

NITROGÊNIO NA SUPERCONDUTIVIDADE DO MOLIBDÊNIO

JOÃO BOSCO DE CARVALHO LIMA FREITAS

ORIENTADOR

PROF. DR. DALTRO GARCIA PINATTI

TESE APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM CIÊNCIAS

NOVEMBRO DE 1975

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I	
Termodinâmica dos Casos em Molibdênio	5
Esquemática de Trabalho Feito na Amostra	9
Arranjo Experimental e Equipamento Usado	14
CAPÍTULO II	
Magnetização	17
Supercooling - Kappa	24
CAPÍTULO III	
Transição de fase	28
Resistividade	34
Campo Crítico e Temperatura Crítica	39
CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS	42

A C R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti pela sugestão deste trabalho e por sua orientação.
- Ao Prof. Dr. Günter Zerweck por sua valiosa colaboração e proveitosas discussões.
- Ao Carlos Roberto Dainesi e Carlos Pinelli por seus trabalhos técnicos.
- Aos colegas Sérgio Moehleck e Alberto de Sousa Brito pelas valiosas discussões.
- À Sra. Maria Lúcia Costa Cardoso por seu ótimo trabalho na confecção dos desenhos.
- À Célia pela sua prestimosa colaboração.
- À minha esposa, que datilografou esta tese e muito me ajudou durante a elaboração da mesma.
- Ao CNPq pela ajuda financeira.
- À todos enfim, que me ajudaram a suportar até agora, esta dura vida de bolsista.

INTRODUÇÃO

A supercondutividade foi descoberta, por acaso, no início deste século. Estudando a resistividade do Mercúrio à baixa temperatura, Kamerling Onnes, observou que próximo à 4 K a resistividade subitamente desaparecia.

Desde este momento até os dias de hoje, este interessante fenômeno é estudado, recebendo atualmente considerável impulso com o desenvolvimento científico e tecnológico.

Apareceram muitos materiais que apresentavam supercondutividade, e todos eles à baixas temperaturas. As teorias existentes não explicavam satisfatoriamente a "condutividade infinita" e a quantização de fluxo magnético observado num anel supercondutor.

Em 1933 foi observado que os supercondutores apresentavam um diamagnetismo perfeito. Quando aplicavam um campo magnético no material e baixavam a sua temperatura até torná-lo supercondutor, se o campo aplicado estava abaixo de um certo valor limite (campo crítico) ocorria uma expulsão completa do fluxo magnético existente no material (efeito Meissner). Várias teorias apareceriam para explicar este novo "estado" da matéria.

Surgiram vários modelos fenomenológicos para explicar a supercondutividade, como o modelo de dois fluidos sugerido por Gorter e Casimir em 1934. Este modelo sugeria a formação de dois fluidos coexistentes. Um formado pelos elétrons normais e outro formado pelos elétrons "condensados" no estado supercondutor. Onde tínhamos, acima da temperatura de transição (temperatura crítica) somente elétrons normais, e à zero grau Kelvin tínhamos todos os elétrons no estado supercondutor. Este modelo fornecia uma visão macroscópica de algumas propriedades supercondutoras, tais como a variação do campo crítico (H_c) com a temperatura crítica (T_c), a va

riação do calor específico e a termodinâmica da transição supercondutor-normal.

Foram elaborados tratamentos fenomenológicos para explicar algumas características do material supercondutor e uma das teorias mais elaboradas foi apresentada por Ginzburg e Landau. Desta teoria decorre naturalmente a existência de dois tipos de supercondutores. Os supercondutores do tipo I, apresentam uma mudança brusca para o estado normal, enquanto que no supercondutor do tipo II a transição ocorre com a formação de um estado misto onde coexistem partes supercondutoras e normais.

Apenas por volta de 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer apresentaram uma teoria microscópica de supercondutividade. Esta teoria visava principalmente explicar, a transição de fase de segunda ordem à temperatura crítica, a variação exponencial do calor específico próximo ao zero absoluto, o efeito Meissner, a dependência de temperatura crítica com a massa isotópica e a condutividade infinita.

Desde então, tem ocorrido um maior entendimento e naturalmente um maior desenvolvimento da supercondutividade.

Os metais de transição, por suas características peculiares, e principalmente por apresentarem supercondutividade tornaram-se alvo de contínuos estudos de suas propriedades. Sendo o Molibdênio um destes metais, e por sua vasta aplicação tecnológica, é estudado atualmente visando um total conhecimento de suas propriedades. O estudo das propriedades supercondutoras do Molibdênio, principalmente observando o efeito de gases e impurezas sobre as mesmas, nos dará uma visão mais completa sobre este material.

A primeira vez que se notificou a presença de supercon-

ductividade em Molibdênio, foi em 1962(1). Medindo a temperatura / crítica em várias amostras observaram que a transição para o estado supercondutor ocorria entre 0,88 K e 0,98 K, e que a região onde ocorria a transição variava de 0,01 a 0,1 grau.

Ao investigarem a influência da composição isotópica na temperatura de transição, observaram que pequenas quantidades de ferro contidas no Molibdênio baixavam sua temperatura para 0,6K(2).

Por causa da deficiência existente na obtenção de amostras de alto grau de pureza, os valores encontrados para a temperatura crítica do Mo, variavam de uma amostra para outra(3).

Com obtenção de material mais puro, e usando a taxa de resistividade $\rho_{273K} / \rho_{4,2K}$ como determinante do grau de pureza / da amostra, foi observado que as diferenças existentes nos valores da temperatura crítica, eram decorrentes dos diferentes graus de pureza das amostras(4). Em nosso trabalho tentamos obter algum entendimento sobre a influência de impurezas, não só na temperatura crítica, como também em outras propriedades supercondutoras do Molibdênio.

A primeira vez que foram feitas medidas de Magnetização em Mo, foi em 1965. Sendo observado então, pela forma da curva de Magnetização que o Mo era um supercondutor do tipo I(5). No nosso trabalho pretendemos observar o efeito de impurezas nas curvas de Magnetização, para termos um maior conhecimento sobre que fatores influenciaram as suas características. O estudo da influência de impurezas ou de gases dissolvidos no material, sobre a resistividade e outros parâmetros é vital para um entendimento profundo / das características deste material.

O estudo de gases em metais, é atualmente um dos campos de pesquisa mais importantes. Não só, para ter um conhecimento de

ligações metálicas e da interação entre os gases e os metais, mas principalmente conhecer como estes gases interferem nas propriedades mecânicas e eletrônicas dos materiais. Estas reações são de particular interesse, porque elas são responsáveis pela redução de contaminação interticial em processos metalúrgicos em vácuo(6).

A absorção de gases é também responsável pelas mudanças das propriedades dos metais refratários quando usados em altas / temperaturas e baixas pressões.

Tendo um conhecimento real, da influência de gases como H_2 , O_2 e N_2 sobre as propriedades dos metais e ligas metálicas, poderemos avançar de forma rápida e segura na obtenção de materiais que satisfaçam as atuais exigências da tecnologia.

As nossas observações sobre as propriedades supercondutoras do Molibdênio, relacionadas com a absorção de Nitrogênio e com a purificação do material através de tratamentos térmicos, nos dará um melhor conhecimento das ligações gás-metal e de influências sobre as propriedades do material.

CAPÍTULO I

TERMODINÂMICA DOS GASES EM MOLIBDÊNIO

Observando o tipo de reação dos metais refratários com o oxigênio e nitrogênio, observou-se que para o O_2 as reações de absorção são totalmente diferentes das de degaseificação enquanto que para o N_2 as reações são completamente reversíveis (11).

O nitrogênio é adsorvido e a molécula de N_2 é dissociada na superfície da amostra. Então, ocorre a penetração na interface' gás-metal e difusão no material. O processo de degaseificação, ocorre de forma inversa.

O oxigênio apresenta o mesmo mecanismo de absorção e difusão. Porém a degaseificação envolve a formação de óxidos voláteis que são depositados nas paredes da câmara de tratamento térmico.

Um estudo quantitativo é feito em função da dependência' da energia livre de Gibbs com os parâmetros termodinâmicos envolvidos nas reações gás-metal.

Utilizando quantidades molares, a energia livre de Gibbs é dada por :

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

onde μ_i é o potencial químico e γ_i o número de moles.

Os potenciais químicos dos gases e metais que tomam parte são da - dos por:

$$\mu = \mu_0 \int V dp$$

sendo μ_0 o potencial químico da substância pura a uma dada temperatura e pressão unitária.

Para um gás perfeito:

$$\mu = \mu_0 R T \log P$$

Esta relação também é válida para um gás à pressões não muito altas e temperaturas bem acima de seu ponto de ebulição.

Para os metais envolvidos na reação, como o volume molar independe da pressão para pequenas variações

$$\mu = \mu_0$$

Então, numa relação onde participam gases e metais a variação da energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = \sum \gamma_i \mu_i + \sum \gamma_j R T \log P_j$$

O primeiro termo está relacionado com todas as substâncias que entram na reação e o segundo está relacionado apenas com os gases envolvidos.

O termo $\gamma_i \mu_i$ representa, o material em seu estado de pureza e os gases como sendo gases perfeitos.

No estado de equilíbrio $\Delta G = 0$, segundo as equações:

$$\Delta G_0 = - \sum \gamma_j R T \log P_j$$

onde $\Delta G_0 = \sum \gamma_i \mu_i$

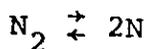
$$\therefore \Delta G_0 = - R T \sum \log P_j^{\gamma_j}$$

$$\therefore \Delta G_0 = - R T \log \prod P_j^{\gamma_j}$$

$$\therefore \Delta G_0 = - R T \log K$$

onde $K = \prod P_j^{\gamma_j}$ é a "constante de equilíbrio".

O estado de equilíbrio do nitrogênio no Molibdênio é dado por:



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

sendo

$$\log K = - \frac{\Delta G_0}{R T}$$

teremos

$$\log C_N = \frac{1}{2} \log P_{N_2} + \log K$$

$$\log C_N = \frac{1}{2} \log P_{N_2} - \frac{\Delta G_O}{R T}$$

sendo ΔG_O (cal) = 22600 + 5,03 T

$$\log C_N = \frac{1}{2} \log P_{N_2} - 0,52 - \frac{4940}{T}$$

onde C é dado em at%, P em torr, T em graus Kelvin e ΔG em calorias. O coeficiente de difusão do nitrogênio em Molibdênio puro é dado pela expressão:

$$D_N = D_O \exp(-Q/RT)$$

onde $D_O = 4,3 \times 10^{-3}$ cm²/s, $Q = 1,08 \times 10^{12}$ erg/mol,

$R = 8,31 \times 10^7$ erg/mol.K e T é a temperatura em graus Kelvin(10).

Sendo iguais as reações de degaseificação e gaseificação de nitrogênio no Molibdênio(11), podemos usar as equações de degaseificação para amostras cilíndricas, para calcular a concentração do nitrogênio em função do tempo.

$$\frac{\bar{C} - C_e}{C_O - C_e} = 0,69 \exp(-5,78 Dt/r_O^2)$$

onde \bar{C} = concentração média de nitrogênio no tempo t.

C_e = concentração final (para degaseificação em alto vácuo, $C_e = 0$).

D = coeficiente de difusão em função da temperatura.

r_O = raio da amostra.

C_O = concentração inicial.

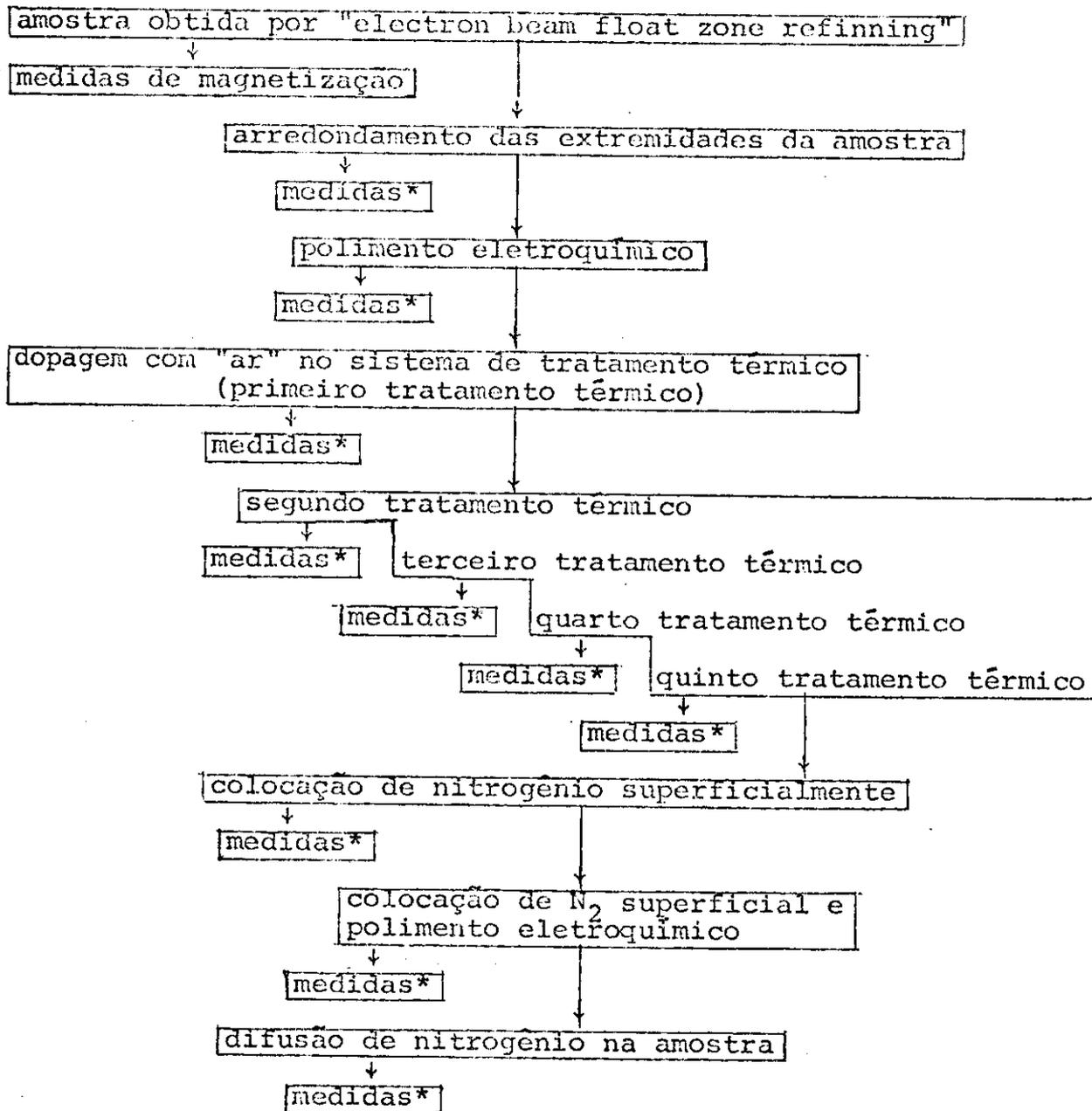
O valor calculado para a temperatura de 1250 K e o tempo de 5 horas, apresenta uma concentração de aproximadamente 16 ppm atômico.

A distribuição apresentada para a concentração do nitrogênio dentro da amostra baseado nas equações de degaseificação usando as condições de contorno para gaseificação é

$$C(r) = C_e - \{C_e - C(0)\} J_0 (2,405 r/r_0) \quad (22)$$

onde C_e é a concentração superficial, $C(0)$ é a concentração no centro da amostra dependente do tempo, r_0 é o raio da amostra e J_0 é a função de Bessel de ordem zero.

ESQUEMATIZAÇÃO DO TRABALHO FEITO NA AMOSTRA



* Medidas de Magnetização, Resistividade, "Supercooling", Campo Crítico e Temperatura Crítica.

A amostra usada no nosso trabalho, foi um cilindro rígido de 82 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro. Esta amostra foi retirada de um mono-cristal de Molibdênio obtido por "electron beam float zone refining" (três passagens). A sua orientação' cristalográfica (1 1 0) foi determinada usando o método de Laue. A outra parte deste mono-cristal, está sendo usada presentemente no estudo de condutividade térmica.

A amostra teve suas extremidades arredondadas para efeito de colocação no sistema de tratamento térmico.

Por causa de uma bomba de difusão que existia inicial - mente no sistema de bombeamento de He₃, houve uma excessiva deposição na superfície da amostra. Então, fizemos um polimento eletroquímico. A solução usada neste processo, consta de 87,5% de álcool metílico e 12,5% de ácido sulfúrico. Aplicamos uma tensão de 30 volts com o polo positivo no eletrodo e o negativo na amostra. Esta operação tem a duração de poucos segundos.

Foram feitos cinco tratamentos térmicos na amostra. O sistema usado , foi uma fonte de rádio frequência que alimentava' uma bobina de indução. Alcançamos temperaturas de aproximadamente 2300°C e o equipamento funciona à pressão de até 5×10^{-8} torr.

A câmara de tratamento térmico é mostrado na figura I.

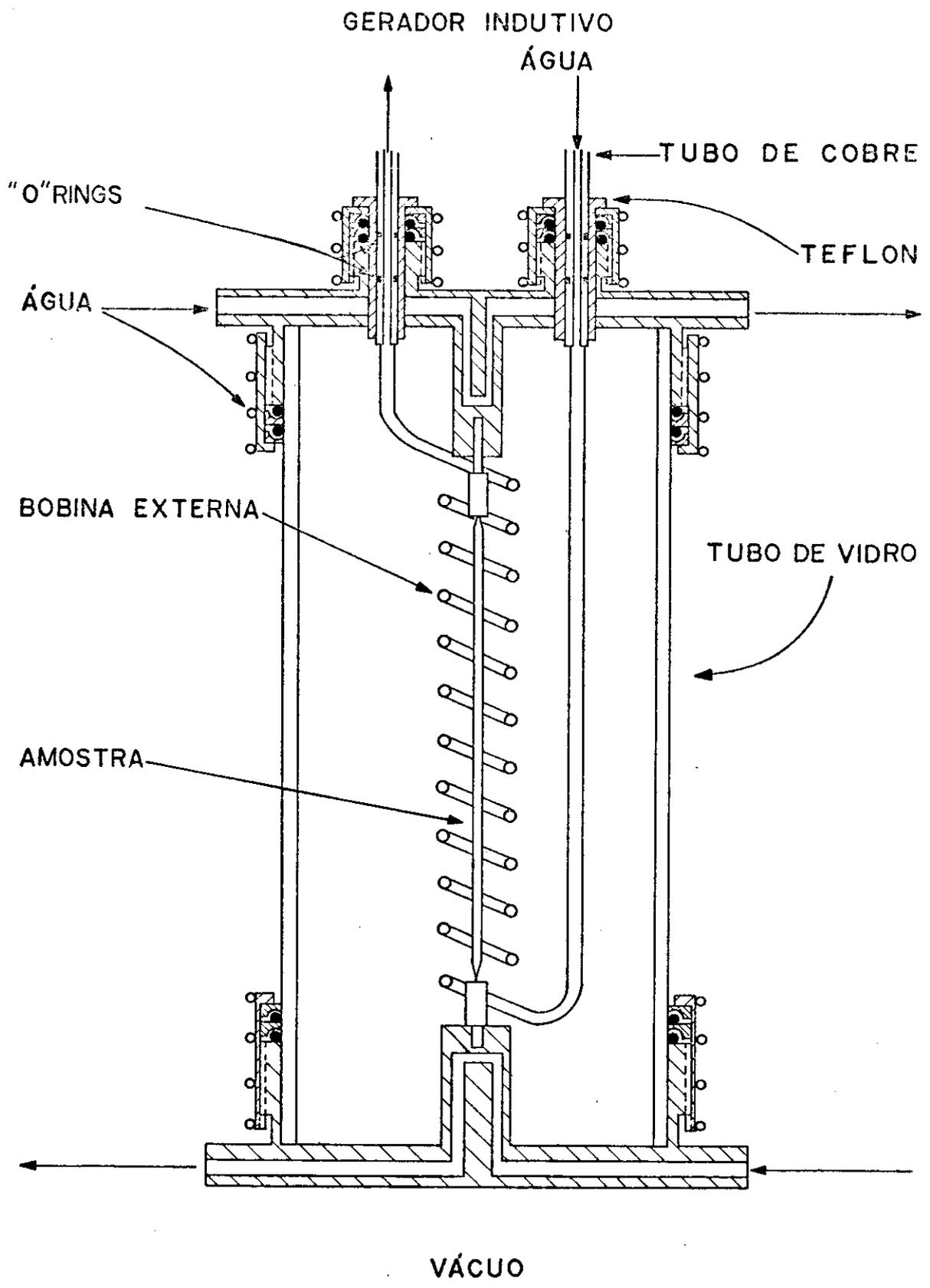


FIG. 1

O primeiro tratamento térmico foi usado como " dopagem" da amostra. Estando esta aquecida à 1800°C, e à pressão de 8×10^{-8} torr, foi admitido "ar" no sistema, levando a pressão para o valor de 5×10^{-6} torr.

