certeza de que a amostra estava a temperatura ambiente.

Devido a pressão de vapor do Nb e NbO a estas temperaturas (ver análise, pg. 47 ), podemos observar um fino depósito destes materiais nas paredes do tubo de vidro que envolve o sistema de aquecimento, material este evaporado da amostra.

#### D - Tratamento de Superfície

Por serem as condições da superfície do nióbio fator relevante na medida das propriedades supercondutoras, dedicamos maior atenção a este fato. E, para análise deste efeito fizemos vários polimentos químicos nas amostras, usando uma solução cuja composição é uma parte de ácido fosfórico (85%  $H_3PO_4$ ), uma parte de ácido hidrofúorídrico (55% HF) e uma parte de ácido nítrico (65%  $HNO_3$ ), misturados nesta ordem<sup>(18)</sup>. A função do ácido fosfórico parece ser somente a de um moderador da reação, pois uma solução sem este ácido dá o mesmo acabamento final que a anterior, no entanto, a reação se dá de uma forma violenta.

A amostra a ser polida era completamente imersa na solução (150 cm<sup>3</sup>) e agitada continuamente através de uma pinça de polietileno, dentro de recipiente do mesmo material.

Após atingirmos o tempo desejado de polimento, a amostra era imediatamente lavada em água corrente por vários minutos. A temperatura da solução durante os polimentos estava entre 20 e 40°C.

A quantidade de material removido durante o polimento é da ordem de 15 microns por minuto. E a quantidade de material removido inicialmente aumenta com a quantidade de danos existentes na amostra e o polimento não se inicia enquanto a camada avariada não for removida<sup>(18)</sup>.

Procurando um tempo ótimo de polimento, acompanhando no microscópio ótico (pag.18,19,20), notamos que as ondulações da superfície parecem desaparecer logo após o primeiro minuto de polimento, o que nos leva a crer que as ondulações superficiais tem origem no método utilizado para crescer o cristal. O forno de feixe eletrônico possui um sistema de rêsca sem fim que apresenta um "backlash" não -



FIG.3 - Sem polimento - 180X



FIG.4 - 1 minuto de polimento - 180X

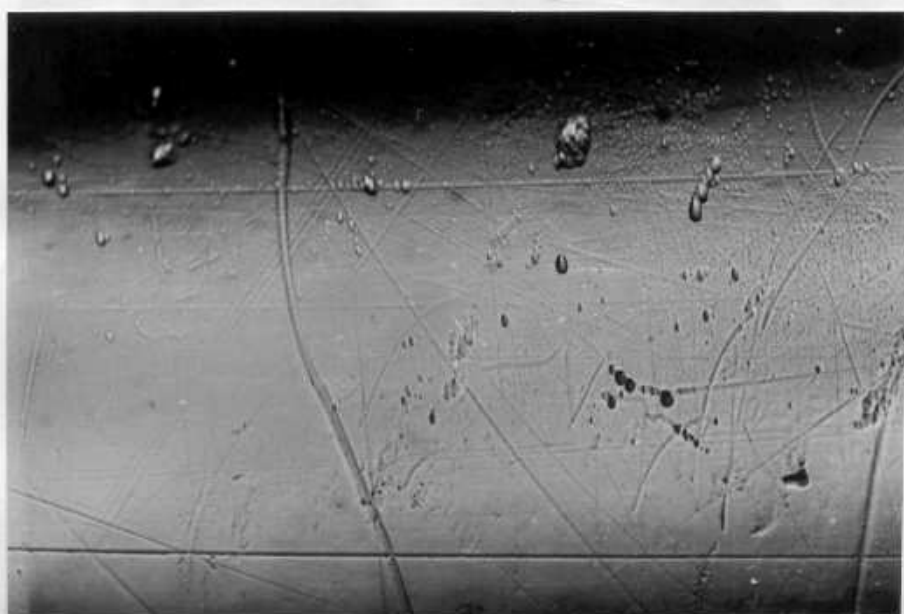


FIG.5 - 2 minutos de polimento - 180X

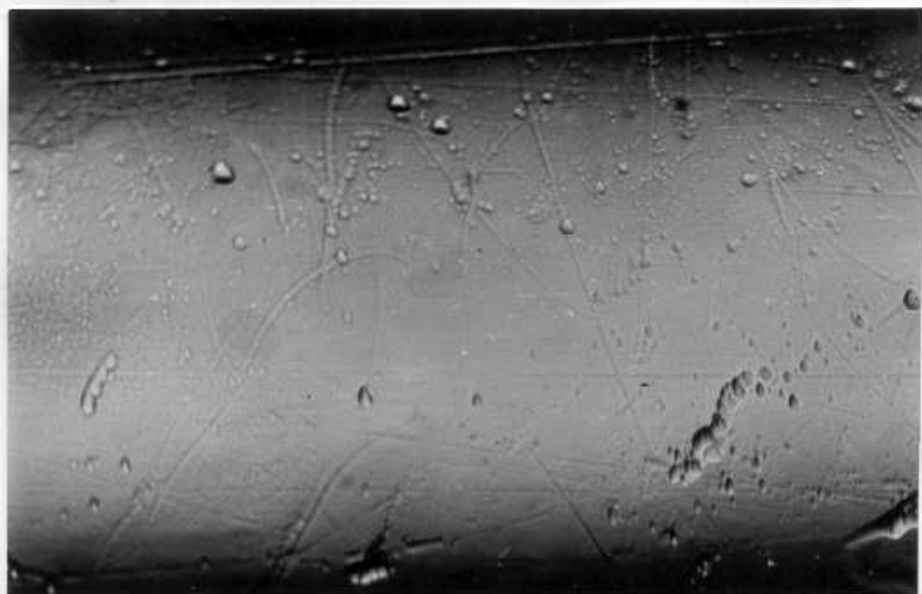


FIG.6 - 3 minutos de polimento - 180X

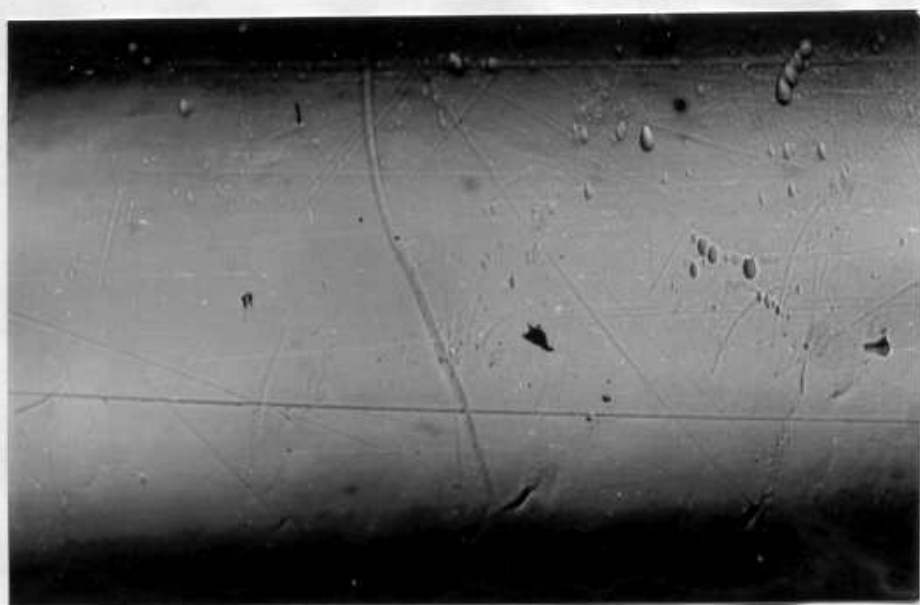


FIG.7 - 4 minutos de polimento - 180X

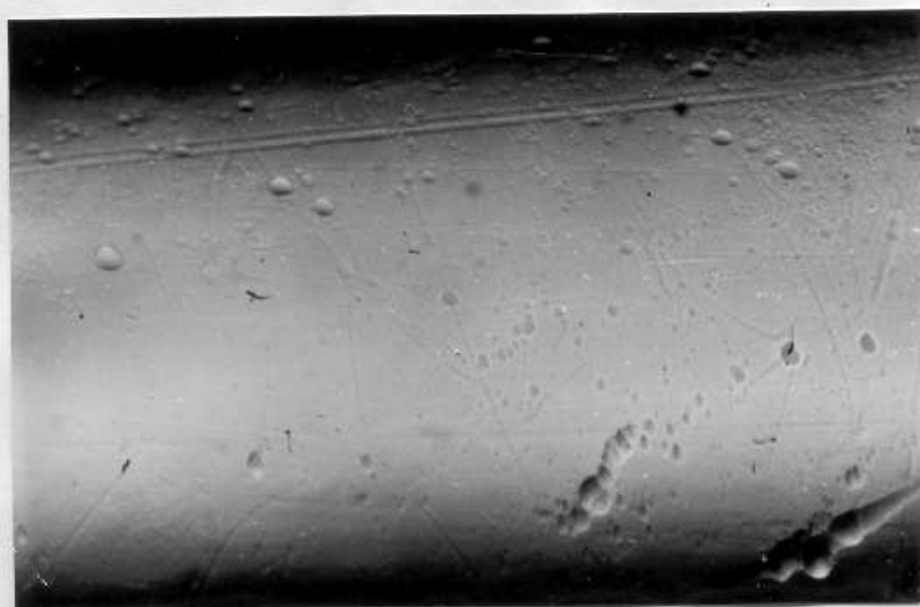


FIG.8 - 5 minutos de polimento - 180X

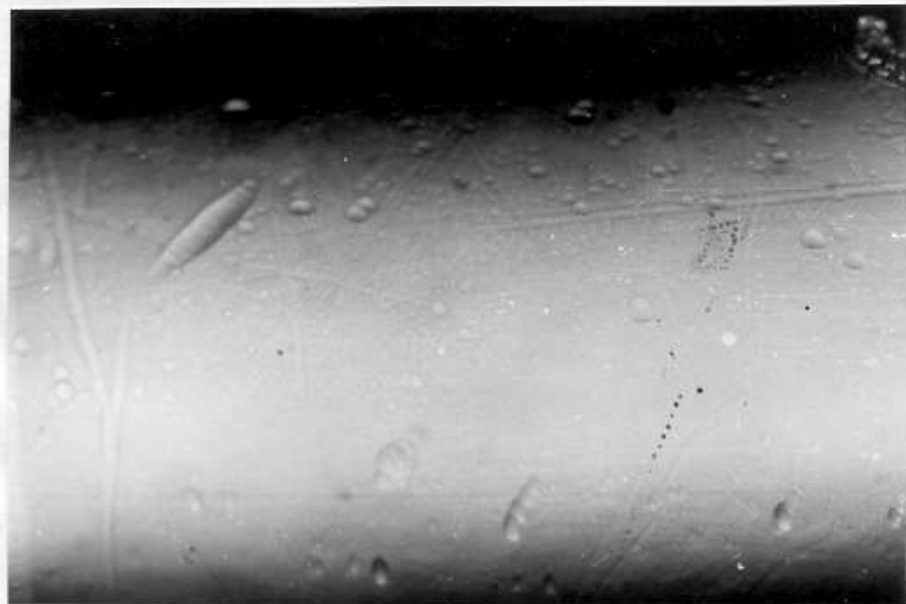


FIG.9 - 6 minutos de polimento - 180X

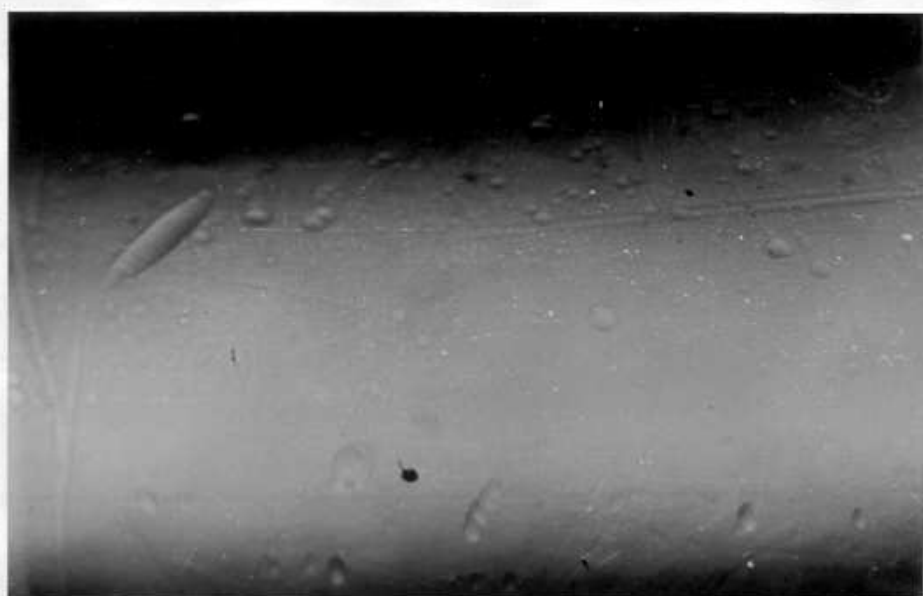


FIG.10 - 7 minutos de polimento - 180X



FIG.11 - 4 minutos de polimento - 90X

nulo, que pode ser o responsável por estas ondulações<sup>(19)</sup>. Analisando em micro-sonda (SEMA - Scanning Electron Microanalyser, XMA-5B, Hitachi Perkin Elmer) uma secção transversal da amostra não foi possível detectar qualquer flutuação na densidade de impurezas. De modo que estas ondulações devem ter no máximo uma altura de 15 $\mu$ .

Tentou-se determinar esta altura através de um rugosímetro (pag.22), mas esta técnica mostrou-se inadequada, talvez por que o nióbio é um metal muito mole em relação a agulha do rugosímetro.

Pode-se notar também com o polimento químico, o surgimento de "etch pits" (Fig. 11, pag. 20), que tendem a se formar ao longo das dislocações naturais<sup>(20)</sup>, o que indicaria que estas possuem uma direção preferencial perpendicular ao eixo de amostra [III], mas estes etch pits podem ter origem devido ao movimento das bolhas durante a reação.

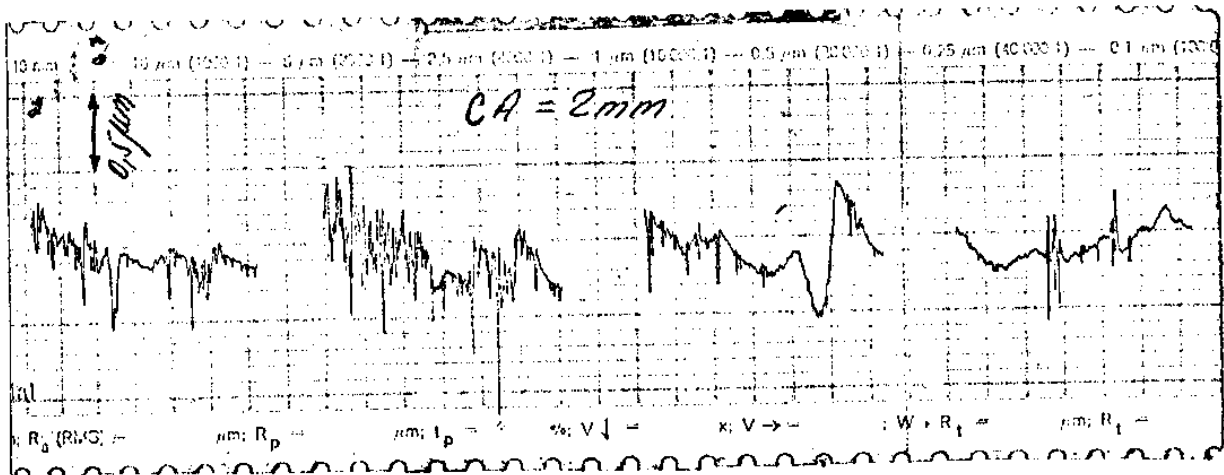
#### E - Difusão de Hidrogênio

O equipamento para a difusão de hidrogênio consiste de duas partes distintas: o analisador e o difusor de hidrogênio (esquema pag. 23).

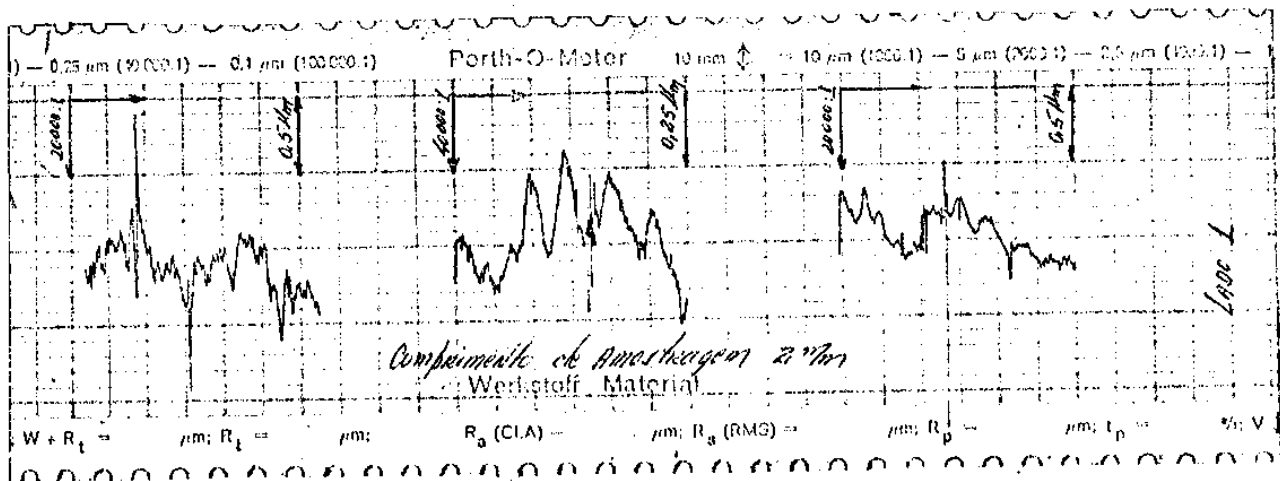
No analisador (Hydrogen Determinator, Leco, modelo 586-100) a amostra é colocada em um sistema evacuado cuja pressão inicial ( $P_1$ ), normalmente zero ( $10^{-3}$  torr), é determinada através de um medidor McLeod. Calor é aplicado a amostra, e gases (H, N, CO, etc) são liberados devido a combinação de vácuo e calor, e a nova pressão ( $P_2$ ) é lida no medidor McLeod.

Estes gases são obrigados a circular através de um óxido de cobre especial e uma substância anidra, com auxílio de uma bomba de difusão de mercúrio. O óxido de cobre converte o hidrogênio em água e esta é absorvida pela substância anidra, permanecendo uma pressão ( $P_3$ ) devido aos gases restantes. Então, a diferença  $P_2 - P_3$  nos

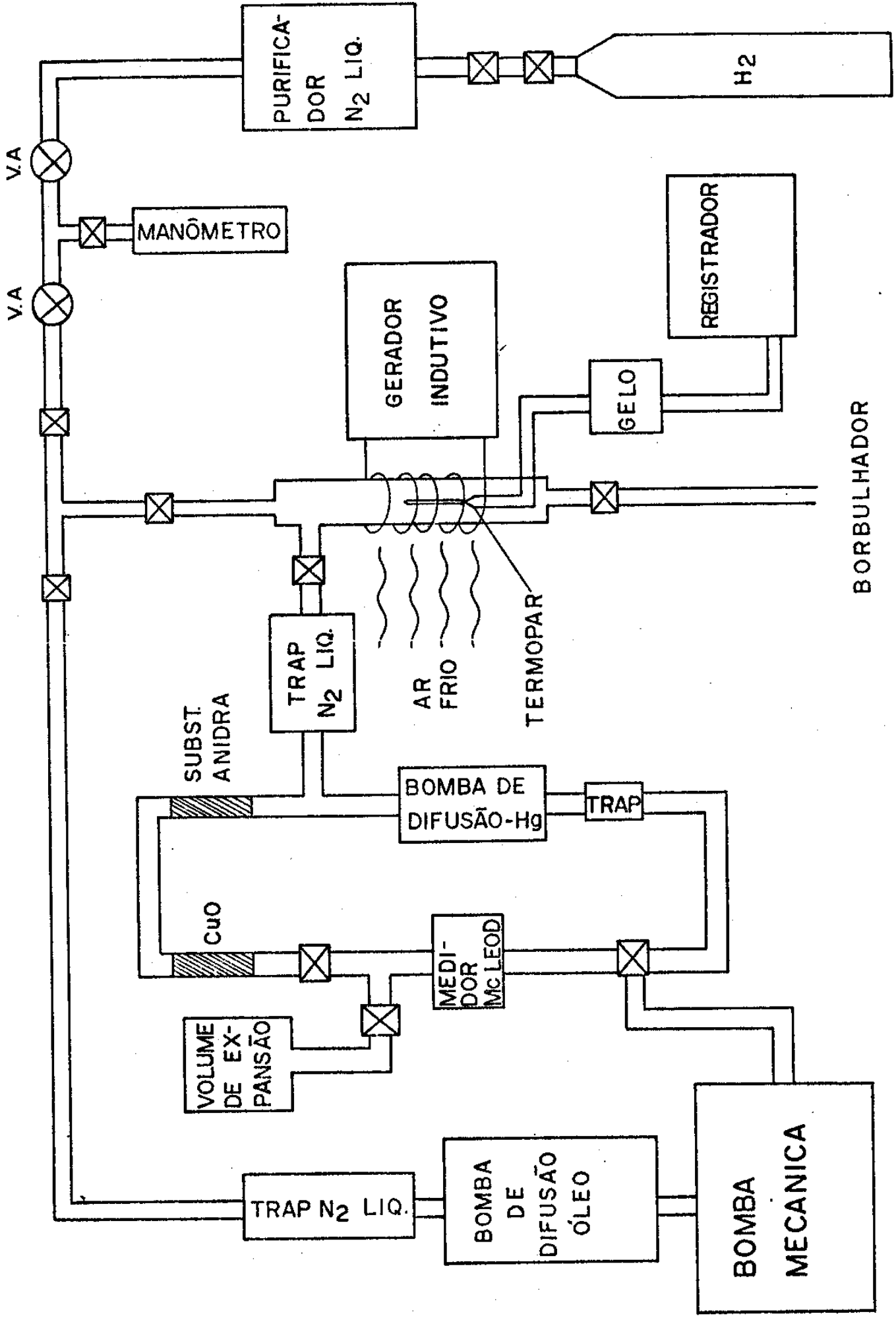




AMOSTRA SEM POLIMENTO



AMOSTRA COM POLIMENTO (1,5 min.)



dá somente a pressão devido ao hidrogênio. Com este valor podemos calcular a quantidade de hidrogênio contido na amostra:

$$\text{ppm H}_2 = \frac{P V_s M \times 1000}{R T W \times 760}$$

P = pressão corrigida, em microns ( $P_2 - P_3 - \text{BLANK}$ )

$V_s$  = volume pequeno, ml

M = peso molecular do hidrogênio (2,016)

R = constante dos gases (82,05 ml.atm/ $^{\circ}\text{K mol}$ )

T = temperatura de calibração do volume pequeno,  $^{\circ}\text{K}$

W = peso da amostra, em gramas.

