TRANSIÇÃO DE FASE SUPERCONDUTOR → NORMAL EM MOLIBDÊNIO DOPADO

César Canesin Colucci

ORIENTADOR: Prof.Dr. Günter Zerweck

CO-ORIENTADOR: Prof.Dr. Sergio Moehlecke

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" para obtenção do título de Mestre em Ciências.

agosto de 1979

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA

ÍNDICE:

Resumo 01

Capítulo I - Introdução 02

A) Termodinâmica 07

B) Supercondutividade e Transição de Fase. 15

Capítulo II - Descrição Experimental 23

A) Tratamento Térmico 23

B) Absorção de Nitrogênio 25

C) Criostato 27

D) Componentes Elétricos 29

Capítulo III - Resultados 31

Comentário e Discussão 46

Conclusão 49

Apêndice 50

Referências 52

Bibliografia 54

A meus pais e

à Célia.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao Prof. Günter Zerweck pela orientação constante e segura durante esse trabalho.
- Ao Prof. Sergio Moehlecke pela continuidade de orientação.
- Ao Prof. Wolfgang May pelas discussões e comentários.
- Ao Prof. E. Fromm pelas sugestões .
- Aos colegas Milton S. Torikachvili, Olegário Ferreira e Oscar Ferreira de Lima pela ajuda e discussões.
- Ao Carlos R. Dainesi e Eugênio F. Dainesi pelo auxílio técnico.
- Ao CNPq e Finep pelo suporte financeiro.

RESUMO:

Foi feito um estudo sistemático do comportamento das curvas de transição de fase Supercondutor → Normal do Molibdênio dopado com nitrogênio em concentrações variáveis, no intervalo de 0,55K a 0,90K utilizando um criostato de ^3He. As formas das curvas permitem calcular os volumes onde se encontram os precipitados e a região na qual o nitrogênio está em solução sólida na matriz de Mo. A resistividade em função da temperatura tem sido calculada usando-se o tempo de transição t_o e o campo magnético crítico $H_c(T)$ em casos especiais onde a pureza e a homogeneidade são relevantes.

ABSTRACT:

A sistematic study of the behaviour of Superconducting to Normal phase transition curves in N_2-dopped Molibdenum at several concentrations has been done over the temperature range of 0.55K to 0.90K using a ^3He cryostat. The shape of the curves allows us to compute the volumes in which we can find the precipitates, and the region where is the nitrogen solid solution. The resistivity as a function of temperature has been calculed using the time transition to and the critical magnetic field $H_c(T)$ in some special cases where the purity and homogeneity are relevant.

I - INTRODUÇÃO:

A descoberta da supercondutividade pode ser considerada como mais um fato acidental dentro da física. Em 1911, - Karmerlingh Onnes estudava a resistividade de metais a baixas temperaturas e verificava a hipótese de que a resistência elétrica decrescia e se aproximava gradualmente de um valor constante, chamado "resistência residual", cujo comportamento estava em desacordo com a antecipação baseada na teoria eletrônica de Drude e Lorentz, segundo a qual a resistividade de metais puros deve tender a zero quando a temperatura se aproxima de 0K.

Para o mercúrio ele notou que a 4,2K o comportamento era bastante diferente; a resistência elétrica decrescia subitamente a um valor 10^4 vezes menor do que se apresentava a temperatura um pouco acima de 4,2K. Onnes observou fenômeno semelhante em chumbo (Pb) e estanho (Sn) e que o estado supercondutor, como ele denominou essa nova característica, pode ser destruído por uma corrente elétrica maior que um certo valor ou por campo magnético cuja intensidade era função da temperatura.

Até 1933 acreditava-se, de modo geral, que supercondutividade implicava um condutor perfeito, com valor nulo na resistência elétrica. Se a supercondutividade fosse devido ao fato do material possuir perfeita condutividade elétrica teríamos da relação:

$$\vec{J} = \sigma.\vec{E} \qquad (1)$$

um campo $\vec{E}$ nulo dentro do metal porque σ seria infinito. Isso implicaria que:

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = - \text{rot}.\ \vec{E} = 0 \qquad (2)$$

pela equação de Maxwell. Consequentemente, a indução magnética é independente do tempo; o valor de $\vec{B}$ no instante que o material se tornar supercondutor deve ser igual àquele que tinha no estado normal. Se a temperatura decresce abaixo do ponto de transição na ausência de campo magnético externo, o metal se torna supercondutor; aplicando-se agora um campo, temos $\vec{B}=0$ para $|\vec{H}|\leq H_c$ o metal se torna normal ($\vec{B} = \vec{H}$). A partir daí reduzimos o campo aplicado e para $|\vec{H}|\geq H_c$ temos $\vec{B} = \vec{H}$; para $|\vec{H}|<H_c$, $\vec{B} = \vec{H}_c$ e mesmo quando $\vec{H} = 0$ tem-se $\vec{B} \neq 0$. Essa irreversibilidade é mostrada na fig. 1:

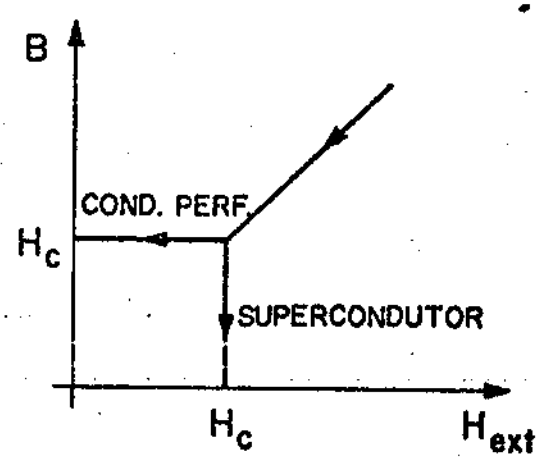


FIG. 1

Somente em 1933 Meissner e Ochsenfeld experimentalmente provaram a reversibilidade do processo: $\vec{B}$ era sempre nulo dentro do material supercondutor não importando as condições sob as quais se dava a transição normal-supercondutor, (tem-se assim um perfeito diamagnetismo). Essa reversibilidade justificava a termodinâmica de supercondutores proposta por Rutger e Gorter anos antes da descoberta do efeito Meissner-Ochsenfeld. Pouco depois

Gorter e Casimir propuseram o modelo de dois fluídos. A eletrodinâmica foi satisfatoriamente manipulada pelos irmãos London em 1935, cujas equações são extensões das Equações de Maxwell, que fornecem a descrição matemática consistente da eletrodinâmica de supercondutores. Ginsburg e Landau publicaram 15 anos depois um trabalho que continha alguns aspectos quânticos a partir da termodinâmica. Todas essas teorias são de caráter fenomenológicos não partindo portanto de princípios mais fundamentais.

A teoria quântica da supercondutividade apareceu em 1957 num trabalho de Bardeen, Cooper e Schriefler[1] baseado numa sugestão de Frölich[2] considerando a interação atrativa elétron-elétron via fonons, que era capaz de explicar satisfatoriamente vários fatos experimentais relacionados com a supercondutividade.

A curva de magnetização de metais supercondutores (fig.2) divide a classe em dois tipos: em (2.a) tem-se a curva característica do tipo-I e em (2.b) com a existência de um estado misto, supercondutor-normal, que coexistem no volume metálico a partir de um valor do campo magnético, H_{c1}, até o limite superior H_{c2}.

Em 1962 Geballe e colaboradores[3] noticiaram o efeito supercondutor em Molibdênio, e, cerca de 25 metais naturais apresentam caráter supercondutor e outros 10 se tornam supercondutores em condições especiais.

O molibdênio é um supercondutor do tipo I com campo crítico inferior a 100G e temperatura crítica abaixo de 1K. A equação que expressa a relação entre o campo magnético e a temperatura é, com boa aproximação, do tipo parabólico:

$$H(T) = H_o \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \right] \qquad (3)$$

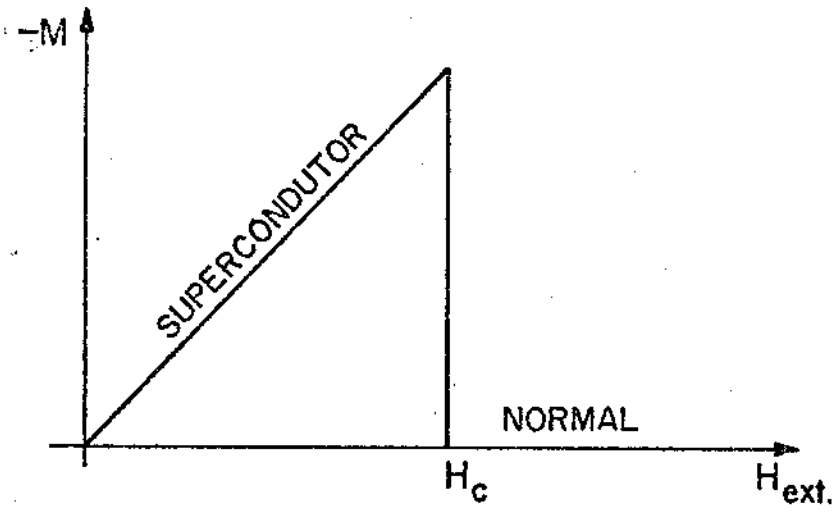


FIG. 2a

Magnetização de Supercondutores Tipo-I

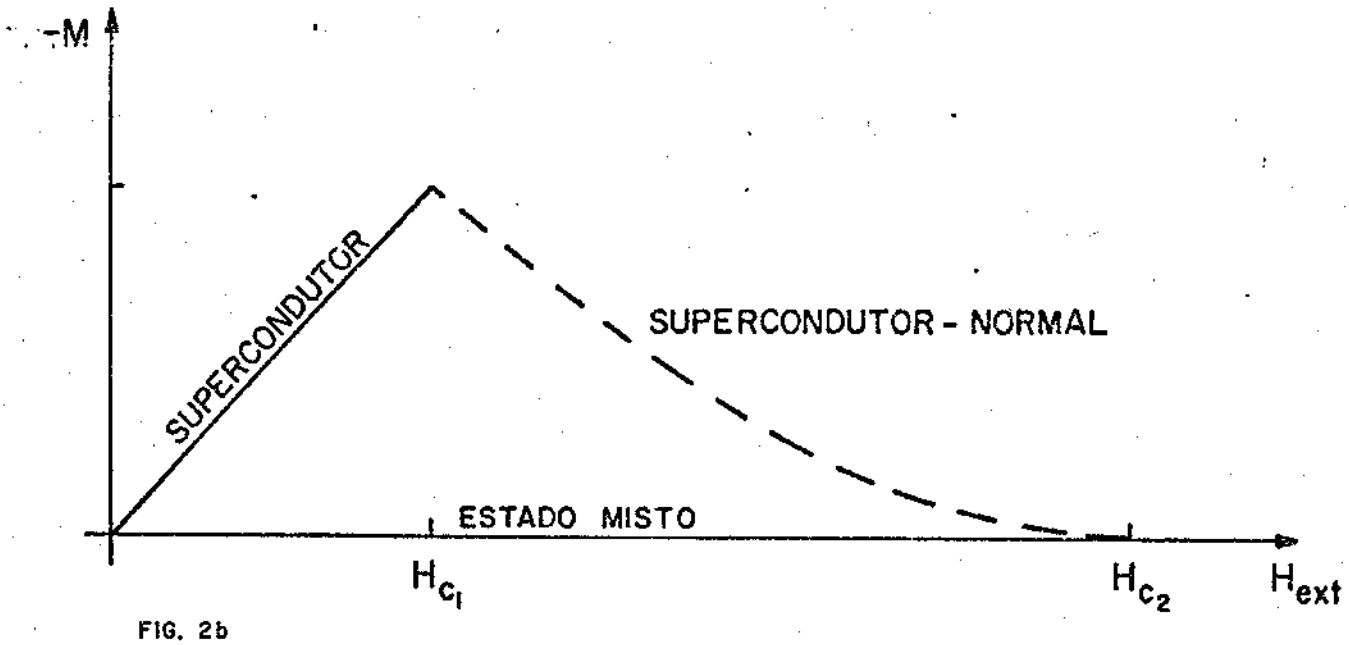


FIG. 2b

Magnetização de Supercondutores Tipo-II

onde H_o é o campo crítico a zero grau Kelvin e T_c a temperatura de transição sem campo magnético.

A fig. 3 mostra a curva característica dessa lei empírica:

$$H_c \approx H_0\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right], \qquad \text{(I.2)}$$

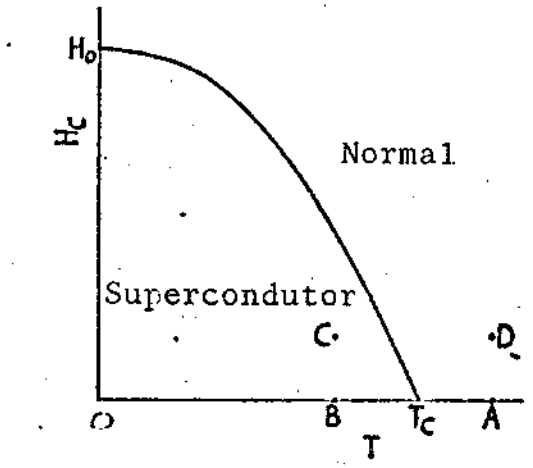


Fig. 3

O caráter supercondutor do molibdênio faculta a possibilidade de se estudar a transição de fase supercondutor → normal e relacioná-lo com a resistividade normal do metal. Se a resistividade está ligada com a mobilidade de elétrons no material, nos cálculos envolvendo tal transição nos dá o caráter macroscópico da resistividade de elétrons que instantes anteriores eram supercondutores.

A) TERMODINÂMICA:

O interesse no estudo das reações gás-metal não reside apenas num caráter acadêmico. O interesse técnico e industrial nestes último anos tem acentuado uma pesquisa ampla e razoavelmente completa, pelo menos com referência a metais refratários e compostos, devido as suas diversas e excelentes propriedades numa grande variedade de aplicações técnicas.

Em altas temperaturas as reações desses metais com oxigênio, vapor de água, nitrogênio, hidrogênio monóxido de carbono, etc, podem levar à formação de óxidos, nitretos, carbetos ou hidretos na superfície do metal, como também ocasionar solução de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio ou carbono na rede metálica ou precipitar oxidação ou nitrogenação dos compostos. A solução intersticial dos átomos na fase sólida, a formação interna de compostos ou processos subsequentes de precipitação causam invariavelmente mudanças nas propriedades físicas e mecânicas dos metais.

Para um completo entendimento do comportamento de metais refratários a altas temperaturas em presença de gases não inertes, requer-se um conhecimento dos dados de termodinâmica e cinética química das reações mais importantes entre gás-metal. Basicamente, o estudo desses sistemas pode ser separado em duas classes de interesse: o estudo do equilíbrio das reações gás-metal e o de não equilíbrio, onde o fator tempo é relevante nos cálculos de concentrações.

a.1 - Equilíbrio:

Em muitos casos os resultados obtidos do diagrama de fase pressão-temperatura-concentração (p,T,c) permitem fazer estimativas das concentrações dissolvidas, no equilíbrio, de gases quando o metal é aquecido sob certas condições de pressão par

cial do gás e de temperatura. Essa análise é particularmente útil na discussão da possiblidade de se reduzir a concentração do gás pelo aquecimento em alto-vácuo (tratamento térmico) e se possível qual a concentração final.

Os dados disponíveis[4,5,6] mostram diferenças fundamentais nas reações gás-metal, dependendo do metal específico ou composto e o gás em consideração: os metais do grupo V.a (Nb, Ta, ...) e do grupo VI-a (Mo, W) aquecidos numa atmosfera de nitrogênio atingem um equilíbrio termodinâmico. Quando aquecidos na presença de oxigênio atingem um estado estacionário caracterizado pela perda contínua de metal através da evaporação do seu óxido. Nos metais do grupo V.a a absorção de oxigênio e nitrogênio é apreciável mesmo a baixas pressões, enquanto que nos metais do grupo VI.a uma pequena quantidade é dissolvida em condições normais, pelo fato de que no primeiro o calor de reação padrão (ΔH^o_N) é negativo e no segundo, ΔH^o é positivo.

A figura 4 mostra os processos de gaseificação e degaseificação para o nitrogênio e oxigênio, em uma rede metálica.

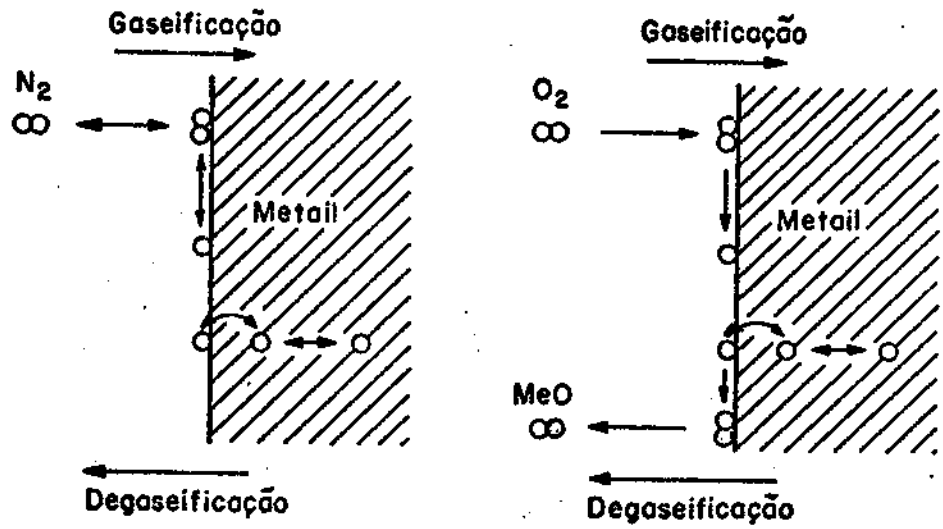


Fig. 4

Nas reações de equilíbrio a variação da energia livre de Gibbs para um processo isotérmico e isobárico é o ponto fundamental da termodinâmica química quando aplicada em altas temperaturas.