Acoplado ao sistema, existe um analisador de gases residuais (Monopole Residual gas Analyser SPI-10, Veeco), através do qual podemos observar uma forte concentração de N_2 e de O_2 no sistema.

Após o forno ser desligado constatou-se haver uma baixíssima concentração de gases residuais, o que nos sugere que durante o tempo de resfriamento até a temperatura ambiente, a amostra absorveu grande parte dos gases existentes no sistema.

Antes do segundo tratamento térmico, tivemos o cuidado de pesar a amostra. Usamos para isso uma balança eletrônica de alta sensibilidade. O peso da amostra foi 5,12717 g. Este segundo tratamento foi feito à temperatura de 1800°C e à pressão de 2×10^{-7} torr, durante 8:00 horas ininterruptas. Quando desligamos o sistema observamos uma excessiva evaporação de Molibdênio e óxido de Molibdênio, que causou a deposição de uma fina camada nas paredes laterais da câmara de tratamento da amostra. Observou-se também uma variação no peso da amostra para 5,07073 g. Era de se esperar que sob estas condições, de alto-vácuo e alta temperatura, a amostra não apresentasse impurezas. Mas observamos pela curva de transição supercondutor-normal, e por medidas de resistividade, que existiam muitas impurezas na amostra.

Fizemos então, um terceiro tratamento térmico à temperatura de 1200°C e à pressão de 1×10^{-7} torr. Foi feito à essa temperatura, pois esperávamos obter uma otimização na relação entre a pressão e a temperatura, para a purificação do material(7). Este tratamento teve a duração de 24:00 horas sem interrupções. Não

houve nenhuma evaporação observável, nem tão pouco houve variação no peso da amostra. Porém ao fazermos nova obtenção de dados observamos que ainda existiam muitas impurezas no material.

Fizemos um quarto tratamento térmico, tentando obter o melhor resultado possível na purificação do material. Pesamos inicialmente a amostra. O valor encontrado foi 5,07066 g. Este tratamento foi "misto". Iniciamos a uma temperatura de 1200°C e a pressão de 6×10^{-8} torr. Após 27:00 horas, aumentamos a temperatura para 1800°C, a pressão então foi para 3×10^{-7} torr. Depois de 9:00 horas ininterruptas baixamos lentamente a temperatura para 1200°C e a pressão ficou em 2×10^{-7} torr. Após 40:00 horas o forno foi desligado. Fizemos este tratamento térmico "misto", visando retirar o nitrogênio a temperatura de 1200°C e o oxigênio e hidrogênio a temperatura de 1800°C (8). Obtivemos o sucesso esperado. Como foi observado em nossos resultados experimentais, a amostra ficou altamente pura, $\rho_{273K}/\rho_{1K} = 5500$ comparando com resultados obtidos em outros trabalhos (4), (9). Ocorreu uma pequena variação no peso da amostra, que ficou com 5,06949 g.

O quinto tratamento térmico foi também "misto". Iniciamos a uma temperatura de 1800°C e a pressão de 5×10^{-8} torr. Após 20:00 horas a temperatura foi diminuída lentamente para 1200°C então a pressão ficou em $1,5 \times 10^{-7}$ torr. Após 70:00 horas o forno foi desligado. Este último tratamento térmico foi feito visando obter uma maior purificação na amostra. O que foi conseguido, pois tivemos Kappa bem pequeno, $K = 0,16$.

As medidas de temperatura em todos os tratamentos térmicos, foram feitas através de um pirômetro ótico, que nos dá uma precisão de mais ou menos 20°C.

Estando a amostra num estado de alta pureza, colocamos nitrogênio puro. Para isso, usamos o sistema mostrado na figura II

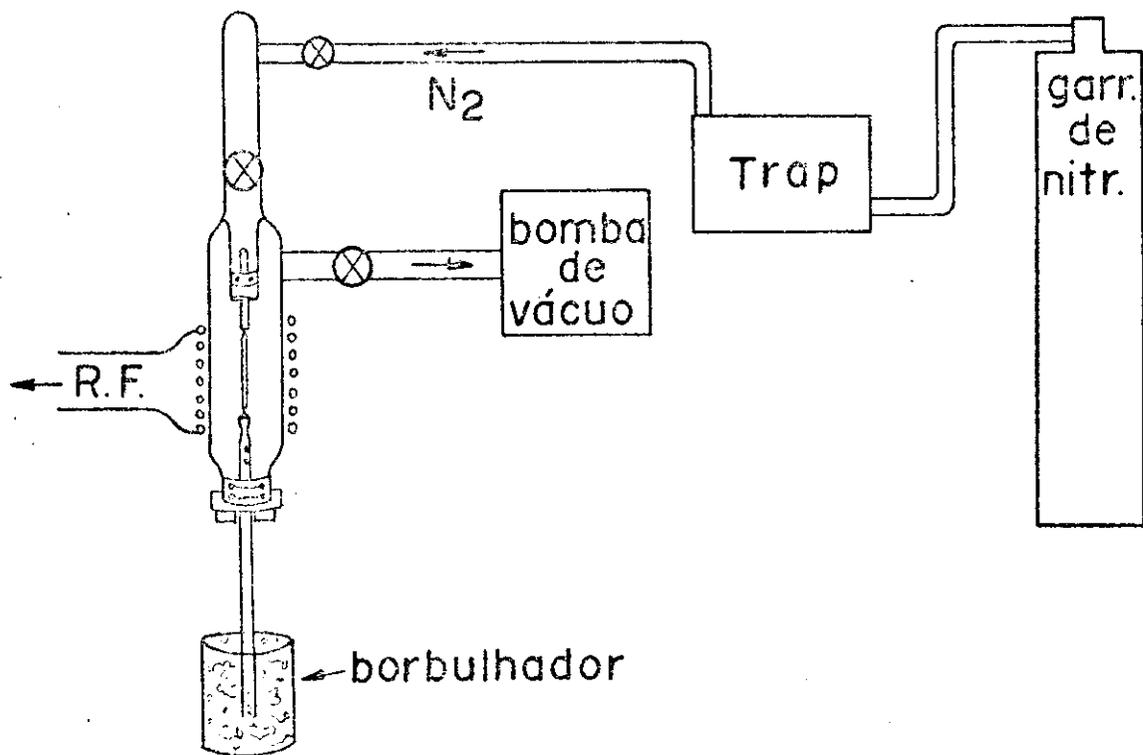
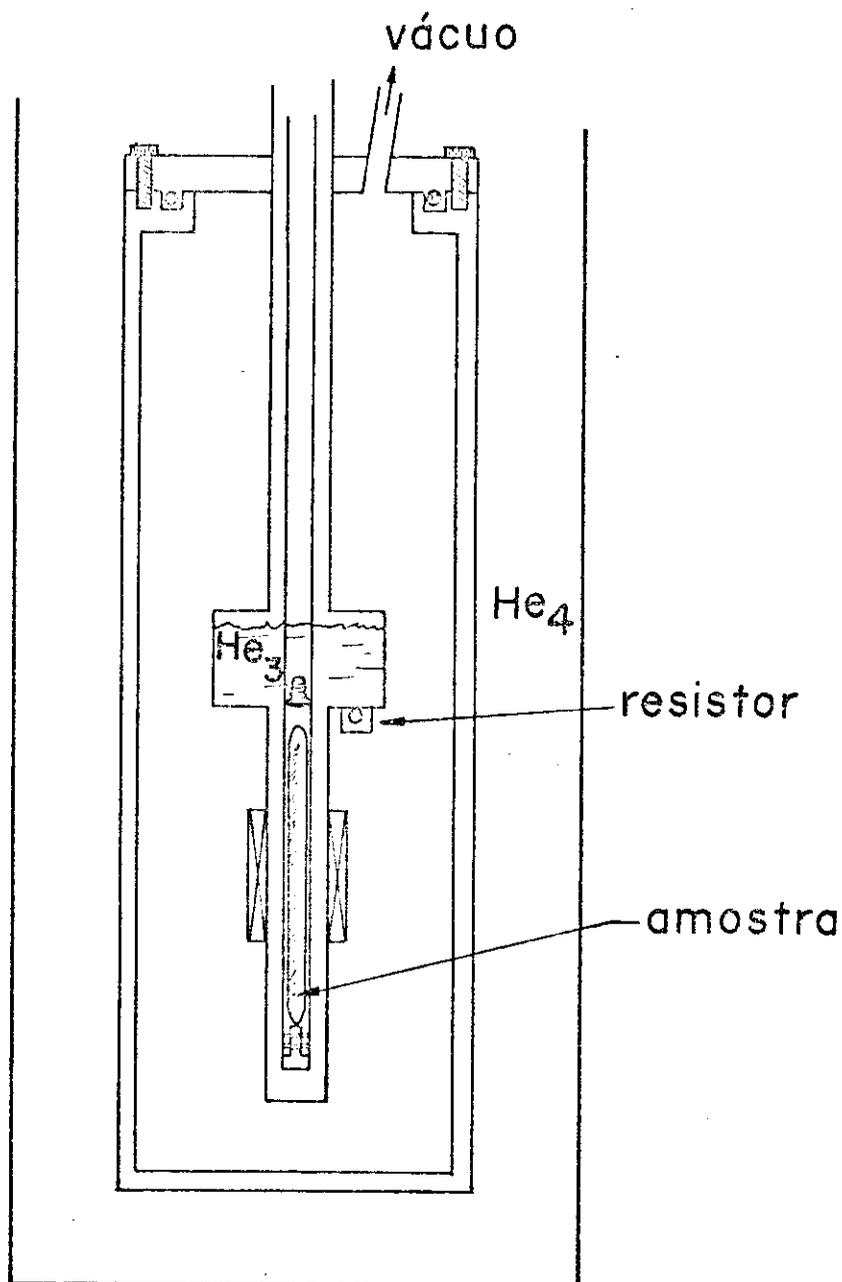


Figura II

O Nitrogênio usado é de alta pureza, e passa por uma serpentina imersa em Nitrogênio líquido. A temperatura da amostra foi medida através de um pirômetro ótico.

ARRANJO EXPERIMENTAL E EQUIPAMENTO USADO

As medidas das propriedades supercondutoras, foram feitas num criostato simples de He_3 . A parte mais importante do criostato é mostrado na figura abaixo:

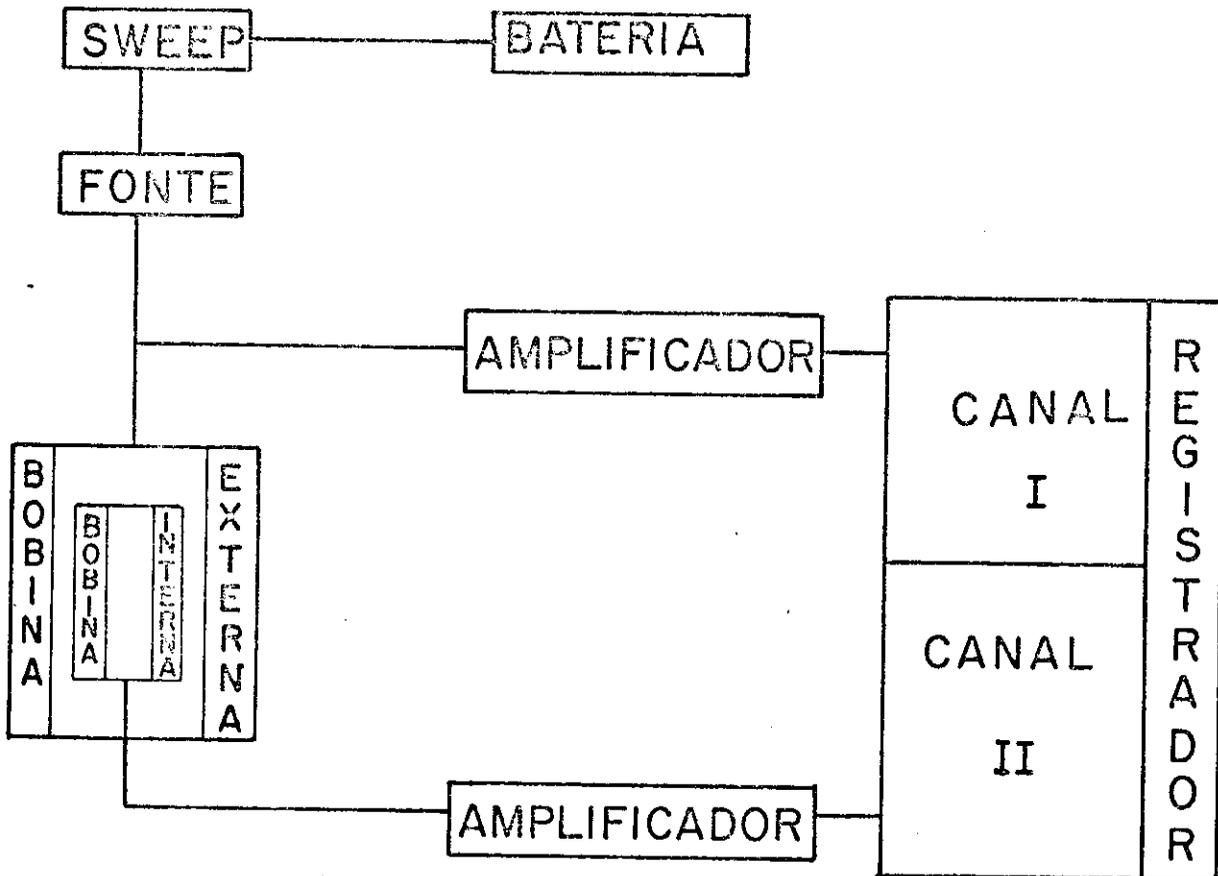


O He_3 condensa ao longo de sua linha de transferência que está em contato com o He_4 a $1,2 \text{ K}$. Desce então até seu reservatório onde está a amostra de Molibdênio. Após todo o He_3 gasoso está

liquefeito, iniciamos um bombeamento em circuito fechado. Usando uma válvula de retorno para o gás bombeado, formamos um sistema de "by pass", com o qual controlamos a temperatura. Podemos assim obter variações de centésimos de graus e com bastante estabilidade.

As medidas de temperatura são feitas usando como sensor' um resistor de carbono, calibrado até a temperatura de 0,006 K. For necendo assim, medidas bem precisas no intervalo de temperatura / que trabalhamos que foi entre 0,5 K até 0,91 K. Os valores da resistência foram medidos através de uma ponte de resistências modelo 4010 da Thor Cryogenics.

A parte eletrônica do sistema usado na obtenção dos dados está esquematizado na figura abaixo:



A fonte usada, é modelo 6265B - Hewlett-Packard, não apresentando nenhuma corrente residual. O "sweep" foi montado totalmente no nosso laboratório, e apresenta 15 (quinze) opções de velocidade. Com ele obtivemos uma variação linear no campo magnético aplicado. Podendo também manter fixo o valor do campo magnético e depois levar até o valor desejado. Este "sweep" é alimentado por uma fonte de / potência modelo 6112A - Hewlett-Packard.

O registrador usado é modelo 7402A - Hewlett-Packard de dois canais. Cada canal tem na entrada um amplificador de alto ganho, modelo 17400A - Hewlett-Packard. No canal I, registramos a variação do campo magnético aplicado, usando o supressor de zero do aparelho. O registrador oferece uma leitura de até 0,92 gauss com uma precisão de 1%. No outro canal registramos a voltagem induzida na bobina "pick-up" usando a escala de 1 V/D. Nesta escala o aparelho apresenta um erro de 0,5% aproximadamente.

CAPÍTULO II

MAGNETIZAÇÃO

O método de medida usado, consiste em colocarmos a amostra numa temperatura constante $T < T_c$, onde T_c é a temperatura crítica do Molibdênio. Aumentamos o campo magnético aplicado numa velocidade constante, obtendo o caminho representado no gráfico abaixo:

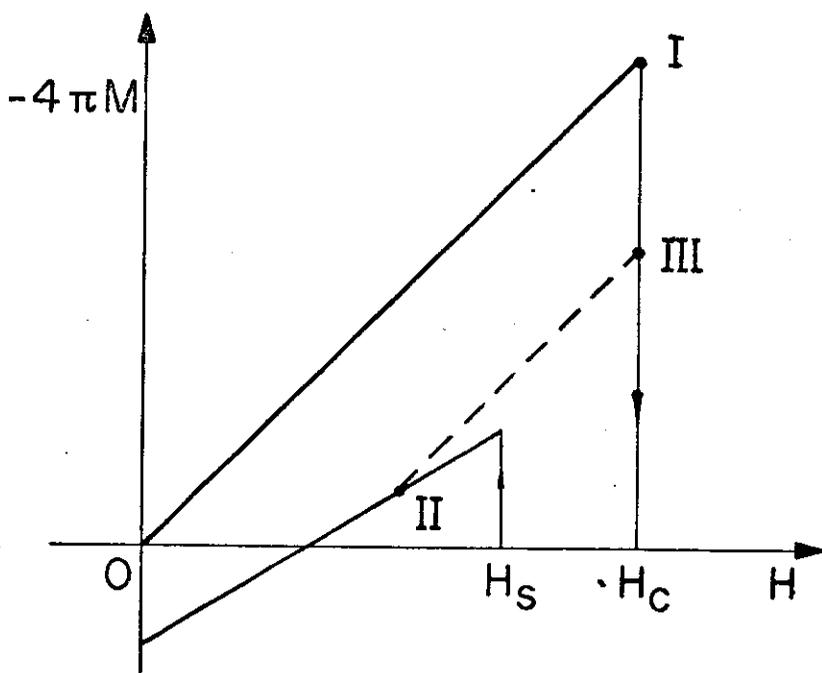
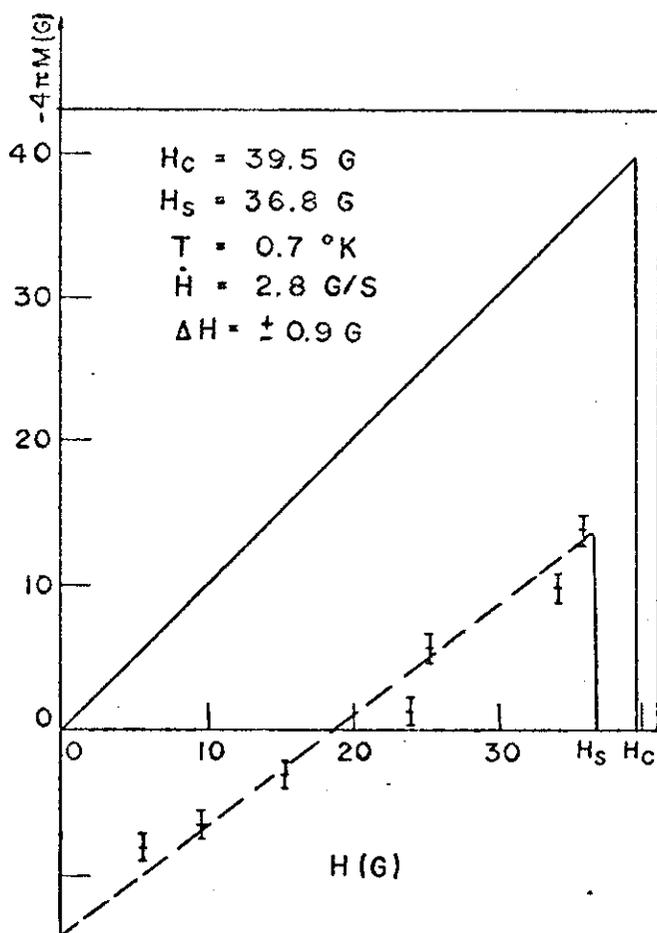