Desde que  $V_s$ , M, R e T podem ser consideradas constantes, uma fórmula simplificada pode ser usada:

$$\text{ppm H}_2 = K \frac{P}{W}$$

para o nosso sistema, obtemos

$$\text{ppm H}_2 = (0,0228 \pm 0,003) \frac{P}{W}$$

com  $V_s = 207,2 \pm 0,1$  ml ( $T = 20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ )

Caso a quantidade de gases liberados pela amostra seja grande ( $P_2 > 400\mu$ ) é necessário usarmos um volume de expansão,  $V_1$ , e a fórmula fica modificada para

$$\text{ppm H}_2 = K \frac{V_1}{V_s} \frac{P}{W}$$

onde obtemos

$$\text{ppm H}_2 = (0,136 \pm 0,002) \frac{P}{W}$$

com  $V_1 = 1236,8 \pm 0,1$  ml ( $T = 20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ )

Quando a amostra é colocada no sistema evacuado (Duo - Seal Vacuum Pump, Welck, modelo 1402) e aquecida por rádio frequência

(Politron, 5 kw , modelo I-5,o), esta amostra aquece as paredes de vidro existentes ao seu redor e estas por sua vez liberam gases, provocando um blank que contribui para a pressão total do sistema. Este blank foi minimizado colocando um ventilador dirigido as paredes do tubo reagente, e o seu valor foi determinado em função do tempo de aquecimento (pag. 26 ) para que se fizessem as correções necessárias à pressão.

Uma das maiores dificuldades apresentadas por este - analizador é o fato de ele possuir uma bomba de difusão de mercúrio refrigerada a água. Pois, estando o conjunto a uma pressão interna  $\leq 10^{-3}$  torr à temperatura ambiente, o vapor de mercúrio contaminará - todo o sistema (pressão de vapor de mercúrio:  $7 \times 10^{-3}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ ). Para evitar esta situação colocamos um trap de nitrogênio líquido entre o tubo reagente e o sistema de análise<sup>(21)</sup>.

O suporte da amostra é um tubo de quartzo no qual a amostra é introduzida parcialmente e apoiada em um termopar de platina-platina ródio. Onde a leitura da temperatura é feita, usando - um registrador (HP, modelo 7100B), tendo como referência gelo fundido.

Devido ao mau contato entre a amostra e o termopar a temperatura registrada era menor ( $150^{\circ}\text{C}$  em  $900^{\circ}\text{C}$ ) que a real, como foi confirmado com o pirômetro ótico, sendo que esta diferença diminui quanto menor for a temperatura.

A difusão de hidrogênio foi feita usando um fluxo contínuo de hidrogênio passando pela amostra aquecida a uma determinada temperatura. Usou-se esta técnica para evitar que os gases liberados pelas paredes de vidro contaminassem a amostra, uma vez que, são arrastados pelo fluxo de hidrogênio.

SISTEMA DE ABSORÇÃO X BLANK

PH<sub>2</sub>=275 mm Hg

E.G.C- ABERTAS

tr=90s

d= n° de doses de H<sub>2</sub>

d=5

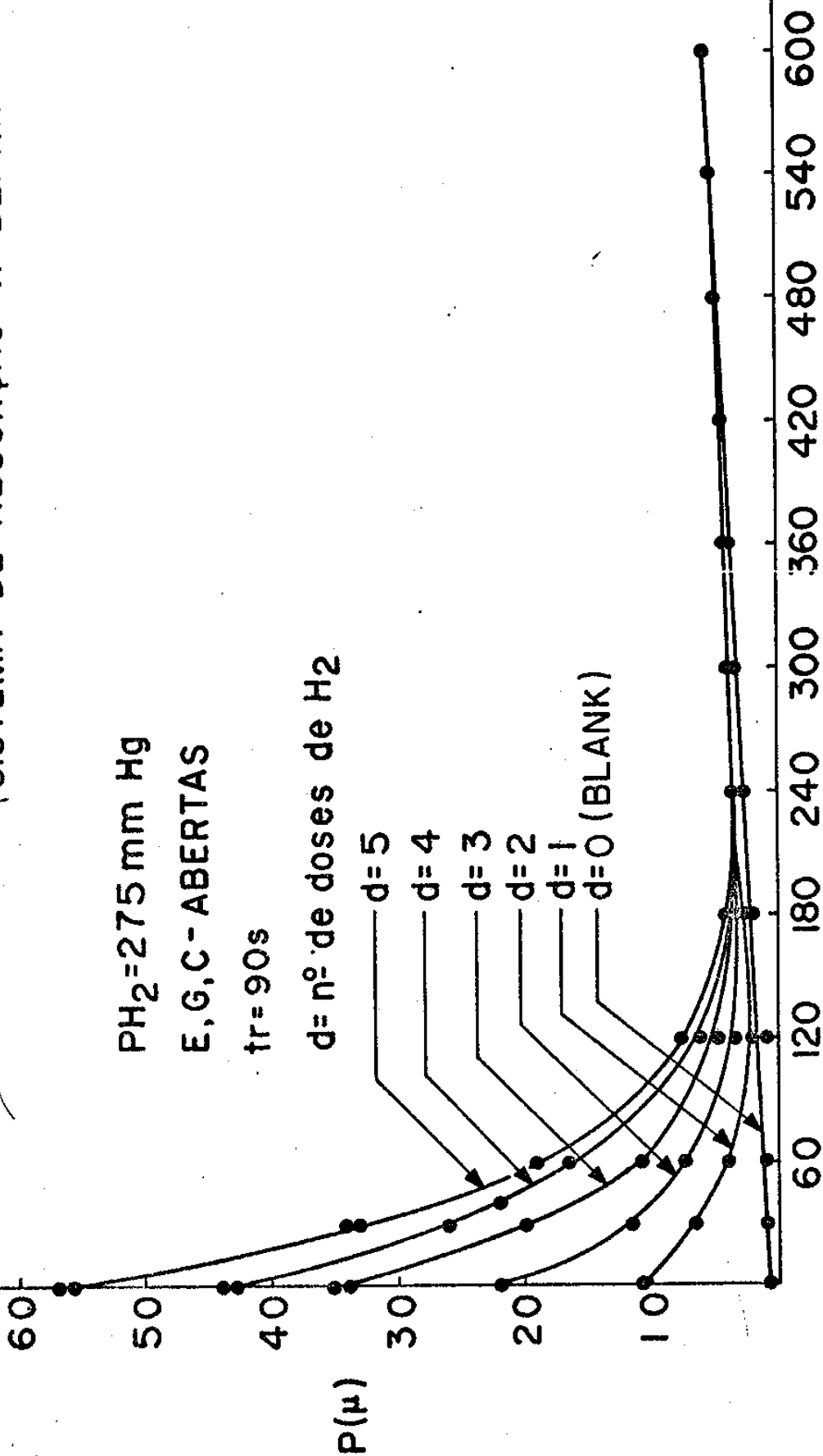
d=4

d=3

d=2

d=1

d=0 (BLANK)



t(s)

O hidrogênio (comercial) utilizado passava por uma serpentina de cobre imersa em nitrogênio líquido retendo grande parte das impurezas existentes (hidrocarbonetos, água, etc). Logo após - passava por um sistema de válvulas de agulha e manômetro para o controle de fluxo, ia para o tubo reagente e era liberado através de um borbulhador de mercúrio.

As difusões foram feitas com o fluxo à pressão de uma atmosfera. Após atingirmos o tempo desejado de difusão o forno induativo era desligado abruptamente e deixavamos o fluxo de hidrogênio circular por mais meia hora.

As temperaturas de difusão oscilaram entre 100 e 400°C e as de extração de hidrogênio entre 700 e 1150°C. Não houve necessidade de fazer circular o gás extraído através do conjunto absorvente pois ele era constituído basicamente de hidrogênio (>99,7%) , isto se deve ao fato de o trap reter as impurezas liberadas (blank).

Em algumas amostras determinamos a quantidade de hidrogênio pela diferença de peso, através de uma balança de precisão (um centésimo de miligrama), já que a quantidade de hidrogênio dissolvido (da ordem de miligrama) é suficiente para ser medida por este método. Enquanto o analisador pode indicar uma variação de até uma parte por milhão, em peso, na concentração de hidrogênio difundido (ver capítulo IV).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A - Apresentação

A magnetização foi medida antes e após cada tratamento sofrido pelas quatro amostras. Os tratamentos aplicados em cada amostra (ver tabelas I - IV) são os descritos no capítulo anterior, além do envelhecimento que consiste simplesmente em expor a amostra à atmosfera por vários dias, à temperatura ambiente.

As curvas de magnetização foram levantadas tantas vezes quantas necessário para obtermos uma boa reprodutibilidade nos resultados. Em todas as amostras a magnetização foi medida a  $4,2^{\circ}\text{K}$  e em algumas amostras Nb1, Nb1 P1, Nb2 P1 e Nb2 P2 (fig.14 e 15) mediu-se também a  $1,6 \pm 0,2^{\circ}\text{K}$ .

Na obtenção destas curvas de magnetização, mesmo com a amostra sendo agitada, não notamos nenhuma flutuação na temperatura durante as medidas, dentro da sensibilidade da leitura.

Em todas as curvas de magnetização medidas partimos de  $H = 0$  e  $-4 \pi M = 0$ . Inicialmente, crescendo o campo, a curva apresenta uma inclinação perfeitamente diamagnética ( $\chi = 1/4\pi$ ), e a um certo valor ( $H_{c1}$ ), o campo começa a penetrar até ocupar toda a amostra ( $H_{c2}$ ). Em nossas medidas, continuamos a crescer o campo a valores da ordem de  $9000 \text{ Oe}$  ( $\sim 3 H_{c2}$ ), a fim de termos a certeza que toda a supercondutividade foi distribuída (supercondutividade superficial), para aí então, decrescemos o campo até  $H = 0$ . O valor  $+4 \pi M$  em  $H = 0$  determina o momento remanente ( $m_r$ , em gauss) da amostra. Em algumas amostras (fig.17b) tornamos a crescer o campo, e obtivemos novamente uma linha diamagnética paralela à curva inicial. Observamos, também, que a região determinada por esta curva e a de campo decrescente, é única para cada amostra, ou seja, tanto aumentando como diminuindo o campo externo, não mais conseguire-

mos sair desta região, de acordo com resultados obtido por outros autores (22, 23).

Na obtenção de cada ponto da curva de magnetização notamos a necessidade de remover a amostra pelo menos 15 vezes do centro da bobina pick-up até termos um sinal de valor constante (fig.12 e 13). Pois, observamos que a agitação da amostra, em um campo magnético fixo, faz com que o sinal diminua (aumente) com campo crescente (decrecente), atingindo um valor constante no tempo, permanecendo inalterado mesmo se continuarmos a agitar a amostra. Este efeito se mostra mais pronunciado nas vizinhanças de  $H_{c1}$  e permanece ao longo de toda a curva com campo decrescente. Um exemplo deste efeito pode ser observado comparando as curvas de magnetização da amostra  $Nb_4Hl$  (fig.18b e 18c), onde na primeira (fig. 18b) removemos a amostra poucas vezes (1 a 5 vezes), enquanto na segunda (fig.18c) removemos mais de 15 vezes a amostra.

Este aumento da reversibilidade e diminuição da histerese já foi observado em outros trabalhos (24, 25), sendo atribuído ao fato de cedermos energia à amostra quando a agitamos, provocando a libertação das linhas de fluxo (vórtices), que antes estavam retidas nos defeitos existentes na amostra, e assim atingimos um estado de maior equilíbrio<sup>(26)</sup>. Mas, a não homogeneidade do campo magnético pode provocar este mesmo efeito<sup>(27)</sup>, como foi observado colocando um pequeno campo alternado próximo a amostra.

Deste modo, torna-se difícil concluir<sup>(28)</sup> se é o método dinâmico (galvanômetro balístico) ou o estático (bobinas compensadas) que nos dá a reversibilidade real da amostra.

Decidimos escolher como definição experimental de  $H_{c1}$  (tabela I-IV), tanto com campo crescente ( $H_{c1}^+$ ) como com campo decrescente ( $H_{c1}^-$ ), o máximo da curva de magnetização<sup>(29)</sup>. Devido ao fato de algumas curvas apresentarem um grande alargamento desta tran



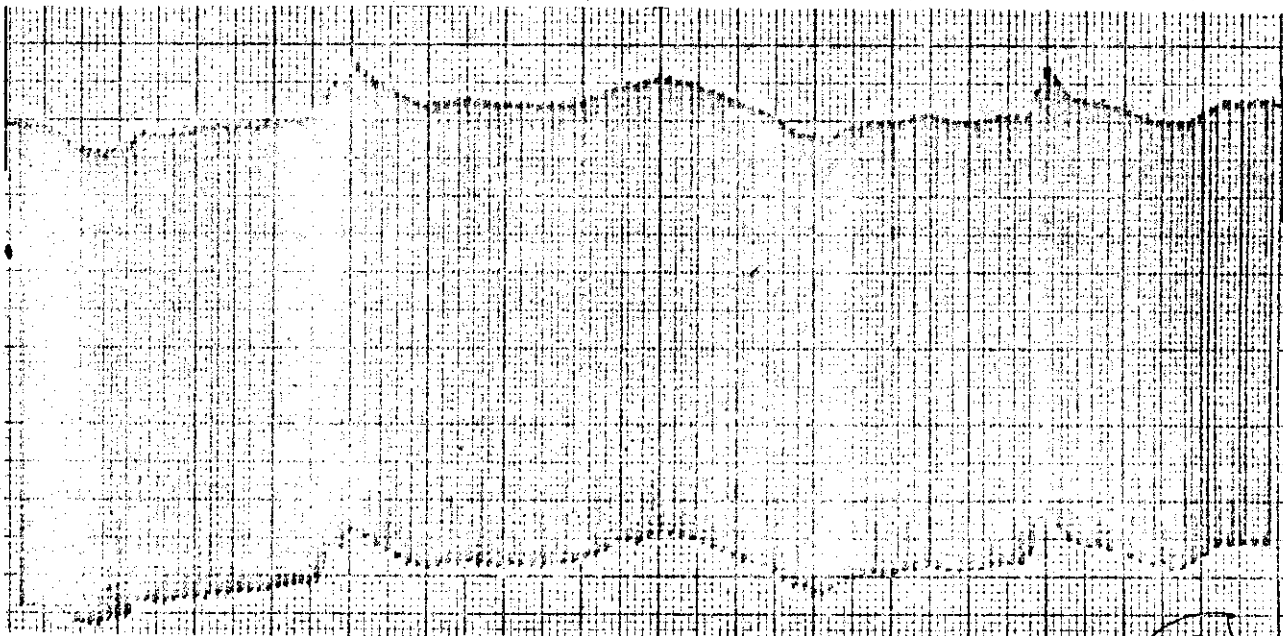


FIG.12 - Amostra Nb3P1 (fig.17b),  $H = 1350$  Oe

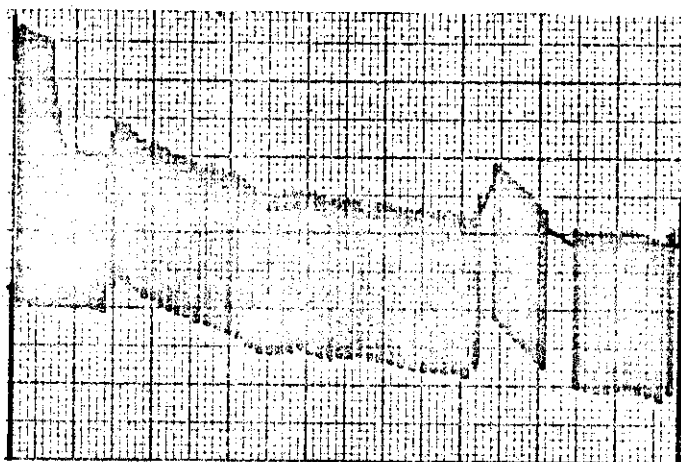


FIG.13 - Amostra Nb4H1 (fig.18c),  $H = 1800$  Oe

sição, torna-se difícil determinarmos com precisão o valor de  $H_{c1}$ . No entanto, se definirmos  $H_{c1}^{(30)}$  como sendo o primeiro ponto que desvia da reta diamagnética, teremos um valor bem menor, e se utilizarmos o valor de  $H_{c1}$ , definido<sup>(31)</sup> como sendo o ponto de interseção do prolongamento das retas que formam este máximo, teremos um valor maior ou igual ao por nós utilizado. Porém este valor nos dá uma boa concordância entre a curva de magnetização experimental e a teórica (ver capítulo IV).

O campo crítico superior  $H_{c2}$  é determinado (fig.17d) - pela diferença na inclinação da parte linear da curva de magnetização<sup>(32)</sup>.

Além dos campos críticos ( $H_{c1}^{\uparrow}$ ,  $H_{c1}^{\downarrow}$ ,  $H_{c2}$ ) e do momento remanente ( $m_r$ ) determinados diretamente da curva de magnetização, calculamos o campo crítico termodinâmico ( $H_c$ ), de algumas amostras, através da relação

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = - \int_0^{H_{c2}} M(H) dH$$

Estas amostras apresentam boa reversibilidade não sendo necessário fazer suposições quanto as correntes de superfície, - efeitos de pinning, etc.

A partir deste campo crítico termodinâmico calculamos os parâmetros de Ginzburg-Landau-Maki<sup>(33)</sup>:

$$K_1 = \frac{H_{c2}}{\sqrt{2} H_c}$$

$$K_2 = \left( \frac{1}{8\pi \left. \frac{dM}{dH} \right|_{H_{c2}}} + \frac{1}{2} \right)^{1/2}$$

1,16

TABELA I

AMOSTRA	HISTÓRICO	T (°K)	Hc1 ↑ (Oe)	Hc1 ↓ (Oe)	Hc2 (Oe)	H3 (Oe)	mR (G)	k2
Nb I	FORMA CILINDRICA	4,2	1380±20	1250±20	3080±40	> 3700	150±20	
	SEM TRATAMENTO	1,6±0,2	1690±20		4240±40	> 5000		
Nb I PI	FORMA ELIPSOIDAL	4,2	1400±20	1150±30	3100±20	3100±20	260±20	
	+4 MIN. DE POLIMENTO	1,6 0,2	1740±20	1650±30	4240±30	4240±30	640±20	
NbIPIEI *	ENVELHECIDA NA ATMOSFERA POR 270 DIAS	4,2	1380±10	1080±20	3100±20	3350±40	280±20	2,2±0,05
	+ 4,3(±0,1)% A.T.DE H2	4,2	1300±20	1180±20	3020±30	5380±40	110±30	2,4±0,05

\* PESO DA AMOSTRA = 5,34974 gr.

