

6

SUPERCONDUTIVIDADE DOS COMPOSTOS A-15

SERGIO MOEHLECKE

ORIENTADOR: PROF.DR. DALTRO GARCIA PINATTI

CO-ORIENTADOR: PROF.DR. ALAN ROBERT SWEEDLER

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE CAMPINAS, COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE DOUTOR EM CIÊNCIAS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA

fevereiro, 1978

λ

Marion, Sabrina, Eduardo e André

ÍNDICE:

I.	INTRODUÇÃO	1
II.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	4
	A) Preparação de amostras	4
	B) Tratamentos térmicos	5
	C) Metalografia	7
	D) Parâmetro de rede	9
	E) Parâmetro de ordem de longo alcance	9
	F) Temperatura crítica	13
	G) Irradiação de neutrons	14
III.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	16
	Nb-Ge	16
	Nb-Al	28
	Nb-Pt	37
	V-Ga	44
	Mo ₃ O _s	46
IV.	DISCUSSÃO	50
	Agradecimentos	
	Referências	

I - INTRODUÇÃO:

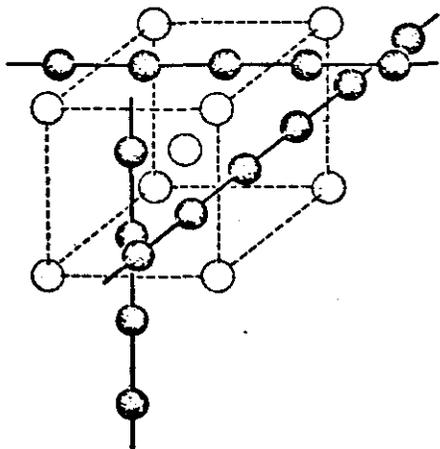
Desde 1954, quando Hardy e Hulm⁽¹⁾ sintetizaram o composto A-15 supercondutor, V_3Si , com uma temperatura de transição, T_c , de 17K e Matthias et al.⁽²⁾ encontraram um T_c de 18,05K para o Nb_3Sn , o fenômeno da supercondutividade tem recebido um novo interesse com esperanças em alcançar temperaturas ainda mais altas. Até o presente, é o sistema Nb_3Ge ⁽³⁾ que possui o mais alto T_c ($\sim 23K$) de qualquer composto conhecido. Além das altas temperaturas críticas, os compostos A-15 possuem grandes correntes críticas e altos campos magnéticos, o que abre uma nova fronteira tecnológica para a supercondutividade aplicada. Existem 66 compostos que já foram sintetizados com a estrutura A-15 dos quais 46 são supercondutores⁽⁴⁾.

Nos compostos A-15, de composição química A_3B , os átomos A são os metais de transição Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr e Mo e os átomos B vêm principalmente dos grupos IIIB e IVB da tabela periódica e os metais preciosos Os, Ir, Pt e Au. Esta estrutura tem uma célula primitiva cúbica de 8 átomos, e pertence ao grupo espacial $O_h^3 - Pm\bar{3}n$. A célula cúbica unitária tem 2 átomos B em $000, 1/2 \ 1/2 \ 1/2$, e 6 átomos A em $1/4 \ 0 \ 1/2, 1/2 \ 1/4 \ 0, 0 \ 1/2 \ 1/4, 3/4 \ 0 \ 1/2, 1/2 \ 3/4 \ 0, 0 \ 1/2 \ 3/4$. Os átomos B possuem doze vizinhos mais próximos (CN 12) a uma distância $r_A + r_B = \sqrt{5} a_0/4$. Os átomos A têm um número de coordenadas maior (CN 14), o poliedro CN 14 ao redor de cada átomo A tem 2 átomos A a uma distância $a_0/2$, 4 átomos B a uma distância $\sqrt{5} a_0/4$, e 8 átomos A a uma distância $2r_A = \sqrt{6} a_0/4$ (a_0 é o parâmetro de rede, r_A e r_B são os raios atômicos dos átomos A e B respectivamente, na estrutura A-15).

TABELA I

MATERIAL	FORMA & FONTE	PUREZA
Nb	PÓ (18Mesh); SPECURE - JOHNSON MATTHEY CHEMICALS LIMITED	Fe = 3ppm; Al = 1ppm; Ti = 20ppm; Ca = 1ppm; Si < 1ppm; Ta < 50ppm
V	BARRA, MATERIALS RESEARCH CORP.	Marz Grade Ataque Químico: HNO ₃ /H ₂)
Mo	ELECTRO-REFINED CRYSTALS; NATIONAL BUREAU OF MINES	99.99%
Al	PÓ (200 Mesh); RESEARCH ORGANIC/INORGANIC CHEMICAL CORP.	99.9%
Ga	BARRA; LEICO INDUSTRIES	99.9999%
Pt	BARRA; ENGELHARD INDUSTRIES	99.999% Ataque Químico: Aqua Regia
Ir	BARRA, ENGELHARD INDUSTRIES	99.999% Ataque Químico: Aqua Regia
Os	PÓ ; VARLACOID	99.9%

Uma notável característica desta estrutura são as cadeias ortogonais de átomos A ao longo das três direções(100), cada cadeia bisecciona uma face do cubo(veja figura ao lado). A distância interatômica entre os átomos A em uma cadeia é a menor distância entre os átomos na estrutura A-15 e esta é ainda menor que no cristal A puro.



Nestes últimos anos, vários dados experimentais foram obtidos sobre estes compostos A-15(calor específico, resistividade, susceptibilidade, constantes elásticas, etc). Estes dados foram coletados em uma série de artigos⁽⁴⁻⁹⁾ onde também foram analisados modelos teóricos relacionados. Apesar do grande volume de conhecimentos adquiridos sobre as propriedades destes materiais, não existe ainda nenhum modo concreto de prever o T_c de novos materiais ou obter novos materiais com as desejadas propriedades supercondutoras.

O objetivo deste trabalho não é o de procurar novos materiais com alto T_c nos compostos A-15, mas sim investigar quais as causas e os elementos em comum destas propriedades e também tentar determinar que conjunto de parâmetros favorecem estas altas temperaturas de transição. Como método de análise das propriedades supercondutoras nos utilizamos dos compostos A-15 de alto T_c existentes onde observamos as alterações em T_c , parâmetro de rede e parâmetro de ordem causadas pela composição, resfriamento rápido de altas temperaturas, irradiação de neutrons de alta energia e tratamentos térmicos. É sabido⁽¹⁰⁻¹²⁾ que a

temperatura de transição é muito sensível a estes tratamentos que se manifestam na estrutura cristalográfica dos compostos A-15 e por isto esta última recebeu atenção especial neste trabalho.

Vários compostos A-15 (Nb-Ge, Nb-Al, Nb-Pt, V-Ga, Mo-Os e Nb-Ir) foram aqui estudados. No próximo capítulo descrevemos como as amostras foram preparadas e caracterizadas, os diferentes tratamentos térmicos realizados e como os parâmetros foram medidos. No capítulo III, são apresentados os resultados para cada sistema separadamente e finalmente no último capítulo estes resultados são discutidos e comparados com trabalhos anteriores, e as conclusões extraídas. Os parâmetros que precisam ser otimizados para se obter um alto T_c em qualquer composto A-15 serão indicados e as propriedades destes compostos interpretadas com base em um modelo genérico. Mesmo que uma resposta definitiva não pode ser dada para quais materiais terão um alto T_c , algumas informações adicionais foram obtidas nesta área. No Nb_3Si por exemplo, um bom candidato a um alto T_c ⁽¹³⁾, o problema está em desenvolver uma nova técnica para sintetizar este composto na estrutura A-15 com a estequiometria correta.

II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS:

A) Preparação de Amostras:

Todas as amostras aqui usadas foram fundidas em um forno a arco, sob uma atmosfera de argônio ultra puro(UHP), usando um eletrodo de tungstênio não consumível, exceto as amostras de Nb_3Ge . Os materiais inicialmente usados estão relacionados na tabela I.

As amostras de Nb_3Ge foram preparadas por um processo químico de deposição de vapor(CVD) descrito previamente⁽¹⁴⁾. Em resumo, o processo consiste na redução pelo hidrogênio de uma mistura de cloretos de Nb e Ge, ocorrendo a deposição dentro de tubos de Cu mantidos a $900^{\circ}C$. Após a deposição, o Cu foi dissolvido em HNO_3 , e o Nb_3Ge resultante se apresentava na forma de flocos muito quebradiços, da ordem de $50\mu m$ de espessura. As amostras de Nb_3Al foram preparadas misturando mecanicamente pós de Nb e Al nas proporções desejadas (com 25% em peso de Al em excesso devido as perdas durante a fusão), e prensados até 5 toneladas na forma de pastilhas. As ligas de V_3Ga foram preparadas empacotando pequenos pedaços de V e Ga com auxílio de um fio de V na forma de uma mola, com 20% de Ga em excesso. As amostras de Nb_3Pt , Nb_3Ir e Mo_3Os não apresentam problemas já que as perdas durante a fusão são muito baixas devido as altas temperaturas de fusão dos componentes.

As amostras(1 a 3g) foram refundidas pelo menos quatro vezes e invertidas, na base de cobre refrigerada a água do forno a arco, entre cada fusão.

A composição foi determinada pelas perdas em peso(até 0,00001g), assumindo que estas se devem somente ao elemento de baixo ponto de fusão. Fundindo Nb, V ou Mo sozinhos - observou-se perdas desprezíveis. A composição foi determinada em melhor que 1% at. e no caso das amostras de Nb₃Pt, Nb₃Ir e Mo₃O_s em melhor que 0,2% at. Algumas amostras tiveram sua composição e homogeneidade verificadas, após os tratamentos térmicos, com "electron microprobe" e nenhuma mudança na composição ou inhomogeneidade foram detectadas, dentro da precisão desta técnica⁽¹⁵⁾. Para as amostras de Nb₃Ge, análises espectrográficas e químicas foram realizadas para determinar os níveis de impurezas e composição.

B) Tratamentos Térmicos:

Após a fusão, as amostras foram submetidas a uma série de tratamentos térmicos com o objetivo de obter: uma única fase, homogeneidade, alta temperatura crítica e máxima ordem. Para isto, três diferentes tipos de tratamentos térmicos foram feitos em cada amostra. Primeiro um tratamento a alta temperatura(1400-2000°C) por um período curto(5 min. - 12:00 hs.). Este tratamento objetiva remover todo traço, núcleo ou segregação presente nas amostras fundidas e para acelerar a obtenção do equilíbrio nos tratamentos subsequentes. Após este, um tratamento térmico foi feito a temperaturas altas e médias(1000-1900°C) por um período mais longo(2:00 hs.-8 dias) até que o equilíbrio seja atingido, seguido de um resfriamento rápido. Este tratamento é o mais crítico para a obtenção de bons resultados e depende fortemente da composição, do diagrama de fase e

do sistema em consideração. E finalmente, foi feito um tratamento térmico a baixas temperaturas(600-1000°C) por um período longo(2 - 70 dias) para obter a máxima ordem.

Os tratamentos térmicos a baixas temperaturas foram realizados em um forno de resistência Ni-Cr com a temperatura controlada por dois termopares de Cr-Al($\pm 5^\circ\text{C}$). As amostras foram enroladas em folhas de Ta e seladas em tubos de quartzo sob 1/2 atm. de argônio(UHP). Após os tratamentos, as amostras eram removidas do forno e esfriadas por radiação.

Para os tratamentos térmicos a altas temperaturas, dois tipos de fornos foram usados. No primeiro(Centorr, modelo 15-2 x 5W-30, Centorr Associates, Inc.), o aquecimento era realizado por uma bobina de resistência de W e temperaturas até 2000°C podiam ser mantidas por longos períodos de tempo. As amostras eram enroladas em folhas de Ta para evitar contaminação e colocadas no centro do forno em contato com um termopar de W-5Re/W-26Re blindado com Mo e sob uma atmosfera(2-3atm) de argônio(UHP). A calibração do termopar era verificada periodicamente, usando o ponto de fusão da Pt($\pm 20^\circ\text{C}$). Nenhuma mudança apreciável no peso, ou qualquer mudança na cor da superfície das amostras foram observadas. O esfriamento da amostra de 1900°C a 800°C neste forno demora cerca de 2 minutos. Para obtermos amostras homogêneas, o botão fundido era quebrado em pequenos pedaços($\sim 0,1\text{g}$) para aumentar a taxa de resfriamento e obter maior uniformidade no resfriamento.

Um outro forno foi construído para obtermos resfriamentos rápidos($\sim 1/10$ seg. de 1900°C a 300°C) semelhante ao previamente relatado⁽¹⁶⁾. Ele consiste de um tubo de Ta aquecido resistivamente e termicamente isolado com "Zircar"(ZrO₂-Union

Carbide). A amostra ($\approx 0,3g$) era suspensa no centro do tubo, próximo a um termopar de W-5Re/W-26 Re blindado com Mo ($\pm 30^\circ C$), por um fio de W ou Nb pendurado em um fino fio de fusível. A amostra era esfriada aplicando 50V ao fio de fusível para explodi-lo e a amostra caía em Ga líquido. O tratamento térmico era feito em uma atmosfera de argônio (UHP) e as perdas em peso eram desprezíveis. Quando as perdas se tornam apreciáveis (tratamentos longos e/ou altas temperaturas) a composição da amostra pode ser mantida atacando quimicamente as superfícies da amostra, já que as perdas se dão somente devido a volatilização dos elementos de baixo ponto de fusão das superfícies ($\sim 100\mu m$ em espessura) ⁽¹⁷⁾. A superfície da amostra (algumas vezes ~~contaminada~~ com óxidos de tântalo evaporados do tubo de Ta) e o Ga adsorvido eram removidos limpando a amostra em uma cuba ultra-sônica com água quente e após, atacando quimicamente com água régia ($HF + HNO_3 + H_2$); 1:1:2). A precisão na temperatura indicada pelo termopar calibrado era periodicamente verificada contra o ponto de fusão de platina pura.

C) Metalografia:

As amostras foram montadas em resina e suas superfícies polidas com papéis de SiC (nº 400A e 600A) e um polimento final era feito com alumina em um disco coberto com pano.

Os contornos dos grãos da fase A-15 do Nb_3Ge e Nb_3Al foram observados atacando quimicamente as amostras com uma solução de 2g CrO_3 em 100ml. de HF por 1 a 5 minutos. As amostras de Nb_3Pt e Nb_3Ir eram atacadas com uma solução de $HNO_3 + H_2SO_4 + HF + H_2O$ por 1 a 3 segundos para mostrar os

contornos de grão e mesmo estruturas dentro do grão foram reveladas. Esta mesma solução também revelou os grãos no sistema Mo_3Os e V_3Ga após um ataque químico por 1 a 3 minutos, mas neste último sistema, formam-se muito rapidamente manchas na superfície da amostra atacada. Esta formação de manchas pode ser evitada mergulhando a amostra em uma solução de $1\text{NH}_4\text{OH} + 10\text{H}_2\text{O}$ por 30 a 60 segundos.

As diferentes fases das amostras de Nb_3Ge e Nb_3Al foram distinguidas através das diferentes espessuras das camadas de óxido formadas durante a anodização. Cada amostra era o ânodo de uma cuba eletrolítica. A superfície da amostra era imersa em uma solução diluída de ácido crítico(1:10) e tocada com uma agulha de Nb onde era aplicado 22 1/2 volts por 1 segundo a 3 minutos. Este tratamento cria cores diferentes na superfície das amostras devido a efeitos de interferência pelo qual as fases eram identificadas. Foram feitas as seguintes observações gerais: nióbio b.c.c. aparece azul, a fase cúbica A-15 aparece rosa, enquanto as fases tetragonais ou hexagonais aparecem laranja. Quando ocorre uma anodização excessiva, as camadas de óxido podem ser decrescida atacando quimicamente com uma solução diluída de ácido hidrofúorídrico(1:5). Um balanceamento apropriado entre estes dois tratamentos pode melhorar o contraste das cores, especialmente quando existe uma fina divisão de estruturas como no contorno de fases.

D) Parâmetro de Rede:

As medidas de parâmetro de rede foram feitas com uma câmara Debye-Scherrer 114,5mm(método Straumanis), usando a radiação CuK_α com filtro de Ni(Norelco, Philips Electronics Inc., 40kV e 15mA). As amostras foram pulverizadas até -325 mesh (45 μm), montadas em um capilar de vidro(0,3mm) e, geralmente, expostas por 6 horas. O parâmetro de rede, a_0 , da fase A-15 foi determinado extrapolando para $\theta = 90^\circ$ os valores medidos das reflexões na região de altos ângulos, usando a função de Nelson-Rilley. Este procedimento nos dá uma precisão de $\pm 0,001\text{\AA}$ ou melhor.

Para as amostras neutron-irradiadas usamos um tempo de exposição mais curto(1 a 4 horas), menor quantidade de material($\sim 1\text{mg}$) e maior energia no feixe de raios-x(50kV e 20mA) para reduzir o "background" da radiação- γ

Também foi possível observar outras fases quando presentes em quantidades maiores que 5%(fração volumétrica) e identificá-las indicando as linhas com os cartões da ASTM. Utilizamos também uma câmara Guinier com radiação CuK_α , tendo como padrão interno silício em pó de alta pureza. Esta técnica nos dá melhor resolução e sensibilidade sendo muito útil para a identificação de fases secundárias.

E) Parâmetro de Ordem de Longo Alcance:

Para determinar o grau da ordem de longo alcance(long range order-LRO), as amostras foram preparadas pulverizando o material(30-300mg) em um almofariz de ágata com ci-

clohexano (para reduzir a oxidação devido ao aquecimento e reduzir as deformações) até -400 mesh (38 μ m). O tamanho das partículas foi reduzido ainda mais pulverizando o material por mais 1/2 hora sob as mesmas condições. O pó foi transferido para um suporte de amostra de alumínio no qual existia uma cavidade retangular (2,5 x 1,5 x 0,025cm) sendo compactado e nivelado com uma lâmina de vidro. A amostra foi montada em um difractômetro General Electric XRD5 com um alvo de Cu de foco fino equipado com um sistema de varredura em passos Canberra semi-automático 6511 para a coleta digital do dado. Foi usado um monocromador de grafite, montado no braço do detector, para eliminar a radiação CuK_{β} e melhorar a razão sinal-ruído. As varreduras foram tomadas sobre os vinte primeiros picos (20-120 graus) com uma velocidade de varredura de 0,05 graus por minuto e, se necessário, foi dado tempo extra aos picos fracos. Com este procedimento, foram facilmente detectados picos tendo cerca de 0,1% da intensidade do pico mais forte.

Mudando a posição do suporte de amostra normalmente resulta em uma variação ($\sim 10\%$) nas intensidades integradas devido as diferenças no tamanho das partículas. Este efeito foi observado persistir mesmo quando o suporte da amostra girava durante a varredura. Resultados mais consistentes foram obtidos misturando a amostra com silício em pó e movendo o suporte para quatro ou cinco posições diferentes, tomando a média da intensidade integrada de cada pico. O desvio padrão obtido para estes picos era na maioria das vezes consideravelmente maior do que os erros devido a estatística de contagem, incertezas no background ou estabilidade do alvo, e era, portanto, tomado como erro na intensidade. Reduzindo mais o tamanho das partículas da

da amostra(10 μ m) o número de varreduras era reduzido para duas ou três posições diferentes.

As intensidades integradas calculadas incluem a expressão analítica usual para os fatores de polarização de Lorentz, os fatores de multiplicidade, e o uso de um monocromador foi também levado em consideração. A expressão do fator de estrutura para estrutura A-15 usada foi:

$$F = \{ \bar{f}_B \left[1 + \cos 2\pi \left(\frac{h+k+l}{4} \right) \right] + 2\bar{f}_A \left[\cos 2\pi \left(\frac{h}{4} + \frac{l}{2} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{4} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{k}{2} + \frac{l}{4} \right) \right] \} \exp. \left(- \frac{B \sin^2 \theta}{\lambda} \right)$$

onde \bar{f}_A e \bar{f}_B representam os fatores de espalhamento médio para as posições A e B na estrutura A-15, dados por:

$$\bar{f}_A = \left(\frac{3-x}{3} \right) f_A + \left(\frac{x}{3} \right) f_B$$

$$\bar{f}_B = (1 - x - y) f_B + (x + y) f_A$$

Definidos deste modo, podemos escrever uma expressão generalizada para a fase A-15, que inclui os parâmetros posicionais e de composição, $(A_{3-x} B_x) [B_{1-x-y} A_{x+y}]$. O parâmetro y determina o desvio da razão estequiométrica ideal e pode ser positivo ou negativo dependendo se a liga é pobre em átomos B (< 25%at.) ou rica em B (> 25% at.). O parâmetro x determina a ocupação fracional das posições A e B para uma dada composição. Os parâmetros x e y podem ser relacionados com o parâmetro de LRO de Bragg-Williams, S, notando que para composições não estequiométricas devemos atribuir diferentes valores de S para cada posição cristalográfica (< 25% at. ou > 25% at.). Um parâmetro

de ordem para as posições A, S_A , e outro para as posições B, S_B ,

definido da seguinte maneira:

$$S_A = \frac{P_A - \Gamma_A}{1 - \Gamma_A} = 1 - \frac{4x}{3(1-y)}$$

e

$$S_B = \frac{P_B - \Gamma_B}{1 - \Gamma_B} = 1 - \frac{4(x+y)}{3+y}$$

onde $P_A = (3-x)/3$ é a fração das posições A ocupadas por átomos A, $P_B = 1-x-y$ é a fração das posições B ocupadas por átomos B, $\Gamma_A = (3+y)/4$ é a fração de átomos A na liga, e $\Gamma_B = (1-y)/4$ é a fração de átomos B na liga. Note que para a composição estequiométrica (i.é, $y = 0$) $S_A = S_B$.

Refinamento dos mínimos quadráticos dos dados das intensidades integradas era realizado com um programa de computador, que permitia cada pico ou pico composto, ser especificado em termos das reflexões de qualquer fase que poderia possivelmente contribuir. Além da fase A-15, foram usadas apropriadas expressões para o fator de estrutura do Si e das outras fases presentes. Para os fatores de espalhamento foram assumidos átomos neutros e apropriadamente corrigidos para efeitos de dispersão⁽¹⁸⁾. Considerou-se também os fatores instrumentais, e um fator de Debye-Waller genérico, B, foi assumido, após tentativas em refinar valores individuais para as posições A e B não produziram, na maioria das vezes, uma melhora significativa. A concordância entre as intensidades observadas e as calculadas era indicada pelos usuais fatores de confiabilidade R, definidos como:

$$\text{fator R} = \frac{\Sigma (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2}{\Sigma I_{\text{obs}}}$$

fator R com peso =

$$= \left\{ \frac{\Sigma w (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2}{\Sigma w (I_{\text{obs}})^2} \right\}^{1/2}$$

onde $w = 1/\sigma^2$, σ é o desvio padrão. Com este procedimento, o erro na determinação do parâmetro LRO era $\Delta S = \pm 0.02$. Para verificar se nenhuma orientação preferencial estava incluída nos valores observados maior que os erros assumidos, as razões das intensidades dos picos 200, 211, 321, 420, 332 e 521 eram comparadas em cada varredura, já que estas reflexões contribuem da mesma forma para os fatores de estrutura⁽¹⁹⁾.

Os picos que têm os fatores de estrutura dados somente pela diferença dos fatores espalhamento ($f_B - f_A$), tais como (110), (220), (310), (411), (330), (422), (510), (431), (530), (433), (620) e (541) são os picos de super-estrutura e serão aqui chamados picos de diferença ou linhas de diferença.

Destas medidas de intensidades, a quantidade das fases era também determinada, usando métodos padrões⁽²⁰⁾.

F) Temperatura Crítica:

A temperatura de transição supercondutora, T_c , era detectada através de uma ponte de indutância mútua AC, operando a uma frequência de 27Hz. A amostra era montada em um bloco de safira onde estava incrustado um termômetro de Ge cali

brado. O suporte de amostra era inserido no secundário da bobina de indutância mútua, que estava localizada em uma jaqueta externa de vácuo de um Dewar de duplo espaço de vácuo. Este duplo espaço de vácuo permite manter as bobina a 4,2K, enquanto a amostra pode ser aquecida a temperaturas acima de 4,2K através de uma bobina colocada junto a safira. Isto evita o "drift" das bobinas a altas temperaturas. Abaixo de 4,2K, a temperatura era determinada pela pressão de vapor do He líquido. A precisão em T_c era de $\pm 0,1K$. A temperatura de transição foi definida como mostra a fig.1, e a menos que indicado, o T_c adotado é onde ocorre 50% da transição normal-supercondutor, T_{c3} da fig. 1. ΔT_c foi definido como $T_{c2} - T_{c4}$.

G) Irradiação de Neutrons:

As amostras para irradiação foram pulverizadas (até -50 mesh para T_c e tratamentos térmicos após a irradiação, $\sim 70mg$ cada; até -325 mesh para a_o , $\sim 8mg$ cada; e até -400 mesh para LRO, $\sim 60mg$ cada) e seladas em tubos de quartzo(4 mm) sob 1/2 atmosfera de UHP He como gás de troca. Desta maneira, foi possível medir T_c e realizar os estudos com tratamentos térmicos após a irradiação sem a necessidade de remover as amostras radioativas das cápsulas de quartzo, minimizando qualquer possível contaminação. Todas as irradiações foram realizadas no Brookhaven High Flux Beam Reactor(HFBR). As ampôlas foram colocadas em cápsulas de Al; desenhadas para acomodar até quinze amostras de uma vez, e foram imersas na água de resfriamento no centro do reator. A temperatura durante a irradiação medida com um termopar inserido em Sn em pó localizado na mesma posição -

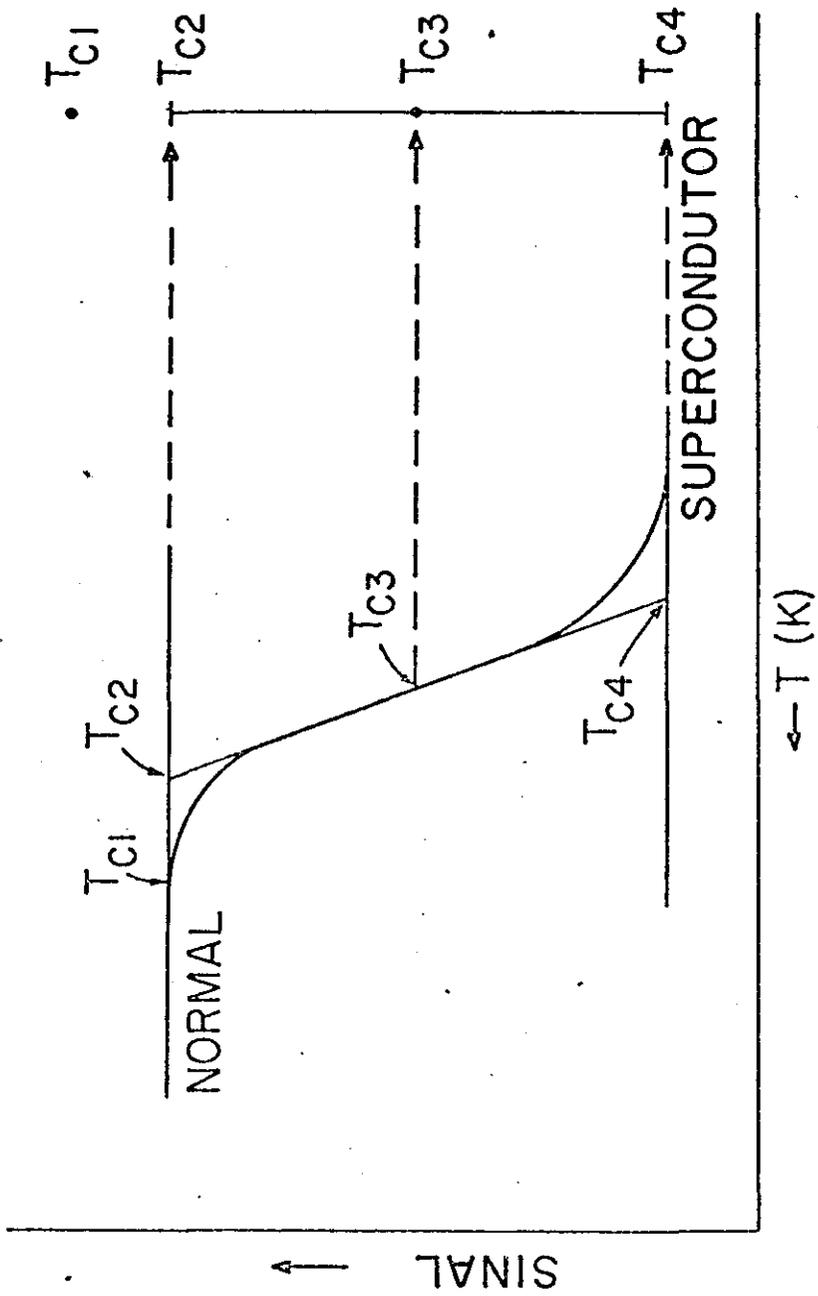


Fig. 1

onde as amostras foram irradiadas, é de $140 \pm 30^\circ\text{C}$. Todas as irradiações foram realizadas sob as mesmas condições, e as doses foram determinadas pelo produto do tempo de irradiação e o fluxo ($E > 1\text{MeV}$). Em cada cápsula de Al era incluído um monitor de Ni e a "neutron activation" da reação $\text{Ni}^{58}(n, p)\text{Co}^{58}$ era medida. Como resultado destas medidas e de outros tipos de monitores, o fluxo ($E > 1\text{MeV}$) medido foi de $1,0 \pm 0,1 \times 10^{14}$ n/cm².seg.

Em algumas poucas amostras observou-se histerese ou um decréscimo na altura do sinal da transição S-N ou mesmo nenhuma transição, isto se deve provavelmente a perda do gás de troca(He) durante a irradiação⁽²¹⁾. Estas ampôlas foram recapsuladas após a irradiação com novo He como gás de troca. Após este procedimento, nenhuma histerese foi observada, e altura da transição era geralmente igual a do valor não irradiado. Para obtermos resultados consistentes, adotou-se como procedimento padrão recapsular as amostras irradiadas. Devemos salientar aqui que uma amostra irradiada e mostrando uma transição normal, no sentido de não apresentar histerese e um sinal completo, após ser recapsulada mantém as mesmas características: i.é, não há histerese, sinal completo, mesmo T_c e mesma largura da transição, ΔT_c .

Os tratamentos térmicos das amostras irradiadas foram feitos colocando as cápsulas de quartzo em um forno convencional com fluxo de He. Este arranjo era para evitar a perda do He como gás de troca que difunde através dos tubos de quartzo mesmo a baixas temperaturas.

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS:

Nb-Ge: Até o presente, o sistema Nb-Ge tem a mais alta temperatura de transição supercondutora quando preparado por técnicas de não-equilíbrio, tais como "sputtering"^(23,24), depósito por feixe de elétrons^(25,26) e deposição de vapores químicos(CVD)^(14,27). A razão porque estas técnicas de preparação resultam em temperaturas de transição tão altas quanto 23K, enquanto técnicas convencionais, tais como fusão por arco ou sinterização⁽²⁸⁻³⁰⁾, resultam em tão baixos T_c de $\sim 6K$, é pensado estar associado com a formação de Nb_3Ge estequiométrico metaestável^(23,28,31). Entretanto, um aumento na estabilidade da estrutura A-15 pela adição de impurezas^(32,33), a presença de material altamente desordenado ou amorfo⁽³⁴⁾ ou a eliminação de algum defeito desconhecido⁽²⁴⁾ são também atribuídos para explicar este efeito. Uma análise extensa deste sistema não foi possível até agora devido as pequenas quantidades de materiais obtidos com as técnicas de "sputtering" e feixe de elétrons. Entretanto, recentemente, foi possível preparar relativamente grandes quantidades de material com alto T_c com a técnica de depósito de vapores químicos⁽¹⁴⁾.

Nós apresentamos aqui um estudo do Nb_3Ge preparado desta maneira. A metaestabilidade da fase A-15 do Nb_3Ge foi investigada, estudando-se os efeitos do tratamento térmico a altas temperaturas e da irradiação de neutron na supercondutividade e nas propriedades da rede do Nb_3Ge preparado por CVD. Da reversibilidade com o tratamento térmico das amostras irradiadas,

o que não ocorre com as tratadas a altas temperaturas, constatou-se que o Nb_3Ge assim preparado é metaestável.

Várias amostras foram examinadas, uma envolvendo grande quantidade de material ($\sim 25g$ - resultante de vários depósitos CVD), chamada de $Nb_3Ge(II)$, foi usada para os estudos de tratamento térmico. Análises espectrográficas desta amostra indicam as seguintes quantidades de impurezas metálicas: Fe(0,2% em peso), Cu(0,2% em peso), Si(0,2% em peso) e outros com menos de 100ppm. Análises químicas para o Nb e oxigênio deram os valores 75,05 e 1,57% em peso, respectivamente.

Fotografias Debye-Scherrer e Guinier da amostra como-depositada mostram que a fase principal era do tipo A-15 com um parâmetro de rede de $5.142 \pm 0,002\text{Å}$. Também detectou-se outras quatro fases, dentre estas, a fase tetragonal Nb_5Ge_3 é a predominante, com parâmetros de rede $a = 10,173 \pm 0,005\text{Å}$ e $c = 5,143 \pm 0,003\text{Å}$. Havia também quantidades significantes de NbO_2 e $NbO(a = 4,210\text{Å})$ e um traço de Nb_5Ge_3 hexagonal ($a=7,72\text{Å}$, $c = 5,345\text{Å}$). Para auxiliar na identificação das fases preparou-se uma amostra de Nb_5Ge_3 tetragonal fundida a arco. A análise química para o Nb desta amostra indica ter esta uma composição próxima a estequiométrica (67,9% em peso, contra o valor calculado de 68,08% em peso). Esta amostra possui um espectro de raio-x bem resolvido (parâmetros de rede $a = 10,169 \pm 0,003\text{Å}$ e $c = 5,139 \pm 0,002\text{Å}$) e mostra claramente que há sobreposição entre alguns picos principais desta fase e os da A-15.

Observou-se que as linhas de difração da amostra como-depositada eram apreciavelmente mais largas do que as do

Si padrão. Isto pode ter origem em efeitos tais como tamanho de grão, micro-tensões ou inhomogeneidade na composição, sendo que todos podem plausivelmente resultar do processo de deposição de vapores (CVD). Entretanto, análises metalográficas desta amostra indicam que o tamanho médio de grão é da ordem de $7\mu\text{m}$ (fig.2), que é muito grande para ser a causa do observado alargamento das linhas⁽²⁰⁾. Do comportamento geral da largura de linha em função do aumento de 2θ , tanto micro-tensões ou inhomogeneidades, ou uma combinação de ambos, parece ser a causa principal deste alargamento das linhas. Efeitos semelhantes, no entanto mais pronunciados, foram observados em ligas A-15 a base nióbio preparadas por "sputtering"⁽³⁵⁾. Comparando o filme do material como-depositado com aqueles de amostras fundidas a arco, fora da estequiometria (ricas em Nb), observamos que nestes últimos as linhas são estreitas. Como as amostras fundidas a arco são menos afetadas por efeitos de tamanho de grão, micro-tensões ou inhomogeneidade na composição, o alargamento das linhas observado no material como-depositado deve ter origem no processo de deposição.

O estudo do tratamento térmico do Nb_3Ge (II) revelou um número de características interessantes. Dos filmes de raio-x, observou-se que a 700°C parte do NbO_2 já foi convertido em NbO . A 850°C , ambas as fases NbO_2 e Nb_5Ge_3 hexagonal não podiam mais ser detectadas, mas não houve nenhuma mudança observável no parâmetro de rede da fase A-15. A 1000°C ainda não houve variação, mas a 1100°C houve definitivamente um aumento de $5,142$ para $5,152\text{\AA}$ e a 1350°C aumentou para $5,179\text{\AA}$. O espectro de raio-x de ambas as fases (A-15 e Nb_5Ge_3 tetragonal) a esta temperatura era bem definido e a linha (110) da fase A-15 não

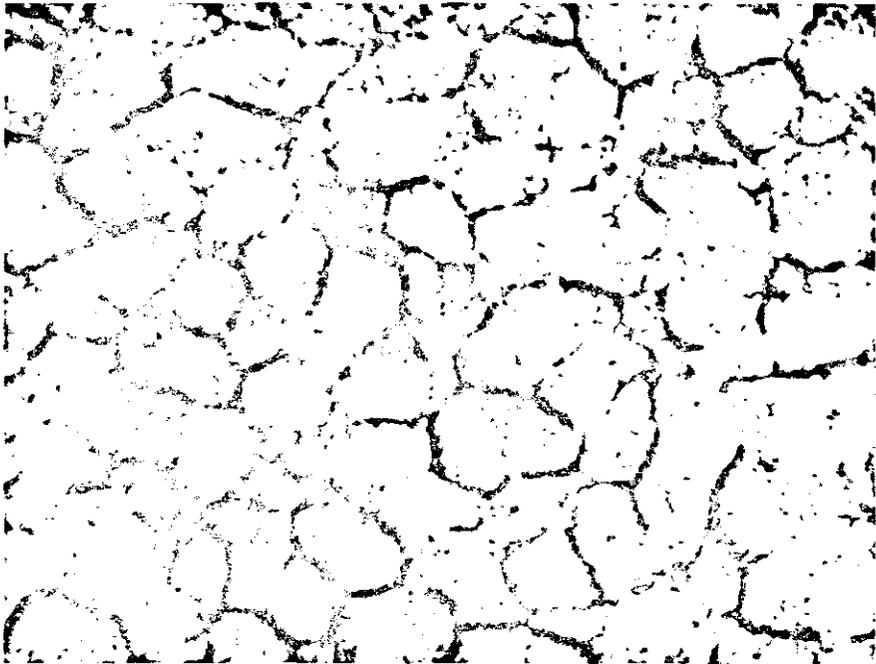


FIG. 2 - Nb₃Ge como depositado, atacado quimicamente (2g CrO₃ + 10mlHF, 1 min.), tamanho médio do grão 7μm, 1200X.

era mais visível no filme de raio-x⁽³⁶⁾. Um aumento substancial na quantidade da fase tetragonal em relação a fase A-15 também era evidente. Dentro dos limites de erro experimental, nenhuma mudança nos parâmetros de rede da fase tetragonal foi observada durante o processo de tratamento térmico. As amostras que foram tratadas a 1150°C e 1250°C foram também sujeitas a tratamentos a 1000°C e 1100°C para verificar a reversibilidade, mas os espectros de raio-x não se alteraram.

O efeito do tratamento térmico em T_c está resumido na tabela II e mostrado graficamente na fig.3 junto com os parâmetros de rede. Entre 700°C e 900°C, T_c permanece relativamente constante comparado com o valor de como-depositado, 19,4K, mostrando um pequeno decréscimo de 0,4K e um aumento na largura de transição, ΔT_c , de 0,4 para 1,0K. Acima de 900°C T_c começa lentamente a diminuir e após 1000°C o decréscimo é bem mais rápido, até T_c finalmente nivelar em um valor da ordem de 6K para uma temperatura de 1250°C. Os tratamentos térmicos a 1350°C e 1450°C não produzem mudanças em T_c .

Podemos também notar(fig.3) que entre 950°C - 1150°C, ΔT_c aumenta consideravelmente comparado com o valor como-depositado, e que a diferença entre T_{c1} e T_{c2} também aumenta nesta região. A origem deste alargamento não é compreendida. Entretanto, ele pode estar associado com o estágio inicial do processo de decomposição descrito anteriormente.

O decréscimo de T_c com o tratamento térmico é acompanhado pelo aumento do parâmetro de rede. E, ainda, o decréscimo não era reversível. Amostras tratadas a 1000°C e 1100°C por 48 horas após serem tratadas a 1150°C e 1250°C man-

Resumo de dados do Nb₃Ge(II) com tratamento térmico

Temperatura de Transição (K)				Parâmetro de rede	Outras fases Presentes	Tratamento Térmico
T _{c1}	T _{c2}	T _{c3}	T _{c4}	a _o Å		
19.9	19.7	19.4	19.3	5.142	T-Nb ₅ Ge ₃ (a=10.173, c=5.143) NbO ₂ ; NbO; H-Nb ₅ Ge ₃	como depositado
19.7	19.4	18.8	18.1	5.141	T-Nb ₅ Ge ₃ ; NbO ₂ ; NbO	700°C/48 hrs
19.7	19.3	18.6	17.9	5.142		750°C/48 hrs
19.7	19.3	18.4	17.3	5.144	T-Nb ₅ Ge ₃ ; NbO; NbO ₂	800°C/48 hrs
19.5	19.1	18.1	17.3	5.143	T-Nb ₅ Ge ₃ ; NbO	850°C/48 hrs
19.6	19.3	18.7	18.3	5.141	T-Nb ₅ Ge ₃ ; NbO	900°C/48 hrs
19.2	17.5	15.6	14.8	5.143	T-Nb ₅ Ge ₃ ; NbO	950°C/48 hrs
18.7	17.5	16.0	15.0	N.M.	Not measured	985°C/48 hrs
19.5	17.1	14.8	13.3	5.144	T-Nb ₅ Ge ₃ (a=10.165, c=5.135) NbO	1000°C/48 hrs
18.1	14.9	12.6	11.3	5.143	T-Nb ₅ Ge ₃ ; NbO	1050°C/48 hrs
15.0	9.6	8.4	7.5	5.152	T-Nb ₅ Ge ₃ (a=10.160, c=5.142) NbO (a=4.210)	1100°C/48 hrs
8.2	7.5	6.6	6.1	5.158	T-Nb ₅ Ge ₃ ; NbO	1150°C/48 hrs
5.9	5.8	5.7	5.6	5.170	T-Nb ₅ Ge ₃ ; NbO	1250°C/48 hrs
5.9	5.8	5.6	5.5	5.179	T-Nb ₅ Ge ₃ (a=10.165, c=5.135) NbO (a=4.210)	1350°C/48 hrs
6.2	6.1	5.8	5.7	5.177	T-Nb ₅ Ge ₃ (a=10.171, c=5.142) NbO (a=4.216)	1450°C/48 hrs
5.9	5.8	5.6	5.5	5.170	T-Nb ₅ Ge ₃ (a=10.163, c=5.137) NbO (a=4.210)	1250°C/48 hrs + 1100°C/48 hrs
7.3	7.2	6.3	5.7	5.158	T-Nb ₅ Ge ₃ ; NbO	1150°C/48 hrs + 1000°C/48 hrs
5.8	5.8	5.6	5.5	5.169	T-Nb ₅ Ge ₃ (a=10.163, c=5.133) NbO (a=4.210)	1250°C/48 hrs + 1000°C/48 hrs

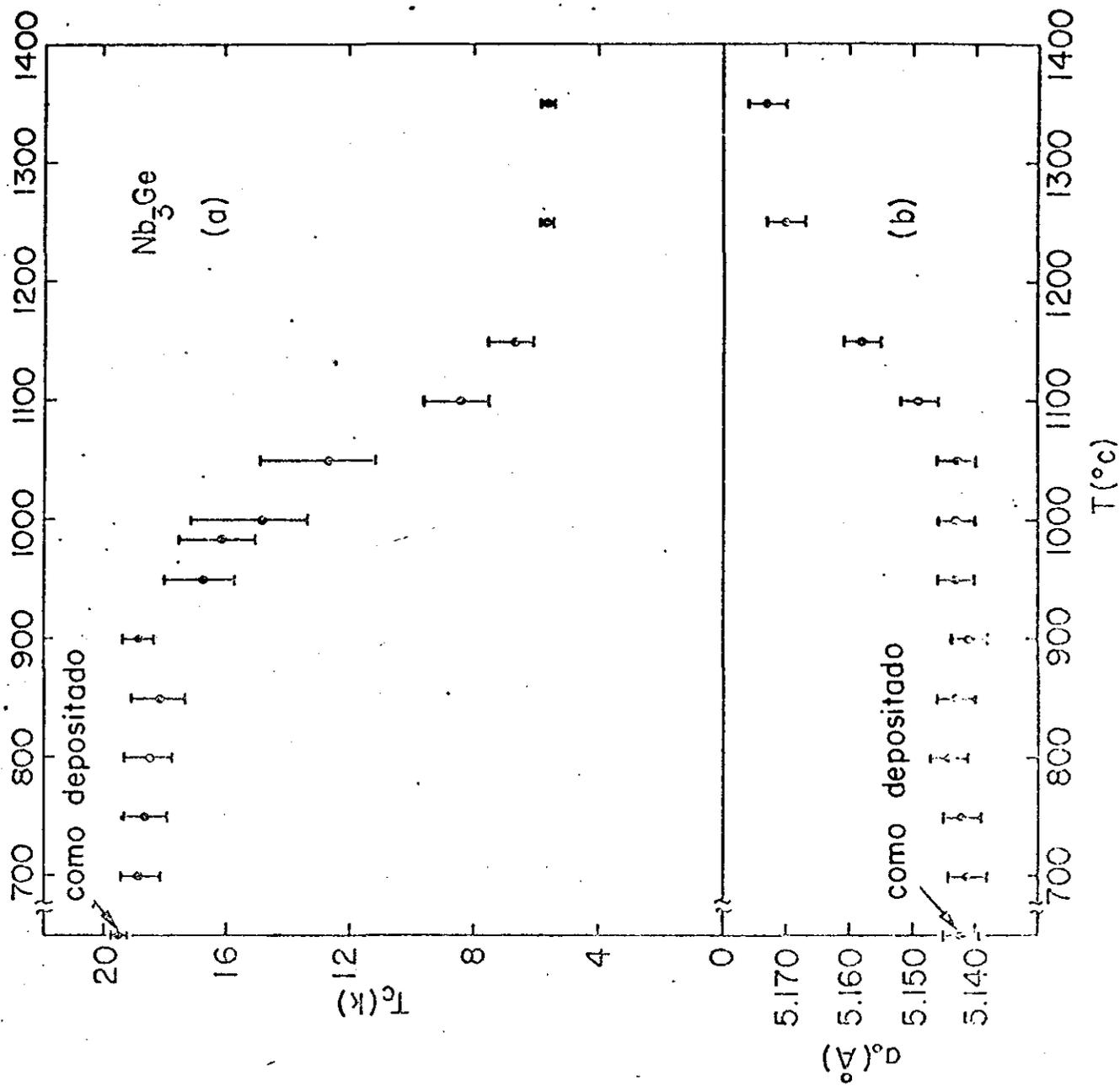


Fig. 3

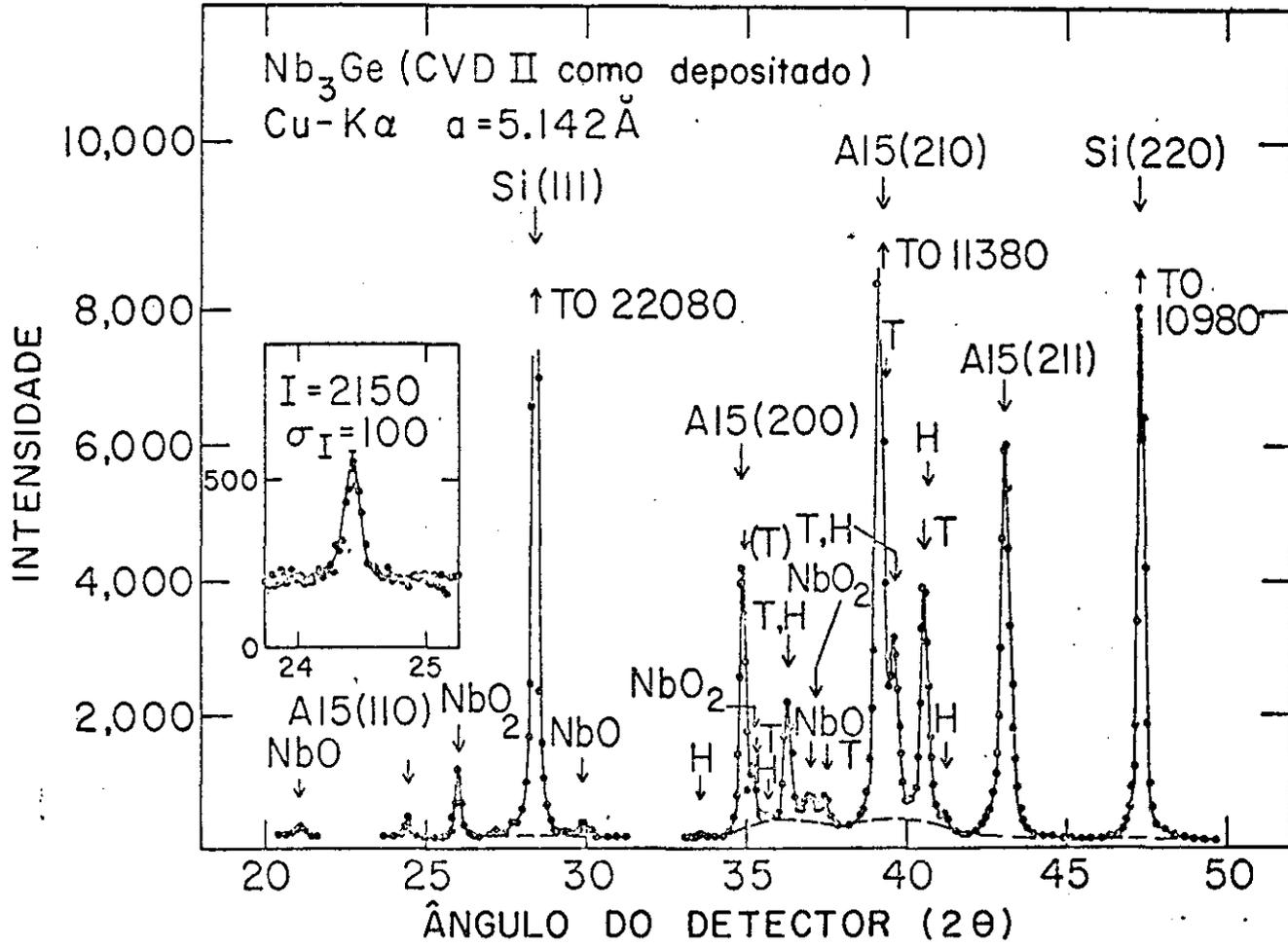
têm seus baixos valores de T_c .