Figura III

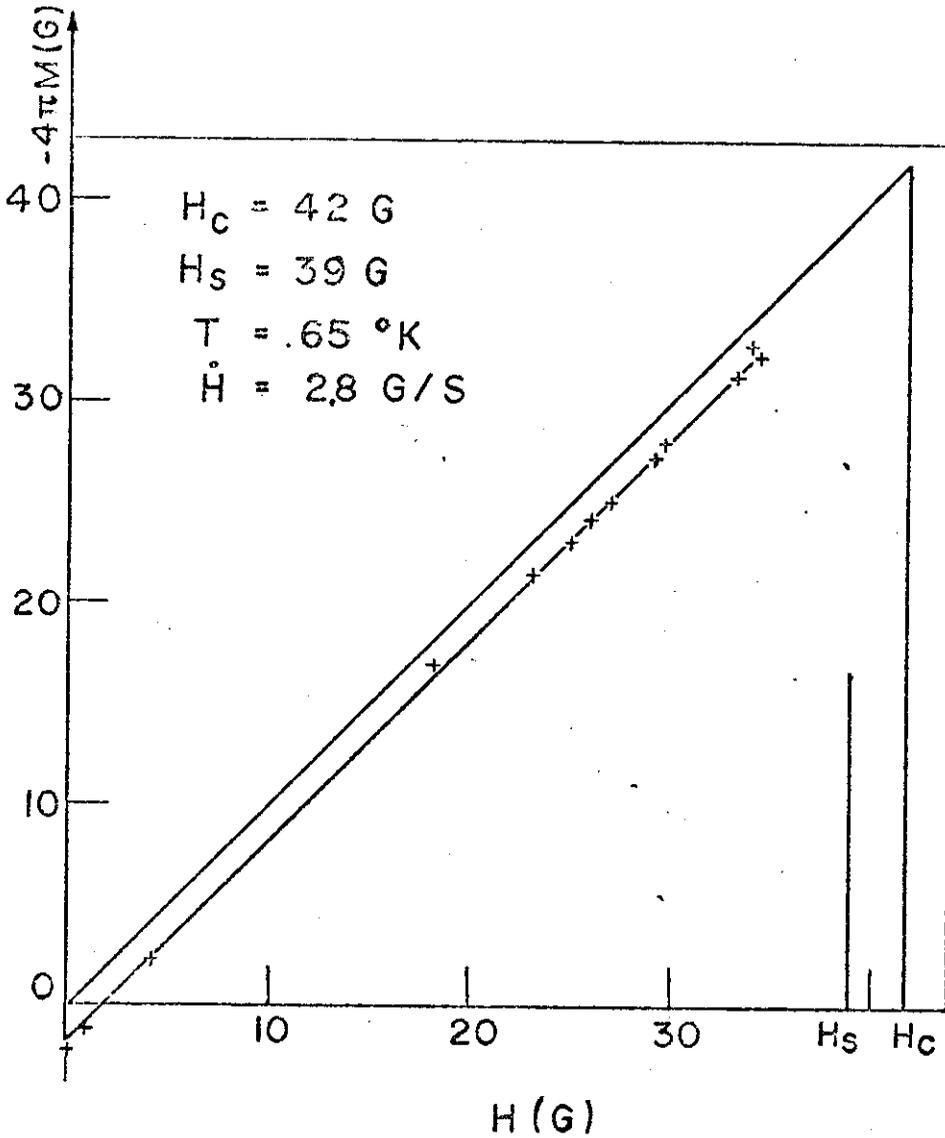
Tendo percorrido o caminho \overline{OI} , $\overline{IH_C}$, o campo em H_c ocasiona a transição supercondutor-normal, havendo assim uma variação de fluxo magnético na amostra. Esta variação induz uma f.e.m. na bobina "pick-up" que é registrada em um dos canais do registrador. A integral no tempo desta voltagem é proporcional à magnetização da amostra na transição. Aumentamos o valor do campo magnético, até obtermos três vezes o valor do campo crítico para nos certificar

de que a amostra está completamente no estado normal. Invertemos então a variação do campo, até que em H_s , ocorre a transição normal-supercondutor, ocasionando uma expulsão de fluxo-magnético que será registrado através da bobina "pick-up". Continuamos então, a diminuir o campo magnético, até um valor qualquer entre zero e H_s . Na figura III representamos este ponto por II. Paramos a variação do campo neste valor e então invertemos sua variação até alcançarmos novamente H_c agora no ponto III. A reta que une II a III é paralela a \overline{OI} , uma vez que o Molibdênio no estado supercondutor se comporta como um diamagnético perfeito(5). Usando este procedimento, fixando o valor do campo em vários pontos arbitrários entre H_s e 0, podemos traçar a curva de magnetização do material.

O Molibdênio apresenta uma retenção de fluxo magnético quando medimos a magnetização com o campo magnético decrescendo (12).



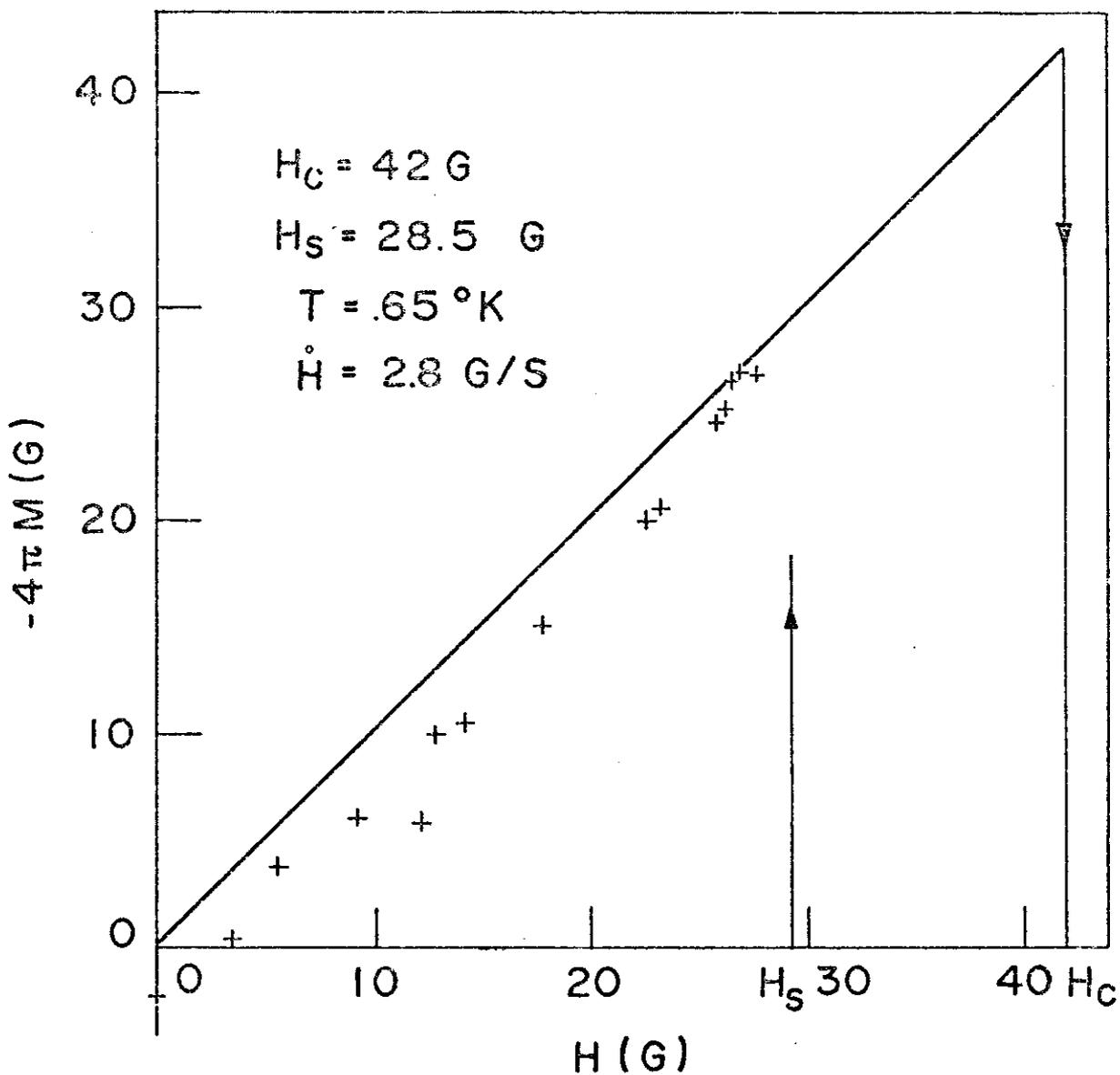
Observando as formas da curva de magnetização antes e depois do arredondamento das extremidades da amostra, notamos que houve uma variação muito grande na quantidade de "fluxo retido".



Isto foi ocasionado pela mudança na geometria da extremidade da amostra, pois com o arredondamento temos uma distorção menor nas linhas do campo magnético nas extremidades, o que facilita

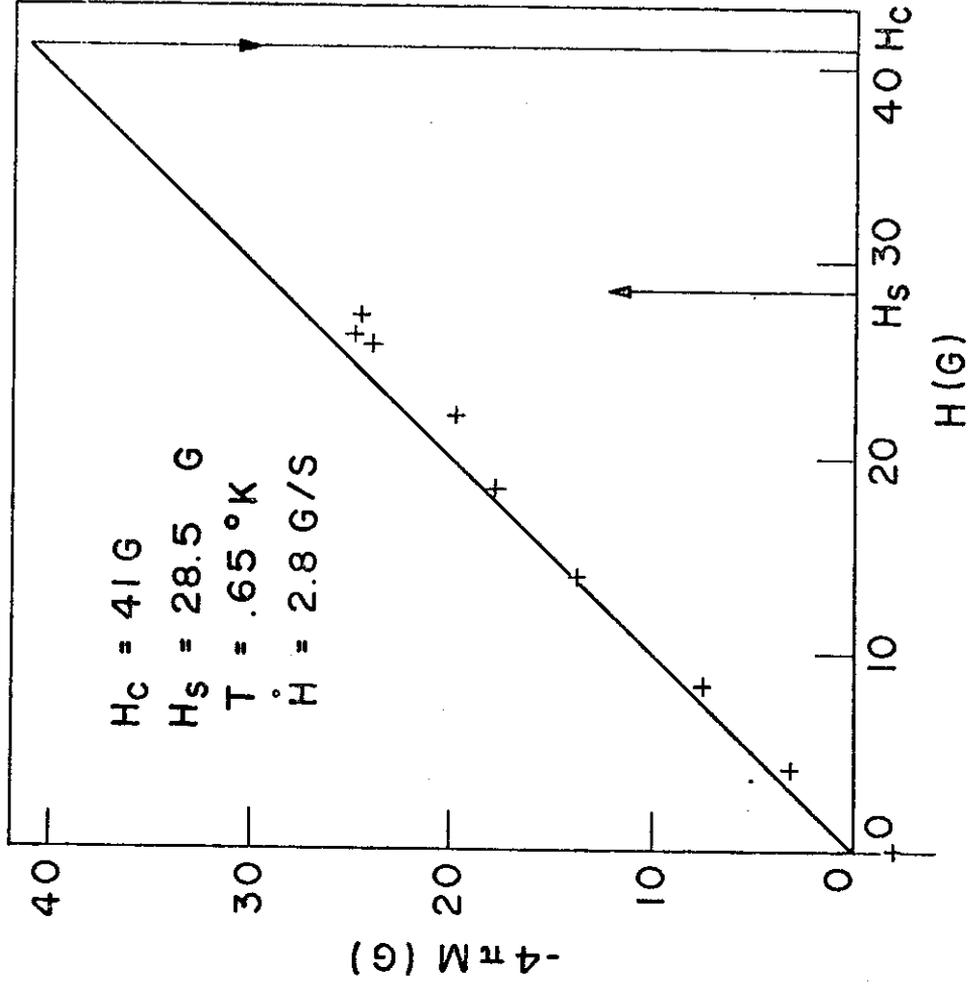
a expulsão do fluxo magnético.

As variações na curva de magnetização são fortemente dependentes dos efeitos de superfície. Pois com o polimento eletro-químico na amostra, observamos uma variação muito grande na curva de magnetização com o campo decrescendo.

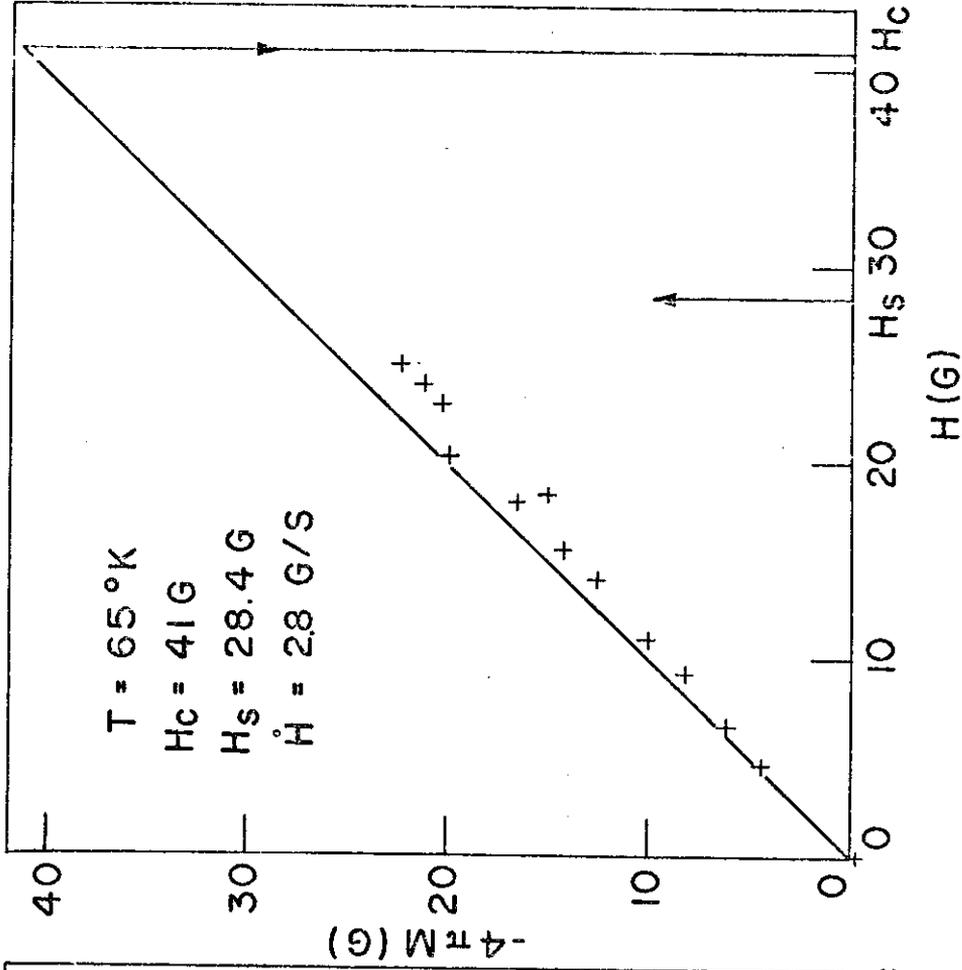


APÓS POLIMENTO QUÍMICO

Com a adição de impurezas no primeiro tratamento térmico não tivemos nenhuma variação na curva de magnetização. Também com o segundo tratamento térmico que foi feito à temperatura de 1800 °C

