



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/08.03.00.09-TDI

**TRATAMENTO DE CAVIDADES REENTRANTES DE  
NIÓBIO VIA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO  
EM PLASMA DE NITROGÊNIO PARA O DETECTOR  
DE ONDAS GRAVITACIONAIS MARIO SCHENBERG**

Michel Felipe Lima de Araújo

Tese de Doutorado do Curso  
de Pós-Graduação em Engenharia  
e Tecnologia Espaciais/Ciência e  
Tecnologia de Materiais e Sensores,  
orientada pelos Drs. Rogério de  
Moraes Oliveira, e Carina Barros  
Mello, aprovada em 26 de julho de  
2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3RJ5JR2>>

INPE  
São José dos Campos  
2018

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO  
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

**Membros:**

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Murilo Luiz Silva Gino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/08.03.00.09-TDI

**TRATAMENTO DE CAVIDADES REENTRANTES DE  
NIÓBIO VIA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO  
EM PLASMA DE NITROGÊNIO PARA O DETECTOR  
DE ONDAS GRAVITACIONAIS MARIO SCHENBERG**

Michel Felipe Lima de Araújo

Tese de Doutorado do Curso  
de Pós-Graduação em Engenharia  
e Tecnologia Espaciais/Ciência e  
Tecnologia de Materiais e Sensores,  
orientada pelos Drs. Rogério de  
Moraes Oliveira, e Carina Barros  
Mello, aprovada em 26 de julho de  
2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3RJ5JR2>>

INPE  
São José dos Campos  
2018

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Araújo, Michel Felipe Lima de.

Ar15t      Tratamento de cavidades reentrantes de nióbio via implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio para o detector de ondas gravitacionais Mario Schenberg / Michel Felipe Lima de Araújo. – São José dos Campos : INPE, 2018.

xxiv + 91 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/08.03.00.09-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

Orientadores : Drs. Rogério de Moraes Oliveira, e Carina Barros Mello.

1. Cavidades supercondutoras. 2. Implantação iônica. 3. Fator de qualidade. I.Título.

CDU 533.92/.95

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](#).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](#).

Aluno (a): **Michel Felipe Lima de Araújo**

Título: "TRATAMENTO DE CAVIDADES REENTRANTES DE NIÓBIO VIA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO PARA O DETECTOR DE ONDAS GRAVITACIONAIS MARIO SCHENBERG"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Doutor(a)** em

**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



\_\_\_\_\_  
**Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP**

( ) Participação por Video - Conferência

☒ **Aprovado** ( ) **Reprovado**

Dra. Carina Barros Mello



\_\_\_\_\_  
**Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP**

( ) Participação por Video - Conferência

☒ **Aprovado** ( ) **Reprovado**

Dr. Sergio Luiz Mineiro



\_\_\_\_\_  
**Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP**

( ) Participação por Video - Conferência

☒ **Aprovado** ( ) **Reprovado**

Dr. Luiz Angelo Berni



\_\_\_\_\_  
**Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP**

( ) Participação por Video - Conferência

☒ **Aprovado** ( ) **Reprovado**

**Este trabalho foi aprovado por:**

( ) maioria simples

( ) unanimidade

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Doutor(a)** em

**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dr. Eduardo Cezar Barbosa de Barros  
Aragão



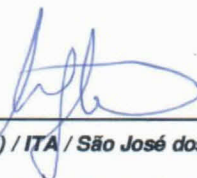
Convidado(a) / UNIFIA / São Paulo - SP

( ) Participação por Video - Conferência

☒ Aprovado

( ) Reprovado

Dra. Maria Margareth da Silva



Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP

( ) Participação por Video - Conferência

☒ Aprovado

( ) Reprovado

**Este trabalho foi aprovado por:**

( ) maioria simples

☒ unanimidade

“Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe  
Só levo a certeza de que muito pouco eu sei, ou nada sei.”

*Almir Sater*





**A minha vó Josefa, “em memória”.**



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por a cada dia, em sua infinita bondade, por me fazer uma pessoa melhor.

À minha falecida avó, Josefa, a qual me ensinou a importância dos estudos e me apoiou em todas as etapas de minha vida.

Ao prof. Dr. Rogério de Moraes, pela oportunidade ímpar proporcionada a mim ao longo de quase 4 anos regados de muito conhecimento, paciência, sensatez, compreensão e palavras duras as quais me tornaram uma pessoa e um profissional melhor.

À prof. Dra. Carina, por se mostrar sempre disponível a ajudar em assuntos diversos desde o mestrado até a fase de conclusão do doutorado.

Ao prof. Dr. Mario Ueda, pela oportunidade de estudar no INPE, pelo conhecimento trocado, pelas palavras de apoio e sua sinceridade ao longo desses quase 6 anos.

Ao Lucas, Danilo, Flávio, Fabrício e William pela nossa irmandade a qual me trouxe até aqui.

Ao Celso Fornari, que me apresentou esta oportunidade de estudar em São Paulo e por sua grande paciência para passar um pouco do seu conhecimento.

Ao Dudu, Jesus e Franca, pela oportunidade que me foi dada em conviver com eles e apoio nesses quase 6 anos.

Ao meu amigo Anderson Kenji, por ser essa pessoa prestativa e de bom coração.

À minha amiga e colega de sala, Lilian, pela sua infinita boa vontade e sinceridade, a mim, neste grupo.

À minha grande amiga Edilania, por sempre me incentivar a correr atrás dos meus sonhos, por suas palavras de apoio nos momentos mais difíceis e por ter um coração gigante.

Ao Matheus, por sua disposição em estar sempre prestativo a ajudar nos experimentos em laboratório.

Ao prof. Dr. Baba, por sua ajuda nas medições por AES.

À toda equipe de funcionários do INPE.

À CAPES pela oportunidade dada de realizar este estudo no INPE.