Na fig.4 temos parte das varreduras do difractômetro do Nb_3Ge (II), como-depositado e tratado a $1350^\circ C$. Além da fase A-15, existem quantidades substanciais de outras fases no material como-depositado(fig.4a), como observado anteriormente dos filmes de raio-x. Uma característica de ambos os espectros é o número de picos que se sobrepõem. Entretanto, enfatizamos que todos os picos podem ser identificados e foram levados em consideração nos cálculos, e que o pico(110) da fase A-15 é completamente livre de qualquer sobreposição deste tipo. Apesar de pouco intenso, ele pode ser medido com boa precisão, como mostram os pequenos quadros de cada figura.

Apesar do número de fases presentes era possível fazer o refinamento dos mínimos quadráticos das intensidades. Os dados da amostra tratada a $1350^\circ C$ foram primeiramente processados com os fatores de escala e temperaturas variáveis para as quatro fases(incluindo a Si), um fator de ocupação k para a fase A-15, e os três parâmetros posicionais do Nb_5Ge_3 tetragonal variáveis. Os parâmetros posicionais do NbO foram dados previamente por Bowmann et al⁽³⁷⁾. Assumiu-se que as fases secundárias têm a estequiometria ideal.

Ao parâmetro composicional(y em $Nb_{3+y}Ge_y$) foram atribuídos vários valores. Obtivemos em cada caso concordâncias virtualmente idênticas, uma vez que o fator de escala e o fator de ocupação ajustam-se de acordo, enquanto os outros parâmetros tomam o mesmo conjunto final de valores. Dos respectivos valores dos fatores de escala, as frações volumétricas de cada fase foram calculadas com fórmulas padrões⁽²⁰⁾, bem como as porcentagens em peso de nióbio e oxigênio para cada valor de y

Fig. 4a



assumido. Comparando com os resultados da análise química, concluímos que a fase A-15 contém $83 \pm 1\%$ at. de Nb. A quantidade de oxigênio (1,75% em peso) concorda bem com o resultado da análise química de 1,57% em peso.

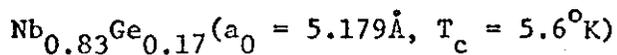
Os valores finais dos parâmetros para este material são dados na tabela III, junto com as intensidades observadas e calculadas. Como mostra o baixo valor do fator R de 0,04, a concordância geral é muito boa e cada uma das três fases é bem caracterizada apesar do grande número de picos que se sobrepõem. Os parâmetros posicionais encontrados para o Nb_5Ge_3 estão em excelente acordo com os encontrados por Jagner e Rasmussen⁽³⁸⁾ em um recente estudo de um cristal puro de Nb_5Ge_3 (Nb(2): k - 0,0760; Nb(2): y - 0,2222; Ge(2): x - 0,1654), e o fator de ocupação da fase A-15 é nula dentro dos limites de erro de $\pm 0,8\%$.

Um procedimento semelhante foi aplicado ao material como-depositado. Neste caso, foi necessário levar em conta também as fase NbO_2 e Nb_5Ge_3 hexagonal. Os dois parâmetros posicionais desta última foram permitidos variar, enquanto os do NbO_2 foram fixados aos valores determinados em um recente estudo de difração de neutrons⁽³⁹⁾. Assumiu-se ambas as fases serem estequiométricas. Os parâmetros posicionais do Nb_5Ge_3 tetragonal, e os fatores de Debye-Waller do Nb_5Ge_3 tetragonal e hexagonal, foram fixados ao valor dado na tabela III. Um vínculo semelhante foi colocado aos fatores de Debye-Waller do NbO_2 e NbO.

Com este procedimento de ajuste, junto com os resultados da análise química para o Nb, obtivemos $76 \pm 1\%$ at. para o conteúdo de Nb na fase A-15. A quantidade de oxigênio foi de 1,97% em peso, um pouco alto em relação ao resultado da análise química. Isto deve provavelmente ao fato de não existir

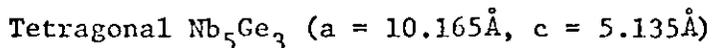
TABELA III

Parâmetros e intensidades do $\text{Nb}_3\text{Ge(II)}$ tratado a 1350°C . Os erros padrões são dados entre parênteses e se referem ao último dígito significativo. k é a porcentagem das posições Nb ocupadas por Ge, B é o fator de Debye-Waller. T significa Nb_5Ge_3 tetragonal.



k (%) 0.2 (8)

B (\AA^2) 0.8 (3)

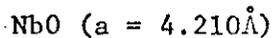


Nb(2): k 0.0780 (5)

Nb(2): y 0.2217 (5)

Ge(2): x 0.1671 (6)

B (\AA^2) 0.9 (2)



B (\AA^2) 0.7 (3)

fase	hkl	I_{calc}	I_{obs}	(σ)
NbO	100	15.6	15.2	(0.7)
A15	110	2.6	2.7	(0.2 ₅)
T	220	0.1	0.3	(0.3)
T	211	1.5	1.5	(0.4)
T	310	2.7	2.2	(1.0)
S1	111	1073.7	1062.7	(50.0)
NbO	110	29.7	28.8	(1.5)
A15	200	63.0	105.1	(1.5)
T	002	41.6		
T	400	17.8	17.9	(0.7)
T	321	92.6	94.2	(2.0)

TABELA III(cont.)

fase	hkl	I _{calc}	I _{obs}	(σ)
NbO	111	47.1		
T	112	2.4	50.8	(1.2)
T	330	18.5	16.5	(0.8)
A15	210	213.6	195.4	(10.0)
T	202	90.3	90.3	(7.0)
T	420	110.6	115.5	(7.0)
T	411	193.8	192.7	(5.0)
A15	211	135.7		
NbO	200	46.4	262.7	(10.0)
T	222	74.2		
T	312	0.2	0.4	(0.7)
T	510	1.1	0.5	(0.7)
Si	220	666.9		
T	431	0.8	703.0	(30.0)
NbO	210	7.4		
A15	220	0.3	0.5	(0.7)
T	402	11.9		
T	440	1.8	13.1	(1.0)
T	521	21.3	19.9	(1.5)
T	332	7.6		
T	530	7.3	15.3	(1.5)
NbO	211	10.3	9.4	(0.7)
T	422	0.2	0.0	(0.5)
T	600	0.2	0.0	(0.5)
A15	310	0.5		
Si	311	373.9	369.7	(18.5)
T	620	13.3		
T	213	0.1	11.8	(2.0)

TABELA III(cont.)

fase	hkl	I _{calc}	I _{obs}	(σ)
T	611	1.0	0.7	(0.5)
T	512	4.2	4.3	(0.5)
T	541	3.0	3.0	(0.5)
A15	222	19.1	42.7	(3.0)
NbO	220	27.3		
T	442	11.9	28.3	(3.0)
T	323	15.9		
T	631	15.1	19.0	(2.0)
A15	320	42.2	71.6	(4.0)
T	532	13.1		
T	710	11.5		
T	550	7.7		
NbO	300	0.7	60.0	(4.5)
NbO	221	2.8		
T	602	15.8		
T	640	0.0		
T	413	39.5		
A15	321	62.1	61.2	(4.6)
Si	400	93.1	86.4	(6.5)
T	622	4.2		
T	721	5.7	9.2	(2.0)
NbO	310	4.0	7.2	(1.0)
T	730	2.0		
T	433	0.2	0.6	(0.6)
A15	400	26.6	29.0	(2.9)
T	004	14.5	15.2	(2.0)
NbO	311	17.8	27.0	(2.7)
T	800	0.0		
T	523	6.2		
T	114	0.0		
T	651	1.5	1.4	(0.7)

TABELA III(cont.)

fase	hkl	I_{calc}	I_{obs}	(σ)
Si	331	133.7		
T	712	9.0		
T	552	6.5	154.6	(11.6)
T	204	0.1		
T	642	25.0		
T	820	12.6	45.0	(5.0)
A15	330	0.1		
A15	411	0.2		
T	811	4.5	4.8	(1.5)
T	741	0.1		
NbO	222	8.6		
T	224	0.0	8.3	(1.5)
T	660	11.3		
T	613	0.4	11.0	(0.7)
T	314	0.3		
T	732	5.2		
T	705	0.4	5.2	(0.6)
NbO	320	1.5	1.2	(0.5)
A15	420	16.4		
T	543	1.2	34.3	(3.4)
T	831	15.6		
T	404	2.3	3.1	(1.0)
A15	421	36.5		
NbO	321	4.4		
T	840	0.6		
T	633	6.2	63.9	(6.4)
T	334	2.7		
T	802	9.7		
T	910	3.1		
T	424	18.4	30.4	(7.6)
T	822	0.0		
A15	332	14.1		
Si	422	172.9	206.1	(20.6)

Fator R 0.039

Fator R com peso 0.049

nenhuma maneira de levár em consideração a parte difusa (linhas pontilhadas da fig.4a, entre 34-42 graus) do espalhamento na análise das fases por raio-x, o que nos leva a subestimar as quantidades absolutas das três fases Nb-Ge, e correspondentemente sobre-estimar as quantidades das fases de óxidos. Entretanto, as proporções relativas encontradas para as fases Nb-Ge não devem ser muito afetadas pelo espalhamento difuso. Os parâmetros finais são dados na tabela IV. As intensidades não são apresentadas já que existem mais de 150 reflexões, mas a concordância geral é bem satisfatória.

O material como-depositado não está completamente ordenado, existe uma desordem que dá uma ocupação de 3,2% ($k = 100x/3$) das posições de Nb por Ge ($S_A = 0,87$) e 14% ($k = (x + y) 100$) das posições de Ge por Nb ($S_B = 0,82$). Isto deve ser contrastado com o material com tratamento térmico a 1350°C onde não existe essencialmente nenhum átomo de Ge nas posições do Nb e vice-versa. Os dados de ambos materiais, como-depositado e com tratamento, estão resumidos na tabela V.

Como tem havido considerável interesse e especulação sobre outros tipos de defeitos e sua importância na estabilização de altos T_c das fases Λ -15^(24,32,34), os dados de intensidade para o material como-depositado foram também refinados tomando como base um modelo de vacâncias do tipo $Nb_{3-x} \square_x Ge_{1-x-y} Nb_{x+y}$, onde os defeitos nas posições do Nb são assumidos como sendo vacâncias em vez de átomos de Ge. Como é medido essencialmente a razão dos fatores de espalhamento médios das duas posições, deve-se possivelmente encontrar uma concordância virtualmente idêntica. Este de fato é o caso, e o correspondente fator

TABELA IV

Os parâmetros do Nb₃Ge(II) como depositado. A composição da fase A-15 é Nb₇₆Ge₂₄ (a_o = 5,142Å, T_c = 19,4K). K é a porcentagem das posições Nb ocupadas por Ge, B é o fator de Debye-Waller.

k (%) 3:2 (8)

B (Å²) 0.8 (3)

Fator R = 0.066

Fator R com peso = 0.089

TABELA V

Distribuição das fases (% em peso) para o
 $\text{Nb}_3\text{Ge(II)}$

	Como Depositado a 900°C	Tratado a 1350°C por 48 horas
A-15	54	32
T-Nb ₅ Ge	35	56
H-Nb ₅ Ge ₃	2	Não detectado
NbO	3.5	12
NbO ₂	5.5	Não detectado
% at. Nb na fase A-15	76±1	83±1
Parâmetro de rede da fase A-15	5.142Å	5.179Å
T _c	19.4K	5.6K

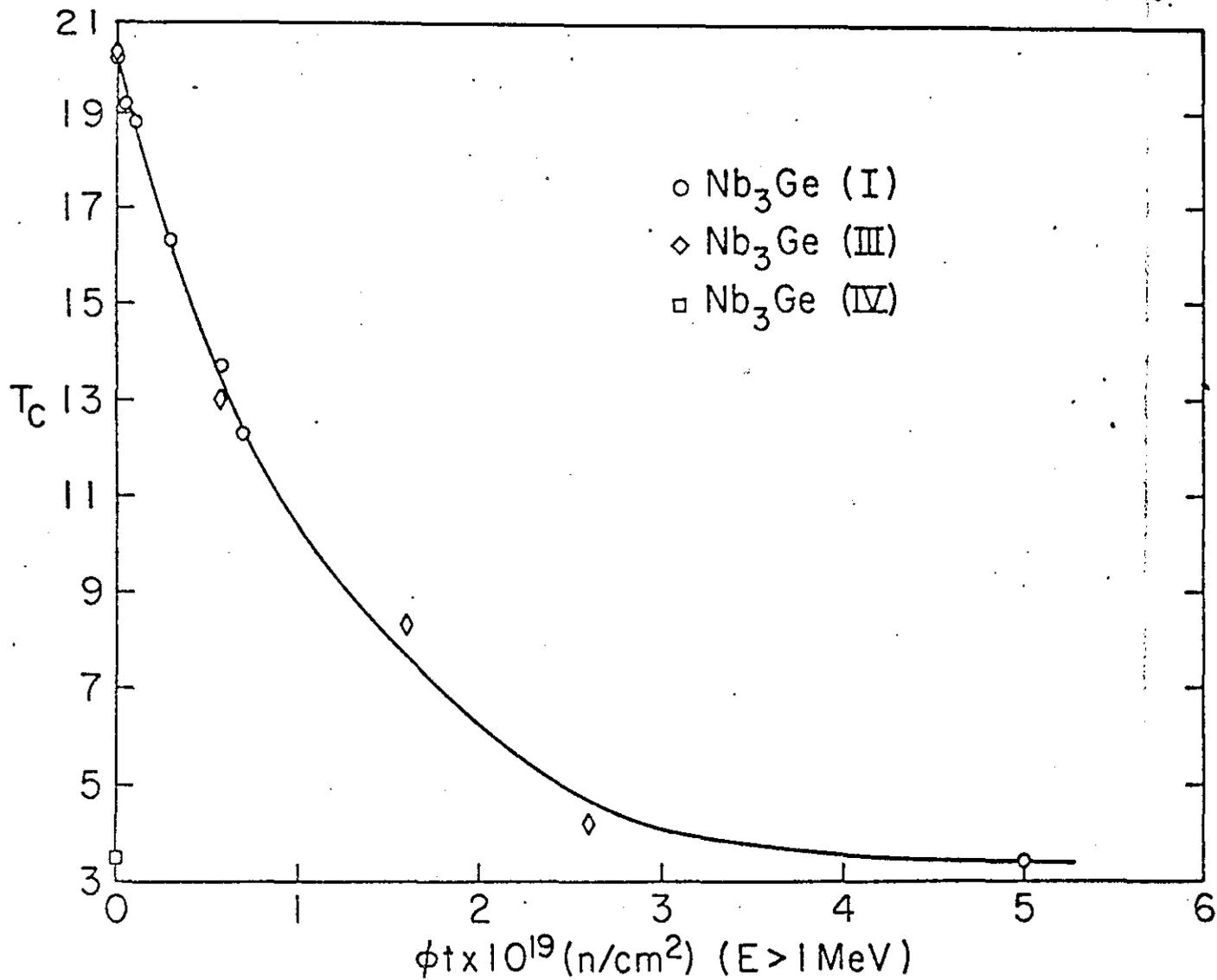
de ocupação para as vacâncias na composição $Nb_{76}Ge_{24}$ é $3,7 \pm 0,4\%$. Este grande número de vacâncias, necessárias para causar estas mudanças nas intensidades, deve ser facilmente detectada com medidas de densidade. Entretanto, onde estas medidas foram feitas^(17,40-44) nenhuma indicação de vacâncias foi observada, com certeza, não ao nível de alguns porcentos.

Para as experiências com irradiação foi suficiente o material obtido em um depósito CVD (cerca de 1,5g.) e esta amostra designou-se de $Nb_3Ge(I)$. O efeito da irradiação de neutrons de alta energia no T_c desta amostra é mostrado na fig.5. Podemos ver que T_c é severamente degradado. O valor de T_{c3} de 20,2K do material como-depositado é decrescido para 4,2K a uma dose de $2,6 \times 10^{19} n/cm^2$ e continuando a aumentar as doses somente diminui T_c para 3,4K a $5 \times 10^{19} n/cm^2$, onde T_c parece aproximar-se de uma região de saturação. Existe um aumento na largura da transição supercondutora quando T_c começa a decrescer mas a altas doses, onde T_c satura, as larguras são estreitas, mesmo mais estreitas do que no material não irradiado.

O parâmetro de rede da fase A-15 em função de T_c para as mesmas doses de irradiação da fig.5 é mostrado na fig.6 e os dados estão resumidos na tabela VI. Observamos um grande aumento de a_0 com as doses de neutrons, semelhante ao observado com o tratamento térmico (fig. 3). O valor de a_0 era inicialmente $5,143 \text{ \AA}$ e aumentou para $5,161 \text{ \AA}$ com uma dose de $2,6 \times 10^{19} n/cm^2$, neste ponto T_c começa a saturar mas o parâmetro de rede continua a expandir.

Apesar desta expansão da rede o espectro de Debye-Scherrer permanece inalterado⁽⁴⁵⁾ até uma dose de $2,6 \times 10^{19} n/cm^2$. Houve, entretanto na amostra mais altamente irradiada

Fig. 5



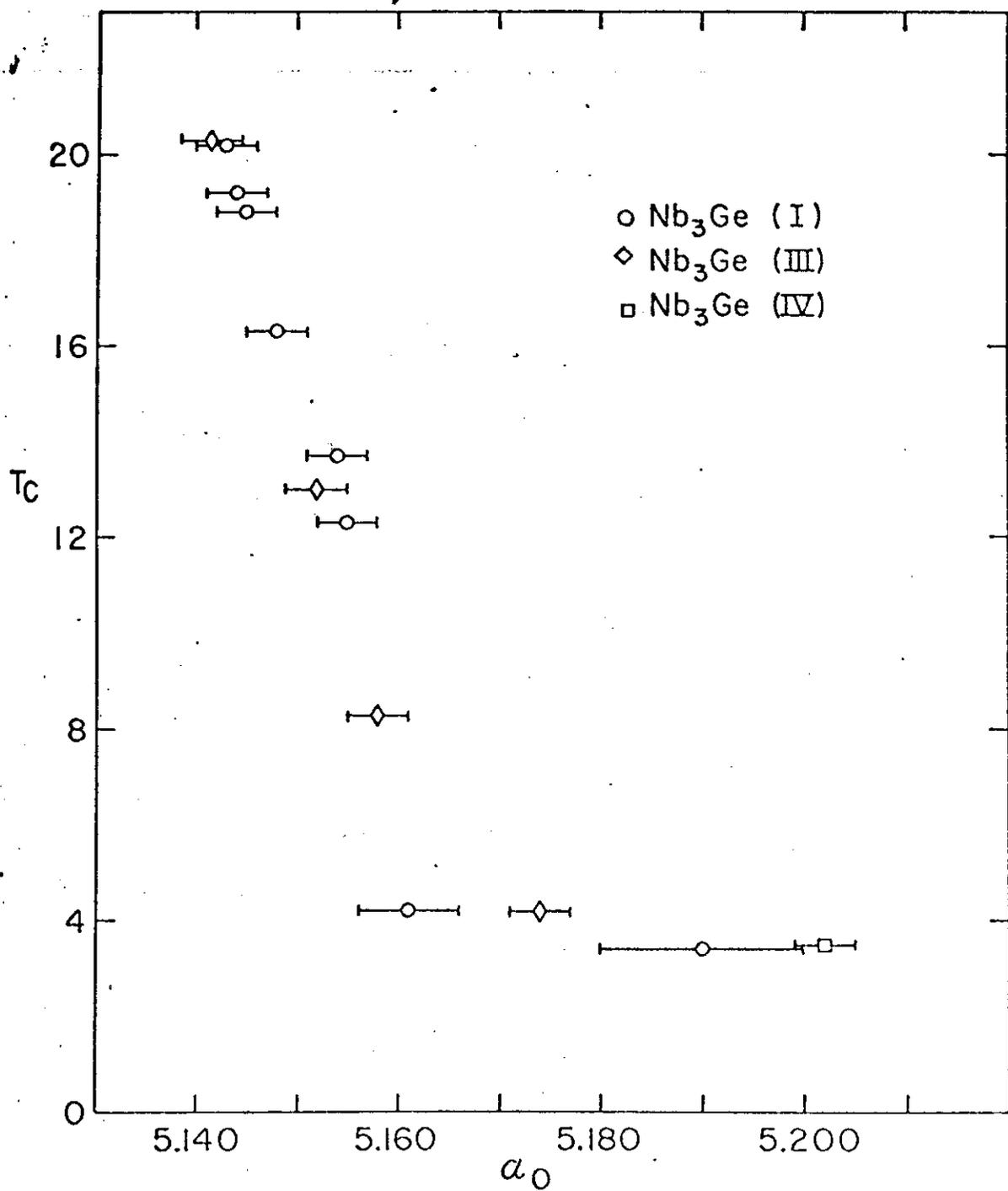


Fig. 6

TABELA VI

Nb₃Ge(I) Irradiado com neutrons

Temperatura de transição T_{c3} (K)	Largura de transição ΔT_c	Dose ϕt (n/cm ²)	Parâmetro de rede a_o (Å)
20.2	0.9	0	5.143 ± 0.003
19.2	1.8	5.0x10 ¹⁷	5.144 ± 0.003
18.8	1.0	1.1x10 ¹⁸	5.145 ± 0.003
16.3	1.5	3.0x10 ¹⁸	5.148 ± 0.003
13.7	1.0	5.8x10 ¹⁸	5.154 ± 0.003
12.3	1.3	7.0x10 ¹⁸	5.155 ± 0.003
4.2	0.2	2.6x10 ¹⁹	5.161 ± 0.005
3.4	0.6	5.0x10 ¹⁹	5.19 ± 0.01

($5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$), algum alargamento das linhas na região de altos ângulos e é claramente visível um decréscimo na intensidade destas linhas comparado com a região de baixos ângulos. Esta amostra também apresenta uma expansão muito grande de rede, $5,19 \pm 0,01 \text{Å}$. O largo erro em a_0 se deve ao fato de só ter sido possível usar as três primeiras linhas mais intensas (200, 210 e 211) na determinação do parâmetro de rede.

As medidas do parâmetro de ordem de longo alcance (LRO) para as amostras irradiadas com neutrons foram realizadas com 2g. de um material designado $\text{Nb}_3\text{Ge(III)}$. Esta amostra como-depositada tem um a_0 de $5,1415 \text{Å}$ e T_c de $20,3 \text{K}$ antes de irradiada. Parte do espectro de difração deste material não irradiado é mostrado na fig. 7, e os refinamentos mostraram que este material contém cerca de 10% em peso de Nb_5Ge_3 tetragonal e 8% em peso de hexagonal e um traço de NbO (da análise química, 0,4% em peso). Em vista da semelhança destes valores de a_0 e T_c com os do $\text{Nb}_3\text{Ge(II)}$, assumiu-se que a concentração de Nb na fase A-15 é de $76 \pm 1 \%$ at. Exceto para os dois parâmetros posicionais do Nb_5Ge_3 hexagonal, os outros parâmetros e os fatores de Debye-Waller das fases secundárias foram fixados aos valores dados na tabela III. Os valores dos parâmetro finais são apresentados na tabela VII, junto com as intensidades observadas e calculadas. Obtivemos um fator de ocupação das posições do Nb de 4% ($S_A = 0,84$), (este seria de 5% se assumíssemos a composição estequiométrica), valor este bem consistente com o obtido para o $\text{Nb}_3\text{Ge(II)}$.

O parâmetro de LRO para o material irradiado, $\text{Nb}_3\text{Ge(III)}$, foi medido nas doses de $5,8 \times 10^{18} \text{n/cm}^2$, $1,6 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ e $2,5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$, onde obtivemos T_c de $13,0 \text{K}$, $8,3 \text{K}$ e $4,2 \text{K}$ (fig. 5)

Fig. 7

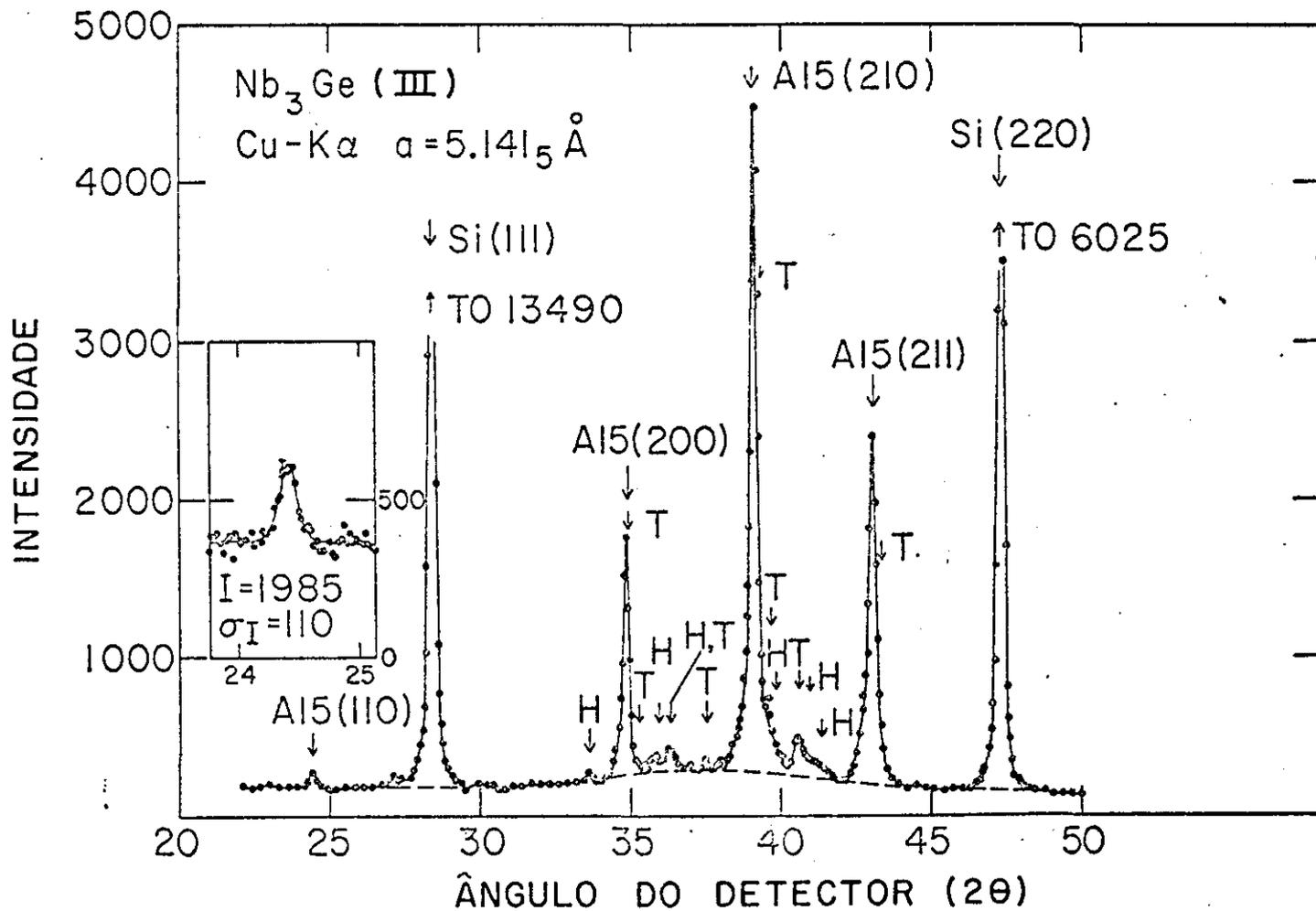
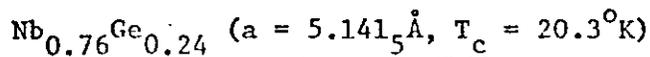


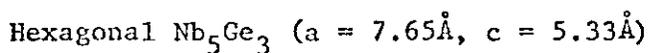
TABELA VII

Os parâmetros e intensidades do $\text{Nb}_3\text{Ge(III)}$ como depositado. K é a porcentagem das posições Nb ocupadas por Ge, B é o fator de Debye-Waller. T e H significam Nb_5Ge_3 tetragonal e hexagonal, respectivamente.



k (%) 4.0 (6)

B (\AA^2) 0.7 (2)



Nb (2): x 0.256 (8)

Ge: x 0.619 (7)

Fase	hkl	I_{calc}	I_{obs}	(σ)
A15	110	4.9	4.9 ₃	(0.3 ₅)
H	200	1.5	1.4	(0.5)
Si	111	481.8	498.6	(25.0)
NbO	110	1.7	1.9	(0.6)
H	002	2.4	2.8	(1.0)
A15	200	79.1		
T	002	3.6	85.0	(5.0)
T	400	1.6		
H	210	4.3	6.6	(2.0)
H	102	2.7		
T	321	8.1	13.3	(3.0)
NbO	111	2.7		
T	112	0.2	2.8	(1.0)
T	330	1.6	2.9	(1.0)

TABELA VII(cont.)

Fase	hkl	I _{calc}	I _{obs}	(σ)
A15	320	55.5		
H	410	0.8		
H	213	2.7		
H	402	1.7		
T	631	1.3	70.6	(7.1)
T	532	1.1		
T	710	1.0		
T	550	0.7		
T	602	1.4		
T	640	0.0		
T	413	3.4		
A15	321	78.8	75.4	(7.5)
Si	400	43.6		
T	622	0.4	43.5	(6.5)
T	721	0.5		
A15	400	34.5		
T	004	1.3	36.6	(3.7)
H	313	0.4		
Si	331	63.1		
T	712	0.8		
T	552	0.6		
T	204	0.0	68.7	(5.0)
T	642	2.2		
T	820	1.1		
H	331	0.5		
H	420	0.9		
A15	411	0.4		
A15	330	0.2	0.4	(0.6)
T	224	0.0		
A15	420	21.0		
H	511	1.3		
H	323	0.8		
H	332	0.3		
H	304	1.8	26.6	(4.0)
T	831	1.4		
T	404	0.2		
T	802	0.8		

TABELA VII(cont.)

Fase	hkl	I _{calc}	I _{obs}	(σ)
A15	421	48.9		
T	840	0.1		
T	633	0.3		
T	334	0.2	58.6	(7.5)
T	910	0.3		
T	424	1.6		
Si	422	83.0		
T	822	0.0	90.8	(9.1)
A15	332	18.1	18.5	(3.0)
A15	422	0.3		
Si	511	34.4		
Si	333	11.5	46.1	(4.6)
H	521	0.7		
T	842	0.7		

Fator R 0.043

Fator R com peso 0.068

e a_0 de 5,152Å, 5,158Å e 5,174Å (fig.6), respectivamente. Cada medida foi feita usando aproximadamente 50mg. de Nb_3Ge (III) em $p\bar{o}$ (≥ -400 mesh) misturado com Si e colocado no suporte de Al e coberto com uma fina folha de Be(0,025mm). Esta última foi usada para evitar qualquer eventual contaminação do $p\bar{o}$ radioativo e também porque o Be tem um baixo coeficiente de absorção e nenhum pico se sobrepõem com os da fase A-15 do Nb_3Ge . O background da irradiação- γ destes materiais irradiados foi reduzido blindando o contador do difractômetro e usando um monocromador. O procedimento para os refinamentos foram os mesmos aplicados no material não irradiado, descritos anteriormente (veja também tabela VII). Parte do espectro de difração para o Nb_3Ge (III) irradiado a mais alta dose ($2,5 \times 10^{19} n/cm^2$) e não irradiado são mostrados na fig.8. Desta figura podemos notar que o espectro da amostra irradiada tem os picos da fase A-15 deslocados para ângulos pequenos e sem nenhum alargamento de linha (veja pequenos quadros a direita da fig.8) enquanto nenhuma expansão de rede foi observada para as outras fases presentes. Apesar de pouco intenso, o pico diferença(110) (pequenos quadros a esquerda da fig.8), que não eram visíveis nos filmes de raio-x, podem ser claramente observados mesmo neste material significativamente desordenado. Os parâmetros finais de todas as irradiações estão resumidos na tabela VIII, e na fig.9 temos como T_c varia com a quantidade de desordem, onde podemos ver que T_c se aproxima de uma saturação antes que o parâmetro de ordem caia a zero.

Também se fez uma varredura do difractômetro com a amostra de Nb_3Ge (I) irradiada a mais alta dose ($5 \times 10^{19} n/cm^2$) e parte do espectro é mostrada na fig.10 junto com o Nb_3Ge (I) não

Fig. 8

INTENSIDADE

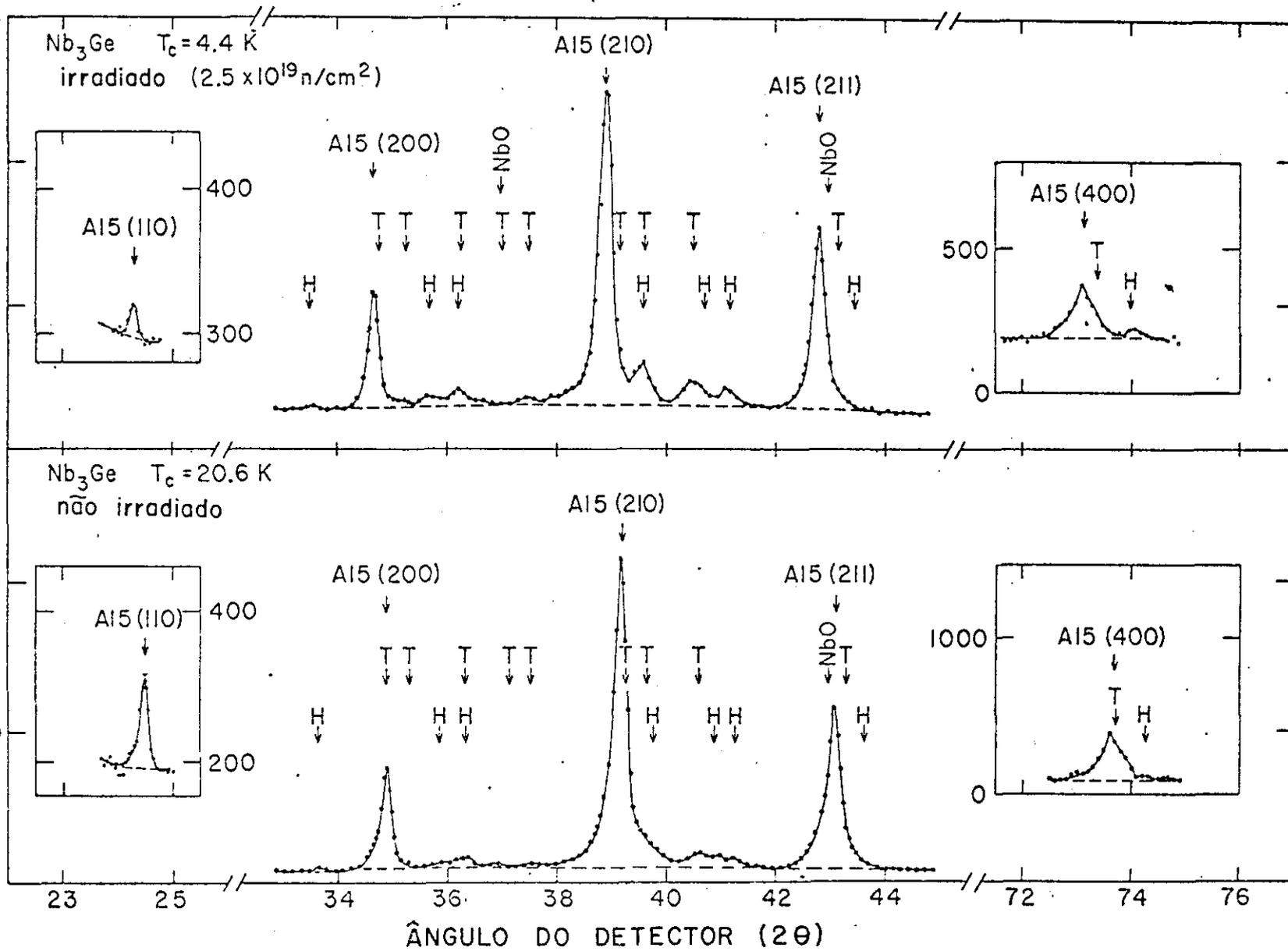


TABELA VIII

Nb₃Ge(III) Irradiado com neutrons

Medidas do LRO

ϕ (n/cm ²)	T _{c3} (K)	ΔT_c (K)	a _o (Å)	k(%) ^(a)	S _A	S _B	B(Å ²)	X ^(b)
0	20.3	1.63	5.1415 ±0.002	4.0	0.84	0.79	0.7	0.12
5.8x10 ¹⁸	13.0	2.05	5.152 ±0.003	6.0	0.75	0.71	0.7	0.18
1.6x10 ¹⁹	8.3	1.29	5.158 ±0.003	8.2	0.66	0.62	0.2	0.25
2.5x10 ¹⁹	4.2	0.34	5.174 ±0.003	12.9	0.46	0.44	1.1	0.39

(a) - k(%) = porcentagem das posições Nb ocupadas por Ge ($\frac{100x}{3} = k(\%)$).

(b) - X em (Nb_{3-x}Ge_x) [Ge_{1-x-y}Nb_{x+y}], é uma medida do parâmetro de ordem

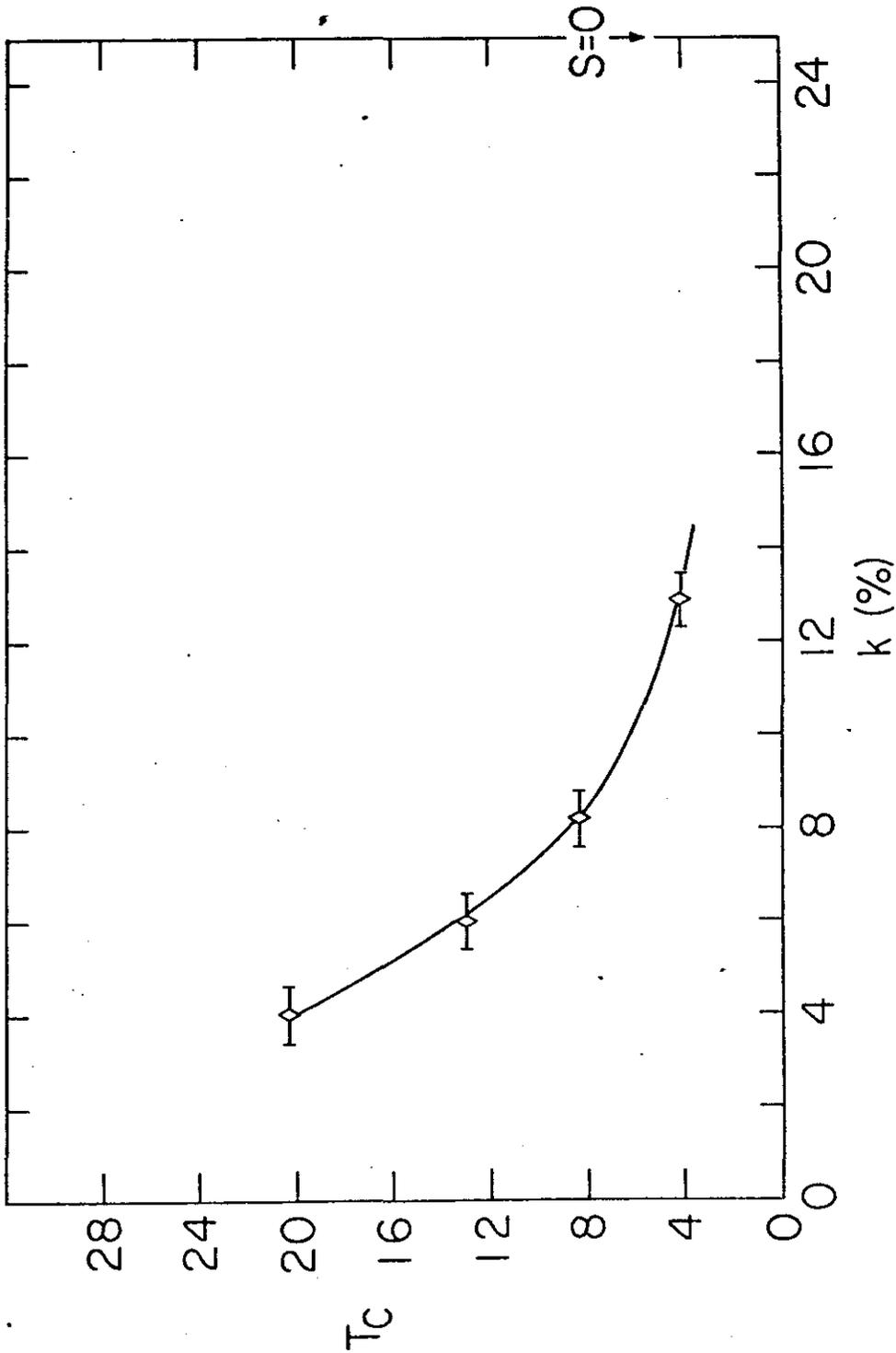
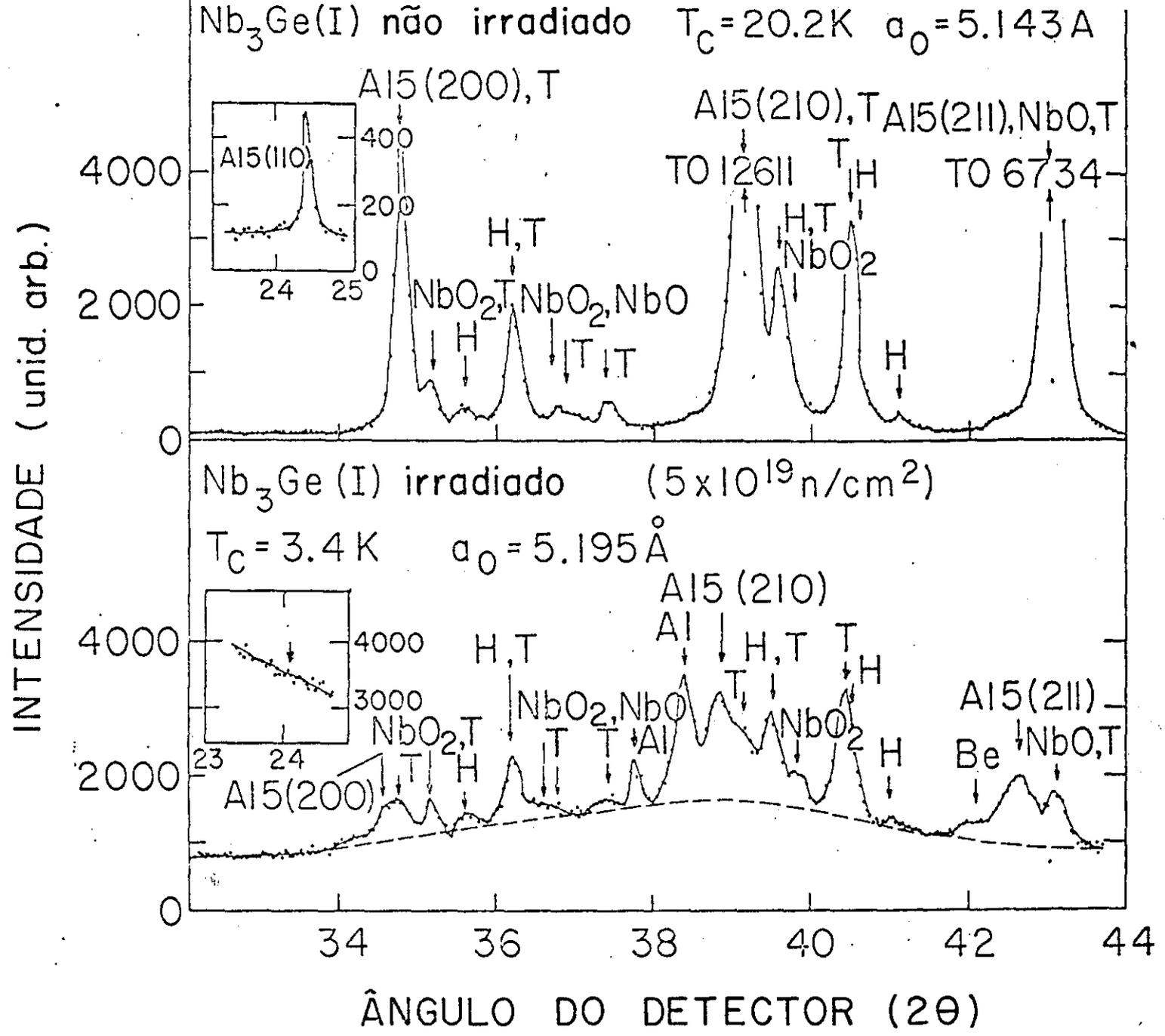


Fig. 9

FIG. 10



irradiado. Uma grande expansão pode ser observada dos picos A-15 e agora é também observada uma expansão nos parâmetros de rede do Nb_5Ge_3 tetragonal ($a = 10,20 \pm 0,01\text{\AA}$ e $c = 5,16 \pm 0,005\text{\AA}$)⁽⁴⁶⁾. Do pequeno quadro da fig.10 podemos ver que agora o pico diferença(110) está completamente coberto pela estatística do background. À altos ângulos os picos são largos e fracos como observado pelos filmes de raio-x, e não se pode obter um valor para o parâmetro de ordem já que nenhum pico diferença está resolvido.