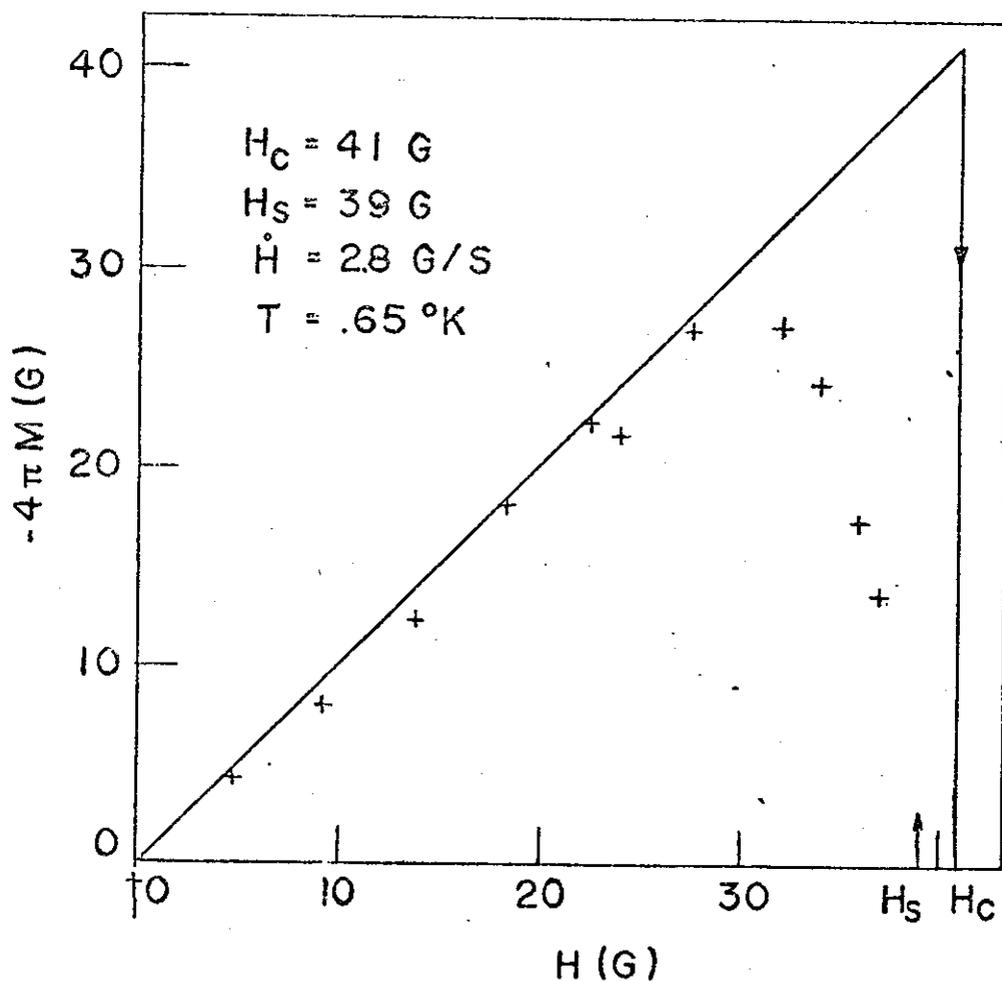


APÓS 1º TRATAMENTO TÉRMICO

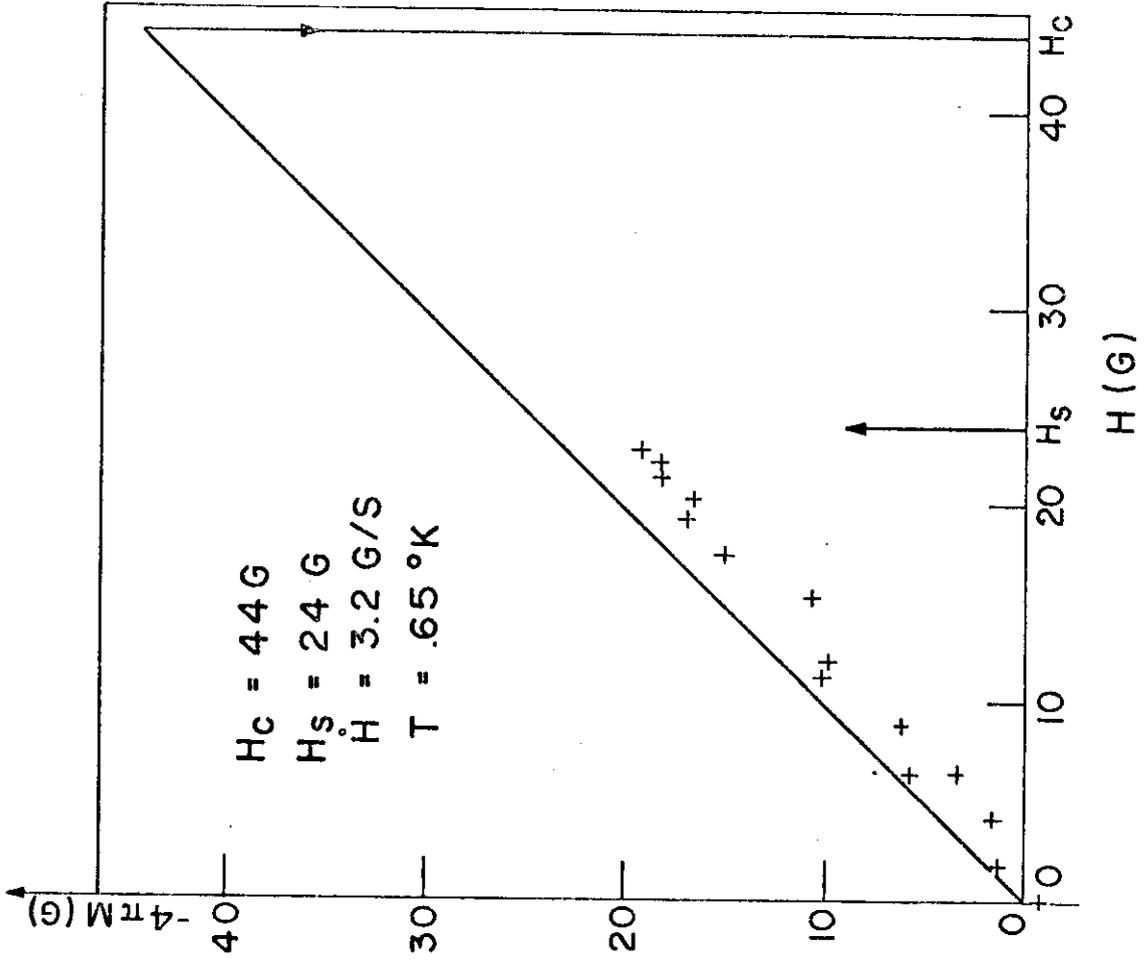


APÓS 2º TRATAMENTO TÉRMICO

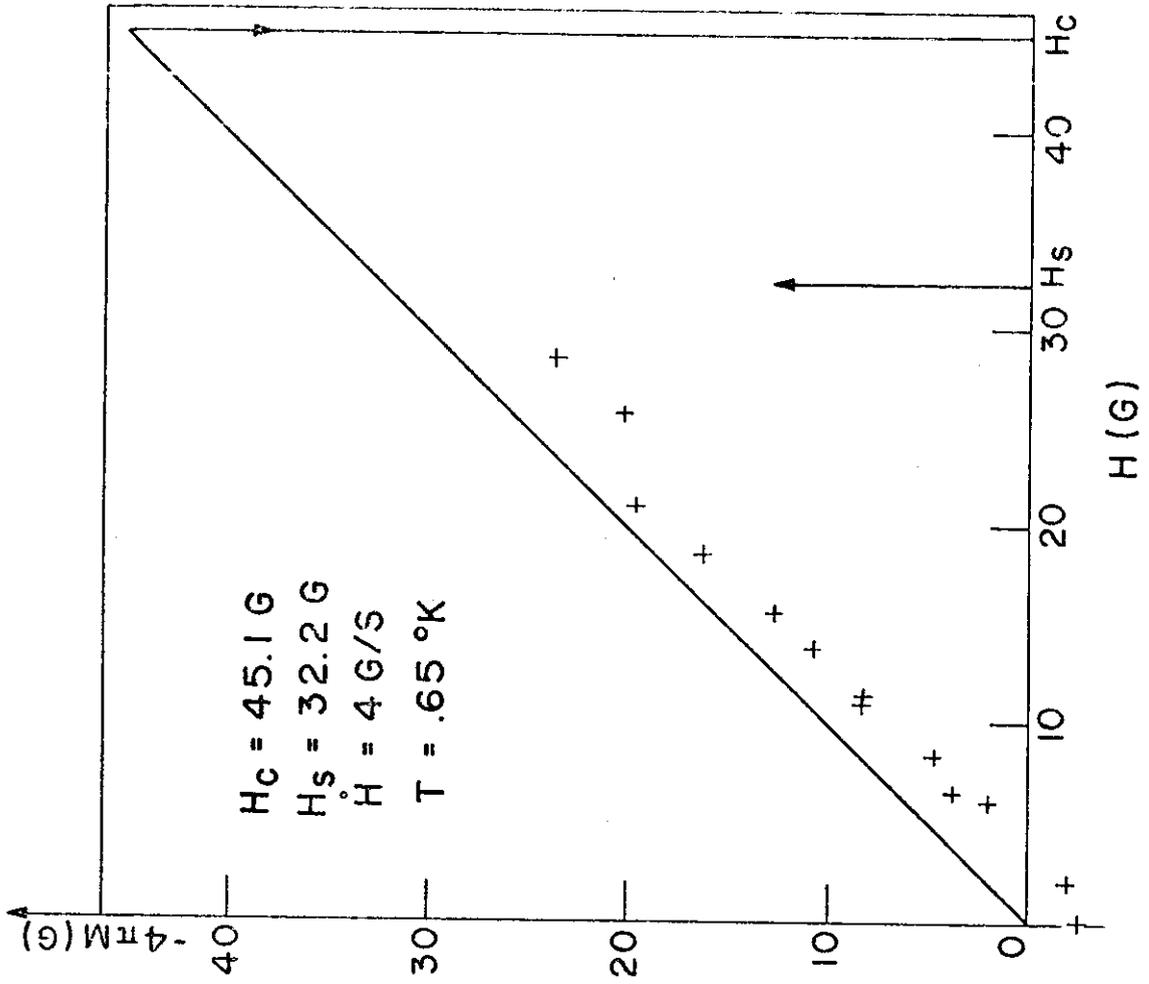
não ocorreu nenhuma variação na curva, pois à esta temperatura foi retirada a camada superficial de oxigênio, e como ocorreu com o primeiro tratamento não tivemos nenhuma variação da curva de magnetização. Ao colocarmos a amostra em contato com o ambiente ocorre a adsorção de oxigênio. Com o terceiro tratamento que foi feito à 1200°C, esta camada de oxigênio superficial não foi retirada, ocasionando a dificuldade de expulsão de fluxo magnético, formando assim um "estado intermediário" que pode ser observado na curva de magnetização com o campo decrescendo.



Com o quarto e quinto tratamentos térmicos temos a curva de magnetização da amostra em seu estado de pureza, observando-se que existe uma transição realmente efetiva no valor do campo supercooling.

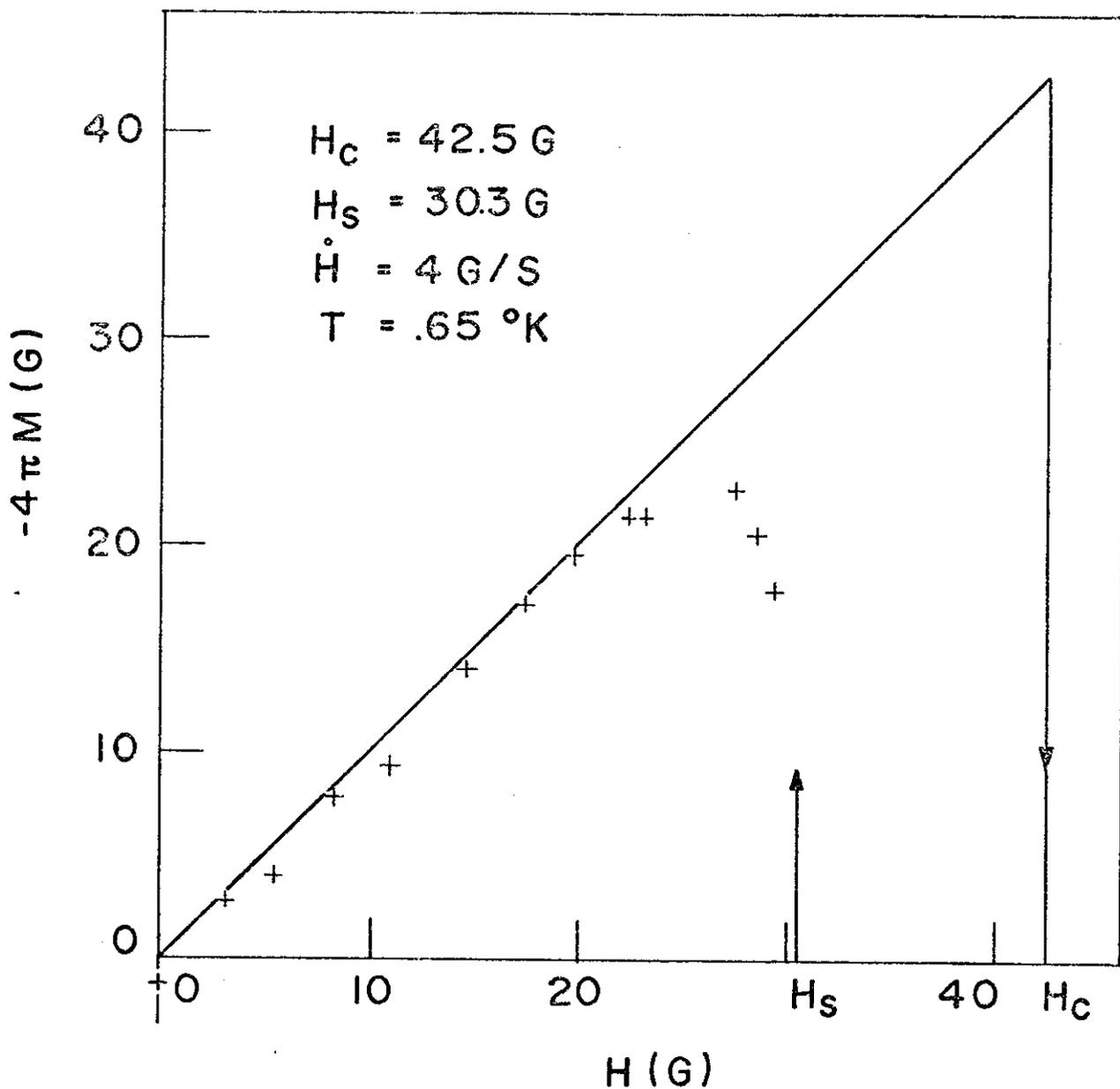


APÓS 4º TRATAMENTO TÉRMICO



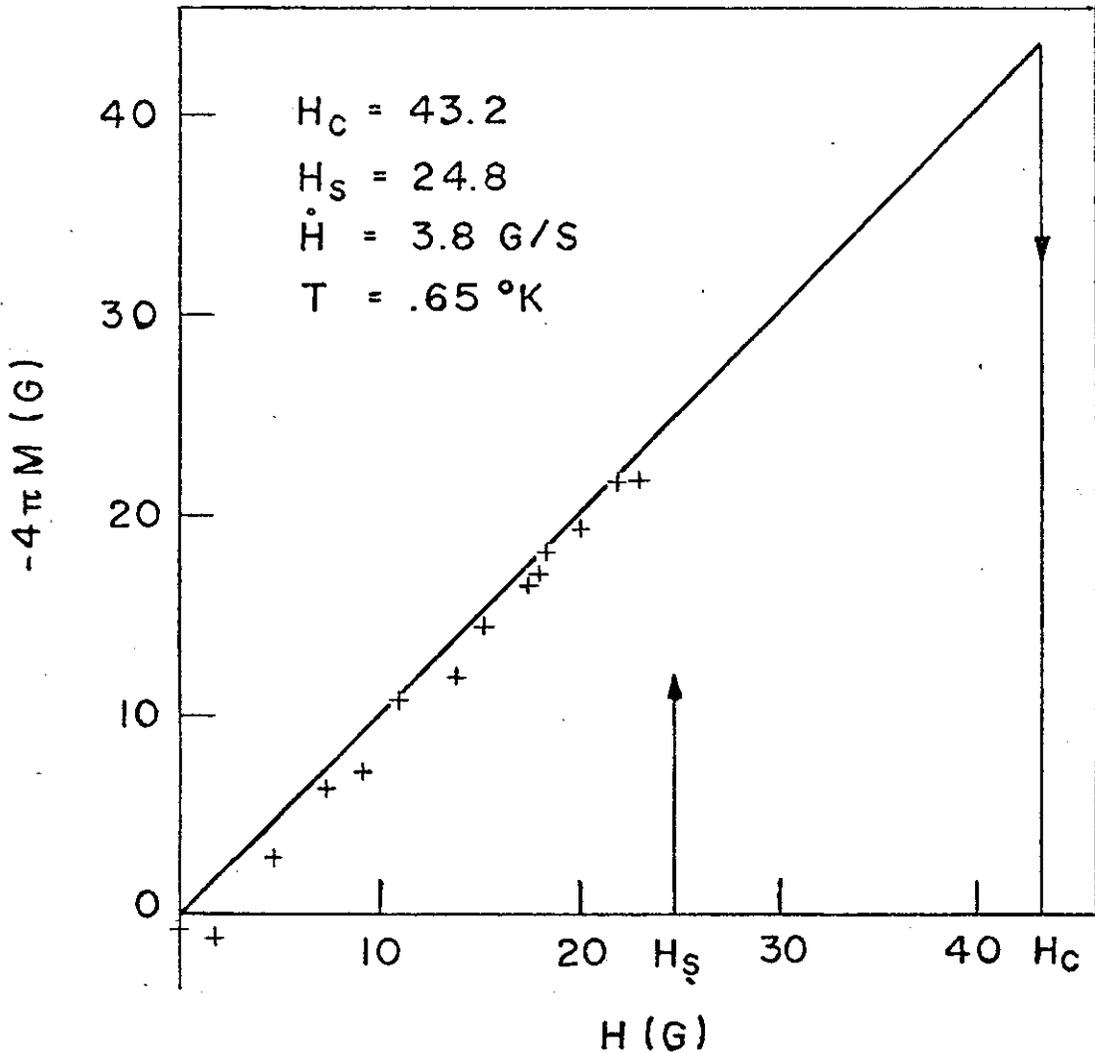
APÓS 5º TRATAMENTO TÉRMICO

Com a adição de nitrogênio, não tivemos uma variação muito grande na curva de magnetização, apenas ocorreu a formação de uma fina camada periférica de N_2 , resultando na formação de uma pequena região de estado intermediário, que pode ser observado quando da transição normal-supercondutor.



APÓS COLOCAR N_2 (II)

Difundimos então nitrogênio na amostra, e em seguida fizemos um polimento eletroquímico para retirar a camada de nitreto que formou-se na superfície do material.



Embora exista \hat{N}_2 dentro da amostra, a curva de magnetização apresenta as mesmas características da curva após o quarto tratamento térmico.

Observamos então, que as impurezas no volume realmente não influem na curva de magnetização.

Concluimos que os efeitos de superfície são realmente do minantes, na magnetização da amostra com campo decrescendo.

SUPERCOOLING - KAPPA

Nós podemos obter valores bem precisos do campo magnético aplicado quando ocorrem as transições, pois o campo é simultaneamente observado no outro canal do registrador. Obtivemos os valores de H_C e H_S , variando linearmente o campo aplicado, sempre à mesma velocidade.

Estando a amostra à uma temperatura $T < T_C$, aumentamos o campo aplicado, desde zero até bem depois da transição supercondutor-normal, para obter o material totalmente no estado normal. Diminuimos o campo na mesma velocidade até que ocorre a transição normal-supercondutor.

Obtemos então, a relação H_S/H_C simplesmente lendo diretamente seus valores correspondentes na escala do registrador. Desta maneira evitamos erros nas medidas, decorrentes de campos magnéticos residuais.

É observado que a transição do estado normal para o estado supercondutor, em campo decrescente, ocorre para um valor de $H < H_C$ para qualquer valor de temperatura abaixo da temperatura crítica (T_C).

O campo "supercooling" (H_S) está intimamente relacionado com o campo de nucleação da superfície H_{C3} , e é diferente do valor do campo de nucleação do volume da amostra H_{C2} para um supercondutor do tipo I, tal como o Molibdênio.

Saint-James e De Gennes(14), mostraram que uma amostra colocada num campo magnético, paralelo à superfície, apresentava em alguns pontos de sua superfície, regiões supercondutoras com campo $H_{C3} = 1,695 H_{C2}$.

O parâmetro Kappa da teoria de Ginzburg-Landau, é definido pela relação:

$$K = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{H_{C2}}{H_C} \quad \dots \quad K = \frac{1}{1,695\sqrt{2}} \frac{H_{C3}}{H_C} \quad \dots \quad K = 0,42 \frac{H_S}{H_C}$$

Porém a última relação só é válida para temperaturas bem próximas da temperatura crítica (T_C) do material, quando $H_S \rightarrow H_{C3}$.

A condição ideal para a obtenção da relação de H_S/H_C que nos dá o valor de Kappa é obtida quando temos a amostra com ótimo estado de superfície e alto grau de pureza. Assim, num gráfico de H_S versus H_C , os pontos obtidos, para temperaturas próximas à T_C , estão sobre uma linha reta que passa pela origem e tem uma inclinação menor que a unidade(15).

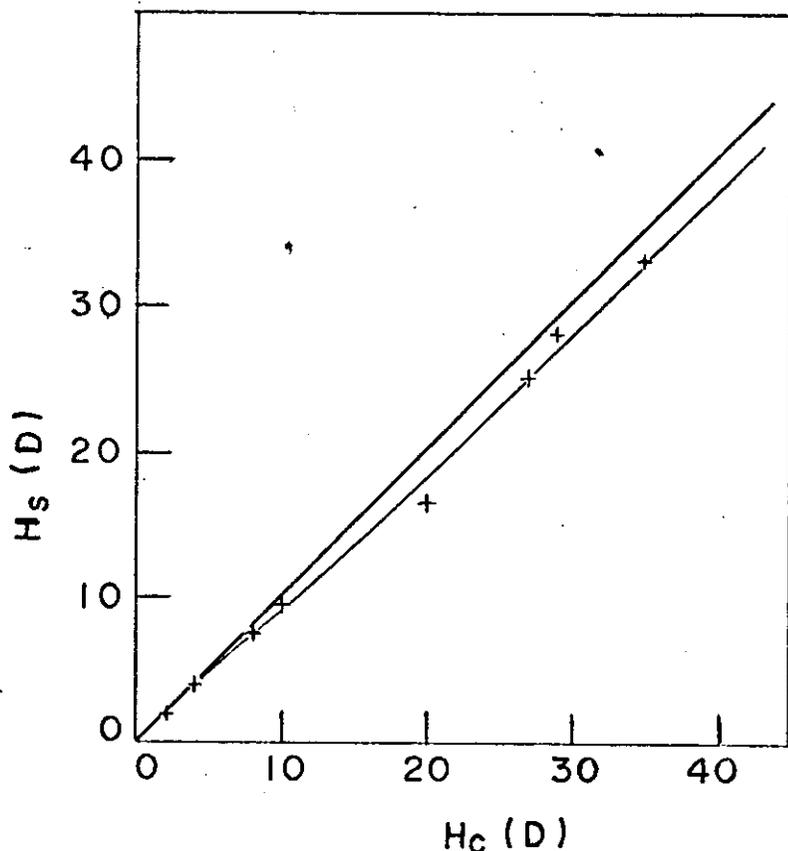
Como tivemos vários estados de pureza e também de superfície da amostra, podemos analisar seus efeitos sobre o campo supercooling e o fator Kappa. Inicialmente tínhamos a superfície bastante oxidada, embora a amostra fosse muito pura. O que observamos foi que para todos os valores de $T < T_C$, H_S tem aproximadamente o mesmo valor de H_C . Isto vem do fato de que as inhomogeneidades da superfície facilitam a expulsão do fluxo magnético.

Quando temos inhomogeneidades, temos uma diminuição local na energia de superfície, que facilita a nucleação da fase normal. Sendo o efeito de "supercooling" decorrente de um metaestado' do material, ele irá aparecer em todas as temperaturas abaixo de T_C .