## RESUMO

Cavidades supercondutoras de nióbio, usadas como parte dos transdutores paramétricos do detector de ondas gravitacionais Mario Schenberg, foram tratadas pelo método de implantação iônica por imersão em plasma em alta temperatura (3IP-AT). O objetivo final é o de aumentar os respectivos valores dos fatores de qualidade elétricos ( $Q_e$ ) – implicando no aumento da sensibilidade do detector. Inicialmente, as implantações se deram em amostras de nióbio sob distintas condições experimentais, variando-se parâmetros como: temperatura das amostras, tempo de tratamento, energia/duração/frequência dos pulsos de alta tensão negativa. Procedimentos de limpeza da superfície pós-implantação envolvendo descarga luminescente de argônio e/ou ataques químicos foram avaliados quanto a sua efetividade para eliminar impurezas das amostras. Elas foram caracterizadas quanto à morfologia, formação de fases e perfil de concentração atômica dos elementos presentes na superfície. Tais caracterizações foram imprescindíveis para nortear a escolha de parâmetros da implantação de nitrogênio para serem replicados nas cavidades ressonantes. Buscou-se formar camada supercondutora de nitreto de nióbio na superfície do metal, mas a utilização do 3IP-AT corroborou também para a co-formação de fases não supercondutoras. Entretanto, foram obtidos aumentos nos valores de  $Q_e$  de até duas ordens de grandeza para cavidades implantadas em comparação com as que não sofreram implantação iônica de nitrogênio. Notou-se que os maiores valores de  $Q_e$  foram alcançados para parâmetros de tratamento que propiciassem a formação da fase Nb-N, em que o nitrogênio, em baixas concentrações atômicas, encontra-se dissolvido no nióbio, formando solução sólida e ocupando posição intersticial na rede cristalina. Esta pesquisa corrobora hipóteses levantadas por estudos recentes envolvendo o tratamento de cavidades de nióbio utilizadas em aceleradores de partículas.

Palavras-chave: Cavidades supercondutoras, implantação iônica, fator de qualidade.



**TREATMENT OF REINFORCING CAVITIES OF NIÓBIO VIA ION  
IMPLANTATION BY IMMERSION IN PLASMA OF NITROGEN FOR THE  
GRAVITATIONAL WAVES DETECTOR MARIO SCHENBERG**

**ABSTRACT**

Niobium superconducting cavities, used as part of the parametric transducers for Mario Schenberg gravitational wave detector, were treated via high temperature nitrogen plasma immersion ion implantation (3IP-AT). The main objective is to increase the respective values of the electrical quality factors ( $Q_e$ ) - implying the increase of the sensitivity of the detector. Initially, the implantations were performed in niobium samples under different experimental conditions, varying some parameters such as: sample temperature, treatment time, energy / duration / frequency of negative high voltage pulses. Post-implantation surface cleaning procedures which involves glow argon discharge and / or chemical attacks were evaluated for their effectiveness in removing impurities from samples. They were characterized by means of their morphology, phase formation and the atomic concentration profiles of the elements present on the very near surfaces. Such characterizations were essential to guide the choice of nitrogen implantation parameters to be replicated in the resonant cavities. As a first step, it was sought to form niobium nitride superconducting layer on the metal surface, but the 3IP-AT process proved to be ineffective for this purpose due to the co-formation of undesirable non-superconducting phase formation. Nevertheless, increases in  $Q_e$  values of up to two orders of magnitude were obtained for implanted cavities in comparison with untreated ones. It was observed that the higher  $Q_e$ -factors were reached for treatment parameters that favored the formation of the Nb-N phase, in which nitrogen, in low atomic concentrations, is dissolved in the niobium surface, forming a solid solution and occupying an interstitial position in the crystal lattice. The hypotheses raised in this research are in accordance with the findings reported in recent studies for RF superconducting cavities used in particle accelerators.

Key Words: superconducting cavities, ion implantation, quality factor





## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Foto do detector de ondas gravitacionais "LIGO"- cada braço possui cerca de 4 km de comprimento.....	9
Figura 2.2 - Ilustração do modo de operação do detector "LIGO".....	9
Figura 2.3 - Esquema ilustrativo do detector Mario Schenberg.....	11
Figura 2.4 - Modos quadripolares de uma esfera.....	12
Figura 2.5 - Ilustração da cavidade klystron, fora de escala, utilizada no sistema de transdução paramétrica do Detector Mario Schenberg. ....	14
Figura 3.1 - Evolução temporal da bainha de plasma a partir do instante $t_0$ , passando pelos estágios 1, 2 e 3. ....	20
Figura 3.2 - Ilustração sistema 3IPAT .....	23
Figura 3.3 - Forma da onda do potencial aplicado no porta-amostras .....	24
Figura 3.4 - Arranjo para medições elétricas das cavidades dos transdutores. ....	29
Figura 3.5 - O arranjo experimental utilizado para medir o fator de qualidade elétrico das cavidades.....	30
Figura 3.6 - Curvas de potência na ressonância. ....	31
Figura 4.1 - Desenho das cavidades reentrantes de Nb. ....	35
Figura 5.1 - Diagrama de fases binário do sistema Nb-N.....	40
Figura 5.2 - Redes cristalinas para as principais fases do nitreto de nióbio. ....	40
Figura 5.3 - GDOES para tratamento em 1200 °C, 40 min. ....	41
Figura 5.4 - DRX rasante com $\omega = 3^\circ$ , 3IP-AT a 1200 °C e 40 min.....	42
Figura 5.5 - DRX rasante com $\omega = 3^\circ$ , 1200 °C e 15 min.....	44
Figura 5.6 - Perfis comparativos de raios-X rasante, $\omega = 3^\circ$ , para amostra tratada à 1050°C, com e sem ataque químico de 10s. ....	45
Figura 5.7 - Comparação do DRX rasante para amostra 1050°C tratada em 15min, com e sem ataque. ....	46
Figura 5.8 - DRX rasante para amostra 1050°C tratada em 3 min, sem ataque. ....	46
Figura 5.9 - Perfis comparativos de raios-X rasante, $\omega = 3^\circ$ , para amostra tratada à 900 °C, 40 min, com e sem ataque químico. ....	49
Figura 5.10 - Análise de AES para amostra de 900 °C, 40min. ....	49
Figura 5.11 - Comparação do DRX rasante para amostra 900°C tratada em 15min, com e sem ataque químico. ....	51
Figura 5.12 - DRX rasante para amostra 900 °C tratada em 3 min, sem ataque químico.....	51
Figura 5.13 - Valores do fator Q carregado após tratamento de 3IP-AT a 900 °C.....	54