Um outro material preparado por CVD, designado $\text{Nb}_3\text{Ge(IV)}$, tinha como-depositado um grande a_0 de $5,202\text{\AA}$ (fig.6) e um baixo T_c de $3,5\text{K}$ ($\Delta T_c = 0,4\text{K}$)(fig.5). É interessante notar que estes parâmetros são muito semelhantes aos do Nb_3Ge irradiado até a região de saturação, somente obtido por um processo diferente. O espectro de difração mostra que este material possui cerca de 3% em peso de Nb_5Ge_3 tetragonal. Um pequeno pico adicional foi observado com um espaçamento-d de $2,40\text{\AA}$ e uma intensidade de 2-3% da intensidade do pico mais intenso da fase A-15. Este pode plausivelmente surgir de um sub-óxido de Nb com composição aproximada de Nb_6O ⁽⁴⁷⁾, entretanto nenhum outro pico característico desta fase pode ser observado. O refinamento das intensidades A-15 corrigidas para o Nb_5Ge_3 tetragonal nos dão um conjunto de fatores de ocupação em função da composição que são apresentados na tabela IX. Apesar de não existir suficiente material para uma análise química, o alto a_0 e o baixo T_c fortemente sugerem que a concentração de Nb é significativamente maior que 83% at, e os resultados resumidos na tabela IX são assim indicativos de pouca ou nenhuma ocupação das posições do Nb por Ge.

TABELA IX

Os parâmetros do Nb₃Ge(IV) como depositado (a_o = 5,202Å, T_c = 3,5K). K é a porcentagem das posições Nb ocupadas por Ge, B é o fator de Debye-Waller.

Composições Assumidas (% at.Nb)

	84	86	88
k (%)	4.3 (4)	2.2 (4)	0.2 (4)
B (Å ²)	0.6 (1)	0.6 (1)	0.6 (1)

Fator R = 0.019 Fator R com peso = 0.036

Em contraste com o decréscimo de T_c com o tratamento térmico descrito anteriormente (fig.3), o T_c das amostras irradiadas com neutrons é recuperável próximo a seu valor não irradiado com o tratamento térmico. A fig.11 mostra os resultados do tratamento isócrono do $Nb_3Ge(I)$ que foi irradiado a três diferentes doses 7×10^{18} , $2,6 \times 10^{19}$ e $5 \times 10^{19} n/cm^2$ e onde o T_c do material não irradiado ($T_c = 20,2K$) havia sido decrescido para 12,3K, 4,2K e 3,4K respectivamente. Os resultados apresentados são para tratamentos sucessivos da mesma amostra por um período de duas horas nas temperaturas indicadas. Muito pouca recuperação de T_c é observada na região de temperatura entre $200^\circ C$ e $400^\circ C$. Acima de $400^\circ C$ a recuperação de T_c progride e a taxa de recuperação é menor para as doses baixas. Os valores finais de T_c a $750^\circ C$ também dependem das doses, sendo menor para doses altas⁽⁴⁸⁾.

Os resultados para o tratamento isotérmico do $Nb_3Ge(I)$ estão mostrados na fig.12. Estes dados foram obtidos de uma única amostra irradiada a $2,6 \times 10^{19} n/cm^2$. A temperatura de tratamento foi escolhida a $550^\circ C$, que é aproximadamente a temperatura onde ocorre a máxima taxa de aumento de T_c no tratamento isócrono para esta mesma dose. Nesta temperatura a recuperação de T_c em função do tempo é gradual, atingindo 60% de seu valor não irradiado após 6 horas e 80% após 4 dias.

Também tirou-se o espectro de difração da amostra de $Nb_3Ge(I)$ irradiada a $5 \times 10^{19} n/cm^2$ (veja fig.10) e com tratamento isócrono até $750^\circ C$ (ponto indicado por uma seta na fig.11) e parte deste espectro é mostrado na fig. 13. Esta amostra tem um T_c de 15,0K ($\Delta T_c = 1,7K$) e a_0 de $5,148 \pm 0,002 \overset{0}{A}$. Observou-se

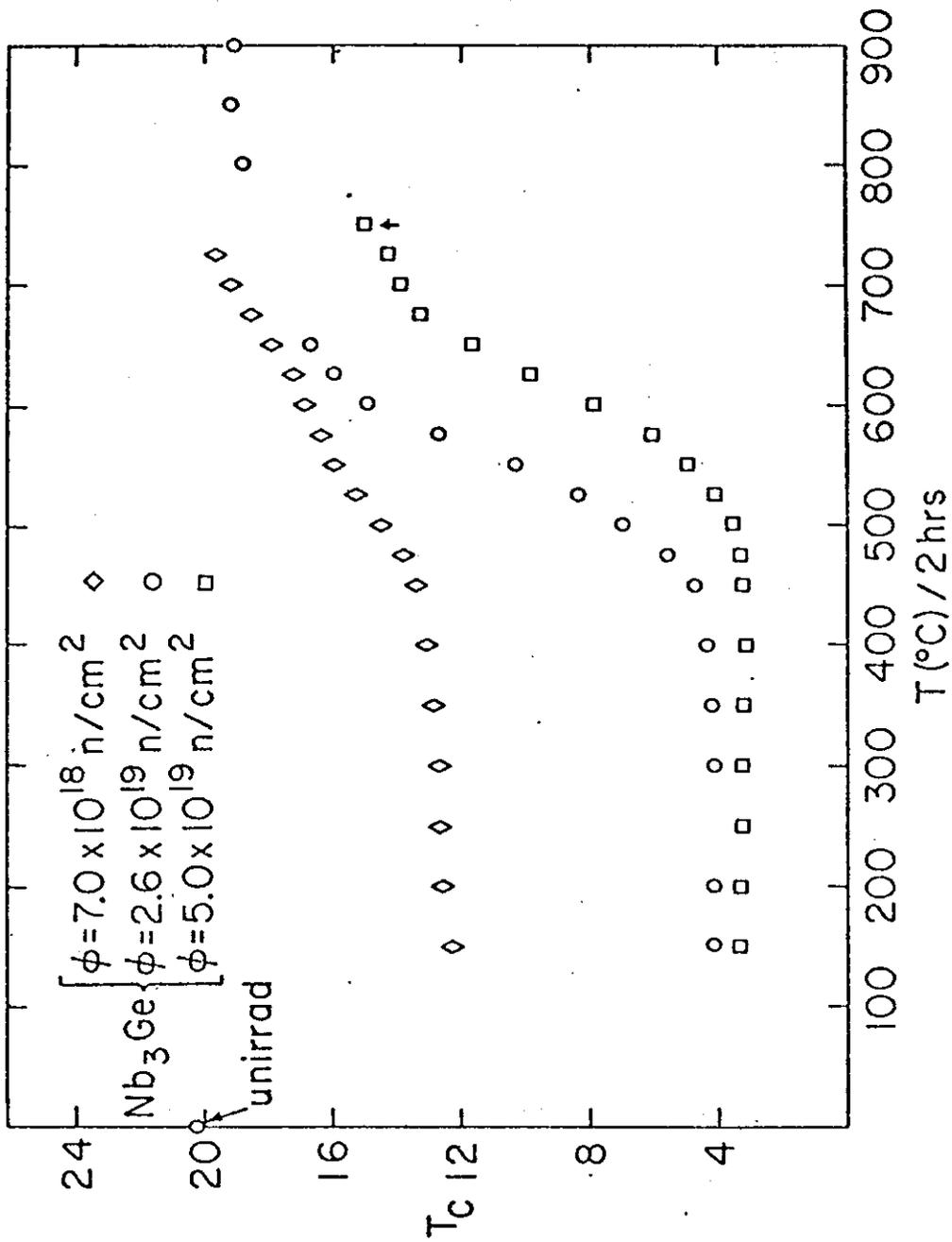


Fig. 11

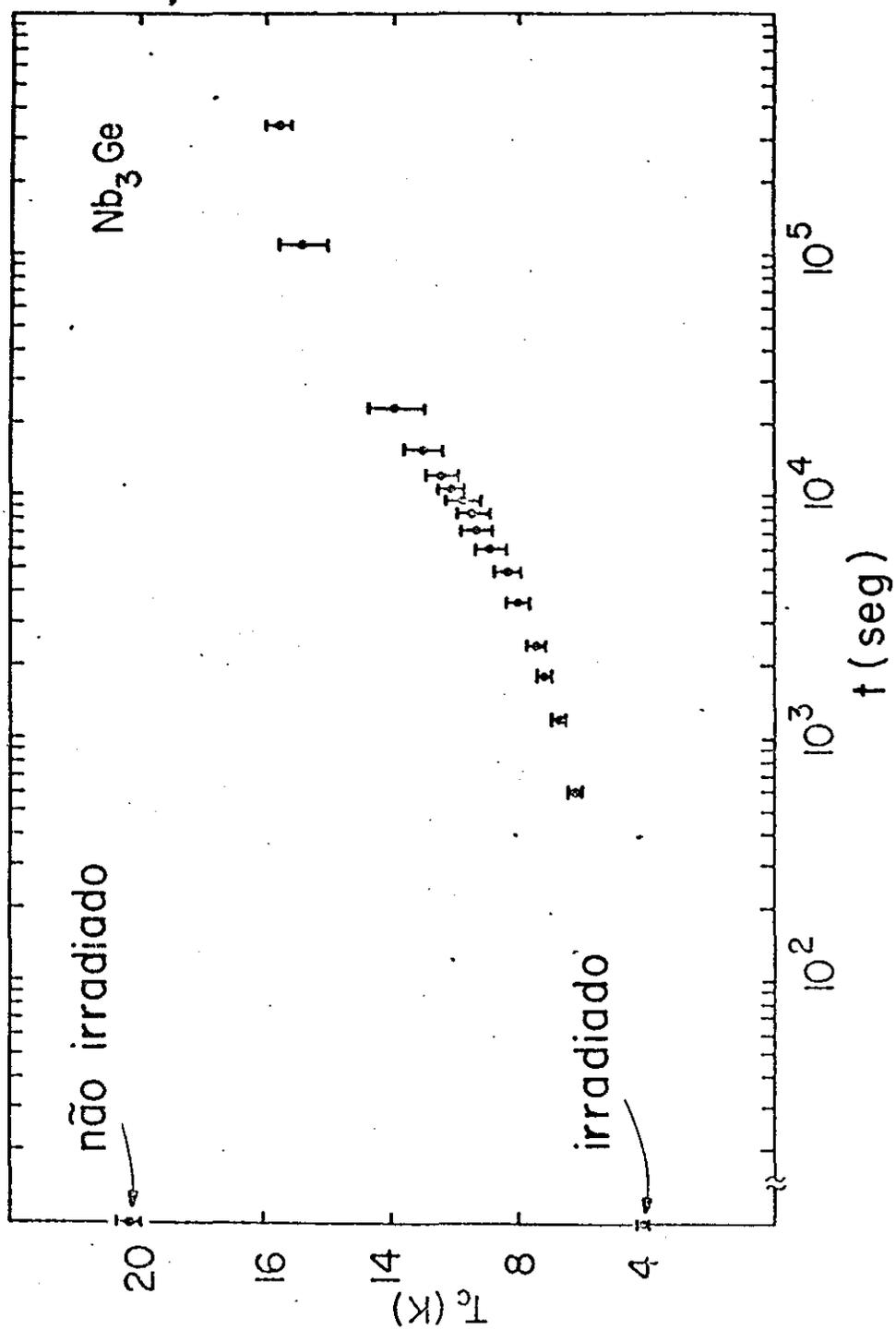


Fig. 12

Nb₃Ge(I) irradiado (5×10^{19} n/cm²) e
tratada (750 °C).
 $T_c = 15.0$ K $a_0 = 5.148$ Å

INTENSIDADE (unid. arb.)

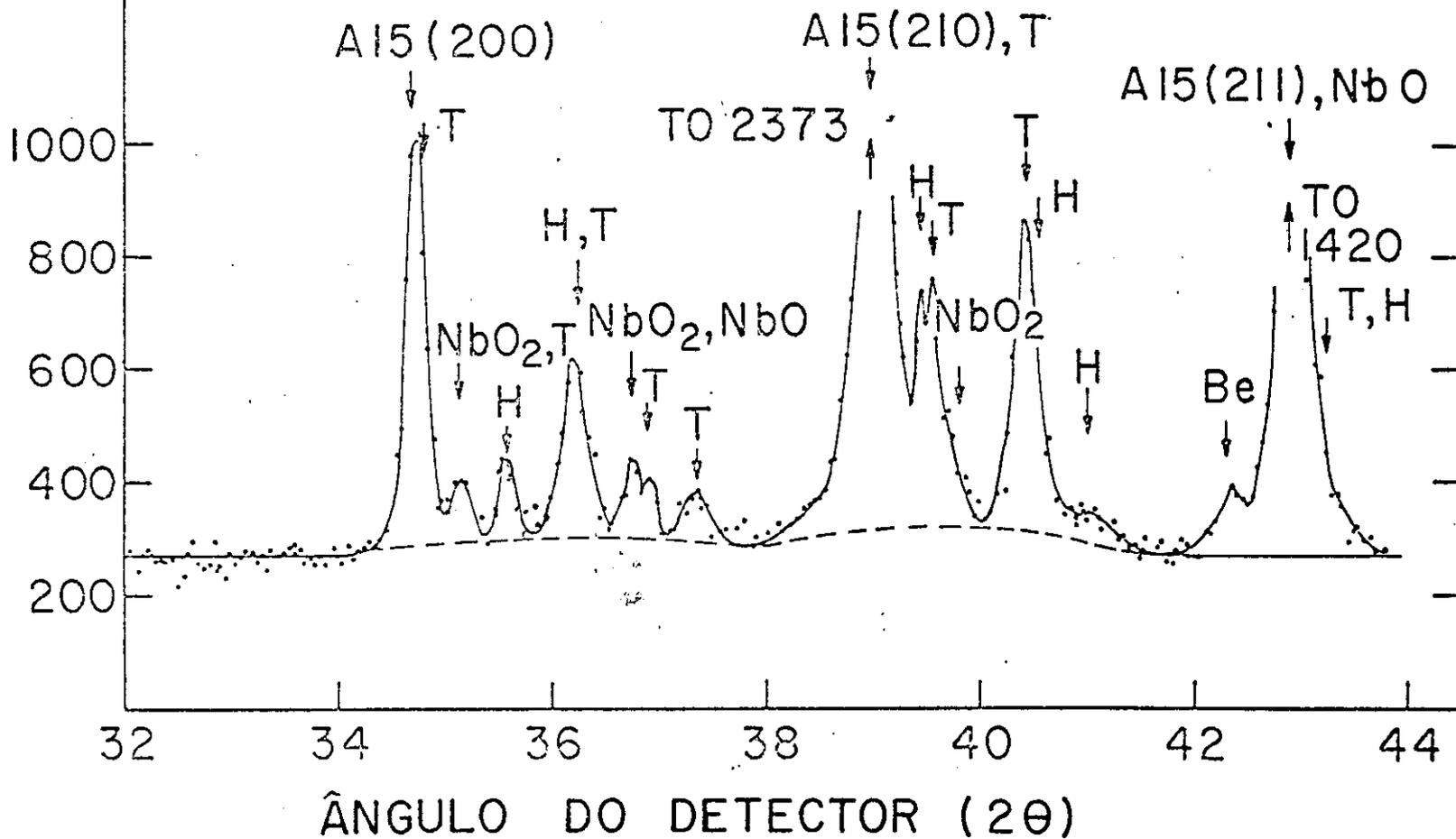


FIG. 13

um aumento na quantidade de Nb_5Ge_3 tetragonal e NbO e um decrêscimo de NbO_2 . Este último comportamento é muito semelhante ao observado no estudo do $\text{Nb}_3\text{Ge(II)}$ com tratamento térmico, e com estas mudanças nas quantidades das fases secundárias, a estequiometria da fase A-15 fica mudada em 1,5% at (76 → 77,5% at Nb). Os parâmetros finais para estas duas composições são dados na tabela X. Destes resultados podemos ver que não somente o parâmetro de rede, mas também o parâmetro de LRO, é recuperado com a recuperação de T_c .

Nb-Al: A fase A-15 do sistema Nb-Al foi pela primeira vez descrita por Wood et al.⁽⁴⁹⁾ e Corenzwit⁽⁵⁰⁾ que encontraram ser esta supercondutora a 18K. Desde então, vários estudos^(17,51-60) se dedicaram a dependência de T_c com a estequiometria. Entretanto, alguns resultados conflitantes permanecem, particularmente com respeito a extensão do "range" de homogeneidade da fase A-15 a altas temperaturas. Dos diferentes "ranges" de homogeneidade propostos na literatura^(40,61-63), os dois mais correntemente aceitos são os propostos por Lundin e Yamamoto⁽⁴⁰⁾ e Sveschnikov et al.⁽⁶³⁾. Na fig. 14 mostramos o lado rico em Nb destes dois diagramas (linhas cheias, ref.63 e linhas pontilhadas, ref.40). De acordo com Lundin e Yamamoto⁽⁴⁰⁾ a fase A-15 se forma periteticamente a 1960°C com uma composição $\text{Nb}_{75}\text{Al}_{25}$, da solução sólida de nióbio (23,0% at. Al) e líquido (32,0% at. Al). O "range" de homogeneidade da fase A-15 se estende a ambos os lados da composição estequiométrica. A máxima solubilidade desta fase é 32,0% at. Al a 1870°C no lado rico em Al e 17,5% at. Al a 1000°C no lado rico em Nb. De acordo com Sveshnilov et al.⁽⁶³⁾ a

TABELA X

Nb₃Ge(I) irradiado ($\phi t = 5 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$) e com tratamento isócrono até 750°C ($T_c = 15.0\text{K}$, $a_o = 5.148 \pm 0.002\text{Å}$)

	76 at.% Nb	77.5 at.% Nb
X	0.09 (2)	0.04 (2)
S _A	0.88 (4)	0.94 (4)
S _B	0.83 (4)	0.82 (4)
B(Å ²)	0.4 (3)	0.4 (3)

Nb₃Ge(I) não irradiado ($T_c = 20.2\text{K}$, $a_o = 5.143 \pm 0.003\text{Å}$)

	76 at.%Nb
X	0.06 (2)
S _A	0.92 (3)
S _B	0.87 (3)
B(Å ²)	0.3 (2)

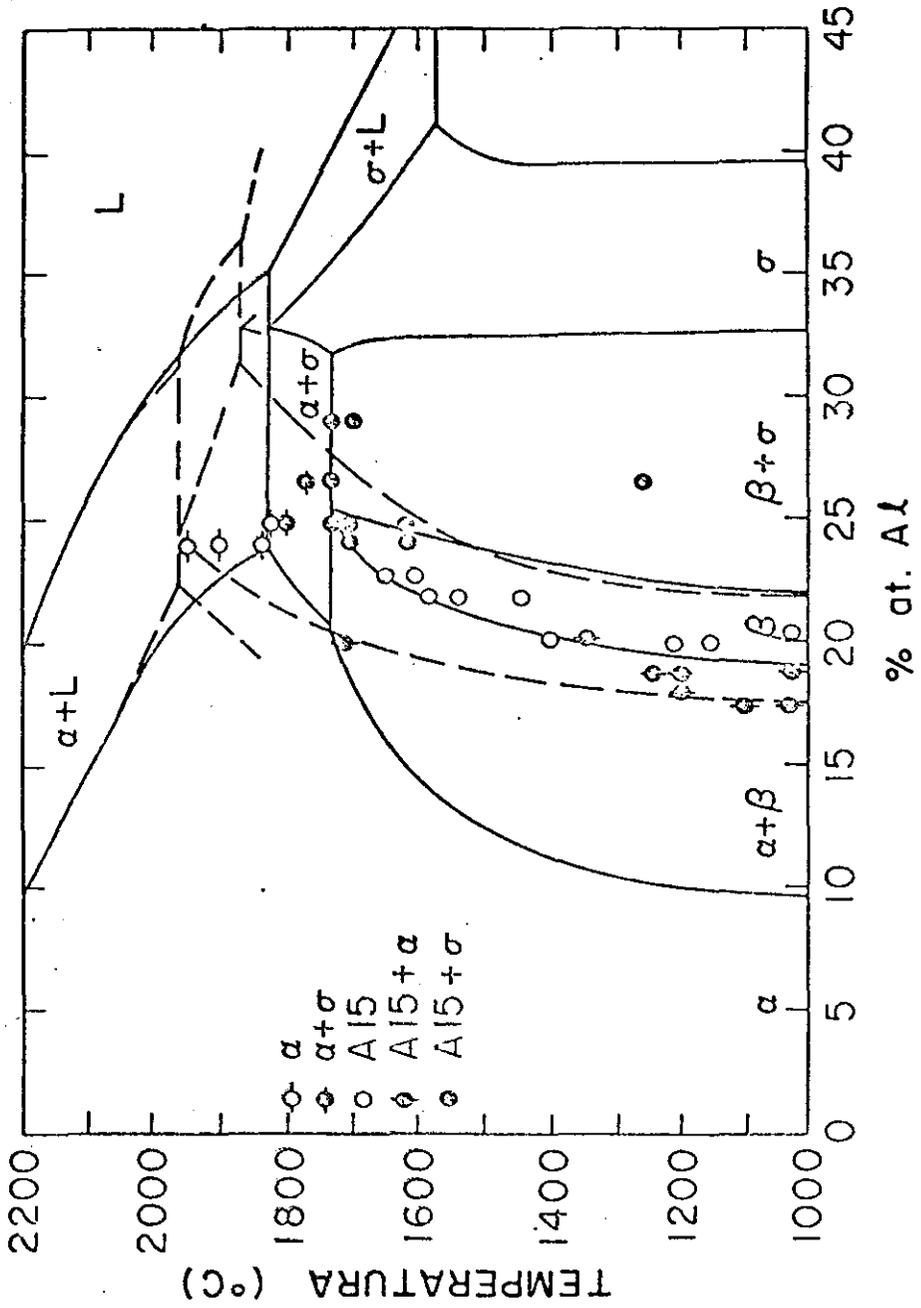


Fig. 14

fase A-15 se forma por uma reação peritectóide ($\alpha + \sigma$) a 1730°C com a composição $\text{Nb}_{74}\text{Al}_{26}$. Aqui o range de homogeneidade é somente a metade do de Lundin e Yamamoto, indo de 26% at. Al a 1730°C até 19% at. Al a 1000°C . Como estes dois ranges de homogeneidade são tão diferentes é difícil continuar qualquer estudo deste sistema sem antes fazer uma análise cuidadosa do diagrama de fase em equilíbrio nesta região, com amostras bem caracterizadas. Uma tentativa para atingir isto, é a primeira parte deste estudo.

Entre 17,4% at. Al e 29,4% at. Al, foram preparadas treze amostras com composições diferentes e submetidas a uma série de tratamentos térmicos (a preparação de amostras, os tratamentos térmicos e as técnicas de resfriamento foram descritas no capítulo II). A homogeneidade e as fases presentes nas amostras foram identificadas com filmes de raio-x, espectros de difração, micro-sonda e análises metalográficas. Alguns dos resultados estão representados na fig. 14. Foi observada uma forte dependência do tratamento térmico com a composição. Tratando uma amostra com uma composição próxima a estequiométrica acima de 1800°C por 3 a 5 minutos seguida de um resfriamento rápido resulta em uma única fase de solução sólida de nióbio. Tratando esta amostra (mesma composição) entre 1800°C e 1730°C por 5 minutos seguida de um resfriamento rápido resulta em uma solução sólida de nióbio mais a fase sigma (Nb_2Al). Os mesmos resultados foram observados para uma amostra com 27% at. Al. As análises de perda de peso indicaram que as pequenas perdas observadas não podem ser responsáveis pelas grandes mudanças na composição necessárias para explicar estes resultados. Gostaríamos, também,

de salientar aqui, que as mesmas amostras tratadas a estas temperaturas, mas esfriadas por radiação mostram as fases A-15 mais sigma com um traço ou nenhuma solução sólida de nióbio, Estes resultados podem ser entendidos claramente em termos de diagrama de equilíbrio proposto por Sveshnikov et al. ⁽⁶³⁾, mas eles estavam em desacordo com Lundin e Yamamoto onde todas estas amostras deveriam apresentar unicamente a fase A-15.

Os tratamentos térmicos por períodos longos a temperaturas médias (1730°C-1000°C) em amostras fora da estequiometria no lado rico em Nb resultam em A-15 ou A-15 mais solução sólida de nióbio (figs. 15-18), enquanto que nas amostras próximas a estequiometria e no lado rico em Al, todas resultam em A-15 mais sigma (figs. 19-22). Das amostras fundidas e sem tratamento térmico posterior, apenas a amostra com 21,9% at. Al apresenta unicamente a fase A-15. Com tratamentos térmicos apropriados pode se obter uma única fase A-15 também nas amostras com 20,2, 23 e 23,2% at. Al. Pode-se observar das micrografias das figs. 19-20 que a quantidade da fase sigma começa a aumentar com o aumento da concentração de Al a partir de 24,5% at. Al. Esta última amostra tem cerca de 6% da fase sigma, resultando em uma composição corrigida de 24,1% at. Al. Grande esforço foi concentrado em tratar esta amostra e outras próximas da estequiometria (25,3 e 25,4% at. Al) na região entre 1700°C e 1730°C onde Sveshnikov et al. encontraram uma única fase A-15. No entanto, não obtivemos sucesso, pois a fase sigma sempre precipitava. É possível que isto se deva ao fato da composição estequiométrica ser metaestável a baixas temperaturas e a técnica de resfriamento usada aqui não ser suficientemente rápida para prevenir precipitações ou então, a composição estequiométrica não existe no

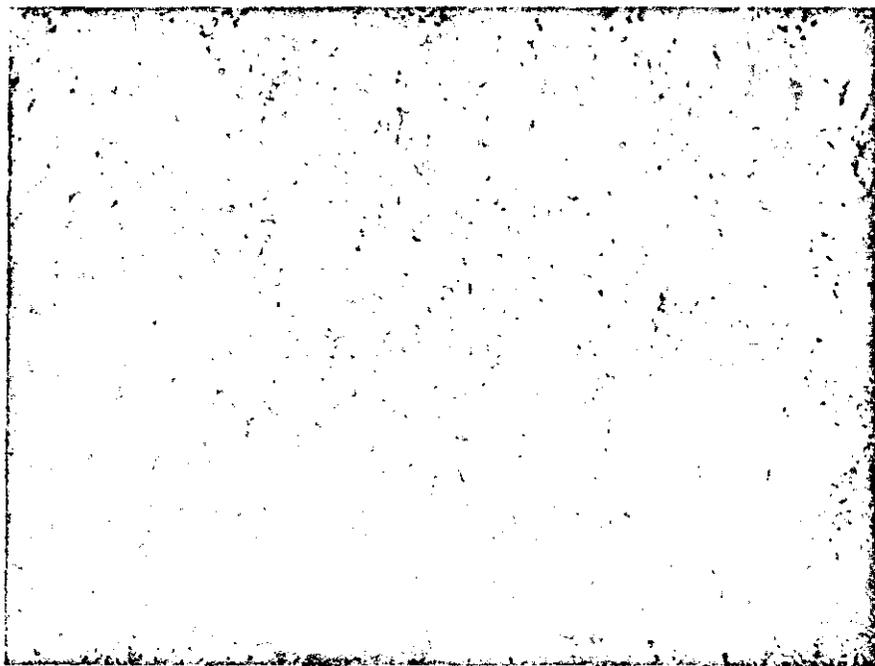


FIG. 15 - Nb_{81,3}Al_{18,7}; tratada 8 días 1030°C + 1 semana
750°C, anodizada em ácido cítrico diluído(5 seg.)
+ataque químico: HF 10%(15 seg), matriz-Nb_{SS}
(azul); A-15 rosa, 400X.



Fig. 16 - Nb_{79,8}Al_{20,2}; tratada 42 hs. 1350°C+1 semana
750°C, anodizada em ácido cítrico diluído(5 seg)
+ ataque químico: HF 10%(15seg); A-15, 400X.

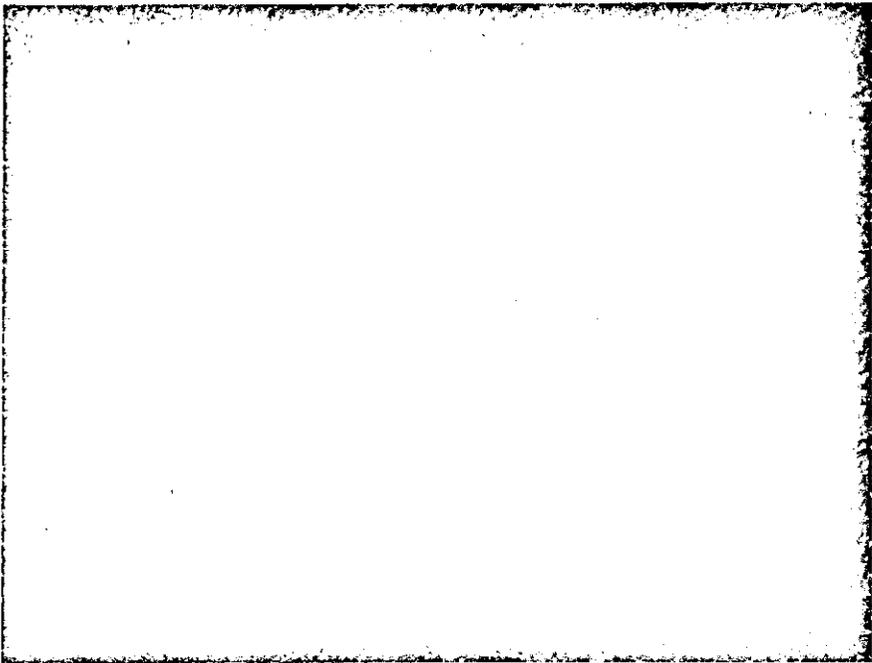


FIG. 17 - Nb₇₇Al_{21.9}; tratada 17 hs. 1550°C+1 semana 750°C,
ataque químico: Cr O₃+HF(10 min.) A-15, 400X.



FIG. 18 - Nb₇₇Al₂₃; tratada 12 hs. 1650°C+203 hs. 750°C,
ataque químico: Cr O₃+HF(10 min.), A-15, 400X.



FIG. 19 - Nb_{75,5}Al_{24,5}; tratado 10 hs. 1700°C, anodizado em ácido cítrico diluído(15 seg), matriz A-15 (azul claro), σ rosado, 400X.

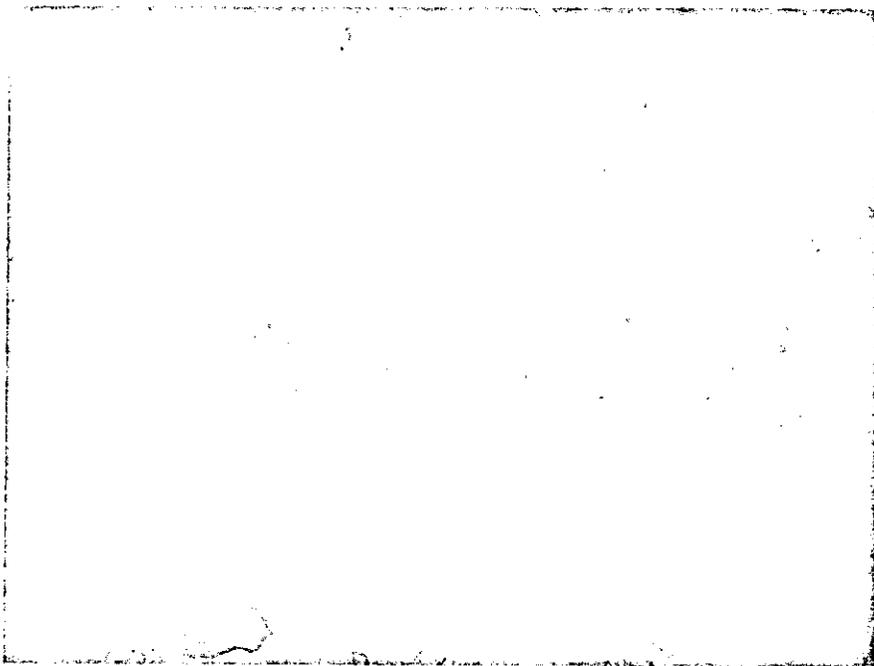


FIG. 20 - Nb_{74,7}Al_{25,3}; tratado 10 hs. 1730°C+1 semana 750°C, anodizado em ácido cítrico diluído(5 seg), matriz A-15(azul claro); σ rosado, 400X.

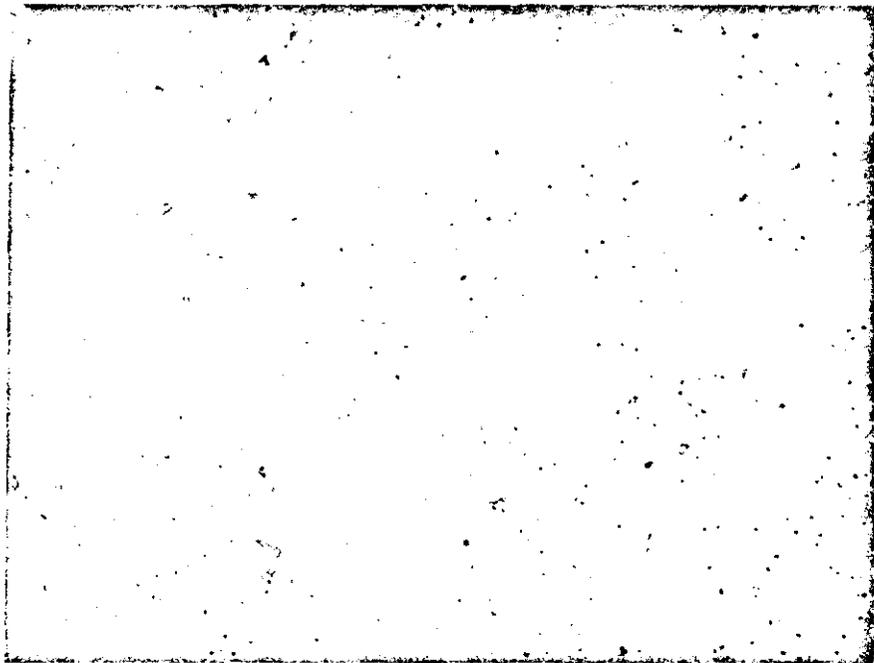


FIG. 21 - $Nb_{73}Al_{27}$; tratado 10 hs. $1730^{\circ}C$ +1 semana $730^{\circ}C$,
anodizado em ácido cítrico diluído (5 seg),
matriz A-15 (azul claro); σ rosado, 400X.

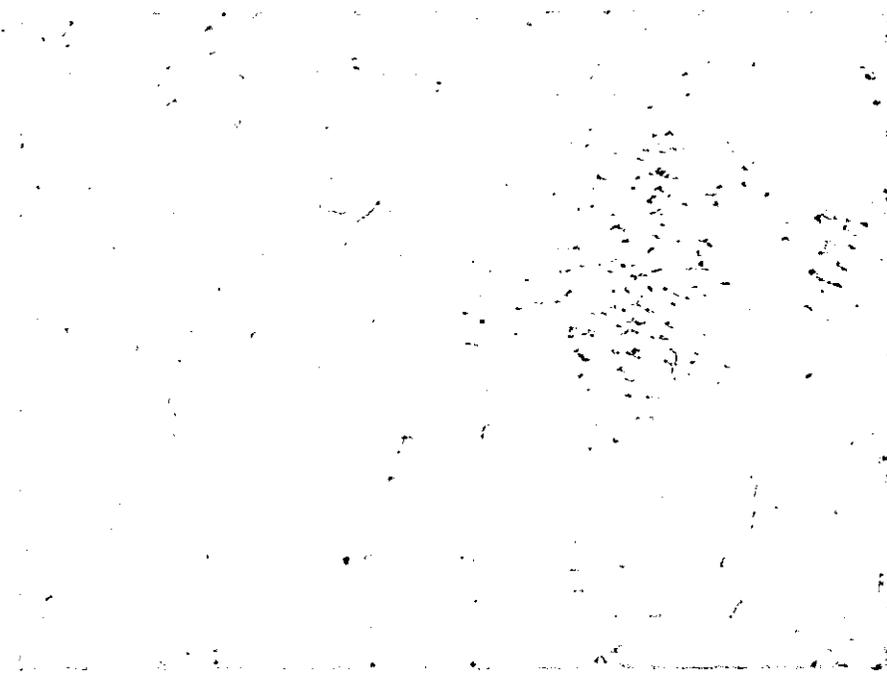


FIG. 22 - $Nb_{70,6}Al_{29,4}$; tratado 10 hs. $1730^{\circ}C$ +1 semana $750^{\circ}C$,
anodizado em ácido cítrico diluído (5 seg), matriz
A-15 (azul claro); σ rosado, 400X.

diagrama de fase em equilíbrio no sistema Nb-Al. De acordo com estes resultados o "range" de homogeneidade da fase A-15 se estende de 20% at.Al a 1030°C até 24% at.Al a 1730°C, e este "range" concorda bem mais com o diagrama de fase proposto por Sveshnikov et al. (63) do que o de Lundin e Yamamoto (40).

Mediu-se a temperatura crítica supercondutora, T_c , e o parâmetro de rede, a_0 , destas amostras e os resultados estão resumidos na tabela XI. Nas amostras fundidas, sem tratamento térmico posterior, T_c é quase independente da composição. Isto se deve provavelmente às inhomogeneidades e as grandes quantidades de fases secundárias presentes nestas amostras, sendo que este resultado muito semelhante aos obtidos por "sputtering" e resfriamentos rápidos do estado líquido (56). Após um adequado tratamento térmico a altas temperaturas e um tratamento longo a baixas temperaturas (750°C), é observada uma forte dependência de T_c com a composição (2,6K/% at.Al); como mostra a fig.23. T_c é de 10,2K a 18,7% at.Al e a 20,2% at.Al ele começa a crescer até a 18,6K a 24,5% at.Al, e continuando a aumentar a concentração de Al não aumenta T_c . Comportamento semelhante foi observado anteriormente (17,54,55,57). É também mostrado na fig.23 o parâmetro de rede destas mesmas amostras, onde podemos ver que a_0 decresce de $5,196 \pm 0,002 \overset{\circ}{\text{Å}}$ a 20,2% at.Al até $5,184 \pm 0,001 \overset{\circ}{\text{Å}}$ a 24,5% at.Al e permanece inalterado com um maior aumento na concentração de Al. Destas dependências de T_c e a_0 com composição concluimos que o "range" de homogeneidade da fase A-15 está entre 20,2 e 24,5% at.Al, concordando com os resultados metalográficos anteriores (figs. 15-22).

TABELA XI

Resumo das dadas da fase A-15 do Nb-Al

Composição	Tratamento Térmico	T _{c1}	T _{c3}	ΔT _c	a _o	Fase
Nb _{81.3} Al _{18.7}	Como fundido	16.71	15.35	1.76	N.M.	A-15+Nb _{SS}
Nb _{81.3} Al _{18.7}	10 min. 1730°C+24 hrs 1240°C+48 hrs 725°C	11.93	10.23	1.09	5.196 ±0.002	A-15+Nb _{SS}
Nb _{79.8} Al _{20.2}	Como fundido	16.79	13.94	1.32	N.M.	A-15+Nb _{SS}
Nb _{79.8} Al _{20.2}	42 hrs 1350°C+1 semana 750°C	15.84	10.46	3.59	5.196 ±0.002	A-15
Nb _{78.1} Al _{21.9}	Como fundido	17.27	16.42	1.33	N.M.	A-15
Nb _{78.1} Al _{21.9}	17 hrs 1550°C+1 semana 750°C	17.52	14.94	3.56	5.191 ±0.001	A-15
Nb ₇₇ Al ₂₃	Como fundido	17.18	17.09	0.11	N.M.	A-15+σ
Nb ₇₇ Al ₂₃	12 hrs 1650°C+203 hrs 750°C	18.66	17.71	1.36	5.186 ±0.001	A-15
Nb _{75.5} Al _{24.5}	Como fundido	17.45	17.34	0.11	N.M.	A-15+σ
Nb _{75.5} Al _{24.5}	10 hrs 1700°C+1 semana 750°C	18.67	18.60	0.11	5.184 ±0.001	A-15+σ
Nb _{74.7} Al _{25.3}	Como fundido	17.37	17.17	0.23	N.M.	A-15+σ
Nb _{74.7} Al _{25.3}	10 hrs 1730°C+1 week 750°C	18.75	18.61	0.19	5.183 ±0.001	A-15+σ
Nb ₇₃ Al ₂₇	Como fundido	17.52	17.02	0.61	N.M.	A-15+σ
Nb ₇₃ Al ₂₇	10 hrs 1730°C+1 semana 750°C	18.67	18.49	0.30	5.184 ±0.001	A-15+σ
Nb _{70.6} Al _{29.4}	Como fundido	17.18	14.74	2.23	N.M.	A-15+σ
Nb _{70.6} Al _{29.4}	10 hrs 1730°C+1 semana 750°C	18.67	18.44	0.34	5.184 ±0.001	A-15+σ

N.M. - Não medido

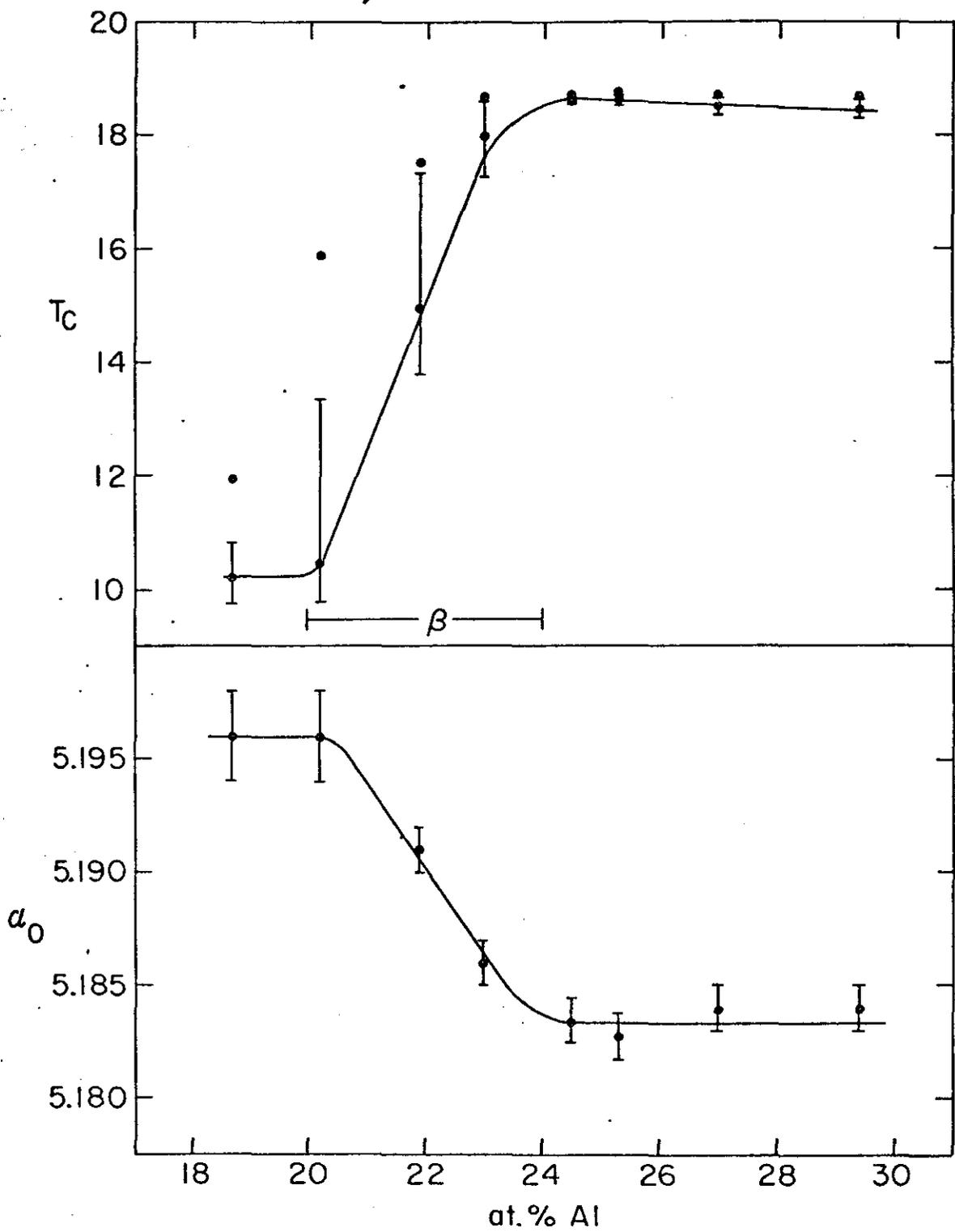


Fig. 23

O tratamento térmico a baixa temperatura normalmente aumenta T_c ($\sim 1K$). das amostras resfriadas por radiação de altas temperaturas com nenhum ou pequeno decréscimo ($\leq 0,02\%$) em a_0 , enquanto nenhuma mudança na quantidade das fases secundárias foi observada a estas temperaturas ($750^\circ C$). Entretanto, com um resfriamento rápido de altas temperaturas uma amostra com 25,4% at. Al tem seu T_c decrescido em 2,4K (de 18,5 a 16,1K) e a_0 aumentando em 0,06%. Tratando esta última amostra por 6 dias a $750^\circ C$, tanto T_c quanto a_0 recuperam seus valores originais, antes do resfriamento.