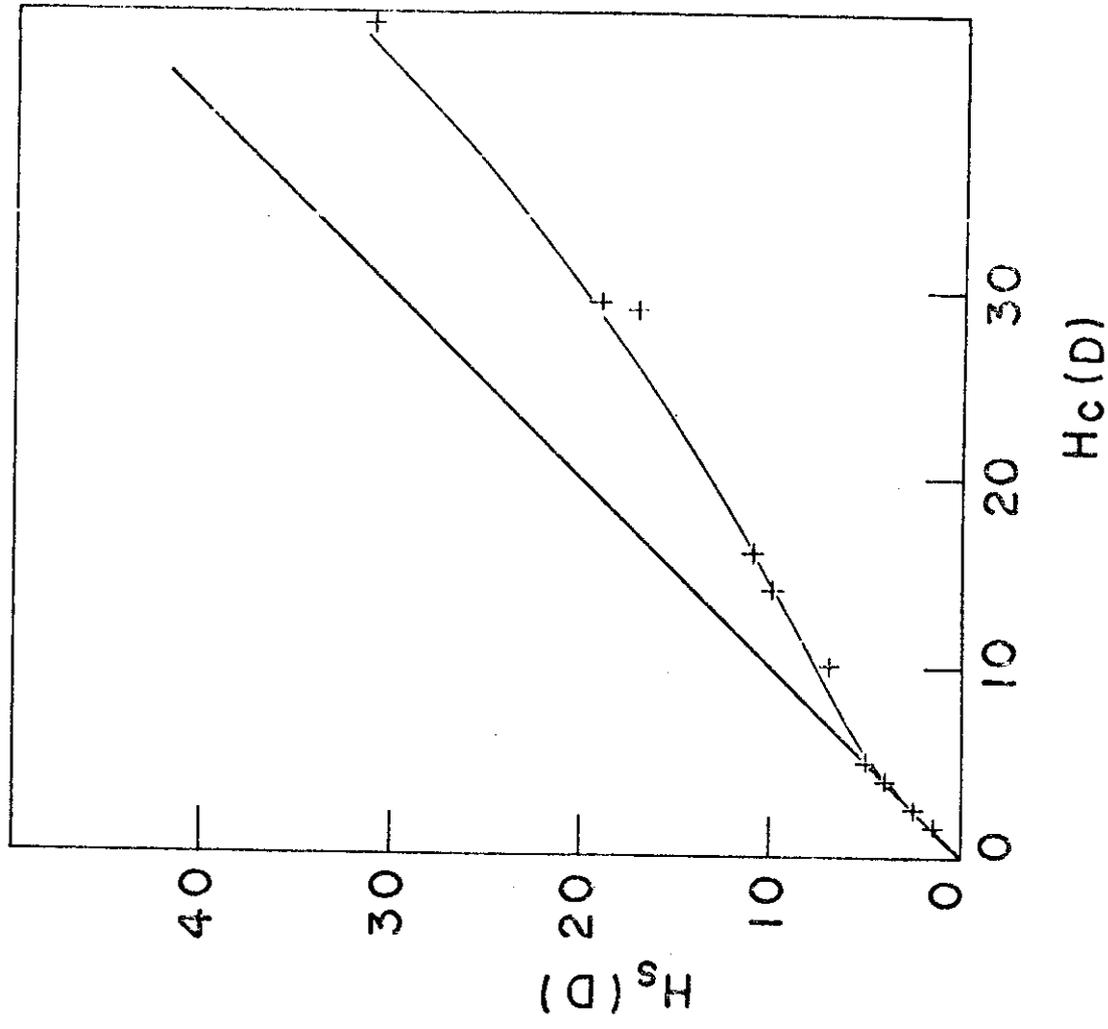
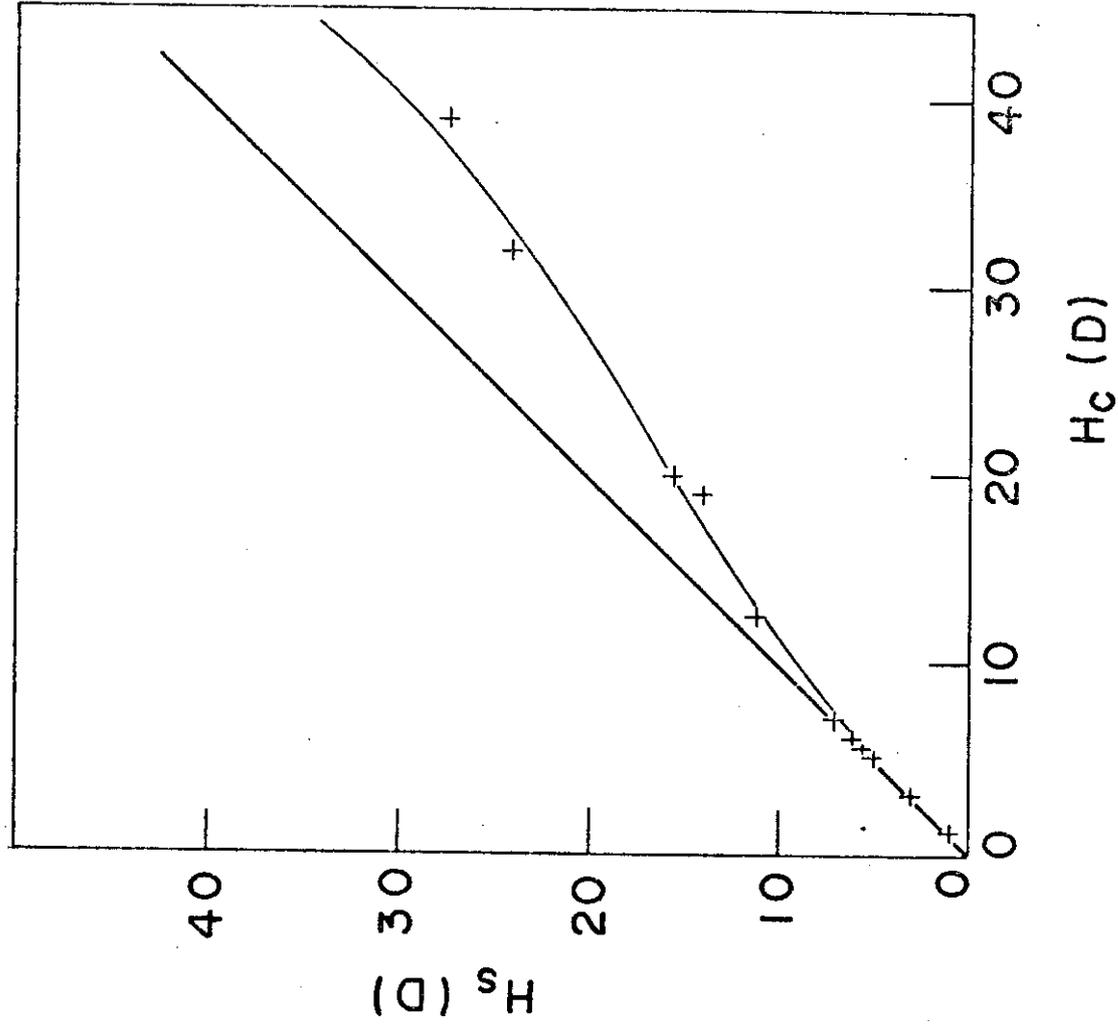
A medida que vamos nos afastando de T_C , a energia de superfície (ϵ_S) irá aumentando, tornando menos efetiva as inhomogeneidades superficiais da amostra. Isto irá facilitar o aparecimento de "supercooling", uma vez que as falhas da superfícies não irão causar uma diminuição muito grande da energia ϵ_S necessária para criar centros de nucleação de fase normal com valores do campo muito próximos a H_C e $H_S \approx H_{C3}$.

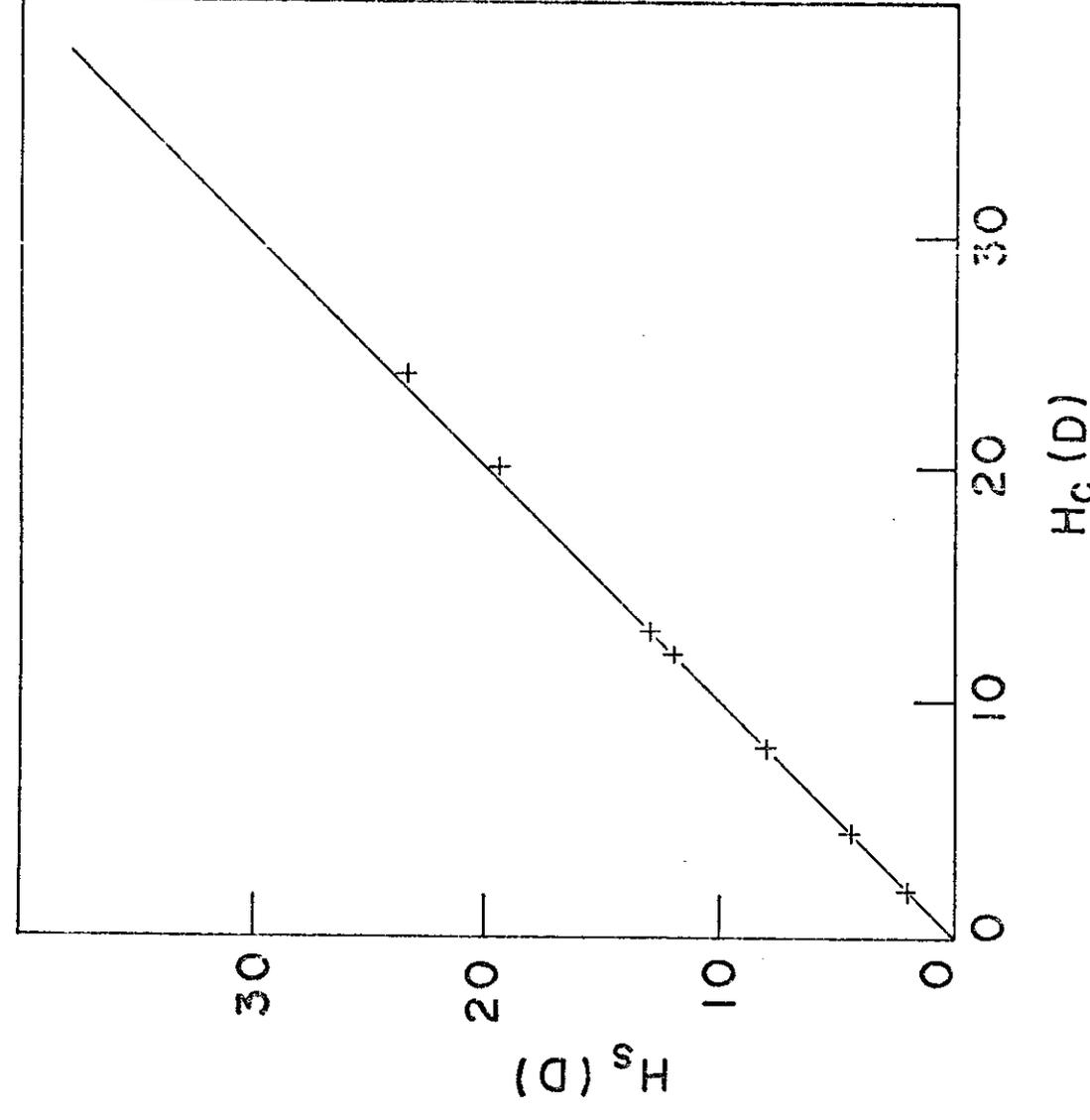
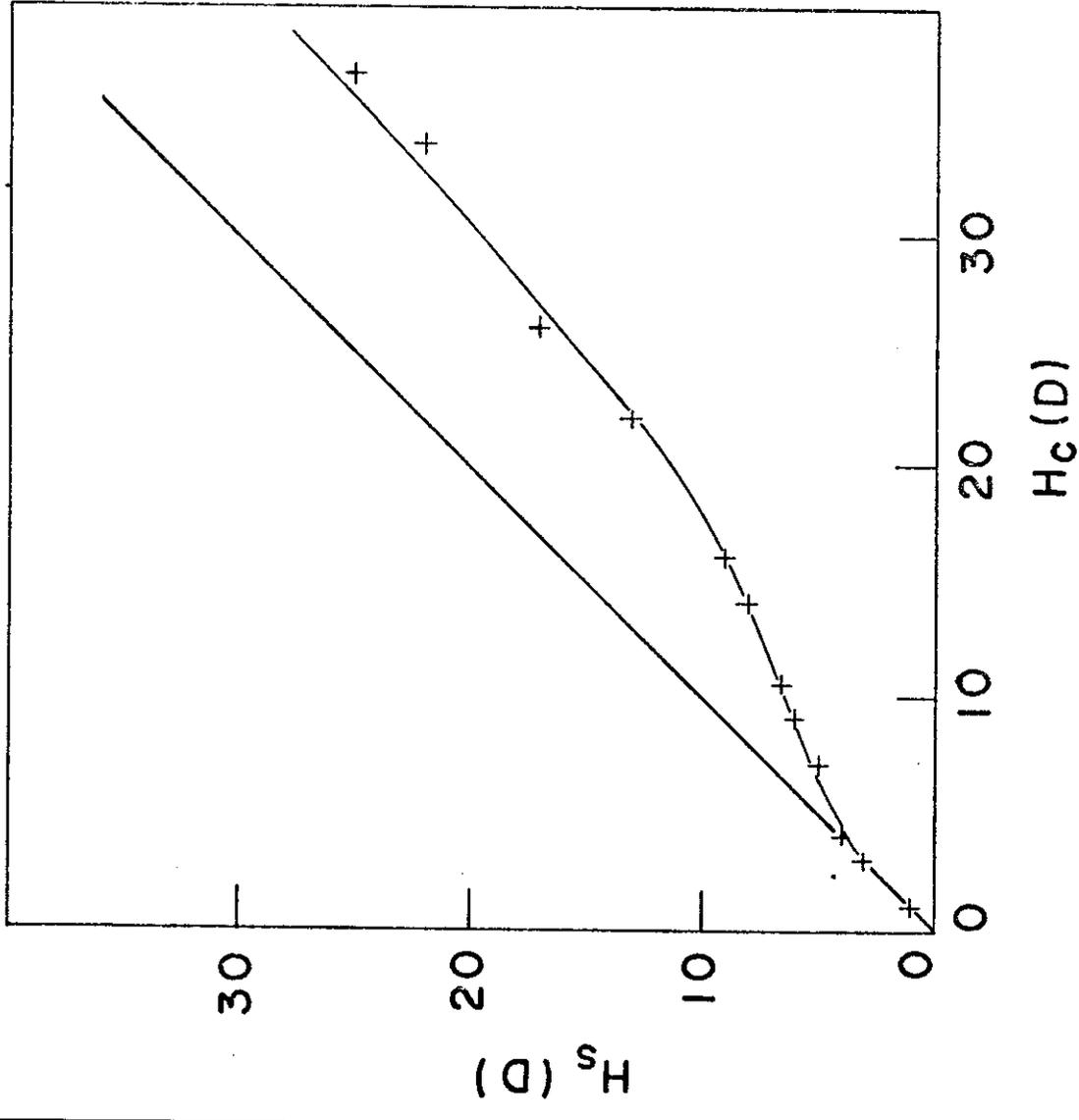
Para $T \ll T_c$ teremos além dos problemas de superfície, inhomogeneidades na estrutura da amostra, que facilitarão as nucleações de fase normal. Faber encontrou que estas falhas, são da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} cm. Em temperaturas bem abaixo de T_c , este comprimento é bem maior que a "espessura" da interface supercondutor-normal. Portanto, podemos imaginar que estas inhomogeneidades, consistem de uma região de energia de superfície negativa, circundada por uma casca na qual a energia de superfície aumenta para um valor positivo normal do material(16). Se temos um bom estado da superfície e a amostra sem muitas inhomogeneidades, próximo a T_c teremos o aparecimento de "supercooling" e então poderemos tirar daí o valor do fator Kappa do material. Obtivemos apenas dois estados onde podemos calcular o valor de Kappa. Após o quinto tratamento térmico, e após colocarmos nitrogênio superficialmente na amostra.

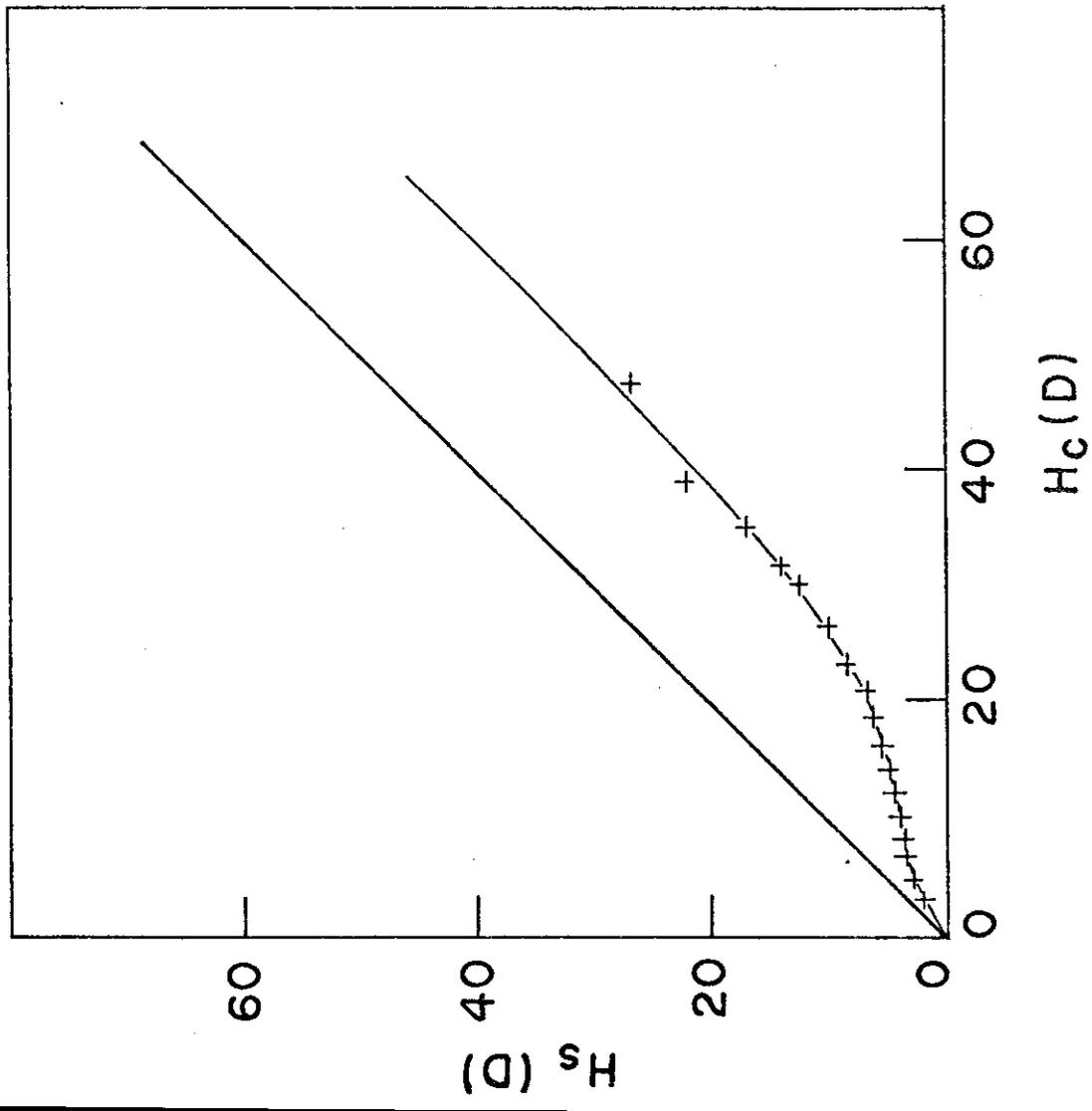
Nas figuras mostradas a seguir, temos as curvas de H_s versus H_c para vários estados da amostra.



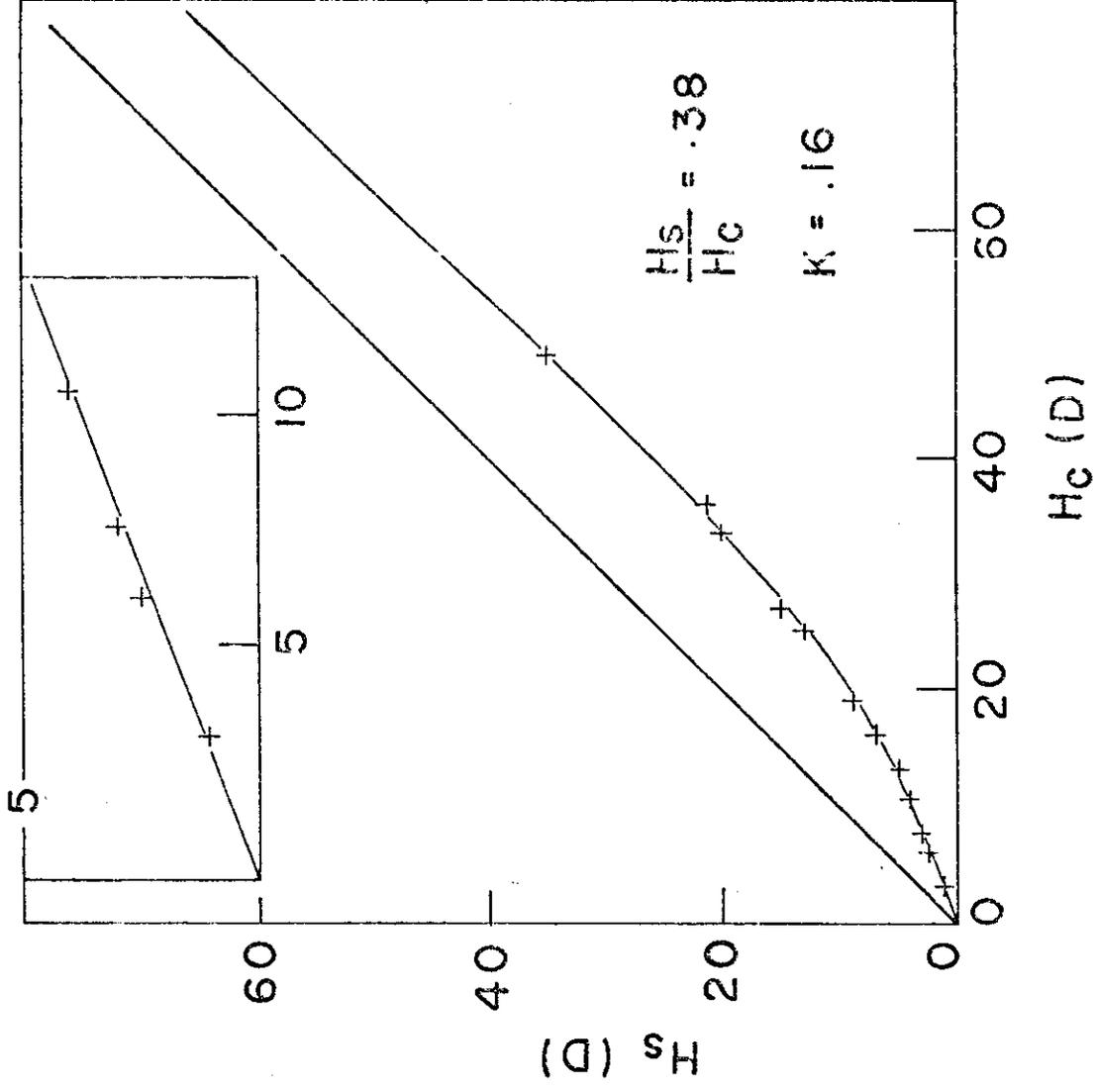
AMOSTRA COM AS EXTREMIDADES ARREDONDADAS







APÓS 4° T. TÉRMICO



APÓS 5° T. TÉRMICO

Da relação entre H_S e H_C do melhor estado da amostra tiramos o valor de Kappa. Após colocarmos uma fina camada de Nitrogênio, observamos uma diferença no valor de Kappa do material.