Figura 5.14 - Fatores elétricos descarregados, 900°C. ....	58
Figura 5.15 - Perfis comparativos de raios-X rasante, $\omega = 3^\circ$ , para amostra tratada à 700°C, 40 min, com e sem ataque químico. ....	59
Figura 5.16 - Comparação do DRX rasante para amostra 700°C tratada em 15min, com e sem ataque. ....	60
Figura 5.17 - DRX rasante para amostra 700 °C tratada em 3 min, sem ataque. ....	61
Figura 5.18 - Valores do fator Q carregado após tratamento de 3IP a 700°C..	62
Figura 5.19 - Q's descarregados finais, 700 °C.....	65
Figura 5.20 - Degraus medidos para tempos de exposição em ataque químico, 10 e 20s. ....	68
Figura 5.21 - Projeção 3D, de amostras em forma de disco, da região de fronteira do degrau após ataque químico de a)10 e b)20s.....	69
Figura 5.22 - Evolução da raiz quadrática média da rugosidade em função do tempo de ataque químico para amostra em forma de disco. ....	69
Figura 5.23 - Esquema da diferença entre a dinâmica da nucleação da fase supercondutora entre: (a) resfriamento rápido e (b) resfriamentos lentos.....	70
Figura 5.24 - Curvas isobáricas demonstrando a concentração atômica de nitrogênio necessária para a formação de nitretos em função da temperatura.....	73
Figura 5.25 - DRX convencional e rasante para amostra tratada em 1827 °C.	74
Figura 5.26 - DRX convencional e rasante para amostra tratada em 1770 °C.	75
Figura 5.27 - DRX comparativo da amostra referência de Nb, sem 3IPAT, DRX de alta resolução e DRX convencional da amostra tratada em 1600 °C por 30 min. ....	76
Figura 5.28 - DRX convencional e rasante para amostra tratada em 1600°C, por 10 min. ....	77
Figura 5.29 - AES para o experimento 3IPAT em 1600 °C, 10 min.....	78
Figura 5.30 - DRX rasante com $\omega = 3^\circ$ , 700 °C.....	79

## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 - Composição química e máximas partes por milhão do Nb RRR 3000. ....	15
Tabela 5.1 - Parâmetros do processo mantidos fixos a partir deste experimento. ....	53
Tabela 5.2 - Primeiros parâmetros escolhidos para serem aplicados em cavidades .....	53
Tabela 5.3 - Concentrações químicas, via EDX 10 kV, após 3IPAT a 900 °C. nas cavidades. ....	56
Tabela 5.4 - Q's carregados e descarregados e as respectivas concentrações atômicas.....	57
Tabela 5.5 - Tempos escolhidos para serem aplicados em 5 cavidades, a 700 °C. ....	62
Tabela 5.6 - Concentrações químicas, via EDX 10 kV, após 3IP-AT a 700°C na par cavidade+ tampa.....	63
Tabela 5.7 - Tabela contendo Q's descarregados finais com todo histórico das cavidades .....	66



## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

AFM	Microscópio de Força Atômica
CMS	Ciência dos Materiais e Sensores
DRX	Difratometria de Raios X
ETE	Engenharia e Tecnologia Espacial
GDOES	Glow discharge optical emission spectroscopy
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MS	Mario Schenberg
3IP	Implantação iônica por imersão em plasma
OG	Ondas Gravitacionais
Q	Qualidade
Qe	Qualidade elétrico
Qec	Qualidade elétrico carregado
3IP-AT	Implantação Iônica por Imersão em Plasma a Alta Temperatura



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\nu_{pe}$	Frequência de plasma
S	Espessura da Bainha
e	Carga elementar
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica no vácuo
g	Parâmetro de plasma
J	Densidade de corrente
K	Constante de Boltzmann
$L_p$	Dimensão do plasma
$m_e$	Massa do elétron
N	N Ordem de difração
$n_b$	Número de impurezas
$n_e$	Densidade de elétrons
T	Temperatura
$T_e$	Temperatura dos elétrons do plasma
$\lambda_D$	Comprimento de Debye
$\nu_{en}$	Frequência de colisão
$\omega_{pe}$	Frequência eletrônica de plasma
$V_0$	Amplitude do pulso negativo
$n_0$	Densidade inicial do plasma

$S_{CL}$	Espessura da bainha no estado estacionário
$J$	Densidade do fluxo de difusão
$D$	Coeficiente de difusão
$C$	Concentração do material difusor
$r$	Posição do vetor
$t$	Tempo
$R_q$	Rugosidade quadrática média
$z$	Altura no ponto
$\bar{z}$	Altura média da morfologia superficial
$\Delta f$	Largura da banda passante
$f_0$	Frequência de ressonância elétrica
$P_{\Delta f}$	Potência da banda passante
<b><math>P_i</math></b>	Perda de inserção do sinal na curva de transmissão
$R_L$	Perda por reflexão



## SUMÁRIO

Pág.

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1	Ondas Gravitacionais .....	5
2.2	Principais Técnicas de detecção de ondas gravitacionais .....	7
2.2.1	Detector por interferometria- LIGO.....	8
2.2.2	Detector por massa ressonante- Mario Schenberg.....	10
2.3	Transdutores e cavidades.....	13
2.4	Nióbio (pureza e supercondutividade).....	14
2.5	Fator de Qualidade (Qe) .....	16
2.6	Dopagem do nióbio com nitrogênio. ....	16
<b>3</b>	<b>3IP, 3IPAT E CARACTERIZAÇÕES .....</b>	<b>19</b>
3.1	Implantação iônica por imersão em plasma (3IP) .....	19
3.2	Evolução temporal da bainha de plasma no processo de 3IP .....	19
3.3	O sistema 3IPAT .....	22
3.4	Difratometria de raios X .....	26
3.5	Microscopia de Força Atômica .....	26
3.6	Espectroscopia por elétrons Auger – AES.....	28
3.7	Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente..	28
3.8	Fator de qualidade elétrico (Q <sub>e</sub> ). ....	29
3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo (FEG). ....	32
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>34</b>
4.1	Preparação das amostras de nióbio. ....	34
4.2	Preparação das cavidades reentrantes de nióbio. ....	35
4.3	Ataque químico e limpeza via descarga de argônio. ....	36

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>38</b>
5.1	Otimização dos parâmetros e caracterizações.....	38
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>81</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A partir da publicação da teoria da relatividade geral de Albert Einstein em 1916 [1], a qual previa a existência das chamadas ondas gravitacionais (OG), houve crescente interesse em se obter uma comprovação experimental, sendo envidados esforços desde então para sua detecção. Assim, vários arranjos experimentais foram propostos, primeiramente baseados em sistemas de massa ressonante e, posteriormente, naqueles baseados em interferometria.