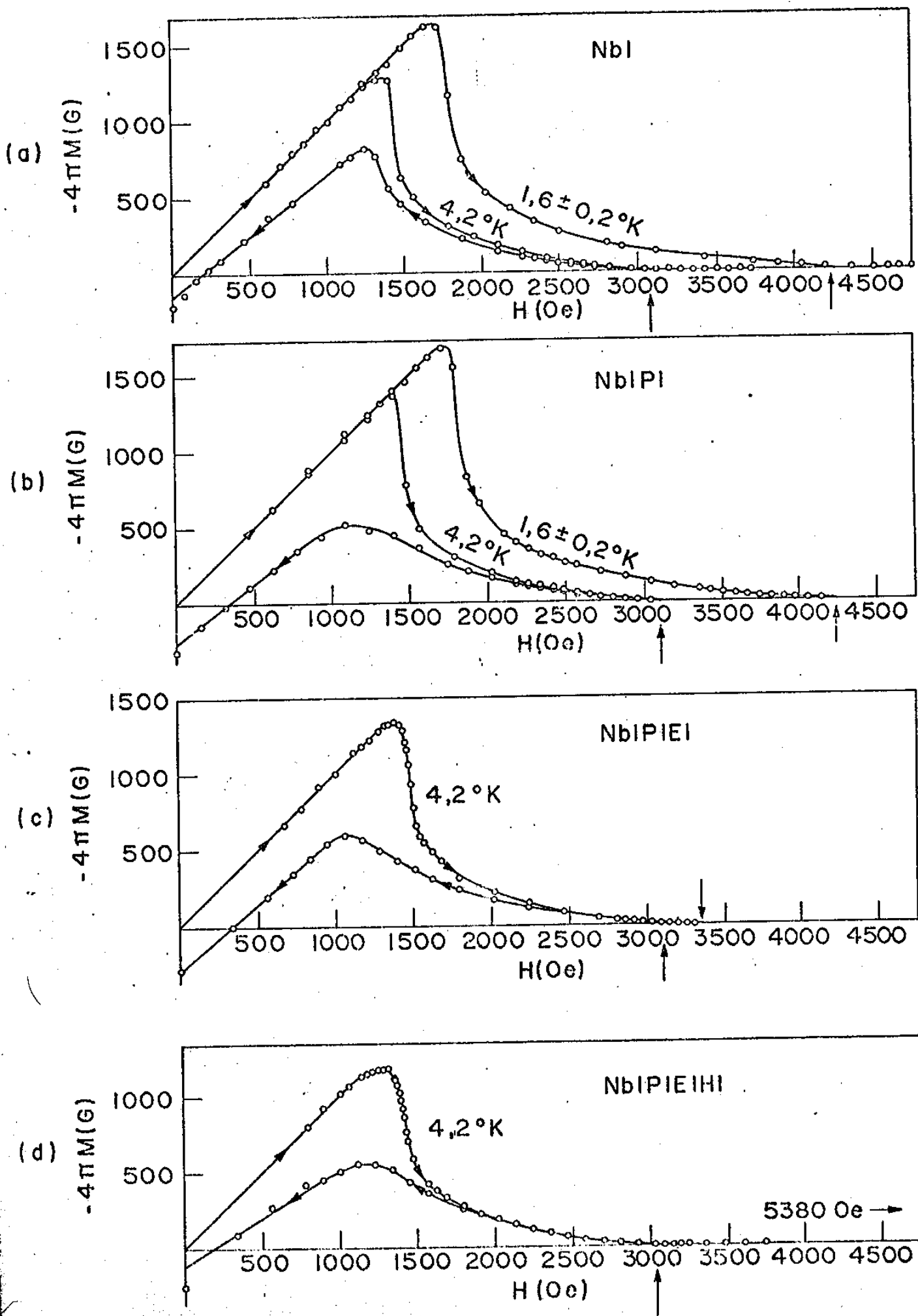


FIG. 14

TABELA II

AMOSTRA	HISTÓRICO	T (°K)	H <sub>c1</sub> (Oe)	H <sub>c1</sub> (Oe)	H <sub>c2</sub> (Oe)	H <sub>s</sub> (Oe)	mR (G)	H <sub>c</sub> (Oe)	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
Nb2P1	FORMA ELIPSOIDAL	4,2	1390±30	1290±30	2950±20	2950±20	20±10	—	—	1,81±0,05
	+ 4 MIN. DE POLIMENTO	1,6±0,2	1700±20	—	4000±20	4000±20	210±40	—	—	2,1±0,1
Nb2P2	+ 3 MIN. DE POLIMENTO	4,2	1430±20	1040±30	2980±20	2980±20	20±10	—	—	1,81±0,04
		1,6±0,2	1700±20	1910±30	4000±20	4000±20	240±30	—	—	2,1±0,1
Nb2P3E2	ENVELHECIDA POR 90 EM ATMOSFERA DE HELIO	4,2	1460±20	1020±30	2980±20	2980±20	30±10	—	—	1,81±0,05
Nb2P3E2	ENVELHECIDA NA ATMOSFERA POR 25 DIAS. 1,5 MIN. DE POLIMENTO	4,2	1430±20	1290±20	2980±20	2980±20	20±10	1647±20	1,28±0,03	1,81±0,04
Nb2P3E2T1	+5 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO (1660±20°C)	4,2	1310±20	1500±20	3240±20	3240±20	180±20	1632±10	1,40±0,02	2,03±0,04
Nb2P3E2T2	+10 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO (1590±10°C)	4,2	1210±20	1240±20	3410±20	3410±20	280±20	1588±10	1,52±0,02	2,07±0,04
Nb2P3E2T3	+10 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO (1720±20°C)	4,2	1170±20	1180±20	3580±20	3580±20	250±20	1585±10	1,60±0,02	2,22±0,05
Nb2P3E2T4	+10 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO (1710±15°C)	4,2	1030±20	1080±30	3650±20	3650±20	200±20	1512±10	1,70±0,02	2,18±0,04
Nb2P3E2T5	+5 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO (1800±10°C)	4,2	1160±10	1170±20	3340±20	3340±20	210±30	1542±10	1,53±0,02	1,97±0,04
Nb2P3E2T6	+7 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO (1900±20°C) *	4,2	1310±20	1200±30	2990±20	2990±20	150±20	1574±10	1,34±0,02	1,64±0,04
Nb2P3E2T7	+8 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO (1880±20°C)	4,2	1340±20	1320±20	2860±20	2860±20	30±20	1553±10	1,30±0,02	1,75±0,04

\* HOUVE QUEDA DE FORÇA POR 45 MIN. (6 HORAS+1 HORA)

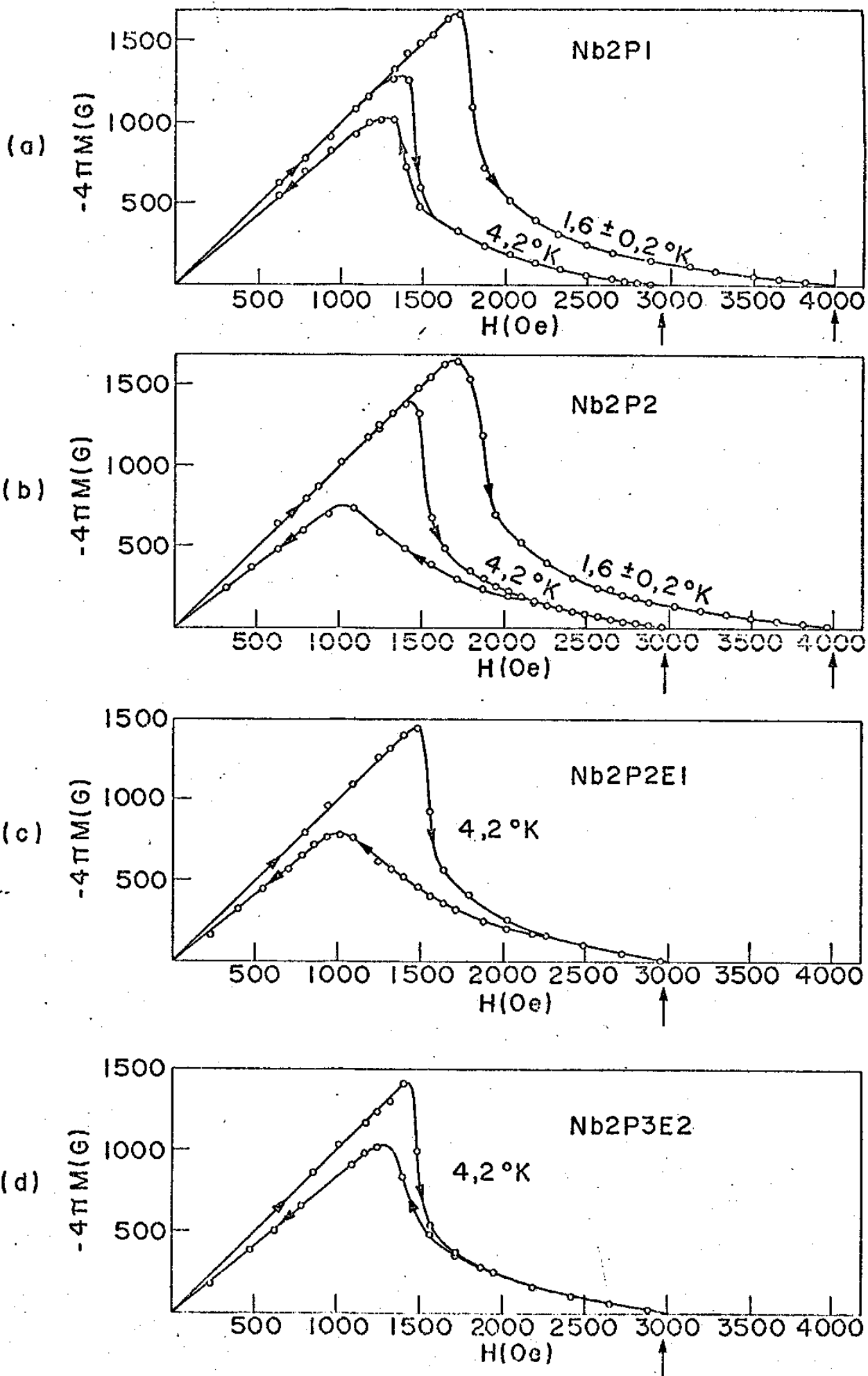


FIG. 15

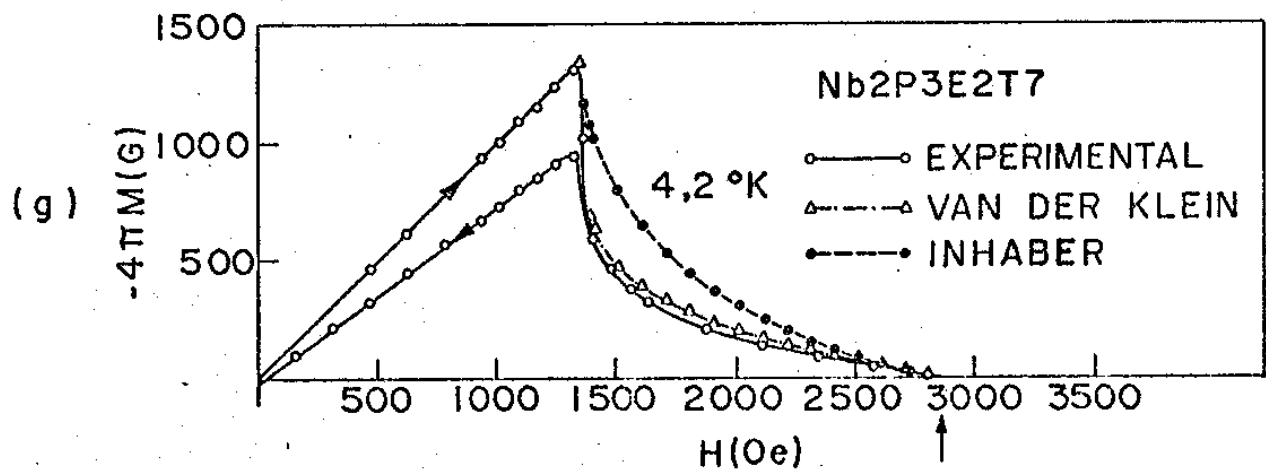
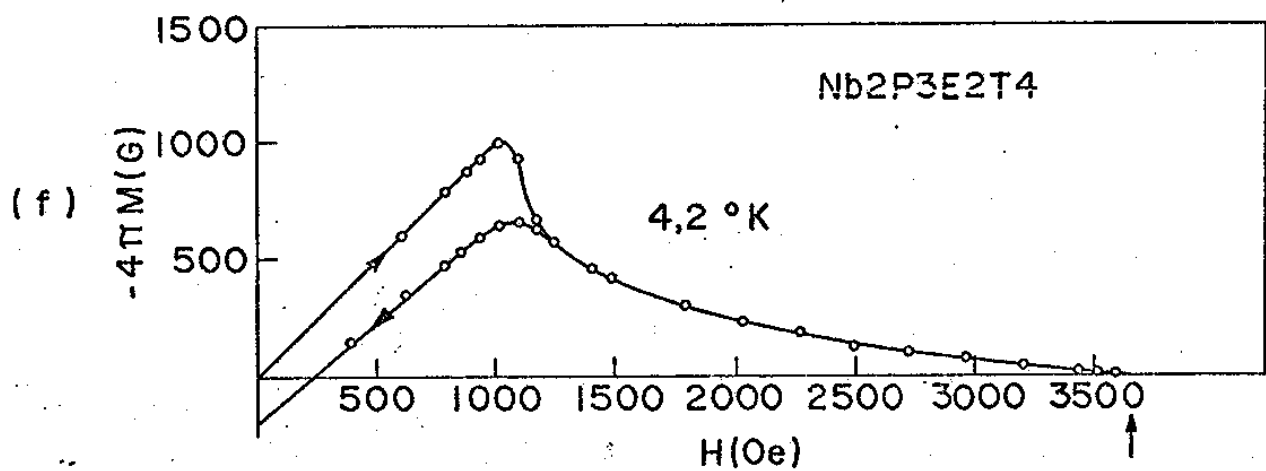
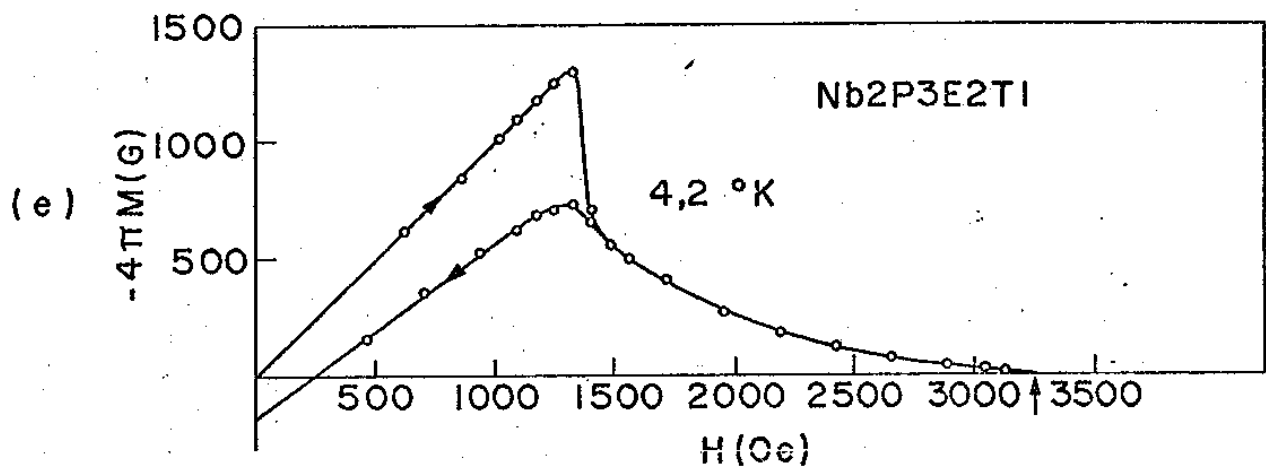
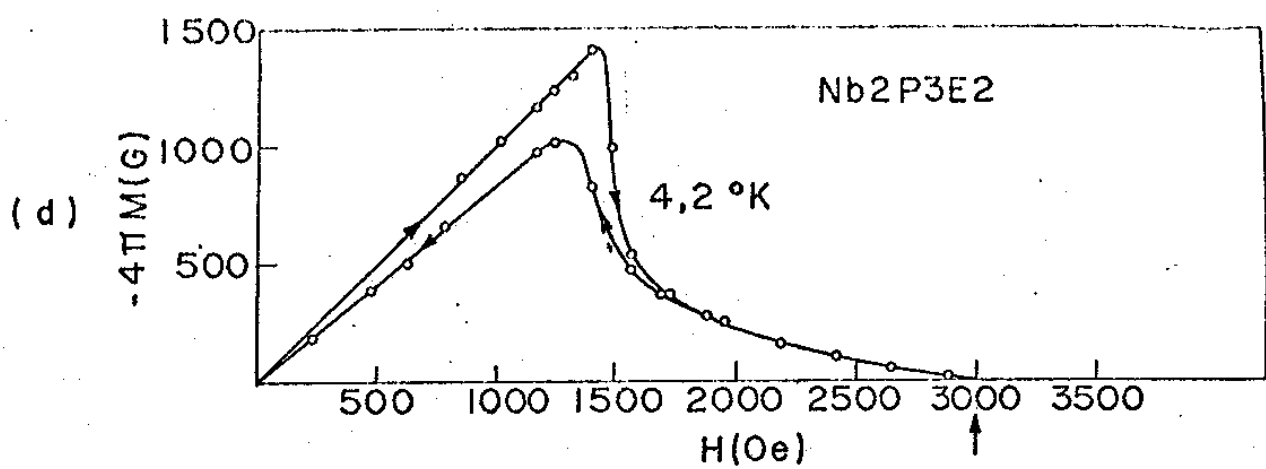


FIG. 16

TABELA III

AMOSTRA	HISTÓRICO	T (°K)	Hc1 (Oe)	Hc1 (Oe)	Hc2 (Oe)	H3 (Oe)	mR(G)
Nb 3	FORMA CILINDRICA SEM TRATAMENTO	4,2	1370±20	1320±20	2950±20	3120±30	50±10
Nb3 P1	+1,5 MIN. DE POLIMEN- TO	4,2	1370±20	1120±20	2950±20	3120±30	90±10
Nb3 P2	+2 MIN. DE POLIMEN- TO	4,2	1340±30	1070±20	2940±20	3120±30	150±10
Nb3 P2E1	ENVELHECIDA NA ATMOSFERA POR 12 DIAS	4,2	1380±20	1320±20	2950±20	4120±30	100±20
Nb3P2E2*	ENVELHECIDA NA ATMOSFERA POR MAIS 80 DIAS	4,2	1360±10	1310±20	2970±20	4480±30	0

\* PESO DA AMOSTRA = 5,60634 gr.