Varreduras com o difractômetro foram feitas em muitas destas amostras, e um espectro típico é mostrado na fig. 24. Esta amostra (23% at. Al) foi tratada por 12 horas a $1650^\circ C$ mais 203 horas a $750^\circ C$ e possui um T_c de 17,7K e um a_0 de $5,186 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e é constituída de uma única fase, como pode ser visto da fig. 24. Para o refinamento dos mínimos quadráticos das intensidade integradas desta amostra foi necessário tomar uma intensidade média para cada pico após cinco varreduras devido ao efeito de orientação preferencial. Este efeito foi observado em outras composições e se deve provavelmente ao grande tamanho de grão destas amostras fundidas a arco ($\sim 100 \mu m$) (veja figs. 17 e 18).

Os parâmetro finais estão resumidos na tabela XII, junto com as intensidades observadas e calculadas. Como podemos observar do fator de ocupação, não existe nenhuma posição do Nb ocupada por Al e a amostra está ordenada ao máximo valor permitido por sua composição ($S_B = 0,89 \pm 0,02$).

Fig. 24

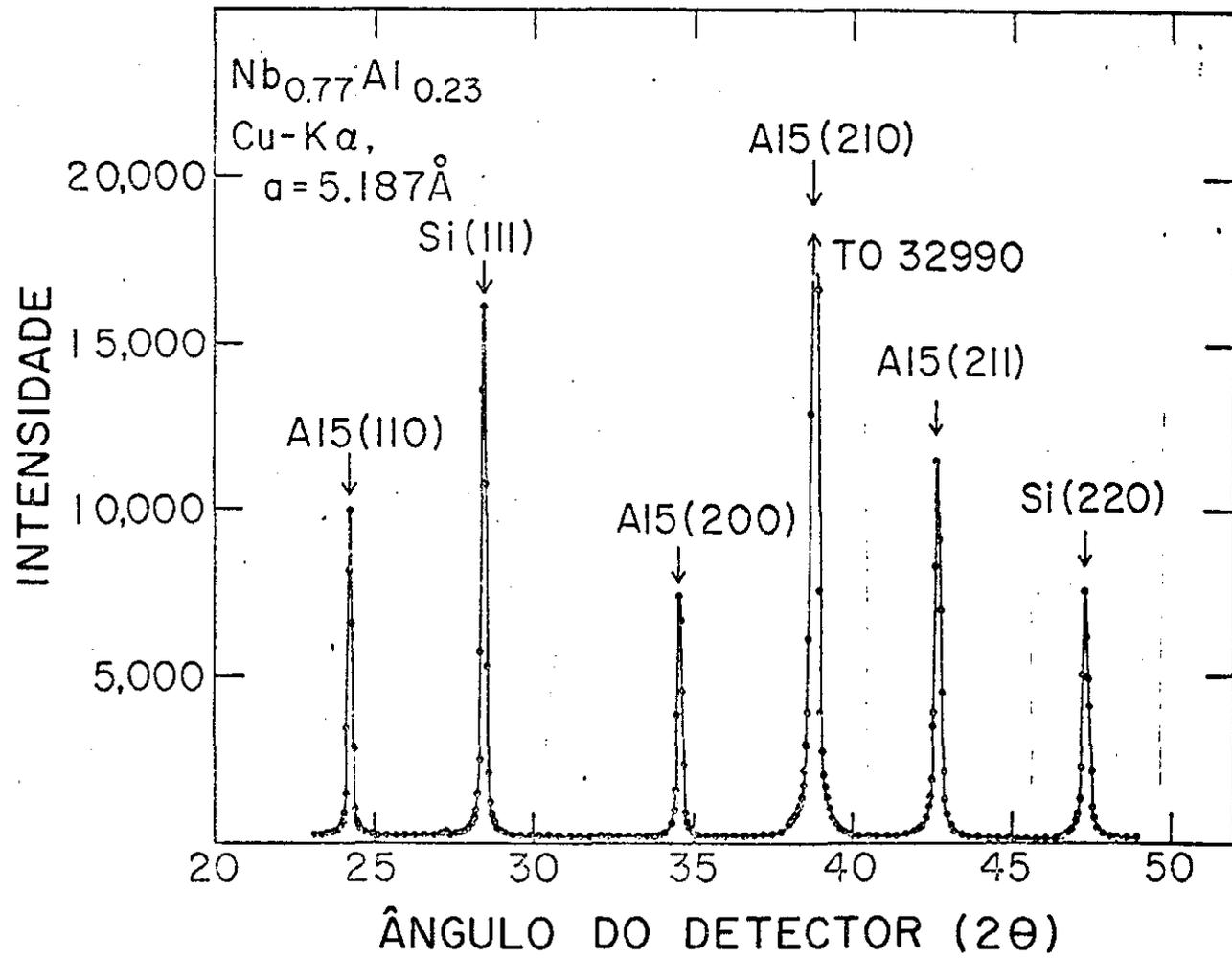


TABELA XII

Os parâmetros e intensidades do $\text{Nb}_{77}\text{Al}_{23}$ com tratamento térmico ($a_0 = 5,186 \text{ \AA}$, $T_c = 17,7 \text{ K}$). K é a porcentagem das posições Nb ocupadas por Al, B é o fator de Debey-Waller.

k (%) -0.2 (7)
B (\AA^2) 0.4 (2)

Fase	hkl	I_{calc}	I_{obs}	(σ)
A15	110	34.5	36.7	(3.5)
Si	111	65.0	66.1	(3.5)
A15	200	28.9	27.7	(3.5)
A15	210	185.0	173.5	(25.0)
A15	211	63.3	66.3	(4.5)
Si	220	42.2	39.5	(4.5)
A15	220	4.8	5.0	(1.0)
A15	310	6.6	30.1	(2.0)
Si	311	24.3		
A15	222	26.3	29.5	(4.5)
A15	320	39.0	35.8	(3.5)
A15	321	31.1	32.7	(4.0)
Si	400	6.3	6.8	(1.0)
A15	400	19.2	14.2	(2.0)
Si	331	9.3	9.5	(1.5)
A15	411	2.5	4.1	(1.0)
A15	330	1.2		
A15	420	8.7	9.4	(1.0)
A15	421	36.0	40.3	(5.0)

TABELA XII(cont.)

Fase	hkl	I_{calc}	I_{obs}	(σ)
A15	332	7.6	23.8	(5.0)
Si	422	12.6		
A15	422	1.7	1.6	(1.0)
Si	333	1.8	7.1	(1.0)
Si	511	5.3		
A15	510	1.6	4.8	(1.0)
A15	431	3.2		
A15	432	26.6	42.1	(3.5)
A15	520	13.3		
Si	440	4.5		
A15	521	11.6	13.5	(1.5)

Fator R 0.069

Fator R com peso 0.084

O efeito da irradiação de neutrons de alta energia em T_c para o Nb-Al com diferentes composições é mostrado na fig. 25 e os dados estão resumidos na tabela XIII. Estas amostras receberam um tratamento térmico diferente daqueles da tabela XI (fig. 23), resultando em um pequeno aumento na quantidade das fases secundárias e na inhomogeneidade. Mas como as dependências de T_c e a_0 com a composição diferem muito pouco dos resultados anteriores, podemos assumir que as composições destas amostras não se alteraram significativamente. A curva superior da fig. 25 mostra a dependência de T_c com a composição das amostras não irradiadas e as inferiores a das irradiadas, em termos do aumento das doses. Em cada uma destas curvas, todas as amostras com diferentes composições foram irradiadas ao mesmo tempo, para assegurar que todas recebessem a mesma dose de neutrons. Desta figura podemos observar que T_c diminui com o aumento das doses para todas as composições, mas a taxa de decréscimo de T_c é mais pronunciada quando nos aproximamos da estequiometria. Por exemplo, a amostra com 23,2% at. Al tem seu T_c de 18,29K diminuído para 13,16K após uma dose de $5,8 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$, enquanto uma amostra fora da estequiometria com 18,7% at. Al tem seu T_c de 10,15K diminuído para somente 8,78K após a mesma dose de neutrons. A altas doses ($1,0 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$), todas as composições atingem essencialmente o mesmo T_c ($\sim 3,5\text{K}$), o que é mostrado por uma linha horizontal na fig. 25. É também interessante notar que as taxas de decréscimo de T_c para as amostras com mais de 23,2% at. Al são as mesmas, o que mais uma vez vem a confirmar os resultados metalográficos anteriores, de que todas estas amostras possuem na realidade uma composição próxima a 24% at. Al. A fig. 26 mostra estes mesmos dados, mas agora em função das doses para as

Fig. 25

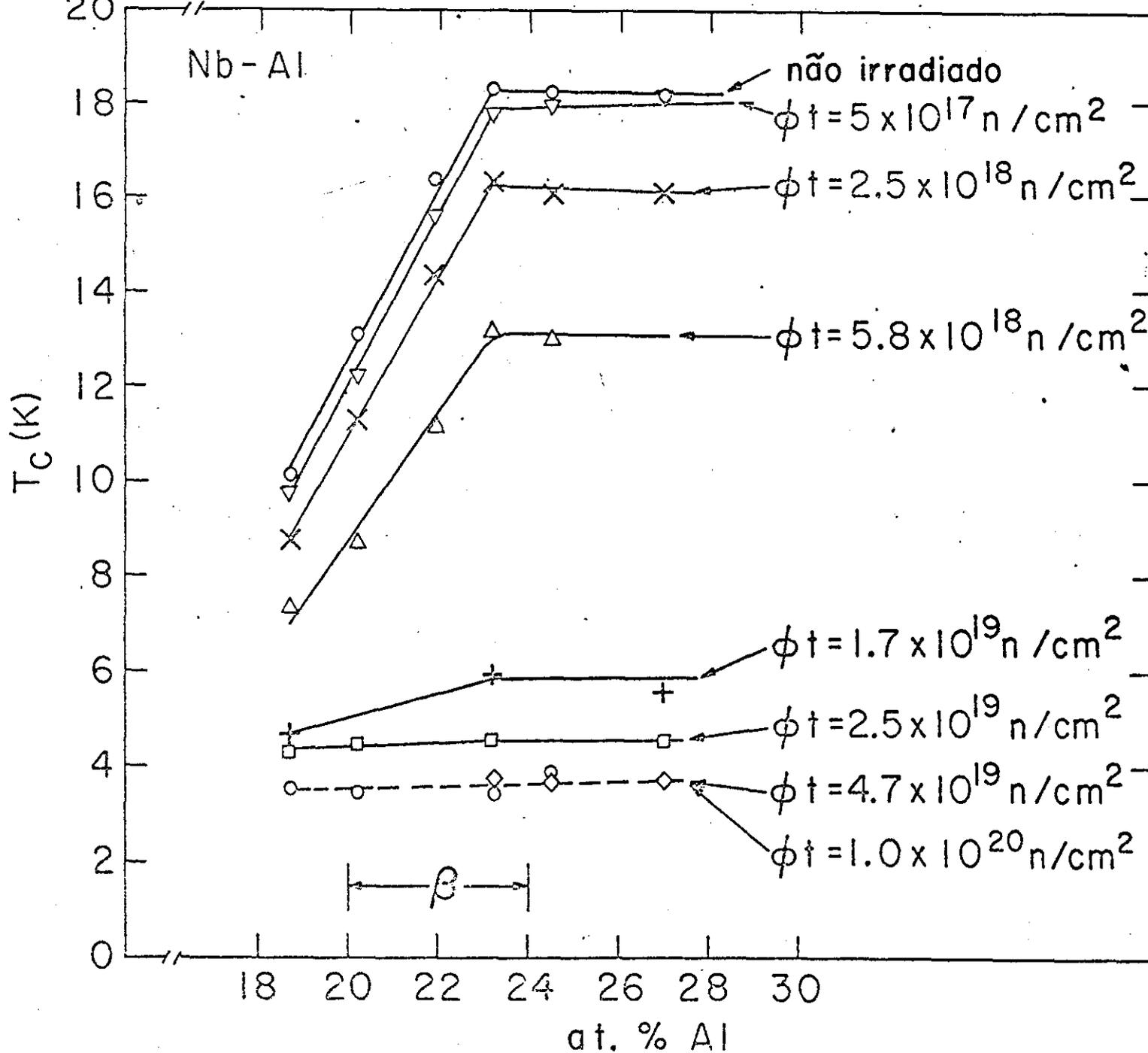


TABELA XIII

Resumo dos dados do Nb-Al Irrradiado com Neutrons

ϕt (n/cm ²)	(a)				(b)				(c)			
	Nb _{81.3} Al _{18.7}				Nb _{79.8} Al _{20.2}				Nb _{78.1} Al _{21.9}			
	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o
0	11.75	10.15	1.49	5.196±0.002	17.55	13.10	4.35	5.193±0.001	17.60	16.37	3.15	5.188±0.001
5x10 ¹⁷	11.60	9.77	1.96	-	17.21	12.23	4.74	-	16.73	15.60	2.62	-
2.5x10 ¹⁸	10.26	8.78	1.36	5.201±0.002	15.87	11.33	3.44	-	15.71	14.28	2.24	-
5.8x10 ¹⁸	7.72	7.32	0.37	5.204±0.002	12.03	8.68	2.78	-	12.10	11.18	1.28	-
1.7x10 ¹⁹	4.96	4.71	0.18	5.2105±0.002	-	-	-	-	-	-	-	-
2.5x10 ¹⁹	4.58	4.28	0.25	5.210±0.002	4.72	4.51	0.20	-	-	-	-	-
4.7x10 ¹⁹	-	-	-	5.2115±0.002	-	-	-	5.2095±0.001	-	-	-	5.2055±0.001
1.0x10 ²⁰	4.02	3.56	0.40	-	4.56	3.72	0.69	-	-	-	-	-

(a) 10 min. 1730°C + 24 hrs 1200°C + 48 hrs 725°C (A-15 + Nb_{SS})

(b) 10 min. 1720°C + 10 hrs 1410°C + 48 hrs 750°C (A-15)

(c) 10 min. 1740°C + 5 hrs 1500°C + 48 hrs 725°C (A-15)

TABELA XIII(cont.)

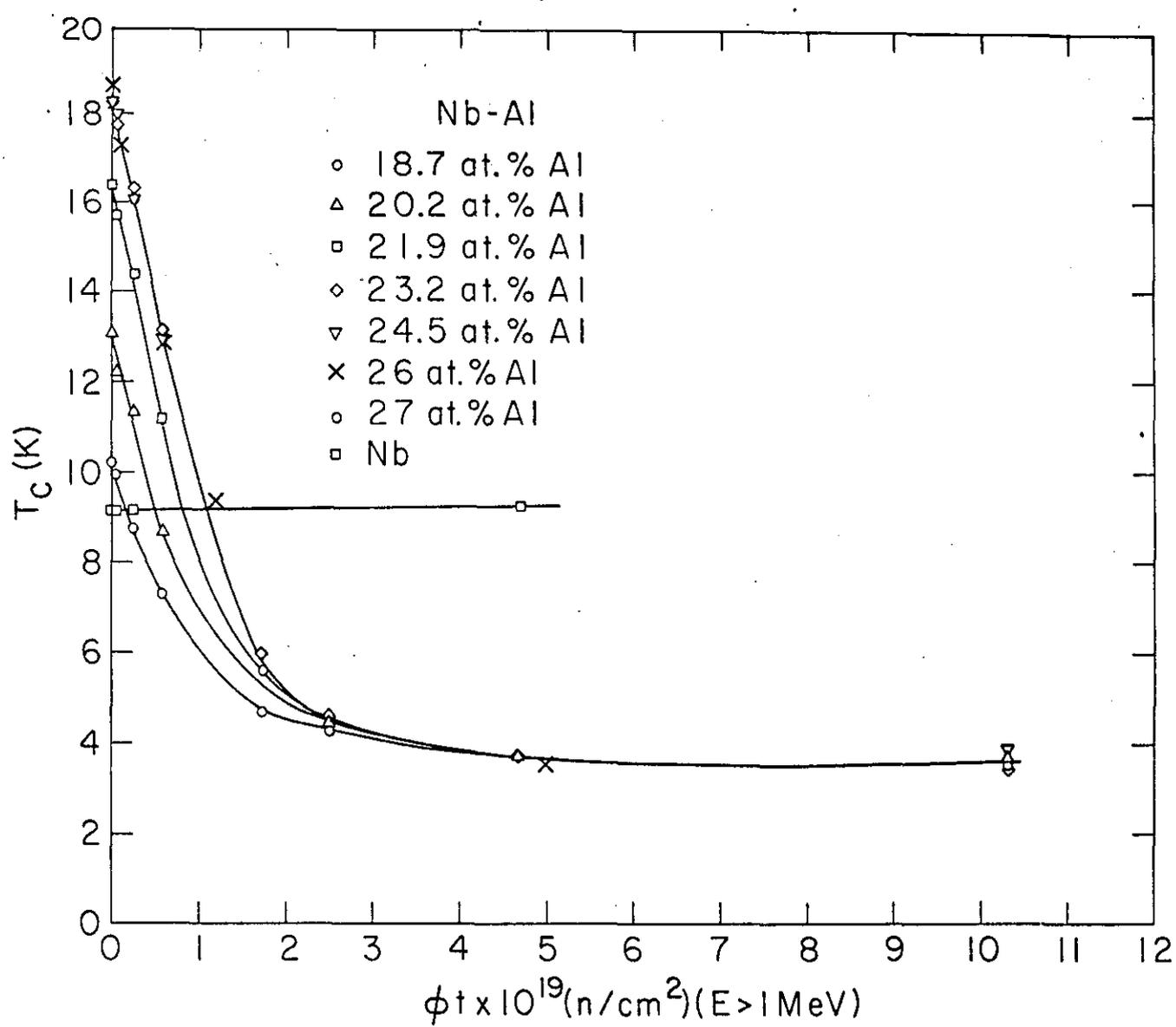
ϕt (n/cm ²)	Nb _{76.8} Al _{23.2} (d)				Nb _{75.5} Al _{24.5} (e)				Nb ₇₃ Al ₂₇ (f)			
	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o
0	18.45	18.29	0.36	5.183±0.001	18.47	18.25	0.30	5.184±0.001	18.26	18.15	0.25	5.182±0.001
5×10 ¹⁷	17.90	17.78	0.17	-	18.22	17.98	0.35	-	18.25	18.13	0.19	-
2.5×10 ¹⁸	16.45	16.32	0.54	-	16.28	16.02	0.33	-	16.40	16.11	0.38	-
5.8×10 ¹⁸	13.37	13.16	0.46	-	13.34	12.99	0.52	-	-	-	-	-
1.7×10 ¹⁹	6.12	5.98	0.17	-	-	-	-	-	5.86	5.62	0.36	-
2.5×10 ¹⁹	4.74	4.58	0.19	-	-	-	-	-	4.80	4.59	0.21	-
4.7×10 ¹⁹	4.41	3.80	0.55	-	4.48	3.75	0.69	5.2025±0.001	4.26	3.77	0.59	5.2005±0.001
1.0×10 ²⁰	4.65	3.45	0.65	-	5.92	3.92	1.67	-	-	-	-	-

(d) -15 min. 1920°C + 1 semana 750°C (A-15)

(e) -15 min. 1920°C + 1 semana 750°C (A-15 + σ)

(f) -7 hrs 1780°C + 96 hrs 750°C (A-15 + σ)

Fig. 26



diferentes composições. Aqui, podemos ver mais claramente algumas das observações anteriores (fig. 25), especialmente a larga região de saturação acima de $4,7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$, que é comum para todas as composições. Também incluímos nesta figura os resultados de Sweedler e Cox⁽⁶⁴⁾, que irradiaram com neutrons uma amostra com 26% at. Al. Podemos ver que estes dados estão em bom acordo com a curva dada pelas amostras com composição maior que 23,3% at. Al (curva superior da fig. 26). Nesta figura também incluímos os resultados obtidos com nióbio puro, onde nenhum decréscimo de T_c foi observado até $4,7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$. No entanto, observamos um decréscimo na largura das transições, ΔT_c , de 0,29K (não irradiado) para 0,09K a $4,7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$.

As larguras das transições supercondutoras, ΔT_c , para as amostras de Nb-Al (tabela XIII) mostram, em geral, nenhum ou pequeno aumento a baixas doses, mas um decréscimo significativo pode ser observado a altas doses. Com o aumento das doses, na região de saturação, parece haver um aumento de ΔT_c . Algumas destas amostras apresentam uma variação de ΔT_c um tanto aleatória que talvez esteja associado as inhomogeneidades presentes inicialmente nas amostras.

Os parâmetros de rede, a_0 , das amostras irradiadas são mostrados nas figs. 27 e 28. Na fig. 27 temos os parâmetros de rede das amostras não irradiadas e irradiadas a $4,7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ para as diferentes composições e na fig. 28 temos como a_0 se expande em função das doses para as amostras com 26⁽⁶⁴⁾ e 18,7% at. Al. Destas duas figuras vemos que para uma dada dose o parâmetro de rede é expandido por um fator constante em todas as composições (fig. 27) e que a dependência de a_0 com as doses

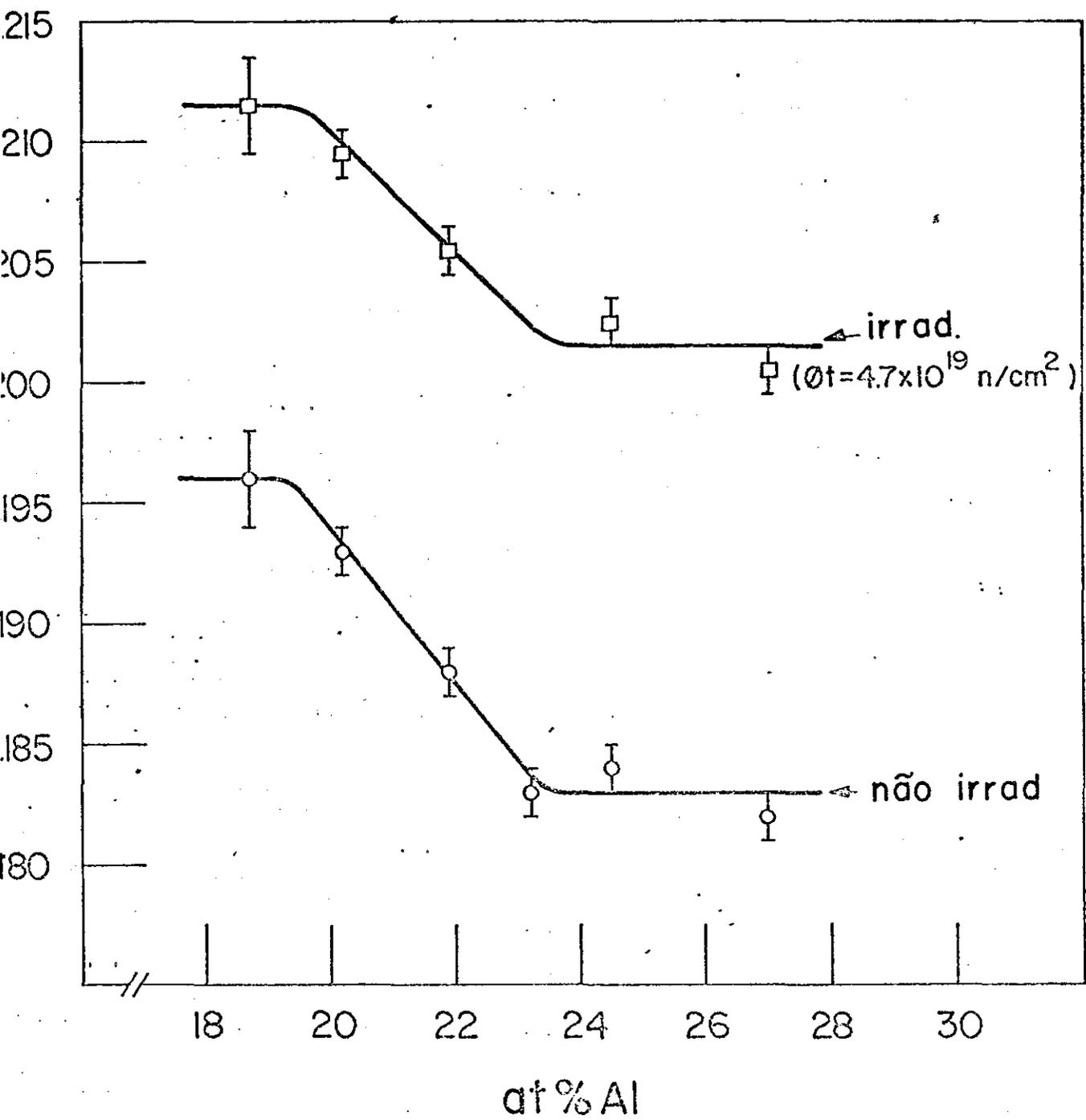


Fig. 27

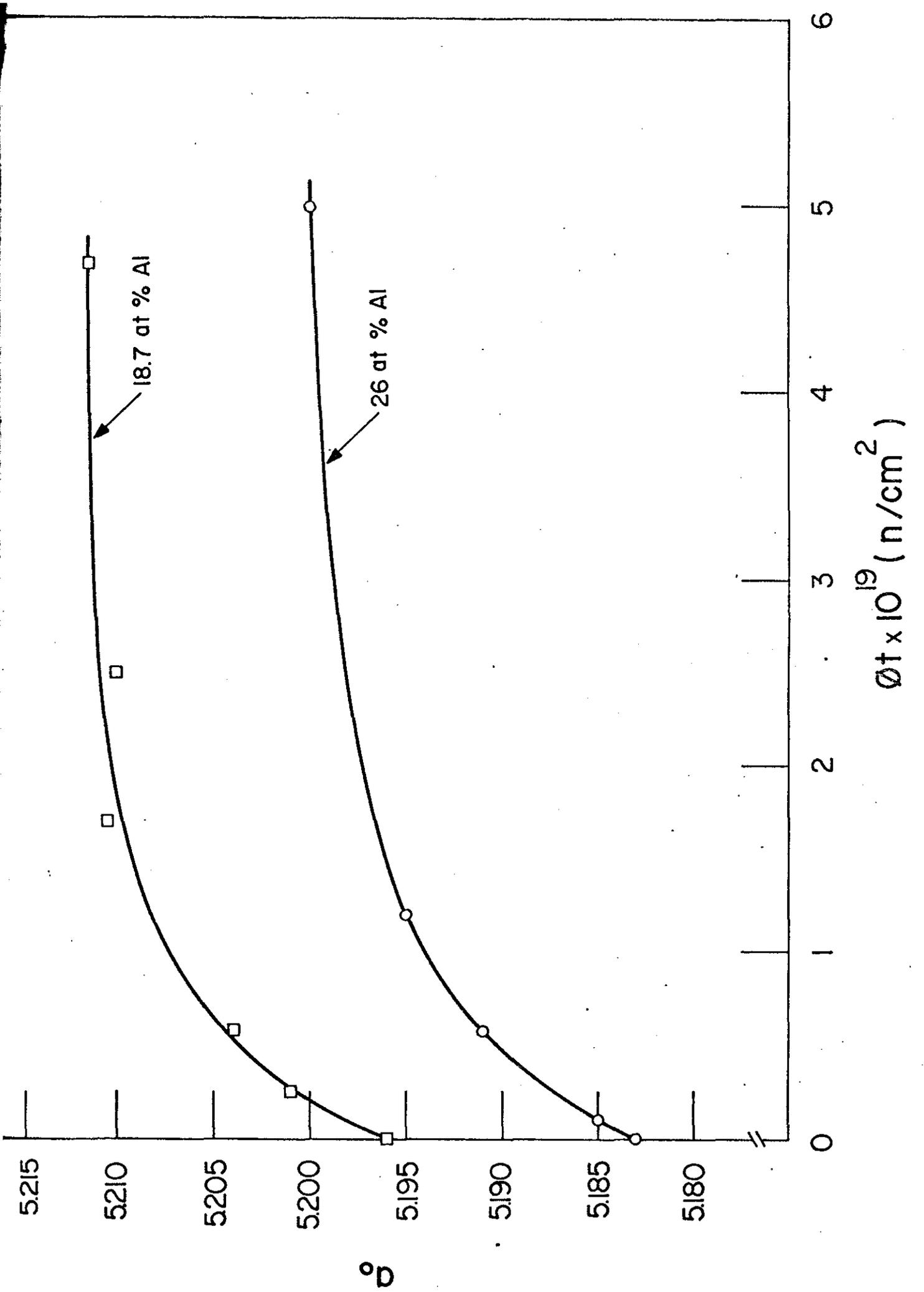


Fig. 28

é a mesma para diferentes composições (fig. 28). Estes comportamentos de a_0 estão em grande contraste com os de T_c mostrados na fig. 25 e 26.

Dos filmes de Debye-Scherrer observamos que as intensidades de todas linhas de diferença diminuem com o aumento das doses e após a dose de $4,7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ todas as linhas de diferença não eram mais visíveis nos filmes de raio-x, exceto a linha (110) que é a mais intensa das linhas de diferença. Estas observações não podem ser atribuídas ao fato de que estas linhas foram ocultadas pelo aumento do background da radiação- γ com o aumento das doses, pois outras linhas de estrutura com intensidades calculadas equivalentes ou menores que as linhas de diferença, como a linha (420), eram claramente visíveis mesmo a altas doses, onde estas linhas de diferença não eram mais observadas. Este decréscimo na intensidade das linhas de diferença com as doses implica em um decréscimo no parâmetro de ordem (LRO), que também já foi medido neste sistema⁽⁶⁴⁾. Em contraste com as observações feitas com o Nb_3Ge , neste sistema, Nb-Al , não observamos nenhum alargamento de linha, mesmo nas amostras mais altamente irradiadas. E também, não observamos nenhuma grande expansão de a_0 a altas doses (veja fig. 28).

Também tiramos um filme de raio-x do Nb puro irradiado a $1,5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$. Este filme mostrou que o parâmetro de rede b.c.c. do Nb não se alterou, no entanto mostra claramente um alargamento das linhas com ângulos grandes.

A fig. 29 mostra como o T_c de três amostras com composições diferentes (18,7, 20,2 e 23,2% at. Al) irradiadas a uma dose de $4,7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$, se recupera com o tratamento isócro

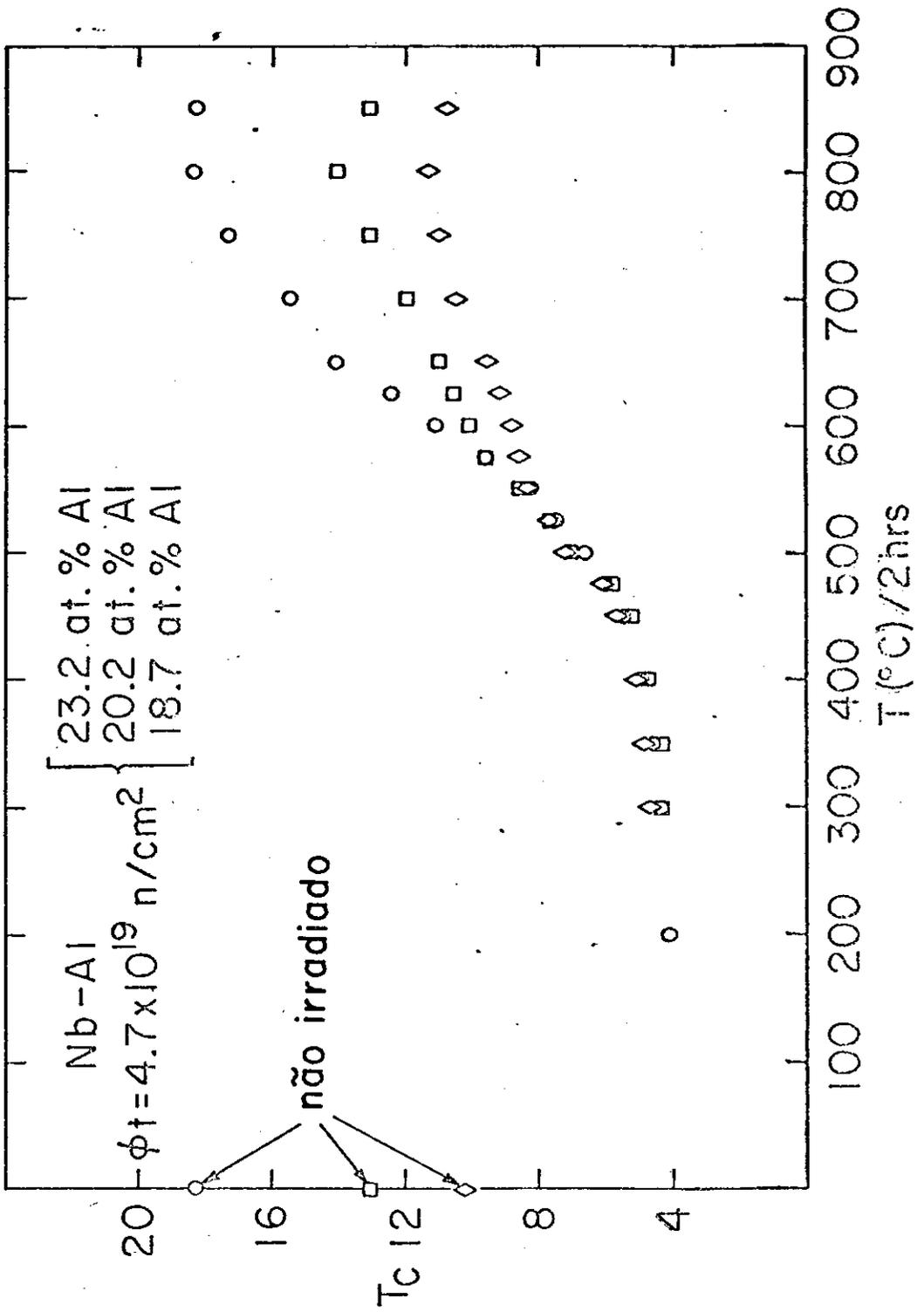


Fig. 29

no. Todas estas três amostras tem um T_c semelhante a $4,7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ e foram tratadas ao mesmo tempo durante o tratamento isócrono de duas horas. Desta fig.29 podemos observar que não existe quase nenhuma recuperação de T_c abaixo de 400°C e a esta temperatura e acima a taxa de recuperação de T_c é a mesma para todas as composições. À temperaturas mais altas ($> 575^\circ\text{C}$) as curvas se separam e os T_c das amostras tendem a seus valores originais não irradiados. A 800°C , T_c não está só completamente recuperado, mas mostra também certo aumento com relação ao valor não irradiado, em mais de 1K em alguns casos. Uma amostra não irradiada com 20,2% at.Al recebeu o mesmo tratamento isócrono que as três amostras irradiadas e nenhuma alteração em T_c ou ΔT_c foi observada até 800°C , o que talvez venha a indicar que com a irradiação tenha havido um aumento na difusão⁽⁶⁵⁾. As larguras das transições ΔT_c , das três amostras irradiada eram bem estreitas ($\sim 0,5\text{K}$) após a dose de $4,7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$, e começaram a alargar acima de 500°C e a estreitar novamente quando T_c se aproxima do seu valor final. A largura da transição a 800°C era proxima a do valor não irradiado.

Na figura 30 apresentamos o tratamento isócrono de uma amostra com 26% at.Al irradiada a uma dose de $5 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$, onde T_c e a_o foram medidos para a mesma amostra durante o tratamento. Os resultados estão apresentados em porcentagens de recuperação de T_c e a_o para uma comparação direta entre ambos. Destes resultados podemos ver que tanto o parâmetro de rede como o T_c são recuperáveis, mas as taxas de recuperação são diferentes. Por exemplo, o parâmetro de rede se recupera 15% e 50% a 300°C e 500°C respectivamente, enquanto T_c se recupera somente 1% e

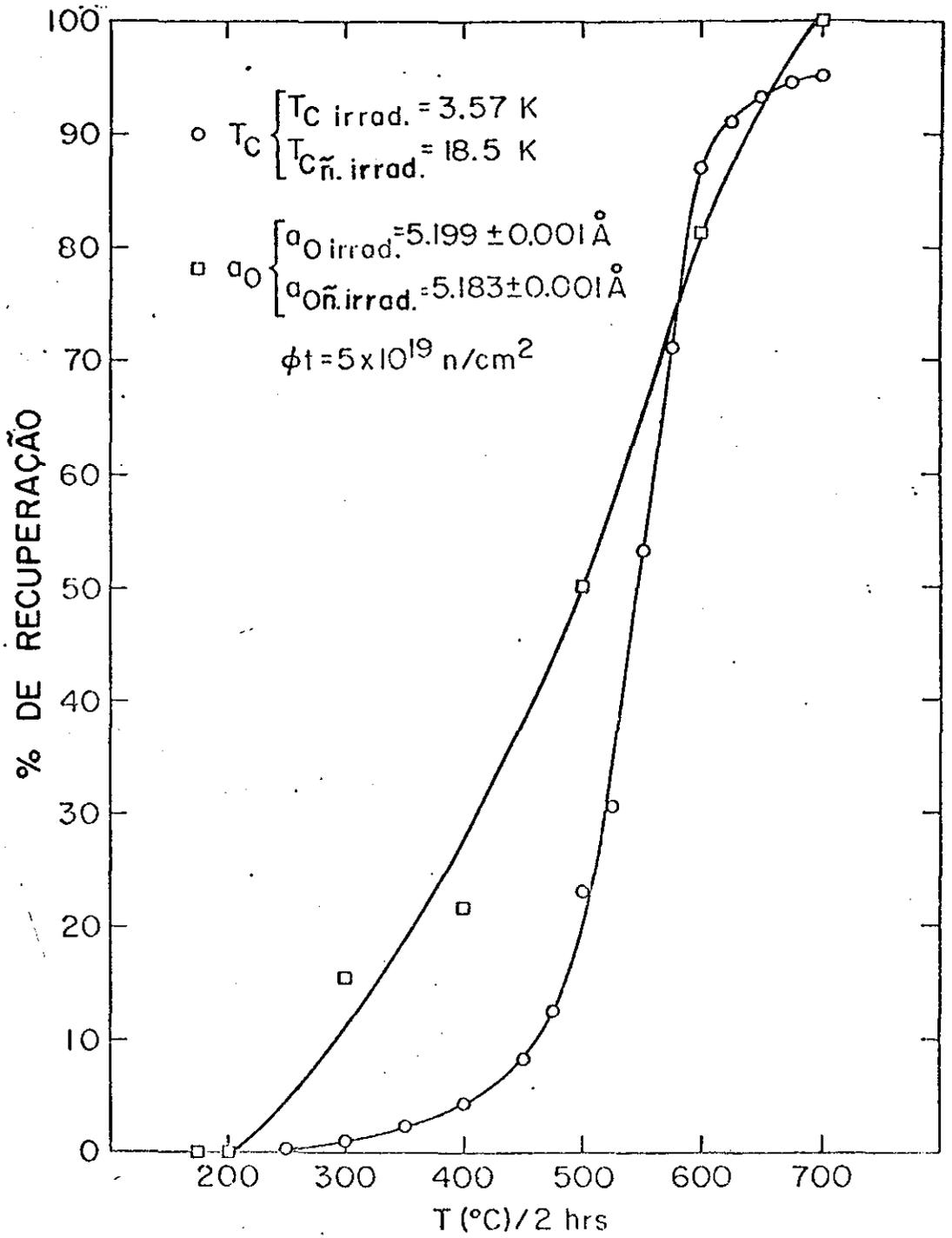


Fig. 30

23% a estas mesmas temperaturas. Estes resultados talvez reflitam a falta de correlação de a_0 com T_c para os materiais irradiados.

Nb-Pt: Na maioria dos compostos A-15 de base Nb com altos T_c como Nb-Ge, Nb-Ga e Nb-Al, é difícil e as vezes impossível preparar amostras homogêneas com uma única fase em um largo "range" de composição, e estas, estão geralmente restritas ao lado rico em Nb da estequiometria. Entretanto, Waterstrat e Manuszenski⁽⁶⁶⁾, recentemente investigaram o diagrama de fase do sistema Nb-Pt e encontraram um largo "range" de homogeneidade para a fase A-15, se estendendo de 19 a 28% at.Pt a altas temperaturas. Como o T_c do Nb₃Pt está entre 10-11K^(11,67,68) e o "range" de homogeneidade envolve ambos os lados da estequiometria, o Nb-Pt é uma excelente escolha para um estudo sistemático dos efeitos de composição e ordem nas propriedades supercondutoras destes compostos A-15.

Aqui, analisamos os efeitos de ambos, composição e ordem, em T_c e parâmetro de rede no sistema Nb-Pt. Os efeitos de ordem para diferentes composições foram investigados medindo o parâmetro de LRO para amostras com diferentes tratamentos térmicos e também usamos a desordem produzida como resultado da irradiação de neutrons com alta energia acoplado com tratamentos isôcronos.

As composições das amostras investigadas vão de 19 a 29,1% at.Pt em intervalos de 1% at. Após a fusão as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a altas temperaturas (12 horas a 1800°C), seguido de um tratamento a baixas temperaturas (10 dias a 900°C). Certas amostras foram também tratadas

a 900°C por períodos de até 40 dias, e outras foram resfriadas rapidamente de 1800°C em Ga líquido ou resfriadas por espalhamento (splat cooled) do líquido fundido. Os tratamentos térmicos para cada posição estão resumidos na tabela XIV com os correspondentes valores de T_{C1} , T_{C3} , ΔT_C e a_0 . Nas duas amostras extremas, com composições nominais 19 e 29,1% at.Pt, encontramos cerca de 5% em peso de solução sólida de nióbio (composição corrigida 19,5% at.Pt) e 1% em peso de fase sigma, respectivamente. Nas outras amostras nenhuma outra fase secundária foi detectada.

Na fig. 31 mostramos a dependência de T_C com a composição para diferentes tratamentos térmicos. Desta figura podemos ver que o T_C das amostras que receberam um tratamento a alta temperatura e mais um a baixa temperatura apresenta um pronunciado pico na composição estequiométrica, e que T_C decresce em ambos os lados da estequiometria com uma inclinação média de 1,5K por %at. As amostras tratadas por 12 horas a 1800°C, mas sem o tratamento a 900°C, mostram quase o mesmo comportamento, exceto na composição estequiométrica onde T_C é significativamente menor. É também interessante notar que para as amostras do lado rico em Pt o tratamento a baixa temperatura por 10 dias tem pouca ou nenhuma influência em T_C , enquanto nas amostras do lado rico em Nb foi observado um pequeno aumento em T_C . Entretanto, na composição estequiométrica é observado um aumento substancial (1,6K). Os tratamentos mais longos a 900°C, até 40 dias, resultam em um significativo aumento de T_C no lado rico em Nb, mas não próximo a estequiometria, ou no lado rico em Pt. Para as amostras resfriadas rapidamente de 1800°C os T_C são consideravelmente menores do que aqueles que receberam tratamentos a altas temperaturas, mas no entanto a mesma tendência geral é

TABELA XIV

Resumo dos dados para a fase A-15 do Nb-Pt .

mostra	T_{c2} (K) (a)	T_{c3} (K) (b)	ΔT_c (K) (c)	a_o (Å) (d)	Fases
0.5 ^{Pt} 19.5	2.40	2.35	0.11	5.1790	A15+5%A2 (k)
9 ^{Pt} 21	3.89	3.57	0.63	5.1725	A15 (j)
9 ^{Pt} 21	4.26	4.14	0.22		A15 (e)
9 ^{Pt} 21	5.77	4.75	1.62	5.1725	A15 (f)
9 ^{Pt} 21	7.99	6.15	3.5	5.1715	A15 (h)
7.9 ^{Pt} 22.1	5.96	5.75	0.40		A15 (e)
7.9 ^{Pt} 22.1	7.29	6.36	1.46	5.167	A15 (f)
6.9 ^{Pt} 23.1	7.43	7.34	0.18		A15 (e)
6.9 ^{Pt} 23.1	7.59	7.45	0.22	5.1635	A15 (f)
5.9 ^{Pt} 24.1	7.24	6.80	1.64		A15 (j)
5.9 ^{Pt} 24.1	8.24	8.19	0.10		A15 (e)
5.9 ^{Pt} 24.1	8.34	8.29	0.10	5.1590	A15 (f)
5.9 ^{Pt} 24.1	8.78	8.48	0.60		A15 (g)
5.9 ^{Pt} 24.1	9.13	8.62	0.89		A15 (i)
4.9 ^{Pt} 25.1	7.38	7.13	1.38	5.1555	A15 (j)
4.9 ^{Pt} 25.1	9.10	9.03	0.13		A15 (e)
4.9 ^{Pt} 25.1	10.87	10.67	0.31	5.1545	A15 (f)
4.9 ^{Pt} 25.1	11.03	10.87	0.30		A15 (g)
4.9 ^{Pt} 25.1	11.02	10.81	0.33		A15 (i)
4.9 ^{Pt} 25.1	7.12	6.13	2.69		A15 (splat co
4 ^{Pt} 26	8.42	8.28	0.28		A15 (e)
4 ^{Pt} 26	8.68	8.57	0.21	5.1515	A15 (f)

TABELA XIV(Cont.)