De modo geral, a energia livre de Gibbs pode ser relacionada com a atividade dos reagentes e dos produtos para um dado processo isotérmico e isobárico como:

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln Q \qquad (1.1)$$

onde ΔG^{o} é a variação da energia livre padrão, R a constante de gases ideais, T a temperatura em Kelvin e Q é o quociente de atividades, definido termodinamicamente como a razão entre a fugacidade em um certo estado e em um estado padrão. Nas condições de baixas pressões (da ordem de 1 atm.) a pressão e fugacidade são essencialmente iguais. A equação de interesse para o processo envolvido na nitrogenação de metais refratários em altas temperaturas é do tipo (ver fig. 4):

$$\frac{1}{2} N_2 \text{ (gás)} \rightleftarrows N \text{ (solução)}$$

com a molécula de nitrogênio sofrendo primeiro a dissolução na superfície do metal. No estado de equilíbrio para um processo isotérmico e isobárico temos a condição de ΔG ser nulo, e a equação 1.1 se reduz a:

$$\Delta G^{o} = - RT \ln K \qquad (1.2)$$

onde a constante K é um valor unívoco de Q para a condição de ΔG ser nulo. Em função de nossa reação, K é expresso por:

$$K = \frac{a_N}{\left[a_{N_2}\right]^{1/2}} = \frac{a_N}{\left[p_{N_2}\right]^{1/2}} \qquad (1.3)$$

onde a_N é a atividade do nitrogênio dissolvido e a_{N_2} é a atividade desse gás que pode ser igualada à pressão. É possível expressar 1.3 em termos da fração de moles de nitrogênio dissolvido no metal:

$$K = \frac{X_N^o}{p_{N_2}^{1/2}} \qquad (1.3')$$

A variação de duas outras importantes quantidades termodinâmicas, a entalpia e a entropia, podem ser relacionadas com a variação da energia livre de Gibbs pela equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (1.4)$$

e pela eq. 1.2 temos:

$$-RT \ln K = \Delta G_N^o = \Delta H_N^o - T\Delta S_N^o \quad (1.5) \text{ no equilíbrio}$$

$$-RT \ln \frac{X_N^o}{p_{N_2}^{1/2}} = \Delta H_N^o - T\Delta S_N^o \qquad (1.6)$$

$$X_N^o = p_{N_2}^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta S_N^o}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_N^o}{RT}\right) \qquad (1.7)$$

Essa equação nos permite então calcular a quantidade de gás absorvido pelo metal. A tabela abaixo dá os valores das grandezas termodinâmicas para alguns sistemas gás-metal:

Sistemas	ΔH_N^o(Kcal/1/2 mol.N_2)	ΔS_N^o(Cal/K 1/2 mol.N_2	intervalo de temp. (K)
Nb-N	- 42.5	- 16.8	1770.2470
	- 46.7	- 17.9	1920-2420
	- 46.0	- 17.6	1820-2670
Mo-N	22.6	- 5.03	1870-2670
	22.0	- 5.15	1570-2270
W-N	46.7	- 2.75	2670-3320

a.2 - Difusão de Gás em Metal (não equilíbrio):

A equação 1.7 da secção precedente fornece a concentração de gás que certo metal tenha absorvido sob condições de temperatura e pressão constantes.

Obviamente, no caso real onde se trabalha com amostras macroscópica, não é de se esperar que a concentração de gás seja constante e uniforme em todo o volume do metal, mas que tenha dependência temporal e variações espaciais.

O processo de difusão pode ser caracterizado por diversas etapas e para o estudo da absorção de nitrogênio pelo molibdênio, os seguintes passos são relevantes:

I - transporte da molécula de N_2 até a superfície do metal.

II- rompimento da ligação química da molécula (dissolução) de acordo com a reação:

$$\frac{1}{2}\, N_2(\text{gás}) \overset{\rightarrow}{\leftarrow} N \text{ adsorvido}$$

III- penetração do átomo N através da região superficial da amostra.

$$N \text{ ads.} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} N \text{ solução}$$

IV- transporte do átomo para regiões mais internas do metal.

A descrição termodinâmica do processo envolvido na superfície do material é essencialmente aquela tratada no ítem anterior (a.1). O problema da difusão propriamente dito é considerado como a solução da segunda lei de Fick, para uma dada simetria de interesse. Em nosso caso, a amostra tem simetria cilíndrica com $R_o << h$.

A 2º lei de Fick da difusão é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div } (D \text{ grad } C) \qquad (2.1)$$

onde C é concentração do material absorvido e D o coeficiente de difusão desse material. Consideramos na equação (2.1) esse coeficiente como sendo espacialmente constante, isto é, podemos escrever (2.1) como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\ \nabla^2 C \qquad (2.1')$$

É comum ainda supor que D seja constante para um certo meio e para uma dada temperatura e pressão. Com essas hipóteses, transformamos a equação (2.1') para a geometria de interesse:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left[\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right] \qquad (2.2)$$

que é (2.1) em coordenadas cilíndricas, onde se assume que o fluxo de massa difusora seja radial. Diversos autores[7,8,5,9,] têm encontrado como solução de (2.2) com as condições iniciais e condições de contorno seguintes:

$$C = C_i \neq 0 \quad \text{para } 0 < R < R_o \quad \text{e } t = 0$$
$$C = C_f \neq 0 \quad \text{para } R = R_o \quad \text{e } t > 0$$

onde C_i é a concentração inicial uniforme, C_f é a concentração final e R_o o raio da amostra cilíndrica, a seguinte expressão

$$\frac{\overline{C} - C_f}{C_i - C_f} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{4}{\xi_\nu^2} \exp\left(-\frac{\xi_\nu^2\, Dt}{R^o}\right) \qquad (2.3)$$

onde $\overline{C}$ é a concentração média no tempo T_j ξ_ν são os zeros da equação $J_o(x) = 0$ sendo $J_o(x)$ as funções de Bessel de ordem zero.

O coeficiente de difusão, D, pode ser calculado

em princípio, para as várias estruturas de rede (b.c.c, f.c.c,..) a partir de considerações microscópicas e reduzir o problema ao cálculo da fração molar de vacâncias e a frequência de salto de um átomo para uma vacância adjacente[9,10]. Entretanto D pode ser encontrado empiricamente como dependente da temperatura segundo a equação:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (2.4)$$

onde D_o e a energia de ativação experimental Q podem variar com a composição mas são independentes da temperatura.

Os valores utilizados em nosso trabalho para as constantes da eq. (2.4) são de H. Jehn e E.Fromm[8]:

$D_o = 4.3 \times 10^{-3}$ cm^2/seg

$Q = 1.09 \times 10^{12}$ erg/mol

$R = 8.31 \times 10^{7}$ erg/mol.K

A figura 5 mostra o perfil da concentração em função do raio da amostra para um tempo de $9 \times 10^3 \Delta$, submetida a pressão de 1 atm. de N_2 à 1500K utilizando os valores acima, da eq. (2.4), com o truncamento da série de (2.3) no quinto termo.

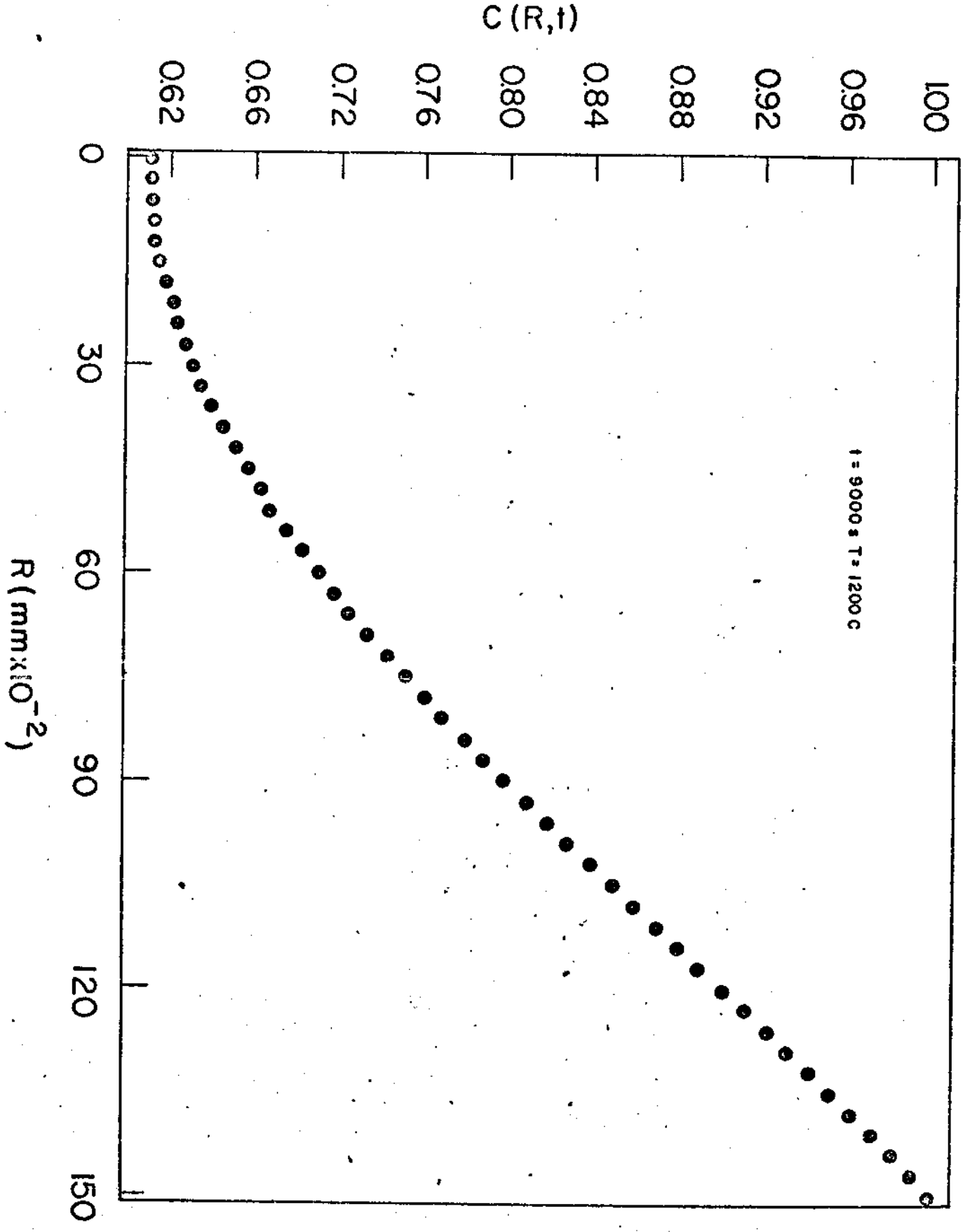

C(R,t)
0.62
0.66
0.72
0.76
0.80
0.84
0.88
0.92
0.96
1.00
0
30
60
90
120
150
R(mm×10⁻²)
t = 9000 s T = 1200 C

Fig. 5

B) SUPERCONDUTIVIDADE E TRANSIÇÃO DE FASE: MÉTODO DE MEDIDA:

Temos assinalado na introdução que o caráter supercondutor do molibdênio possibilita relacioná-lo com a resistividade normal do metal pela transição de fase envolvendo alguns parâmetros intrínsecos e geométricos da amostra.

Pippard[11] e Faber[12,13,14] têm estudado a cinemática de transição de fase extensivamente em diversos supercondutores tipo-I, mantendo o material abaixo de T_c e aplicando bruscamente um campo magnético maior que H_c. Nosso procedimento utiliza um campo que varia linearmente com o tempo atingindo um valor maior que H_c.

Suponhamos um longo cilindro de raio R ($R << h$) submetido longitudinalmente a um campo magnético uniforme que cresce linearmente com o tempo:

$$H_a = H_c + \alpha t \qquad (2.1.1)$$

que para $t=0$ passa pelo valor crítico H_c.

No instante inicial (t=0) um anel cilíndrico normal é formado em toda superfície da amostra, i.é, uma geometria tubular envolvendo todo material e que posteriormente o núcleo supercondutor é reduzido a zero. A velocidade de propagação da interface, ou equivalente, o tempo requerido para a completa transição é controlado pelas correntes de Foucoault induzidas na região normal da amostra.

Consideremos agora a fig.6 mostrando as duas fases (supercondutora e normal) coexistindo, a interface S-N com raio $R_o(t)$, o campo magnético aplicado externamente, e as correntes de Foucoault na região normal.

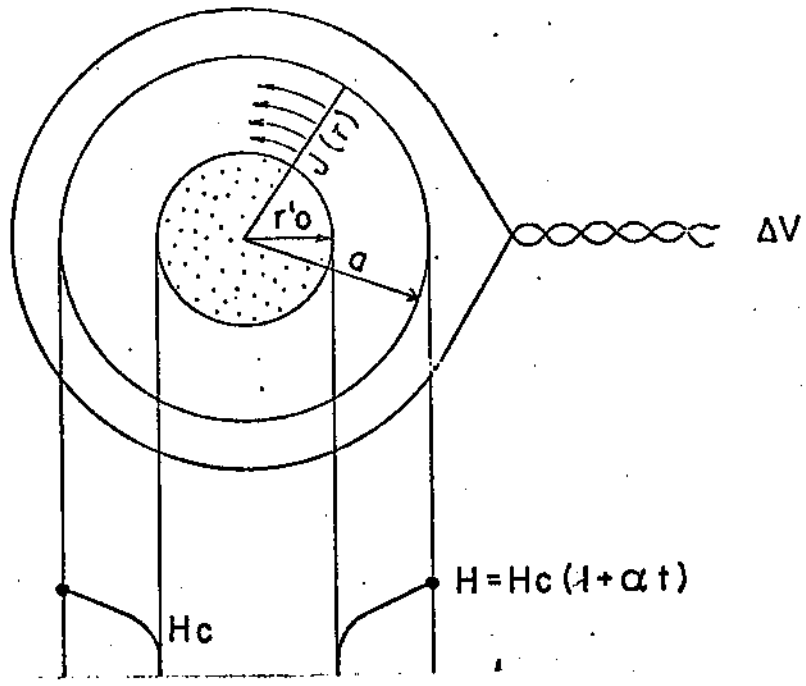


Fig. 6

A indução $\vec{B}$ dentro da região supercondutora é nula e vale $B(r,t)$ para $R > R_o(t)$

$$\vec{B} = \begin{cases} 0 & \text{se } r < R_o(t) \\ \vec{B}(r,t) & \text{se } r > R_o(t) \end{cases}$$

O fluxo magnético na região limitada pelos raios R e r é dado por:

$$\phi_{\text{normal}}(r,t) = 2\pi \int_{R_o(t)}^{r} B(r',t)\, r'\, dr' \qquad (2.1.2)$$

O campo elétrico no ponto r, isto é, ao longo da circunferência descrita por r vale:

$$E(r,t)(2\pi r) = -\frac{d}{dt}\phi(r,t) \qquad (2.1.3)$$

$$E(r,t) = -\frac{1}{2\pi r}\frac{d\phi}{dt}(r,t)$$

A única componente do vetor $\vec{E}(r,t)$ é circular, isto é, $\vec{E}(r,t) = E(r,t)\ \hat{e\phi}$ como pode ser facilmente mostrado calculando $\vec{\nabla} \times \vec{E}\ (r,t)$ em coordenadas cilíndricas:

$$\int_r \vec{E}.d\vec{\ell} = \int_s \text{rot}\ \vec{E}.d\hat{s} = -\frac{d}{dt}\,\phi(r,t) \quad \text{pelo teorema}$$

de Stokes com eq. (2.1.3):

$$\int_s \text{rot}\ \vec{E}.\hat{ds} = \int_s \left[\frac{1}{r}\left(\frac{\partial E_z}{\partial_\phi} - \frac{\partial E_\phi}{\partial_z}\right)\hat{er} + \left(\frac{\partial E_r}{\partial_z} - \frac{\partial E_z}{\partial_r}\right)\hat{e\phi} + \right. \tag{2.1.4}$$

$$\left. + \frac{1}{r}\ \frac{\partial}{\partial r}\left(rE\phi - \frac{\partial E_r}{\partial \phi}\right)\ \hat{e}_z\right]\hat{e}_z\ ds = \int_s \frac{1}{r}\left(E\phi + \frac{\partial E_\phi}{\partial r}\right)\ ds$$

O 2º termo, $\partial E_\phi/\partial_r$ é nulo porque estamos considerando que E_ϕ seja constante no contorno gerado por r, e temos:

$$\int_r \vec{E}.d\vec{\ell} = \int_s \frac{1}{r}\,E_\phi\ ds = -\frac{d}{dt}\,\phi(r,t)$$

$$E(r,t)\cdot(2\pi r) = E\phi(r,t)\ 2\pi r = -\frac{d}{dt}\,\phi(r,t) \tag{2.1.3'}$$

Utilizando (2.1.2) para o valor de $\phi(r,t)$:

$$E(r,t) = -\frac{1}{r}\ \frac{d}{dt}\ \int_{r_o(t)}^{r} B(r',t)\ r'\ dr' = E\ (r,t) \tag{2.1.4}$$

$$E(r,t) = -\frac{1}{r}\int_{r_o(t)}^{r} \frac{\partial}{\partial t}\ B(r',t)r'\ dr' + B(r,t)\cdot r\ \frac{dr}{dt} -$$

$$- B(r_o(t),t)\ r_o(t)\ \frac{dr_o(t)}{dt}$$

Como dr/dt = 0 simplicamos para:

$$E(r,t) = -\frac{1}{r}\int_{r_o(t)}^{r} \frac{\partial B}{\partial t}(r',t)\, r'\, dr' + B(r_o(t),\, t)$$

$$+ B(r_o(t),t)\,\frac{r_o(t)}{r}\quad\frac{dr_o(t)}{dt} \qquad (2.1.5)$$

Na interface supercondutor-normal o valor de B é $\mu_o H_c$, ou seja, $B(r_o(t),t) = \mu_o H_c$.

$$E(r,t) = -\frac{1}{r}\int_{r_o(t)}^{r}\frac{\partial B}{\partial t}(r',t)r'\, dr' + \mu_o H_c \frac{r_o(t)}{r}\frac{dr_o(t)}{dt} \qquad (2.1.6)$$

Na parte normal da amostra a densidade de corrente $\vec{j}(r,t)$ está relacionada com $\vec{E}(r,t)$ por:

$$\vec{E}(r,t) = \rho(r)\,\vec{j}(r,t) \quad \text{ou} \quad E(r,t)\,\hat{e_\phi} = \rho(r)\, j(r,t)\,\hat{e_\phi} \qquad (2.1.7)$$

onde $\rho(r)$ é a resistividade normal do metal e temos considerado de maneira geral como sendo função da variável r.