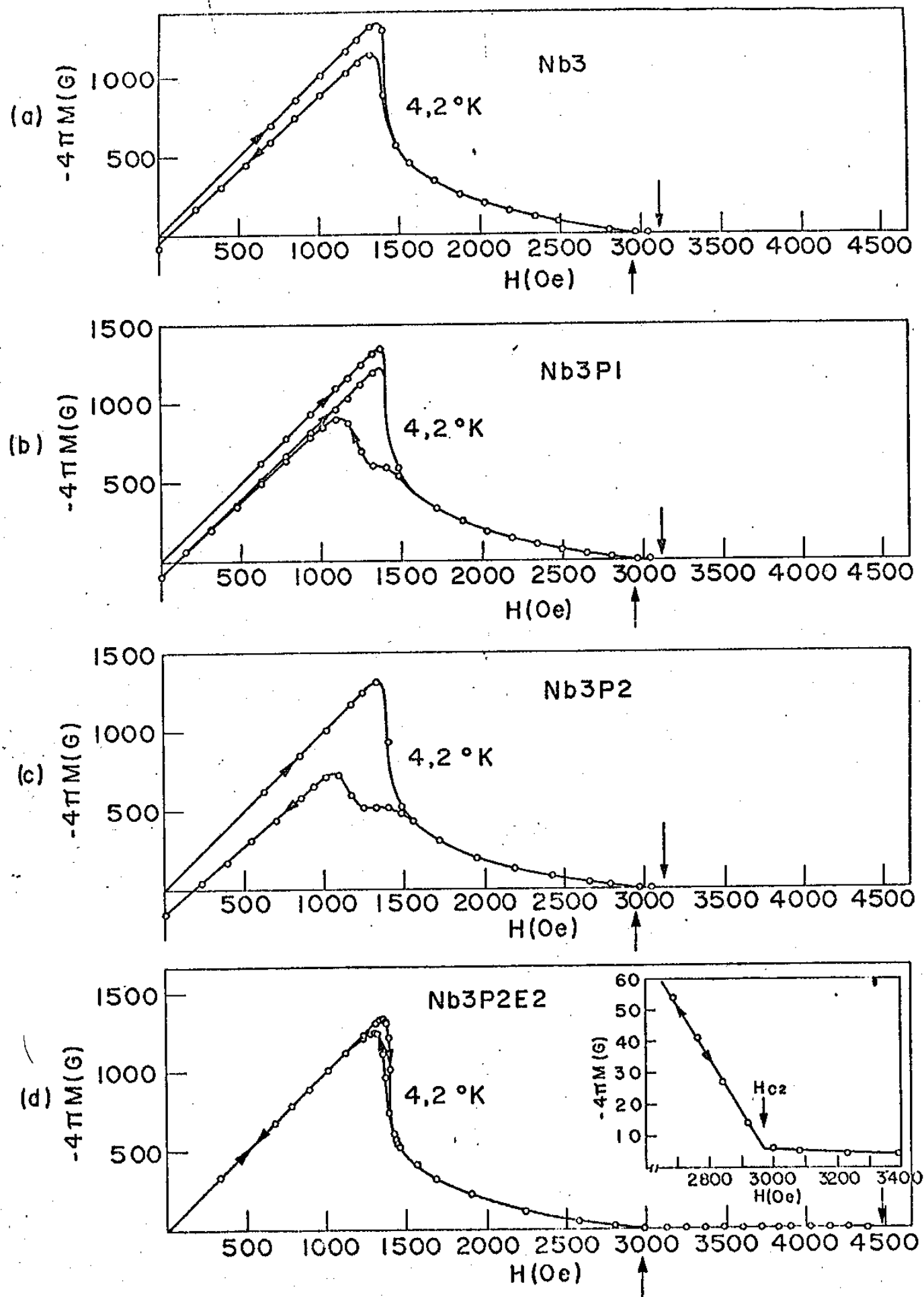


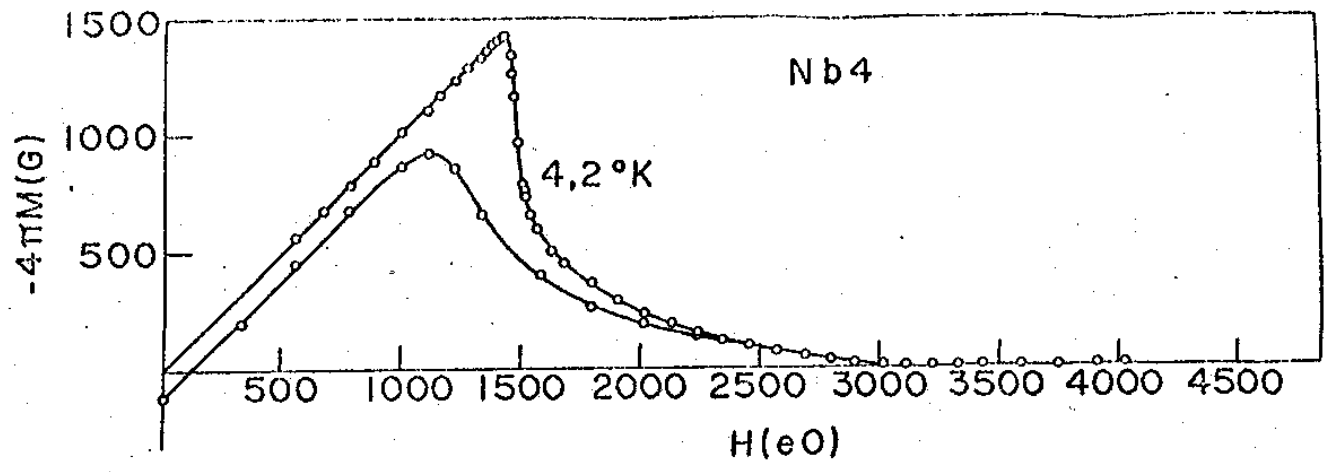
FIG. 17

TABELA IV

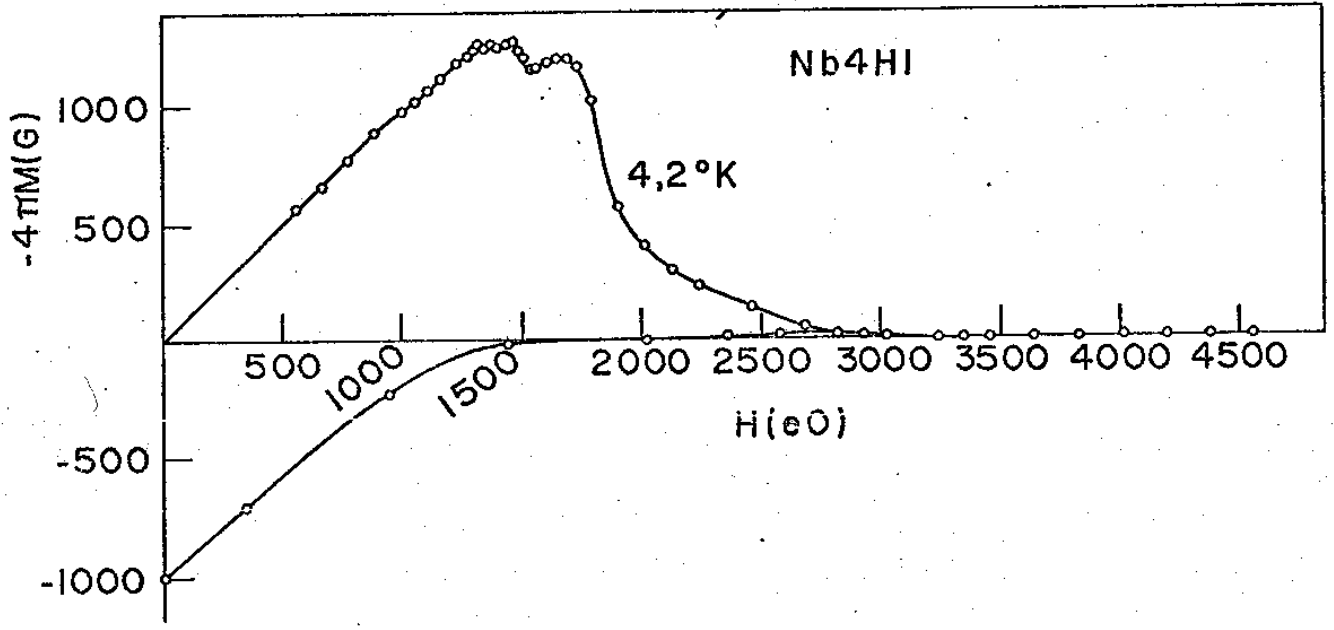
AMOSTRA	HISTÓRICO	T(°K)	H <sub>C1</sub> (Oe)	H <sub>C1</sub> (Oe)	H <sub>C2</sub> (Oe)	H <sub>3</sub> (Oe)	m <sub>R</sub> (G)
Nb4 *	FORMA CILÍNDRICA SEM TRATAMENTO	4, 2	1430 ± 10	1120 ± 20	2930 ± 20	4150 ± 30	110 ± 20
Nb4HI	+5,7(±0,2)% AT. de H <sub>2</sub>	4, 2	1260 ± 20	—	3130 ± 30	4820 ± 30	1040 ± 30

\* Peso da amostra = 5,26932 (±0,00005) gr.

(a)



(b)



(c)

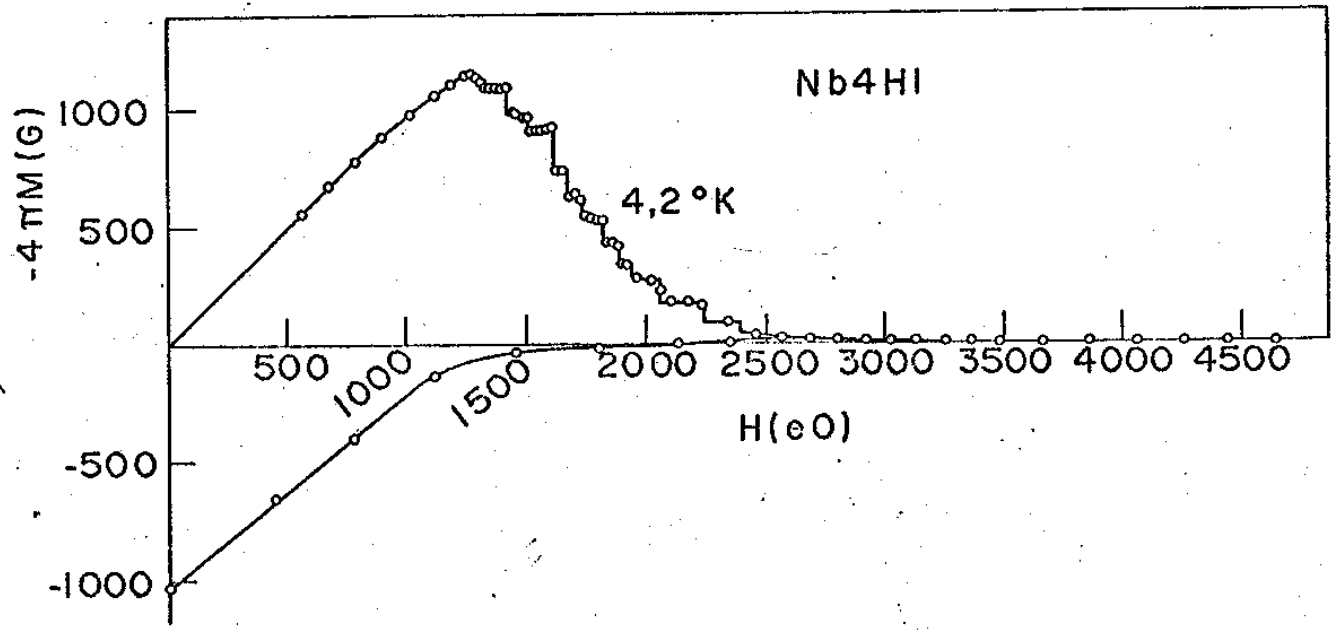


FIG.18

determinado pela inclinação da curva de magnetização em  $H_{c2}$ .

Em algumas amostras (ver análise pag. 46) observamos que a supercondutividade continua a existir em campos maiores que  $H_{c2}$ , até um valor ( $H_3$ ) que é inferior ao campo crítico teórico previsto para a supercondutividade superficial ( $H_{c3} = 1,695 H_{c2}$ ).

A amostra  $Nb_2$  após sofrer a série de tratamentos descritos na tabela II, oxidou por ter encostado e fundido parte da bobina externa do forno indutivo, entrando em contato direto com a água ( $1900^\circ C$ ). Isto fez com que o campo crítico inferior  $H_{c1}$  diminuísse (10500e) e o superior  $H_{c2}$  aumentasse (4800 Oe).

Da amostra Nb3P2E2 extraímos 8,4 ( $\pm 0,5$ ) ppm de H em peso, e extrapolando a curva de saturação (concentração x tempo de extração) observamos que a concentração original contida nesta amostra era de  $22 \pm 5$  ppm, o que não difere muito de outros resultados<sup>(34)</sup>. Pelo fato de termos extraído o hidrogênio desta amostra no analisador não modificado (ver capítulo II, seção E), esta ficou contaminada com mercúrio, provocando um aumento nos campos críticos ( $H_{c1}^\dagger = 1750$  Oe;  $H_{c2} = 3680$  Oe). Após quatro minutos de ataque químico, conseguimos fazer com que os campos críticos se aproximassem de seus valores originais ( $H_{c1}^\dagger = 1390$  Oe;  $H_{c1}^\dagger = 1500$  Oe;  $H_{c2} = 3100$  Oe), o que parece indicar que a contaminação se deu apenas na superfície. Nesta mesma amostra, tentou-se colocar hidrogênio utilizando um sistema de difusão fechado em contrapartida ao de fluxo contínuo (capítulo II), o que provocou a oxidação da amostra ( $H_{c1}^\dagger = 1220$  Oe;  $H_{c2} = 4180$  Oe).

Após termos difundido 4,3 ( $\pm 0,1$ )% at. de  $H_2$  (ver análise pag. 57) na amostra Nb1P1E1H1, com o sistema de fluxo contínuo, aplicamos durante sete minutos um ataque químico para evitarmos, assim, qualquer eventual contaminação de mercúrio que possa ter ocorrido durante a medida desta quantidade no analisador de hi-

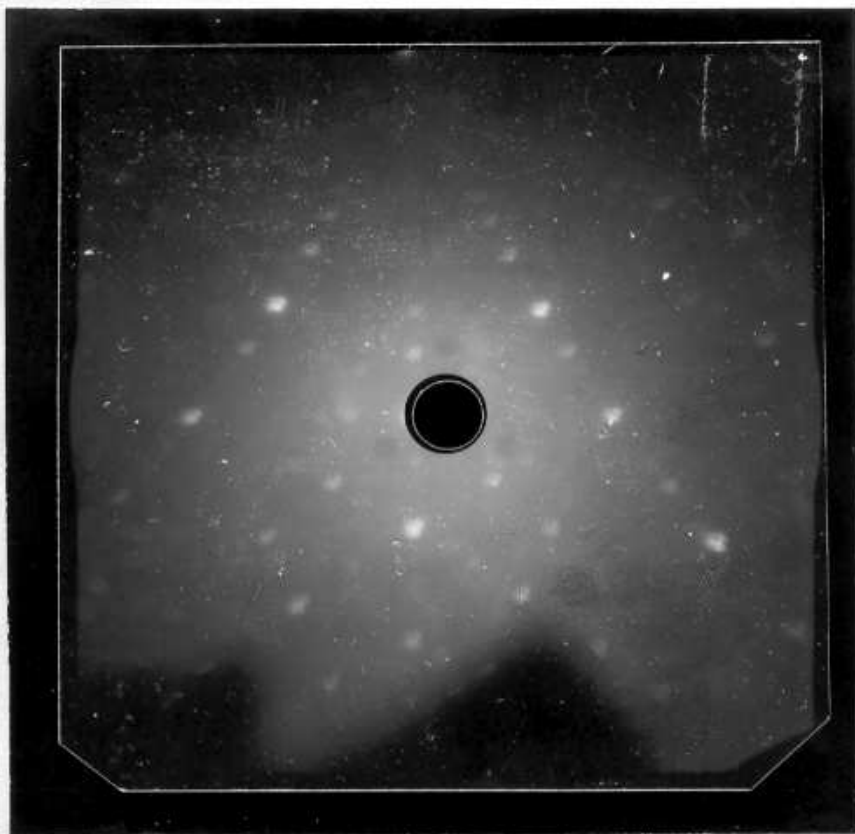
drogênio. Após este polimento, observando a superfície da amostra notamos a formação de pequenos pontos e riscos transversais ao longo da amostra, que poderiam ter sido provocados pela pinça utilizada para agitá-la durante o polimento. No entanto, em nenhum outro polimento observamos estes riscos.

Como a extração de 4,3% at. de  $H_2$  seguida deste polimento fez com que voltássemos novamente à curva de magnetização original, exceto a histerese que aumentou ( $H_{cl}^{\uparrow} = 1370$  Oe;  $H_{cl}^{\downarrow} = 1360$  Oe;  $H_{c2} = 3110$  Oe;  $m_r = 560$  G), voltamos a dissolver hidrogênio nesta amostra. Desta vez expusemos a amostra ao fluxo de hidrogênio o dobro do tempo (2 horas) e a uma temperatura menor ( $240 \pm 50^{\circ}C$ ) que anteriormente ( $390 \pm 50^{\circ}C$ ). Acreditamos, assim, ter difundido maior quantidade de hidrogênio (>50% at)<sup>(35)</sup>, pois a difusão de hidrogênio em nióbio é exotérmica<sup>(2)</sup>. Mas, após a difusão, ao esfriarmos a amostra à temperatura ambiente, esta se rompeu ao meio espontaneamente, e grande parte da superfície soltou pequenas lascas de nióbio. Acreditamos que isto se deve ao excesso de hidrogênio existente na amostra<sup>(36)</sup>, pois, talvez tenhamos saturado a amostra com hidrogênio e ao esfriarmos, houve precipitação de hidretos (ortorômbicos) (ver análise pag. 58) com maior inclusão de hidrogênio (diagrama de Laue, pag. 43). Adicionado a este efeito teríamos os riscos na superfície que provocariam uma maior absorção de hidrogênio ou mesmo o polimento químico pode ter provocado uma saturação superficial de hidrogênio (análise pag. 47).

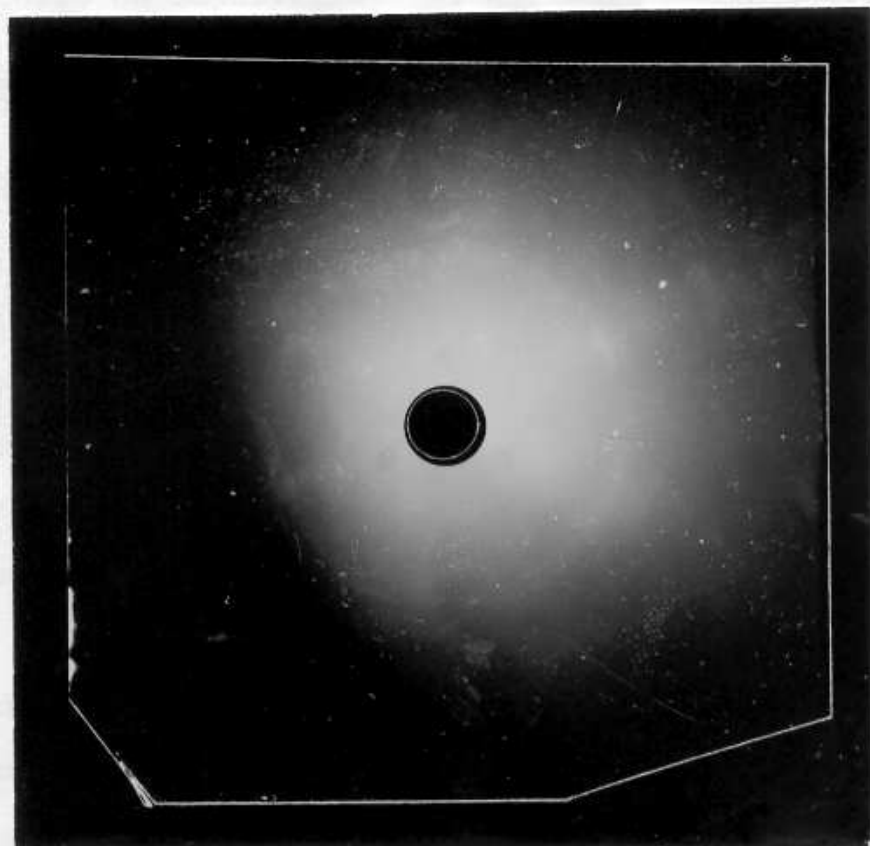
## B - Análise

### (1) - Polimento e Envelhecimento

Em materiais supercondutores do tipo II de baixo kappa,



NbI - Sem hidrogênio, [III]



NbIPlH1 - Com hidrogênio, após a ruptura espontânea.

não apenas o pinning dos vórtices no interior do material, mas também o estado da superfície tem grande influência na histerese apresentada pelas curvas de magnetização. Este efeito foi observado por vários autores<sup>(37-40)</sup>, quando provocaram rugosidades na superfície<sup>(23)</sup> (aumentando a histerese), ou quando revestiram a amostra com outro material normal<sup>(22)</sup> (a histerese diminui), ou então quando oxidaram a superfície<sup>(41)</sup> (a histerese diminui). Para explicar esta contribuição da superfície à histerese, vários mecanismos<sup>(41)</sup> são evocados: supercondutividade da camada superficial<sup>(42)</sup> que é mais pronunciada para campos maiores que  $H_{c2}$ <sup>(43)</sup>, barreira superficial<sup>(44)</sup> que é mais efetiva em campos pequenos ( $\lesssim H_{c1}$ )<sup>(45)</sup> e superfícies lisas<sup>(46)</sup>, pinning superficial<sup>(47)</sup> quando há grandes deformações ou irregularidades na superfície, ou ainda descreve-se este efeito utilizando as correntes de blindagem ou correntes superficiais induzidas<sup>(48)</sup> que interagem com os vórtices através da força de Lorentz. No entanto, alguns destes mecanismos podem ocorrer simultaneamente em um determinado efeito de superfície<sup>(23)</sup>, portanto não elegeremos um, a priori, como responsável por nossos efeitos de superfície na histerese.

Observando nossos resultados com polimento químico - (figs. 14b, 15a, 15b, 17b, 17c) podemos ver que o campo crítico superior  $H_{c2}$  e o campo crítico inferior com campo crescente ( $H_{c1}^{\uparrow}$ ), não são afetados por este polimento, dentro da precisão da medida. Do mesmo modo, podemos notar que o campo crítico inferior com campo decrescente ( $H_{c1}^{\downarrow}$ ) diminui, enquanto o momento remanente ( $m_r$ ) parece aumentar com o polimento em alguns casos (figs. 14b, 17b e 17c) e em outros permanece constante (figs. 15a e 15b).