Amostra	T_{c2} (K) (a)	T_{c3} (K) (b)	ΔT_c (K) (c)	a_o (Å) (d)	Fases
74 ^{Pt} 26	8.73	8.56	0.35		A15 (g)
74 ^{Pt} 26	8.65	8.51	0.26		A15 (i)
73 ^{Pt} 27	7.34	7.27	0.13		A15 (e)
73 ^{Pt} 27	7.30	7.30	0.15	5.1475	A15 (f)
72 ^{Pt} 28	6.11	5.97	0.28		A15 (e)
72 ^{Pt} 28	6.11	6.00	0.23	5.144	A15 (f)
70.9 ^{Pt} 29.1	5.17	4.70	0.47		A15 (j,1)
70.9 ^{Pt} 29.1	5.19	5.07	0.23		A15 (e,1)
70.9 ^{Pt} 29.1	5.26	5.12	0.25	5.1405	A15+1% σ (f,1)
70.9 ^{Pt} 29.1	5.28	5.13	0.28		A15 (h,1)

ave

Começo da transição, T_{c2} Metade da Transição, T_{c3} Largura da Transição, $\Delta T_c (=T_{c2}-T_{c4})$.Precisão de $\pm 0,0005\text{Å}$ exceto onde são dadas 3 casas, então a precisão é de $\pm 0,001\text{Å}$

1800°C/12 horas.

1800°C/12 horas + 900°C/10 dias.

1800°C/12 horas + 900°C/20 dias.

1800°C/12 horas + 900°C/30 dias.

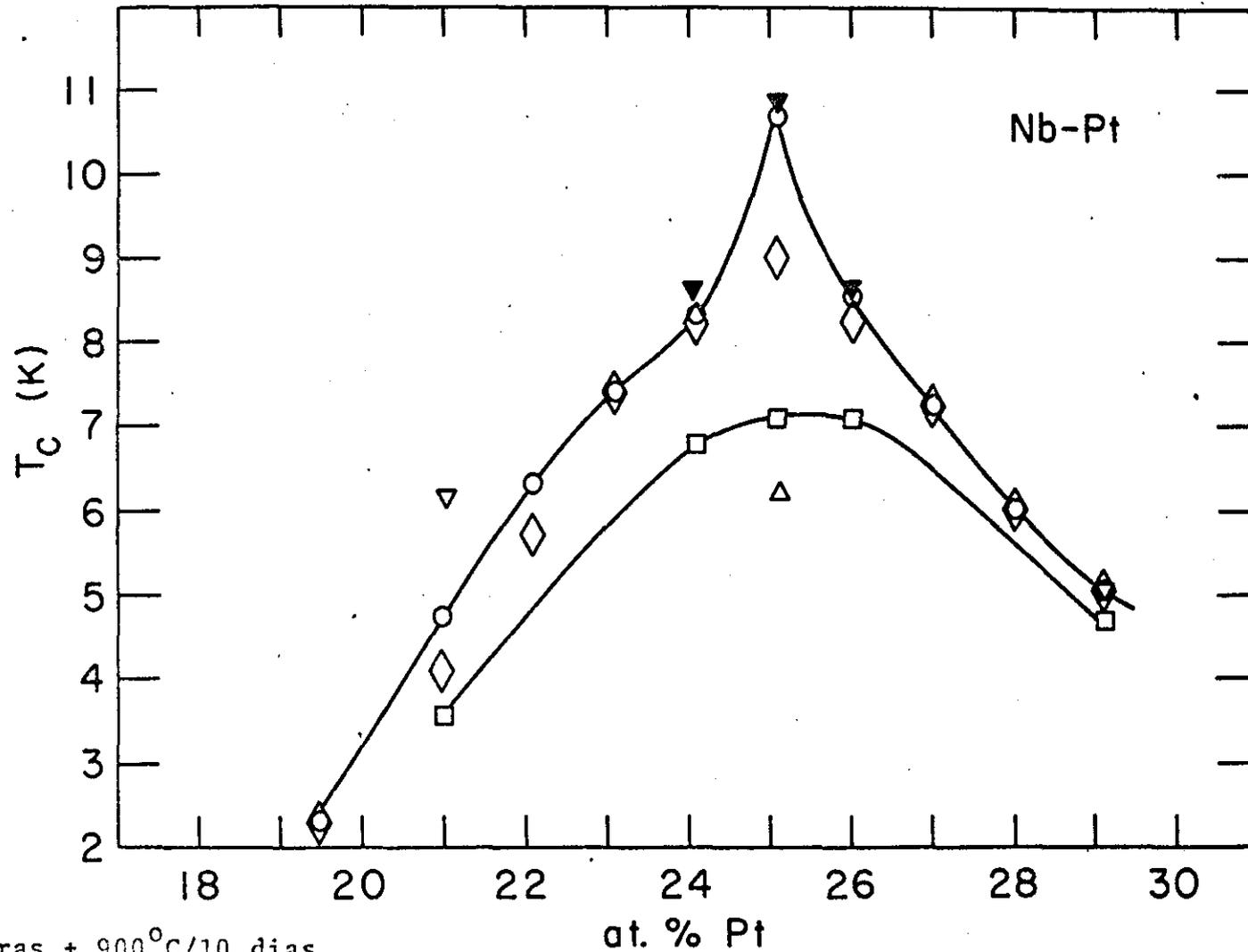
1800°C/12 horas + 900°C/40 dias.

Resfriamento rápido de 1800°C.

1900°C/3 horas + 900°C/10 dias.

A fase σ não foi observada nos filmes Debye-Scherrer.

Fig. 31



- - 1800°C/12 horas + 900°C/10 dias
- ◇ - 1800°C/12 horas
- - resfriadas rapidamente de 1800°C
- ▽ - 1800°C/12 horas + 900°C/30 dias
- ▼ - 1800°C/12 horas + 900°C/40 dias
- △ - splat cooled

seguida. Finalmente, o efeito de "splat cooling" resulta em um T_c de 6,2K, cerca de 4K menor que o material tratado.

Os parâmetros de rede das amostras tratadas a 1800°C por 12 horas, mais 10 dias a 900°C são mostrados na fig. 32. Desta figura podemos ver que a_0 diminui com o aumento da concentração de Pt e apresenta uma quebra na inclinação na estequiometria. Isto se deve ao fato das posições do Nb e Pt não serem cristalograficamente equivalentes e porque o raio atômico de Pt(1,37Å) é menor que o do Nb(1,51Å).

As amostras resfriadas rapidamente apresentam uma expansão de rede muito pequena ou nula (tabela XIV). Os filmes Debye-Scherrer de todas as amostras recém-fundidas não mostram as linhas de altos ângulos (acima da linha (611)), ou as mostram consideravelmente alargadas; as amostras com 19% at. Pt e as com mais de 24% at. Pt também mostram evidências de fases secundárias⁽⁶⁹⁾. Após o tratamento térmico a alta temperatura todas as amostras apresentam as linhas de altos ângulos (até (622)) bem estreitas e com α_1 e α_2 bem resolvidas e nenhuma evidência de fases secundárias, exceto a amostra com 5% em peso de solução sólida de nióbio.

O parâmetro de LRO foi medido na amostra de composição estequiométrica e em duas outras composições, 29,1 e 21% at. Pt, após serem tratadas a 1800°C por 12 horas e mais 10 dias a 900°C. Dados também foram coletados de uma amostra com 21% at. Pt que recebeu um tratamento de 12 horas a 1800°C e mais 30 dias a 900°C (designada Nb₇₉Pt₂₁(II)). As amostras foram misturadas com Si em pó de alta pureza, exceto a com 29,1% at. Pt. O refinamento dos mínimos quadráticos das intensidades integradas em cada caso foi feito com três parâmetros variáveis para a

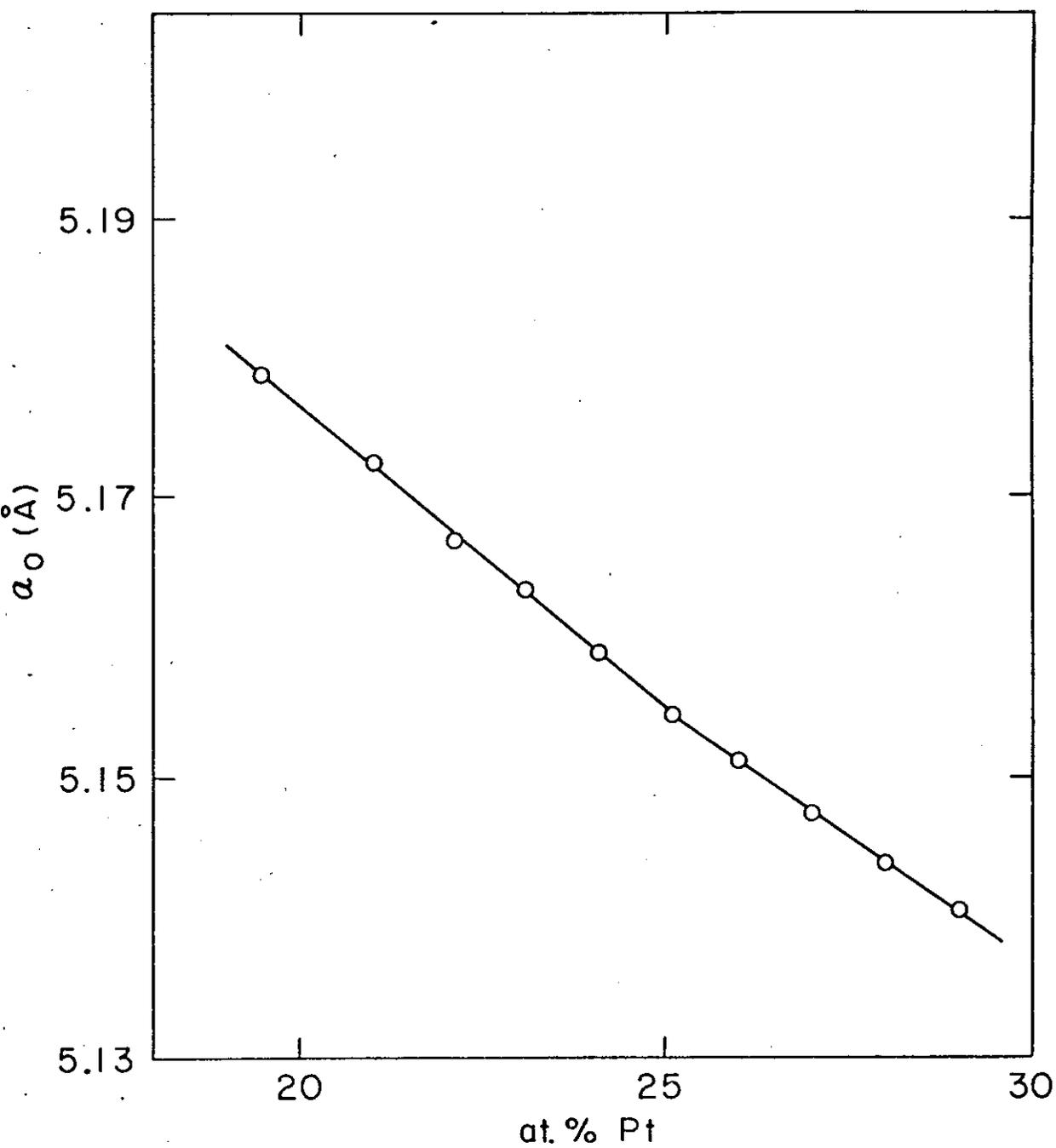


Fig. 32

fase A-15, um parâmetro de ocupação x definido pela fórmula $(\text{Nb}_{3-x}\text{Pt}_x) \text{Pt}_{1-x-y}\text{Nb}_{x+y}$, um fator de Debye-Waller genérico B , e um fator de escala instrumental. Os fatores de espalhamento para átomos neutrons e as apropriadas correções de dispersão foram obtidas interpolando os valores publicados⁽¹⁸⁾ em intervalos de $0,05\text{\AA}^{-1}$ em $\sin \theta/\lambda$. Os resultados destes refinamentos estão apresentados na tabela XV. A precisão em S , determinada deste modo, é de $\pm 0,03$.

É evidente que estes três materiais que receberam o tratamento térmico normal, 12 horas a 1800°C e mais 10 dias a 900°C , estão altamente ordenados, apresentando uma desordem residual de 5% se não levamos em consideração a desordem devido a não estequiometria. O pequeno valor negativo obtido para x na amostra de $\text{Nb}_{79}\text{Pt}_{21}$ (II) que foi tratada por 30 dias a 900°C , obviamente não tem nenhum significado físico e implica que deveríamos ter erros mais realísticos para x , da ordem do dobro dos erros estatísticos. Estes podem facilmente vir das incertezas nos fatores de espalhamento ou do modelo simplificado para o fator Debye-Waller. Entretanto, os valores de x para estas duas amostras com 21% at.Pt certamente sugerem que o aumento em T_c ($1,5\text{K}$) com o tratamento térmico prolongado a baixa temperatura, resulta da eliminação de uma pequena quantidade de desordem residual.

O efeito da irradiação de neutrons com alta energia ($E > 1\text{MeV}$) em T_c para o Nb-Pt com diferentes composições está mostrado na fig.33 e os dados estão resumidos na tabela XVI. Estas amostras irradiadas são as mesmas mostradas na fig.31, com tratamento a 1800°C por 12 horas e mais 10 dias a 900°C . A curva

TABELA XV

Resultado das medidas do parâmetro de LRO para sistema Nb-Pt

	Nb _{70.9} Pt _{29.1}	Nb _{74.9} Pt _{25.1}	Nb ₇₉ Pt ₂₁ (I)	Nb ₇₉ Pt ₂₁ (II)
x	0.185(14)	0.036(9)	0.051(9)	-0.019(9)
B(Å ²)	0.4(1)	0.3(1)	0.5(1)	0.4(1)
S _A	0.79	0.96	0.92	1.03
S _B	0.96	0.96	0.73	0.77
R	0.052	0.049	0.043	0.051
R _w	0.075	0.056	0.061	0.057
T _c (K)	5.1	10.7	4.8	6.2
a ₀ (Å)	5.1405	5.1545	5.1725	5.1725

Fig. 33

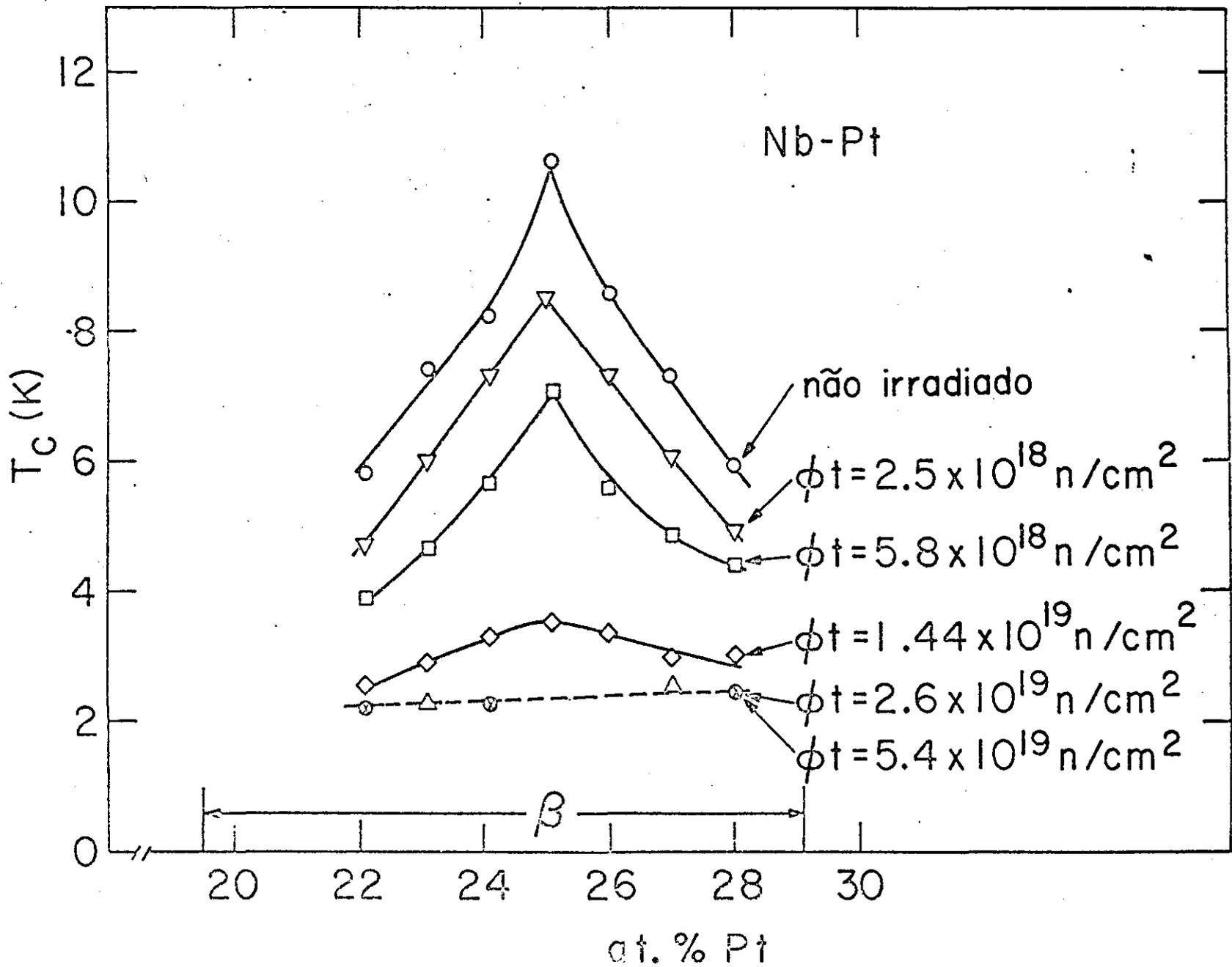


TABELA XVI

Resumo dos dados do Nb-Pt irradiado com neutrons

ϕt (n/cm ²)	Nb _{77.9} Pt _{22.1}				Nb _{76.9} Pt _{23.1}				Nb _{75.9} Pt _{24.1}			
	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o
0	7.57	5.81	0.86	5.167±0.001	8.33	7.43	0.27	5.1635±0.0005	8.57	8.23	0.15	5.1590±0.0005
2.5x10 ¹⁸	6.26	4.71	0.41	-	7.09	6.02	0.33	5.1645±0.001	7.61	7.27	0.12	-
5.8x10 ¹⁸	4.50	3.90	0.35	-	5.02	4.64	0.25	5.1665±0.001	6.79	5.63	0.33	-
1.44x10 ¹⁹	2.70	2.54	0.16	-	3.12	2.90	0.21	5.170±0.001	3.38	3.28	0.14	-
2.6x10 ¹⁹	-	-	-	-	2.42	2.27	0.18	5.1715±0.001	-	-	-	-
5.4x10 ¹⁹	2.35	2.23	0.16	-	-	-	-	-	2.34	2.24	0.15	-

ϕt (n/cm ²)	Nb _{74.9} Pt _{25.1}				Nb ₇₄ Pt ₂₆				Nb ₇₃ Pt ₂₇			
	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o
0	10.88	10.63	0.34	5.1545±0.0005	10.12	8.55	0.45	5.1515±0.0005	7.78	7.29	0.21	5.1475±0.0005
2.5x10 ¹⁸	8.64	8.49	0.21	5.156±0.001	8.25	7.32	0.23	-	6.79	6.06	0.35	5.149±0.001
5.8x10 ¹⁸	7.12	7.04	0.45	5.1575±0.0005	6.46	5.58	0.25	-	5.32	4.88	0.22	5.152±0.001
1.44x10 ¹⁹	3.69	3.54	0.14	5.1610±0.0005	3.59	3.38	0.14	5.158±0.001	3.34	2.99	0.40	5.156±0.001
2.6x10 ¹⁹	-	-	-	5.164±0.001	-	-	-	-	2.71	2.53	0.20	5.157±0.001

TABELA XVI(cont.)

ϕt (n/cm ²)	Nb ₇₂ Pt ₂₈			
	T _{c1}	T _{c3}	ΔT_c	a _o
0	6.79	5.91	0.40	5.144±0.001
2.5x10 ¹⁸	5.82	4.91	0.47	-
5.8x10 ¹⁸	4.82	4.42	0.22	-
1.44x10 ¹⁹	3.20	3.01	0.16	5.1515±0.001
2.6x10 ¹⁹	-	-	-	-
5.4x10 ¹⁹	2.58	2.45	0.18	-

superior da fig.33 mostra o T_c das amostras não irradiadas e as inferiores as irradiadas, em termos do aumento de doses. Em cada uma destas curvas, todas as amostras foram irradiadas ao mesmo tempo para assegurar que elas recebessem a mesma dose de neutrons. Com o aumento das doses observamos uma diminuição de T_c para todas as composições e também que este decréscimo em T_c é menos pronunciado quando saímos da composição estequiométrica. Para doses maiores do que $2,6 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ todas as composições se aproximam de um mesmo T_c ($\sim 2,4\text{K}$), como é mostrado pela linha horizontal da fig.33. As figuras 34 a e b mostram os mesmos dados, mas agora em função das doses para as diferentes composições; na fig. 34 a temos o lado rico em Nb da estequiometria e na fig. 34 b o lado rico em Pt. Aqui, podemos ver mais claramente algumas das observações anteriores (fig.33), especialmente a região de saturação acima de $2,6 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$, comum a todas as composições.

Estes resultados com amostras com uma única fase se estendendo à ambos os lados da estequiometria, mostram surpreendentemente as mesmas características gerais observadas anteriormente no lado rico em Nb do sistema Nb-Al, onde estavam presentes algumas fases secundárias. Um outro fato interessante que ocorre no sistema Nb-Pt é que mudando a composição de uma amostra para 19% at.Pt (a amostra com 5% de fase b.c.c. e composição corrigida 19,5% at.Pt) obtemos um T_c que é o mesmo obtido irradiando com neutrons uma amostra até a região de saturação. Esta última observação é essencialmente a mesma notada no $\text{Nb}_3\text{Ge(IV)}$, que foi preparado com um baixo T_c .

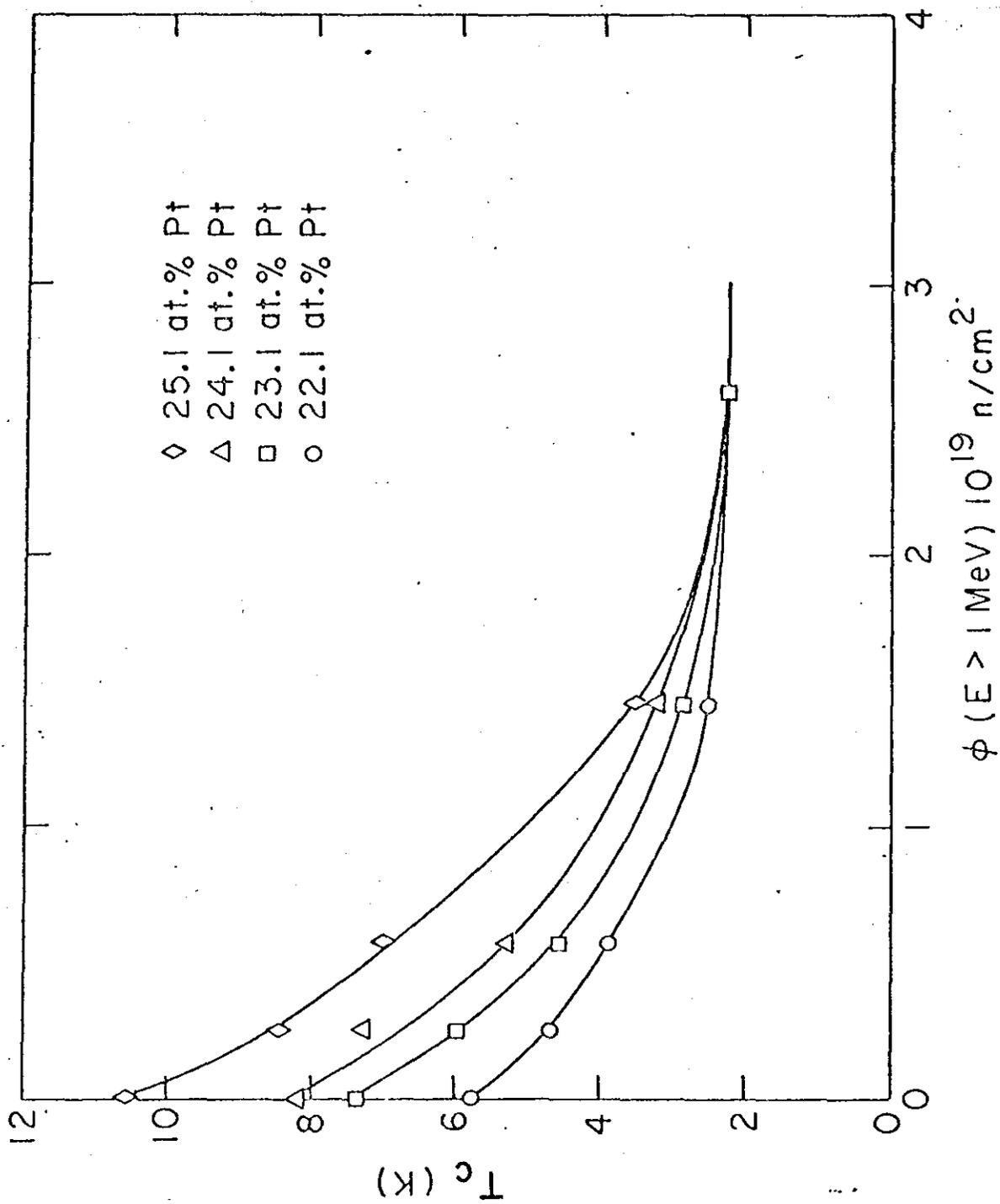


Fig. 34.a

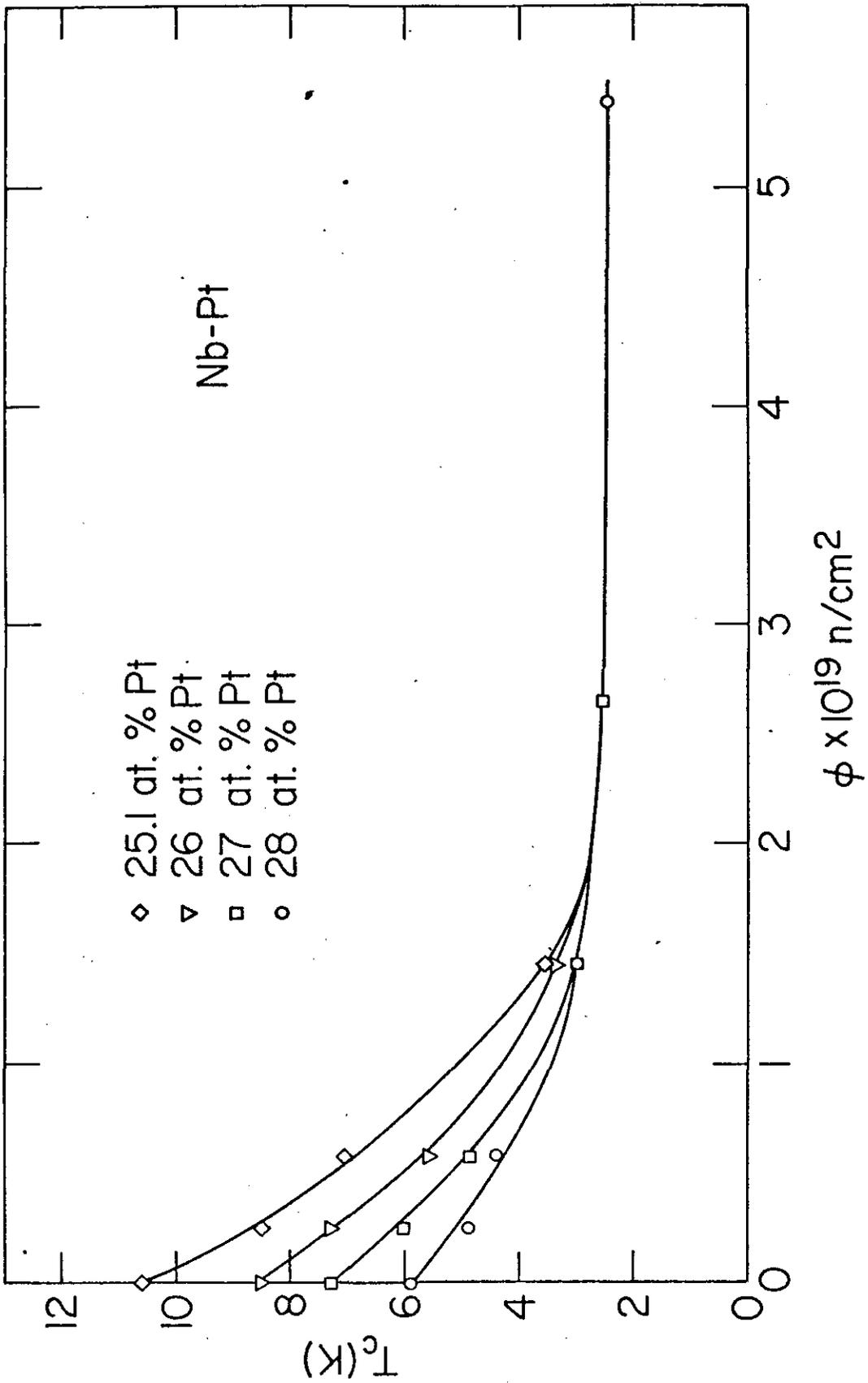


Fig. 34.b

As larguras das transições, ΔT_c , para o Nb-Pt (tabela XVI) mostram, como no Nb-Al, um pequeno ou nenhum aumento a baixas doses e uma diminuição a altas doses.

Os parâmetros de rede das amostras irradiadas estão mostrados nas fig.35.a e b. A fig. 35.a mostra o parâmetro de rede das amostras não irradiadas e irradiadas a $1,44 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ para diferentes composições e a fig.35.b mostra como a_0 se expande em função das doses para 23,1; 25,1 e 27% at.Pt. Destas duas figuras podemos ver que para uma dada dose de neutrons o parâmetro de rede se expande por um fator constante para todas as composições(fig. 35.a) e que a dependência de a_0 com as doses é a mesma para diferentes composições(fig. 35.b). Este comportamento de a_0 em ambos os lados da estequiometria do Nb-Pt é semelhante ao observado no lado rico em Nb do Nb-Al.

O parâmetro de rede da amostra com 25,1% at.Pt mostra um aumento de 0,05% após ter sido irradiada a $5,8 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$. O T_c desta amostra irradiada(7,04K) é o mesmo que o observado nesta mesma amostra quando resfriada rapidamente de altas temperaturas(7,13K), onde medimos uma expansão de a_0 de somente 0,02%, o que novamente sugere a falta de correlação entre a_0 e T_c .

Dos filmes de Debye-Scherrer podemos observar que as intensidades de todas as linhas de diferença diminuem com o aumento das doses e que após $2,6 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ todas as linhas de diferença não eram mais visíveis nos filmes de raio-x. Isto não pode ser atribuído ao aumento do background da radiação- γ , pois outras linhas de estrutura com intensidades equivalentes ou menores do que as linhas de diferença, como a linha(222),

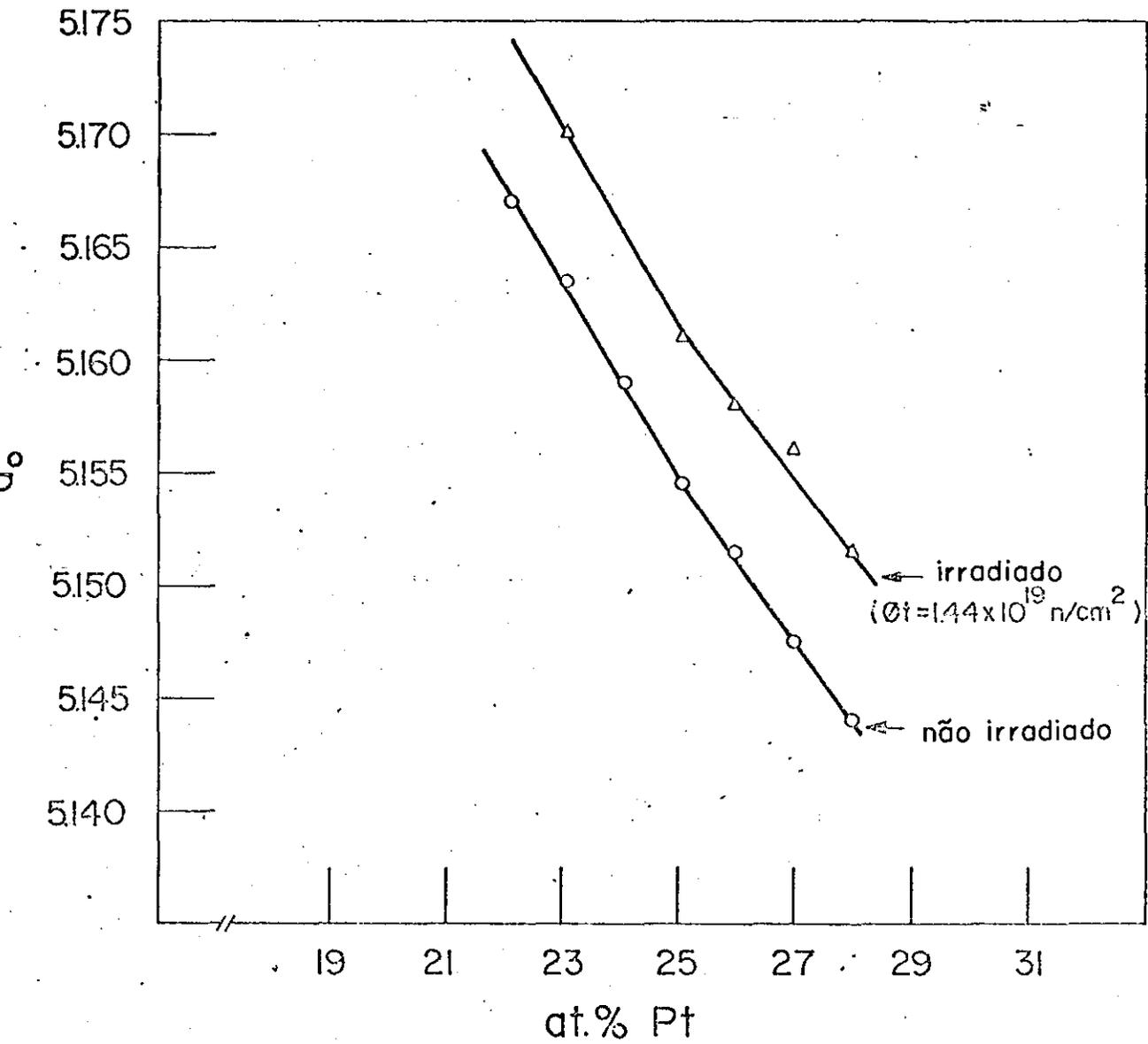
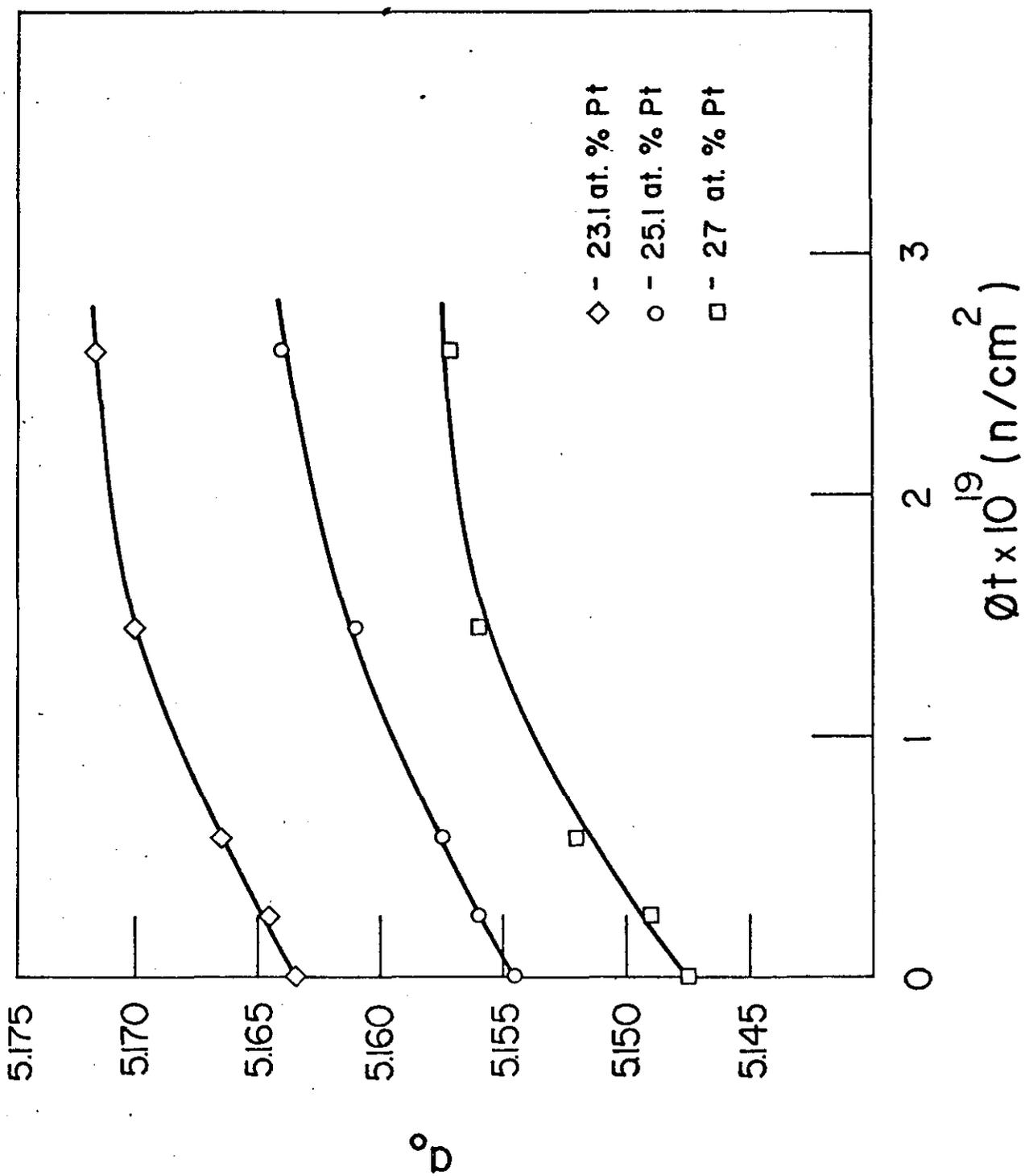


Fig. 35.a

eram claramente visíveis mesmo a altas doses onde as linhas de diferença não eram mais observadas. Este decréscimo das intensidades das linhas de diferença com as doses implica em um decréscimo no parâmetro de LRO, o que foi confirmado pelas medidas de LRO feitas em algumas destas amostras irradiadas. Estas observações provaram ser uma útil ferramenta para uma rápida análise qualitativa do decréscimo no parâmetro de LRO. Aqui, como no sistema Nb-Al, não observamos nenhum alargamento de linha mesmo nas amostras altamente irradiadas. Também, não observamos nenhuma grande expansão de rede a altas doses (fig. 35.b).

O parâmetro de LRO foi medido na amostra estequiométrica irradiada com as doses de $5,8 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ e $1,44 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$, onde obtivemos um T_c de 7,04K e 3,45K e um a_o de 5,1575Å e 5,1610Å, respectivamente. A coleta de dados e os procedimentos para o refinamento foram os mesmos descritos anteriormente. Os parâmetros finais estão resumidos na tabela XVII, e a fig. 36 mostra como T_c varia com a porcentagem das posições do Nb ocupadas por átomos de Pt. Na fig. 36 também incluímos as medidas de LRO feitas por Flukiger⁽¹¹⁾ em amostras com composições próximas a estequiometria resfriadas de diferentes temperaturas e com diferentes velocidades de resfriamento. Desta fig. podemos ver que são bem semelhantes os decréscimos de T_c com o aumento de desordem para estes dois processos (irradiação e resfriamento).