Joseph Weber foi o primeiro cientista a propor um método experimental de detecção em 1960, utilizando uma massa ressonante com geometria cilíndrica, inaugurando assim as pesquisas que adviriam [2].

De fato, a partir do desenvolvimento deste primeiro detector, não tardou para que outros dispositivos fossem propostos e colocados em funcionamento. Inicialmente baseados em massas ressonantes, como no caso do ALLEGRO [3], AURIGA [4], EXPLORER [5], NIOBE [6] e NAUTILUS [7]. Posteriormente surgiram aqueles baseados na detecção via interferometria: VIRGO [8], KAGRA [9], The GEO 600 [10] e o EINSTEIN TELESCOPE [11]. Dentre estes, vale destacar o detector LIGO – Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory, que foi capaz de detectar diretamente, pela primeira vez, OG provenientes da coalescência de dois buracos negros [12–18]. Esta primeira detecção foi anunciada em 2016, somente cem anos após a predição teórica de Einstein. A maior dificuldade para a detecção se deve às pequenas amplitudes das OG, muito embora carreguem grande densidade de energia.

O pioneirismo neste tipo de pesquisa no Brasil teve seu início a partir da década de 1990. A partir do ano 2000, iniciou-se o desenvolvimento do primeiro detector de OG do país, utilizando massa ressonante esférica - o detector Mario Schenberg (MS) [19]. Até os dias de hoje este sistema de detecção vem ganhando melhorias.

O detector MS foi instalado inicialmente nas dependências do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, tendo sido transferido recentemente para o INPE. Neste sistema, seis transdutores acoplados à massa ressonante são responsáveis por converter energia de vibração da esfera em sinais elétricos. Um dos principais componentes destes transdutores é a cavidade reentrante supercondutora de nióbio, cujo fator de qualidade elétrico ( $Q_e$ ) está intimamente relacionado à sensibilidade do detector MS.

Na literatura há uma vasta gama de estudos [20–34] realizados pela comunidade internacional a fim de se aumentar o fator de qualidade das cavidades ressonantes supercondutoras de nióbio, que também possuem aplicação em Física de Altas Energias, especificamente em aceleradores de partículas [23, 24]. A inserção de nitrogênio no nióbio via tratamento térmico, aliado a processo de eletropolimento é uma das vertentes que vem mostrando resultados mais relevantes em relação ao aumento do fator-Q.

Nesta tese propõe-se utilizar o método de 3IP-AT para implantar nitrogênio na superfície de cavidades reentrantes de nióbio, realizando concomitantemente, o aquecimento controlado do substrato com a implantação iônica. Tendo como objetivo final aumentar o fator  $Q_e$  das cavidades e, por conseguinte, a sensibilidade do detector MS, os resultados desta pesquisa podem também ser aplicados em cavidades cilíndricas utilizadas em aceleradores de partículas, despertando o interesse na comunidade científica internacional.

Vale salientar que o ineditismo de nossa proposta está na utilização da técnica de 3IP-AT para tratamento das cavidades ressonantes supercondutoras de nióbio. Portanto, este estudo visa atender primeiramente, a uma demanda da Divisão de Astrofísica do INPE (DIDAS/INPE) para melhorar a sensibilidade do detector MS e também poderá, eventualmente, se destinar a aumentar o desempenho de aceleradores de partículas.

O Capítulo 2 apresenta sobre tópicos importantes relacionados ao tema da tese, de forma a elucidar vários conceitos necessários à compreensão deste estudo. Assim, é feita uma revisão bibliográfica abrangendo os seguintes temas: ondas gravitacionais e métodos de detecção, características do detector Mario Schenberg, transdutores paramétricos, cavidades reentrantes de nióbio e o fator de qualidade ( $Q_e$ ).

O Capítulo 3 são apresentados as técnicas de caracterização e os princípios que regem a técnica de 3IP, esta última utilizada para melhorar o fator  $Q_e$  das cavidades ressonantes de nióbio.

No Capítulo 4 há uma breve descrição do processo de preparação de amostras de Nb, que foram tratadas previamente ao tratamento das cavidades bem como o processo de preparação das cavidades. Este capítulo apresenta peculiaridades do ataque químico realizado com o fim de retirar impurezas da superfície do nióbio e reduzir a porcentagem atômica do nitrogênio implantado.

Por fim, os resultados das caracterizações realizadas nas amostras de Nb a partir da escolha de distintas condições experimentais encontram-se descritos no Capítulo 5. Também são reportados os valores dos fatores  $Q_e$  das cavidades tratadas, buscando correlacionar tais valores aos procedimentos experimentais escolhidos.

Conclusões sobre a efetividade, possibilidades do processo de 3IPAT para tratar cavidades supercondutoras de Nb e sugestões para trabalhos futuros encontram-se no Capítulo 6.



## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Serão apresentadas a seguir, informações importantes sobre ondas gravitacionais, técnicas de detecção, transdutores e cavidades reentrantes de nióbio, o nióbio como material supercondutor, dopagem do nióbio com nitrogênio e o fator de qualidade elétrico de uma cavidade ressonante.

### **2.1 Ondas gravitacionais**

Para Newton, o espaço era definido como um meio infinitamente rígido, onde os fenômenos físicos eram vistos sob a mesma ótica e medidos neste mesmo sistema absoluto. Já a teoria da relatividade geral de Einstein ignora essa visão e passa a considerar o espaço como um meio dinâmico e deformável [20, 35].