Assim como o polimento, o envelhecimento (figs. 14c, 15c, 15d e 17d) não afeta os campos críticos superior  $H_{c2}$  e inferior com campo crescente ( $H_{c1}^{\uparrow}$ ). No entanto, o campo crítico inferior com campo decrescente ( $H_{c1}^{\downarrow}$ ) aumenta com o envelhecimento, enquanto o

momento remanente ( $m_r$ ) diminui ou permanece constante.

Desta forma, podemos considerar o polimento e o envelhecimento como responsáveis por efeitos opostos na superfície do metal, pois com o polimento, a histerese aumenta, enquanto o envelhecimento a faz diminuir, aumentando a reversibilidade da curva de magnetização. Estes dois efeitos podem ser interpretados considerando a alteração do fator kappa de Ginzburg-Landau na superfície do material. Pois, o polimento químico age como um removedor das irregularidades da superfície, assim como das impurezas e gases absorvidos, - provocando uma diminuição do fator kappa na superfície e consequentemente aumentando a capacidade da superfície de sustentar a corrente crítica<sup>(49)</sup>. Este aumento da histerese com o polimento foi observado em alguns outros trabalhos<sup>(23,38 e 50)</sup>, enquanto em outro<sup>(51)</sup>, - esta diminui. Mas neste não está mencionado o tempo que a amostra ficou exposta à atmosfera, podendo ser esta a causa da diminuição na histerese.

Quanto ao envelhecimento, podemos dizer que este é de corrente da oxidação da camada superficial do nióbio, como foi observado por outros autores<sup>(52-54)</sup>, e não que o material esteja em uma situação de equilíbrio meta-estável ou que tenha ocorrido alguma precipitação interna como nos resultados observados em outros materiais<sup>(55)</sup>. Isto pode ser confirmado quando mantivemos por 90 dias uma amostra (Nb2P2E1) em uma atmosfera de hélio, e sua curva de magnetização permaneceu inalterada. Assim, a formação de óxidos na superfície cria irregularidades que aumentam kappa e reduzem a corrente crítica<sup>(56)</sup>. Este efeito de redução da histerese pela oxidação da superfície sem alterar as propriedades no interior do material, foi observado pela primeira vez no nióbio<sup>(57)</sup>, e é atualmente empregada como uma técnica de se obter curvas de magnetização reversíveis<sup>(58)</sup>



nos materiais Vb, bem como para evitar que o interior do material absorva outros gases<sup>(34)</sup>. Para acelerar este processo de envelhecimento, comumente aquece-se a amostra ( $400^{\circ}\text{C}$ ) em uma atmosfera de oxigênio<sup>(59)</sup> ou a ambiente<sup>(40)</sup> por um ou dois minutos, e assim cria-se um forte gradiente de oxigênio na superfície, da ordem de um micron de espessura, que provoca o decréscimo da barreira superficial para as linhas de fluxo<sup>(60 e 61)</sup>.

Quanto a existência de supercondutividade acima de  $H_{c2}$ , observamos que esta existe na amostra cilíndrica Nb1 (fig. 14 a ) e desaparece após o arredondamento das bordas e feito o polimento químico (fig. 14b ), surgindo novamente com o envelhecimento (fig. 14c ) e persistindo até campos mais altos ( $H_3$ ), quando aumentamos este tempo de envelhecimento, conforme pode-se observar das amostras Nb3P2E1 e Nb3P2E2 (fig. 17d ). Este efeito, do surgimento de uma supercondutividade acima de  $H_{c2}$  com o envelhecimento da amostra, parece ser o mesmo observado em outro trabalho<sup>(53)</sup>, medindo corrente crítica, onde esta supercondutividade pode ser removida com o polimento químico.

O valor do campo  $H_3$  em que esta supercondutividade, provocada pelo envelhecimento, termina, é inferior ao valor teórico previsto para o campo crítico superficial  $H_{c3} = 1,695 H_{c2}$ <sup>(42)</sup>, mas parece aproximar-se deste valor com o aumento do tempo de envelhecimento. Notamos que a amostra Nb3P2E1 exposta à atmosfera por 12 dias, tem um  $H_3 = 1,39 H_{c2}$ , enquanto exposta por mais 80 dias, tem  $H_3 = 1,50 H_{c2}$ . No entanto, outros efeitos podem ocorrer simultaneamente ao envelhecimento<sup>(62)</sup>, como o efeito das bordas da amostra<sup>(43)</sup> (relacionado com a sua forma geométrica) ou ainda o efeito provocado pelo ângulo formado pelo campo externo e a superfície da amostra<sup>(43)</sup> que alteram o valor do campo crítico superficial  $H_{c3}$ , tornando-se -

assim difícil discernir, sem uma análise mais aprofundada, qual ou quais os efeitos que contribuem efetivamente nos nossos resultados.

Observamos também que a curva de magnetização em toda esta região ( $H_{c2} \leq H \leq H_3$ ) se mostra reversível, sendo este um resultado que difere fundamentalmente das previsões teóricas (simétrica em relação ao eixo do campo externo) ou de outros resultados experimentais (irreversível) existentes na literatura<sup>(43)</sup>.

Devemos salientar também que o polimento químico (ou eletroquímico) pode provocar um aumento da concentração de hidrogênio na superfície da amostra, conforme foi observado em outros trabalhos<sup>(63 e 64)</sup>, e esta difusão diminui quanto menor for a temperatura em que é realizado o polimento. Este pode ser mais um fator a contribuir na análise das condições de superfície.

## (2) - Tratamento Térmico

Como já foi extensivamente analisado, os defeitos existentes no nióbio são de fundamental importância para a caracterização de seus parâmetros supercondutores. Com isso, torna-se necessário tomarmos o máximo cuidado ao realizarmos o tratamento térmico, pois este além de diminuir a densidade de dislocações no interior do material<sup>(65)</sup> ou de eliminar os defeitos produzidos, próximos à superfície, pelo polimento<sup>(54)</sup>, pode tanto aumentar como diminuir a quantidade de gases existentes no nióbio, dependendo da temperatura e pressão em que o tratamento é realizado<sup>(66)</sup>.

Como a nossa amostra de nióbio (Nb2) é um monocristal e as dislocações introduzidas pelo arredondamento de suas bordas não provocaram grandes alterações em sua curva de magnetização (fig. 15 b), concentraremos a nossa análise do tratamento térmico em termos da quantidade de gases dissolvidos na amostra.

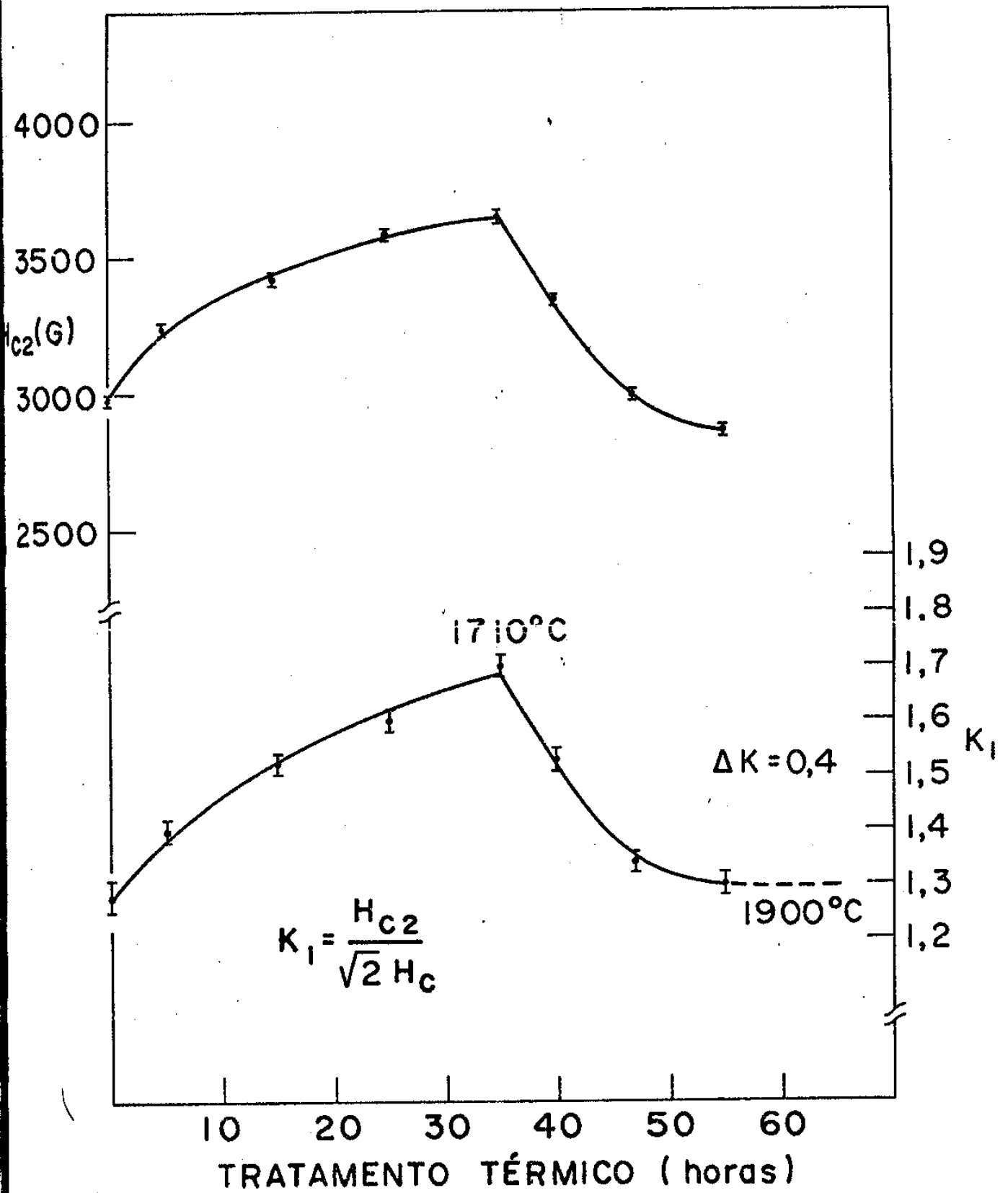
Em nossas medidas da curva de magnetização com tratamento térmico (fig. 16e, 16f e 16g), podemos observar que, com o aumento da temperatura e tempo de tratamento (tabela II), o campo crítico superior  $H_{C2}$  e os parâmetros de Ginzburg - Landau - Maki,  $K_1$  e  $K_2$ , passam por um máximo (ver gráfico pg. 49), enquanto que os campos críticos inferiores  $H_{C1}^+$  e  $H_{C1}^-$  e o termodinâmico  $H_C$ , passam por um mínimo. Todos estes, para o mesmo valor de temperatura (1710°C) e tempo de tratamento (35 horas), exceto o momento remanente ( $m_r$ ) que atinge seu valor máximo à 1690°C após 15 horas de tratamento térmico.

Este aumento da reversibilidade na curva de magnetização com o tratamento térmico concorda com outros trabalhos (67 e 30) e está associado a redução de impurezas e defeitos (68 e 31).

Assim, interpretaremos nossos resultados em função dos gases dissolvidos intersticialmente (O, N, H e C) na amostra (ver apêndice 1) pois as impurezas metálicas (Ta, Mo, W, etc) não são afetadas por este tratamento térmico.

Em uma série de publicações (para referências, veja 66 e 69) foram estudadas as reações de desgasificação e inclusão de gases no nióbio, dando uma visão completa do mecanismo das reações envolvidas, das leis de variação e as condições de equilíbrio essenciais. Com estes resultados, podemos prever as condições nas quais os gases podem ser absorvidos ou eliminados pelo nióbio, durante o processo de tratamento, assim como podemos fazer uma estimativa das concentrações finais dos gases existentes na amostra, após o tratamento térmico a uma dada temperatura e pressão, em termos dos gases residuais existentes na câmara de vácuo.

No "range" de temperatura (1660-1900°C) e pressão ( $1 \times 10^{-8}$  -  $5 \times 10^{-9}$  torr) em que realizamos o tratamento térmico, o



gás residual da câmara de vácuo deve ser predominantemente constituído de oxigênio <sup>(52)</sup>, pois acreditamos que o carbono proveniente da bomba de difusão (backstream) <sup>(70)</sup> seja retido pelo trap de nitrogênio líquido. Quanto ao hidrogênio e nitrogênio, não os levaremos em consideração na nossa análise, pois a solubilidade do hidrogênio no nióbio a temperaturas acima de 1000°C é muito baixa, devido a pressão de equilíbrio da reação  $1/2 (H_2) \rightleftharpoons [H]$  ser muito alta <sup>(71)</sup>, assim como a pressão de equilíbrio da reação do nitrogênio com o nióbio -  $1/2 (N_2) \rightleftharpoons [N]$ , está no range de  $10^{-6}$  - 1 torr, ou ainda porque a pressão de vapor dos nitretos <sup>(52)</sup> é muito alta em relação a pressão e temperatura do nosso sistema de tratamento, como podemos concluir por suas condições de equilíbrio:

$$\log C_H = \frac{1}{2} \log P_{H_2} - 2,42 + 1740/T$$

e

$$\log C_N = \frac{1}{2} \log P_{N_2} - 3,1 + 9300/T$$

com C em % at., P em torr e T em °K. Destas expressões, temos uma concentração da ordem de 0,002% at. de N a 1800°C e  $10^{-8}$  torr ou menor que 0,001% at. de H a 1000°C e  $10^{-4}$  torr <sup>(66)</sup>. No entanto, isto não impede que hidrogênio e nitrogênio sejam absorvidos a baixas temperaturas, quando o nióbio é esfriado após o tratamento térmico. Pois, para resfriarmos a amostra desligamos abruptamente o forno indutivo e deixamos que a amostra esfrie no vácuo, onde a perda de calor se dá principalmente por radiação. Com isso, a amostra apresenta uma velocidade inicial de resfriamento de 700°K/seg., mas necessita de 5 seg. para atingir a metade de sua temperatura inicial, o que não pode ser considerado como um "quenching", ocorrendo, assim, absorção de gases durante o resfriamento.

De acordo com os resultados de Fromm <sup>(72)</sup>, o tratamen-

to térmico do nióbio sob condições de equilíbrio só é possível para o hidrogênio e o nitrogênio e a baixas temperaturas para o monóxido de carbono. Nestes sistemas, após um período suficiente de tratamento, uma concentração de equilíbrio é atingida na amostra, a qual só depende da pressão e temperatura. Assim, amostras contendo inicialmente grande quantidade destes gases, serão desgasificadas enquanto amostras contendo pequenas quantidades absorverão estes gases. Para o oxigênio, nenhum estado de equilíbrio termodinâmico é atingido, mesmo a alto vácuo, devido a sua baixa pressão de equilíbrio  $(-10^{-11}$  torr) (73), deste modo, o oxigênio é absorvido em todos os casos. Entretanto, a temperatura acima de  $1800^{\circ}\text{C}$  (ver queda do valor de  $K_1$ , curva inferior do gráfico pag. 49), o oxigênio é removido da solução sólida Nb - O, pela evaporação de óxidos voláteis (NbO e NbO<sub>2</sub>). O mesmo foi observado em nosso tratamento pelo fino depósito formado nas paredes da câmara de vácuo.

A amostra de nióbio ao sofrer um tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio, tem sua concentração de oxigênio inicial aumentada pela absorção de gás. Entretanto, com este aumento, inicia-se a evaporação de óxidos voláteis da superfície e finalmente, a uma certa concentração, um estado estacionário é atingido, onde as taxas de absorção e desgasificação são iguais. Esta concentração de estado estacionário (ver estabilização do valor de  $K_1$ , linha pontilhada gráfico pag. 49), é dada pela equação

$$\log C_O = \log P_{O_2} - 3,35 + \frac{16700}{T}$$

Quanto ao fino depósito formado nas paredes frias da câmara de vácuo, podemos dizer que este se deve mais a evaporação dos óxidos do que propriamente ao nióbio, pois a  $1900^{\circ}\text{C}$ , a pressão

de vapor do nióbio é de  $8 \times 10^{-8}$  torr com uma taxa de evaporação de  $1,54 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup> seg<sup>(74)</sup> a  $10^{-8}$  torr, enquanto a do óxido de nióbio é de  $4,26 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup> seg<sup>(75)</sup>. A temperatura abaixo de 1800°C a evaporação de óxidos é desprezível, mas há uma apreciável absorção de oxigênio. Esta quantidade de oxigênio absorvida pela amostra pode ser calculada, em função do tempo de tratamento, pela expressão<sup>(66)</sup>:

$$\Delta C_O = \frac{1,29}{1 + 1,31 \times 10^{-2} \exp(7150/T)} \frac{F}{V} P_{O_2} t$$

onde  $C_O$  é a concentração de oxigênio em % at. de O, F é a área superficial da amostra em cm<sup>2</sup>, V o volume em cm<sup>3</sup>,  $P_{O_2}$  a pressão do oxigênio em torr, T a temperatura em °K e t o tempo em segundos. Para a amostra Nb<sub>2</sub>, com F = 7,79 cm<sup>2</sup> e V = 0,58 cm<sup>3</sup>, a 1710°C (gráfico, pag. 49) e  $10^{-8}$  torr, teremos após 35 horas:

$$\Delta C_{O_{total}} = 0,0147\% \text{ at. de O}$$

Deste modo, estes 0,0147% at. de oxigênio são os responsáveis pelo aumento de  $K_1$  e  $H_{c2}$  até seus valores máximos, pois este oxigênio dissolvido intersticialmente provoca uma diminuição no livre caminho médio dos elétrons e conseqüentemente um aumento em  $K_1$  e  $H_{c2}$ .

Considerando que a queda no valor de  $K_1$  com o aumento da temperatura de tratamento (1800°C) se deve a evaporação de óxidos voláteis, que coincide com o momento em que observamos o surgimento de um fino depósito nas paredes da câmara de vácuo, e ainda que a estabilização no valor de  $K_1$  (linha pontilhada no gráfico pag. 49) se deve ao fato de termos atingido um estado estacionário como o descrito anteriormente, podemos calcular qual a concentração de oxigênio residual ao final deste tratamento térmico. Assim,

para a amostra Nb2 a  $1900^{\circ}\text{C}$  e  $10^{-8}$  torr, temos da expressão para o estado estacionário que

$$C_O = 2 \times 10^{-4}\% \text{ at. de O.}$$

Este valor não difere muito dos resultados obtidos experimentalmente em outros trabalhos <sup>(76)</sup>, nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Subtraindo este valor residual da quantidade de oxigênio absorvida inicialmente, teremos

$$\Delta C_O = 0,0145\% \text{ at. O}$$

que corresponde a quantidade de oxigênio, extraída da amostra, que gerou a queda no valor de  $K_1$ . Utilizando o valor de Pasternak e Evans <sup>(77)</sup>,  $\frac{\Delta\rho}{\Delta C_O} = 4,1\mu \Omega \text{ cm}/\% \text{ at. O}_2$ , podemos fazer uma estimativa do valor da resistividade residual,  $\Delta\rho$ , que provocou esta variação em  $K_1$ . Assim, 0,0145% at. de  $O_2$  nos dá uma resistividade

$$\Delta\rho \approx 0,06\mu \Omega \text{ cm.}$$

Uma vez obtido este valor, podemos compará-lo com a resistividade relacionada a  $K_1$ , através da equação de Goodman <sup>(78)</sup>

$$K_1 = K_0 + 7,5 \times 10^{-3} \sqrt{\gamma} \rho$$

onde  $K_0$  é o parâmetro de G - L para o nióbio puro (livre caminho médio infinito),  $\gamma$  o coeficiente do calor específico eletrônico ( $7,7 \times 10^{-3} \text{ J/mol}^{\circ}\text{K}^2$ ) e  $\rho$  a resistividade na transição S - N (n  $\Omega$  cm).



Como a variação do fator kappa, entre seu valor máximo (gráfico pag. 49 ) e seu valor estabilizado, é de

$$\Delta K = 0,4$$

a resistividade correspondente a este intervalo será de

$$\Delta \rho = \frac{\Delta K}{7,5 \times 10^{-3} \sqrt{\gamma}} = 0,6 \mu \Omega \text{ cm}$$

Comparando este valor com o calculado devido a evaporação de óxidos, veremos que este último é menor por um fator de 10. Esta diferença não exclui a interpretação por nós utilizada, responsabilizando a entrada e saída de oxigênio como a causa das variações observadas nos parâmetros supercondutores. Pois, apesar de não levarmos em conta a liberação de nitrogênio pela amostra durante o tratamento térmico ou a absorção de gases quando esfriamos a amostra, temos, a coincidência na evaporação observada a 1800°C e a existência de um estado estacionário quando mantemos a pressão e temperatura constantes (1900°C a  $10^{-8}$  torr), como ocorre com o sistema Nb - O. Além disto, a expressão usada para calcular a concentração de oxigênio absorvido durante o tratamento só nos dá o seu valor no interior do material e não na superfície, que é bem maior<sup>(52)</sup>. Assim, pode estar justificada esta diferença, pois a resistividade medida através de  $K_1$  nos dá seu valor total, não distinguindo se esta provem da superfície ou do interior do nióbio.