As figuras 37 e 38 mostram como T_c se recupera com o tratamento térmico isócrono (2 horas) para três amostras com composições 23,1, 25:1 e 27% at. Pt irradiadas a $1,44 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ e também a amostra com 27% at. Pt irradiada a $2,6 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$. Destas figuras podemos observar que T_c começa a se recuperar somente acima de 400°C, independentemente da compo



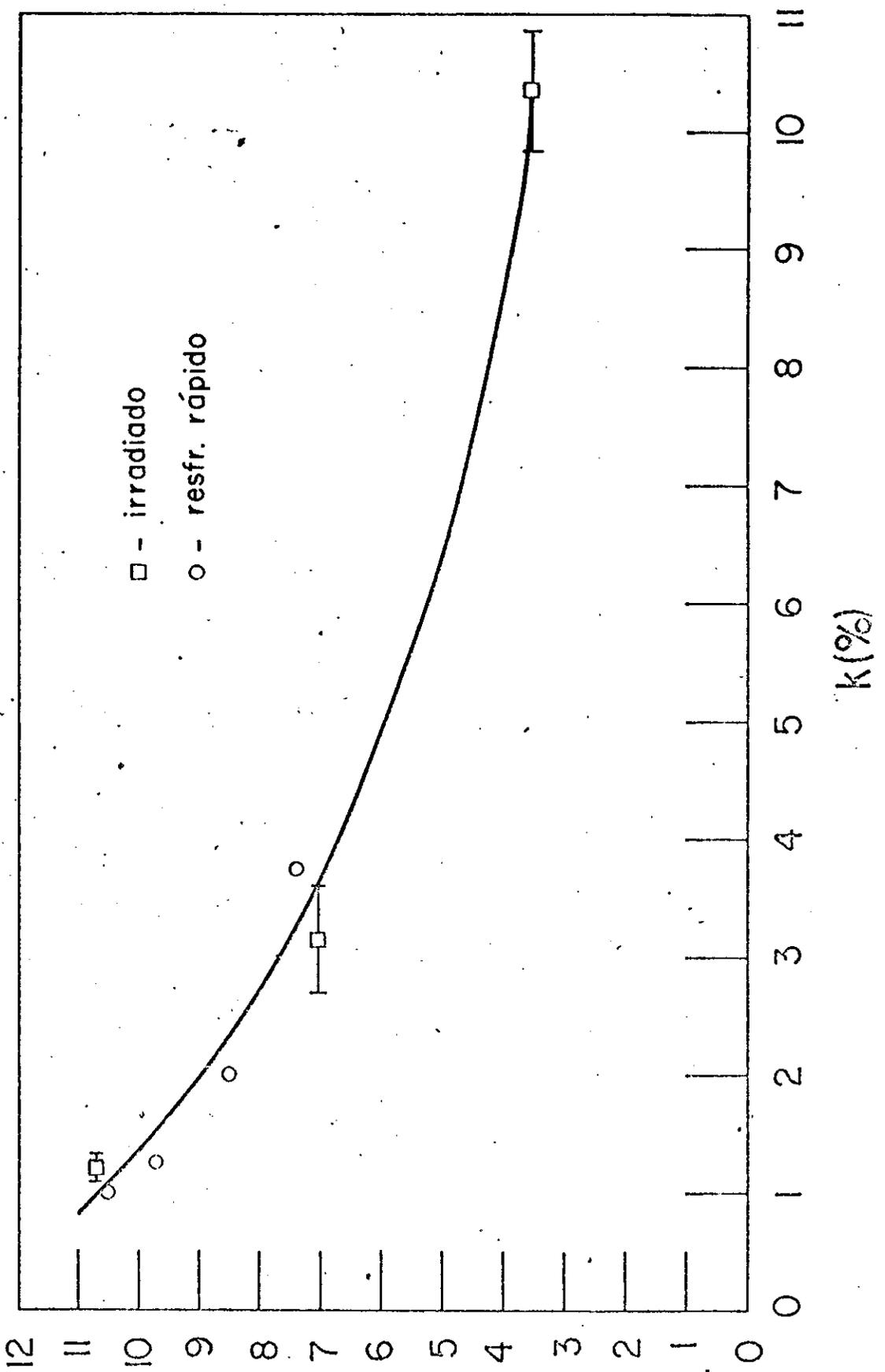
D°

Fig. 35.b

TABELA XVII

Medidas do LRO para o $\text{Nb}_{74,9} \text{Pt}_{25,1}$ irradiado com neutrons

	não irradiad.	$5.8 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$	$1.44 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$
X	0.036(9)	0.094(14)	0.311(13)
$B(\text{\AA}^2)$	0.3(1)	0.34(1)	0.59(15)
S_A	0.96	0.87	0.58
S_B	0.96	0.88	0.59
R	0.049	0.080	0.145
R_W	0.056	0.071	0.114
$T_c(\text{K})$	10.63	7.04	3.54
$a_o(\text{\AA})$	5.1545	5.1575	5.1610



T_c

Fig. 36

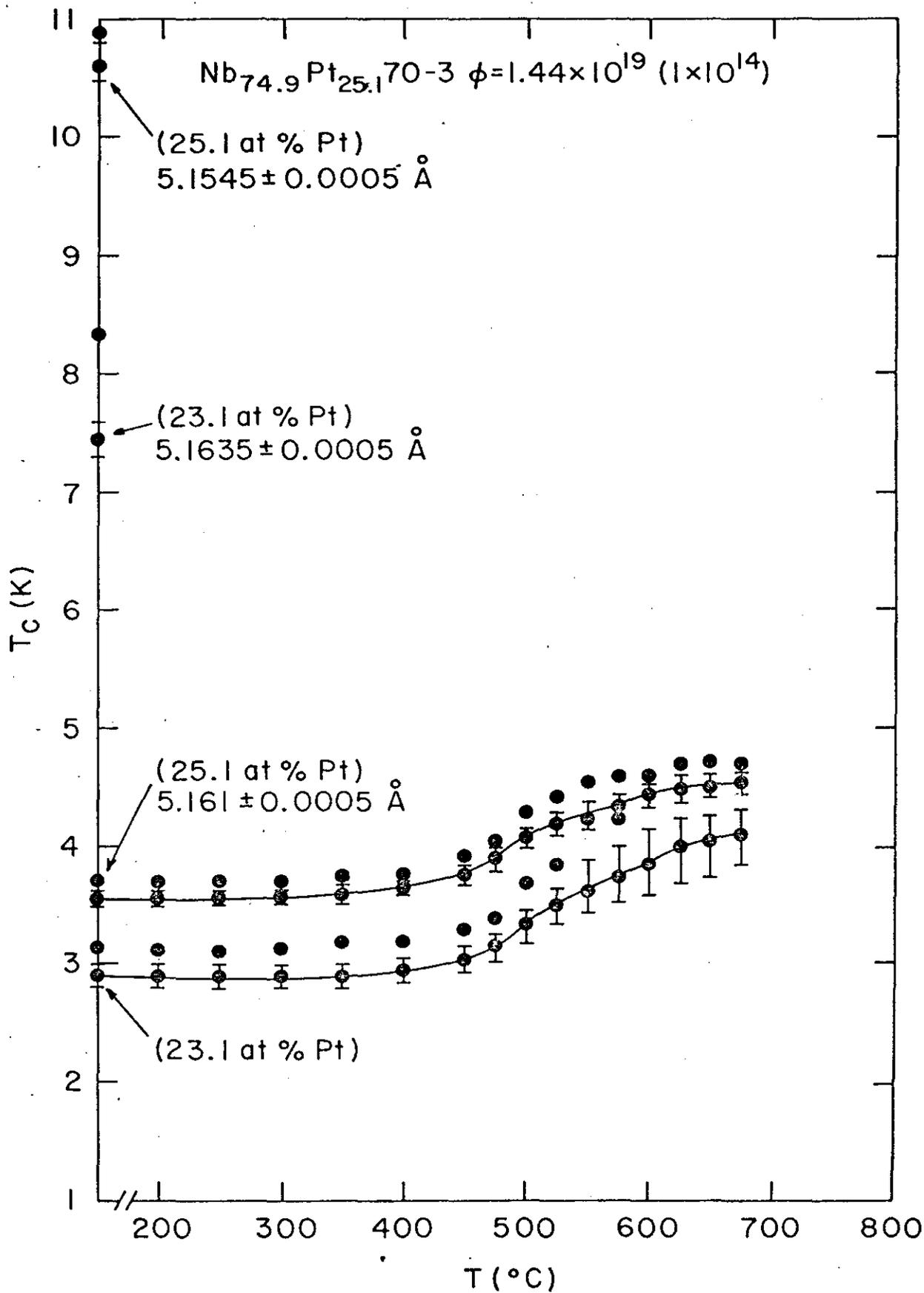


Fig. 37

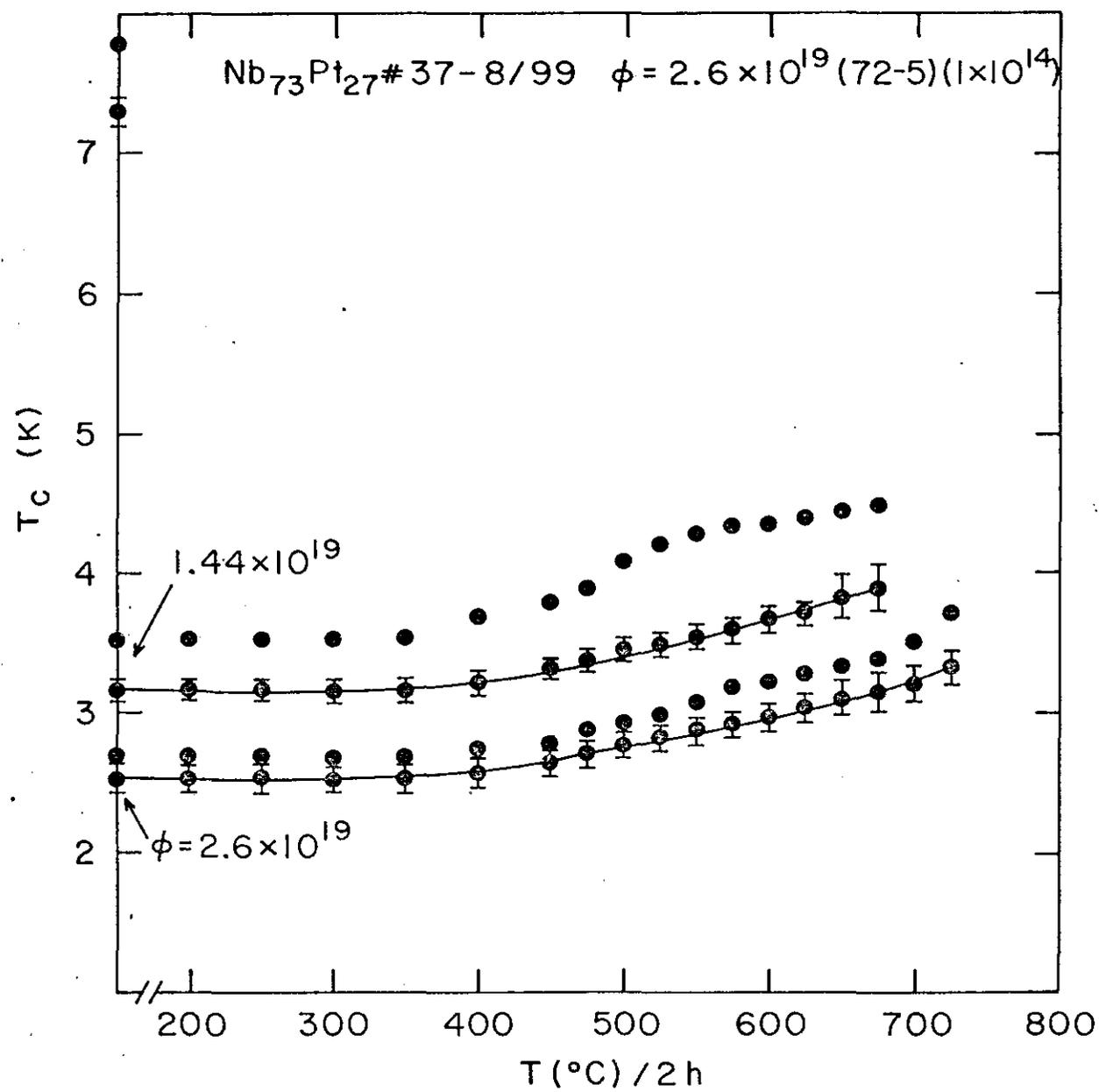


Fig. 38

sição ou dose, como observado anteriormente nas amostras de Nb-Ge e Nb-Al. Entretanto, aqui a taxa de recuperação é menor que em Nb-Ge e Nb-Al.

V-Ga: Dos compostos A-15 a base V é o sistema V-Ga que tem o mais largo "range" de homogeneidade e uma das mais altas temperaturas críticas ($\sim 15,5K$). O diagrama de fase deste sistema é bem conhecido, principalmente pelo trabalho de van Vucht et al.⁽⁷⁰⁾ e com a fase A-15 estudada em mais detalhes por Das et al.⁽⁴³⁾ e Flukiger et al.⁽⁷¹⁾. As propriedades supercondutoras da fase A-15 deste sistema já foram os objetivos de várias investigações^(42-44, 70-74) e o propósito deste estudo era analisar a fase A-15 do V-Ga de um modo semelhante ao que foi feito com o sistema Nb-Al descrito anteriormente.

No "range" de homogeneidade da fase A-15 (21-31,5% at.Ga⁽⁴³⁾) foram preparadas várias amostras com composições diferentes. Após a fusão, estas amostras foram tratadas por 6 horas na região de solução sólida rica em V, a $1400^{\circ}C$, para homogenizar as amostras. Estas amostras foram retransformadas para a estrutura A-15 tratando-as por 24 horas na região A-15 (a $1100^{\circ}C-1200^{\circ}C$), e finalmente tratadas a baixas temperaturas ($650^{\circ}C$) por uma semana, com estes tratamentos foram obtidas amostras homogêneas com uma única fase A-15 (> 95%). Os tratamentos térmicos para cada composição estão apresentados na tabela XVIII, junto com os valores de T_{c1} , T_{c3} , ΔT_c e a_o . A temperatura de transição supercondutora, T_{c3} , e o parâmetro de rede, a_o , para as amostras tratadas estão mostrados na fig.39, em função da concentração de Ga. Desta figura podemos ver que T_c é um máximo na composição estequiométrica e decresce em ambos os lados

TABELA XVIII

Resumo dos dados para a fase A-15 do V-Ga

Composição	Trat. Térmico	T _{c1}	T _{c3}	ΔT _c	a _o	Fase
99.5 ^{Ga} 20.5	como fundido	14.16	11.05	3.69	N.M.	A-15+Nb _{SS}
99.5 ^{Ga} 20.5	2 hrs 1400°C+48 hrs 1150°C+ +1 semana 650°C	9.92	9.74	0.22	4.814 ±0.001	A-15+Nb _{SS}
77.8 ^{Ga} 22.2	como	14.30	12.19	3.49	N.M.	A-15
77.8 ^{Ga} 22.2	6 hrs 1400°C+24 hrs 1200°C+ +1 semana 650°C	12.85	12.41	0.45	4.815 ±0.001	A-15
76.4 ^{Ga} 23.6	como	14.21	14.15	0.08	N.M.	A-15
76.4 ^{Ga} 23.6	6 hrs 1400°C+24 hrs 1200°C+ +1 semana 650°C	15.42	14.80	0.48	4.816 ±0.001	A-15
75.2 ^{Ga} 24.8	como	-	-	-	N.M.	A-15
75.2 ^{Ga} 24.8	6 hrs 1400°C+48 hrs 1170°C+ +1 semana 650°C	15.46	15.31	0.23	-	A-15
74.7 ^{Ga} 25.3	como	14.31	14.16	0.27	N.M.	A-15
74.7 ^{Ga} 25.3	6 hrs 1400°C+24 hrs 1200°C +1 semana 650°C	15.53	14.28	1.30	4.8185 ±0.001	A-15
73.5 ^{Ga} 26.5	como	14.22	14.06	0.27	N.M.	A-15
73.5 ^{Ga} 26.5	6 hrs 1400°C+24 hrs 1150°C+ +1 semana 650°C	15.32	12.98	0.90	4.8195 ±0.001	A-15
71.9 ^{Ga} 28.1	como	14.36	9.84	3.24	N.M.	A-15
71.9 ^{Ga} 28.1	6 hrs 1400°C+24 hrs 1150°C+ +1 semana 650°C	13.18	10.20	2.46	4.8225 ±0.001	A-15
70.4 ^{Ga} 29.6	como	14.33	8.28	5.58	N.M.	A-15
70.4 ^{Ga} 29.6	6 hrs 1350°C+24 hrs 1100°C+ +1 semana 650°C	10.28	7.98	1.55	4.825 ±0.001	A-15

N.M. - não medido

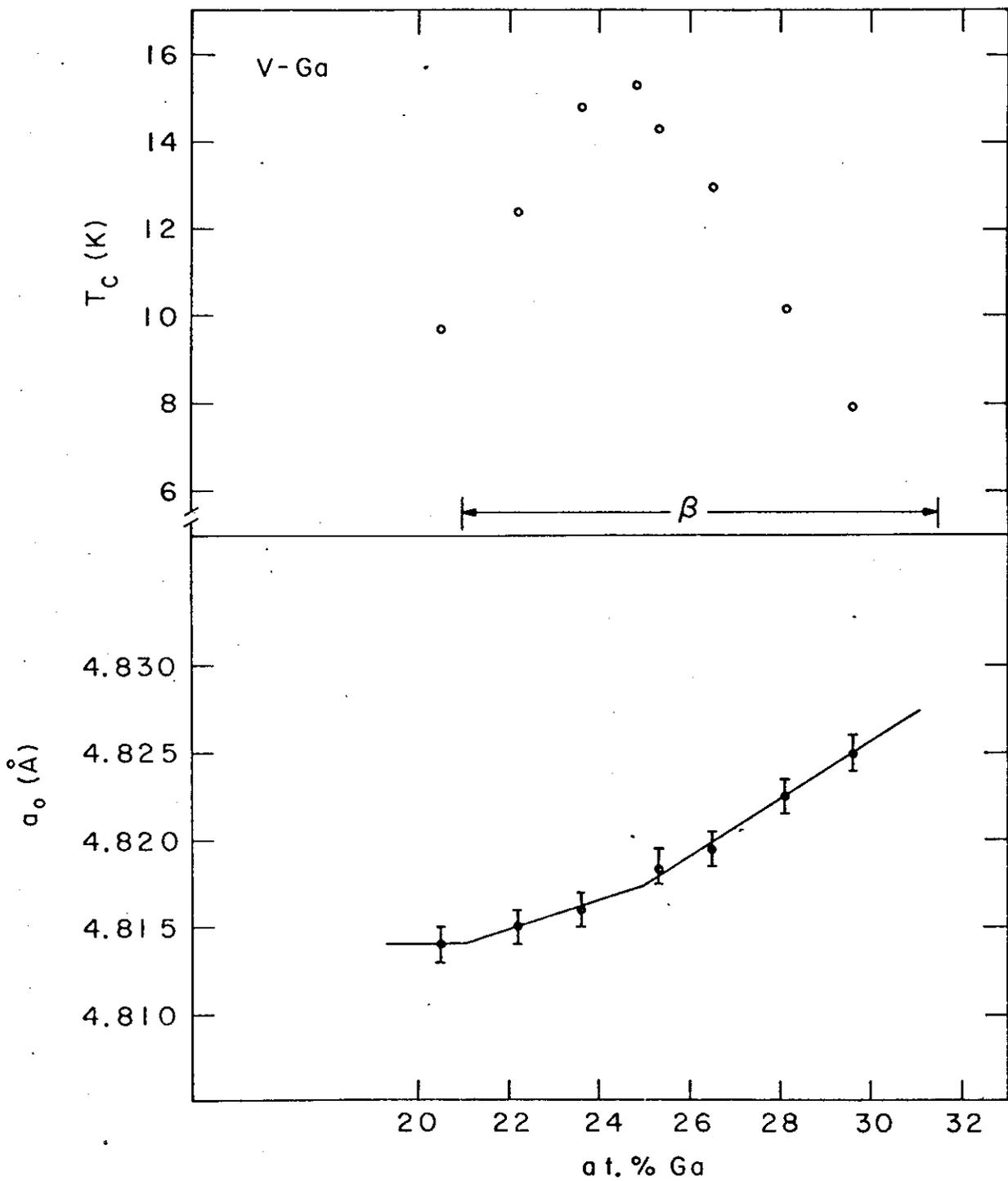


Fig. 39

da estequiometria com uma inclinação média de $\sim 1,5\text{K}$ por $\% \text{at. Ga}$. É interessante notar que a mesma inclinação foi também encontrada no sistema Nb-Pt, entretanto, o pronunciado pico em T_c na estequiometria observado no Nb-Pt não ocorre no V-Ga.

Da fig. 39, podemos ver que o parâmetro de rede, a_0 , aumenta com a concentração de Ga, enquanto no Nb-Pt observamos um decréscimo. Isto porque, o raio atômico do Ga ($1,38\text{\AA}$) é maior que o do V ($1,31\text{\AA}$). Também observamos uma quebra das inclinações na estequiometria, como no Nb-Pt, e já notado anteriormente neste sistema^(42,43). As dependências de T_c e a_0 com a composição estão em bom acordo com trabalhos anteriores^(43,71,73), onde o parâmetro de LRO também foi medido, o que indica que estas amostras também estão quase completamente ordenadas.

As amostras com diferentes composições foram irradiadas com neutrons de alta energia da mesma forma que os compostos A-15 a base Nb anteriores. Entretanto, observamos somente um pequeno decréscimo em T_c ($\bar{\sim} 3\text{K}$) mesmo a altas doses ($2,6 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$) e observamos também que T_c estava distribuído um tanto aleatoriamente para as diferentes composições. As razões disto não estão claras, pois outros compostos A-15 a base V que foram irradiados, tais como $V_3\text{Si}$ e $V_3\text{Ge}$ ⁽⁷⁵⁾ irradiados com partículas α , e $V_3\text{Si}$ ⁽⁷⁶⁾ e $V_3\text{Ga}$ ⁽⁷⁷⁾ irradiados com neutrons, se comportam como esperado.

Uma amostra de $V_3\text{Si}$ ⁽⁷⁶⁾ irradiada com neutrons a uma dose de $2,6 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ teve seu T_c ($16,7\text{K}$) decrescido para $2,6\text{K}$ e após dois anos a temperatura ambiente observamos um aumento de T_c de $0,8\text{K}$. Esta amostra recebeu um tratamento isócrono de duas horas a cada temperatura, e os resultados estão mostrados na fig.40. Desta figura podemos ver que T_c começa a mostrar recu

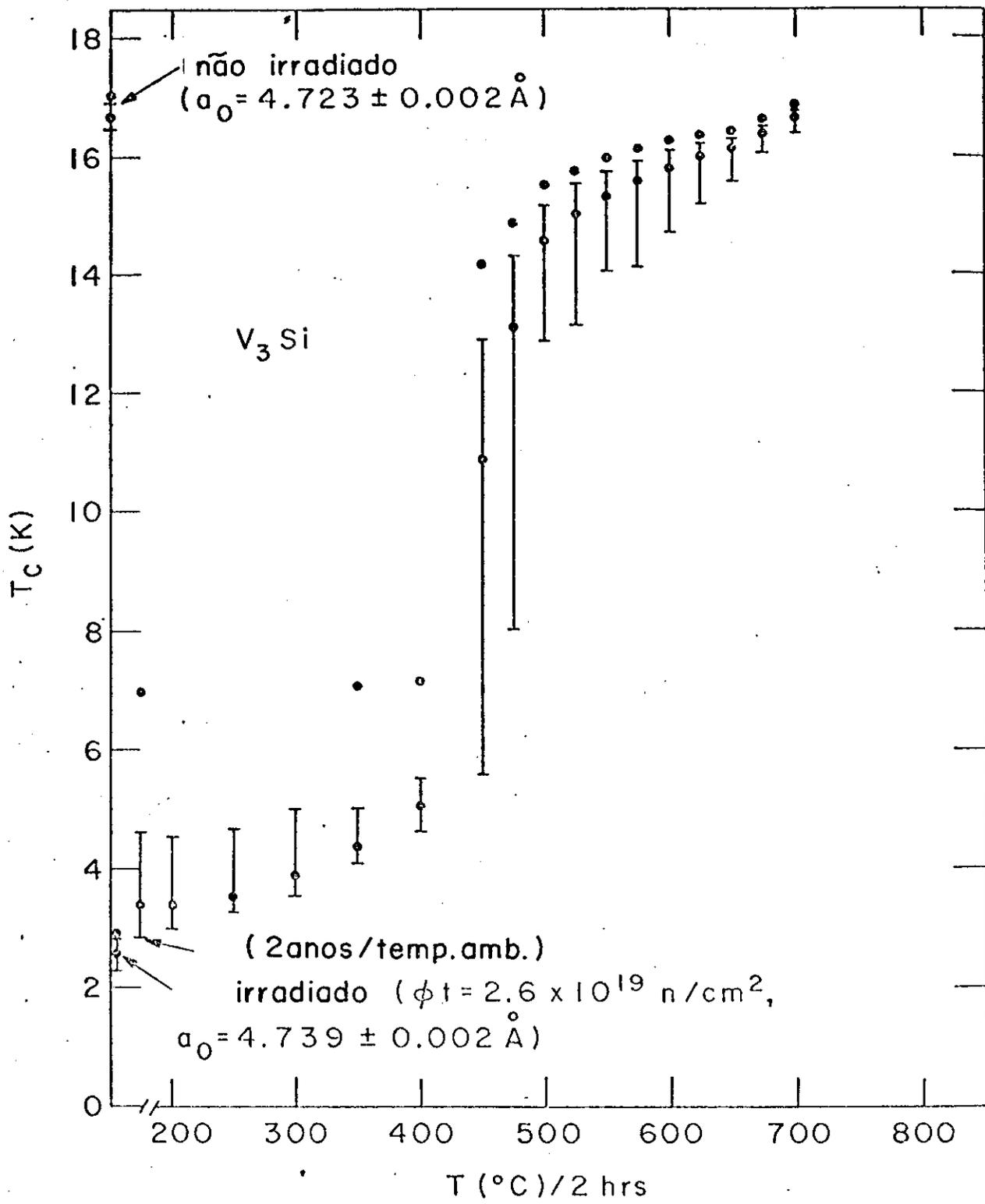


Fig. 40

peração a temperaturas menores que os compostos a base Nb ($\sim 400^{\circ}\text{C}$) e mesmo a 250°C é observada alguma recuperação. Este resultado, junto com o fato de que a secção de choque de absorção de neutrons térmicos⁽⁷⁸⁾ do V é mais de 4 vezes maior que a do Nb e que a condutividade térmica⁽⁷⁸⁾ do V é só a metade da condutividade do Nb, sugerem que as amostras de V-Ga se aqueceram durante a irradiação e a parte dos defeitos criados se eliminaram. Usamos diferentes geometrias para a cápsula de Al e empacotamos as amostras em pó de Al para melhorar a condutividade térmica, mas nenhuma melhora significativa foi alcançada.

Mo₃O₅: O interesse em estudar este sistema está no fato de ambos os elementos serem metais de transição(sd), pois nos sistemas estudados anteriormente os elementos B(Ge, Al e Ga) não eram metais de transição(sp) ou tinham a banda-f quase completa, como a Pt. Além do mais, este sistema possui o mais alto T_c (12-13K)^(11,12,79,80) dentre estes compostos A-15 - com ligações do tipo sd-sd, entre os átomos A e B.

Aqui analisaremos o efeito da disordem produzida pela irradiação de neutrons em T_c e a_0 , acoplado com o tratamento isócrono.

O diagrama de fase do Mo-O_s foi investigado por Taylor et al.⁽⁸¹⁾, onde a fase A-15 do Mo₃O₅ se forma a 2210°C via uma reação peritectoide com um "range" de homogeneidade muito estreito, indo de 24,0 a 25,5% at.Os a 1000°C . Devido ao estreito "range" da fase A-15 não foi possível estudar a composição neste sistema. Uma amostra com a composição estequiométrica foi fundida a arco e submetida aos seguintes tratamentos térmicos: 15 horas/ 1850°C + 25 horas/ 1450°C + 10 dias/ 1000°C + 9

dias/950°C + 20 dias/800°C. Após estes tratamentos, as análises de difração de raio-x indicaram ser esta amostra formada por uma única fase A-15 com um parâmetro de rede de $4,968 \pm 0,001\text{\AA}$, e possui uma temperatura de transição, T_{C3} , de 12,64K, o que está em bom acordo com os resultados encontrados anteriormente (11,12,19,79,80). Esta amostra foi irradiada com neutrons de alta energia e os resultados estão resumidos na tabela XIX. A fig.41 mostra a dependência de T_C com as doses de neutrons junto com os resultados da amostra de $\text{Nb}_3\text{Al}^{(64)}$ irradiada com neutrons, um composto A-15 com ligações do tipo sd-sp. Podemos ver claramente desta figura que o decréscimo de T_C , para um dada dose, é consideravelmente menor para o Mo_3O_5 , do que para o Nb_3Al . Quando o decréscimo em T_C para o Nb_3Al é de 3.1K, 5,7K e 14,9K os valores correspondentes para o Mo_3O_5 são 0,4K, 0,6K e 2,3K, respectivamente. À altas doses ($> 5 \times 10^{19}\text{n/cm}^2$) a temperatura de transição do Mo_3O_5 se aproxima de uma região de saturação ($\sim 10\text{K}$).

A fig. 42 mostra como o parâmetro de rede para a mesma amostra da fig. 41, depende das doses, junto com os a_0 do $\text{Nb}_3\text{Al}^{(64)}$ irradiado. Desta figura podemos ver que o parâmetro de rede do Mo_3O_5 se expande com o aumento das doses ($\Delta a_0/a_0 = 0,16\%$, a $4,9 \times 10^{19}\text{n/cm}^2$) mas esta expansão é menos pronunciada do que para o Nb_3Al ($\Delta a_0/a_0 = 0,33$, a $5 \times 10^{19}\text{n/cm}^2$). A altas doses não observamos nenhuma grande expansão como no Nb_3Ge .

Dos filmes Debye-Scherrer destas amostras podemos observar claramente o decréscimo das intensidades das linhas de diferença com o aumento das doses. Após uma dose de $4,9 \times 10^{19}\text{n/cm}^2$ não podemos mais observar nenhuma linha de dife

TABELA XIX

Resumo dos dados para o Mo_3Os irradiado com neutrons

doses	T_{c1}	T_{c3}	ΔT_c	a_o	S_A
0	12.77	12.64	0.21	4.968 ± 0.001	0.89
$2.5 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$	12.37	12.26	0.21	4.970 ± 0.001	0.86
$5.8 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$	12.36	11.99	0.21	4.971 ± 0.001	0.82
$1.7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$	11.17	11.06	0.15	—	0.69
$4.9 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$	10.47	10.31	0.19	4.976 ± 0.001	0.44
$1.03 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$	10.29	10.09	0.28	4.9785 ± 0.001	0.20

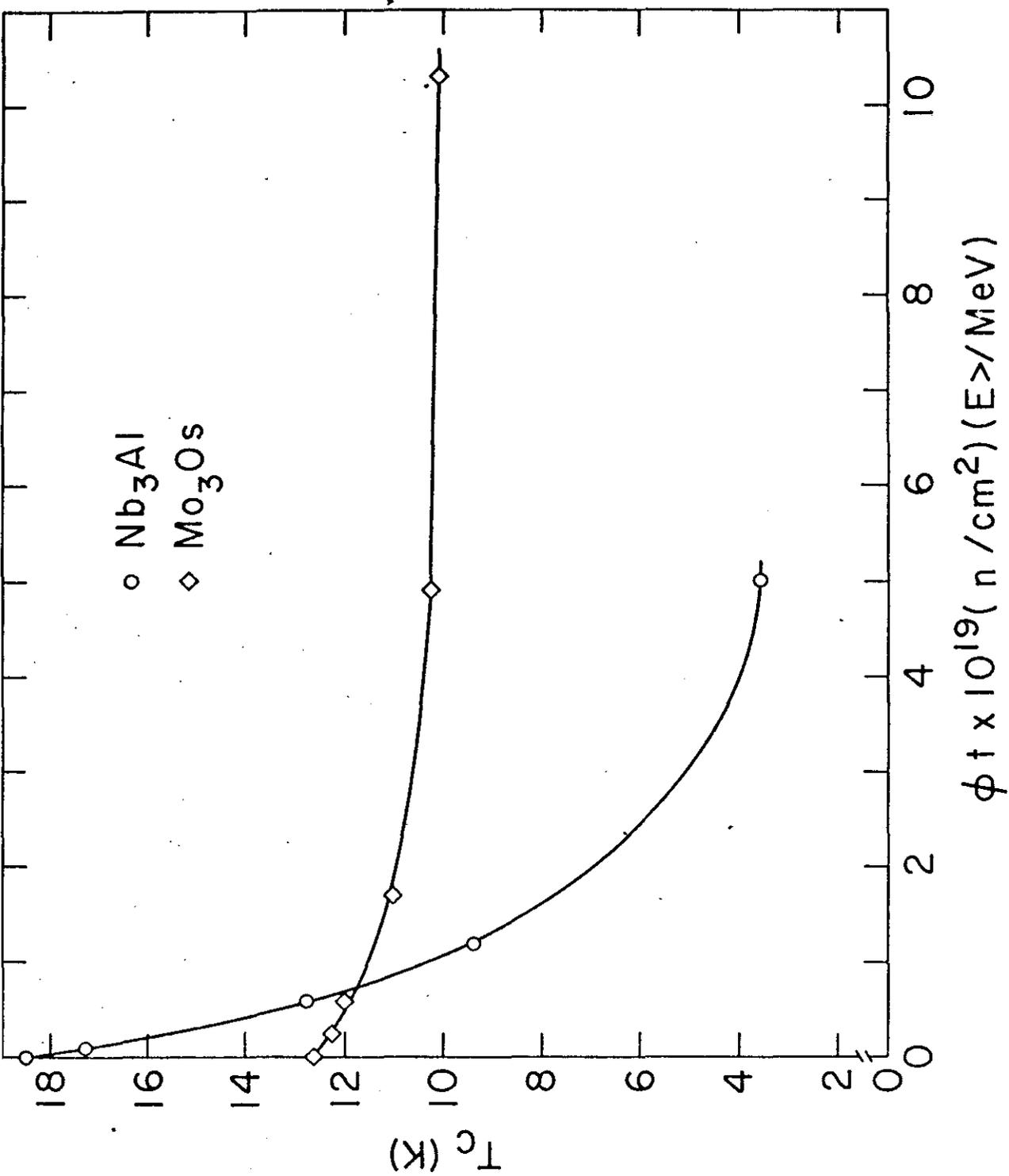
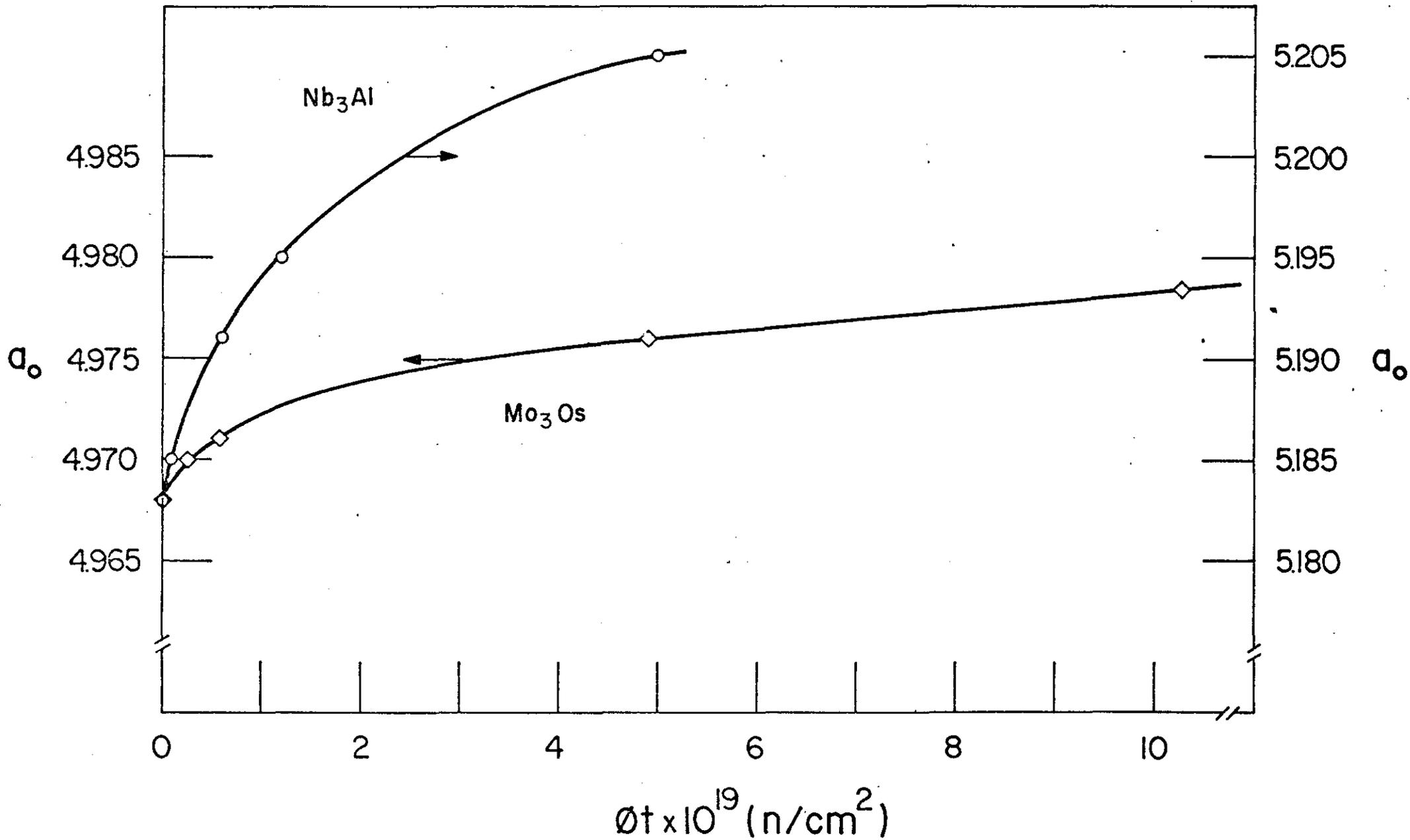


Fig. 41

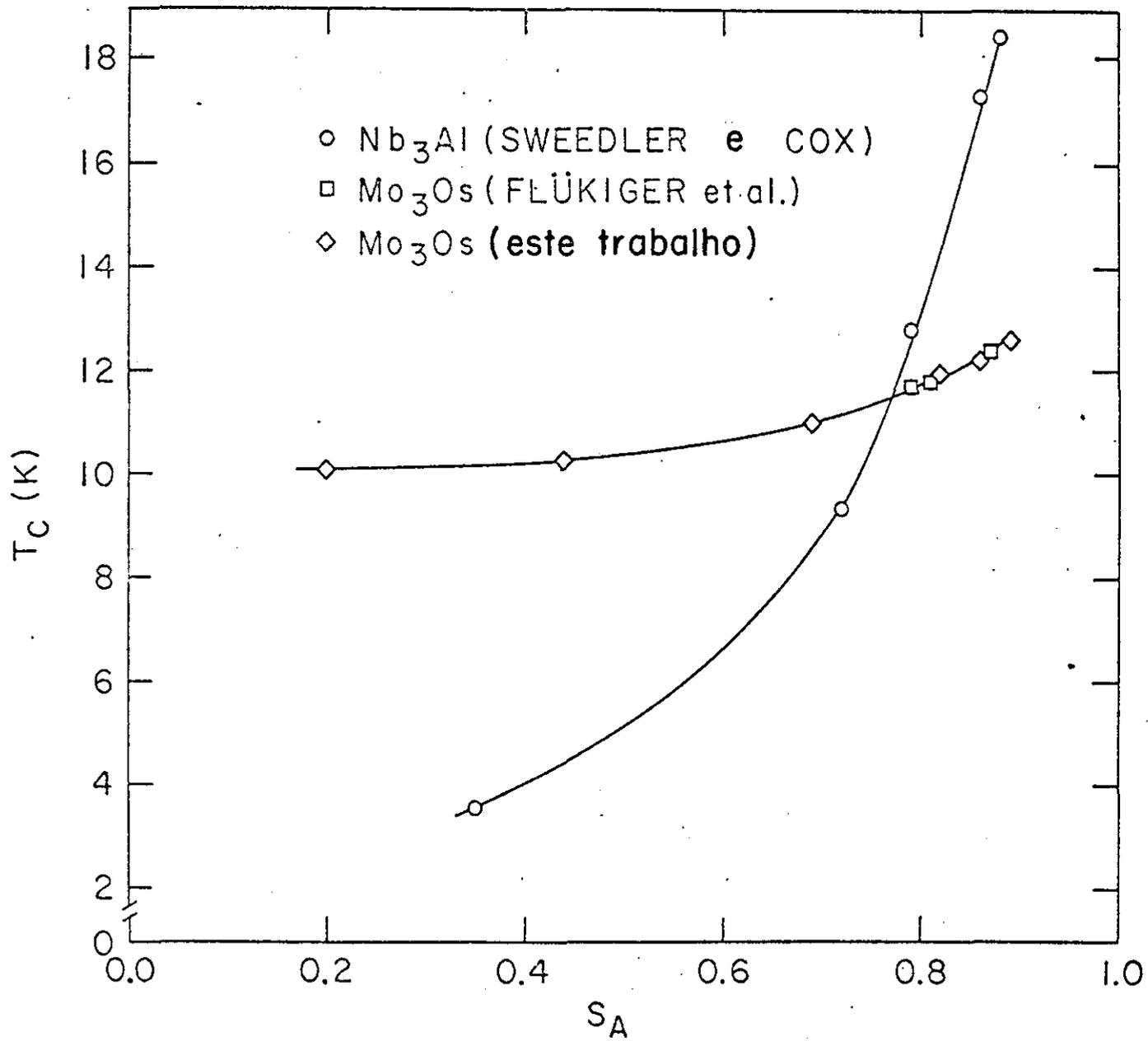
FIG. 42



rença nos filmes de rafo-x. Este comportamento, como observado anteriormente nos outros sistemas estudados, indica um decréscimo no grau de ordem.

Flukiger⁽¹¹⁾ e Flukiger et al.⁽⁸⁰⁾ determinaram o parâmetro de LRO, S_A , em função de T_c para o Mo_3O_5 no "range" $0,79 \leq S_A \leq 0,87$ e $11,75 \leq T_c \leq 12,45$, com diferentes tratamentos térmicos. Observamos anteriormente, no sistema Nb-Pt(fig.36), que a dependência de T_c com o parâmetro de ordem é a mesma para amostras irradiadas com neutrons e aquelas submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Aplicando este fato ao Mo_3O_5 e usando os dados de Flukiger, podemos obter a dependência de T_c com S_A para o Mo_3O_5 irradiado usando a expressão de Aronin⁽⁸²⁾. Aronin observou que o parâmetro de LRO pode ser relacionado com as doses de neutrons pela relação $S = S_0 e^{-k\phi t}$, onde S_0 é o valor de S (parâmetro de LRO) antes da irradiação, ϕt é a dose de neutrons e k é uma constante de proporcionalidade independente da dose. Nos sistemas onde S foi medido em função das doses, tais como Cu_3Au ⁽⁸²⁾, Ni_3Mn ⁽⁸²⁾ e Nb_3Al ⁽⁶⁴⁾, a relação acima concorda bem com as observações. Para as amostras de Mo_3O_5 irradiadas com neutrons tendo os valores de T_{c3} de 12,26K, 11,99K e 11,06K, correspondendo as doses de $2,5 \times 10^{18}$ e $1,7 \times 10^{19} n/cm^2$ respectivamente, obtivemos os seguintes parâmetros de ordem 0,86, 0,82 e 0.69 dos dados de Flukiger. Com estes parâmetros de ordem foi possível calcular o valor de k , o que nos permitiu estender o "range" de S_A de 0,79-0,87 para 0,20-0,89, como mostra a fig. 43. O valor de k era de $1,4 \times 10^{-20} cm^2/n$ com uma incerteza estimada em $\pm 0,4$, e $S_0 = 0,89$. Também mostramos na fig. 43 o T_c do Nb_3Al ⁽⁶⁴⁾ irradiado em função de S_A . Podemos ver que o decréscimo de T_c para um dado S_A é consideravelmente maior para o

Fig. 43



Nb_3Al , um composto A-15 do tipo sd-sp, do que para o Mo_3O_5 , do tipo sd-sd. O que nos pode indicar que o tipo de ligação é responsável pelos diferentes comportamentos destes dois tipos de compostos A-15 em relação ao efeito de ordem em T_C .

Uma amostra de Mo puro ($T_C = 0,9K$) foi irradiada a $1,5 \times 10^{20} n/cm^2$ e nenhuma transição supercondutora foi encontrada até o limite inferior de nosso aparelho de T_C ($\sim 1,3K$).

Um tratamento isócrono (2 horas em cada temperatura) foi feito na amostra de Mo_3O_5 mais altamente irradiada ($1,03 \times 10^{20} n/cm^2$) e os resultados estão mostrados na fig. 44. Desta figura podemos ver que não há nenhuma recuperação de T_C até $700^\circ C$.

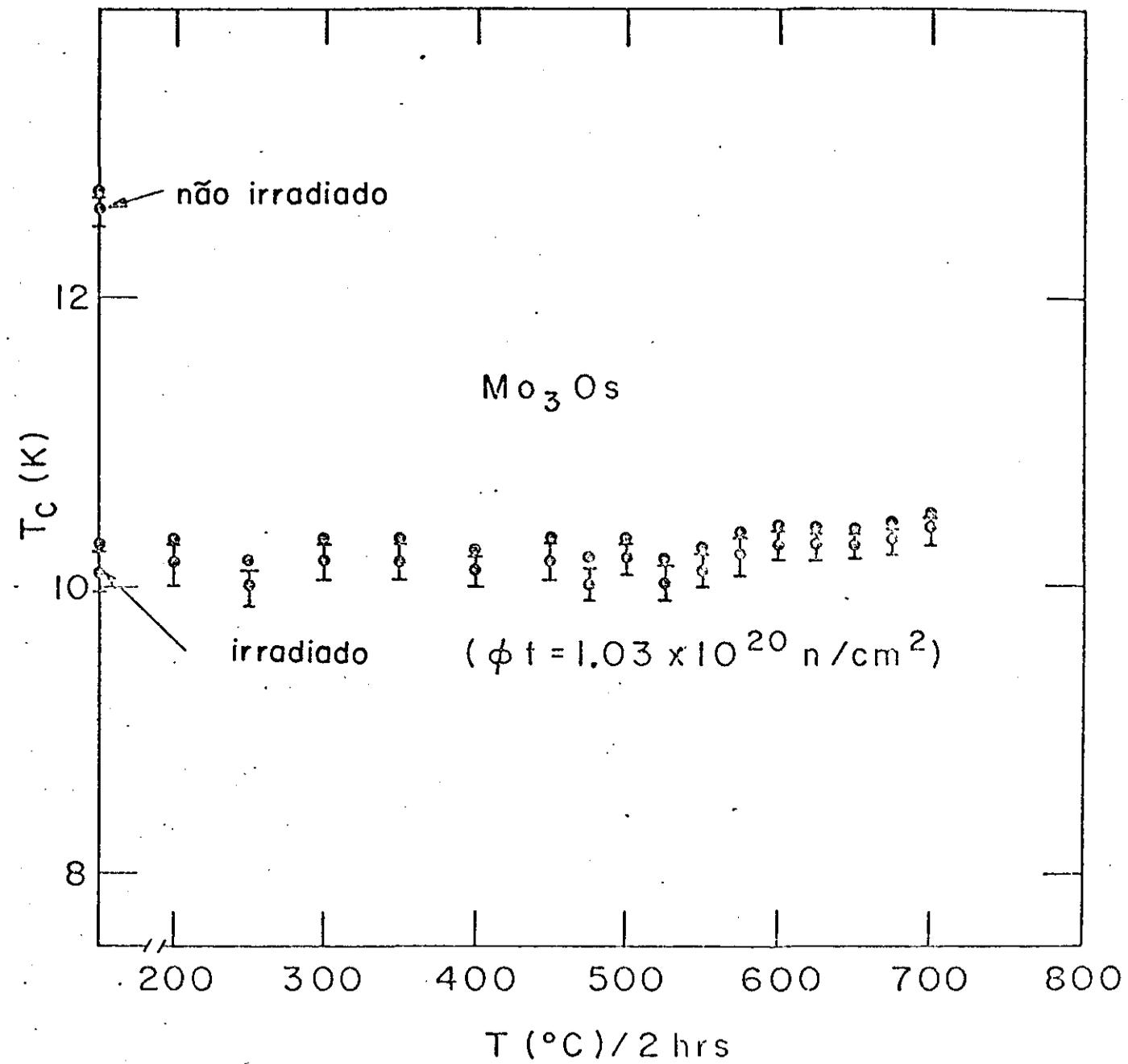


Fig. 44

IV - DISCUSSÃO:

Discutiremos os efeitos da irradiação de neutrons, tratamento térmico e composição em T_c , a_0 e parâmetro de ordem para os compostos A-15. Antes de prosseguirmos, gostaríamos de resumir as seguintes observações gerais, feitas nesta investigação:

a) Os compostos A-15 aqui estudados, quando irradiados com neutrons de alta energia, a 140°C , têm suas temperaturas de transição supercondutoras, T_c , grandemente decrescidas, em mais de 80% de seus valores não irradiados exceto o Mo_3O_5 onde o maior decréscimo observado foi de somente 20%. T_c também é decrescido em amostras não estequiométricas, mas a taxa de decréscimo é menos pronunciada quanto mais nos desviamos da composição estequiométrica (para ambos os lados). À altas doses T_c se aproxima de um valor de saturação e o mesmo valor final de T_c é alcançado pelas diferentes composições de um dado compostos A-15. A temperatura de transição do material irradiado é recuperada com os tratamentos isotérmico e isócrono. Nos tratamento isócronos, todos os compostos à base Nb, independentemente da composição ou da dose, começam a mostrar recuperação de T_c entre $400\text{-}500^\circ\text{C}$. O V_3Si mostra alguma recuperação já a 250°C , enquanto o Mo_3O_5 não mostra nenhuma até 700°C . T_c também decresce com o resfriamento rápido de altas temperaturas, em mais de 40% de seu valor original com tratamento térmico, sendo o decréscimo mais pronunciado na estequiometria. A temperatura de transição supercondutora é um máximo na composição estequiométrica quando esta composição existe em equilíbrio termodinâmico no range de homogenei

dade da fase A-15(Nb-Pt e V-Ga). Quando isto não ocorre, o máximo T_c é observado no ponto mais próximo da estequiometria(Nb-Al). No sistema Nb-Ge o alto T_c obtido por técnicas de não-equilíbrio deve-se a formação de Nb_3Ge estequiométrico metaestável. A temperatura de transição também decresce quando nos desviamos para ambos os lados da estequiometria, com uma inclinação que vai de 2,6K/% at. no Nb-Al até 1,5K/%at. no Nb-Pt e V-Ga. Os tratamentos térmicos longos, a baixas temperaturas, normalmente aumentam T_c .

b) De um modo geral, as larguras de transição, ΔT_c , mostram um pequeno ou nulo aumento a baixas doses mas se observa um significativo decréscimo a altas doses. Com os tratamentos isócrono e isotérmico, ΔT_c aumenta quando T_c começa a se recuperar atingindo um máximo quando T_c recupera cerca de 50% de seu valor não irradiado e diminui novamente quando T_c se aproxima de seu valor final. Há um grande aumento na largura da transição após o resfriamento rápido, em alguns casos, em mais de 4 vezes a largura da amostra originalmente tratada. Não observamos nenhuma variação sistemática em ΔT_c com a mudança na composição.

c) O parâmetro de rede, a_0 , se expande com a irradiação de neutrons para todos os compostos A-15 aqui estudados. A taxa de expansão de rede é grande para baixas doses ($<1 \times 10^{19} n/cm^2$) e diminui a altas doses onde T_c se aproxima da saturação. Observamos uma expansão menor (~50%) nos sistemas Nb-Pt e Mo_3O_5 quando comparados com Nb_3Ge e Nb-Al. Independentemente da composição, observamos a mesma expansão de a_0 com as doses de neutrons, para um dado composto A-15. O parâmetro de rede também pode ser completamente recuperado com o tratamento isócrono

(Nb_3Ge e $Nb-Al$), mas a recuperação de a_0 não parece estar relacionada com a recuperação de $T_c(Nb-Al)$. Com o resfriamento rápido de altas temperaturas, o sistema $Nb-Pt$ mostrou uma pequena ou nula expansão de rede a qual é no mínimo 3 vezes menor do que a observada com a irradiação de neutrons para o mesmo T_c . Entretanto, no sistema $Nb-Al$ observamos uma expansão mais semelhante nos dois processos (resfriamento e irradiação). A variação do parâmetro de rede com a composição depende do sistema investigado, um aumento (decrêscimo) de a_0 ocorre com o aumento da concentração de átomos B quando o raio atômico do átomo A é menor (maior) que o do átomo B. Uma diferença nas inclinações, $\Delta a_0/\% \text{ at.}$, ocorre na composição estequiométrica quando vamos de um lado da estequiometria a outro. O parâmetro de rede permanece inalterado ($Nb-Pt$) ou uma pequena contração foi notada ($Nb-Al$) com o tratamento térmico a baixas temperaturas.

d) Os filmes Debye-Scherrer mostram um decrêscimo nas intensidades das linhas de diferença com o aumento das doses e estas linhas não são mais visíveis ou muito fracamente a altas doses. Nenhum alargamento de linha foi observado mesma na região de saturação de T_c , exceto para as amostras de Nb_3Ge irradiadas a $2,6 \times 10^{19}$ e $5 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$. Todas as linhas de diferença reaparecem com os tratamento isócronos. Com o resfriamento rápido pudemos observar algum alargamento de linha enquanto com a mudança de composição não observamos nenhum alargamento.

e) O parâmetro de LRO, S, diminui com o aumento das doses e T_c se aproxima da saturação mais rapidamente que S se aproxima de zero. O parâmetro de LRO também se recupera com o tratamento térmico isócrono ($Nb-Ge$). A desordem introduzida pe

lo resfriamento rápido de altas temperaturas se correlacionam com T_c da mesma maneira que a criada pela irradiação de neutrons (Nb-Pt). A máxima ordem ocorre na composição estequiométrica e uma mudança nesta composição para qualquer lado da estequiometria está acoplado com um decréscimo no parâmetro de LRO. O tratamento térmico a baixa temperatura aumenta o parâmetro de LRO.