Einstein também passou a considerar que o espaço não seria tridimensional e passou a pensar em um espaço quadrimensional, definindo assim o espaço-tempo. O tempo seria definido como a medida da distância percorrida pela luz. Tal conceito foi possível graças à demonstração de Michelson-Morley [20, 35].

A partir desse ponto, admitindo-se um espaço-tempo, interligado, dinâmico e deformável, pôde-se propor a existência de ondas que poderiam se propagar neste meio. Estas ondas seriam chamadas de Ondas Gravitacionais, as quais foram demonstradas matematicamente por Einstein em 1916 [1], propondo como uma solução radiativa para suas equações de campo no vácuo da teoria da relatividade geral.

As ondas gravitacionais possuem amplitudes extremamente pequenas, porém, carregam densidades de energia extremamente altas. Quando a onda gravitacional interage com a matéria, esta cria uma espécie de força de maré (o que torna possível sua detecção), causando deformações variáveis com o tempo nos corpos em que interage. São estritamente transversas e realizam trabalho na direção perpendicular ao seu deslocamento [20]. Assim, têm a capacidade de deformar um corpo

elástico ou até mesmo movimentar massas pontuais no espaço livre, variando suas distâncias relativas [36].

Em nível atômico, a força de maré provoca um deslocamento dos átomos em um sentido preferencial, trajetória da geodésica, o qual é gerado através da distorção do espaço-tempo como consequência da passagem de uma onda gravitacional. Assim, a força de ligação entre os átomos reage na direção contrária da trajetória, induzida pela passagem da onda gravitacional, limitando seus movimentos e impedindo-os de seguir livremente tais trajetórias. Portanto, a cadeia cristalina do material pode manter-se oscilando por um determinado tempo, após interação com a onda gravitacional. E estas oscilações podem ser monitoradas através de transdutores acoplados à massa ressonante [37].

Deste modo, o principal motivo que torna a detecção de ondas gravitacionais tão difícil é a sua pequena amplitude. Podemos citar como exemplo, que a previsão teórica da distorção para ondas gravitacionais geradas pela explosão de uma supernova, no centro de nossa galáxia, é de  $h \sim 10^{-18}$  m [38], ou seja, cerca de mil vezes menor que o diâmetro de um próton.

Há uma série de eventos astrofísicos que podem produzir radiação gravitacional; podemos citar: pulsares binários, sistemas binários, binários de anãs-brancas, buraco negro supermassivos, colapso de supernova e colapsos gravitacionais entre outros [39].

Os candidatos à detecção pelo detector de ondas gravitacionais Mario Schenberg, são: coalescência de estrelas de nêutrons e buracos negros com cerca de 1,9 massas solares; instabilidades hidrodinâmicas de estrelas de nêutrons; colapsos de núcleos estelares que gerem evento de supernova; oscilações de estrelas de nêutrons e excitação dos primeiros modos normais quadripolares de buracos negros com aproximadamente 3,8 massas solares até 9 massas solares [20, 38, 40].

A capacidade de detectar as ondas gravitacionais abre uma perspectiva revolucionária para observar o Universo. Antes de sua detecção, por



exemplo, os buracos negros jamais tinham sido diretamente observados, sendo apenas entendidos por teorias e pelas consequências gravitacionais impostas aos corpos próximos a eles [41]. Esta nova janela de observação permite uma melhor compreensão sobre o Big Bang; exploração sobre novos fenômenos no espaço; ajuda a obter um dos maiores desafios da física moderna: unir todas as quatro forças universais (Nuclear Forte, Nuclear Fraca, Gravitacional e Eletromagnética) em um único modelo matemático [41]. Isto era, inclusive, um dos maiores sonhos de Einstein. Ademais, permite explorar com maiores detalhes a natureza de qualquer evento onde as forças gravitacionais são extremas, como os buracos negros (agora já confirmados), supernovas e estrelas de nêutrons, além de localizarmos os mesmos em distâncias cada vez maiores [41].

## **2.2 Principais técnicas de detecção de ondas gravitacionais**

Mesmo após Einstein ter demonstrado matematicamente as equações de ondas gravitacionais em 1916, a comunidade científica seguiu cética a respeito do tema por aproximadamente 40 anos. Somente em meados da década de 1950, foi demonstrada uma dedução matemática formal de que, realmente, as oscilações na métrica do espaço-tempo teriam a capacidade de realizar trabalho sobre a matéria, logo, poderiam ser detectadas [20, 42].

Além disso, a onda gravitacional tem atributos mensuráveis, tais quais: amplitude, frequência e polarização. A princípio, as amplitudes só podem ser medidas a partir de grandes movimentos de matéria envolvidas no processo. Portanto, devido à limitação tecnológica atual, somente eventos astrofísicos são capazes de gerar radiação gravitacional mensurável [38].

Vale frisar que todas as técnicas de detecção são baseadas na ideia sobre o comportamento da matéria com as distorções do espaço-tempo. Basicamente, a ideia é que as massas-teste localizadas no espaço-tempo

teriam suas distâncias relativas alteradas, quando esta fosse atingida por uma OG [2, 20, 38].

As principais técnicas para detecção de radiação gravitacional, na faixa de 10 Hz a 10 kHz baseiam-se em sistemas de massa ressonante e por interferometria a laser, como utilizado no observatório “LIGO”. Neste caso a medida do desvio de fase é interpretada como a distorção do espaço-tempo provocada pela passagem de uma onda [38].

Já os detectores por massa ressonante são derivados do modelo de barra de Weber [43], que utiliza corpos massivos os quais são monitorados por transdutores espaciais, sendo que seus modos de ressonância são excitados pela absorção de energia da radiação gravitacional [20, 38].

### **2.2.1 Detector por interferometria- LIGO**

Os detectores por interferometria a laser, como o “LIGO” [18], são baseados no interferômetro de Michelson-Morley [44]. Os espelhos estão livres, suspensos e isolados vibracionalmente. Tais espelhos são separados a grandes distâncias e definem posições ortogonais no interferômetro [20, 38].