Para campos elétricos variando lentamente com o tempo a equação de Ampère-Maxwell na forma diferencial é:

$$\text{Rot}\ \vec{B} = \mu o\ \vec{j} \qquad (2.1.8)$$

e expressando $\vec{B}$ em coordenadas cilíndricas temos $\vec{B} = B\,\hat{ez}$ e $\vec{j} = j\,\hat{e\phi}$, (2.1.8) fica:

$$-\frac{\partial B(r,t)}{\partial r}\ \hat{e\phi} = \mu_o\, j(r,t)\,\hat{e\phi} \qquad (2.1.9)$$

As condições de contorno:

$$B(r_o(t),t) = \mu_o H_c$$

$$B(R,t) = \mu_o H_c = \mu_o(H_c + \alpha t)$$

$$r_o(0) = R$$

com as equações (2.1.6), (2.1.7) e (2.1.9) fornecem a relação entre a resistividade normal $\rho(r)$ e os parâmetros de tempo, campo crítico $H_c(T)$ e a velocidade de varredura α. A aproximação de ordem zero é tal que $\partial B/\partial t(1,t)$ em (2.1.6) é ignorada e escrevemos então em módulo:

$$E(r,t) = \mu_o H_c \frac{r_o(t)}{r} \frac{dr_o(t)}{dt} = \rho(r) j(r,t) = \frac{\rho(r)}{\mu_o} \frac{\partial B}{\partial r}(r,t) \qquad (2.1.10)$$

que integrada com respeito a r dá:

$$B(r,t) = \mu_o H_c \left(1 - \int_{r_o(t)}^{r} \frac{\mu_o}{\rho(r^*)} \frac{r_o(t)}{r^*} \frac{dr_o(t)}{dt} dr^*\right) \qquad (2.1.11)$$

$$B(r,t) = \mu_o H_c - \mu_o H_c \, r_o(t) \frac{dr_o(t)}{dt} \int_{r_o(t)}^{r} \frac{dr^*}{(r^*)r^*} \qquad (2.1.11')$$

como $B(R,t) = \mu_o(H_c + \alpha t)$ temos:

$$\alpha t = -\mu_o H_c \, r_o(t) \frac{dr_o(t)}{dt} \int_{r_o(t)}^{R} \frac{dr^*}{\rho(r^*)r^*}$$

$$\frac{\alpha}{\mu_o H_c} t \, dt = dr_o(t) \, r_o(t) \int_{R}^{r_o(t)} \frac{dr^*}{\rho(r^*)r^*}$$

$$\frac{\alpha\, t^2}{2\mu_o\, H_c} = \int_R^{r_o(t)} dr_o^*(t)\; r_o^*(t) \int_R^{r_o(t)} \frac{dr^*}{\rho(r^*)r^*} = \frac{r_o^2(t)}{2} \int_R^{r_o(t)} \frac{dr^*}{\rho(r^*)r} -$$

$$- \frac{1}{2} \int_R^{r_o(t)} \frac{r^*\, dr^*}{\rho(r^*)} \qquad (2.1.12)$$

A equação acima nos permite calcular o raio $r_o(t)$ e o tempo total de transição t_o:

$$t^2 = \frac{\mu_o\, H_c}{\alpha} \int_{r_o(t)}^{R} \frac{r^* - r_o^2(t)}{r^*\, \rho(r^*)}\, dr^* \qquad (2.1.13)$$

e para o tempo total de transição t_o os limites de integração em t determinam obviamente as condições de contorno: para t=0 temos $r_o(t)=R$ e em $t=t_o$, $r_o(t_o)=0$, ou seja, no intervalo de tempo t_o toda a amostra se encontra no estado normal.

$$t_o^2 = \frac{\mu_o\, H_c}{\alpha} \int_0^{R} \frac{r^*}{\rho(r^*)}\, dr^* \qquad (2.1.14)$$

Definimos agora a condutividade efetiva por

$$\sigma_{ef} \equiv 1/\rho_{ef} = \frac{2}{R^2} \int_0^{R} \frac{r^*\, dr^*}{(r^*)}$$

e a equação (2.1.14) se transforma em:

$$t_o^2 = \frac{\mu_o\, H_c\, R^2}{2\alpha\, \rho_{ef}} \qquad (2.1.15)$$

A equação acima expressa a relação existente entre os diversos parâmetros H_c, R, ρ_{ef} com o tempo requerido para que a amostra, no instante zero se encontre no estado supercondutor, ao

fim de t_o tenha efetuado completamente a transição para o estado normal.

Embora tivéssemos encontrado uma relação relativamente simples entre a grandeza macroscópica que esse trabalho se propõe estudar, a resistividade do metal, e os valores mensuráveis com nosso aparato, t_o e H_c, a validade de (2.1.15) se acha vinculada a certas restrições e hipóteses que limitam a região de aplicabilidade considerando casos mais gerais. A primeira hipótese é que a transição seja isotérmica, não obstante ela se efetuando na presença de um campo magnético, é acompanhada por um calor latente produzido pelo movimento da interface S-N. Ainda mais, as correntes de Foucoault na parte normal originam o aquecimento Joule. Se a condutividade térmica do material é baixa, isso pode resultar numa variação radial de temperatura. Esse problema pode ser discutido comparando os coeficientes de difusão térmica e eletromagnética:

$$\text{D térmico} = \frac{K}{c} \quad , \quad \text{D eletrom.} = \frac{\rho_{ef}}{\mu_o} \qquad (2.1.16)$$

onde K é a condutividade térmica, c o calor específico e ρ_{ef} a resistividade elétrica. Com os dados de Roher[15] e a lei de Wiedmann-Franz:

$$\text{D térmico} \sim 10^6 \text{ D eletrom.}$$

sendo portanto a diferença de temperatura dentro da amostra completamente irrelevante.

Outra consideração pertinente ao processo eletrodinâmico envolvido é a hipótese da simetria cilíndrica da interface sem qualquer anomalia, com valores bem definidos do campo magnéti

co. Esse contorno nos dá $\mu_o H_c$ no estado normal e o valor nulo para o supercondutor. A esse fato está relacionada a homogeneidade da amostra que elimina as distorções no anel normal que se fecha para o centro. Temos usado extensivamente essa hipótese assumindo que os efeitos de profundidade de penetração finita, da variação de coerência e assim da energia da interface são desprezíveis.

Finalmente, outro fato, de natureza diferente, deve ser apontado: a equação (2.1.6) contém um termo cuja relevância na obtenção de (2.1.15) tem sido desprezada. Com isso nossos cálculos foram simplificados sob a hipótese de que a variação temporal do campo magnético pode ser negligenciada equivale assumir pequenos valores de α. Obviamente, a questão permanece: quão pequenas são essas variações que nos permitem simplificações "a priori"? Os cálculos que justificam o procedimento são longos e razoavelmente trabalhados e têm sido deduzidos por Pinatti[16] e Bhardwaj[17]: a idéia central é substituir o valor de $B(r,t)$ de (2.1.11') em (2.16) e obter o valor de t_o em 2º aproximação. Recalculamos a correção adequada, assumindo agora que $\rho(r)$ é constante e o valor encontrado é:

$$\delta t_o = \frac{\delta t_o^2}{6H_c} \qquad (2.1.17)$$

Aqui fica razoavelmente claro o que significa α pequeno: para $t_o \sim 1\delta$, o que é compatível com nossos resultados, $\alpha/6H_c \ll 1$ para considerarmos $\delta t_o \simeq 0$.

II - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL:

A) Tratamento Térmico:

A amostra utilizada em nosso trabalho é um cilindro de 83mm de comprimento e 2,7mm de diâmetro retirada de um monocristal de molibdênio obtido por "eltron beam float zone refining" (3 passagens) em Rice University (USA). Sua orientação cristalográfica (110) em relação ao eixo principal foi determinada pelo método de Laue. As extremidades da amostra foram arredondadas de tal maneira, para que se aproximasse o mais possível de um elipsóide, anulando assim o fator de demagnetização para as medidas de transição de fase. A fixação da amostra na câmara de tratamento térmico é feita por suportes de molibdênio convenientemente aprofundados em uma das extremidades como mostra a fig. II-1: a amostra é aquecida em alto vácuo($\sim 10^{-6}$ Torr) por uma bobina alimentada pelo forno de rádio-frequência sendo refrigerada por um fluxo contínuo de água. Isso permite alcançar sem dificuldade temperaturas acima de 2000°C.

Embora a concentração de gases absorvidos pelo Mo seja pequena quando a amostra está submetida às condições atmosférica, devido a longa exposição (um período de aproximadamente um ano) formou-se uma leve camada de óxido em sua superfície. Para se atingir um grau de pureza satisfatório no início do trabalho efetuamos um tratamento térmico "misto"[16, 18] para a retirada do óxido e de gases dissolvidos no interior do metal: inicialmente à temperatura de 1800°C e pressão de 2×10^{-6} Torr durante 24 horas ininterruptas para a retirada do óxido. Ao fim dessa etapa notamos uma película de óxido depositada nas paredes de vidro da câmara. Decrescemos então a temperatura a 1200°C mantendo-se a mesma

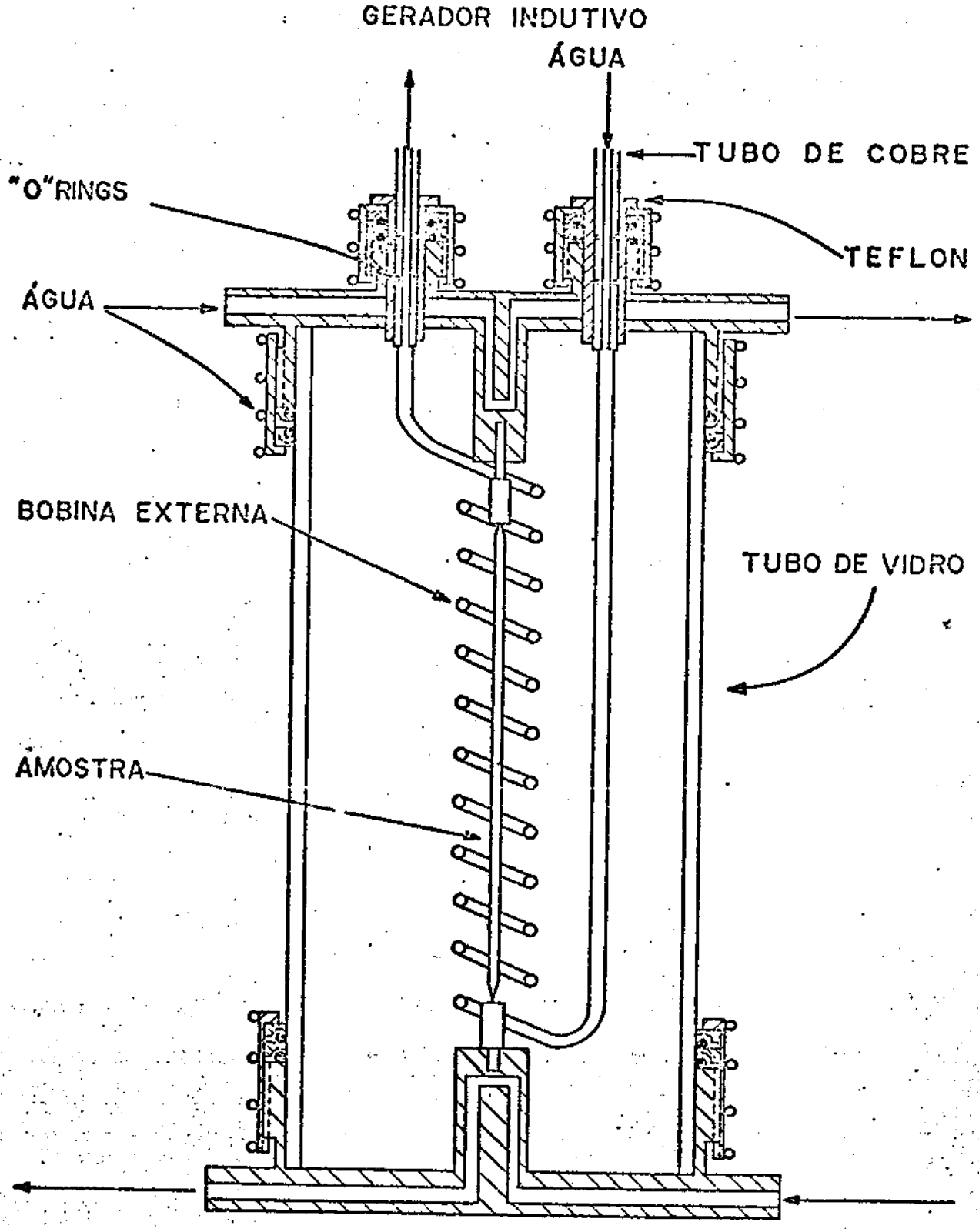

GERADOR INDUTIVO
ÁGUA
TUBO DE COBRE
"O"RINGS
TEFLON
ÁGUA
BOBINA EXTERNA
TUBO DE VIDRO
AMOSTRA
VÁCUO

FIG. II-1

pressão para a retirada do nitrogênio durante 48 horas. Esse processo de purificação foi testado por Freitas[18] com resultados excelentes. Consideramos então esse estado da amostra como sendo o estado zero e portanto o de maior pureza e a partir dele iniciamos os processos de dopagens sucessivas. A temperatura é determinada utilizando-se um pirômetro óptico com correções de escala para a emissividade do molibdênio. O erro cometido nessas leituras foi sempre menor que 5%. O vácuo da câmara de tratamento térmico é indicado por um medidor de catodo quente que é parte integrante de um quadrupolo da Leybold-Heraeus. A calibração desse medidor é feita periodicamente para evitar indicações errôneas de leitura.

B) Sistema de Absorção de Nitrogênio:

A fig.II-2 mostra a câmara de absorção onde a amostra é aquecida novamente por rádio-frequência. O nitrogênio usado é do tipo U com pureza maior que 20 v.p.m. em teor de água e de oxigênio conforme especificações do fornecedor.

Inicialmente a câmara é evacuada até 10^{-3} Torr e em seguida pressurizada com o gás que circula por uma serpentina imersa em nitrogênio líquido para facilitar a condensação de gases estranhos à dopagem. O processo de evacuação e pressurização é repetido diversas vezes para se eliminar vestígios de impurezas e garantir uma dopagem suficientemente pura de nitrogênio. A pressão do gás na câmara é mantida constante por um fluxo admitido na parte superior e com saída para um borbulador para se evitar um possível contra-fluxo atmosférico.

A quantidade de gás absorvida pela amostra pode ser aferida utilizando-se uma balança de alta sensibilidade e boa precisão. Em cada estágio a variação de massa era acompanhada

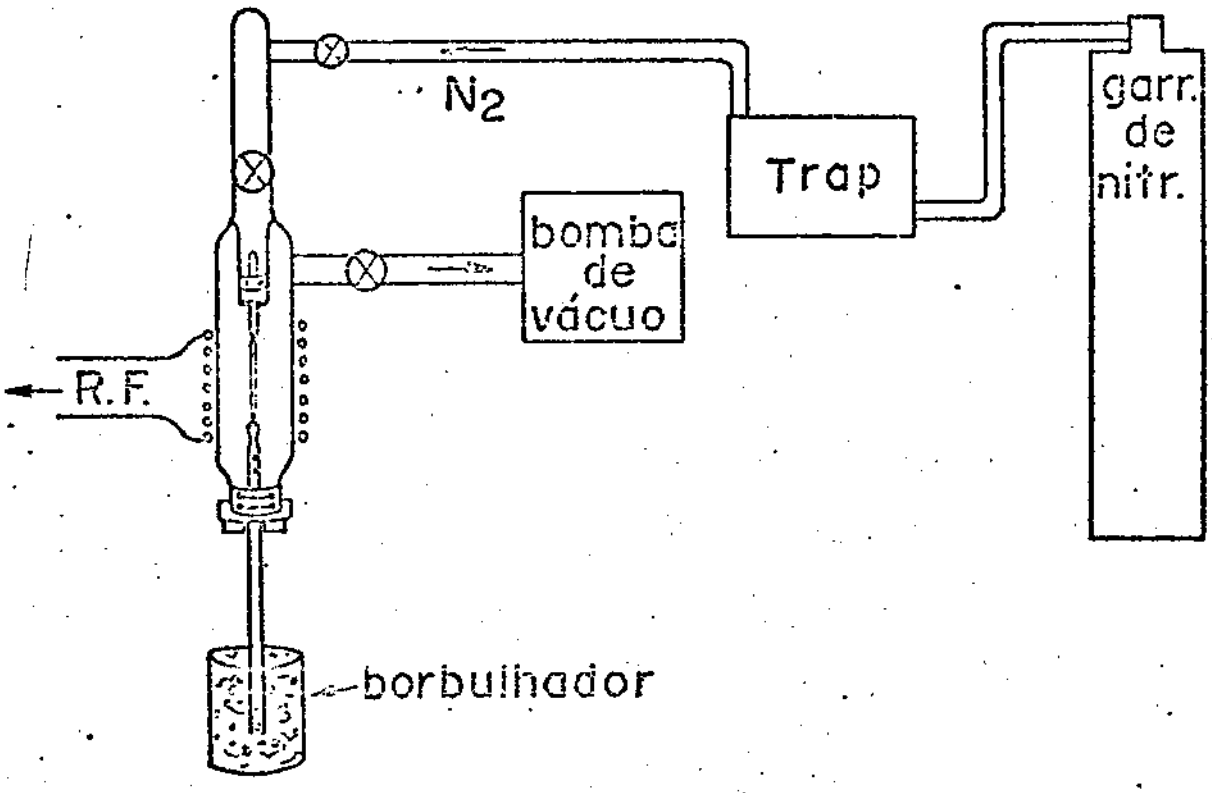


Figura II-2

O Nitrogênio usado é de alta pureza, e passa por uma serpentina imersa em Nitrogênio líquido.

por uma balança eletrônica, sensível até centésimos de miligramas cujo resultado poderíamos,pelo menos em princípio, estimar a variação de gás em p.p.m (em peso).