Este aumento da concentração de oxigênio na superfície do nióbio foi observado<sup>(52)</sup> através da difração de elétrons de baixa energia (LEED) e espectroscopia Auger, onde constatou-se que, com uma concentração de 0,01% at. de O no interior do nióbio, podemos ter 0,1% at. ou mais na sua superfície. E, concluiu-se que este oxigênio da superfície, surge durante o resfriamento da amostra, não

pela adsorção do oxigênio residual da câmara de vácuo mas sim, pelo oxigênio proveniente do interior do material que é aprisionado próximo a superfície, que está a uma temperatura menor que o interior, durante o esfriamento da amostra. Isto porque, em um vácuo de  $5 \times 10^{-9}$  torr, são necessários quase 15 minutos para formar uma camada superficial de oxigênio, enquanto o resfriamento da amostra ocorre em menos de um minuto, e assim o oxigênio deve ter sido fornecido pelo interior<sup>(52)</sup>.

De nossas curvas de magnetização em função do tratamento térmico (fig. 16 ) podemos observar também, as alterações na forma como ocorre a penetração de fluxo em  $H_{c1}$ . Esta penetração se dá gradualmente com o aumento do tempo de tratamento (35 horas,  $1710^{\circ}\text{C}$ ) e a transição em  $H_{c1}$  fica cada vez mais alargada (fig. 16f ) tomando a forma de uma transição de fase de segunda ordem. Com o aumento da temperatura ( $1900^{\circ}\text{C}$ ) a penetração de fluxo é mais rápida em  $H_{c1}$ , apresentando uma discontinuidade na curva de magnetização neste ponto (fig. 16g ), que corresponde a uma transição de fase de primeira ordem, e mostra também, uma pequena histerese ( $\Delta H \approx 20$  Oe) em  $H_{c1}$ .

Para uma dada temperatura, os supercondutores do tipo II se dividem, dependendo de seus valores de  $K_1$ , em duas espécies<sup>(58)</sup>; supercondutores tipo II/1 ( $1/\sqrt{2} < K_1 < K_{cr}$ ) que apresentam uma transição de fase de 1<sup>a</sup> ordem em  $H_{c1}$  e supercondutores tipo II/2 ( $K_{cr} < K_1 < \infty$ ) com uma transição de 2<sup>a</sup> ordem em  $H_{c1}$ . Assim, podemos afirmar que na amostra Nb2P3E2T4 (fig. 16f ) temos um supercondutor do tipo II/2, e com o aumento da temperatura e tempo de tratamento térmico passamos para um supercondutor tipo II/1 (amostra Nb2P3E2T7, fig. 16g ).

Sabe-se que os supercondutores tipo II/1, além de apresentarem uma transição de fase de 1<sup>a</sup> ordem, possuem uma histerese

se intrínseca proveniente da interação atrativa dos vórtices em  $H_{cl}^{(79)}$ , cujo valor teórico, para a largura mínima da histerese  $\Delta H_1$  a  $T = 0^\circ K$ , é

$$\frac{\Delta H \text{ teor.}}{H_{cl}} = 0,0104$$

Enquanto, da fig. 16g temos

$$\frac{\Delta H \text{ exp.}}{H_{cl}} = 0,0150$$

com boa concordância, embora as medidas de magnetização foram realizadas em temperatura diferente de  $0^\circ K$  ( $4.2^\circ K$ ).

### (3) Difusão de Hidrogênio

Ao analisarmos as propriedades físicas dos metais de transição Vb, em função da temperatura, devemos tomar um cuidado especial com relação a quantidade de hidrogênio contida como impureza nestes materiais. Pois o hidrogênio pode ser o responsável pelas anomalias observadas no parâmetro de rede, expansão térmica, susceptibilidade magnética, constantes elásticas e resistividade elétrica, encontradas no vanádio<sup>(80)</sup>, tântalo<sup>(81)</sup> ou nióbio<sup>(34)</sup>, não puros. E isto se deve, principalmente, a facilidade com que o hidrogênio se difunde, mesmo a temperaturas abaixo da ambiente, e as precipitações de hidretos que ocorrem ao longo de seu diagrama de fase<sup>(82)</sup>.

Por esta razão, medimos a quantidade de hidrogênio existente originalmente em uma amostra (Nb3P2E2), e obtivemos 0,2% at. de H.

No entanto, como difundimos grandes quantidades de hi

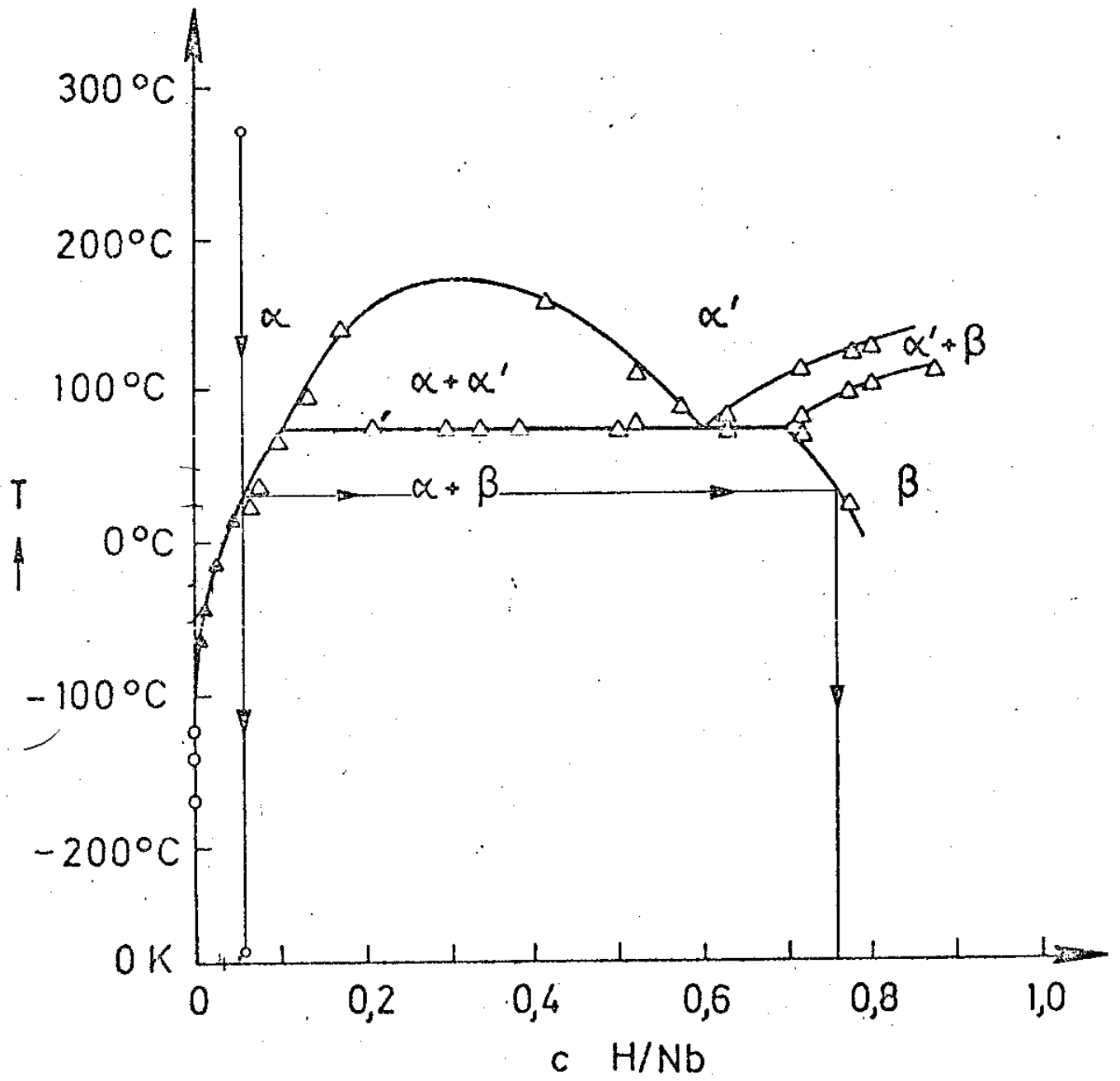
drogênio em nossas amostras frente a quantidade original, não levaremos esta em consideração na nossa análise.

Na amostra Nb1P1E1H1 (fig. 14d ) difundimos 4,3( $\pm$ 0,1)% at. de H (medido através do analisador), enquanto na amostra Nb4H1 (fig. 18c ) difundimos 5,7( $\pm$  0,2)% at. de H (medido pela diferença de peso). Da curva de magnetização da primeira amostra (fig. 14d ) podemos ver que o hidrogênio provocou um aumento na reversibilidade (de 0,8 H<sub>C2</sub> para 0,6 H<sub>C2</sub>), houve um aparente decréscimo no momento remanente (m<sub>r</sub>) e um grande aumento de H<sub>2</sub> (de 3350 Oe para 5380 Oe). Da segunda amostra, Nb4H1, vemos que sua curva de magnetização (fig. 18c ) apresenta uma grande histerese e um aumento considerável no momento remanente (de 110G para 1040G). Observamos também, um aumento em H<sub>3</sub> (de 4150 Oe para 4320 Oe), e que a curva de magnetização com campo crescente apresenta uma série de discontinuidades (flux jumps) na região do estado misto.

As alterações provocadas por estas duas quantidades de hidrogênio difundidas nas duas curvas de magnetização, que são bem distintas apesar destas quantidades serem bem próximas ( $\Delta C = 1,4\%$  at.), devem ter origem no método utilizado para medir estas quantidades. Pois na primeira amostra (Nb1P1E1H1), os 4,3% at. de H foram medidos usando o analisador de hidrogênio (capítulo II), que deve ter extraído o hidrogênio contido originalmente na amostra bem como o introduzido pelo polimento (ver análise pag. 47 ), enquanto na amostra Nb4H1, os 5,7% at. de H foram determinados pela diferença de peso antes e após a difusão. Assim, talvez tenhamos difundido menos que 4,3% at. na primeira amostra.

Contudo, as alterações na forma das curvas de magnetização provocadas pelo hidrogênio difundido no nióbio, estão de acordo com os resultados obtidos por H.Schultz e outros<sup>(83)</sup> nos sistemas Nb-O e Nb-C os resultados de De Sorbo<sup>(67)</sup> nos sistemas Nb-O e Nb-N, onde as curvas de magnetização foram levantadas para diversas concentrações de O, N e C. Destes trabalhos temos que, se a concen-

tração do gás difundido for menor que seu limite de solubilidade (solução sólida  $\alpha$ ), a sua curva de magnetização apresenta um aumento na reversibilidade semelhante ao observado na nossa primeira amostra (fig. 14d), e quando a concentração for acima do limite de solubilidade temos uma grande histerese e um aumento no momento remanente, idêntico ao observado em nossa amostra Nb4H1, exceto que estas curvas de magnetização não apresentam discontinuidades no estado misto. Apesar destas concordâncias no comportamento da curva de magnetização, de H com as de O, N e C em nióbio, em termos do limite de solubilidade, devemos salientar que este limite para o hidrogênio no nióbio é muito menor que 4,3% at. de H ( $<10^{-3}$ % at.) (84). De modo que, na interpretação de nossos resultados devemos levar também em consideração as precipitações de hidretos (36) que ocorrem durante o resfriamento da amostra até 4,2°K (ver diagrama de fase, pag. 59), pois não realizamos quenching como De Sorbo e Schultz, que mantem os gases difundidos, na solução sólida ( $\alpha$ ) a baixas temperaturas. Assim, quando as amostras estão a uma temperatura acima de 200°C o hidrogênio está distribuído desordenadamente em uma solução sólida  $\alpha$ , e ao esfriarmos as amostras à temperatura ambiente ocorre a decomposição desta fase  $\alpha$  em outras duas,  $\alpha + \beta$  (diagrama de fase, pag. 59). Nesta fase  $\beta$  surge a precipitação de hidretos do tipo Nb H de estrutura ortorômbica, onde apenas tres das quatro posições tetraedrais existentes na célula são ocupadas pelos átomos de hidrogênio (85), ocorrendo assim uma transição de ordem, parcial. Portanto, a temperatura ambiente há uma redistribuição dos átomos de hidrogênio, produzindo-se regiões ordenadas e ricas em hidrogênio. Reduzindo ainda mais a temperatura, outras transições de ordem-desordem ocorrem, precipitando hidretos cuja estrutura provável é do tipo Nb<sub>4</sub>H<sub>3</sub> (64).



Desta forma, ao abaixarmos a temperatura, sem realizarmos o quenching nas amostras, a quantidade de hidrogênio que permanece na solução sólida  $\alpha$  a  $4,2^{\circ}\text{K}$  é muito pequena, e a resistividade residual  $\Delta\rho$ , proveniente deste hidrogênio  $\alpha$ , sofre um acréscimo muito pequeno<sup>(34)</sup>. Este fato justifica porque o campo crítico superior  $H_{c2}$ , em nossas curvas de magnetização quase não se alteram com a dissolução de hidrogênio (tabelas I e IV), já que  $H_{c2}$  é diretamente proporcional a  $\Delta\rho$ , pela equação de Goodman (pag. 53), enquanto os trabalhos de De Sorbo e Schultz mostram que  $H_{c2}$  aumenta muito com a difusão dos gases (O, N e C), quando o quenching é realizado. Portanto, podemos concluir que a quantidade de hidrogênio remanente na solução sólida  $\alpha$ , a  $4,2^{\circ}\text{K}$ , é a principal responsável pelas variações no campo crítico superior  $H_{c2}$ , já que o hidrogênio distribuído estatisticamente (solução sólida) no material, atua mais efetivamente na redução do livre caminho médio do que os hidretos, enquanto que estas precipitações agem como centros de "pinching", provocando os aumentos da histerese e momento remanente, observados na curva de magnetização.

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

As curvas de magnetização e os valores dos campos críticos ( $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$ , e  $H_c$ ) obtidos de nossas amostras iniciais, estão em boa concordância com os encontrados no nióbio de alta pureza<sup>(31)</sup>, o que nos dá uma maior confiança nas conclusões que podemos tirar dos resultados encontrados após os diversos tratamentos.

As nossas curvas de magnetização com tratamento de superfície vem mais uma vez afirmar a importância do estado em que se encontra esta superfície, nos materiais supercondutores de baixo  $\kappa$ . Dos tratamentos de superfície realizados em nossas amostras, podemos concluir que o polimento químico aumenta a histerese da curva de magnetização, enquanto o envelhecimento aumenta sua reversibilidade. E, estes dois tratamentos não afetam o campo crítico inferior com campo crescente  $H_{c1}$  e o campo crítico superior  $H_{c2}$ . Observamos também, que com o envelhecimento da amostra na atmosfera (adsorção de oxigênio na superfície) surge uma supercondutividade acima de  $H_{c2}$ , menor que  $H_{c3}$ , que tende a aumentar com o tempo de envelhecimento.

Quanto ao tratamento térmico, podemos afirmar que os parâmetros da curva de magnetização se mostram muito sensíveis as condições de pressão e temperatura em que este é realizado bem como do tempo de duração do tratamento. E, em se tratando de amostras monocristalinas sem grande densidade de deslocamentos, as variações nos parâmetros supercondutores devem ser interpretadas em termos da absorção e liberação de gases pela amostra, durante o tratamento.

As alterações na forma da curva de magnetização, provocadas pelo hidrogênio dissolvido no nióbio, estão de acordo com as observadas nos sistemas Nb-0, Nb-N e Nb-C. E, da análise que fizemos, podemos concluir que os aumentos provocados em  $H_{c2}$  pela in



clusão de hidrogênio, estão associados a velocidade com que resfriamos a amostra, pois dependendo desta, pode ocorrer um maior ou menor número de precipitações, alterando a resistividade, ou seja,  $H_{c2}$ .

Quanto a sistemática experimental, podemos dizer que o método mais indicado para a medida da quantidade de hidrogênio dissolvido, é a pesagem, em se tratando de amostras de nióbio de grande volume como as nossas, pois, além de dar diretamente o valor correto de hidrogênio adicionado à amostra, com um erro menor que 7%, este método não provoca nenhum dano a amostra. Enquanto o analisador de hidrogênio (Capítulo II), é mais indicado para amostras pequenas ( $\bar{c}$  1 grama) ou materiais que absorvem pouco hidrogênio, caso contrário, a quantidade de hidrogênio liberada é suficiente para ocupar todo o volume do analisador, sendo necessário extrairmos o hidrogênio parceladamente (mais de 40 vezes para os 4,3% at. da amostra Nb1), sujeitando a amostra a um longo período de extração susceptível a eventuais contaminações.

Durante nossas medidas de magnetização observamos que a agitação da amostra torna a curva de magnetização mais reversível mas continua a apresentar uma histerese. No entanto, se utilizarmos o primeiro valor que obtemos ao remover a amostra, teremos uma curva com uma histerese maior, semelhante as encontradas usando o método estático de bobinas pick-up compensadas. Deste modo, com este método dinâmico (galvanômetro balístico) podemos obter tanto a curva de magnetização referente aos defeitos existentes no material como a que nos dá seus dados intrínsecos (agitando a amostra).

Vários modelos teóricos já foram criados<sup>(86)</sup> para descrever a curva de magnetização e sua histerese. Até então, a teoria proposta por Inhaber<sup>(87)</sup>, é a que mais se aproxima dos resultados experimentais, em uma larga região do estado misto. Recentemente -

van der Klein e outros<sup>(29)</sup> propuzeram um modelo para o cálculo da curva de magnetização reversível de supercondutores tipo II de baixo kappa, que nos dá uma concordância bem melhor com os resultados experimentais.

Aplicando este modelo em uma de nossas curvas de magnetização para o nióbio, amostra Nb2P3E2T7, e utilizando as quantidades reduzidas

$$4\pi m = (4\pi M + H_{c1})/H_{c2}$$

$$h_a = (H_a - H_{c1})/H_{c2}$$

$$h_1 = H_{c1}/H_{c2}$$

$$h_2 = (H_{c2} - H_{c1})/H_{c2}$$

onde  $H_a$  é o campo magnético externo, a equação proposta por este modelo para descrever a magnetização entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , fica

$$4\pi m = \alpha h_a^\beta$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes, que podem ser deduzidas das condições de contorno em  $H_{c2}$ :

$$4\pi M(H_{c2}) = 0 \quad \text{ou} \quad 4\pi m(h_2) = h_1$$

$$\left. \frac{d4\pi M}{dH} \right|_{H_{c2}} = \left. \frac{d4\pi m}{dh} \right|_{h_2} = 4\pi \chi_{c2}$$

assim

$$\alpha = \frac{h_1}{h_2^\beta}$$

e

$$\beta = 4\pi \chi_{c2} (H_{c2} - H_{c1})/H_{c1}$$

Substituindo os valores encontrados para a amostra

Nb2P3E2T7

$$4\pi\chi_{c2} = 0,17$$

$$H_{c1} = 1340 \text{ Oe (máximo da curva de magnetização)}$$

$$H_{c2} = 2860 \text{ Oe}$$

obtemos, para vários valores de  $H_a$ , a curva representada na fig. que apresenta um desvio de 12% da curva experimental. Nesta figura, apresentamos também os resultados calculados, utilizando o modelo proposto por Inhaber, usando as expressões

$$B = H_{c2} \left( H_a - H_{c1}/H_{c2} - H_{c1} \right)^{\beta'}$$

onde

$$\beta' = (1 + 4\pi\chi_{c2}) \left( H_{c2} - H_{c1}/H_{c2} \right)$$

que apresenta um desvio de 79% da curva de magnetização experimental. Assim, podemos ver que o modelo de van der Klein descreve de uma forma mais correta a curva de magnetização, e o desvio de 12%, talvez se deva ao fato de nossa medida ter sido realizada a uma temperatura reduzida ( $t = \frac{T}{T_c} = 0,45$ ) próxima ao limite de validade da teoria de van der Klein ( $t > 0,4$ ).

Do ponto de vista microscópico, torna-se difícil fazermos uma análise quantitativa dos efeitos da difusão de hidrogênio nas propriedades supercondutoras do nióbio, já que a medida de magnetização não é a mais indicada para a obtenção destes dados.