É utilizado um laser de alta potência, o qual incide sobre um espelho divisor de feixe, dividindo-o em dois feixes secundários, os quais irão percorrer caminhos óticos diferentes, definidos pelos braços do interferômetro. Ao final de sua trajetória, os feixes são refletidos por espelhos e voltam a ser recombinados no espelho divisor, sendo que o feixe resultante é detectado por um foto-sensor [20, 38].

Vale salientar que os caminhos óticos são ajustados de forma a ocorrer interferência destrutiva dos feixes, o que irá produzir um mínimo sobre o fotodetector. Ou seja, se ocorrer diferença de fase entre os feixes, gera-se um padrão de interferência, neste caso, construtiva, correspondente à detecção da onda gravitacional [18, 20, 38].

A Figura 2.1, mostra uma foto aérea do detector “LIGO”, com destaque para seus dois braços, perpendiculares entre si, com dimensão de 4 km

cada. Há duas unidades idênticas instaladas nos Estados Unidos; uma em Hanford – Washington e a outra em Livingston – Lousiana. Uma detecção só é considerada válida se ocorrer quase que simultaneamente, nos dois observatórios. Como distam em cerca de 3.000 Km, as detecções ocorrem com defasagem de 10 ms. Os custos envolvidos para construção e instalação do detector LIGO apresentam cifras superiores a 1 bilhão de dólares.

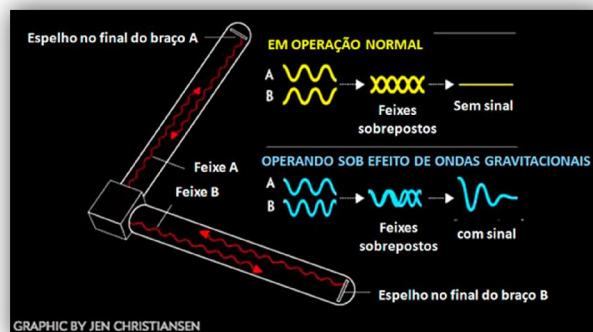
Figura 2.1 - Foto do detector de ondas gravitacionais "LIGO"- cada braço possui cerca de 4 km de comprimento



Fonte: Retirado de [38].

A Figura 2.2, ajuda a elucidar sobre o modo de funcionamento do detector “LIGO”

Figura 2.2 - Ilustração do modo de operação do detector "LIGO".



Fonte: Retirado de [45].

Os desafios tecnológicos continuam a ser enfrentados no LIGO, de forma a aumentar sua sensibilidade, principalmente através do aumento da relação sinal/ruído. Devido às milhares de reflexões do feixe de laser, ocorre aquecimento nos espelhos do detector. Tais ruídos térmicos somados a ruídos sísmicos, são as principais causas que limitam a sensibilidade e a faixa de frequência de operação desse tipo de detector.

### **2.2.2 Detector por massa ressonante- Mario Schenberg**

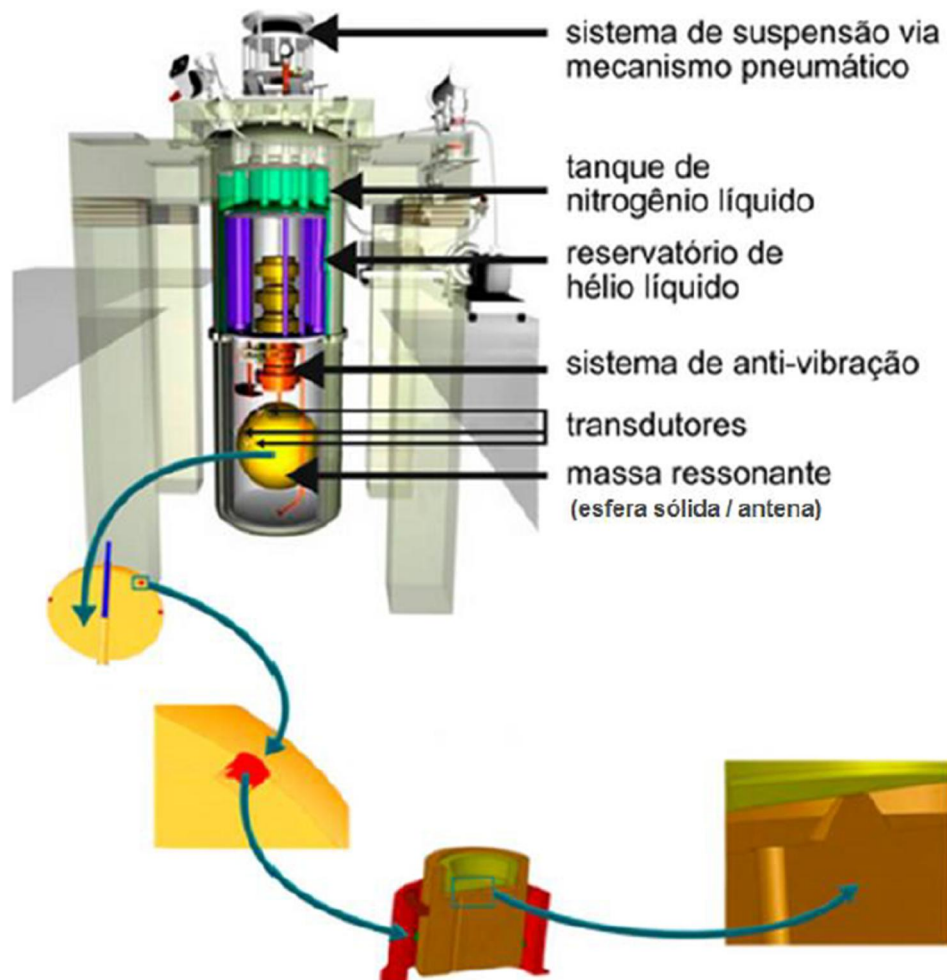
O detector Mario Schenberg foi projetado e construído por pesquisadores da USP do INPE e de colaboradores nacionais e internacionais [46]. Esteve em operação na USP até o final de 2015 e encontra-se hoje instalado na Divisão de Astrofísica do INPE. A detecção neste aparato baseia-se na medida das oscilações ocorridas em sua antena de geometria esférica (massa ressonante) que possui as seguintes características: 65 cm de diâmetro, composta por uma liga de CuAl (6%), cuja frequência natural de ressonância é de 3,2 kHz.