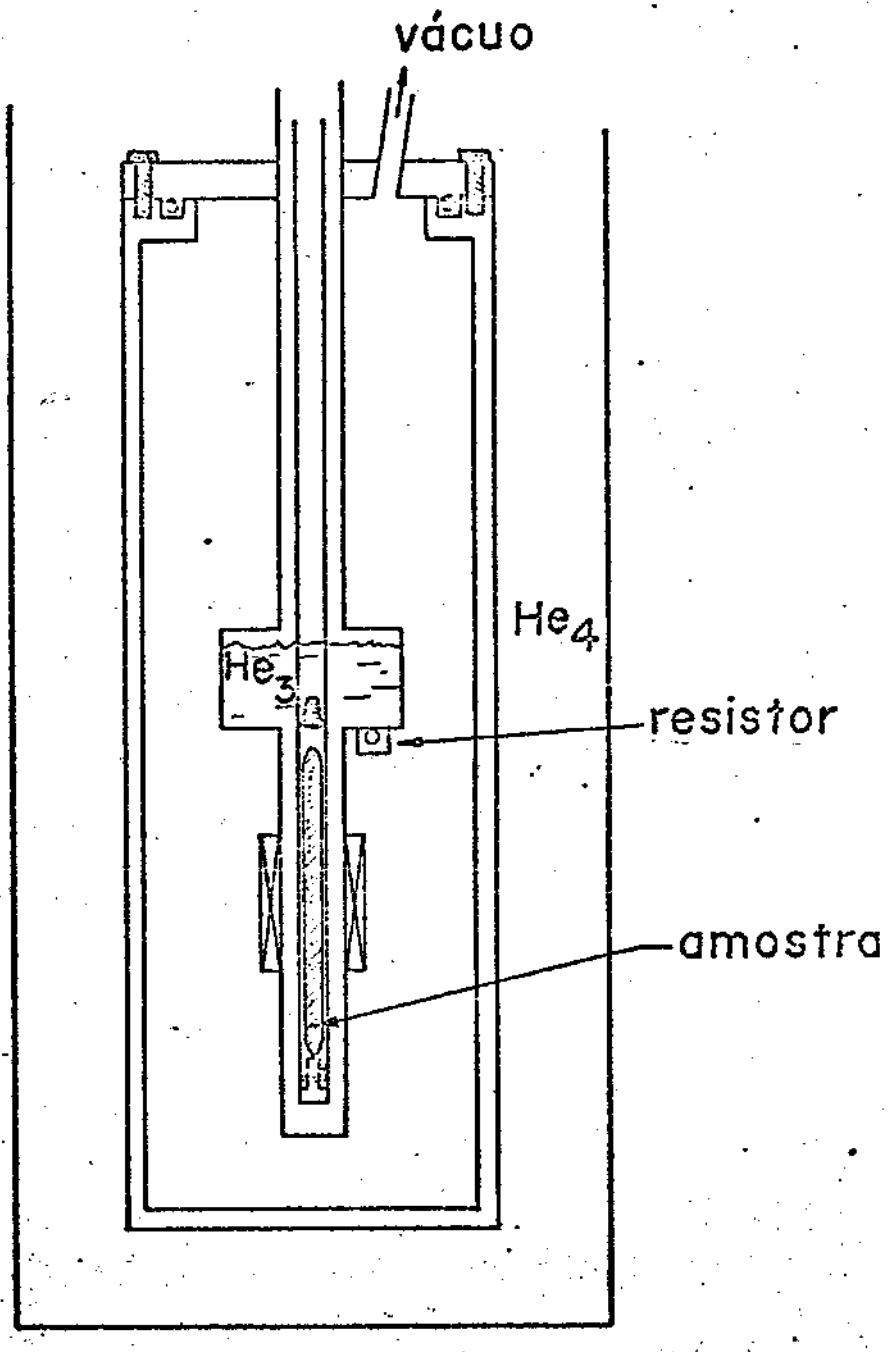
Para cada estado de dopagem da amostra eram obtidos dados resistividade(eq. 2.1.15) no intervalo de .55K a .90K pelo método da transição de fase.

C) Criostato:

A fig.II-3 esquematiza o tipo de criostato utilizado para se obter o intervalo de temperatura desejado. O hélio-3 condensa ao longo da linha de transferência, que está imersa em hélio-4 à temperatura próxima de 1K, conseguida pelo bombeamento contínuo da pressão de vapor do He^4. O He^3 líquido desce até a câmara de amostra, deixando-a totalmente imersa. A raridade desse isótopo requer um circuito fechado para bombeamento e válvulas de alto vácuo para se evitar perdas e possível contaminação do gás. O bombeamento constante da pressão de vapor do He^3 líquido permite atingir a temperatura de .55K com a estabilidade térmica requerida para a obtenção de dados. O fluxo de gás é controlado por duas válvulas: uma entrada da bomba de vácuo primário e outra tipo agulha formando um "by-pass" com o sistema. A regulagem conveniente dessas válvulas permite a estabilização da temperatura, no intervalo requerido para a tomada de dados.

O suporte de amostra consiste de um longo tubo de inôx de paredes finas tendo na extremidade, onde se alonga a amostra, um tubo de material isolante com duas bobinas "pick-up" superpostas para detectar a variação do fluxo magnético.

A leitura da temperatura é feita por um resistor de carbono calibrado até $6x10^{-3}$ K alimentado por uma corrente alter-



O He_3 condensa ao longo de sua linha de transferência que está em contato com o He_4 à 1,2 K.Desce então até seu reservatório onde está a amostra de Molibdênio.

FIG. II-3

nada ($\sim 10^{-5}$A) de 83 Hz de um "lock-in" modelo 124A da P.A.R. Esse resistor se acha localizado na parte inferior do reservatório de He^3, portanto bem próximo da amostra para evitar a leitura errônea da temperatura: a medida só se processa quando houver completa estabilidade do sistema e certeza de que a amostra esteja termalizada.

D - COMPONENTES ELÉTRICOS:

A transição de fase supercondutor-normal é conseguida pela aplicação de um campo magnético homogêneo de uma bobina externa (92G/A). A fig.II-4 esquematiza o circuito elétrico usado no experimento para a determinação de t_o e H_c e a fig.II-5 mostra uma série de medidas para diversos valores da velocidade de varredura do campo magnético a uma temperatura fixa.

O registrador do tipo X-t modelo 7402A e a fonte de potência modelo 6265B-DC são da Hewllet-Packard. O gerador de varredura foi construído no laboratório e oferece quatro opções de velocidade.

Um outro método de medida da resistividade foi tentado, utilizando o tempo de relaxação das correntes de Foucoault: o campo magnético externo era fixado a um valor maior que H_c e induzia-se por uma das bobinas "pick-up" um novo campo magnético, muito menor que H_c, que era interrompido bruscamente. O sinal detectado na outra bobina era registrado num osciloscópio. Essa curva característica do decaimento das correntes de Foucoault na superfície da amostra possibilitam o cálculo da resistividade do material. Devido a grande proximidade entre as bobinas "pick-up" e as paredes metálicas da câmara de H_c ($\sim$ .5mm) e o fato dessas bobinas serem de tamanho finito, o sinal registrado nas telas

do osciloscópio provinha do decaimento superficial da amostra e das paredes da câmara, limitando assim qualquer cálculo quantitativo sobre a resistividade. A hipótese de ser esse método inadequado para as condições geométricas que tínhamos foi a confirmação da constância do tempo de relaxação mesmo quando a amostra se encontrava no estado supercondutor.

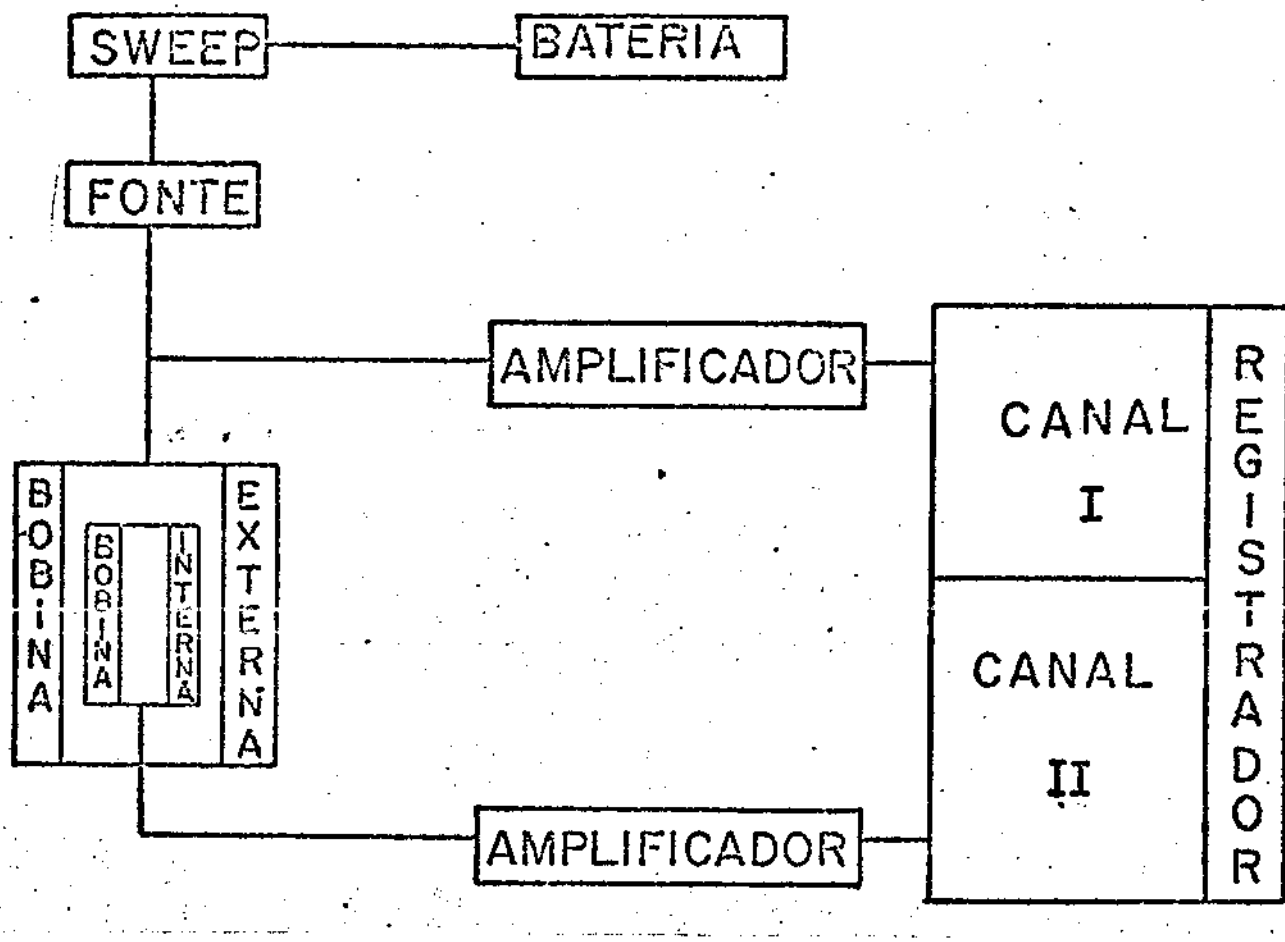


Fig. II-4

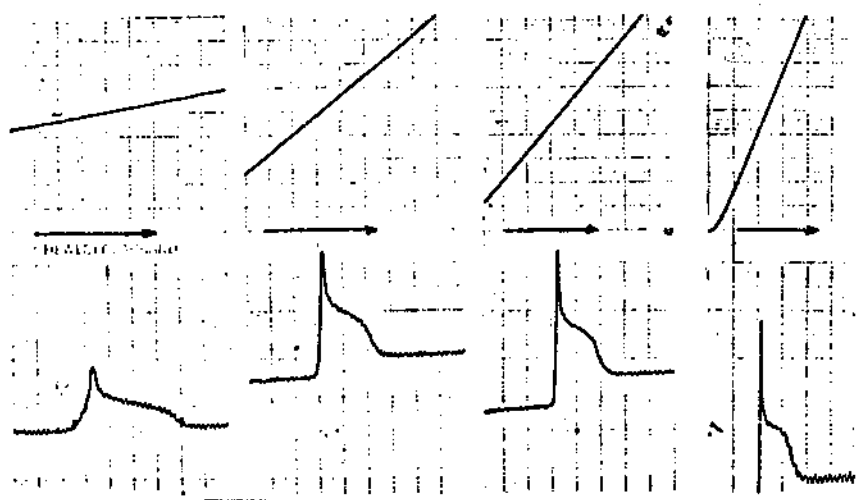


Fig. II-5

III - RESULTADOS:

Todos os processos de purificação da amostra que consistiam na retirada de gases foram efetuados na câmara de tratamento térmico, acoplada a um gerador de rádio-frequência. A leitura da temperatura nesse processo era feita com um pirômetro óptico da Yokogawa Eletric Works,Ltd, tipo 2674 com as devidas correções para a emissividade do molibdênio. A leitura da pressão era efetuada com medidor de catodo quente de um quadrupolo da Leybold-Heraeus, modelo Q-200.

O estado puro foi conseguido pelo tratamento térmico misto: inicialmente à temperatura de 1800°C por 20 horas em alto-vácuo ($\sim 10^{-6}$torr) para retirada do oxigênio e posteriormente à 1200°C por 40 horas (vácuo $\sim 10^{-6}$torr) para se retirar o nitrogênio. A esse estado da amostra nos referimos como estado zero. A curva de transição supercondutor-normal para a temperatura de .55K, constante de varredura de 2.5G/s é mostrada na figura III-1a com os parâmetros H_c e t_o indicados. A figura III-1b mostra a resistividade em função da temperatura calculada para esse estado. Esse cálculo é feito utilizando-se a equação 2.1.15 com quatro constantes de varredura: o coeficiente angular da melhor reta que se ajusta no gráfico de t_o^2 x H_c/α é usado em 2.1.15. Os valores de campo crítico a zero Kelvin, H_{co} e de temperatura crítica à campo magnético nulo, T_{co}, foram obtidos por extrapolação de T^2 x $H_c(T)$ como método de mínimos quadrados.