No entanto, em primeira aproximação, podemos fazer uma estimativa de como é afetada a temperatura crítica do nióbio - pela adição de hidrogênio, em termos do aumento da razão e/a (número de elétrons s+d por átomo), usando a regra de Mathias<sup>(88)</sup>, que nos dá a variação de  $T_c$  em função de e/a. O nióbio (e/a=5) está em um máximo na curva  $T_c \times e/a$  para os metais de transição da fila - 4d, e a adição de hidrogênio, que se ioniza ao penetrar no metal -

cedendo o elétron para a banda 4d do nióbio, provoca um aumento na razão e/a, diminuindo a temperatura crítica. Para as quantidades - de hidrogênio dissolvidos em nossas amostras (Nb1-4,3% at e Nb4 - 5,7% at) o aumento na razão e/a é muito pequena (4,3% at - e/a = 5,04 e 5,7% at - e/a = 5,06) e assim, o decrescimo da temperatura crítica é impercebível, mesmo porque, a quantidade de hidrogênio que permanece na fase  $\alpha$  a estas temperaturas é bem menor que os 4,3% at. ou 5,7% at. (análise pag. 56). Resultado semelhante foi obtido por De Sorbo<sup>(67)</sup>, difundindo 1,8% at. de deutério e 3,6% at. de hidrogênio, o que fez a temperatura crítica do nióbio diminuir muito pouco (-0,4%).

Podemos analisar, também, a adição de hidrogênio em termos das variações na densidade de estados no nível de Fermi usando o modelo de banda rígida, já que a supercondutividade e a solubilidade intersticial de hidrogênio parecem depender essencialmente da razão e/a da solução sólida<sup>(89)</sup>.

Jones e outros<sup>(90)</sup> encontraram que a quantidade máxima de hidrogênio que pode ser absorvida pelas ligas binárias b.c.c. de Ti-Nb e Ti-Mo decresce continuamente com o aumento de e/a e desaparece a e/a=5,6, o mesmo ocorrendo com a supercondutividade, e de suas medidas de calor específico, susceptibilidade magnética e coeficiente Hall, encontraram que para estas ligas, um mínimo na curva de densidade de estados ocorre a e/a=5,6, sugerindo que o desaparecimento da solubilidade e da supercondutividade estão diretamente relacionadas com a estrutura da banda de energia das ligas, e o mesmo acontecendo com os metais puros<sup>(11)</sup>.

O modelo de banda rígida, onde a curva de densidade de estados contra energia mantem sua forma inalterada com a adição de mais elétrons, dá bons resultados à interpretação dos sistemas

metais de transição - hidrogênio, mesmo para grandes valores de  $e/a$ , como foi observado no V-H<sup>(91)</sup>, Ta-H<sup>(11)</sup> e Pd-H<sup>(92)</sup>. Deste modo utilizaremos este mesmo modelo no sistema Nb-H, pois o hidrogênio ao se ionizar cede seu elétron para a banda 4 d do nióbio, onde es tão os elétrons responsáveis por sua supercondutividade<sup>(93)</sup>.

Para o nióbio, o nível de Fermi está localizado logo após um máximo na curva de densidade de estados<sup>(94)</sup> (ver gráfico pag. 67), assim, a adição de novos elétrons fará com que esta densidade diminua. E como, pela teoria de BCS<sup>(95)</sup>, a densidade de estados,  $N(o)$ , está relacionada com a temperatura crítica,  $T_c$ , pela expressão

$$T_c = 1,14 \frac{\hbar \omega}{k} \exp \left( - \frac{1}{N(o)V} \right)$$

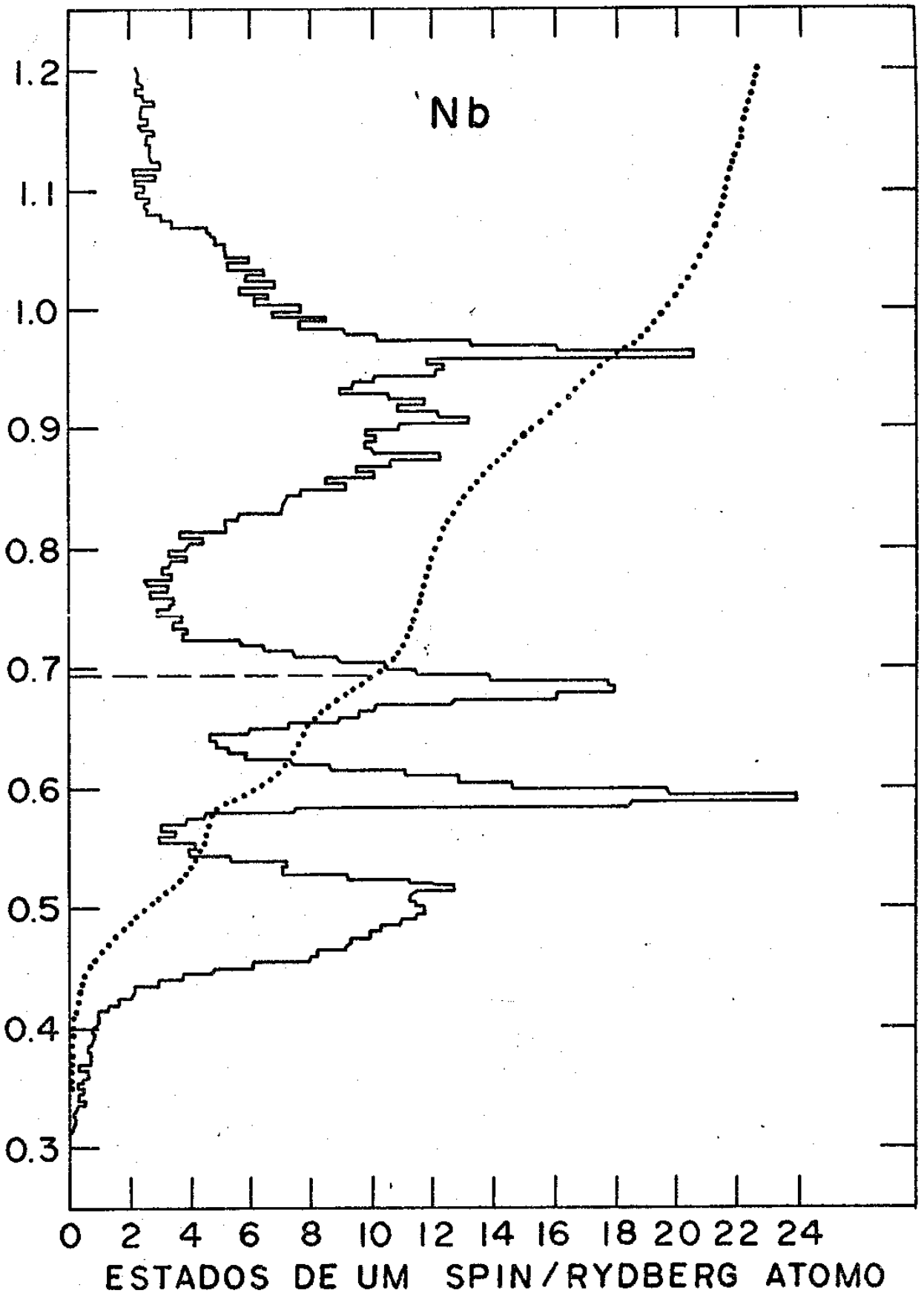
onde  $k$  é a constante de Boltzman,  $\hbar \omega$  é a energia dos fonons (proporcional a temperatura de Debye,  $\theta$ ),  $N(o)$  é a densidade de estados na superfície de Fermi e  $V$  é a energia de interação entre os ele trons, podemos, a partir desta equação, verificar qual a variação em  $T_c$  com a adição de hidrogênio, considerando  $V$  e  $\hbar \omega$  constantes. Esta última consideração é aproximadamente válida tomando como base os resultados encontrados no sistema Ta-H, onde a difusão de 47% at. de H provocou uma diminuição na densidade de estados em 84% enquanto a temperatura de Debye cresceu apenas 16%.

A dissolução de hidrogênio no nióbio diminui a densidade de estados, e pela equação acima podemos ver que esta diminuição em  $N(o)$  provoca também um decréscimo em  $T_c$ . Assim, se dissolvermos, por exemplo, 10% at. de hidrogênio ( $e/a=5,1$ ) no nióbio, a sua densidade fica reduzida em 3% (gráfico, pag. 67), e se substituirmos os valores;  $\frac{\hbar \omega}{k} = 201^\circ K$  e  $V = 0,18$  e  $V$ <sup>(96)</sup> com  $N(o) = 1,67 \pm$

ELETRONS / ATOMO

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

ENERGIA (RYDBERGS)



$\pm 0,05$  estados/e V átomo, teremos  $T_c = 8,2(\pm 0,7)^\circ K$ , ou seja, houve um decréscimo da ordem de 10%, o que não está muito longe do resultado encontrado por Horn e outros<sup>(97)</sup> quando difundiram 9,89% at. de H no nióbio e observaram que sua temperatura crítica diminuiu em 18%.

No entanto, esta diferença pode se alterar muito - pois a energia de interação dos elétrons,  $V$ , deve ser sensível a adição de hidrogênio, e mesmo, para uma análise mais precisa devemos considerar na expressão para  $T_c$  as modificações introduzidas - por McMillan<sup>(98)</sup>.

Contudo, podemos dizer que a adição de hidrogênio - provoca um decréscimo na densidade de estados e na temperatura crítica do nióbio, podendo ser esta, um máximo para o nióbio puro ( $e/a=5$ ) e decrescer com a dissolução de H até ter toda sua supercondutividade destruída, de modo análogo ao que ocorre com o sistema Ta-H a 58% at. de H.

Pretendemos aqui, apresentar duas sugestões complementares, decorrentes deste trabalho, que nos podem dar mais informações importantes para a compreensão dos efeitos do hidrogênio - dissolvido no nióbio e suas propriedades supercondutoras em geral.

1º) - Fazer o tratamento térmico do nióbio até temperaturas próximas ao ponto de fusão acompanhando através da curva de magnetização as variações em  $\kappa$  comparando com a medida direta da resistividade, tendo um conhecimento quantitativo do gás residual na câmara de vácuo. E com isso, analisar como ocorrem as transições em um supercondutor (tipo II/2  $\rightarrow$  tipo II/1 e talvez tipo I), em termos da temperatura, da transição de fase em  $H_{c1}$ , da histerese intrínseca, de  $H_{c3}$ , etc.

29) - Fazer a difusão de hidrogênio no nióbio medindo temperatura crítica, calor específico e resistividade, realizando quenching nas amostras para que permaneça uma maior quantidade de hidrogênio na solução sólida  $\alpha$ . Esta difusão deve ser feita até altas concentrações, e mesmo que a supercondutividade seja destruída deve-se continuar a difusão para verificar se esta não reaparece novamente, como foi observado em algumas ligas de nióbio<sup>(90)</sup>.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Daltro Garcia Pinatti pela orientação recebida durante este trabalho.

Ao Prof.Dr. Gunter Zerweck pelas valiosas discussões e sugestões, bem como ao Prof.Dr. Wolfgang May.

Aos Srs. Clênio Pedro Casarim e Carlos Roberto - Dainesi pela assistência técnica recebida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, e à todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- (1) - J.D.Fast, Interaction of Metal and Gases, Academic Press (1965).
- (2) - P.Cotterill, The Hydrogen Embrittlement of Metals, Progress in Materials Science, vol. 9, nº 4, Pergamon Press (1961).
- (3) - J.A.Sussmann, Ann. Phys. 6, 135 (1971).
- (4) - J.A.Sussman, Y.Weissman, Phys. Stat. Solid (b) 53, 419 (1972).
- (5) - J.C.Langeberg, R.B.McLellan, Acta Met. 2, 897 (1973).
- (6) - G.Alefeld, Phys. Stat. Solid 32, 67 (1969).
- (7) - N.Stump, W.Gissler, R.Rubin, Phys. Stat. Sol. (b) 54, 295 (1972).
- (8) - G.Schaumann, J.Völkl, G.Alefeld, Phys. Rev. Lett. 21, 891 (1968).
- (9) - D.Zamir, R.M.Cotts, Phys. Rev. 134, A666 (1964).
- (10) - B.Strizer, W.Buckel, Z.Physik 257, 1 (1972).
- (11) - F.Ducastelle, R.Caudron, P.Costa, J.Phys. Chem. Solids 31, 1247 (1970).
- (12) - G.C.Rauch, R.M.Rose, J.Wulff, J.Less-common Metals 8, 99 (1965).
- (13) - J.D.Livingston, H.W.Schadler, The Effect of Metallurgical Variables on Superconducting Properties, Progress in Materials Science, vol. 12, nº 3, Pergamon Press (1964).
- (14) - J.P.Turneure, Nguyen Tuong Yiet, Appl. Phys. Lett. 16, 333 (1970).
- (15) - Embora esta seja a interpretação padrão, aceita normalmente, sabemos que em refinamento por feixe eletrônico a purificação dos metais refratários se dá principalmente por evaporação e não por absorção seletiva das impurezas. Não existe ainda dados a respeito, e a questão está em estudo.

- (16) - F.K.Harris, *Electrical Measurements*, pg. 328, John Wiley and Sons, N.Y. (1952).
- (17) - A.M.Campbell, J.E.Evetts, *Adv. Phys.* 21, nº 90 (1972).
- (18) - M.L.Kinter, I.Weissman, and W.W.Stein, *Appl. Phys.* 41, 828 (1970).
- (19) - A causa das ondulações na superfície de monocristais crescidos por fusão zonal é ainda desconhecida. Aparentemente, mesmo após eliminado as imperfeições mecânicas ((backlash, alinhamentos, etc) as ondulações persistem devido a instabilidades no feixe eletrônico (zona de plasma na região fundida).
- (20) - R.Arndt, *Z.Met.* 60, 29 (1969).
- (21) - Embora o analisador Lecco é um equipamento padrão usado na indústria metalúrgica mundial, as contaminações de mercúrio não são apontadas pelos usuários dos referidos analisadores. A mesma em nosso caso é de significativa importância e está sendo objeto de estudo detalhado.
- (22) - D.G.Schweitzer, B.Berman, *Phys. Rev.* 152, 293 (1966).
- (23) - K.Kwasnitza, W.Winkler, *Z.Physik* 227, 391 (1969).
- (24) - L.W.Dubeck, D.R.Aston, F.Rothwarf, Pré-print, Physics Department, Temple University, Philadelphia, Penna. 19122.
- (25) - W.F.Love, E.Callen, F.C.Nix, *Phys. Rev.* 87, 844 (1952).
- (26) - F.Radebaugh, P.H.Keesom, *Phys. Rev.* 149, 217 (1966).
- (27) - F.Rothward, C.T.Rao, L.W.Dubeck, *Solid State Comm.* 11, 1123 (1972).
- (28) - É importante ressaltar a sistemática pela qual os dados são tomados em função das informações que se deseja. Os dados intrínsecos (termodinâmicos) do material são apenas obtidos com a agitação, enquanto que os dados obtidos de modo estático, fornecem informações quanto aos defeitos (fluxo retido).

Neste particular reside uma certa contradição nas interpretações existentes na literatura, visto que tais informações nem sempre estão presentes.

- (29) - P.H.Kes, C.A.M. van der Klein, D. de Klerk, J.Low Temp. Phys. 10, 759 (1973).
- (30) - C.A.M. van der Klein, J.D.Elen, R.Wolf, D. de Klerk, Physica 49, 98 (1970).
- (31) - D.K.Finnemore, T.F.Stromberg, C.A.Swenson, Phys. Rev. 149, - 231 (1966).
- (32) - V.Kumpf, Phys. Stat. Sol. (b) 44, 829 (1971).
- (33) - K. Maki, Physics 1, 21 (1964).
- (34) - K.Faber, H.Schultz, Scripta Met. 6, 1065 (1972).
- (35) - J.A.Pryde, C.G.Titcomb, Trans. Faraday Soc. 65, 2758 (1969).
- (36) - S.M.Ko, L.D.Schmidt, Surface Science 42, 508 (1974).
- (37) - R.B. Flippen, Phys. Rev. 24A, 588 (1967).
- (38) - H.G.Ortmann, C.Heiden, Phys. Stat. Sol. (b), 42, K7 (1971).
- (39) - L.J.Barnes, H.J.Fink, Phys. Lett. 20, 583 (1966).
- (40) - H.Ullmaier, K. Papastaikoudis, S.Tarács, W.Schilling, Phys. Stat. Sol. 41, 671 (1970).
- (41) - P.H.Melville, Adv. Phys. 21, 647 (1972).
- (42) - D.Saint-James, P.G. De Gennes, Phys. Lett. 7, 306 (1963).
- (43) - J.G.Park, Adv. Phys. 18, 103 (1969).
- (44) - C.P.Bean, J.D.Livingston, Phys. Rev. Lett. 12, 14 (1964).
- (45) - A.G. Van Vijfeijken, Philips Rev. Repts. Supplements (1968).
- (46) - A.S.Joseph, W.J.Tomash, Phys. Rev.Lett. 12, 219 (1964).
- (47) - H.R.Hart, P.S.Swartz, Phys. Rev. 156, 403 (1967).
- (48) - D.G.Schweitzer, M.Garber, Phys. Rev. 160, 348 (1967).
- (49) - H.J.Fink, Phys. Rev. Lett. 14, 309 e 853 (1965).
- (50) - L.J.Barnes, H.J.Fink, Phys. Rev. 149, 186 (1966).

- (51) - C.S.Furtado, Cryogenics 13, 639 (1973).
- (52) - M.Strongin, AIP Conference Proceedings, 4, 223 (1972).
- (53) - J.A.Good, E.J.Kramer, Phil. Mag. 22, 329 (1970).
- (54) - A. Das Gupta, E.J.Kramer, Phil. Mag. 26, 779 (1972).
- (55) - J.D.Livingston, J.Appl. Phys. 34, 3028 (1963).
- (56) - M.A.R. Leblan, Phys. Lett. 21, 266 (1966).
- (57) - H.Berndt, N.Kartascheff, H.Wenzl, Z.Angew. Phys. 24, 305 - (1968).
- (58) - J.Auer, H.Ullmaier, Phys.Rev. 7B, 136 (1973).
- (59) - S.T.Sekula, R.H.Kernohan, Prê-print, Solid State Division, Oak Ridge National Laboratory (Sept.1971).
- (60) - J.Lowell, Cryogenics 11, 298 (1971).
- (61) - Merece ser apontado que o estudo do comportamento da superfície do niôbio é um tópicó em si próprio na pesquisa deste material. Embora seja um metal refratário, a oxidação superficial constitui o maior problema às aplicações em alta temperatura. Extensivos esforços tem sido postos no estudo da camada protetora da superfície (cerâmica, tungstênio, silicetos, etc) e as medidas supercondutoras que evidenciem as propriedades da superfície são de significativo interesse - neste tópicó.
- (62) - V.R.Karasik, I. Yu. Sov. Phys. JETP 30, 1068 (1970).
- (63) - D.G.Westlake, W.R.Gray, Appl. Phys. Lett. 9, 3 (1966).
- (64) - V.A.Somenkov, V.F.Petruniv, S.Sh.Shil'shtein, A.A. Chertkov, Sov. Phys. - Cryst. 14, 522 (1970).
- (65) - W.Schlump, H.Freyhardt, E.Nembach, Acta Met. 20, 257 (1972).
- (66) - E.Fromm, H.Jehn, Vacuum 19, 191 (1969).
- (67) - W. De Sorbo, Phys. Rev. 132, 107 (1963).
- (68) - C.S.Tedmon Jr., R.M.Rose, J.Wulff, J.Appl. Phys. 36, 829 (1965).

- (69) - E.Fromm, H.Jehn, Metall. Trans. 3, 1685 (1972).
- (70) - L.Y.L. Schen, AIP Conference Proceedings, 4, 31 (1972).
- (71) - W.M.Albrecht, W.D.Goode, W.M.Mallet, J.Elec. Soc. 106, 981 (1959).
- (72) - E.Fromm, J. Vac. Sci. Technol. 7, 100 (1970).
- (73) - W.L.Worrel, J.Phys. Chem. 68, 952 (1964).
- (74) - R.E.Honig, RCA-Review, 195 (June 1953); Stull and Sinke, -  
Thermodynamic Properties of the Elements, Amer. Chem, Soc.,  
Washington, D.C. (1956).
- (75) - L.H.Rovner, A.Drowart, F.Degreve, J.Drowart, Technical Report  
AFML - TR - 68 - 200.
- (76) - R.Lachenman, H.Schultz, High Vacuum Report, VKUL, March 1972.
- (77) - R.A.Pasternak, B.Evans, J.Elec.Soc.114, 452 (1967).
- (78) - B.B.Goodman, IBM - J.Res.Dev. 6, 63 (1962).
- (79) - L.Lepiae, V.Srinivasan, H.Umezawa, UWM - 4867-73-16, December  
1973.
- (80) - D.G.Westlake, Phil. Mag. 16, 905 (1967).
- (81) - R.Hanada, Scripta Met. 6, 483 (1972).
- (82) - H.Conrad, G.Bauer, G.Alefeld, Z.Physik 266, 239 (1974).
- (83) - H.Schultz, J.A.Jahoda, M.O.Speidel, Arbeitsbericht MPI-67-PI,  
August 1967.
- (84) - D.G.Westlake, Scripta Met. 6, 887 (1972).
- (85) - J.G.Langeberg, R.B.McLellan, Scripta Met. 7, 301 (1973).
- (86) - H.Inhaber, Cryogenics, 261, May 1973.
- (87) - H.Inhaber, Physica 63, 427 (1972).
- (88) - B.T.Matthias, Progress in Low Temperature Physics, North  
Holland Publishing Co., Amsterdam 2, 138 (1957).
- (89) - K.A.Chao, G.S.Ansell, J.Appl. Phys. 41, 417 (1970).
- (90) - D.W.Jones, N.Pessall, A.D.McQuillan, Phil.Mag. 6, 455 (1961);  
D.W.Jones, Phil. Mag. 9, 709 (1964).