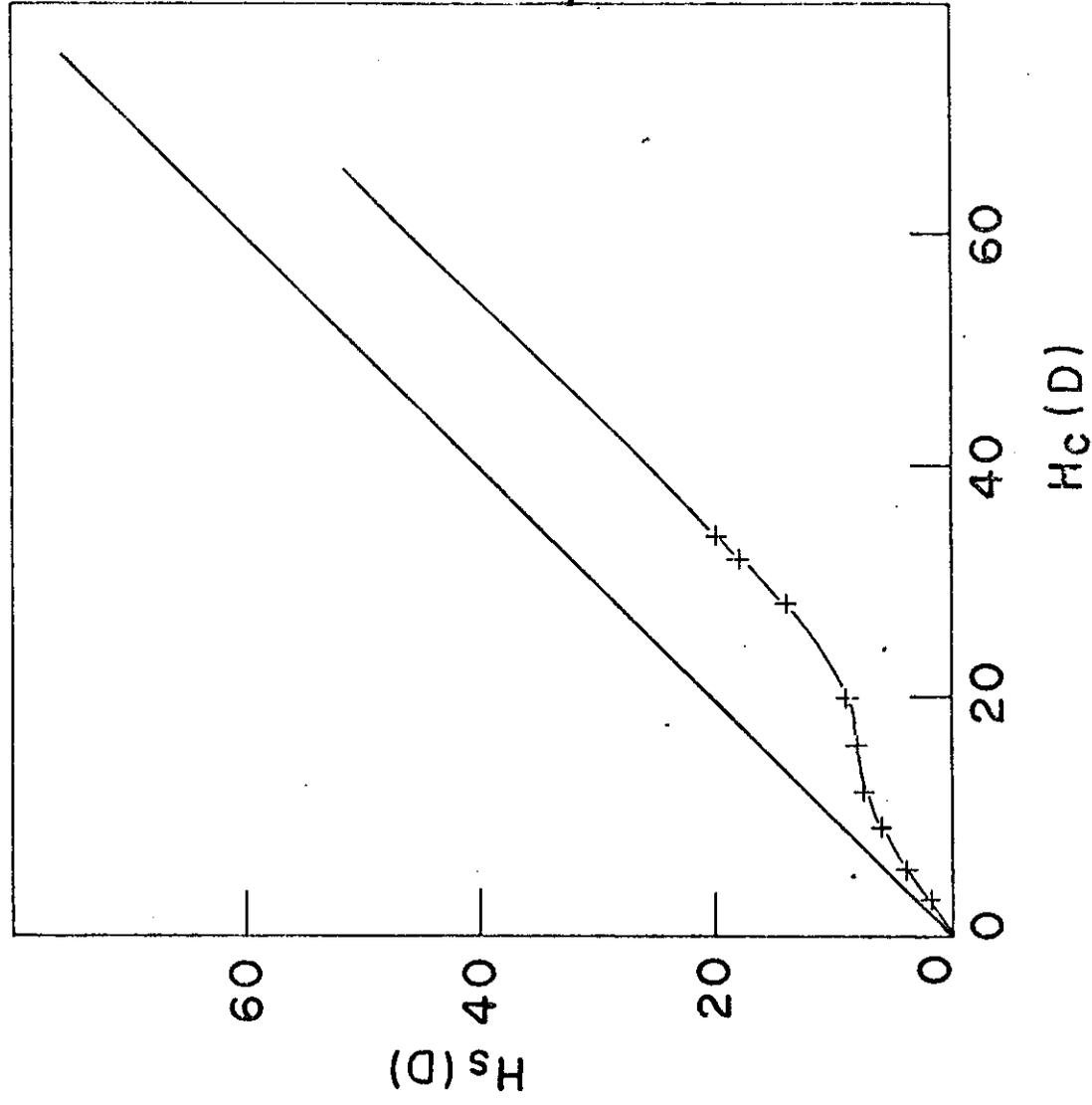
Goodman(17), partindo das equações de Gorkov, mostrou a dependência de Kappa com o caminho livre médio, que é visto na expressão:

$$K = K_0 + 7,5 \times 10^3 \gamma^{1/2} \rho_n$$

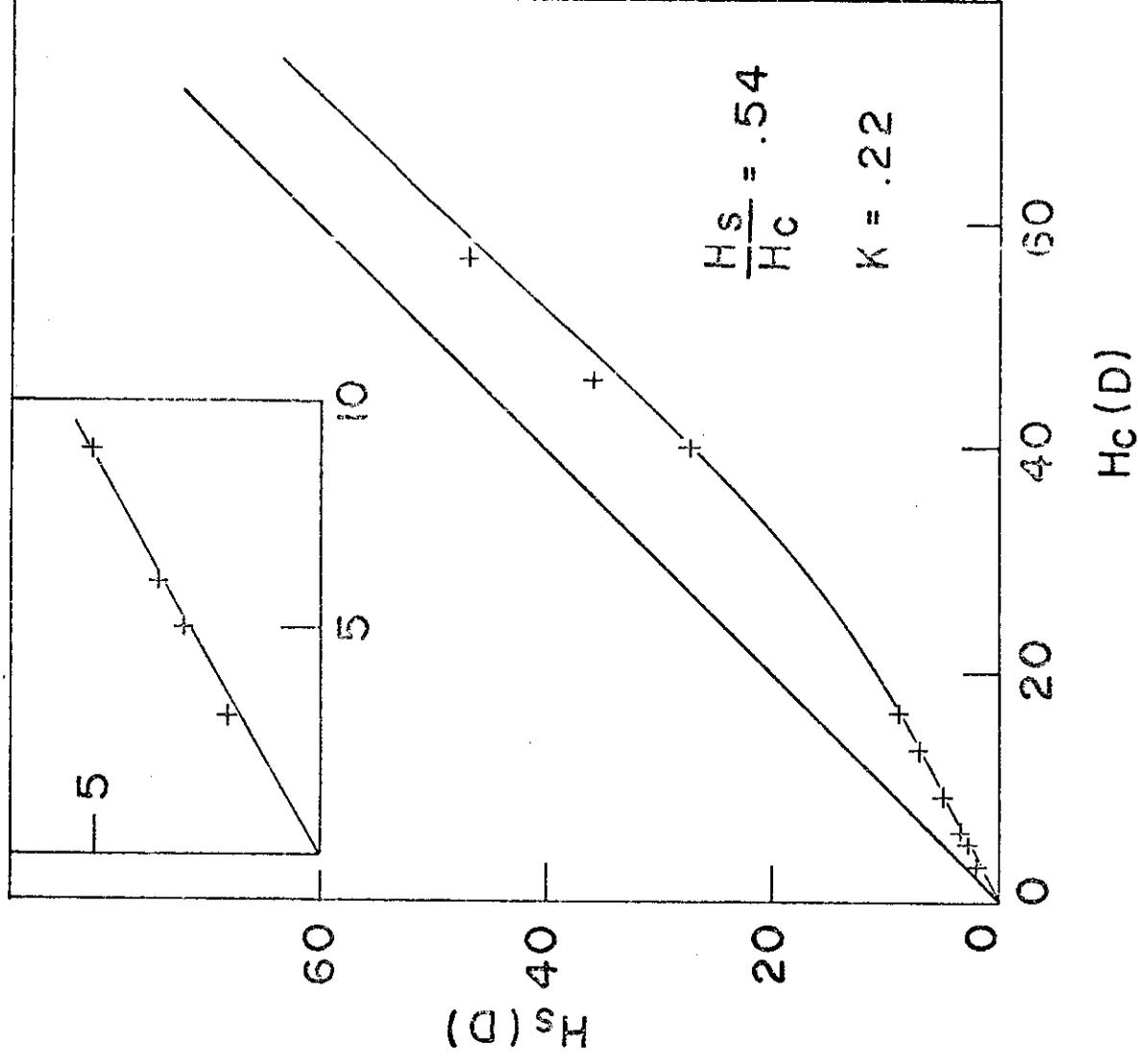
onde K_0 é o valor de Kappa para o material puro, ρ_n é a resistividade normal em $\mu\Omega.cm$ e γ é a constante de calor específico em $erg.cm^{-3} K^{-2}$.

A variação no valor de Kappa sofrida pela colocação de nitrogênio na amostra foi muito maior que a prevista pela equação acima considerando a variação na resistividade da amostra. Pois a variação na resistividade foi tão pequena, que ficou dentro do próprio desvio da medida.

Isto vem reforçar mais ainda a nossa suposição da formação de uma fina camada de nitrogênio superficial, que veio afetar apenas às nucleações de superfície.



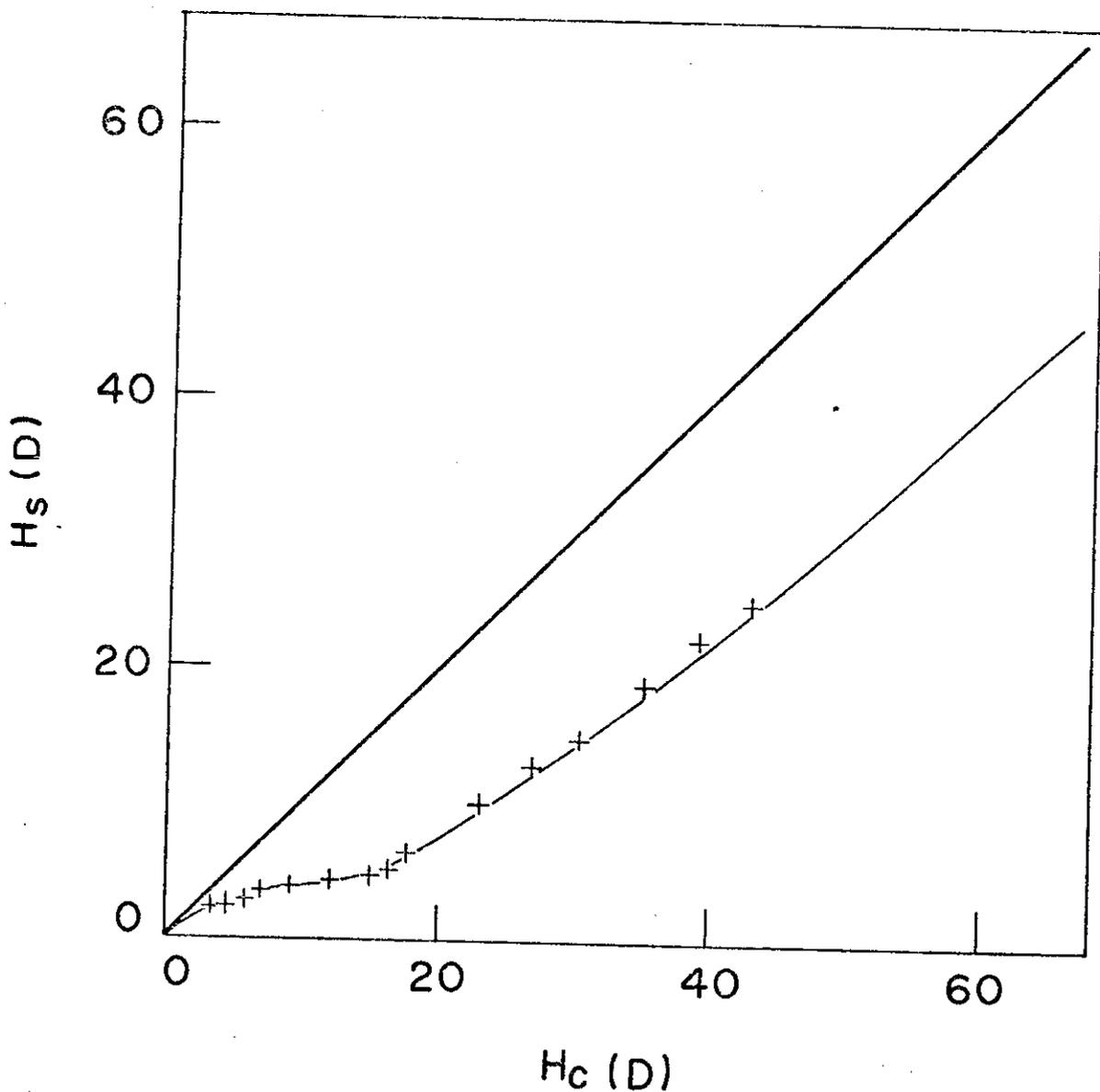
APÓS COLOCAR N_2 (I)



APÓS COLOCAR N_2 (II)

Com a difusão de nitrogênio na amostra, observamos que com as medidas do campo "supercooling" não foi possível obter o valor de Kappa do material.

Isto foi devido a uma pequena corrosão sofrida por uma parte da superfície da amostra durante o polimento eletroquímico, que foi feito para retirar uma camada de nitreto existente na superfície da amostra. O que ocasionou o aparecimento de nucleações na superfície para valores do campo aplicado próximos a temperatura crítica do material.



COM N₂ (III)

CAPÍTULO III

TRANSIÇÃO DE FASE

Seja um longo cilindro supercondutor do tipo I, colocado numa temperatura $T < T_c$. Aplicamos um campo magnético paralelo ao seu eixo, aumentando de forma constante o seu valor até alcançarmos o campo H_c onde ocorre a transição S-N.

Supomos a formação de uma camada normal próxima à superfície, e que esta camada se fecha de forma uniforme para o centro do cilindro mantendo um campo $H = H_c$ até a interface S-N.

Tomemos um longo cilindro de raio a com o comprimento muito maior que seu diâmetro, de maneira que possamos aproximar para o caso do cilindro infinito, tendo assim baixo coeficiente de demagnetização.

Seja r_0 o raio do cilindro central supercondutor após a formação do anel normal próximo a superfície da amostra.

O fluxo na parte normal é dado por:

$$\Phi = \int_{r_0}^a 2\pi \cdot H_c \cdot r \cdot dr$$

$$\Phi = \pi H_c (a^2 - r_0^2) \quad (I)$$

Considerando o campo constante e igual a H_c em toda a região normal (primeira aproximação da teoria eletrodinâmica de Pippard (26)).

As equações de Maxwell da eletrodinâmica nos dão:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (II)$$

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{d\vec{B}}{dt} \quad (III)$$

Em coordenadas cilíndricas temos:

$$\nabla \times \vec{H} = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \theta} - \frac{\partial H_\theta}{\partial z} \right) \hat{r} + \left(\frac{\partial H_r}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial r} \right) \hat{\theta} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial (r H_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial H_r}{\partial \theta} \right) \hat{z}$$

Considerando a amostra isotrópica e tendo o campo paralelo ao cilindro, temos:

$$H_r = H_\theta = 0 \qquad \frac{dH}{dz} = \frac{dH}{d\theta} = 0$$

Sendo $H = H_z$ temos:

$$\nabla \times \vec{H} = - \frac{dH}{dr} \hat{e}$$

Substituindo na equação (II) temos:

$$\frac{dH}{dr} = - \frac{4\pi}{C} \vec{J} \quad \text{e sendo } \vec{J} = \sigma \cdot \vec{E}$$

$$\frac{dH}{dr} = - \frac{4\pi}{C} \sigma \cdot \vec{E} \quad (\text{IV})$$

Integrando a equação (III) em \underline{A} , área da secção reta do cilindro:

$$\int (\nabla \times \vec{E}) dA = - \frac{1}{C} \int \frac{dB}{dt} dA$$

$$\int (\nabla \times \vec{E}) dA = - \frac{1}{C} \frac{d\theta}{dt}$$

Onde ϕ é o fluxo magnético através de $\underline{\Lambda}$.

Pelo teorema de Stoke temos:

$$\oint \vec{E} \, ds = - \frac{1}{c} \frac{d\phi}{dt} \quad \therefore \quad \frac{d\phi}{dt} = - c \oint \vec{E} \, ds$$

$$\therefore \frac{d\phi}{dt} = - 2 \cdot \pi \cdot c \cdot r \cdot E \quad \therefore \quad E = - \frac{1}{2 \pi \cdot r \cdot c} \frac{d\phi}{dt} \quad (V)$$

Substituindo a equação (V) na equação (IV), temos:

$$\therefore \frac{dH}{dr} = \frac{2\sigma}{c^2 r} \cdot \frac{d\phi}{dr_0} \cdot \frac{dr_0}{dt}$$

Substituindo o valor de ϕ da equação (I) temos:

$$dH = - \frac{4\pi\sigma H_c r_0}{c^2} \cdot \frac{dr_0}{dt} \cdot \frac{dr}{r} \quad (VI)$$

Usando as condições de contorno:

$$H = H_c + \alpha t \quad \text{quando } r = a$$

$$H = H_c \quad \text{quando } r = r_0$$

onde α é a velocidade de variação do campo aplicado. Então, integrando a equação (VI) temos:

$$\therefore \alpha t \, dt = \frac{4\pi\sigma H_c}{c^2} r_0 \ln \left(\frac{r_0}{a} \right) dr_0 \quad (VII)$$

As condições de contorno são que:

$$\text{Para } t = 0, \quad r_0 = a$$

$$t = t_0, \quad r_0 = 0$$

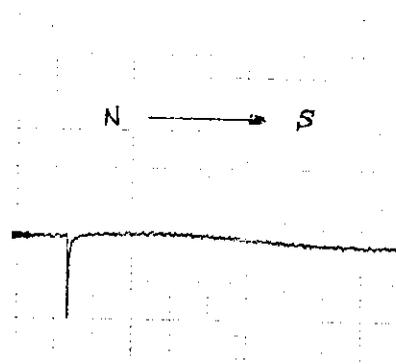
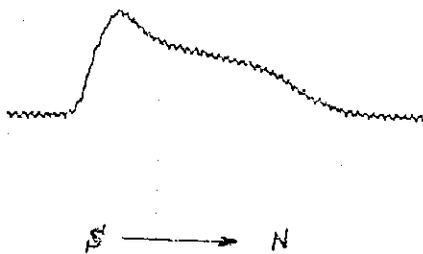
Usando essas condições e integrando a equação (VII) temos:

$$\int_0^{t_0} \alpha t \, dt = \frac{4\pi\sigma}{c^2} \cdot H_c \cdot \int_a^0 r_0 \cdot \ln \left(\frac{r_0}{a} \right) dr_0$$

$$\frac{\alpha t_0^2}{2} = \frac{4\pi\sigma Hc}{C^2} \cdot \frac{a^2}{4} \quad \therefore \quad t_0^2 = \frac{2\pi\sigma Hc a^2}{\alpha C^2} \quad \text{(VIII)}$$

A expressão final nos dá o tempo de variação do fluxo magnético dentro da amostra quando não temos inicialmente fluxo retido.

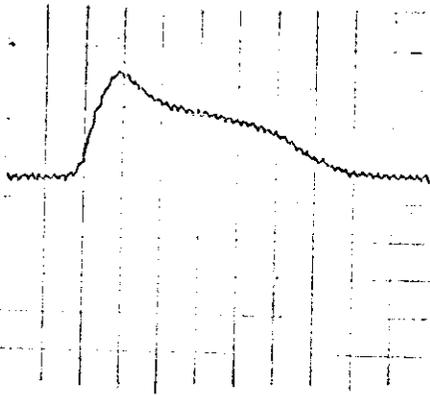
Como podemos observar na figura abaixo, a transição Supercondutor-Normal é bem diferente da transição Normal-Supercondutor. A forma da curva representa perfeitamente a diferença que existe na variação existente nas duas transições.