Destas observações notamos que a temperatura de transição supercondutora pode ser decrescida (>40%) com a mudança da composição, com o resfriamento rápido de altas temperaturas e com a irradiação de neutrons, e também nestes dois últimos casos T_c pode ser recuperado com o tratamento térmico. Para cada mudança observada em T_c foi sempre observada uma mudança similar no parâmetro de LRO, o que sugere uma correlação entre estes dois parâmetros. No entanto, gostaríamos de salientar aqui, que o T_c dos compostos A-15 pode também ser afetado por outros efeitos, tais como a adição de gases^(83,84), impurezas magnéticas^(85,86) ou tensão⁽⁸⁷⁾, onde a desordem cristalográfica não é provavelmente a causa principal das mudanças em T_c como parece ser com a irradiação, resfriamento rápido, tratamento térmico e composição.

A primeira evidência experimental desta correlação foi obtida por Sweedler e Cox⁽⁶⁴⁾ no Nb_3Al irradiado com neutrons. Eles observaram uma taxa de decréscimo inicial⁽⁸⁸⁾ de $2,2 \pm 0,2K$ por % das posições Nb ocupadas por átomos de Al. Aqui, para o Nb_3Ge , Nb_3Pt e Mo_3O_5 irradiados com neutrons obtivemos $3,3 \pm 0,2$; $1,4 \pm 0,2$ e $0,4 \pm 0,2K$ por % das posições A ocupadas por átomos B, respectivamente. Valores semelhantes foram observados para o Nb_3Pt e o Mo_3O_5 com o resfriamento rápido. É interessante notar que a sensibilidade de T_c com o parâmetro de ordem depende do sistema A-15. Esta sensibilidade com

a desordem pode estar relacionada com a natureza⁽⁸⁹⁾ das ligações entre os átomos A na estrutura A-15 e, como sugerem os resultados com o Mo_3O_5 , o decréscimo de T_c também depende do tipo do átomo B, se ele é um elemento de transição ou não. Recentemente, Standenman et al.⁽⁹⁰⁾ demonstraram em uma cuidadosa análise com raio-x da distribuição da densidade de eletrons de valência no composto A-15 supercondutor V_3Si que as ligações ao longo das cadeias de V eram covalentes. Se este tipo de ligação também ocorre nos outros compostos A-15 supercondutores, a integridade das cadeias lineares formadas somente por metais de transição será muito sensível à natureza do átomo B quando este interrompe a cadeia. Assim, um metal não de transição, como o Ge ou o Al, quando colocado ao longo da cadeia linear será muito mais efetivo em interromper esta cadeia do que quando tivermos um outro metal de transição, como o O_5 , nesta posição, como mostram resultados com Nb_3Ge e Nb_3Al irradiados com neutrons quando comparados com os do Mo_3O_5 . A existência de uma ligação covalente entre os átomos que formam as cadeias lineares parece ser fundamental para a supercondutividade, pois Standenman⁽⁹¹⁾ também mediu a distribuição da densidade de eletrons de valência no composto A-15 Cr_3Si , que não é suercondutor, e observamos que as ligações ao longo das cadeias de Cr eram metálicas.

Foi observado⁽¹⁰⁾ que o decréscimo de T_c com a irradiação ocorre de um modo similar para muitos compostos A-15, e foi sugerida⁽⁹²⁾ uma universalidade no defeito que causa este decréscimo de T_c . Soll et al.⁽⁹³⁾ também mostraram que o decréscimo em T_c no Nb_3Sn é equivalente para diferentes tipos de irradiações (neutrons, ions de oxigênio e deuterons), quando normalizadas à energia transferida para cada átomo da rede. De nossos

resultados com irradiação de neutrons de amostras com diferentes composições surgiram algumas observações interessantes neste tópico. A fig. 45.a mostra o resultado da irradiação no lado rico em Nb do sistema Nb-Pt onde, como mencionado anteriormente, a taxa de decréscimo de T_c diminui quanto mais saímos da estequiometria. Comparando as inclinações, $\Delta T_c / \Delta \phi t$, destas curvas notamos que todas têm a mesma inclinação para um dado T_c . Em outras palavras, o efeito da irradiação em T_c para uma amostra fora da estequiometria, por exemplo, o ponto C na fig. 45.a que segue o caminho CD, é equivalente a uma amostra estequiométrica já irradiada até o ponto B que segue o caminho BD⁽⁹⁴⁾. Estas duas curvas (CD e BD) estão somente separadas por um fator constante. Desta figura podemos também observar que indo do ponto A ao B irradiando com neutrons uma amostra estequiométrica até uma dose de $3,2 \times 10^8$ n/cm² (ponto B na figura 45.a) é equivalente, em termos de T_c , em ir do ponto A ao C trocando a composição da amostra estequiométrica para 24,1% at.Pt (ponto C). Estas mesmas observações foram também encontradas para o lado rico em Pt do sistema Nb-Pt. Todas estas curvas, em ambos os lados da estequiometria, estão mostradas na fig.45.b, quando deslocadas para direita por um fator constante, ϕt equivalente, até encontrarem a curva estequiométrica. Esta curva, que dá a dependência de T_c com as doses para a amostra estequiométrica, também inclui a dependência de todas as amostras fora da estequiometria e tem implicitamente a variação de T_c com a composição. Neste sentido podemos dizer que esta curva sugere uma correlação universal entre T_c e o defeito que causa seu decréscimo no sistema Nb-Pt. Esta mesma análise também pode ser feita para as amostras de Nb-Al com diferentes composições irradiadas com neutrons, e a fig.46 mostra a curva mestre para este

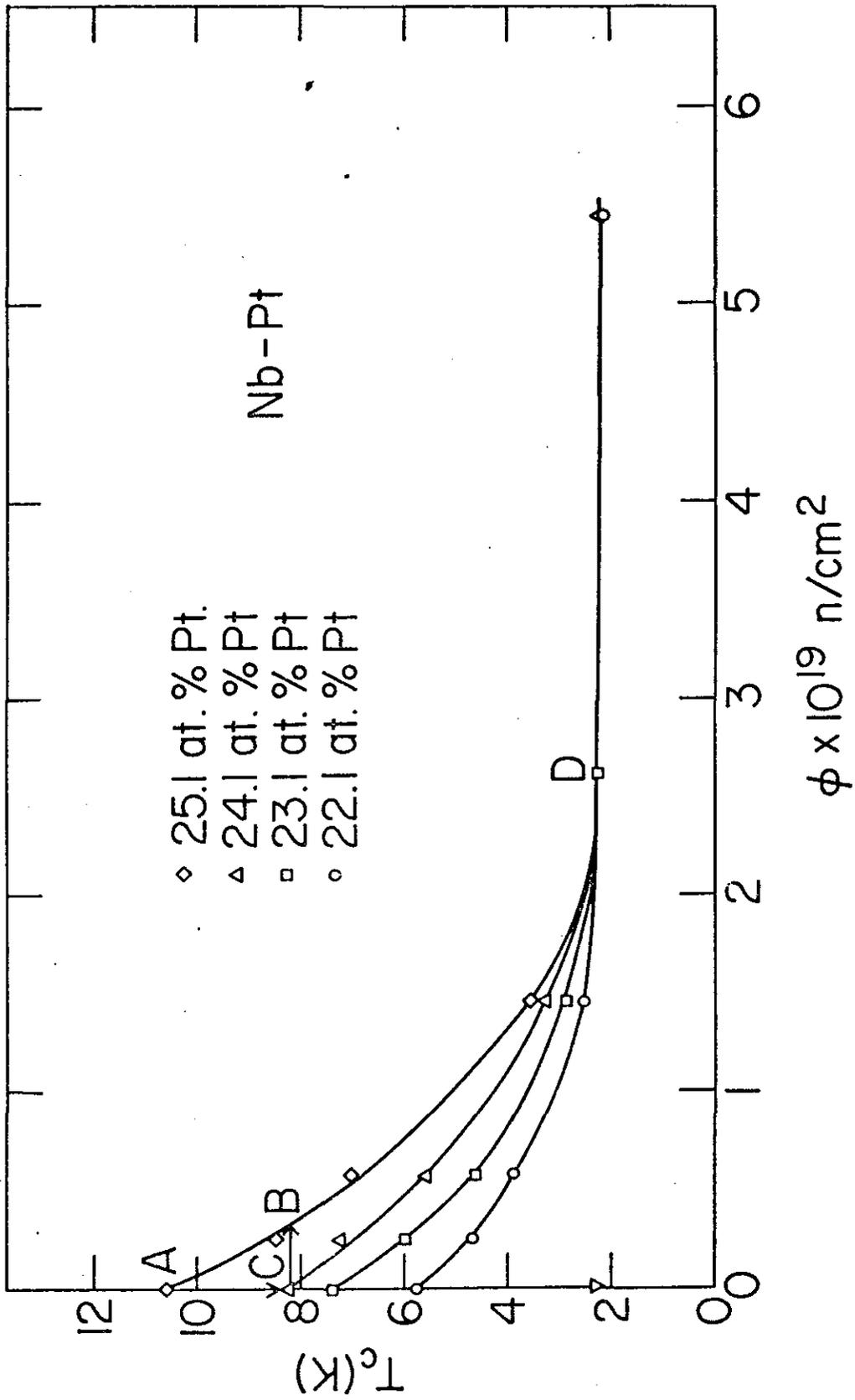


Fig. 45.a

Fig. 45.b

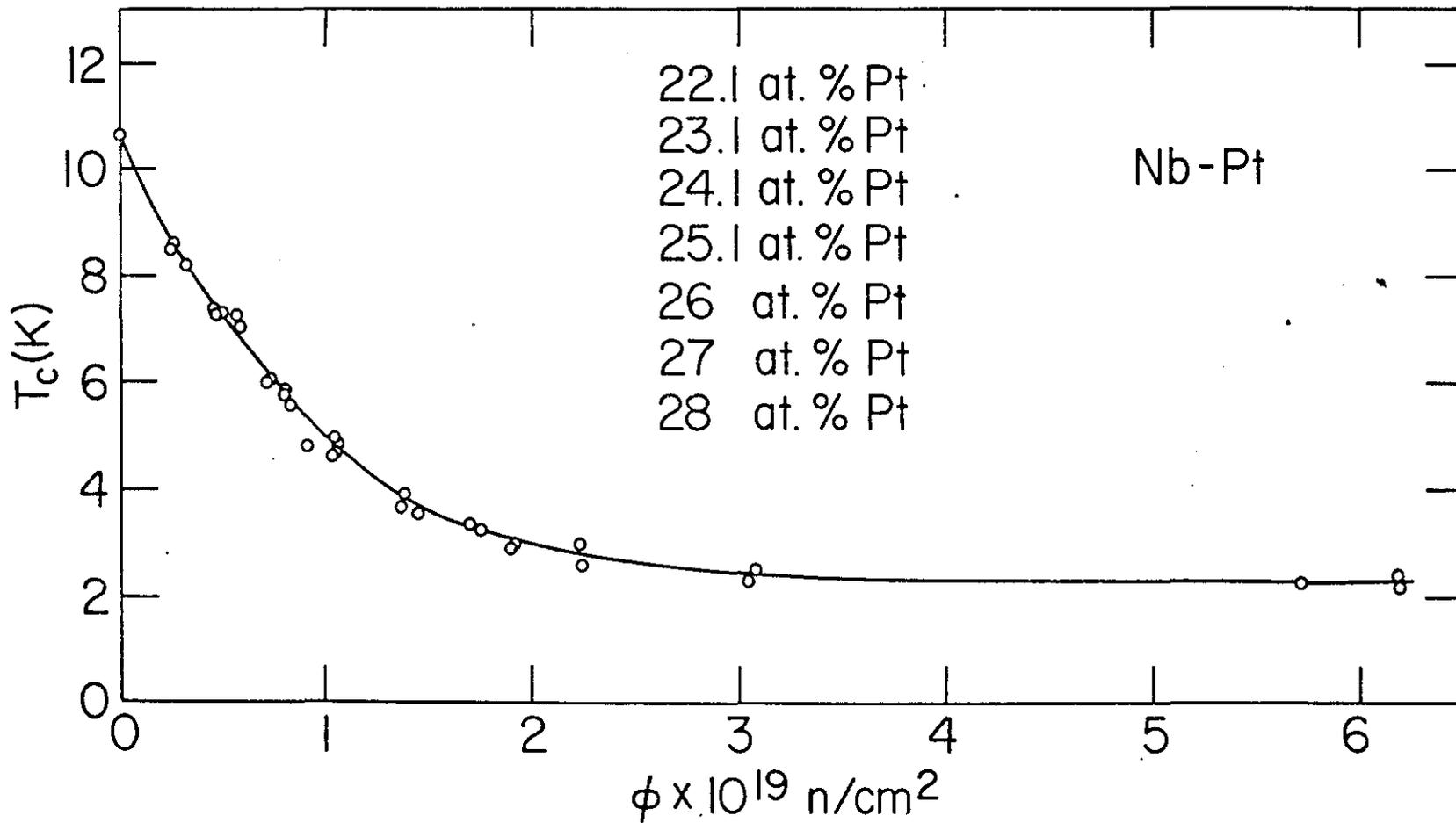
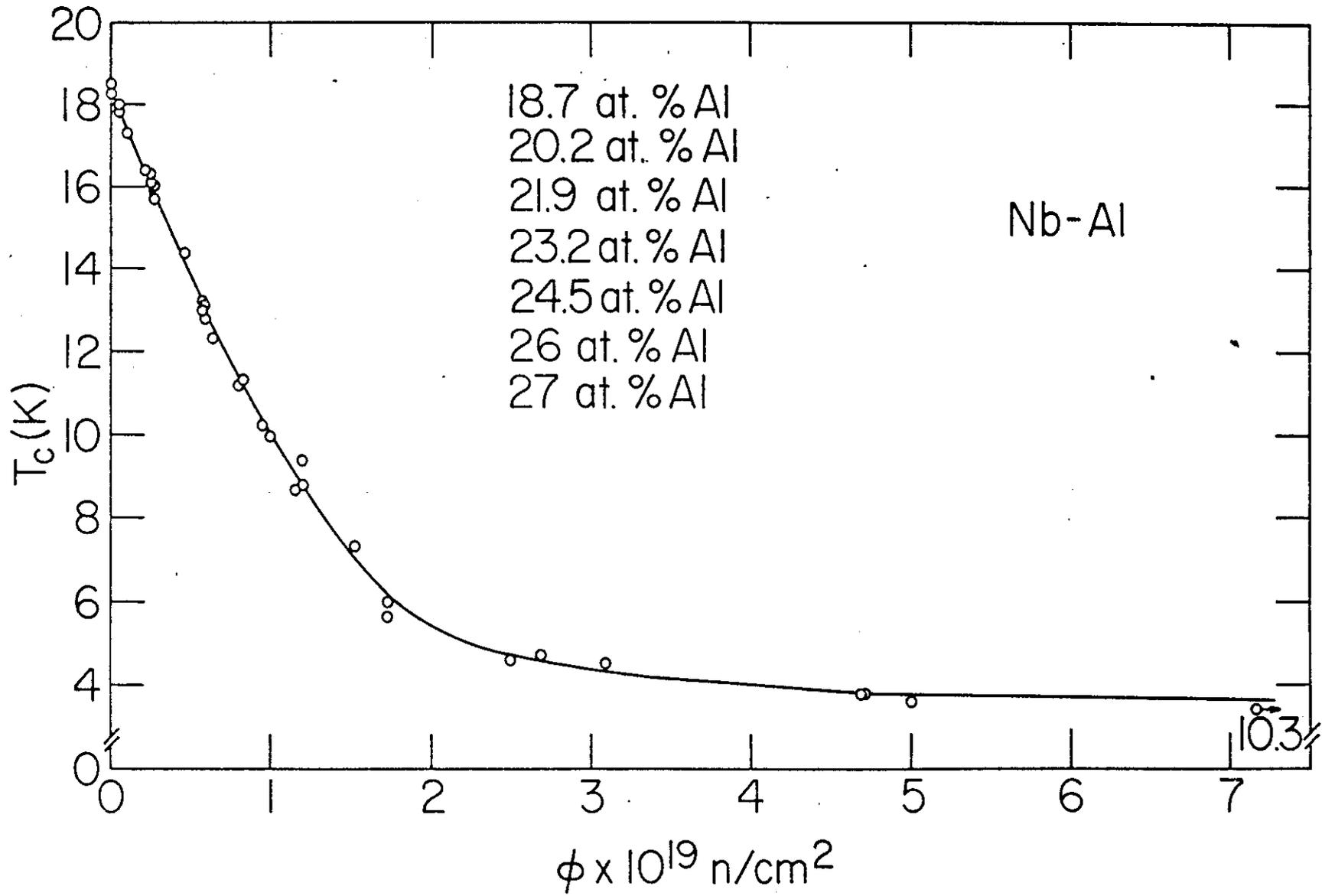


Fig. 46



sistema com as curvas das amostras fora da estequiometria deslocadas para a direita pelas doses equivalentes.

Observando as inclinações iniciais do decréscimo de T_c com as doses, $\Delta T_c / \Delta \phi t |_{\phi t=0}$, não somente para diferentes composições de um dado sistema mas também entre diferentes compostos a base Nb notamos que todas elas são proporcionais a T_c (fig.47). Quanto mais alto T_c maior é a inclinação inicial, o que provavelmente também é um reflexo da instabilidade da estrutura destes compostos A-15. Esta observação nos levou a estender a idéia de dose equivalente para diferentes compostos. Como o mais alto T_c e inclinação pertencem ao sistema Nb_3Ge assumimos ser esta a curva mestre para todos os outros compostos A-15 a base Nb. Estes resultados são mostrados na fig.48, com doses equivalentes para os sistemas Nb-Pt(fig. 45.b), Nb-Al(fig.46), e Nb_3Sn e Nb_3Ga da ref. 77. Usamos $T_c - T_c \text{ sat.}$ vs. ϕt devido aos diferentes T_c na região de saturação para os diferentes sistemas. Podemos observar desta figura uma surpreendente sobreposição de todas estas curvas, o que indica, agora de um modo mais generalizado, a universalidade da dependência de T_c com o defeito que causa seu decréscimo. Como mencionamos anteriormente, a causa do decréscimo de T_c com a irradiação, o resfriamento rápido, o tratamento térmico e a composição para um dado sistema pode ser a desordem cristalográfica. Para entender a sobreposição destas curvas para diferentes sistemas em termos da desordem cristalográfica não é tão óbvio já que todos estes compostos estão quase completamente ordenados. Entretanto, a relação de T_c com os diferentes compostos A-15 a base Nb pode ser dada através da sensibilidade de T_c com a desordem cristalográfica. Isto porque a taxa inicial de decréscimo de T_c com a desordem depende do sistema

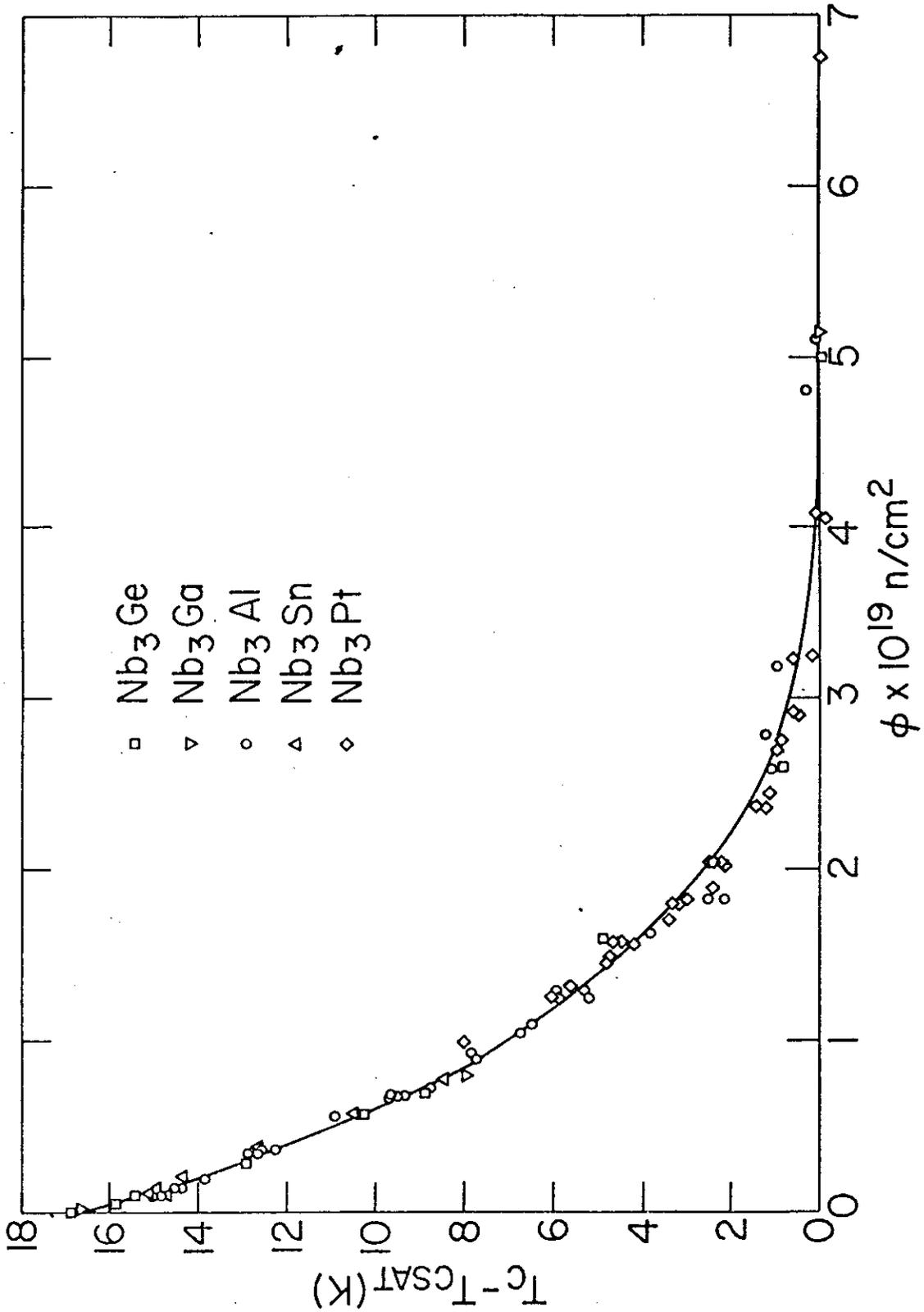


Fig. 48

tema ($T_c(\text{Nb}_3\text{Ge}) = 3,3$; $T_c(\text{Nb}_3\text{Al}) = 2,2$; $T_c(\text{Nb}_3\text{Pt}) = 1,4\text{K}$ por % das posições Nb ocupadas por átomos B) e que por sua vez é também proporcional a T_c ($T_c(\text{Nb}_3\text{Ge}) = 20,2\text{K}$; $T_c(\text{Nb}_3\text{Al}) = 18,6\text{K}$ e $T_c(\text{Nb}_3\text{Pt}) = 10,6\text{K}$) ou seja, quanto mais alto for o T_c de um composto A-15 maior é sua sensibilidade a desordem. Gostaríamos de salientar que a escolha do Nb_3Ge como a curva mestre para os compostos a base Nb, foi feita porque este é o mais alto T_c existente, mas se for sintetizado um outro composto A-15 a base Nb com um T_c mais alto, como por exemplo o Nb_3Si , este seria a curva mestre para todos os outros, inclusive o Nb_3Ge .

Comparando esta curva para os compostos A-15 a base Nb com outros sistemas como o V_3Si e o Mo_3O_5 irradiados com neutrons (veja fig. 47), observamos que eles possuem inclinações $\Delta T_c / \Delta \phi t |_{\phi t=0}$ diferentes das dos compostos a base Nb e é possível que cada um, compostos A-15 a base V ou base Mo, tenha sua própria curva mestre. Analizando os resultados de Poate et al⁽⁷⁵⁾, que irradiavam com partículas α V_3Si e V_3Ge (fig. 47), notamos que também nestes dois sistemas a base V a idéia de dose equivalente é válida (V_3Si , $T_c \text{ sat.} = 2,4\text{K}$, $\phi t_{\text{equiv.}} = 0$ e V_3Ge , $T_c \text{ sat.} = 1,0\text{K}$, $\phi t_{\text{equiv.}} = 1,05 \times 10^{17} \alpha / \text{cm}^2$) mas estas inclinações são bem diferentes quando comparadas com as do Nb_3Sn também irradiados com partículas α , o que vem a suportar a sugestão de que cada tipo de sistema tenha sua própria curva mestre (na fig. 47 não incluímos as inclinações iniciais ($\times 10^{17} \text{Kcm}^2 / \alpha$) para o Nb_3Ge e Nb_3Sn pois estas coincidem com as dos compostos a base Nb irradiados com neutrons).

Havíamos mostrado que o T_c está correlacionado com a desordem cristalográfica quando as amostras de um dado sistema (Nb-Pt) foram irradiadas com neutrons ou resfriadas rapi

damente. Será de grande interesse saber se isto também é verdade para outros processos que mudam T_c onde ocorra também uma mudança no parâmetro de ordem como o tratamento térmico e a composição. Em outras palavras, existirá uma única relação entre T_c e a desordem cristalográfica para um dado sistema, independentemente da forma que esta desordem é causada.

O sistema mais indicado para fazermos esta análise é o Nb-Pt, pois neste medimos o parâmetro de ordem para diferentes composições e também observamos uma correlação entre T_c e a desordem causada por irradiação e resfriamento rápido. Surge uma dificuldade para interpretar a dependência do parâmetro de LRO com a composição porque por definição existem dois parâmetros de ordem, S_A e S_B , um para cada lado da estequiometria. Entretanto, este problema pode ser evitado se considerarmos a desordem em termos da porcentagem das posições ocupadas. Nestes compostos de composição química A_3B o número de posições ocupadas é três vezes maior no lado rico em A do que no lado rico em B, para o mesmo grau de desvio da composição estequiométrica. Assim, em um gráfico de T_c contra a % de posições de Nb ocupadas, o número de ocupação de uma amostra no lado rico em Pt deve ser multiplicado por três para ser equivalente a uma amostra no lado rico em Nb, para o mesmo grau de desvio da estequiometria. Com este procedimento, na fig. 49 mostramos os resultados de T_c e das medidas do parâmetro de LRO para diferentes composições, junto com os resultados anteriores com a irradiação e resfriamento rápido e a amostra com 21% at.Pt que recebeu um tratamento térmico longo a baixa temperatura. As amostras com composições intermediárias tiveram seus parâmetros de LRO obtidos por interpolação dos dados experimentais. Desta fig. 49 podemos observar que

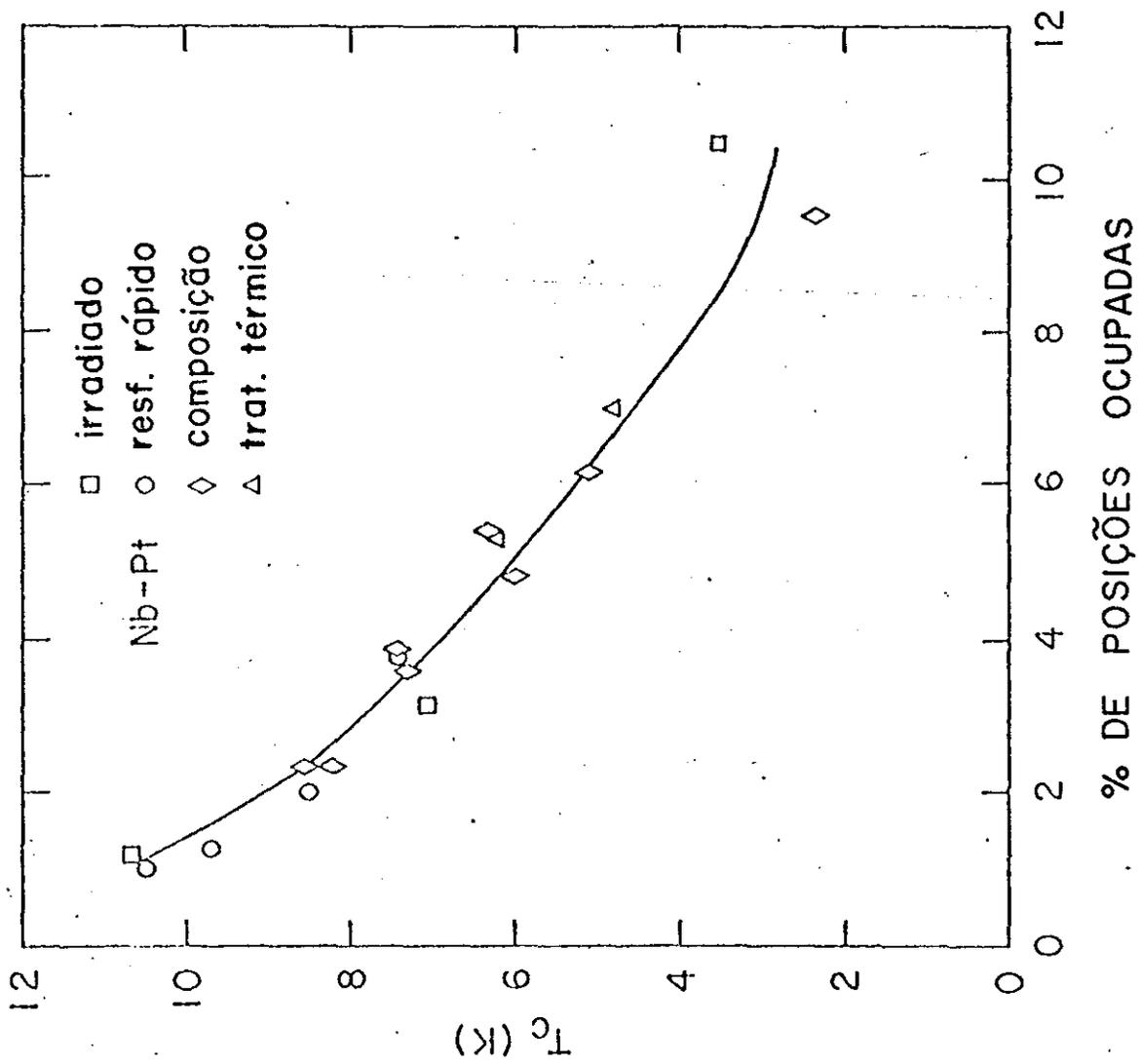


Fig. 49

existe uma boa correlação de T_c com a porcentagem de posições ocupadas para todos estes processos. Este resultado poderia ser parcialmente previsto pois se nos recordarmos, na universalidade do defeito com a irradiação mostrada anteriormente, a curva mestre também incluía a dependência de T_c com a composição. Esta universalidade no defeito envolvendo diferentes sistemas de um certo tipo (a base Nb, por exemplo), sugere fortemente que esta correlação entre T_c e a desordem observada no sistema Nb-Pt para diferentes processos deve ocorrer também em outros compostos A-15.

Observamos neste trabalho que um máximo em T_c ocorre exatamente na composição estequiométrica quando o range de homogeneidade da fase A-15 inclui esta composição, como no Nb-Pt e V-Ga. Isto foi também observado em outros sistemas, como V-Pt⁽¹¹⁾ e V-Si⁽⁴⁴⁾ que possuem um largo range de homogeneidade. Estes resultados são consistentes com a correlação mencionada anteriormente pois o parâmetro de LRO é também um máximo na composição estequiométrica. No entanto, há na literatura autores que observaram um pico fora da estequiometria no Nb-Al⁽⁶⁰⁾ ou uma certa independência de T_c com a composição nesta região (Nb-Ge)⁽²⁴⁾. Estas discordâncias parecem ter origem nas técnicas de medida, preparação e caracterização destas amostras como sugerem os comentários feitos posteriormente^(95,96) sobre estes dois trabalhos. Há, no entanto, alguns outros compostos com a estrutura A-15^(11,80,97) que não foram ainda extensivamente analisados, onde o máximo T_c também não ocorre na estequiometria. T_c cresce ou decresce com a composição; tendo seu máximo em um dos contornos da fase A-15. Estes compostos normalmente possuem uma baixa temperatura de transição (< 5K) e são formados de dois

metais de transição. O exemplo mais surpreendente destes compostos é o Nb-Ir. No range de homogeneidade da fase A-15 (21,5 a 28,5% at.Ir) ⁽⁹⁸⁾ a temperatura de transição supercondutora cresce linearmente de <0,1K a 22% at.Ir até um valor máximo de 3,3K a 28% at.Ir, segundo Flükiger ⁽¹¹⁾ que investigou este sistema. Observamos um comportamento semelhante em três amostras fundidas a arco (22,5, 25 e 27,2% at.Ir). Nenhuma mudança significativa foi observada em T_c após um tratamento térmico a alta temperatura (10 hrs/1800°C) seguido de um tratamento longo a baixa temperatura (70 dias/900°C), a não ser um pequeno aumento de T_c na composição estequiométrica (1,31K - 1,52K). Os filmes de raio-x e os espectros de difração mostraram em todas estas amostras dois picos extras não identificados ($d = 1,054\text{Å}$ e $d = 0,921\text{Å}$) além da estrutura A-15. Um resultado semelhante foi também encontrado no sistema V-Ir ⁽⁹⁷⁾, onde foi observado uma fase secundária em todas as amostras exceto a estequiométrica. Resultados interessantes foram obtidos por Koch e Scarbrougl ⁽⁹⁹⁾ no efeito de impurezas intersticiais em T_c da fase σ do Nb-Ir. A fase σ do Nb-Ir é supercondutora a 2,2K. Após fazerem um tratamento térmico em uma amostra possuindo só a fase σ em uma pressão parcial de ar, observaram que o T_c da amostra, anteriormente uma transição brusca a 2,2K, aumentou e a transição se alargou para 3,7-4,1K e em alguns casos foi até 8K, o que reflete a sensibilidade desta fase as impurezas gasosas. No nosso caso, não sabemos se o T_c medido vem da fase A-15 ou de uma fase secundária ou de impurezas, sendo necessário uma análise mais detalhada destes compostos para saber se eles são realmente uma excessão onde o máximo T_c não ocorre na estequiometria.

Uma correlação entre T_c e a expansão do parâmetro de rede foi proposta por Testardi⁽⁹²⁾ mas esta não existe segundo nossos resultados. Na fig. 50 mostramos T_c/T_{c0} (T_{c0} é o T_c não irradiado) vs. $\Delta a_0/a_0$ para os compostos A-15 aqui irradiados com neutrons e Nb_3Sn e V_3Si da ref.77. Podemos ver as diferentes expansões de rede do Mo_3O_s e Nb_3Pt quando comparadas com os outros compostos A-15. Dos resultados da irradiação de amostras com diferentes composições também observamos que T_c não está relacionado com a_0 pois as expansões de a_0 com as doses é constante para as diferentes composições enquanto o decréscimo de T_c depende da composição. Esta falta de correlação é também observada na dependência de T_c com a_0 para a amostra de Nb-Al(26% at.Al) irradiada até $5 \times 10^{19} n/cm^2$ e depois com tratamento térmico para recuperar T_c e a_0 como mostra a fig. 51, onde podemos observar dois caminhos diferentes, um com a irradiação e outro com o tratamento. Observações semelhantes ocorrem no Nb_3Pt quando irradiado e quando resfriado rapidamente, onde os T_c finais são iguais mas a expansão da rede é três vezes maior com a irradiação do que com o resfriamento rápido. A grande expansão no parâmetro de rede observada nas amostras irradiadas não se deve somente a desordem cristalográfica, pois é sabido⁽¹⁰⁰⁾ que durante a irradiação de neutrons outros defeitos (interticiais, vacâncias, deslocamentos, aglomerações de defeitos pontuais) também são criados que podem também contribuir para esta expansão.

A variação do parâmetro de rede para diferentes compostos A-15 pode ser satisfatoriamente entendida através de um modelo simples proposto pela primeira vez por Geller⁽¹⁰¹⁾. Este relaciona a_0 com os raios atômicos efetivos dos átomos A e

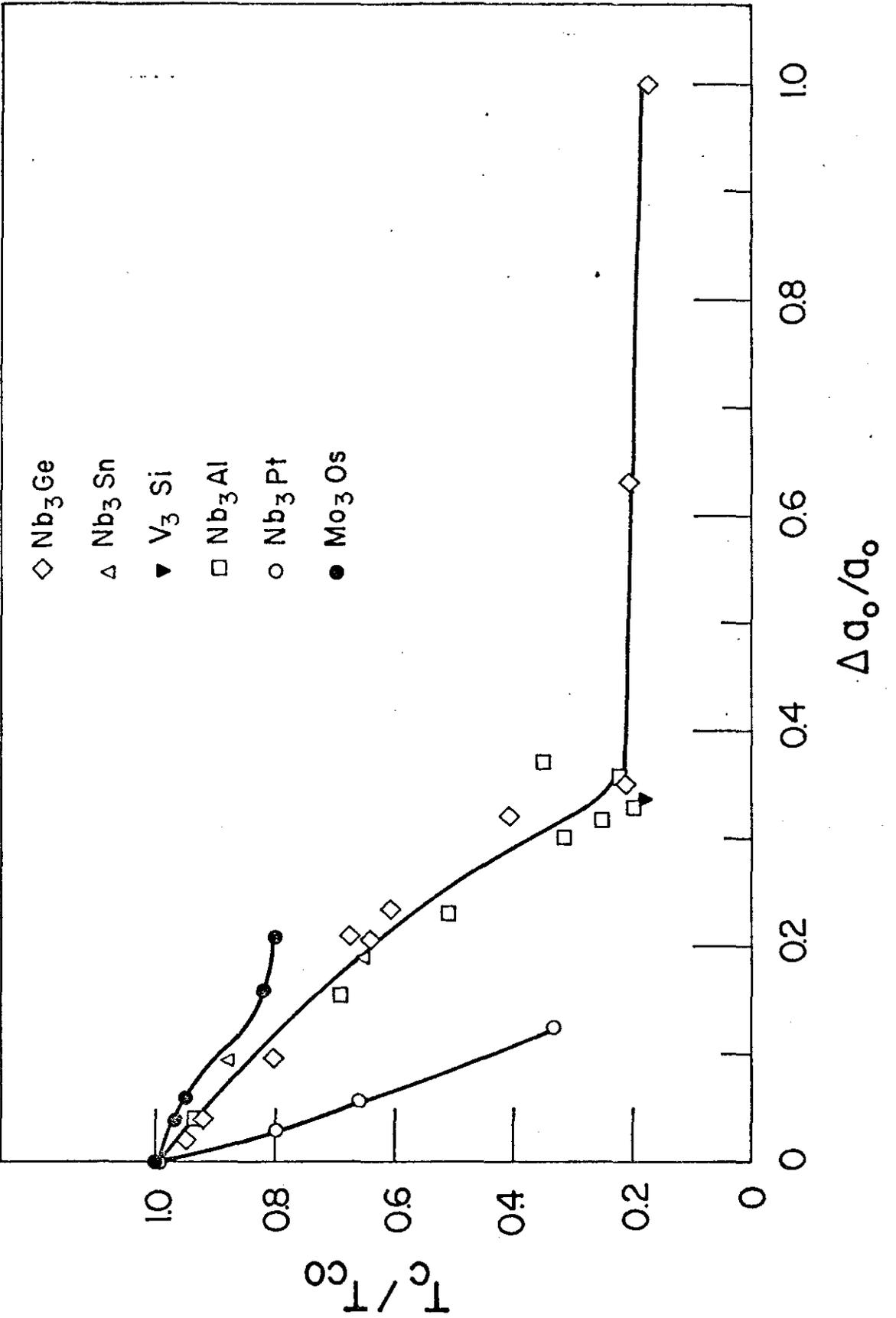


Fig. 50

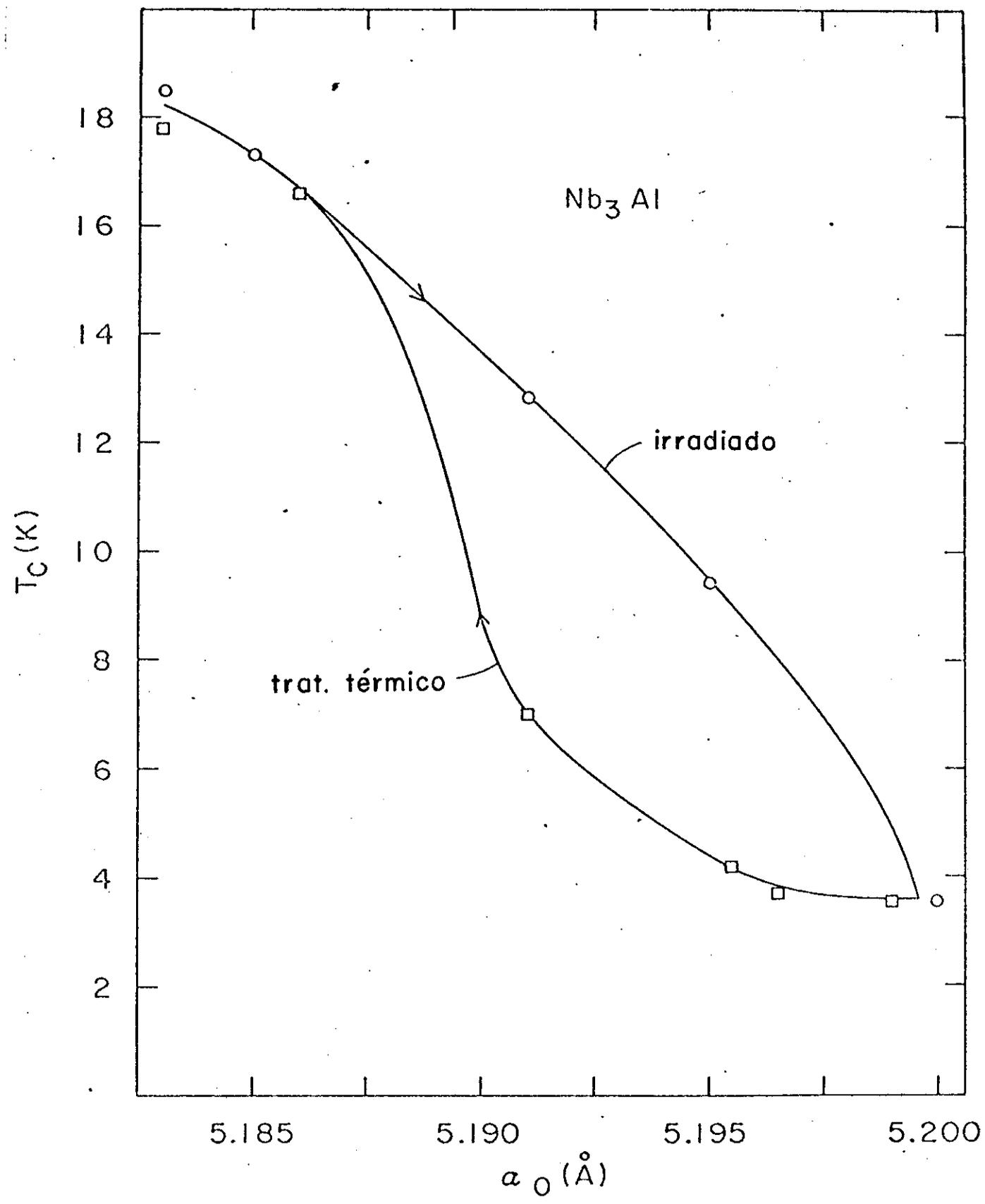


Fig. 51

B, como segue:

$$a_0 = \frac{4}{\sqrt{5}}(r_A + r_B)$$

Os valores originais de a_0 tabelados por Geller, foram recentemente revisados e atualizados por Johnson e Douglass⁽³⁵⁾ e a concordância geral para mais de 60 compostos é bem surpreendente.