A primeira tentativa de dopagem do Mo com nitrogênio puro, utilizando-se a câmara de absorção (fig.II-2), permitiu a oxidação superficial da amostra à temperatura de aproximadamente 800°C, devido a degaseificação de certas conexões de borracha. Com a superfície oxidada efetuamos novas medidas que são apresenta

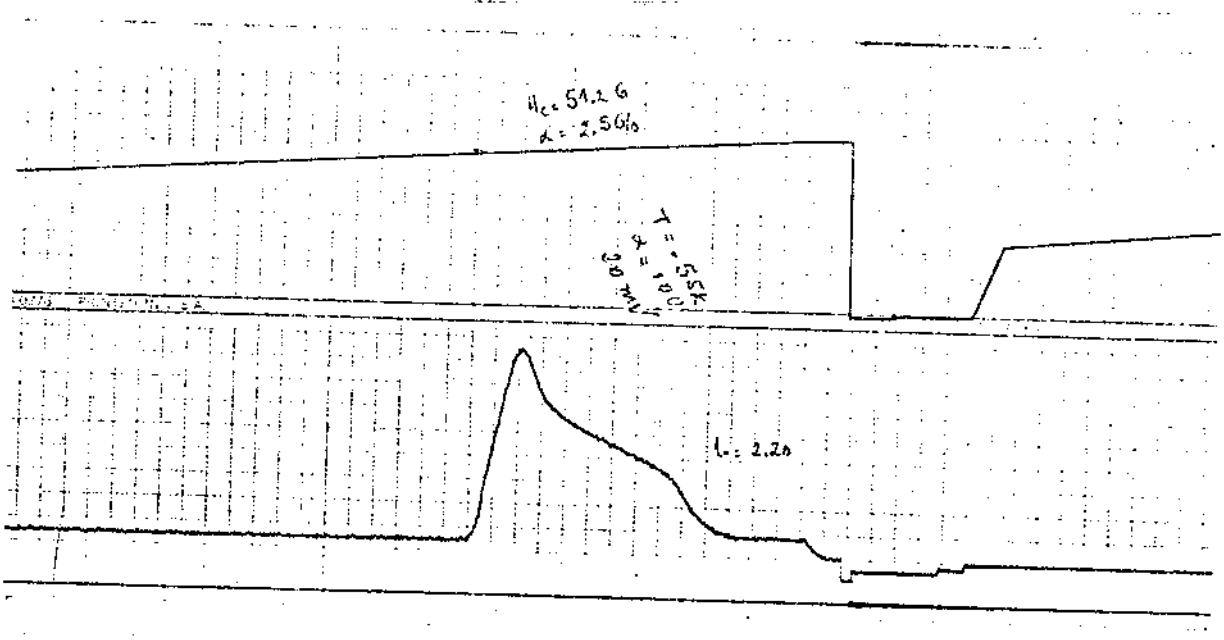


Fig. III-1.a

Transição S → N no estado puro à .55K

T_{co} = .99K

H_{co} = (75 ± 2)G

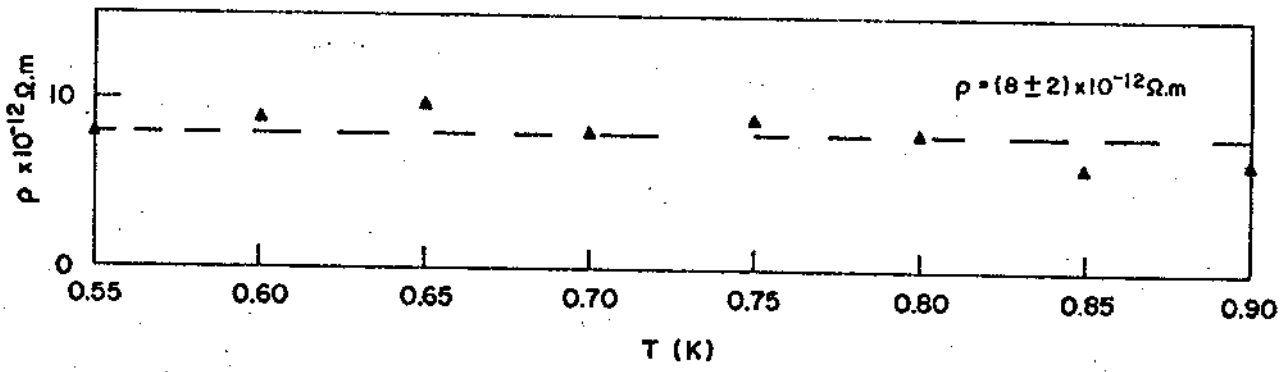


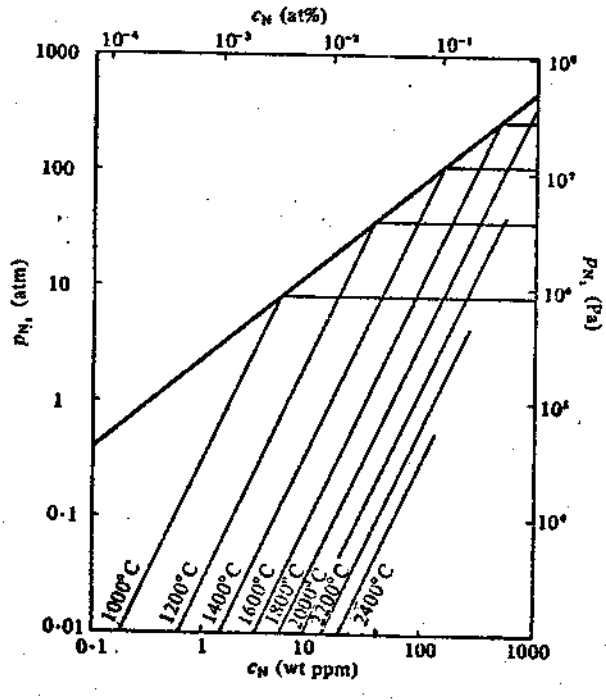
Fig. III-1.b

Resistividade do estado puro

das na figura III-2. As curvas de transição supercondutor-normal mantiveram-se inalteradas como no estado puro para todas velocidades de varredura e em cada temperatura. A resistividade em função da temperatura não sofreu qualquer alteração. Os valores dos parâmetros T_{co} e H_{co} são indicados em III-2a.

A camada de óxido pode ser retirada com um polimento eletroquímico numa solução de metanol e ácido sulfúrico (9:1) aplicando uma tensão de 20V. (d.c.) com a amostra conectada ao polo positivo da bateria. Essa operação tem duração de alguns segundos lavando-se em seguida o metal com metanol e água destilada. Ao fim desse processo restituimos a forma brilhante da superfície da amostra.

A porcentagem de gás que um metal pode absorver sob determinadas condições de temperatura e pressão pode ser calculada a partir da curva de solubilidade como a da figura III-3 (sistema Mo-Nb). Com essa informação, mais a de que o tempo de exposição da amostra à atmosfera de N_2 deveria ser da ordem de 2 horas e 30 minutos para haver uma dopagem efetiva do metal[18] iniciamos o processo de absorção à temperatura de 1200°C com fluxo de gás, mantendo a pressão constante de 1 atm.



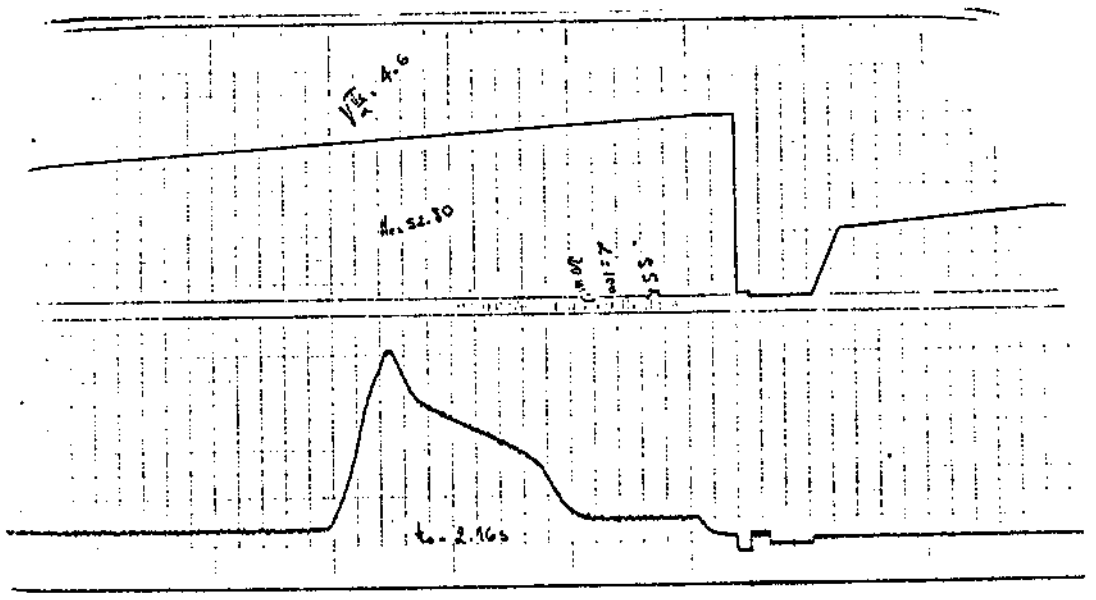


Fig. III-2.a

Transição S → N no estado oxidado

T_{co} = .98K

H_{co} = (75 ± 2)G

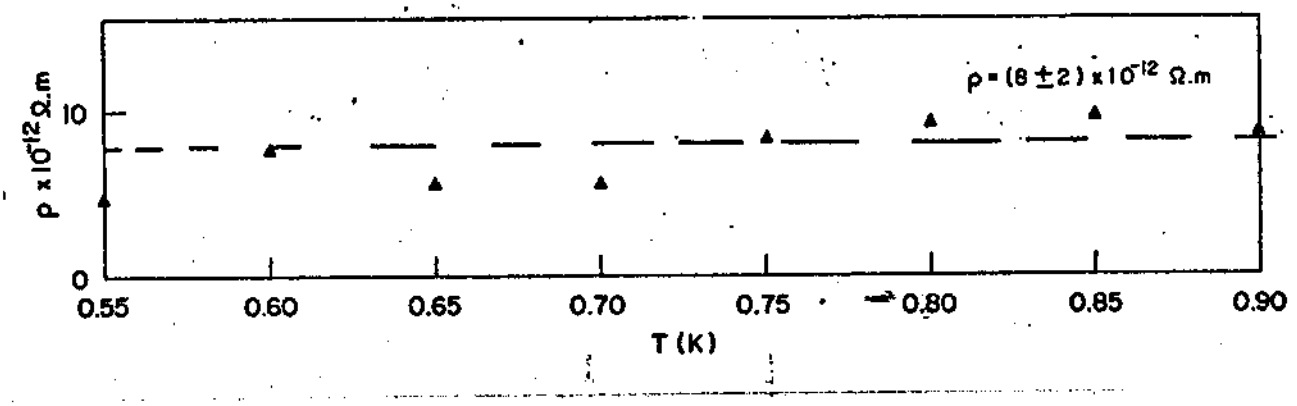


Fig. III-2.b

Resistividade do estado oxidado

A concentração em cada caso deveria ser acompanhada pelo método de pesagens em balança eletrônica de alta sensibilidade (10^{-5}g.). Como a variação de massa do sistema gás-metal era muitas vezes de ordem de alguns p.p.m. em peso, a imprecisão que se tem com esse tipo de procimento é grande e os resultados não muito confiáveis.

Após a primeira dopagem a amostra foi levada ao criostato para se efetuarem as medidas a baixas temperaturas. Em todas tempereturas e para cada velocidade de varredura não achamos indicações da curva de transição supercondutor-normal mesmo com a mais alta sensibilidade de escala do registrador.

A curva de transição como mostrada na figura III-4.a foi obtida após tratamento térmico de 45 minutos a 1200°C em vácuo de 10^{-6} torr. O duplo pico com distintos campos críticos foram características para todas temperaturas e velocidades de varredura. Em III-4.b os valores de T_{co} e H_{co} para as duas transições de III-4.a são indicados.

Foi feito outro tratamento térmico a 1200°C, de 15 minutos (vácuo 10^{-6} torr), e as curvas obtidas são mostradas nas figuras III-5.a e III-5.b.

Com o tempo total de 1 hora e 50 minutos de tratamento térmico (isto é, mais 50 minutos a partir do último) as curvas de transição são semelhantes a da figura III-6.a com duplo pico se agrupando, sendo possível calcular a resistividade nesse estado da amostra (figura III-6.b).

A variação de $H_c(T)$ com T^2 está na figura III-6.c indicando que a distância entre as duas retas é menor que o erro estimado na leitura do campo magnético.