Uma peculiaridade deste tipo de detector é que sua antena, de geometria esférica, permite determinar a polarização da onda, sendo também sensível à radiação gravitacional oriunda de qualquer direção no espaço, o que facilita a localização da fonte astrofísica no espaço [47].

Pretende-se captar com este dispositivo, eventos provenientes de instabilidades hidrodinâmicas de estrelas de nêutrons, eventos provenientes de colapsos de núcleos estelares, excitação de modos quase-normais de buracos negros de aproximadamente 3,8 Massas solares ( $M_s$ ) até 9  $M_s$ , dentre tantos outros [48, 49].

Podemos ver na Figura 2.3, os principais componentes do detector MS, com detalhe para os transdutores acoplados à antena esférica [50].

Figura 2.3 - Esquema ilustrativo do detector Mario Schenberg.



Em detalhe, o transdutor acoplado à antena esférica

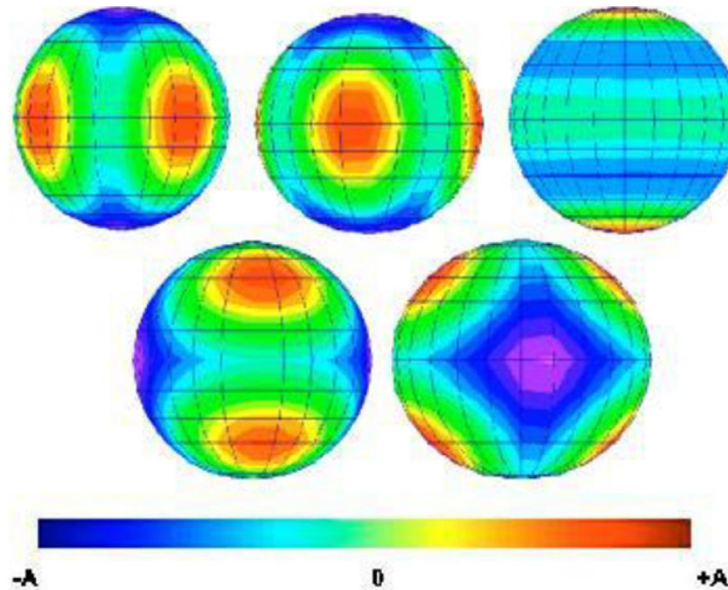
Fonte: Adaptado de [19]

Estes transdutores são responsáveis por transformar as oscilações oriundas do sólido em sinais elétricos, que serão enviados para o sistema de aquisição de dados [2].

A intensidade do sinal captado pela esfera irá depender da sua eficiência em converter a pequena quantidade de energia absorvida da onda gravitacional, em energia acústica. A qualidade de um ressonador (antena) é determinada pelo fator-Q, que neste caso é a razão entre a energia mecânica armazenada, em um modo de vibração, e a energia dissipada em cada ciclo. Consequentemente, um alto Q está relacionado a um modo de vibração de maior amplitude e duração [2]

A esfera ressonante do detector é preparada para captar minúsculas vibrações, de ordem subatômica, através de cinco modos quadripolares de vibração mecânica. Tais modos atuam como antenas independentes, sendo estes orientados em diferentes direções, como pode ser visto na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Modos quadripolares de uma esfera.



A escala de cores representa o movimento radial de cada modo acima durante as oscilações; azul é a contração e vermelho representa expansão.  
Fonte: Retirado de [51].

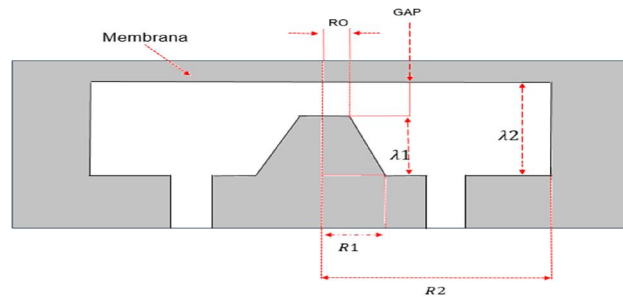
Essas minúsculas oscilações podem ser medidas em até 9 pontos da esfera. O material da esfera é feito de uma liga de cobre e alumínio (CuAl(6%)), escolhido devido à sua alta densidade, alta condutividade térmica a temperaturas baixas e elevado fator-Q (baixas perdas acústicas) [2]. Ainda na Figura 2.3 é possível ver que o detector Mario Schenberg possui sistemas para minimização de ruídos, são eles: o pneumático e o anti-vibração. Ambos destinados a reduzir significativamente vibrações externas, como ruídos sísmicos ou ambientais [20].

Vale salientar que o detector conta também com um sistema criogênico capaz de resfriar a massa ressonante até  $-268,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo este composto por duas câmaras de vácuo, uma dentro da outra, havendo escudos térmicos, refrigerados por nitrogênio e hélio líquido, entre as paredes destas câmaras. O sistema criogênico desempenha importantes papéis: isolar a radiação térmica incidente [46], minimizando assim a agitação térmica da estrutura cristalina da massa ressonante; aumentar a sensibilidade da antena; favorecer o uso de materiais supercondutores, como o nióbio, para que este possa ser usado nos transdutores, contribuindo para o aumento do fator de qualidade elétrico.

### **2.3 Transdutores e cavidades**

Os transdutores do detector Mario Schenberg, responsáveis por converter vibrações mecânicas em sinais elétricos, utilizam a variação de um parâmetro do circuito (capacitância), relacionando-o com uma variável mecânica (vibração da esfera) [38]. Neste caso, cavidades reentrantes de nióbio são acopladas mecanicamente, através de uma fina membrana, à esfera. Vibrações da esfera alteram a distância (gap) entre a membrana e o topo de um poste central da cavidade, variando assim sua capacitância. A Figura 2.5 ilustra a geometria de uma cavidade reentrante utilizada no detector MS.

Figura 2.5 - Ilustração da cavidade klystron, fora de escala, utilizada no sistema de transdução paramétrica do Detector Mario Schenberg.



Fonte: Adaptado de [2].