Para materiais fora da estequiometria, assumimos uma simples extensão deste modelo, a de que os raios efetivos para as posições A e B são apenas uma média dos raios de Geller, ou seja:

$$\bar{r}_A = N_A^A r_A + N_B^A r_B$$

onde N_A^A e N_B^A são respectivamente as frações de átomos A e B nas posições A. Uma expressão análoga existe para as posições B.

Aplicando estas expressões a um sistema como o Nb-Pt onde o range de homogeneidade se estende a ambos os lados da estequiometria e comparando com os valores medidos de a_0 encontramos uma discrepância, como mostra a fig. 52, onde a linha pontilhada corresponde aos valores calculados de a_0 baseado nos raios de Geller para o Nb e Pt de 1,51^oÅ e 1,37^oÅ respectivamente⁽³⁵⁾, e os parâmetros de ordem dados pela tabela XV. Podemos ver também que no lado rico em Pt o modelo dá uma inclinação que está em bom acordo com os pontos experimentais. Um decréscimo em r_{Nb} e r_{Pt} de 0,05% fará a concordância quase perfeita. Entretanto, no lado rico em Nb, o modelo é claramente inadequado, com a implicação de que o raio do Nb na posição B é significativamente menor que 1,51^oÅ e deve ser considerado como uma variável adicio-

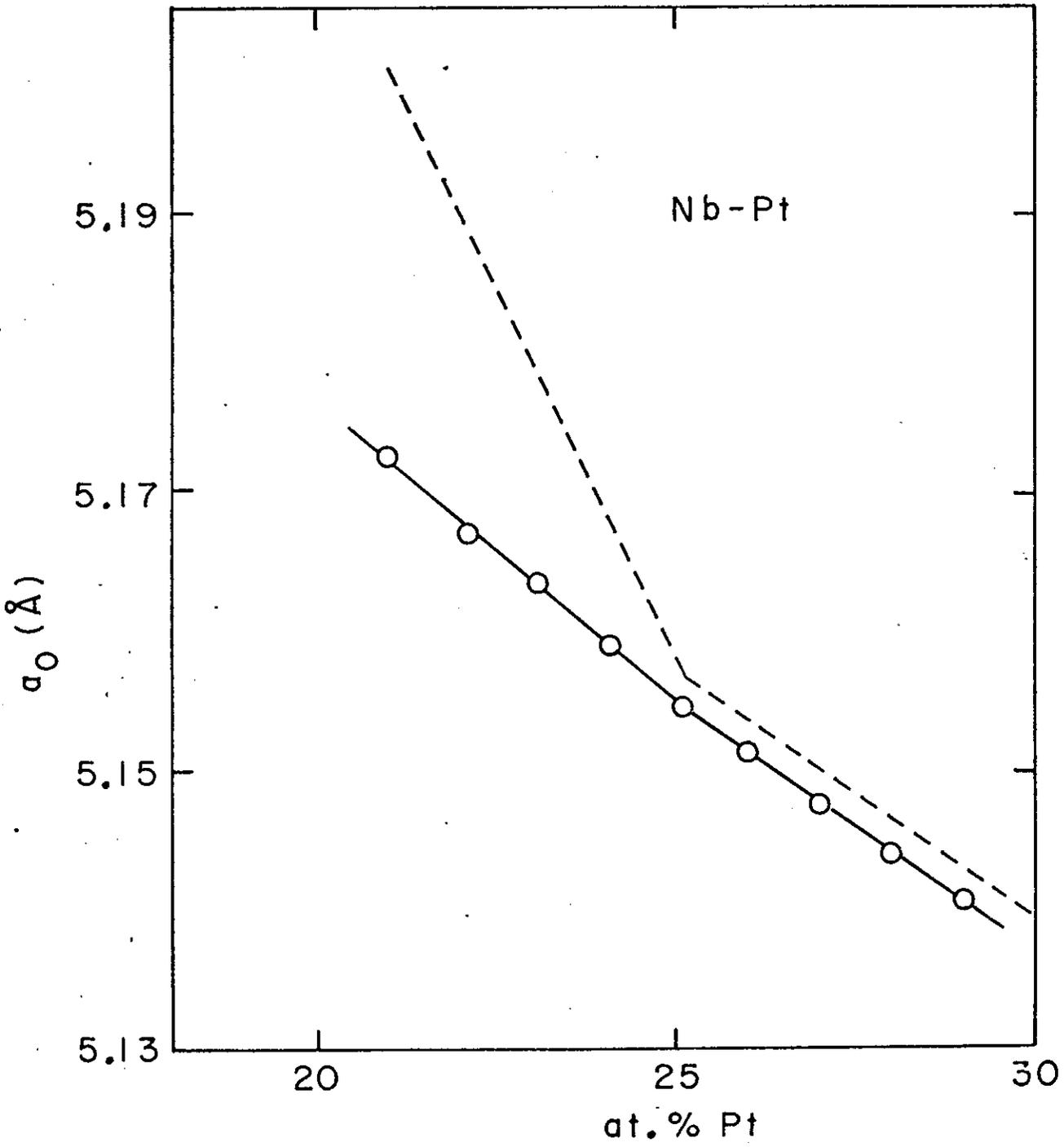


Fig. 52

nal, ou seja:

$$\bar{r}_A = N_A^A r_A^A + N_B^A r_B$$

$$\bar{r}_B = N_A^B r_A^B + N_B^B r_B$$

Fazendo um ajuste dos mínimos quadráticos dos dados experimentais da fig. 52 com r_{Nb}^A , r_{Nb}^B e r_{Pt} como parâmetros variáveis encontramos respectivamente os valores 1,516Å, 1,425Å e 1,365Å, com erros padrões de 0,002Å. Devemos salientar aqui que os valores dos raios de Geller, r_{Nb}^A e r_{Pt} , são determinados diretamente nesta análise, enquanto as compilações anteriores estão relacionadas a um valor fixado arbitrariamente, como salientou pela primeira vez Nevitt⁽¹⁰²⁾. Esta análise portanto indica que enquanto o Pt possui essencialmente o mesmo raio de Geller efetivo em ambas as posições, o Nb possui um raio na posição B significativamente menor, de 1,43Å, o mesmo que no Nb metálico. Além disso, o valor calculado para o composto hipotético "Nb₃Nb" é de 5,26Å, um fato também notado por Vieland e Wicklund⁽¹⁰³⁾ extrapolando os dados dos sistemas Nb-Ga e Nb-Ge. Eles também observaram que há uma semelhança entre o volume atômico do "Nb₃Nb" (18,2Å³) e do Nb metálico (18,0Å³). Fizemos uma análise semelhante para o parâmetro de rede do sistema V-Ga e encontramos um resultado oposto, ou seja, que o raio do V na posição B é de 1,37Å, que é maior que o raio de Geller, 1,31Å, no entanto é o mesmo do V metálico. O valor calculado de a_0 para o composto hipotético "V₃V" é de 4,794Å. Fazendo a mesma extrapolação anterior⁽¹⁰³⁾ com os dados existentes na literatura^(11,44,104) para os compostos A-15 a base V, como mostra esquematicamente a fig. 53, obtivemos um a_0 de 4,796 ± 0,01Å, o que nos dá um volume

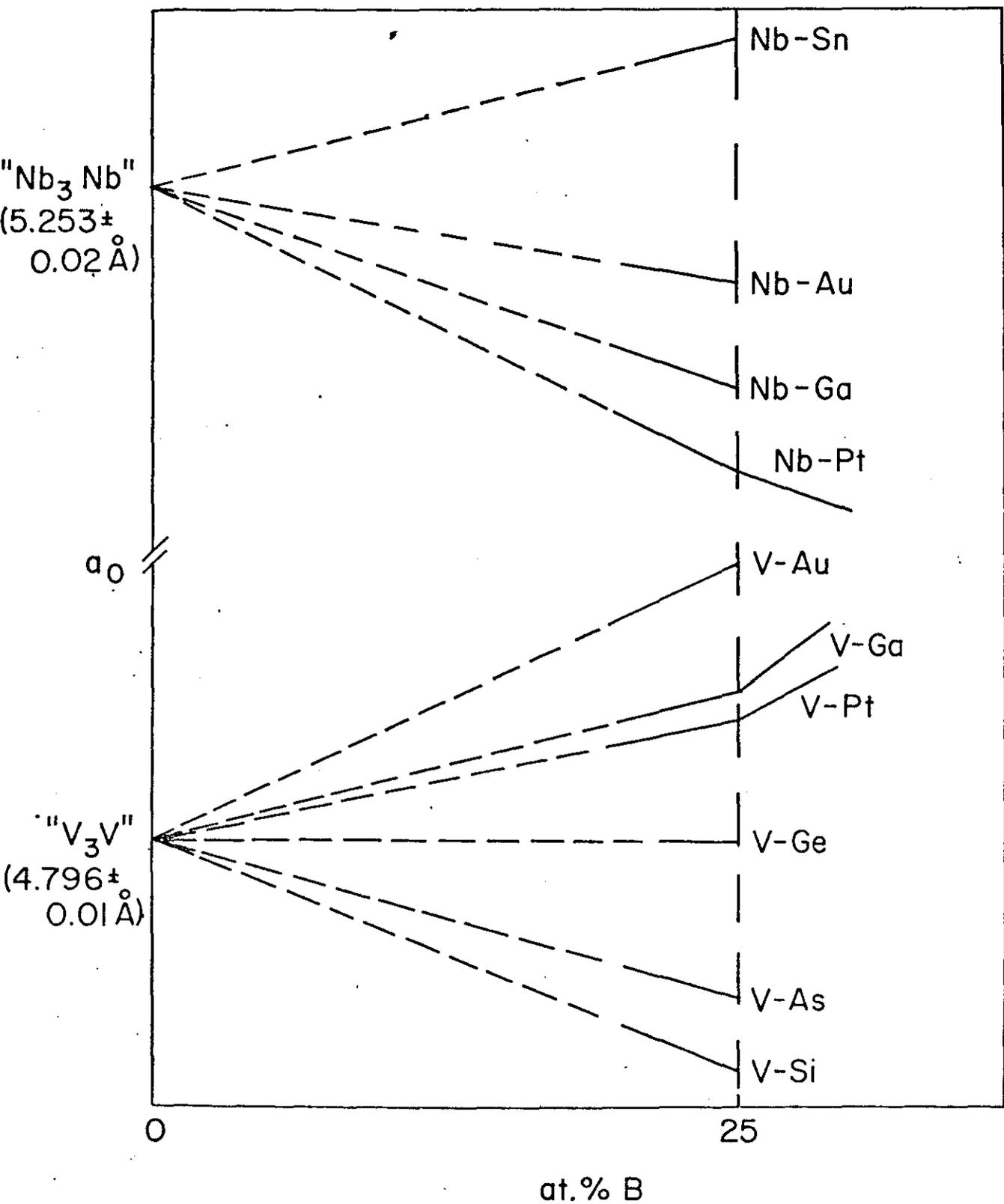


Fig. 53

atômico para o " V_3V " de $13,79 \pm 0,1\overset{\circ}{\text{Å}}$ que é semelhante ao V metálico ($14,0\overset{\circ}{\text{Å}}$). Da fig. 53 também podemos observar que o parâmetro de rede aumenta ou diminui com a composição para os diferentes compostos A-15 a base Nb ou V, dependendo somente de como o tamanho do átomo B se compara com o tamanho do átomo A na posição B. Por exemplo, no sistema V-Si, o Si possui um raio atômico ($1,33\overset{\circ}{\text{Å}}$) menor que o do V na posição B ($1,37\overset{\circ}{\text{Å}}$) assim ocorre um decréscimo de a_0 com o aumento da concentração de Si, no entanto, no sistema V-Au é observado um aumento de a_0 , pois o raio atômico do Au ($1,41\overset{\circ}{\text{Å}}$) é maior que o do V na posição B ($1,37\overset{\circ}{\text{Å}}$), e no sistema V-Ge não é observada quase nenhuma mudança de a_0 com a composição porque o raio do Ge ($1,36\overset{\circ}{\text{Å}}$) é semelhante ao do V na posição B. Uma interpretação análoga é válida para os compostos A-15 a base Nb.

A fig. 54 mostra as inclinações dos parâmetros de rede com a composição, $\Delta a_0 / \Delta \% \text{ at.}$, em função dos raios atômicos dos átomos B para vários compostos A-15 a base Nb e V. Desta figura podemos observar que apesar dos erros experimentais, existe uma boa correlação entre estes dois parâmetros para os compostos A-15 a base Nb e V e que a inclinação é nula quando o raio atômico do elemento B é igual ao raio do átomo A na posição B, como previsto. As linhas retas extrapoladas para os compostos A-15 a base Nb e V mostradas na fig. 53 são dadas por:

$$a_0 = \left(\frac{\Delta a_0}{\Delta \% \text{ at.}} \right) \% \text{ at.} + \begin{matrix} 4,796 \text{ (base V)} \\ 5,253 \text{ (base Nb)} \end{matrix}$$

donde a dependência de a_0 com a composição (lado rico em A) pode ser obtida para todos os compostos A-15 a base Nb e V. Aplicando

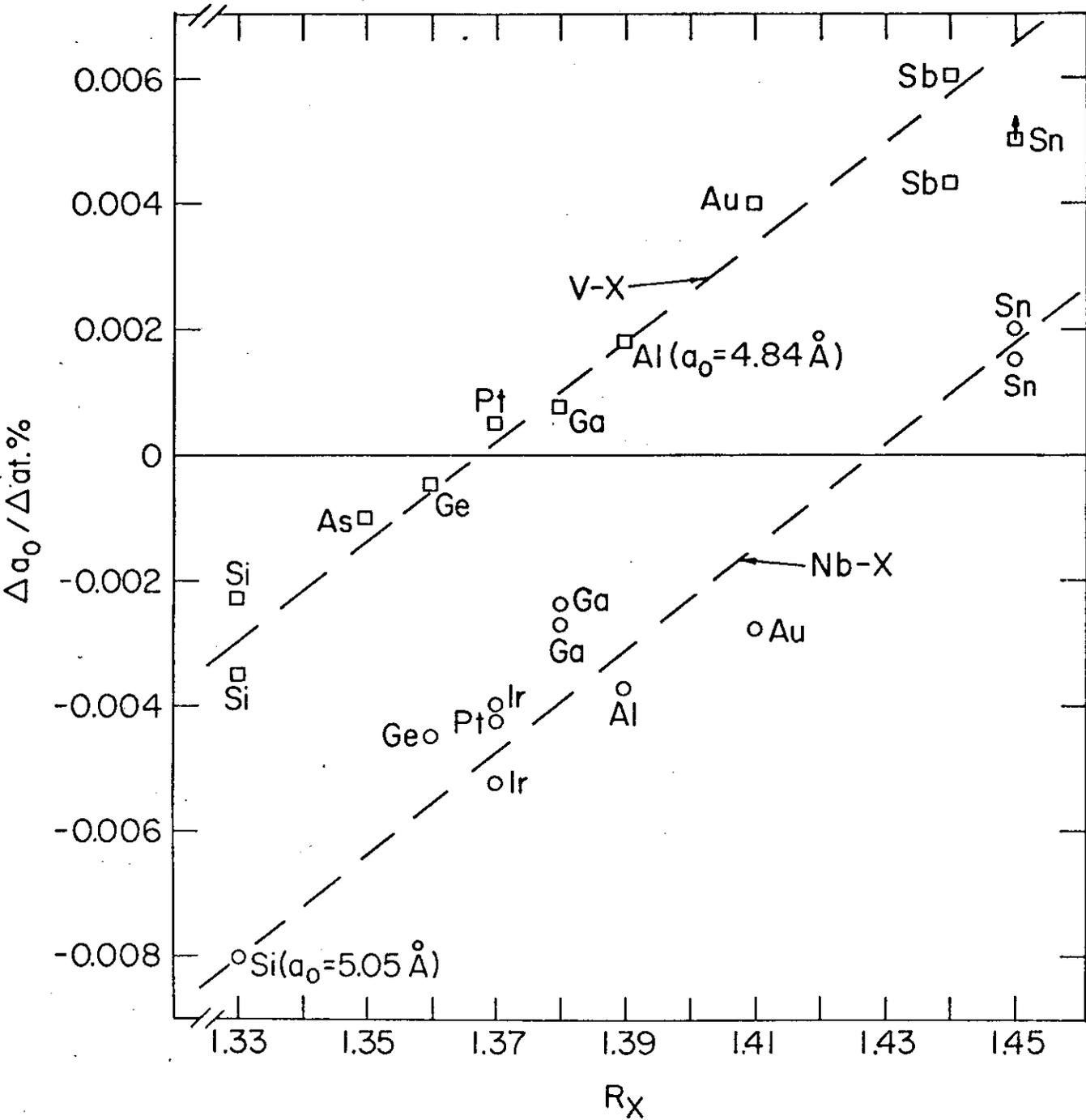


Fig. 54

esta relação para os compostos A-15 Nb_3Si e V_3Al (veja fig.54) que até hoje ainda não foram sintetizadas na composição estequiométrica, obtivemos os valores para a_0 de 5,05Å e 4,84Å, respectivamente, que estão em boa concordância com os valores extrapolados de compostos pseudo-binários^(35,105).

O conceito de dois raios atômicos diferentes para átomos com número de coordenadas igual ou maior que doze em compostos intermetálicos já havia sido sugerido por Shoemaker e Shoemaker⁽¹⁰⁶⁾. A origem desta deformação certamente está relacionada com o caráter covalente das ligações ao longo das cadeias da estrutura A-15.

Assim, as variações do parâmetro de rede com a composição pode ser entendida pelos diferentes tamanhos e posições dos átomos na estrutura A-15 e não existe nenhuma correlação óbvia com a temperatura de transição supercondutora.

Apesar de termos usado aqui a irradiação de neutrons apenas como instrumento para diminuir T_c , esta área é de grande interesse tecnológico (reatores de reação térmica controlada, aceleradores de partículas, separadores de partículas, etc) e têm surgido várias interpretações para o que ocorre nestes compostos A-15 durante a irradiação. Gostaríamos de citar aqui algumas destas interpretações mais relevantes.

Farrell e Chandraskhar⁽¹⁰⁷⁾ sugeriram um modelo em que a maior parte do decréscimo de T_c dos supercondutores A-15, causado pelos defeitos criados durante a irradiação, é devido a uma redução da anisotropia do gap supercondutor. Este modelo, foi recentemente mostrado ser inconsistente com os resultados encontrados por Gurvitch et al⁽¹⁰⁸⁾, que irradiaram com eletrons amostras de Nb_3Sn . Eles concluem que se há uma redução na aniso

tropia gap, esta é mínima, não sendo a causa principal do decréscimo em T_c .

Por outro lado, Testardi e seus colegas^(24,75,94,92) observaram uma correlação entre T_c e a resistividade elétrica em filmes de Nb_3Ge , Nb_3Sn , V_3Si e V_3Ge quando irradiados com partículas α e com diferentes condições de crescimento. Eles sugerem que a causa para o decréscimo de T_c é uma desordem na estrutura A-15 gerada por numerosas pequenas distorções das ligações entre os átomos da rede e não a quebra destas ligações como aqui sugerimos. Nos parece que esta correlação ($T_c \propto \rho$) pode de fato ser também um reflexo da desordem cristalográfica aqui discutida, pois esta deve também criar uma alteração na resistividade elétrica.

Um outro modelo, proposto independentemente por Karkin et al.⁽¹⁰⁹⁾ e Pande et al.⁽¹⁰⁾, sugere que a desordem criada durante a irradiação é inhomogênea. Isto é, há formação de pequenas regiões^o altamente desordenadas (baixo T_c) em uma matriz ordenada (alto T_c) e o decréscimo de T_c ocorre através do efeito de proximidade (proximity effect⁽¹¹¹⁾). Assim, com o aumento das doses há um aumento no número destas microregiões e quando a distância entre estas regiões for da ordem ou menor que o comprimento de coerência dos elétrons supercondutores, T_c começa a diminuir. A inhomogeneidade está baseada no fato de que há um aumento na intensidade do espalhamento difuso em pequenos ângulos⁽¹⁰⁹⁾ e um aumento e depois um decréscimo na largura da transição supercondutora, ΔT_c , com o aumento das doses^(109,110). Apesar de acreditarmos que a irradiação de neutrons pode criar inhomogeneidades, como as manchas negras ou decaimentos por cascata observados em várias ligas e metais⁽¹¹²⁾, não acreditamos ser esta a causa do decréscimo em T_c , pois como mostrou Söll et al.⁽⁹³⁾ o decréscimo de T_c

é semelhante para diferentes tipos de partículas, no entanto a quantidade destas regiões criadas com a irradiação é muito diferente para os diversos tipos de partículas⁽¹¹²⁾, ou mesmo nula como na irradiação de elétrons⁽¹¹²⁾, mas que também diminui T_c como observaram Gurvitch et al⁽¹⁰⁸⁾. De acordo com este modelo, há também a necessidade da existência de um "plateau" na curva T_c vs. ϕt a baixas doses, onde a distância entre estas regiões é ainda maior que o comprimento de coerência, o que parece não ocorrer experimentalmente.

O decréscimo de T_c também poderia ser explicado pela formação de vacâncias ($\sim 15\%$) durante a irradiação, no entanto não foram detectadas vacâncias em mais de 0,1% nos materiais Nb_3Al e V_3Si irradiados com neutrons⁽¹¹³⁾.

Existem também algumas interpretações divergentes quanto ao que ocorre na região onde T_c satura (altas doses). Alguns⁽⁷⁵⁾ atribuem esta saturação em T_c ao fato do material tender a um estado amorfo, já que foi observado um alargamento das linhas de reflexão em alto ângulo e mesmo seu desaparecimento. Em nossos resultados este fato não é claro, pois isto parece ocorrer no sistema Nb_3Ge , mas não ocorre no Nb_3Al , Nb_3Pt e Mo_3O_s mesmo a altas doses. Apesar dos valores de T_c do Nb amorfo ($\sim 4K$) e do Mo amorfo ($\sim 8K$) serem próximos aos valores de T_c de saturação de seus compostos correspondentes, não observamos durante a irradiação de neutrons até altas doses nenhuma alteração de T_c do Nb e Mo puros. Recentemente, Ischenko et al⁽¹¹⁴⁾ observaram, irradiando com ions de oxigênio amostras de Nb_3Sn , que T_c além de saturar a altas doses mostra um pequeno aumento ($\sim 0,5K$) a doses mais altas, sendo isto interpretado como decorrente da sobreposição de dois mecanismos competitivos de desor-

dem. Acreditamos que os dados experimentais existentes não são suficientes para dar uma resposta definitiva sobre o que ocorre nesta região.

Devido a observada universalidade do defeito que causa o decréscimo em T_c em um sistema com a composição, resfriamento rápido, irradiação e tratamento térmico e também entre diferentes sistemas, a interpretação correta(ou defeito) seja ela qual for, deve explicar todas estas dependências simultaneamente. Durante todo este trabalho, sempre que observamos uma variação em T_c , uma variação semelhante foi observada no parâmetro de LRO. Por isto, acreditamos ser o modelo de ordem-desordem o mais indicado para interpretar estes resultados, apesar de, em recentes experimentos com "channeling" de partículas α em monocristais de V_3Si ^(115,116) ao longo das cadeias de V, haver indicações de que ocorre mais um deslocamento dos átomos de V, com a irradiação, do que uma troca de átomos. A sugestão de que a desordem cristalográfica é um fator importante para o T_c destes supercondutores de estruturas A-15 é largamente aceita por diversos grupos^(11,12,35,93,114,117).

Do ponto de vista da teoria microscópica, o efeito da desordem em T_c pode ser entendido em termos das variações dos parâmetros que entram na equação de McMillan⁽¹¹⁹⁾.

$$T_c = \frac{\theta_D}{1,45} \exp \left[- \frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right]$$

onde

$$\lambda = \frac{N(O) I^2}{N \langle \omega^2 \rangle}$$

é a constante de acoplamento eletron-fonon, θ_D é a temperatura de Debye, μ^* é a constante de Coulomb, $N(0)$ é a densidade de estados no nível de Fermi, I^2 é a média do elemento de matriz de acoplamento eletron-fonon, M é a massa atômica e ω é a frequência dos fonons. Dentre estes parâmetros o λ é o mais importante para as variações em T_c ⁽⁸⁹⁾. Com a desordem tanto $\langle \omega^2 \rangle$ como $N(0)$ podem mudar, no entanto há indicações ^(89,108,118) que nestes materiais somente este último é fundamental para T_c . A desordem de um modo geral diminui (exponencialmente) a estrutura da densidade de estados eletrônicos. Lablè e van Reuth ⁽¹²⁰⁾, usando o modelo de cadeias lineares, mostraram em detalhes como isto ocorre na estrutura A-15. Aplicando a aproximação de "tight-binding" (TBA) nas cadeias lineares dos átomos de Nb, surge um estreito pico na densidade de estados eletrônicos. Este pico é uma singularidade somente quando a cadeia não é quebrada e infinita, se a cadeia é interrompida, como pela desordem, então a singularidade é suprimida diminuindo $N(0)$ e conseqüentemente T_c . Uma característica interessante desta análise é a de que quanto maior for o valor de $N(0)$ na rede perfeita, mais ela é vulnerável a sua redução pela desordem. Isto concorda com a observada maior sensibilidade de T_c com a desordem nos materiais de alto T_c , ou seja, é um reflexo da instabilidade de estrutura destes compostos A-15 de alto T_c .

Além das novas informações obtidas neste trabalho sobre estes compostos A-15 tanto no seu estado normal como no supercondutor, algumas importantes conclusões foram tiradas que vieram aclarar vários pontos obscuros ou conflitantes, tais como: a importância para T_c da composição estequiométrica e a ordem cristalográfica, a universalidade do defeito causado pela irradiação

ção para diferentes composições e mesmo para diferentes sistemas, a importância da natureza do átomo B (compostos sd-sd ou sd-sp) no decréscimo de T_c , a mudança do raio médio atômico dos átomos A nas diferentes posições cristalográficas e número de coordenadas, a dependência do parâmetro de rede com a composição para todos os compostos A-15 a base Nb e V, a falta de correlação do parâmetro de rede com T_c , a mesma correlação entre T_c e o parâmetro de ordem com a irradiação, a composição, o resfriamento rápido e o tratamento térmico. E, mesmo que não tenhamos a certeza absoluta de que a desordem cristalográfica é a única causa dos efeitos observados nas propriedades supercondutoras dos compostos A-15, estes resultados vêm a reforçar este modelo, pois podem, não só serem explicados consistentemente com este modelo, mas também nos dão algumas receitas básicas de quais parâmetros precisam ser otimizados na obtenção de novos compostos com alto T_c .

AGRADECIMENTOS:

- Ao Dr. Daltro Garcia Pinatti, como orientador deste trabalho.
- Ao Dr. Allan Robert Sweedler, como co-orientador deste trabalho e especialmente a sua constante amizade.
- No mesmo espírito, gostaria de estender meus agradecimentos a todos os colegas de Brookhaven National Laboratory, que contribuíram para este trabalho, e em particular ao Dr. D.E.Cox, Dr. M.Strongin, Dr. R.Wiswanathan, Dr. C.L.Snead, Dr. D.Dew-Hughes, Dr. R.Caton e Dr. T.Luhman.
- Ao Sr. R.H.Jones, pela assistência técnica recebida.
- Ao Dr. Suenaga e Dr. D.Gurinsky do Brookhaven National Laboratory e ao Dr. D.G.Pinatti, Dr. R.C.C.Leite e Dr. J.E. Ripper Fº, do Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, por criarem a oportunidade deste trabalho.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Energy Research and Development Administration, pelo suporte financeiro.
- A Célia Maria D'Alvia Pereira, por ter datilografado este trabalho.

REFERÊNCIAS:

- (1) G.F.Hardy e J.K.Hülm, Phys.Rev. 93, 1004(1954)
- (2) B.T.Matthias, T.H.Geballe, S.Geller e E.Corenzwit, Phys. Rev. 95, 1435(1954)
- (3) J.R.Gavaler, Appl.Phys.Lett. 23, 480(1973); L.Testardi, J.H.Wernick e W.A.Roger, Solid State Commun. 15, 1(1974)
- (4) D.Dew-Hughes, Cryogenics 15, 435(1975)
- (5) R.A. Hein, Science and Technology of Superconductivity, Gregory et a.(eds.) Plenum, N.Y.(1973) p.333.
- (6) M.Weger e B.Goldberg, Solid State Phys. 28, 1(1973)
- (7) L.R.Testardi, Physical Acoustics, Principles and Methods vol.10, W.P.Mason e R.N.Thurston(Eds.), Academic Press, N.Y.(1973) p.194.
- (8) L.D.Hartsough, J.Phys.Chem.Solids 35, 1691(1974)
- (9) Yu.A.Izyumov e I.Z.Kurmaev, Sov.Phys.-Usp., 17, 356(1974)
- (10) A.R.Sweedler, D.G.Schweitzer e G.W.Webb, Phys.Rev.Lett. 33, 168(1974)
- (11) R.Flükiger, Tese, Universidade de Genebra(1972)
- (12) R.D.Glaugher, R.A Hein, J.E.Cox e R.M.Waterstrat, J.Low Temp.Phys. 1, 539(1969)
- (13) D.Dew-Hughes e V.G.Rivlin, Nature, 250, 723(1974)
- (14) L.R.Newkirk, F.A.Valencia, A.L.Giorgi, E.G.Sklarz e T.C.Wallace, IEEE Trans. on Mag. 11-2, 221(1975); L.R.Newkirk, F.A.Valencia e T.C.Wallace, Proc. of Fifth International Conf. on CVD, London, England, Sept. 1975
- (15) C.S.Pande, R.Caton e S.Moehlecke, J.Mater. Sci. 11, 2338(1976)

- (16) G.W.Webb, RCA Laboratories, Interim Report, April 1973
- (17) A.Müller, Z.Naturforsch. 25A, 1659(1970)
- (18) International Tables for X-Ray Crystallography vol.14, The Kynoch Press, Birmingham(1974)
- (19) Veja por exemplo: E.C. van Reuth e R.M.Waterstrat, Acta Cryst. B24, 186(1968)
- (20) H.P.Klug e L.E.Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, New York, John Wiley & Sons, 1954
- (21) Os efeitos da irradiação de neutrons no quartzo foram os objetivos de vários estudos(veja ref.22 e a seguir), e como uma conclusão geral, a ação dos neutrons na estrutura do quartzo lembra a ação de calor: a rede expande. Por exemplo, após uma dose($E > 10k$ e V) de 1×10^{20} n/cm² foi observado um decréscimo de 15% na densidade do quartzo. A perda de He como gás de troca observada a altas doses, pode ser explicada devido a esta larga expansão da rede das ampolas de quartzo, onde os pequenos átomos de He podem começar a escapar, após uma certa dose.
- (22) G.K.Krivokoneva, L.S.Solntseva, B.K.Pergamenshchik e V. V.Korenevskii, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheski Materialy, vol.10, 1998(1974)
- (23) J.R.Gavaler, M.A.Janocro e C.K.Jones, J. of Appl.Phys. 45, 3009(1974)
- (24) L.R.Testardi, R.L.Meek, J.M.Porter, W.A.Royer, A.R.Storm e J.H.Wernick, Phys.Rev. 11, 4303(1975)
- (25) Y.Tarutani, M.Kudo e S.Taguchi, Proc. of ICEC 5477, IPC Science and Technology Press(1974)

- (26) H.Lutz, H.Wiesmann, Y.A. Bashkirov, O.F.Kammerer, M. Strongin, G.Warren, J.Roche e P.H.Douglass, Proc. of the International Conf. on Low Lying Lattice Vibrational Modes and their Relationship to Superconductivity and Ferroelectricity, San Juan, Puerto Rico, Dec. 1975.
- (27) G.W.Roland e A.I.Braginski, ICMC-CEC, Kingston, Ontario, Canada, July 1975
- (28) B.T.Matthias, T.H.Geballe, R.H.Willens, E. Corenzwit e G.W.Hull, Jr., Phys.Rev. 139, A-1501(1965)
- (29) J.H.Carpenter, J.Phys.Chem. 67, 2141(1963)
- (30) T.B.Reed, H.C.Gatos, W.J.La Fleur e J.T.Rody, Metallurgy of Advanced Electronic Materials, G.E.Brock(Ed), Interscience(1963) p.71
- (31) Isto também é deduzido do parâmetro de rede, a_0 , observado para a fase A-15, que é da ordem de 5,14Å próximo ao valor de 5,13Å baseado no modelo de esferas rígidas para o Nb₃Ge estequiométrico completamente ordenado, e também de análises onde estas foram feitas⁽²⁵⁾.
- (32) J.R.Gavaler, J.W.Miller e B.R.Appleton, Appl.Phys.Lett. 28, 237(1976)
- (33) A.B.Hallak, R.H.Hammond e T.H.Geballe, Appl.Phys.Lett. (a ser publicado)
- (34) P.H.Schmidt, E.G.Spencer, D.C.Joy e J.M.Rowell, Superconductivity in d- and f- band metals, D.H.Douglass(Ed.) Plenum Press(1976) p.431
- (35) G.R.Johnson e D.H.Douglass, J.of Low Temp.Phys. 14, 565 e 575(1974)

- (36) A única linha de diferença visível no filme de raio-x do material como depositado foi a(110), que é a primeira e mais intensa das linhas de diferença. Esta linha não era visível no material tratado. Comparando o filme do material tratado com os de amostras fundidas a arco com composição fora da estequiometria(ricas em Nb) observamos as mesmas características. Este decréscimo na intensidade reflete um aumento da desordem. Gostaríamos de salientar aqui, que mesmo que a linha(110) não seja visível no filme de raio-x, esta pode ser claramente observada com o difractômetro(veja fig.4 e tabela III).
- (37) A.L.Bowman, T.C.Wallace, J.L.Yarnell e R.G.Wenzel, Acta Cryst. 21, 843(1966)
- (38) S.Jagner e S.E.Rasmussen, Acta Cryst. B31, 2881(1975)
- (39) R.Pynn, J.D.Axe e R.Thomas, Phys.Rev. B13, 2965(1976)
- (40) C.E.Lundin e A.S.Yamamoto, Trans., AIME 236, 864(1966)
- (41) R.M.Waterstrat e E.C.van Reuth, Ordered Alloys-Structural Application and Physical Metallurgy, Proc. of the 3rd Boldon Landing Conference(1969)
- (42) S.M.Kuznetsova e G.S.Zhdanov, Sov.Phys.Crystallogr. 16, 1077(1972)
- (43) B.N.Das, J.E.Cox, R.W.Huber e R.A.Meussner, Metal.Trans. 8A, 541(1977)
- (44) A.Junod, J.L.Staudenmann, J.Muller e P.Spitzli, J.Low Temp.Phys. 5, 25(1971)
- (45) Nesta amostra como depositada, Nb₃Ge(I), nenhuma linha de diferença era visível no filme de raio-x

- (46) A varredura com o difractômetro do $\text{Nb}_3\text{Ge(I)}$ irradiado a $5 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ (fig.10) apresenta dois picos de Al do suporte de amostra (fundo e topo) que não puderam ser evitados devido a pequena quantidade de material.
- (47) N.Norman, J.Less Common. Metals 4, 52(1962); G.Brauer, H.Mueller e G.Kuhner, ibid. 533.
- (48) Alguns amostras de $\text{Nb}_3\text{Ge(I)}$ irradiadas foram também submetidas a um tratamento térmico longo a baixas temperaturas (31 dias a 650°C) e T_c mostrou uma completa recuperação. As amostras irradiadas a 7×10^{18} e $2,6 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$, após este tratamento apresentam um T_{c1} de 20,61K e 19,44K, respectivamente, enquanto o valor não irradiado será de 20,82K. A mesma amostra irradiada ($7 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$) usada no tratamento isócrono (até 725°C , $T_{c1} = 20,67\text{K}$), após 31 dias a 650°C apresenta um T_{c1} de 21,07K enquanto o $\text{Nb}_3\text{Ge(I)}$ não irradiado e submetido ao mesmo tratamento não apresenta nenhuma mudança em T_c . Em todas estas amostras observamos uma transição estreita.
- (49) E.A.Wood, V.B.Compton, B.T.Matthias e E.Corenzwit, Acta Cryst. 11, 604(1958)
- (50) E.Corenzwit, J.Phys.Chem.Solids 9, 93(1959)
- (51) K.Raetz e E.Saur, Z.Physik, 169,315(1962)
- (52) P.R.Sahm e T.V.Pruss, Phys.Lett. 28A, 707(1969)
- (53) R.H.Willens, T.H.Gevalle, A.C.Gossard, J.P.Maita, A. Menth, G.W.Hull, Jr. e R.R.Soden, Solid State Commun. 7, 837(1969)
- (54) V.M.Pan, V.I.Latysheva e A.I.Sudovtsov, Fiz.Metal. Metalloved 31, 504(1971).

- (55) J.G.Kohr, T.W.Eagar e R.M.Rose, Metal. Trans. 3, 1177 (1972)
- (56) L.Kammerdiner e H.L.Luo, J.Appl.Phys. 43, 4728(1972)
- (57) I.Ia.Dekhtyar, V.I.Latysheva, V.S.Mikhalenlov, V.M.Pan, S.G.Sakharova e A.I.Sudovtsov, Fig. Metal.Metalloved. 33, 656(1972)
- (58) P.J.Martin, A.M.Campbell e J.E.Evetts, J.Mate.Sci.10, 498(1975)
- (59) L.Kokot, R.Horyn e N.Iliev, J.Less Common.Metals 44, 215(1976)
- (60) R.E.Siemens e D.J.Griffiths, Solid State Commun. 18, 1097(1976)
- (61) V.V.Baron e E.M.Savitskii, Zh.Neorgan.Khi.,. 6, 182(1961)
- (62) N.A.Nedumov e V.I.Rabezova, Izv.Akad.Nauk. SSSR, Otd. Tekhn, Met. i Toplivo 4, 68(1961)
- (63) V.N.Sveshnikov, V.M.Pan e V.I.Latysheva, Sb. Metallofizika fazovye prevashchniya(Phase transformations) 22, Kiev, Izd Nauschnaya mysh', 54(1968)
- (64) A.R.Sweedler e D.E.Cox, Phys.Rev. 12B, 147(1975)
- (65) N.Q.Lam e S.J.Rothman, Radiation Damage in Metals, N.L. Peterson and S.D.Harkness(Eds.), ASM, chapter V(1975)
- (66) R.M.Waterstrat e R.C.Manuszewski, Noble Metal Constitution Diagrams; Part II, n° 5, Report NBSIR 73-415(1975)
- (67) J.M.Muller, R.Flukiger, A.Junod, F.Heiniger e C.Susz, Low Temp.Phys. LT-13, K.D.Timmerhaus, W.J.O'Sullivan and E.F.Hannuel(Eds.), Plenum Press(1974) p.446
- (68) S.T.Zegler, Phys.Rev. 137A, 1438(1965)

- (69) O T_c destas amostras era quase independente da composição após 24% at.Pt($\sim 8K$), um resultado muito semelhante foi observado anteriormente(11,67).
- (70) J.H.N. van Vucht, H.A.C.M.Bruning, H.C.Donkersloot e A.H.Gones de Mesquita, Philips Res.Reports 19, 407(1964)
- (71) R.Flukiger, J.L.Staudenmann e P. Fischer, J.Less Common. Metals 50, 253(1976)
- (72) C.C.Koch, J.Phys.Chem.Sol. 34, 1445(1973)
- (73) R.Flukiger, J.L.Staudenmann, A.Treyvaud e P.Fischer, Low Temp.Phys. LT 14, M.Krusius and M.Vuoris(Eds.), vol. 2, North-Holland/American Elsevier, New York(1975), p.1
- (74) A.Junod, R.Flukiger, A.Treyvaud e J.Muller, Solid State Comm. 19, 265(1976)
- (75) J.M.Poate, R.C.Dynes, L.R.Testardi e R.H.Hammond, Superconductivity in d - and f - band metals, D.H.Douglass (Eds.), Plenum Press(1976) p.489
- (76) A.R.Sweedler, D.E.Cox e L.Newkirk, J.of Electronics Materials 4, 883(1975)
- (77) A.R.Sweedler, D.E.Cox, D.G.Schweitzer e G.W.Webb, IEEE Trans. on Magnetism, Mag. 11, 163(1975). Fios multifilamentares de V_3Ga também foram irradiados com deuterons a baixas temperaturas por E.Seibt, IEEE Trans.on Magnetism, Mag. 11, 174(1975)
- (78) Metals Handbook - AMS, T.Lyman(Ed.), vol.1(1965)
- (79) D.C.Johnston, Solid State Commun. 11, 1751(1972)
- (80) R.Flukiger, A.Paoli e J.Muller, Solid State Commun. 14, 443(1974)
- (81) A.Taylor, N.J.Doyle e B.J.Kagle, J.Less Common. Metals 4, 436(1962)

- (82) L.R.Aronin, J. of Appl. Phys. 25, 344(1954)
- (83) L.J.Vieland e R.W.Cohen, RCA Report(1970)
- (84) E.M.Savitskii, V.V.Baron, Yu.V.Efimov, M.I.Bychkova e L. F.Myzenkova, Superconducting Materials, K.D.Rimmerhaus (Ed.Trans.) Plenum Press(1973)
- (85) G.H.Bongi, R.Flukiger, A.Treyvaud e P. Fischer, J.Low Temp.Phys. 23, 543(1976)
- (86) N.E.Alekseevskii, C.Bazan. A.B.Mitin, T.Mydlarz, E.P. Krasnoperov e B.Raczka, Phys.Stat.Sol. 77B, 451(1976)
- (87) E.M.Savitskii, V.V.Baron, A.A.Korostelin, A.R.Kadyrbaev, V.N.Sumarokov e V.A.Gusev, Sov.Phys.Sokl. 21, 211(1976)
- (88) A dependência de T_c com o parâmetro de ordem é linear⁽⁶⁴⁾ a baixas doses, donde tiramos as inclinações($\Delta T_c/\Delta S$).
- (89) P.B.Allen e R.C.Dynes, Phys.Rev. B12, 905(1975)
- (90) J.L.Staudenmann, S.P.Cooper e J.M.Muller, Solid State Commun. 23, 121(1977)
- (91) J.L.Staudenmann, Solid State Commun. 23 121(1977)
- (92) L.R.TEstardi, Cryogenica, 17, 67(1977)
- (93) M.S811, K.Böning e HBauer, J.Low Temp.Phys. 24,631(1976)
- (94) Independentemente, L.R.Testardi, J.M.Poate e H.J. Levinsteins, Phys.Rev. B15 2570(1977), fizeram uma observação semelhante a esta irradiando com partículas α duas amostras de Nb-Ge com diferentes T_c .
- (95) G.W.Webb e B.T.Matthias, Solid State Commun. 21, 193 (1977)
- (96) G.W.Webb, S.Mochlecke e A.R.Sweedler, Mat.Res.Bull. 12, 657(1977)
- (97) J.E.Cox, J.Bostock e R.M.Waterstrat, Proc. LT-13, 480 (1972)

- (98) B.C.Giessen, R.Koch e N.J.Grant, Trans. AIME 230, 1268 (1964)
- (99) C.C.Koch e J.O.Scarbrough, Phys.Rev. B3, 742(1971)
- (100) G.J.Dienes e G.H.Vineyard, Radiation Effects in Solids, Interscience(1957)
- (101) S.Geller, Acta Cryst. 9, 885(1956); 10, 380(1957)
- (102) M.V.Nevitt, Trans. AIME 212, 350(1958)
- (103) L.J.Vieland e A.W.Wicklund, Phys.Lett. 49A, 407(1974)
- (104) A.Muller, Z.Naturforsch 24a., 1134(1969)
- (105) L.A. Pendry e D.H.Douglass, J.Low Temp. Phys. 23, 367 (1976)
- (106) C.B.Shoemaker e D.B.Shoemaker, Trans. AIME 230, 486(1964)
- (107) D.F.Farrel e B.S.Chandrasekhar, Phys.Rev.Lett. 38, 788 (1977)
- (108) M.Gurvitch, A.K.Ghosh, C.L.Sneard, Jr. e Myron Strogin, Phys.Rev.Lett. 39, 1102(1977)
- (109) A.E.Karkin, V.E.Arkipon, B.N.Goshchitskii, E.P.Romanov e K.Sidorov, Phys.Stat.Sol. 38a, 433(1976)
- (110) C.Pande, R.Viswanathan e R.Caton(a ser publicado)
- (111) P.G.Degennes, Rev.Mod.Phys. 36, 1(1964)
- (112) Por exemplo, Studies in Radiation Effects in Solids, ed. G.J.Dienes(Gorden and Breach, New York, 1969), G.W.Cullen e G.D.Cody, J.Appli.Phys.44, 2838(1973)
- (113) D.E.Cox(comunicado particular)
- (114) G.Ischenko, H.Adrian, S.Klaumünzer, M. Lehmann, P.Müller, H.Neumüller e W.Szymczak, Phys.Rev.Lett. 39, 43(1977)

- (115) O.Meyer e B.Seeber, Solid State Commun. 22, 603(1977)
- (116) L.R.Testardi, J.M.Poate, W.Weber, W.M.Augustyniar e J.H.Barrett, Phys.Rev.Lett. 39, 716(1977)
- (117) J.Appel, Phys.Rev. 13B, 3203(1976)
- (118) H.Wiesman, M.Gurvitch, A.K.Ghosh, H.Lutz, O.F.Kammerer e Myron Strongin(a ser publicado)
- (119) W.L.McMillan, Phys.Rev. 167, 331(1968)
- (120) J.Labbé e E.C.van Reuth, Phys.Rev.Lett. 24, 1232(1970)