- (91) - D.Zamir, Phys. Rev. 140, 271 (1965).
- (92) - C.A.Mackliet, A.I.Schindler, Phys. Rev. 146, 2, 463 (1963).
- (93) - F.J.Morin, J.P.Maita, Phys. Rev. 129, 115 (1963).
- (94) - L.F.Mattheiss, Phys. Rev. B1, 373 (1970).
- (95) - J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- (96) - K.H.Bennemann, J.W.Garland, AIP Conference Proceeding 4, 103 (1972).
- (97) - F.H.Horn, W.F.Brucksh Jr., W.T.Ziegler, H.Andrews, Phys. Rev. 61, 738 (1942).
- (98) - W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968).

## APÊNDICE 1

GASES EM NIÓBIO - Quando um gás está em contato com um metal, reconhece-se que pelo menos três processos podem ocorrer. Primeiro, o gás pode condensar na superfície do metal formando uma camada de espessura da ordem de uma ou duas moléculas; este processo é conhecido como adsorção. Segundo, o gás pode entrar em solução no interior do metal; este refere-se a absorção. E por último, o gás absorvido pode difundir através do interior do material, sendo este a di-fusão.

No processo de adsorção do gás na superfície do metal, existe um calor de adsorção que é suficiente para dissociar as moléculas do gás em átomos, e isto deve preceder a entrada do gás no metal.

Para termos uma visão mais completa sobre o problema de gases em metais, é necessário desenvolver algumas relações termodinâmicas que nos forneçam as equações que regem as reações dos gases em metais.

Para um tratamento mais quantitativo destas reações devemos conhecer a dependência de  $\Delta G$  com a pressão do gás. Esta dependência pode ser encontrada mais facilmente utilizando quantidades molares, assim a energia livre de Gibbs será

$$\Delta G = \sum \gamma_i \mu_i$$

onde  $\mu_i$  é a entalpia livre molar, ou potencial químico, e  $\gamma_i$  seus coeficientes na reação (número de moles). Os potenciais químicos dos gases e metais que tomam parte na reação são dados por

$$\mu_o = \mu_o + \int_{p=1}^p v dp$$



onde  $\mu_0$  é o potencial químico da substância pura em discussão, a uma dada temperatura e pressão unitária. Assim, aplicando esta equação - para um gás perfeito, obtemos

$$\mu = \mu_0 + RT \log p$$

que é também válida para um gás a pressões não muito altas e temperaturas bem acima do seu ponto de ebulição. No caso dos metais, o valor da integral é praticamente nulo já que o volume molar para um sólido é virtualmente independente da pressão, para pequenas variações, bem como seu valor é pequeno, assim

$$\mu = \mu_0$$

Então, para uma reação em que participam gases e sólidos teremos

$$\Delta G = \sum \gamma_i \mu_i^0 + \sum \gamma_j RT \log p_j$$

onde os termos  $\gamma_j RT \log p_j$  estão relacionados somente com os gases que tomam parte da reação, enquanto os termos  $\gamma_i \mu_i^0$  se relacionam com todas as substâncias (sólidos e gases). É, então, conveniente escrever

$$\sum \gamma_i \mu_i^0 = \Delta G^0$$

onde  $\Delta G^0$  é a variação na energia livre, a qual é causada pela reação em questão, no caso especial em que todas as substâncias envolvidas estão em seu "estado padrão". Nestes casos o estado padrão é o estado puro dos sólidos e os gases no estado perfeito. A quantidade

de  $-\Delta G^{\circ}$  é chamada de "afinidade padrão" da reação.

Assim

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + \sum RT \log p_j^{\gamma_j}$$

onde  $\gamma$  é positivo para os produtos gasosos e negativo para os reagentes gasosos de uma reação.

No estado de equilíbrio  $\Delta G = 0$ , e então, para este estado, temos

$$\Delta G^{\circ} = - RT \log \Pi p_j^{\gamma_j}$$

onde a soma dos logarítimos foi substituída pelo logarítimo dos produtos ( $\Pi$ , produtório).

Desde que a quantidade  $\mu^{\circ}$  é função pura da temperatura, o lado direito da equação acima variará somente com a temperatura. Assim, os produtos que aí existem devem ter um valor constante para uma dada temperatura, e este é chamado de "constante de equilíbrio" ou "constante da reação",  $K$ :

$$K = \Pi p_j^{\gamma_j}$$

Deste modo a constante de equilíbrio é dada pela afinidade padrão:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \log K$$

No entanto, quando os gases estão em solução nos sólidos, as suas pressões de equilíbrio estão relacionadas com as pressões de equilíbrio dos gases puros, por

$$p_i = a_i p_i^{\circ}$$

onde a quantidade  $a_i$  é chamada atividade  $a_i$  do componente  $i$ .

Assim, para a constante de equilíbrio temos

$$\Delta G^0 = -RT \log \prod p_j^{\gamma_j} a_k^{\gamma_k}$$

e

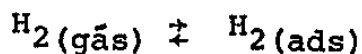
$$K = \prod p_j^{\gamma_j} a_k^{\gamma_k}$$

onde o índice  $j$  refere-se aos gases e o índice  $k$  as substâncias em solução que participam da reação. A atividade  $a_i$  por sua vez, é proporcional a concentração (fração molar) pela relação

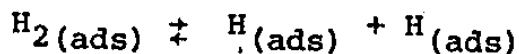
$$a_i = f_i x_i$$

onde  $f_i$ , que é conhecido por coeficiente de atividade, não difere muito da unidade para sistemas diluídos (solução ideal).

Com isto, temos uma expressão que relaciona a energia livre com a pressão de um gás e sua concentração em solução numa reação. Como exemplo, consideremos o gás diatômico,  $H_2$ , e que as moléculas de  $H_2$  são adsorvidas na superfície de um metal



e algumas se dissociam em átomos (ou ions):



Os átomos adsorvidos subsequentemente se difundem no interior do metal até que um equilíbrio é obtido entre os átomos dissolvidos e os adsorvidos:



A constante de equilíbrio desta reação é

$$K = a_H^2 P_{H_2}^{-1}$$

onde  $\gamma_k = (+1) + (+1) = 2$  pois  $[H] + [H]$  são os produtos em solução no metal, e  $\gamma_j = -1$  é o reagente.

Para pequenas concentrações de hidrogênio dissolvido a atividade é proporcional a sua concentração, assim neste caso

$$K' = AK = \frac{C_H^2 (\% \text{at.H})}{P_{H_2}}$$

onde A é uma constante de proporcionalidade entre a atividade  $a_H$  e a concentração  $C_H$  em % at H, que depende do metal em questão bem como das unidades utilizadas.

De acordo com a equação acima, a quantidade de hidrogênio dissolvido no metal é proporcional a raiz quadrada da pressão de  $H_2$  fora do metal:

$$C_H = A \sqrt{P_{H_2}} \quad K$$

ou então

$$C_H = A \sqrt{P_{H_2}} \exp \left( - \frac{\Delta G^0}{RT} \right)$$

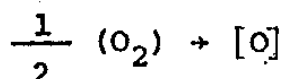
ou na forma logarítmica.

$$\log C_H = \frac{1}{2} \log P_{H_2} + \log A - \frac{\Delta G^0}{RT}$$

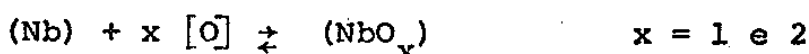
que é a forma normalmente encontrada na literatura para descrever a concentração de um gás dissolvido em um metal para uma dada pressão parcial e temperatura.

Apresentaremos a seguir algumas expressões úteis para a análise da absorção e desgasificação do nióbio durante o tratamento térmico, bem como algumas informações adicionais relacionadas com o problema.

OXIGÊNIO: A absorção de oxigênio é descrita por



mas a desgasificação de oxigênio da solução sólida é muito pequena pois a pressão de equilíbrio é muito baixa ( $10^{-11}$  torr). No entanto, a remoção de oxigênio dá-se pela evaporação de óxidos voláteis, NbO e NbO<sub>2</sub>, da superfície, pela equação



sendo que na prática estas reações não são reversíveis, pois os óxidos evaporados condensam nas paredes frias da câmara de vácuo.

A altas temperaturas e baixas pressões ocorre simultaneamente a absorção e a desgasificação, que podem gerar um estado estacionário, semelhante a um verdadeiro estado de equilíbrio termodinâmico, cuja concentração é dada pela equação

$$C_O = P_{NbO_x}^{1/x} \cdot K$$

onde a constante de equilíbrio, K, está relacionada com a energia livre de Gibbs  $\Delta G^0$  da reação, pela expressão

$$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

O estado estacionário ocorre quanto a taxa de absorção é igual a de evaporação, e uma correlação exata existe entre a pressão de oxigênio e a concentração e temperatura da amostra. Esta pode ser obtida dos resultados encontrados para a cinética das reações - oxigênio-niôbio, onde a taxa de absorção é dada por

$$V_{\text{abs}} = P_{\text{O}_2} k_{\text{abs}} \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right)$$

e das curvas de desgasificação, a taxa de desgasificação é

$$V_{\text{deg}} = C_{\text{O}} k_1 \exp \left( - \frac{Q_1}{RT} \right) + C_{\text{O}}^2 k_2 \exp \left( - \frac{Q_2}{RT} \right)$$

onde o primeiro termo da direita corresponde a evaporação de NbO e o segundo a evaporação de NbO<sub>2</sub>. Igualando as taxas de absorção e desgasificação temos, para o estado estacionário

$$P_{\text{O}_2} = C_{\text{O}} k_1^1 \exp \left( - \frac{Q_1 - Q}{RT} \right) + C_{\text{O}}^2 k_2^1 \exp \left( - \frac{Q_2 - Q}{RT} \right)$$

donde podemos ver que para uma dada temperatura e pequenas concentrações, a quantidade de oxigênio contida é proporcional a pressão, e a altas concentrações é proporcional a raiz quadrada da pressão. - Substituindo os valores obtidos experimentalmente temos

$$P_{\text{O}_2} = C_{\text{O}} 2,26 \times 10^3 \exp \left( - \frac{3,84 \times 10^4}{T} \right) \left[ 1 + 2C_{\text{O}} 8,7 \times 10^{-3} \exp \left( \frac{9,26 \times 10^3}{T} \right) \right]$$

onde P é dado em torr, C em % at. e T em °K.

De mesmo modo, podemos fazer uma estimativa da concen

tração de oxigênio mínima remanente na amostra usando

$$\log C_o = \log P_{O_2} - 3,35 + \frac{16700}{T} \quad (C_o < 0,4\% \text{ at. } O)$$

e para calcular a quantidade de nióbio perdida pela amostra, devido a evaporação de óxidos, usa-se

$$\log v \approx \log P_{O_2} + 10,8 - \frac{12200}{T}$$

onde  $v$  é dado em  $\mu\text{m/h}$ . A quantidade de oxigênio absorvido durante um certo tempo de tratamento térmico, quando não estamos na região do estado estacionário, ou seja, abaixo de  $1800^\circ\text{C}$ , é

$$\Delta C_o = \frac{1,29}{1 + 1,31 \times 10^{-2} \exp(7150/T)} \frac{F}{V} P_{O_2} t$$

onde  $F$  é a superfície em  $\text{cm}^2$ ,  $V$  o volume da amostra em  $\text{cm}^3$ ,  $t$  é o tempo em segundos e  $\Delta C_o$  em % at. de  $O_2$ . Sabendo a concentração inicial,  $C_o$ , contida na amostra podemos usar a expressão

$$\log \frac{C}{C_o} = - \frac{F}{m} t 5,88 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{6,53 \times 10^4}{T}\right)$$

onde  $m$  é a massa da amostra em gramas e  $t$  é o tempo em minutos.

**NITROGÊNIO:** O aspecto cinético da reação do nitrogênio com o nióbio não é importante na região de altas temperaturas, pois em poucos minutos um estado de equilíbrio é logo atingido, mesmo para amostras de vários milímetros de espessura. O seu estado de equi-

librio é dado pela equação

$$C_N = P_{N_2}^{1/2} K$$

onde

$$\log K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

com

$$\Delta G^\circ \text{ (cal)} = - 42500 + 16,8T$$

assim, temos

$$\log C_N = \frac{1}{2} \log P_{N_2} - 3,1 + \frac{9300}{T}$$

Sabendo a concentração de nitrogênio inicial,  $C_0$ , contida na amostra, podemos fazer uma estimativa da quantidade de nitrogênio contida na amostra após um certo tempo de tratamento térmico, usando

$$\frac{C_0}{C} = 1 + \frac{F}{m} C_0 t 3,58 \times 10^{14} \exp \left( - \frac{6,76 \times 10^4}{T} \right)$$

onde  $F$  é a superfície em  $\text{cm}^2$ ,  $m$  a massa da amostra em gramas e  $t$  o tempo em minutos.

**HIDROGÊNIO:** A absorção de hidrogênio pelo nióbio é muito pequena a temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$ , pois sua pressão de equilíbrio é muito alta, como podemos verificar de sua equação de

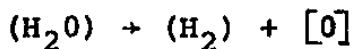


equilíbrio

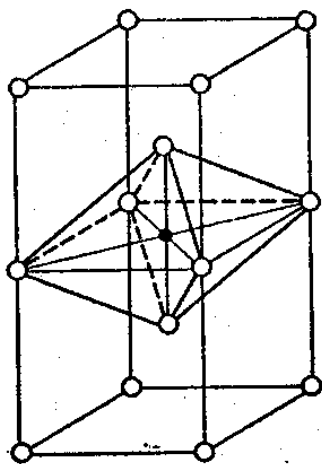
$$\log C_H = \frac{1}{2} \log P_{H_2} - 2,42 + \frac{1740}{T}$$

portanto, durante o tratamento térmico a absorção de hidrogênio pelo nióbio não é relevante. No entanto, ao esfriarmos a amostra, pode ocorrer grande absorção de hidrogênio, principalmente, se o esfriamento for lento e a amostra tiver superfícies limpas (não oxidadas), isto porque a absorção de hidrogênio pelo nióbio é exotérmica (aumento da concentração de hidrogênio com a diminuição da temperatura). Este hidrogênio tem grande solubilidade e mobilidade no nióbio, podendo ocupar posições octaédrais (9 protons por célula) ou tetraédrais (12 protons por célula) (ver fig. 19 pag. 87), e quando esfriarmos a amostra próximo da temperatura ambiente, ocorre a precipitação de hidretos NbH de estrutura ortorômbica (ver fig. 20 pag. 87), onde os ions de hidrogênio ocupando posições tetraedrais tem as seguintes coordenadas  $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ ,  $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$ ,  $(3/4 \ 1/4 \ 1/4)$  e  $(1/4 \ 3/4 \ 3/4)$ .

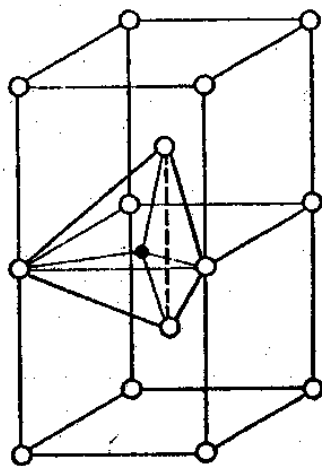
VAPOR D'ÁGUA: O tratamento térmico do nióbio em uma atmosfera de vapor d'água gera a absorção de oxigênio descrita pela equação,



onde as moléculas de  $H_2O$  se decompõem na superfície quente da amostra sendo o oxigênio absorvido pelo metal e o hidrogênio formando um gás. Assim, como no caso do oxigênio, o tratamento em uma atmosfera de vapor d'água provoca a absorção de oxigênio e a evaporação de óxidos voláteis, podendo ocorrer estados estacionários dados pela



OCTAEDRAL



TETRAEDRAL

(6)

FIG.19

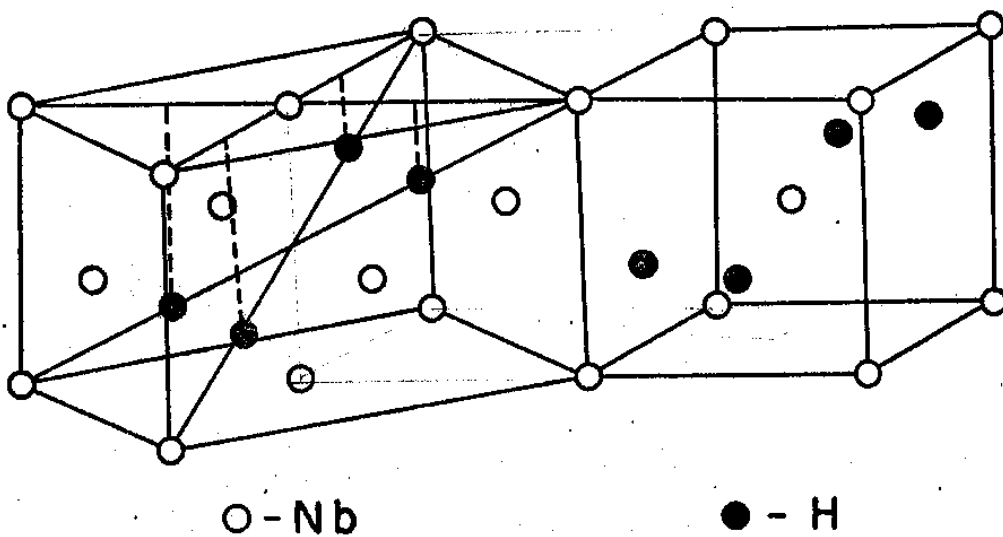


FIG.20 - Estrutura Ortorômbica do NbH<sup>(85)</sup>

equação

$$P_{H_2O} = C_O 1,17 \times 10^5 \exp(-4,52 \times 10^4 / T) \left[ 1 + 2 C_O 8,7 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{9,26 \times 10^3}{T}\right) \right]$$

Para fazermos uma estimativa da concentração de oxigênio mínima contida na amostra, no estado estacionário, podemos usar

$$\log C_O = \log P_{H_2O} - 5,07 + \frac{19600}{T} \quad (C_O < 0,4\% \text{ at. } O)$$

e para avaliarmos a quantidade de nióbio evaporado devido aos óxidos voláteis, temos

$$\log v \cong \log P_{H_2O} + 10,3 - \frac{12200}{T}$$

onde  $v$  é em  $\mu\text{m/h}$ . A quantidade de oxigênio absorvido durante um certo tempo de tratamento térmico, abaixo de  $1800^\circ\text{C}$ , é

$$\Delta C_O = \frac{0,645}{1 + 1,31 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{7150}{T}\right)} \frac{F}{V} P_{H_2O} t$$

**CARBONO:** Para o sistema Nb-C somente a solubilidade final da fase  $\alpha$  pode ser determinada devido a dificuldade em se realizar o quenching do carbono contido na solução sólida  $\alpha$  para os metais refratários. Assim, para altas temperaturas, temos

$$\log C_C = 3,65 - \frac{7600}{T}$$

com

$$\Delta G^\circ (\text{cal}) = 34800 - 7,53 T$$

No entanto, o monóxido de carbono apresenta um estado de equilíbrio termodinâmico, dado pela equação

$$\log C_c + \log C_o = \log P_{CO} - 6,2 + 14700/T$$

com

$$\Delta G^{\circ} \text{ (cal)} = - 67000 + 33,5 T$$

e devido ao fato da reação



ser reversível e a pressão de equilíbrio do monóxido de carbono ser muito alta ( $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  torr em  $2000^{\circ}C$ ), o carbono dissolvido no nióbio pode ser removido realizando o tratamento térmico em alto vácuo, após dissolvermos uma pequena quantidade de oxigênio para se combinar com o carbono formando o monóxido, que por sua vez é liberado.

A reação do metano com o nióbio, que é de interesse devido a sua presença nos sistemas de tratamento térmico, proveniente do óleo das bombas de vácuo, tem a reação



e as condições de equilíbrio pode ser calculadas da equação

$$\log C_c = \log P_{CH_4} - 2 \log P_{H_2} + 12,21 - \frac{5270}{T}$$

com

$$\Delta G^{\circ} \text{ (cal)} = 24100 - 34,4 T$$

Para maiores referências sobre estes tópicos veja (1)

(36) (64) (66) (69) (72) e (85).