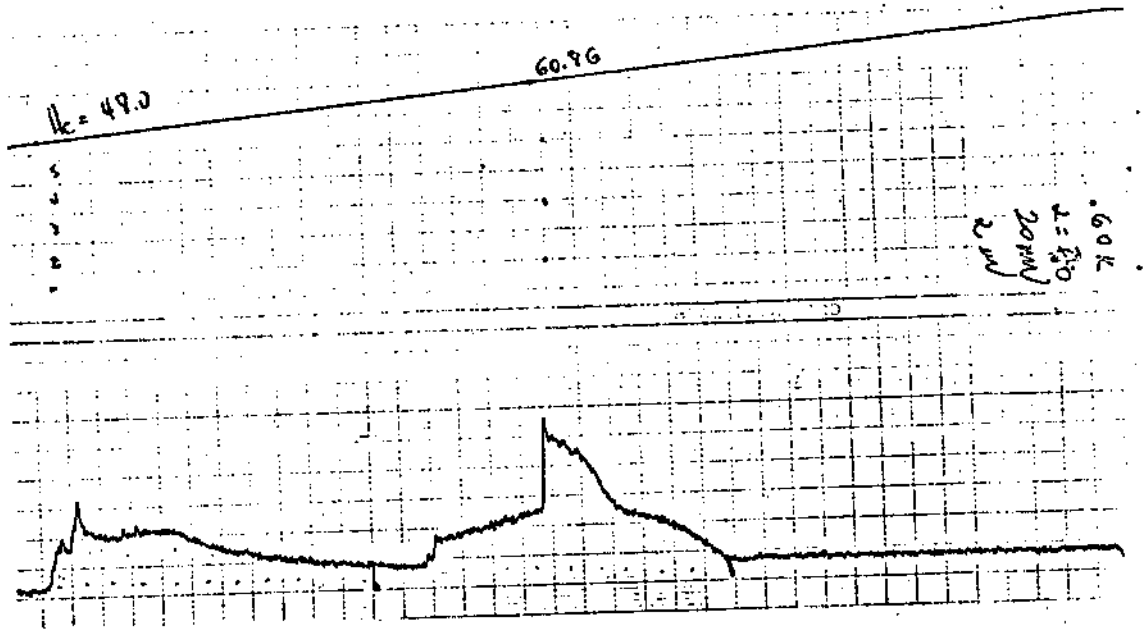


Fig. III-4.a

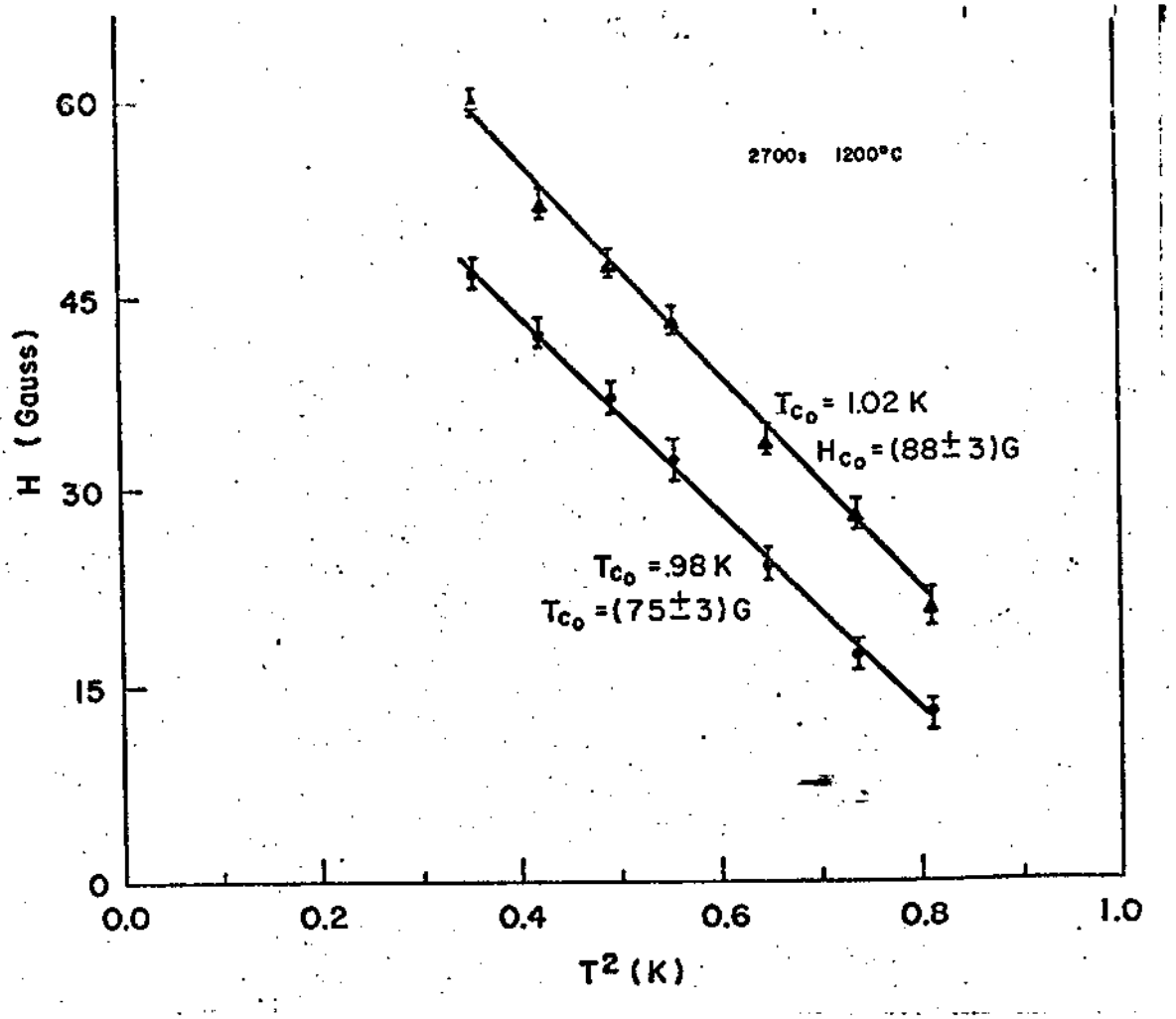


Fig. III-4.b

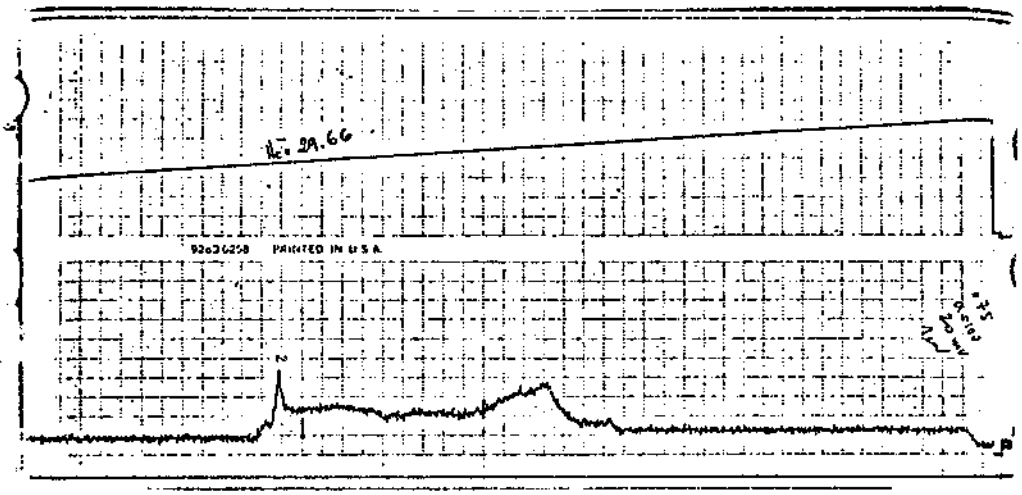


Fig. III-5.a

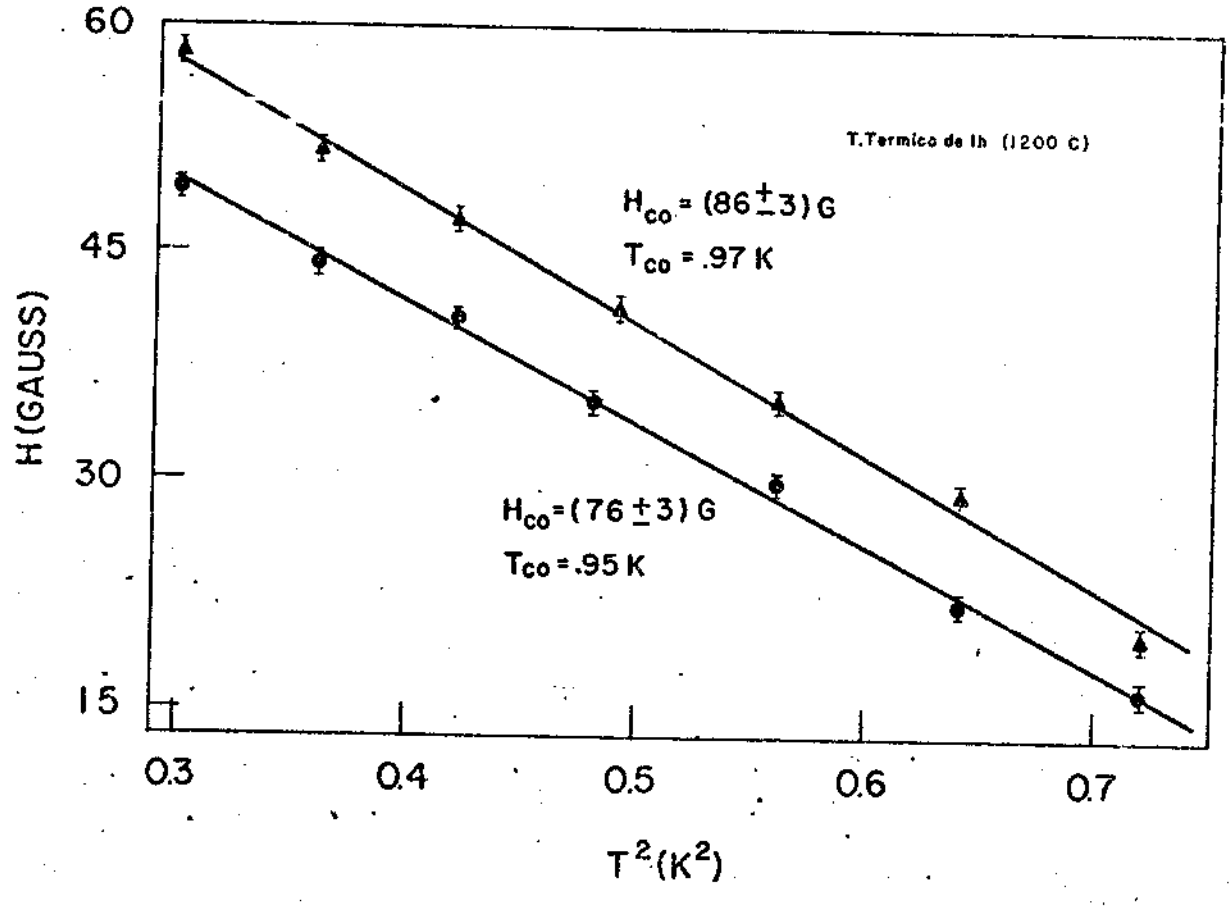


Fig. III-5.b

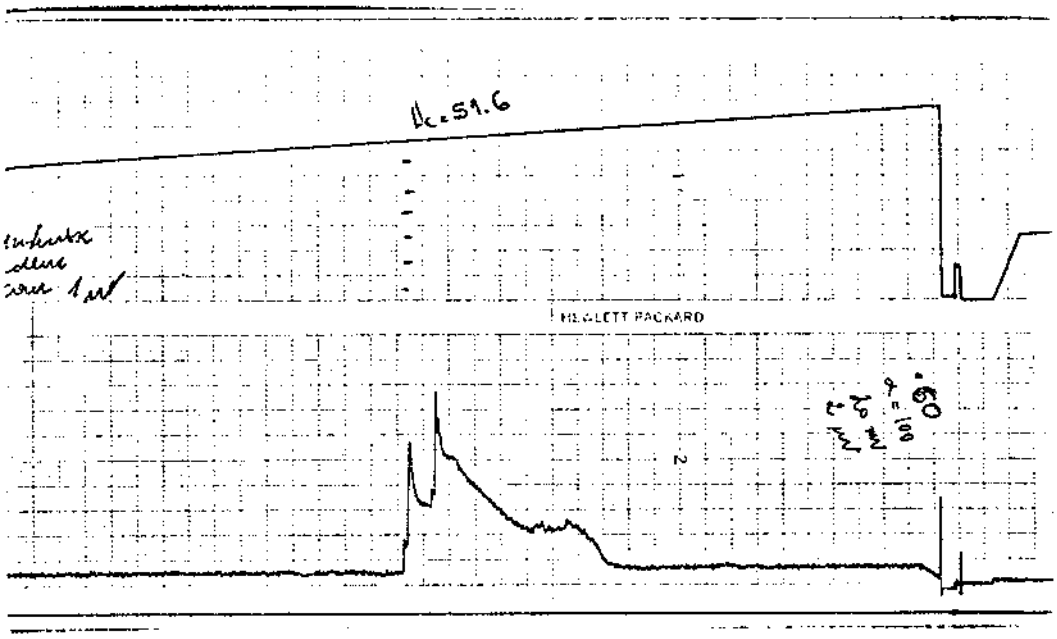
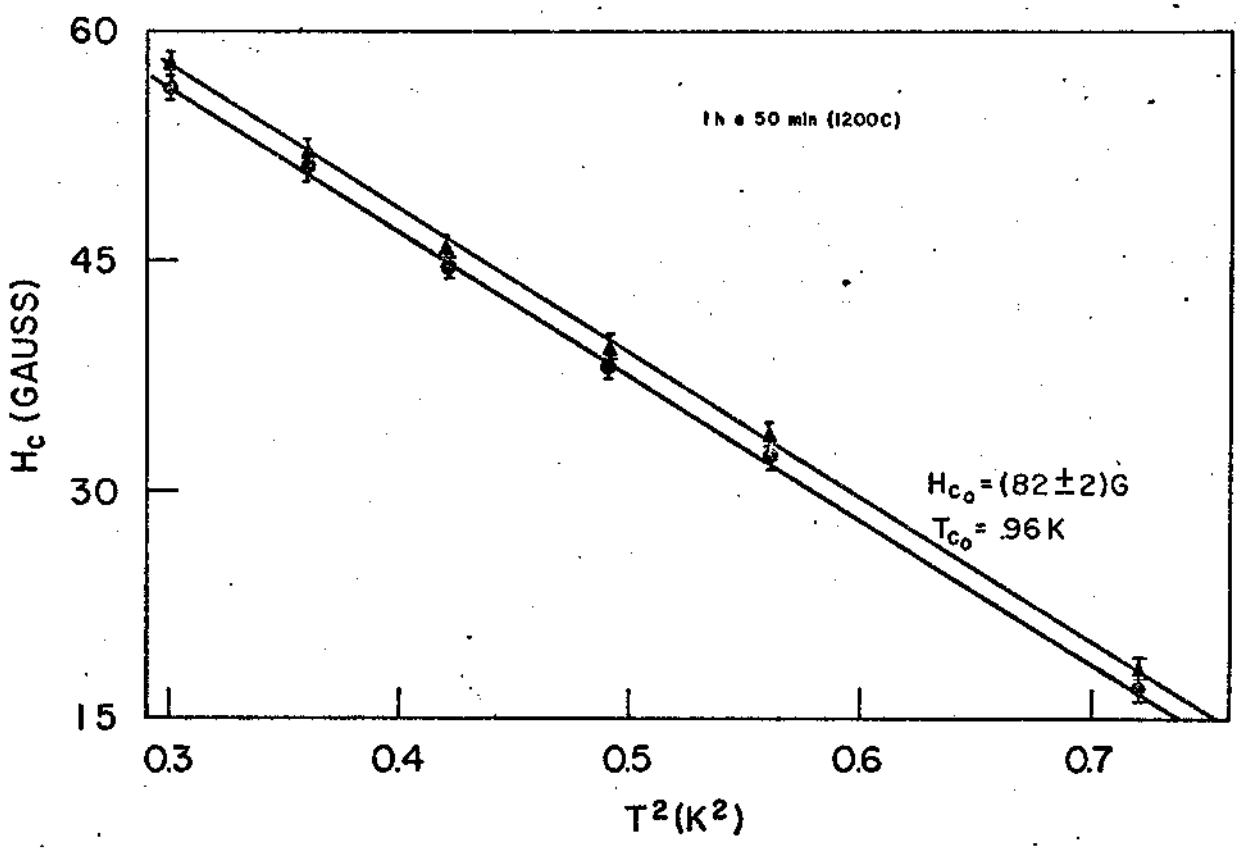

Hc=51.6
HEWLETT PACKARD

Fig. III-6.a


60
45
30
15
Hc (GAUSS)
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
T²(K²)
1h e 50 min (1200C)
Hc₀=(82±2)G
Tc₀= 96K

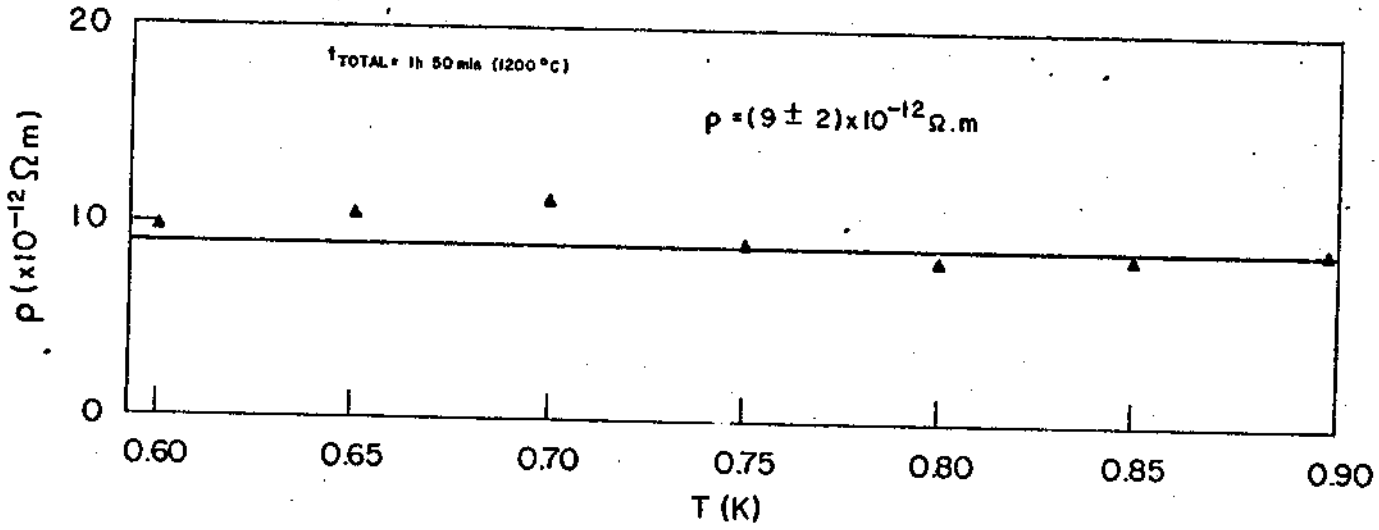


Fig. III-6.b

Com o tempo total de tratamento térmico de 6 horas e 20 minutos a temperatura de 1200°C (vácuo de 10^{-6} torr) as curvas de transição supercondutor-normal têm características apresentadas na figura III-7.a, novamente com duplo pico em campos críticos diferentes. Os valores de H_{co} e T_{co} e as curvas de H_c x T^2 estão em III-7.b.

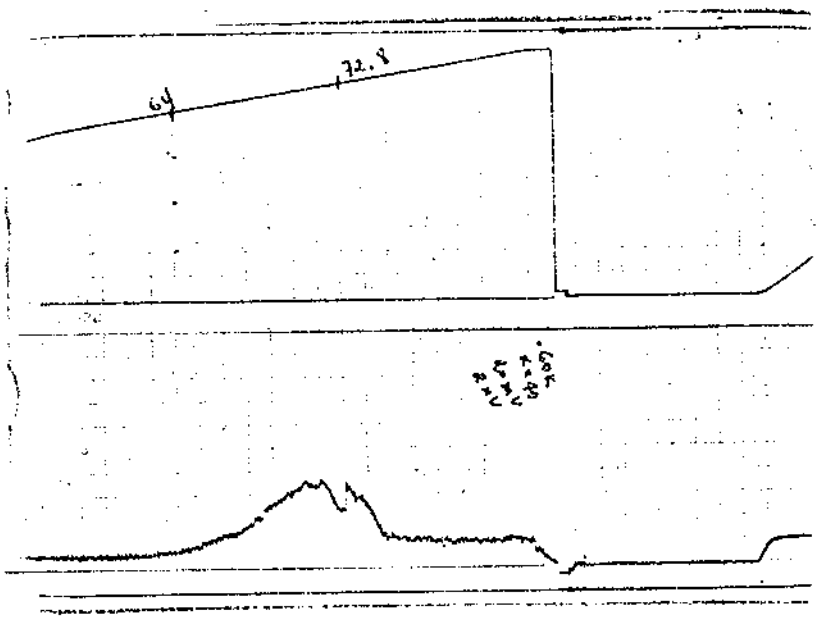


Fig. III-7.a

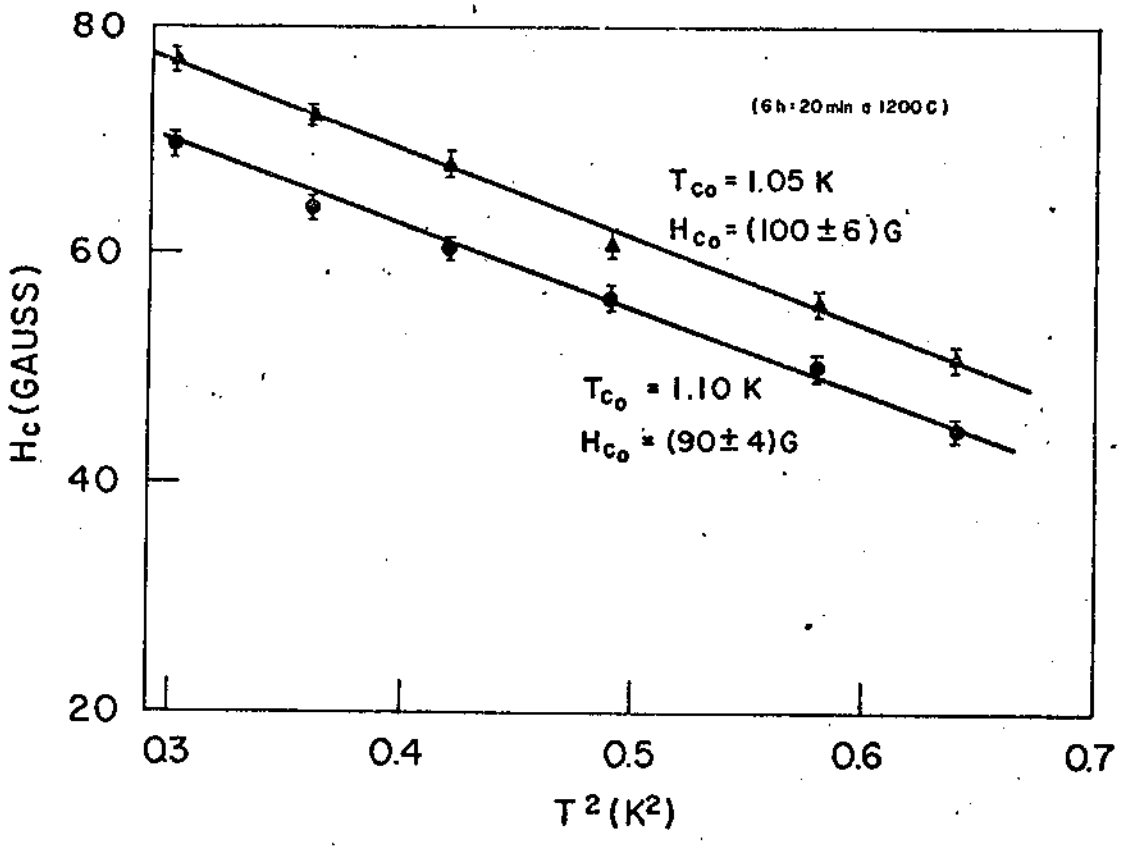


Fig. III-7.b

A partir desse último estágio elevamos a temperatura para 1300°C e mantendo o mesmo vácuo para os tratamentos térmicos futuros.

Na figura III-8.a está a curva de transição representativa do estado da amostra após 6 horas de tratamento térmico a 1300°C e 10^{-6} torr. Em III-8.b as retas obtidas de $H_c(T)xT^2$ com os parâmetros T_{co} e H_{co} indicado para as respectivas transições.