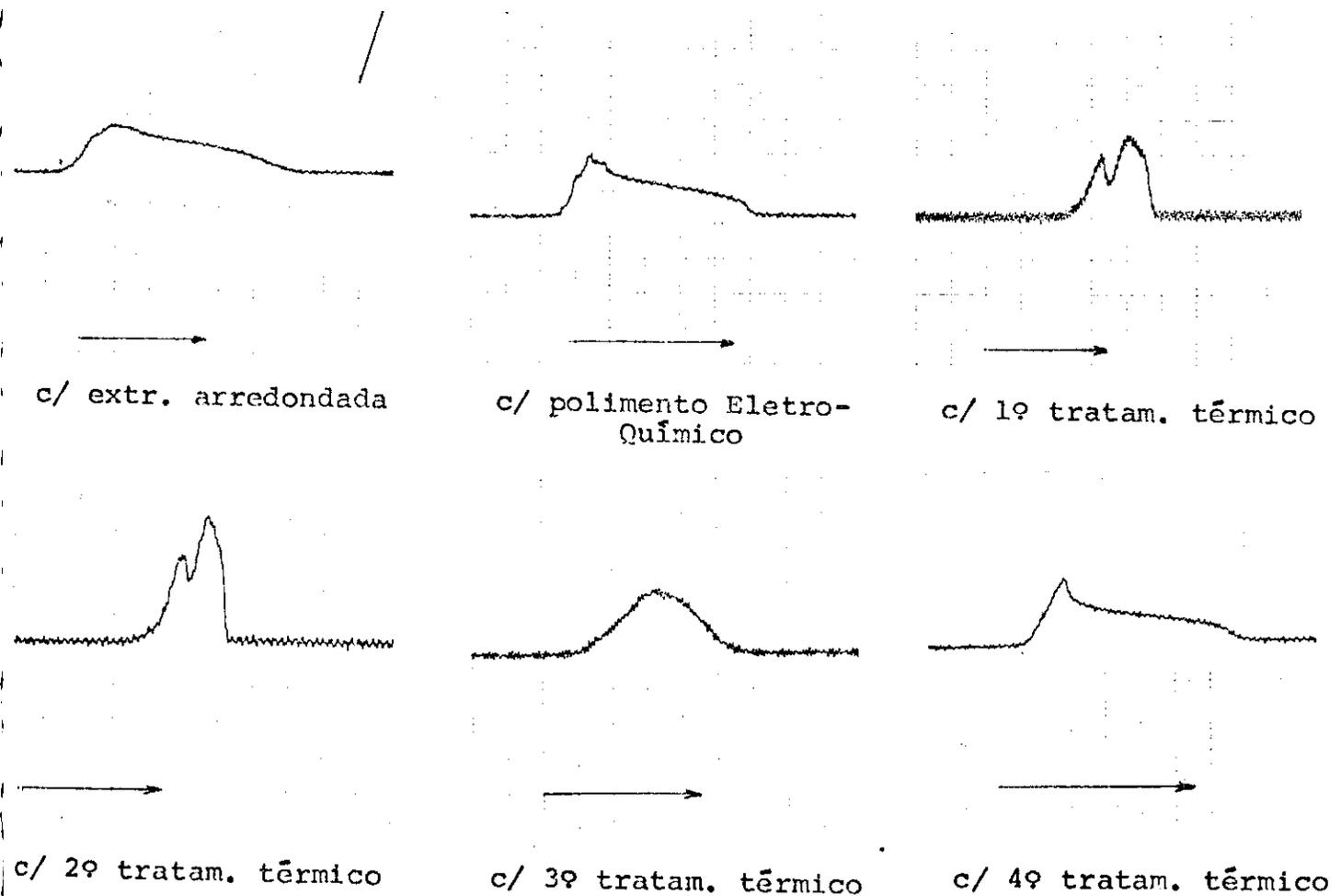
Para a transição Supercondutor-Normal, temos a formação de um anel normal que se fecha para o centro da amostra. No caso da transição Normal-Supercondutor como temos "Supercooling" temos uma situação altamente instável. De forma que ao iniciarse a nucleação na superfície, o material passa bruscamente para o estado supercondutor.

O Molibdênio quando está bem puro apresenta uma curva

de transição S-N(supercondutor-normal) da forma vista na figura.
(12).



A sequência de figuras abaixo, representa a transição supercondutor-normal para vários estados de pureza da amostra.



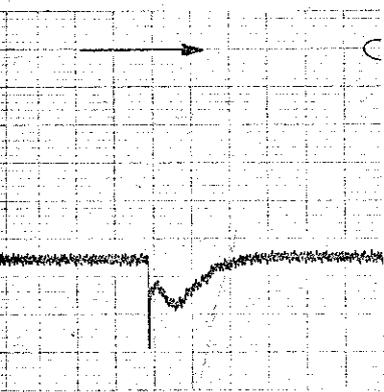
Como podemos observar, houve mudanças substanciais nas curvas de transição supercondutor-normal quando tivemos muitas impurezas, em forma de precipitados. Estes precipitados formam regiões normais dentro do supercondutor, ocasionando uma transição / mais rápida para o estado normal.

Porém como poderíamos notar, o início da transição não é afetada por estes centros de impurezas, pois a formação da camada supercondutora inicial aparece em todas as situações da amostra.

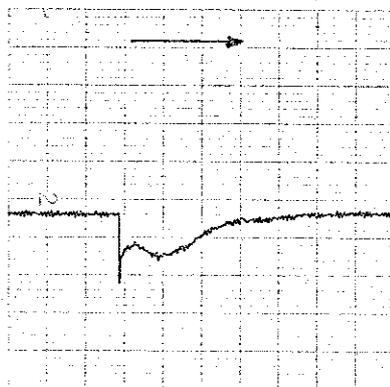
O modelo sugerido por Baird(13) tem então sua parte inicial comprovada, ou seja, existe realmente a formação de um anel supercondutor na periferia da amostra.

Porém, analisando as curvas de transição obtidas para várias velocidades de variação do campo aplicado, observamos que o movimento do fluxo dentro da amostra é fortemente dependente destas velocidades.

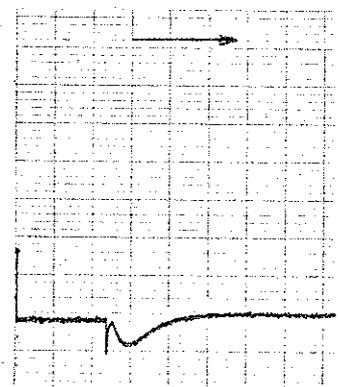
Quando temos a transição normal supercondutor, estas mesmas regiões onde existem impurezas dificultam a volta ao estado supercondutor, o que é observável nas figuras abaixo:



c/ 1ª tratam. térmico



c/ 2ª tratam. térmico



c/ N₂ (III)

As inhomogeneidades formam centros de "pinning" dificultando a movimentação do fluxo magnético dentro da amostra.

A movimentação de fluxo dentro de um material supercondutor é um dos tópicos mais pesquisados atualmente, pois o conhecimento deste mecanismo dá informações importantes sobre as características do material.

RESISTIVIDADE

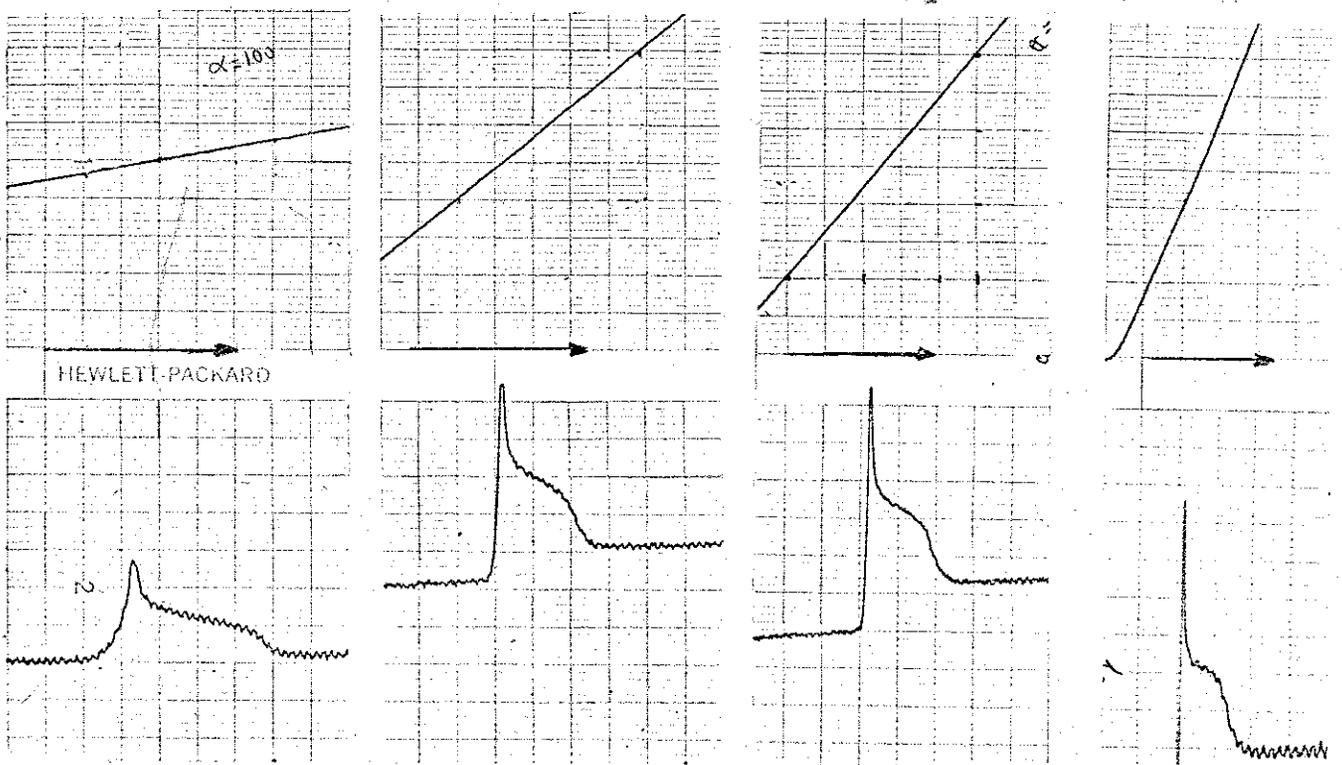
As medidas de resistividade foram obtidas, usando o tempo de variação do fluxo magnético quando ocorre a transição supercondutor-normal, ou seja:

$$t_0^2 = \frac{\mu_0 H_c \sigma a^2}{2 \alpha} \quad \therefore \quad \sigma = \frac{2 \alpha t_0^2}{\mu_0 a^2 H_c} \quad \text{M.K.S.}$$

onde σ é a condutividade elétrica, H_c o campo crítico para cada temperatura, a é o raio da amostra e α é a velocidade de variação do campo magnético aplicado. Como σ é dado por uma relação entre αt_0^2 e H_c , medindo o tempo de variação do fluxo magnético na amostra, e conhecendo o valor de α e H_c para cada temperatura, podemos calcular o valor da resistividade $\rho = 1/\sigma$.

Para traçarmos a curva de resistividade, fizemos para cada temperatura, medidas de t_0 para 4 (quatro) valores de α . Entre as medidas, a amostra era aquecida a um valor $T > T_c$, para evitar a existência de fluxo retido.

Uma seqüência típica de medidas é mostrada a seguir:



Os dados obtidos para cada temperatura, foram colocados no computador, que usando o método dos mínimos quadrados, nos deu a inclinação de cada uma das retas, $y = Ax$ onde:

$$y = t_0^2, \quad A = 2\pi a^2 c^{-2} \sigma \quad e \quad x = \frac{Hc}{\alpha}$$

Para traçarmos a curva de resistividade, fizemos medidas a diferentes temperaturas, no intervalo de 0,5 K até 0,89 K. Os valores de resistividade usando este método de medida, só foram obtidos quando tínhamos a amostra num grau de pureza suficiente, para que pódéssemos aplicar as condições de contorno usadas no cálculo do tempo de variação do fluxo dentro da amostra.

Vários trabalhos, apresentam a taxa de resistividade residual ρ_{273K}/ρ_0 para o Molibdênio, relacionada com a quantidade de impurezas da amostra. Amostras com 50 p.p.m. atômico de tungstênio, apresentam taxa de resistividade entre 5000 e 10000. Com a retirada do tungstênio por refinamento por zona, esta taxa pode aumentar até para 750000(18).

O oxigênio contribui para a resistividade do Molibdênio com $1 \times 10^{-10} \Omega\text{cm/p.p.m. atômico}$, porém é retirado facilmente a temperatura de 1800°C e a pressão abaixo de 10^{-7} torr.

Um outro elemento que se apresenta no Molibdênio é o carbono, que contribui com $3 \times 10^{-10} \Omega\text{cm/p.p.m. atômico}$ para a resistividade(19). Medidas de resistividade feitas na amostra sem nenhum tratamento, apresentou $\rho_{273K}/\rho_{0,5K} = 4100$, tomando a resistividade do Molibdênio a 273 K igual a $5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ (20), nos sugere uma quantidade de tungstênio entre 50 e 100 p.p.m. atômico.

O valor da resistividade da amostra foi $(12 \pm 1) \times 10^{-10} \Omega\text{cm}$. Tomando a resistividade efetiva do tungstênio como $7,2 \times 10^{-12} \Omega\text{cm/p.p.m. atômico}$ (21), podemos ver que aproximadamente

$8 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$, é resultante da contribuição conjunta do oxigênio, nitrogênio e carbono.

Após a colocação de impurezas, não podemos obter resultados satisfatórios. A formação de precipitados e outras inhomogeneidades impediram o tipo de nucleação e movimento de fluxo assumidos quando do cálculo do tempo t_0 de transição supercondutor-normal.

Quando obtivemos a purificação da amostra com os tratamentos térmicos "mistos", a taxa de resistividade aumentou para 5500.

Ao tentarmos colocar N_2 pela primeira vez na amostra pura, o tempo em que foi feita a operação não foi suficiente para uma difusão dentro do material, não havendo então, variação no valor da resistividade. O nitrogênio formou apenas uma fina camada superficial, não interferindo assim na resistividade da amostra.

Os índices apresentados nas figuras seguintes representam:

R_A - amostra com as extremidades arredondadas.

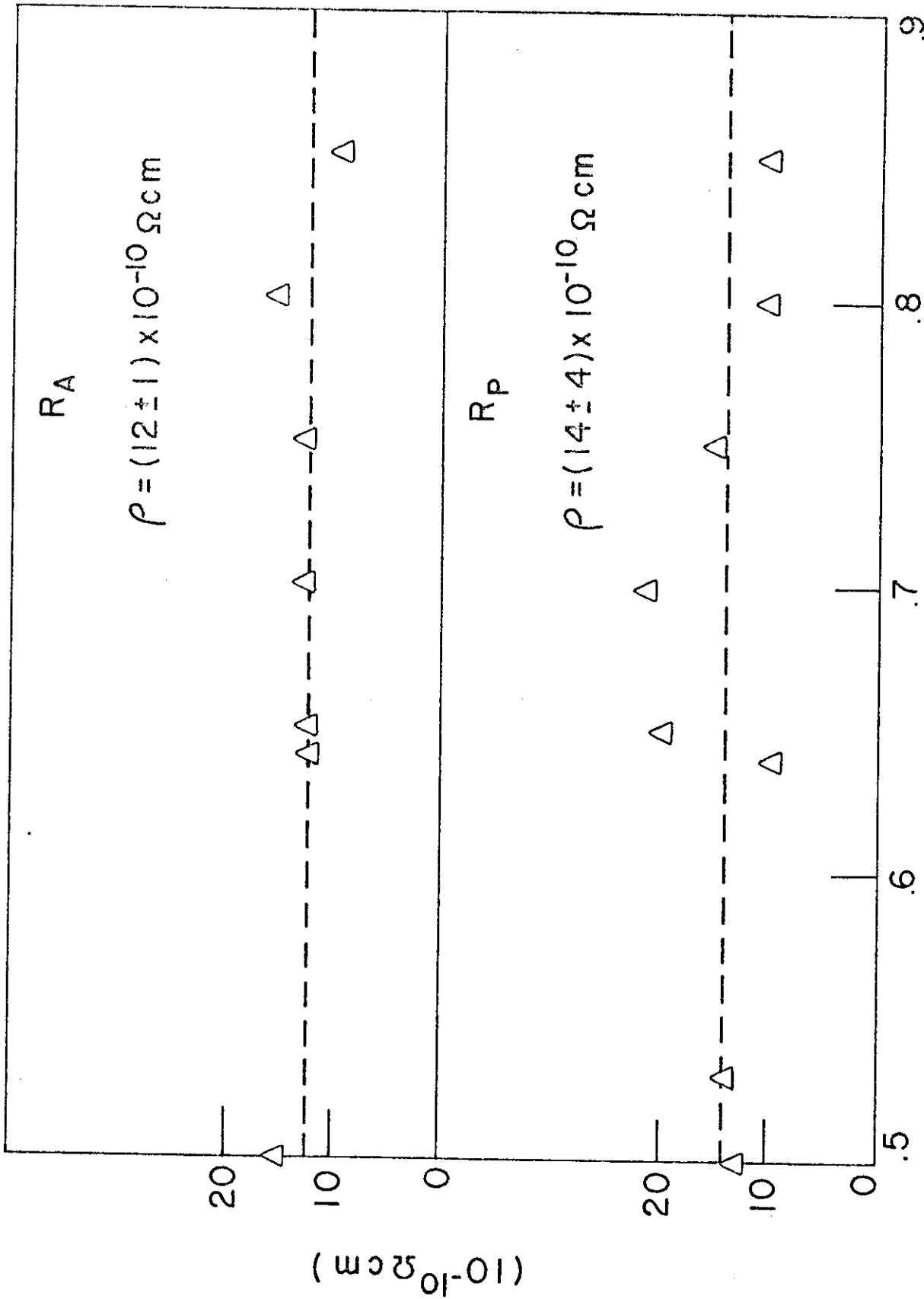
R_P - após polimento químico.

R_4 - após quarto tratamento térmico.

R_5 - após quinto tratamento térmico.

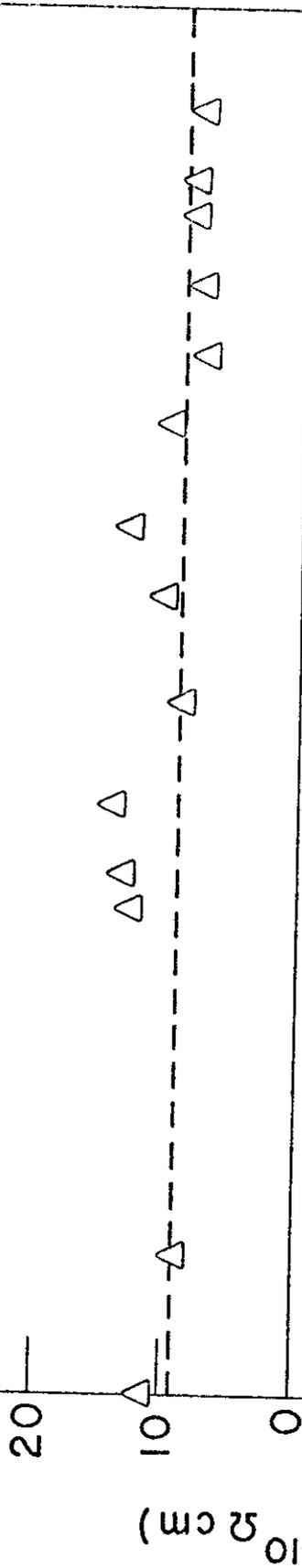
$R_{N_2}(I)$ - após primeira colocação de nitrogênio superficialmente.

$R_{N_2}(II)$ - após segunda colocação de nitrogênio superficialmente.