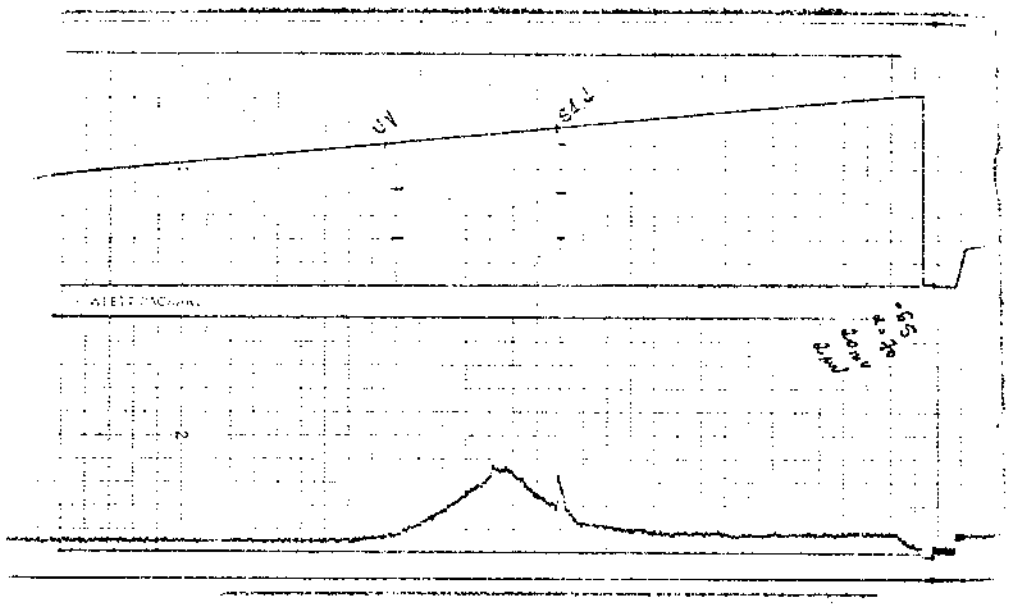


Fig. III-8.a

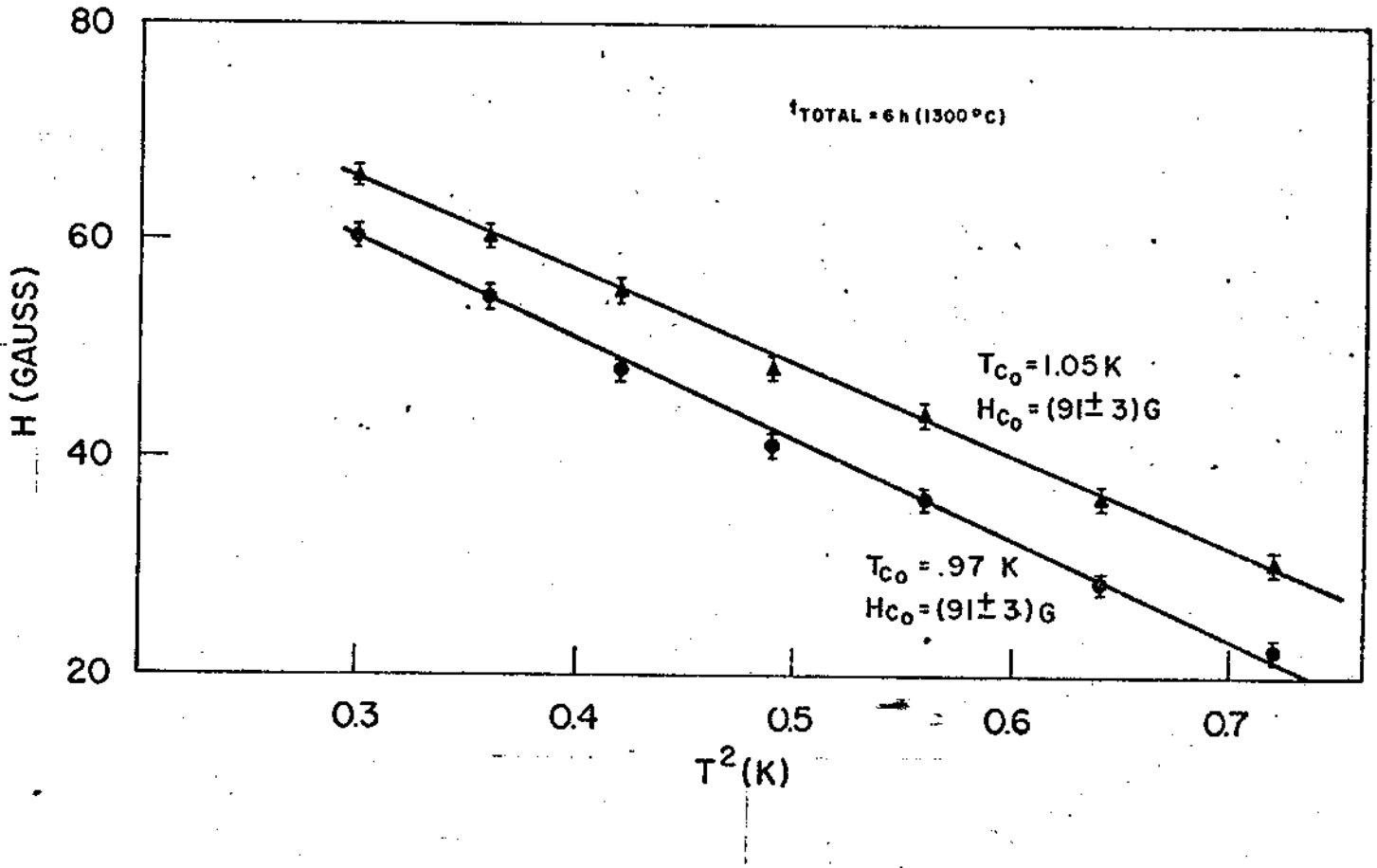


Fig. III-8.b

Para o tempo total de 21 horas a 1300°C e 10^{-6} torr o tipo característico de curva de transição S → N é mostrado na figura III.9.a e os valores de T_{co}, H_{co} e as retas obtidas de $H_c(T)$ obtidas de $H_c(T)$ x T^2 estão em III.9.b.

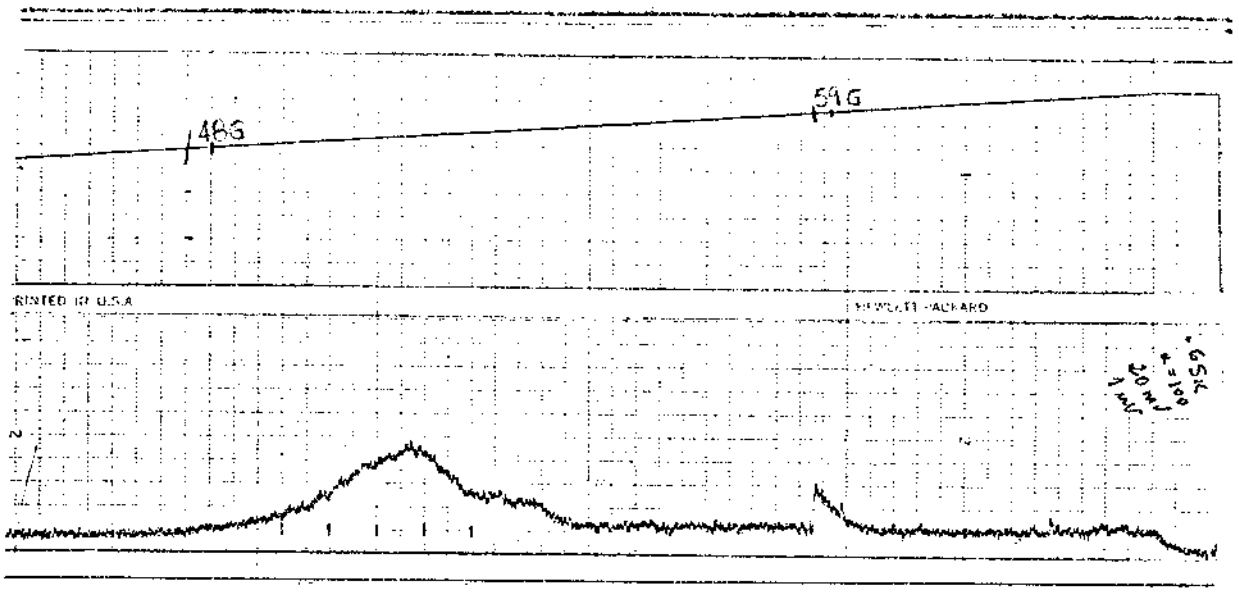
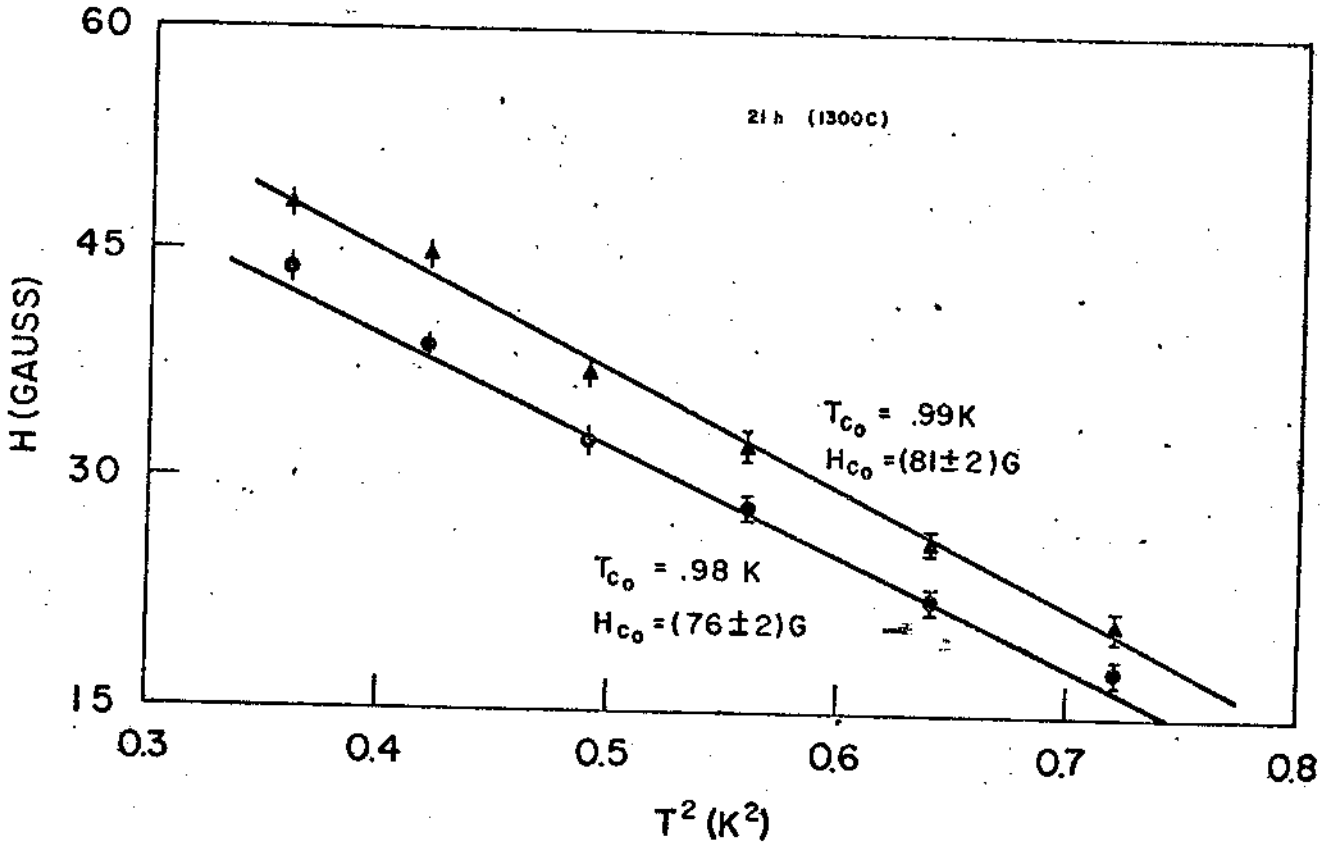


Fig. III-9.a



Encerramos com essa etapa os processos de tratamentos térmicos a alto vácuo, para em seguida submeter a amostra a um polimento eletroquímico, já descrito anteriormente. As curvas de transição de fase são caracterizadas pela figura III-10.a. Ressaltamos o fato de sermos obrigados utilizar uma velocidade da pena do registrador cinco vezes maior do que as usadas nos eventos anteriores. O valor calculado para a resistividade e a curva de ρxT estão na figura III-10.b. A curva de $H_c(T)$ x T^2 e os valores de H_{co} e T_{co} são mostrados na figura III-10.c.

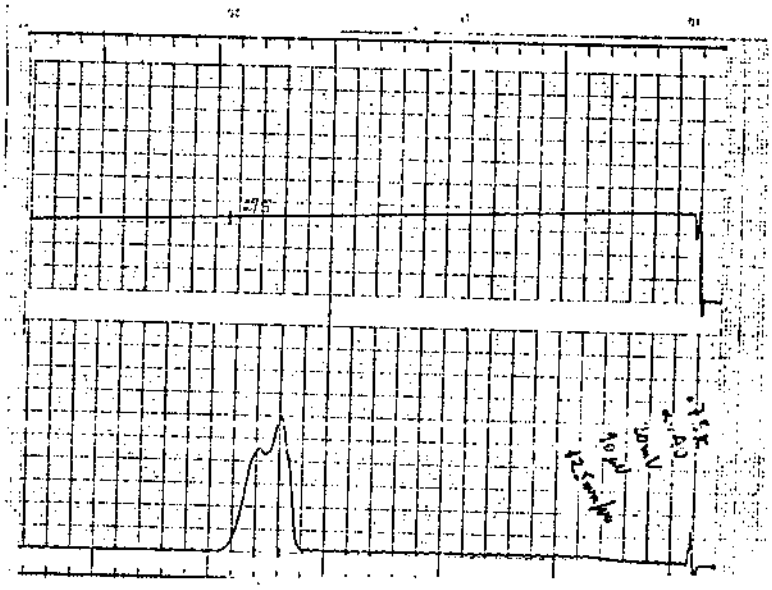


Fig. III-10.a

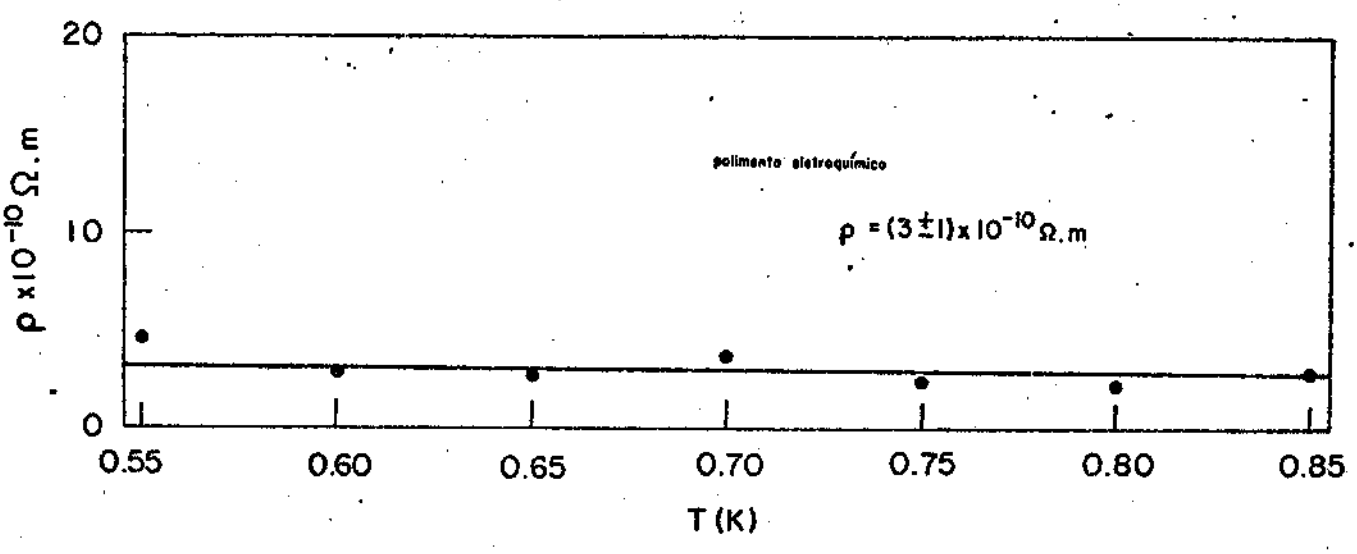


Fig. III-10.b

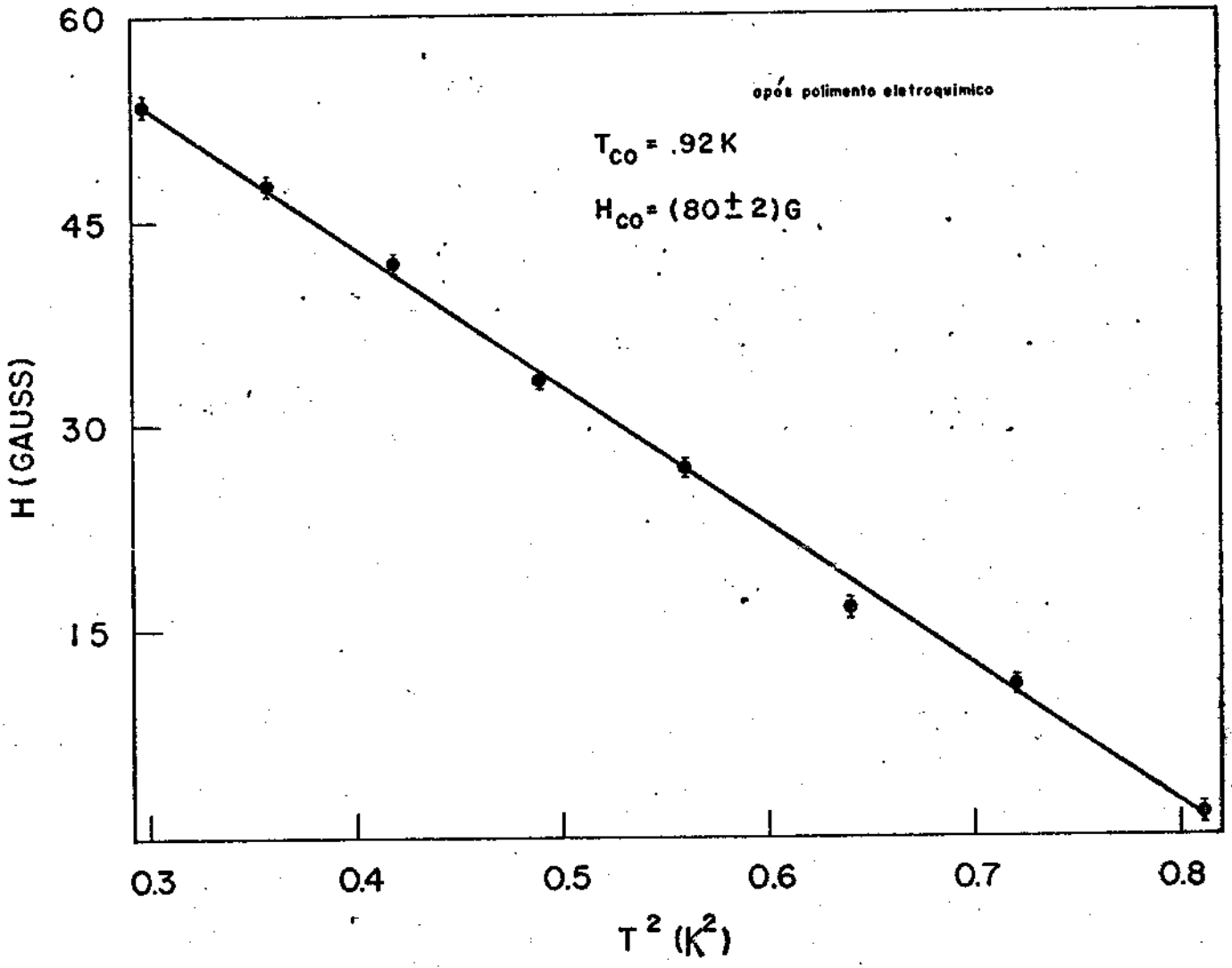

60
45
30
15
H (GAUSS)
após polimento eletroquímico
T_{co} = .92 K
H_{co} = (80 ± 2) G
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
T^2 (K^2)

Fig. III-10,c

A figura seguinte III-11 objetiva comparar três estados da amostra pelas curvas de $H_c(T)$ x T^2, indicando os valores de T_{co} e H_{co}.

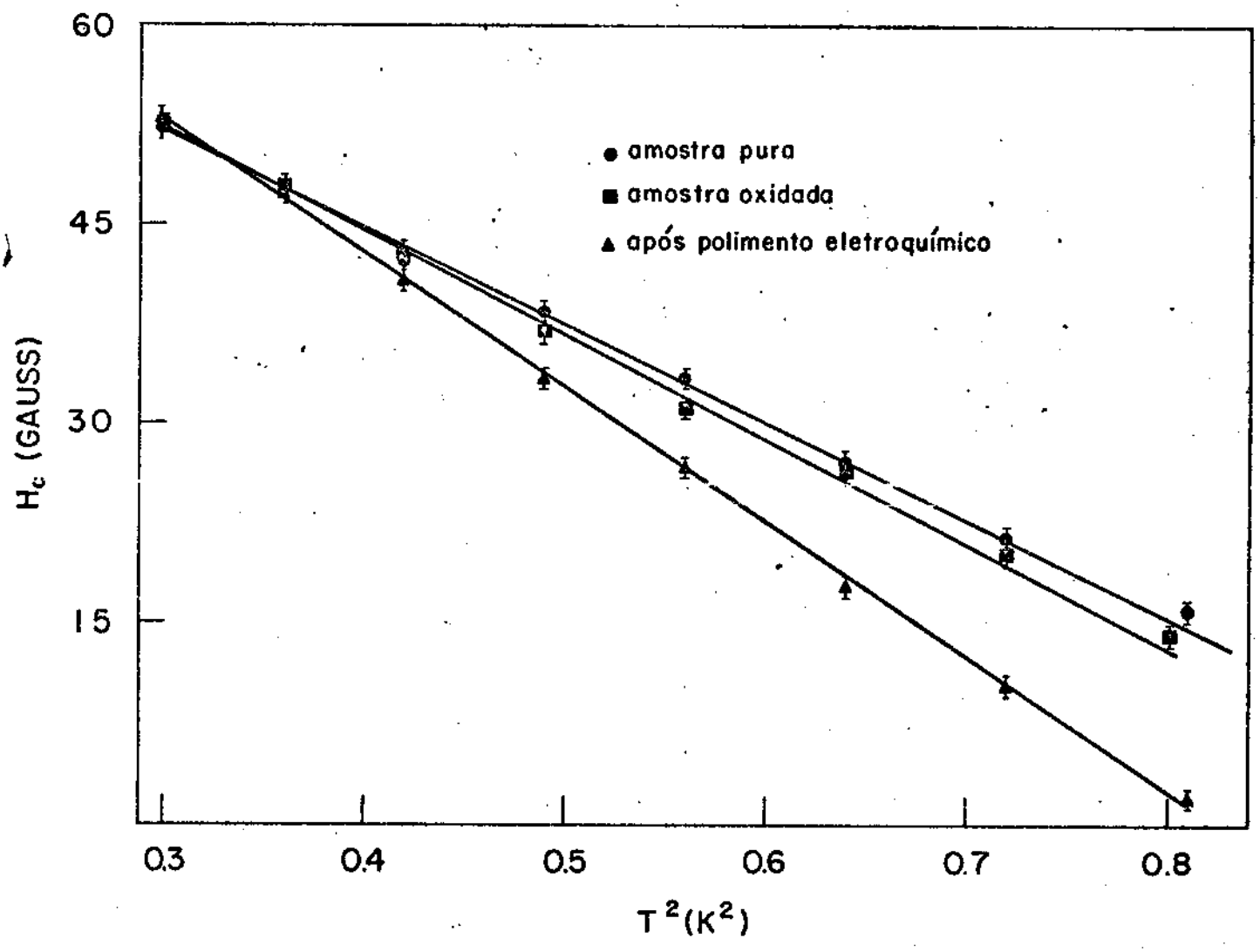


Fig. III-11

COMENTÁRIOS E DISCUSSÃO:

Após o tratamento térmico misto para a purificação (degaseificação) temos calculando a resistividade em função da temperatura utilizando a eq. 2.1.15 deduzida com a hipótese do fechamento do anel normal da superfície para o centro. Os tipos de curvas de transição S → N obtidos mostram uma grande concordância entre os cálculos teóricos para esse modelo e a caracterização experimental da cinética da transição de fase. A razão de resistividade, $\rho(300K)/\rho(residual)$, é aproximadamente 6300, usando o valor $\rho(300) = 5x10^{-8}\Omega.m.$[20] indicando a eficiência do método de tratamento misto para a retirada de gases absorvidos pelo metal[5]. Os valores dos parâmetros H_{co} e T_{co} obtidos nesse estado são considerados como sendo aqueles que caracterizam o molibdênio puro.

A formação de uma camada superficial de óxido não influi nas características supercondutoras de Mo, deixando invariável os parâmetros H_{co} e T_{co} e mantendo inalterada as curvas de transição S → N e o valor de $\rho(T)$ calculado coincide com o do estado puro. A retirada dessa camada de óxido e a nitrogenação da amostra a 1200°C, 1 atm. por 2 horas e 20 minutos e subsequente medidas abaixo de T_c indicaram a ausência da transição de fase em todo intervalo de temperatura em que trabalhamos. A formação de uma camada de nitreto de molibdênio envolvendo toda superfície da amostra seria o fator determinante desse comportamento. Pelo fato dessa substância possuir um alto campo crítico H_c (e $T_{co} \sim 10K$), o efeito de blindagem impede a penetração do fluxo magnético e consequentemente a transição de fase não se efetua. A concentração $C_{N,max.}$(% at) na superfície do metal pode ser calculada[4]:

$$C_{N,max.}(\%\ at) = 1/2 \log p_{N2}(Torr) - .523 - 4940/T(K)$$

$C_{N,max.}$(% at) = 3.66×10^{-3} para t = 1473K e p = 760 torr

Submetendo a amostra a um novo tratamento térmico (1200°C, 10^{-6} torr) de 45 minutos, foi possível detectar transições do tipo mostrado na figura 3-4.a, com dois picos em diferentes H_c. Aumentando-se o tempo de tratamento térmico com as condições acima descritas, observam-se variações nas áreas descritas pelas curvas de transição, que indicam o volume de material que efetua a primeira e a segunda transição (no apêndice temos provado matematicamente este fato). Qualitativamente essa variação pode ser atribuida aos seguintes processos[19]:

a) Após a dopagem temos uma camada superficial do nitreto e no volume, o nitrogênio intersticial na matriz de Molibdênio (ausência de transição).

b) Com tratamento térmico de 45 minutos parte dessa solução difunde para o interior da amostra formando um volume de precipitados juntamente com o nitrogênio intersticial. Temos assim, o material com duas regiões: num intervalo δ_{r1} a partir da superfície temos o nitrogênio na solução sólida. Daí até o centro da amostra, uma região de raio δ_{r2} onde existem os precipitados e o nitrogênio intersticial. Essa região dificultaria a penetração do fluxo magnético.

c) Os sucessivos tratamentos térmicos fazem, variar δ_{r1} e δ_{r2} quando a temperatura decresce, isto é, a precipitação se dá no processo de resfriamento da amostra.

No caso de 45 minutos de tratamento térmico a razão dos volumes V_1/V_2 é de 2/3. A temperatura estimada utilizando as curvas de solubilidade com o gráfico de concentração em função do raio da amostra é de 910°C, com $\delta_{r1} = 31 \times 10^{-3}$cm e $\delta_{r2} = 104 \times 10^{-3}$cm.

Para o tempo de degaseificação de 1 hora a razão entre os volumes é unitária. A temperatura calculada para haver a precipitação é de 900°C com os raios $\delta_{r1} = 40x10^{-3}cm$ e $\delta_{r2} = 95x10^{-3}cm$.

Após 6 horas de tratamento térmico a 1200°C, elevamos a temperatura para 1300°C durante 3 horas consecutivas. A razão entre os volumes é de 7:1 com $\delta_{r1} = 87x10^{-3}cm$ e $\delta_{r2} = 48x10^{-3}cm$ e temperatura de precipitação estimada em 900°C. Com diversos tratamentos térmicos podemos acompanhar as variações dos volumes onde estão os precipitados que dificultam o movimento de fluxo magnético e em qual parte se encontra o nitrogênio em solução sólida livre desses precipitados. Ao fim da etapa de degaseificação, a fração do material que fazia a 2º transição muito menor comparada àquela da 1º transição, e a curva era praticamente contínua com formas arredondadas. Estes fatos estão ligados a diminuição do volume que encerra os precipitados e à passagem do nitrogênio para a solução sólida.

Com o polimento eletroquímico os tempos de transição foram reduzidos por um fator cinco e as curvas de transição apresentaram as mesmas características arredondadas dos estágios anteriores.

CONCLUSÃO:

A possibilidade de se obter a resistividade do Mo para diversas concentrações de nitrogênio absorvido usando-se o método de transição de fase S → N é pouco precisa quando existem precipitados no volume do material que deformam as curvas e consequentemente podem induzir erros nas leituras do tempo de transição. Neste trabalho foi possível os cálculos de $\rho(T)$ para certas condições muito especiais do estado da amostra: o material puro; com a camada superficial de óxido e após um tratamento térmico com tempo e temperatura próximas aos usados para dopagem.

A camada de nitreto formada na superfície do metal tem efeito de blindagem magnética devido as suas propriedades supercondutoras. Submetida a tratamentos térmicos sucessivos acompanhamos pelas curvas de transição de fase a evolução quantitativa dos volumes da amostra que efetuam a 1º e 2º transições. A forma dessas curvas e o decréscimo considerável do volume que contém os precipitados significam a passagem do nitrogênio dos nitretos para a solução sólida. Não existia a possibilidade de acompanhar a variação dos volumes utilizando-se a técnica de raio-X porque isso requer a destruição progressiva da amostra para análise. Essa técnica pode ser incorporada a trabalhos futuros, mudando-se as características do sistema de medidas e aumentado-se o número de amostras disponíveis.

De maneira geral, o desenvolvimento desse trabalho nos possibilitou o estudo de como impurezas, nas formas de precipitados supercondutores e átomos intersticiais de nitrogênio, podem afetar as curvas de transição S → N do molibdênio. Vimos que os cálculos da resistividade $\rho(T)$ dados pela eq.(2.1.15) têm validade sob certas condições de pureza e homogeneidade da amostra.

APÊNDICE:

No Capítulo III relacionamos os valores das áreas das curvas de transição S → N com a fração do material que efetua a 1º e 2º transições calculando os respectivos raios. Podemos justificar esse método notando que:

$$\varepsilon = \oint_{\Gamma} \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = -\frac{d}{dt}\{\phi\} \qquad (A.1)$$

$$\varepsilon(t) = -\frac{d}{dt}\int_{r_o(t)}^{R} 2\pi B(r',t)\, r'\, dr' \qquad (A.2)$$

$$\varepsilon(t) = 2\pi\, B[r_o(t),\, t]\, r_o(t)\, \frac{d\, r_o(t)}{dt}$$

$$\int_0^{t_1} \frac{\varepsilon(t)\, dt}{2\pi} = \int_R^{r_1} B[r_o(t),\, t]\, r_o(t)\, dr_o(t) \qquad (A.3)$$

Considerando que substitituindo o valor de $B[r_o(t),\, t]$ na integral incorremos em pequeno erro pelo fato do gradiente do campo magnético ser pequeno no intervalo $[R,\, r_1]$ temos:

$$\frac{2}{\pi\mu_o H_c} \cdot \int_0^{t_1} \mathcal{E}(t)\, dt = r_1^2 - R^2$$

$$r_1^2 = R^2 + \frac{2}{\pi\mu_o H_c} \cdot \int_0^{t_1} \varepsilon(t)\, dt \qquad (A.4)$$

* com r_1 sendo raio do material que permanece supercondutor e t_1 o tempo decorrido para a 1º transição.

Obviamente o 2º termo do lado direito deve ser negativo, isto é, a razão $\varepsilon/\mu_o H_c \leq 0$ assegura $r_1^2 \leq R^2$.

De (A.4) o volume que efetua a 1º transição é dado por:

$$V_{normal} = -\frac{2h}{\mu_o H_c} \int_0^{t_1} \varepsilon(t)\, dt = \left| -\frac{2h}{\mu_o H_c} \{\text{área da 1º transição}\} \right| \qquad (A.5)$$

onde h é a altura da amostra.

De modo análogo podemos calcular o volume que efetua a 2º transição.

REFERÊNCIAS:

/1/ - J.Bardeen, L.N.Cooper e J.R.Schriefles: Phys.Rev. 108, 1175 (1957)

/2/ - H.Frölich: Phys.Rev., 79, 845 (1950)

/3/ - T.H.Geballe, B.T.Mathias et al., Phys.Rev.Letters, 8, 313 (1962)

/4/ - H.Jehn, P.Ettmayer: Journal of the Less Common Metals, 58, (1978), 85-89

/5/ - J.H.Evans, B.L.Eyre: Acta Metallurgia, 17 (1969), 109-115

/6/ - G.Horz: Proc.Symp. Properties of High Temp. Alloys vol. 77-1, pag. 753 (1977), Princeton, N.J.

/7/ - H.Dunwald, C.Wagner: Z.Phys.Chem., B-24 (1935), 53

/8/ H.Jehn, E.Fromm: J.Less Common Metals, 21 (1970) 333-336

/9/ - W.Jost, Diffusion, 3º ed., 1960, Ac.Press, N.Y.

/10/ - Hannay N.B. - Treatise on Solid State Chemistry - vol. 4 Plenun Press

/11/ - A.B.Pippard - Phil.Mag. 41 (1950), 243

/12/ - T.E.Faber: Proc.Roy.Soc. A, 214 (1952), 392

/13/ - T.E.Faber: Proc.Roy.Soc. A, 219 (1953), 75

/14/ - T.E.Faber: Proc.Roy.Soc. A, 223 (1954), 174

/15/ - D.C.Roher et al.: Phys.Rev. A-138 (1965), 1661

/16/ - D.G.Pinatti - Tese de Doutoramento (1969) - Rice University

/17/ - B.D.Bhardwaj - Tese de Doutoramento (1972) - Rice University

/18/ - J.B.C.L.Freitas: Tese de Mestado (1975) - UNICAMP

/19/ - E.Fromm - comunicação privada

/20/ - Handbook of Chemistry and Physics - The Chem. Rubber Co. 1968.

BIBLIOGRAFIA:

I) - F. London - Superfluids, vol. I, II - Dover

II) - E.A.Lynton - Superconductivity - Hohn Wiley e Sons Inc.

III)- R.D.Parks (ed.) - Superconductivity - vol. I, II, Marcel Dekker, Inc. N.Y.

IV) - C.G.Kuper - Int. to the Theory of Superconductivity - Oxford

V) - P.G.Shewman - Diffusion in Solids - McGraw-Hill

VI) - P.G.Shewman - Trnasformation in Metals - McGraw-Hill

VII)- J.Crank - The Mathematics of Diffusion - Clarendon Press-Oxford

VIII)- P.Gordon - Principles of Phase Diagrams in Materials Systems McGraw-Hill

IX) - T.Apostol - Mathematical Analisys - A.Wesley

X) - R.Kubo, T.Nagamiya - Solid State Physics - McGraw-Hill

XI) - J.M.Ziman - Principles of the Theory of Solids - Cambridge