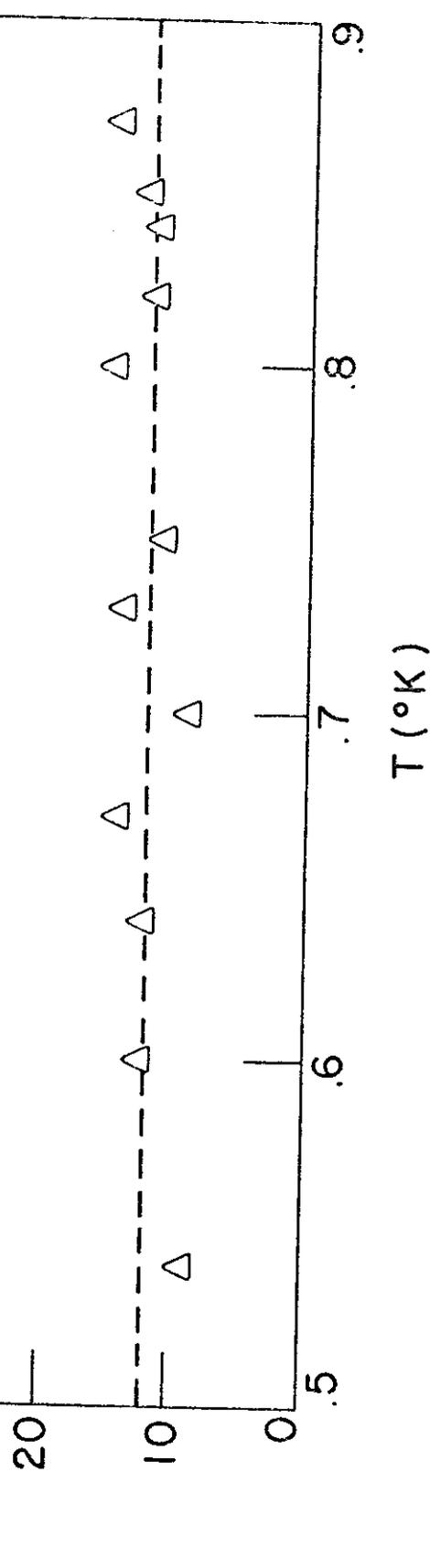
R4

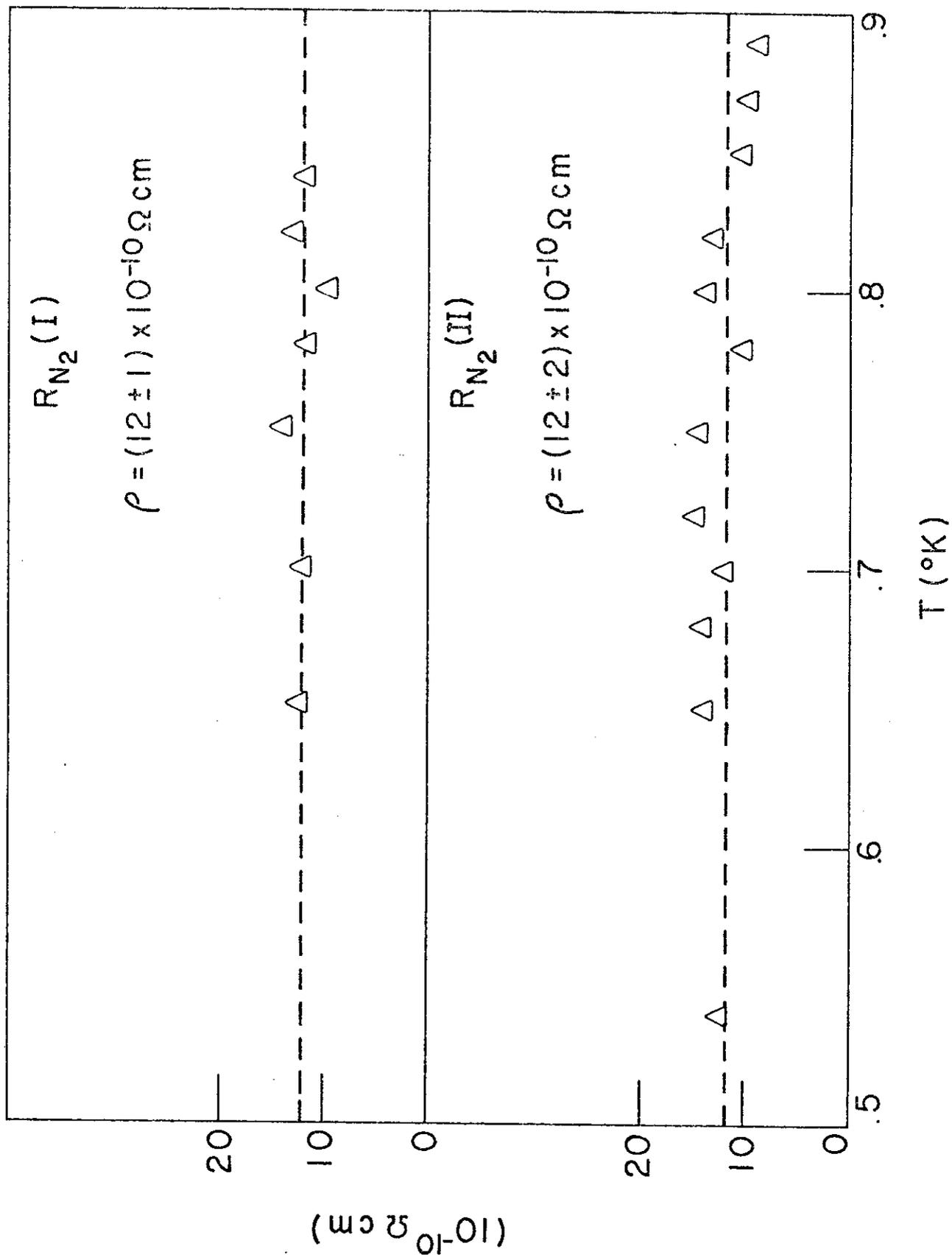
$$\rho = (9 \pm 3) \times 10^{-10} \Omega \text{ cm}$$



R5

$$\rho = (12 \pm 3) \times 10^{-10} \Omega \text{ cm}$$





O nitrogênio em solução no Molibdênio, contribui na resistividade com $2,4 \times 10^{-10}$ p.p.m. atômico (22).

Com a colocação de nitrogênio durante 5:00 horas ininterruptas, à pressão atmosférica e à temperatura de 1250 K, observamos uma variação sensível na resistividade da amostra. Quando nos aproximamos da temperatura crítica, a quantidade de nitrogênio dissolvido foi da ordem de 4 p.p.m. atômico.

Com a adição desta pequena quantidade de nitrogênio, ocorreu uma variação exponencial na resistividade, como podemos observar na figura (IV).

Podemos analisar esta variação, observando que para $T \ll T_c$ a variação de fluxo que ocasiona uma densidade de corrente \vec{J} na região normal, não sofre nenhuma influência dos átomos de nitrogênio. Quando vamos aumentando a temperatura, então teremos uma dependência cada vez maior, da variação de fluxo com as impurezas.

Podemos também, dar um outro enfoque ao problema, tomando a resistividade residual ρ_0 como 9×10^{-10} Ωcm , observamos / que a variação na resistividade com a temperatura, ocorre segundo a relação:

$$\rho = \rho_0 + A \exp \left[- \frac{2 E_G}{K_B T} \right]$$

onde E_G é a energia do "Gap" supercondutor, que calculamos usando os nossos resultados obtidos para o campo crítico, apresentando um valor de aproximadamente $2,8 \times 10^{-4}$ eV. como podemos observar na figura V. Este aumento na resistividade seria devido ao espalhamento dos elétrons \underline{s} pelos elétrons \underline{d} na banda de condução.

Como a densidade de elétrons \underline{d} é maior na banda de condução próximo à superfície de Fermi, os pares de Cooper são formados por estes elétrons. Com a formação do par por elétrons \underline{d} , os

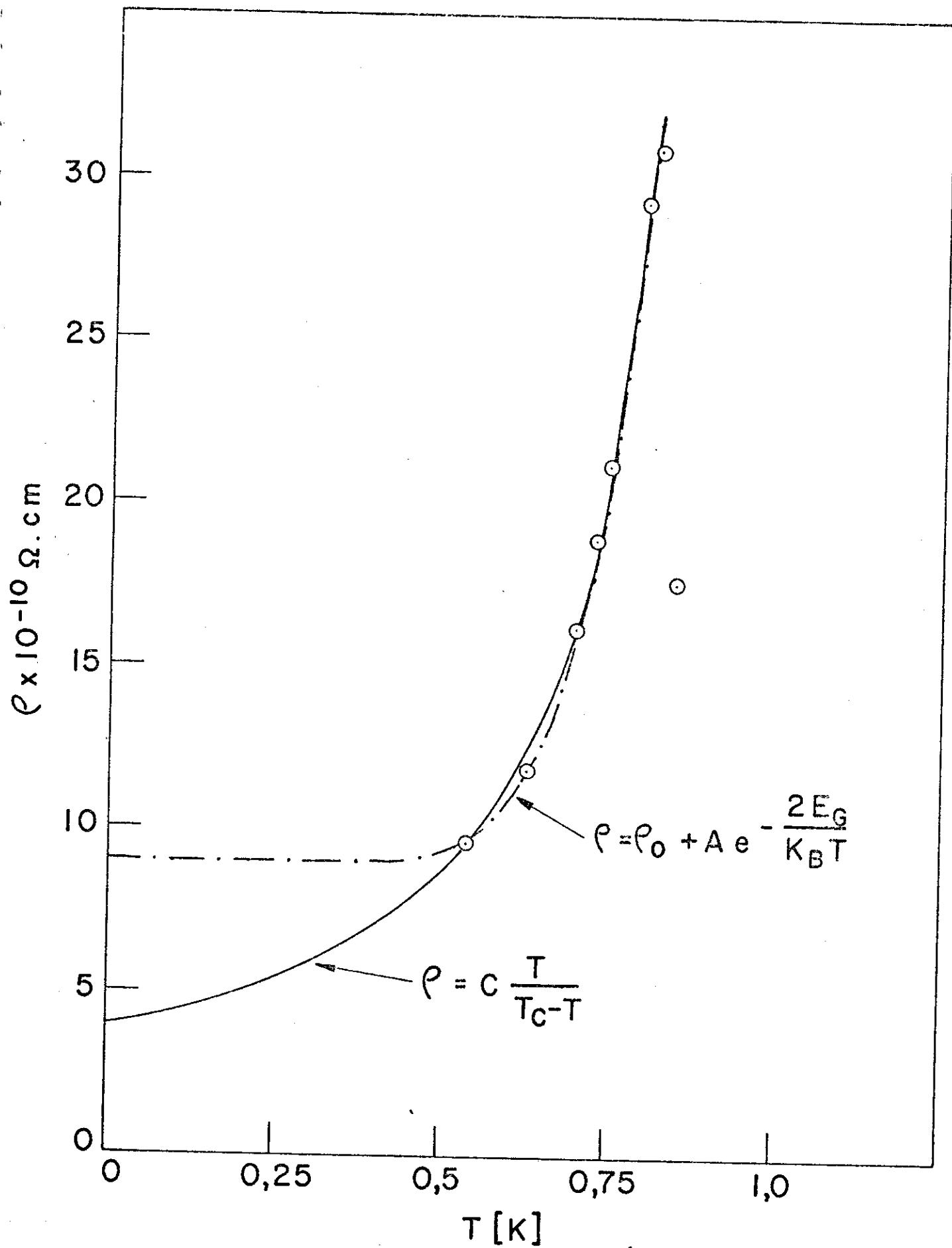


Fig. IV

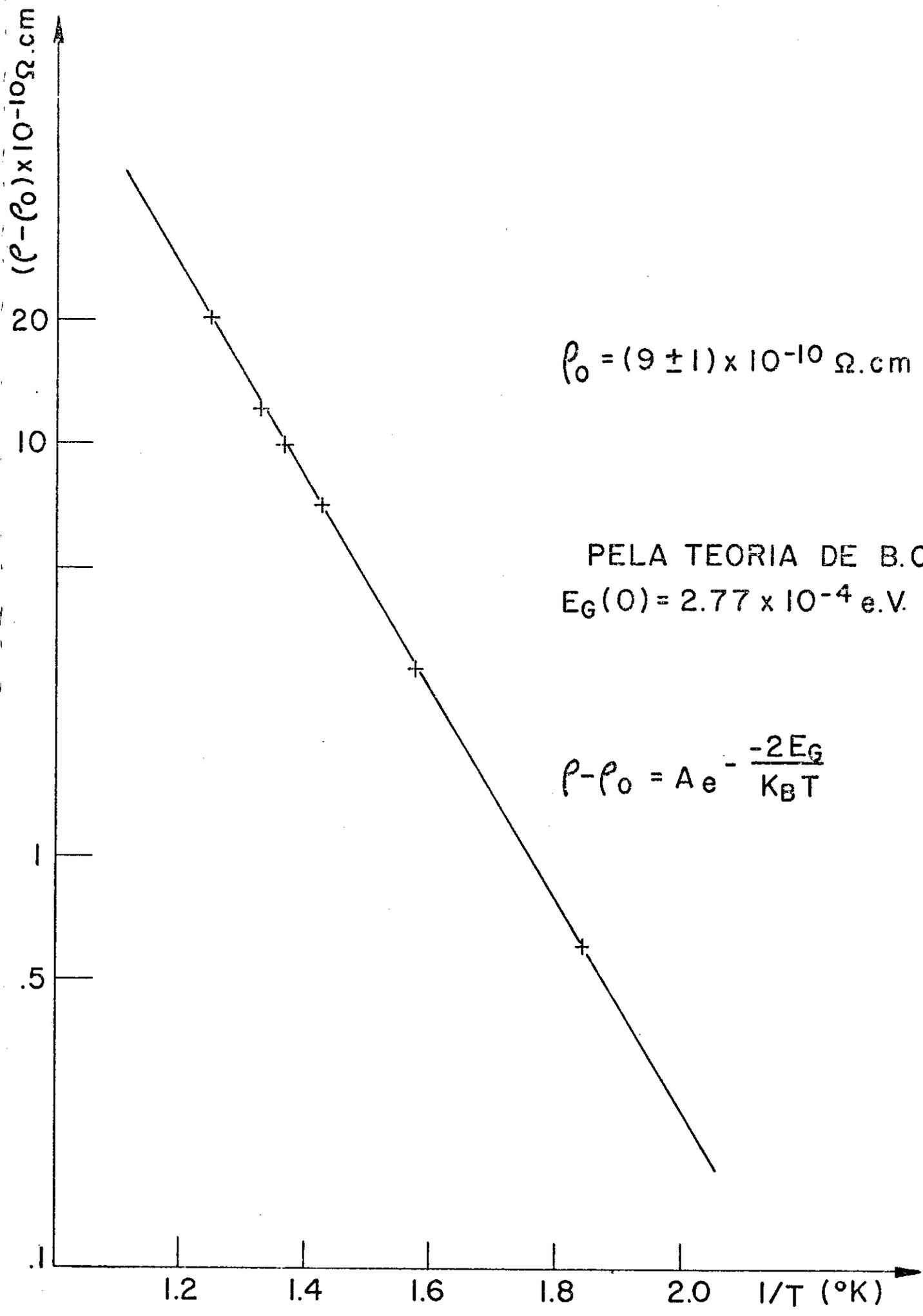


Fig. V

eletrons s da banda de condução, tendem a ocupar o lugar deixado por estes, Também, como os eletrons s têm maior mobilidade, são os responsáveis pela condutividade elétrica no estado normal. Havendo então o espalhamento dos eletrons s pelos eletrons d, teremos uma diminuição da condutividade elétrica do material.

A colocação das impurezas modificaria a distribuição estatística dos pares com a variação de temperatura.

CAMPO CRÍTICO E TEMPERATURA CRÍTICA

O campo crítico H_C está bastante relacionado com as propriedades microscópicas do material.

Desta forma, poderíamos estudar as variações sofridas por este parâmetro para os vários estados da amostra, à luz da teoria de B.C.S.

Porém observamos, que para determinarmos se tínhamos "weak-coupling" ou "strong-coupling" no nosso material, quando colocávamos inhomogeneidades, teríamos que obter medidas de temperaturas com uma precisão maior, do que as obtidas, ou seja, da ordem de milésimos de graus.

Pela teoria de B.C.S.(23) vemos que o campo crítico depende fortemente da densidade de estados próximos à superfície de Fermi.

O cálculo da densidade de estados eletrônicos envolve muitos erros, decorrentes principalmente do modelo de potencial e na forma das bandas na vizinhança da energia de Fermi(24).

Os resultados obtidos no nosso trabalho, sobre campo crítico do Molibdênio, mostram entretanto concordância com o resultado do modelo de dois fluidos devido a Gorter e Casimir(25), dentro do erro experimental;

$$H_C(T) = H_C(0) \left[1 - (T/T_C)^2 \right]$$

I.G. D'Yakov e colaboradores, usando uma amostra com 99,9999% de pureza, encontraram;

$$T_C = 0,916 \text{ K} \quad \text{e} \quad H_C(0) = 86 \pm 1,5 \text{ G} \quad (4)$$

Os valores encontrados para a temperatura crítica e para $H_C(0)$ com a amostra no melhor estado de pureza foram:

$$T_C = 0,92 \text{ K} \quad e \quad H_C = 87 \pm 1,1 \text{ G}$$

O que nos mostra que obtivemos realmente ótimos resultados com os tratamentos térmicos "mistos".

Os valores obtidos para $H_C(0)$ e T_C em vários estados da amostra, são mostrados na tabela abaixo, obtidos pela adaptação de nossas medidas de H_C em função da temperatura, à melhor parábola.

ESTADOS DA AMOSTRA	$H_C(0)$ G.	T_C K.
Extr. arredondadas	$86 \pm 1,3$	0,91
1º tratam. térmico	$84 \pm 1,8$	0,90
2º tratam. térmico	$88 \pm 1,4$	0,88
4º tratam. térmico	$85 \pm 1,5$	0,90
5º tratam. térmico	$87 \pm 1,1$	0,92
Com N_2 (I)	$89 \pm 1,4$	0,91
Com N_2 (II)	$83 \pm 1,1$	0,92
Com N_2 (III)	$80 \pm 1,1$	0,93

Como podemos notar pelos nossos resultados, a colocação de impurezas no material, seja em forma de precipitados (como no primeiro tratamento térmico) ou simplesmente colocando átomos intersticiais, apresenta uma sensível variação no campo crítico da amostra.

Pretendemos posteriormente estudar esta dependência do campo crítico com as impurezas do material, observando principalmente os desvios da curva prevista pela teoria de B.C.S., examinando assim, se temos "strong-coupling" ou "weak-coupling" decorrentes de mudanças no estado de pureza da amostra.

C O N C L U S Ã O

O nosso trabalho nos deu uma visão geral da influência de inhomogeneidades, e de gases intersticiais em algumas propriedades supercondutoras do Molibdênio.

Podemos concluir que as propriedades supercondutoras, que mais dependem das impurezas e inhomogeneidades, são a resistividade, o fator Kappa e o campo crítico.

A curva de magnetização em campo decrescendo está mais fortemente relacionada com a forma geométrica da amostra e com o estado da superfície.

A colocação de gases não afetam de forma sensível a magnetização do Molibdênio.

Quanto ao campo crítico e aos outros parâmetros que sofrem sensíveis mudanças com o estado de pureza da amostra, estão mais relacionados com a densidade de estados próximos à superfície de Fermi, estados estes que são bastante modificados com a adição de inhomogeneidades no material.

Os resultados que obtivemos com as medidas de resistividade, usando a transição supercondutor-normal, nos deu uma visão do que sucede com os pares de Cooper quando temos uma baixa densidade de impurezas.

Observamos que o modelo usado para descrever a transição supercondutor-normal na teoria eletrodinâmica de Pipard, a qual foi usada para o cálculo de resistividade, é válida apenas quando temos a amostra bastante pura. Pois observamos com o aparecimento de inhomogeneidades que os resultados obtidos eram totalmente inadequados para que pódéssemos obter a resistividade do material.

Esperamos que com este trabalho, tenhamos contribuído para um maior entendimento sobre a influência de gases em forma de impurezas, sobre as propriedades supercondutoras do Molibdênio.

R E F E R Ê N C I A S

1. Geballe, Matthias, Corenzwit, e Hull Jr., Phys. Rev. Letters 8, 313 (1962).
2. Matthias, Geballe, Corenzwit, e Hull Jr., Phys. Rev. 129, 1025 (1963).
3. N.H. Horwitz e H.V. Bohm, Phys. Rev. Letters 9, 313 (1962).
4. I.G. D'Yakov e A.D. Shvets, Soviet Physics JETP, 22, 4 (1966).
5. Richard Gleen Mallon - Tese de Doutorado - Rice University - (1965).
6. E. Fromm e H. Jehn, Metallurgical Transactions, 3, 1685 (1972).
7. Daltro Garcia Pinatti - Tese de Doutorado - Rice University (1972).
8. J. Touboul, L. Minel e J. Langeron, Compt. Rend. Acad. Sci. Pa ris t. 292 (1971).
9. D.J. Capp, H.N. Evans, B.L. Eyre, J. Less-Common Metals, 40, 9 (1975).
10. H. Jehn e E. Fromm, J. Less-Common Metals, 21, 333 (1970).
11. E. Fromm, J. Vacuum Science and Technology, 7, 6 (1970).
12. Daltro Garcia Pinatti - Tese de Mestrado - Rice University - (1969).
13. Baird D.C., Can. J. Phys., 42, 1682 (1964).
14. Saint-James e P.G. de Gennes, Phys. Letters, 7, 306 (1963).

15. T. E. Faber, Proc. Roy. Soc. A, 241, 531 (1957).
16. M. Strongin, A. Paskin, D.G. Schweitzer, D.F. Kammerer, Phys. Rev. Letters, 12, 442 (1964).
17. B.B. Goodman, IBM J. Res. Dev., 6, 63 (1962).
18. H. Oppermau, G. Weise, J. Barthel e K.H. Berthel, Phys. Status Solidi, 22, K151 (1967).
19. P. Burdck, A. Köthe e F.R. Wirth, Phys. Status Solidi, 36, K171 (1969).
20. R.A. Holmwood e R. Glang, J. Chem. Eng. Data, 10, 162 (1965).
21. J.H. Evans e B.L. Eyre, Phys. Status Solidi, 25, K39 (1968).
22. J.H. Evans e B.L. Eyre, Acta Met., 17, 1109 (1969).
23. J. Bardeen, L.N. Cooper e J.R. Schrieffer, Phys. Rev., 108, 1175 (1957).
24. D.D. Koelling, F.M. Mueller e A.J. Arko, Phys. Rev., 12, 4889 (1974).
25. C.J. Gorter e H.B.G. Casimir, Physik Z., 35, 963 (1934).
26. A.B. Pippard, Phil. Mag., 41, 243 (1950).