Estas cavidades supercondutoras possuem papel de ressoadores do tipo RLC. A capacitância é dada pelo espaçamento entre a membrana e o topo do cone central; e a indutância é dada pelo campo magnético que envolve o poste central [20, 52]; a resistência superficial das paredes da cavidade irá definir o fator R. No interior da cavidade é mantido um sinal em frequência de microondas, próximo a 10 GHz. Este sinal é modulado em amplitude pela vibração do detector, que ressoa em aproximadamente 3 kHz. São produzidas assim bandas laterais deslocadas da frequência do oscilador. A obtenção de altos valores de qualidade para estas cavidades implica, diretamente, no aumento da sensibilidade do detector.

## 2.4 Nióbio (pureza e supercondutividade)

O nióbio utilizado para a confecção de cavidades supercondutoras de aceleradores de partículas, como no caso do Fermilab [53], obedece à restrita especificação técnica, definida por normas ASTM (American Society of Testing Materials) – ASTM B-391 “Niobium and Niobium Ingot Alloys”; ASTM B-393 “Standard Specification for Niobium and Niobium Alloy Strip, Sheet, Foil and Plate”; ASTM E-112 “Standard method for determining the average grain size”; ASTM E-8 “Method of tension testing of metallic materials”. Tais normas visam assegurar que diversos requisitos sejam obedecidos, no que diz respeito a propriedades



mecânicas e metalúrgicas, propriedades elétricas, acabamento da superfície e composição química. Esta última identificada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição química e máximas partes por milhão do Nb RRR 3000.

Elemento	Máx. Partes por milhão (peso ppm)
Ta	500
W	70
Ti	40
Fe	30
Si	30
Mo	50
Ni	30

Todas as outras impurezas metálicas devem possuir concentração inferior a 30 ppm cada.

Com relação a propriedades elétricas, o material deve possuir ao menos o grau RRR 300. RRR (Residual Resistivity Ratio) é definido como a taxa da resistividade elétrica DC do “bulk” do material a 293 K e a 4,2 K, quando o metal não está em regime de supercondutividade.

O nióbio utilizado na confecção das cavidades supercondutoras do detector Mario Schenberg possui grau RRR 300, sendo, portanto, de alta pureza. De fato, se a concentração de impurezas fosse maior que as especificadas na Tabela 2.1, isto implicaria em valores RRR consideravelmente menores que 300.

## 2.5 Fator de Qualidade ( $Q_e$ )

O fator  $Q_e$  de uma cavidade ressonante designa sua seletividade e seu desempenho, sendo definido como a razão entre a energia armazenada e a potência dissipada por ciclo [2, 20, 25, 38]. Mais especificamente, o fator  $Q_e$  carregado - ( $Q_{ec}$ ) é proporcional à razão entre a frequência de ressonância do sistema e a respectiva largura de banda e leva em conta perdas dos condutores, por radiação e as dielétricas, sendo estas as mais relevantes [38, 40, 54]. O fator  $Q$  descarregado ( $Q_{e0}$ ) está relacionado com  $Q_{ec}$  por meio de coeficientes de acoplamento de entrada e de saída do circuito ressonante, sendo que tais coeficientes dizem respeito à eficiência com que a energia armazenada na cavidade é acoplada à carga externa e por ela dissipada [20].

Desta forma, a medida direta do fator de qualidade é a primeira a ser obtida. Cálculos adicionais levam à obtenção do  $Q_{e0}$ , sendo este, portanto, sempre maior ou igual ao  $Q_{ec}$ .

As medidas do fator  $Q_e$  das cavidades podem ser feitas em modo de transmissão ou de reflexão. Maiores detalhes sobre as medidas do fator  $Q$  podem ser vistos no capítulo 3.

## 2.6 Dopagem do nióbio com nitrogênio

Há grande interesse da comunidade científica internacional na obtenção de elevados valores do fator de qualidade para cavidades supercondutoras de nióbio, principalmente as utilizadas em aceleradores de partículas [21, 22, 24, 26, 28–30, 34, 54–57]. Além de permitir melhor performance a estes dispositivos, o aumento do  $Q$  traz como um dos benefícios, significativa economia com criogenia.

Para atingir esta meta, as pesquisas foram direcionadas no sentido de realizar modificação na superfície das cavidades por intermédio de distintos procedimentos experimentais [54, 58–65], envolvendo, muitas

vezes, uma combinação de procedimentos. Assim, na literatura encontram-se resultados relacionando o fator Q a: tratamentos térmicos [60, 62, 66], eletropolimento [54, 62, 64], deposição de filmes [58, 59, 67] e, mais recentemente, à inserção de nitrogênio no nióbio [25, 27, 28, 30, 68] . Este último tópico tem sido bastante explorado, principalmente em pesquisas no Fermilab [27, 53, 69], devido aos resultados bastante satisfatórios obtidos.

Apesar do êxito alcançado, muitas hipóteses surgiram para explicar os resultados e nota-se que há lacunas nesta investigação que precisam ser melhor examinadas. Busca-se estabelecer uma correlação dos valores de Q atingidos com a concentração de nitrogênio na superfície e a presença de impurezas, dentre elas o oxigênio, o carbono e o hidrogênio. Estas impurezas podem formar óxidos e hidróxidos principalmente, afetando o fator Q.

A partir do conhecimento sobre as investigações realizadas no Fermilab com as cavidades supercondutoras de Nb, decidiu-se estabelecer aqui no INPE uma parceria entre a Divisão de Astrofísica (DIDAS) e o Laboratório Associado de Plasma (LABAP), com o intuito de tratar a superfície das cavidades do detector Mario Schenberg e avaliar a influência nos fatores de qualidade. Assim, o LABAP ficou responsável por realizar os tratamentos 3IP-AT e as caracterizações de superfície e o DIDAS em medir as frequências de ressonância e os fatores  $Q_e$ .



### **3 3IP, 3IPAT E CARACTERIZAÇÕES**

A seguir serão expostos princípios que regem as técnicas utilizadas neste trabalho para modificar a superfície de amostras e das cavidades reentrantes de nióbio, assim como as respectivas técnicas de caracterização.

#### **3.1 Implantação iônica por Imersão em Plasma (3IP)**

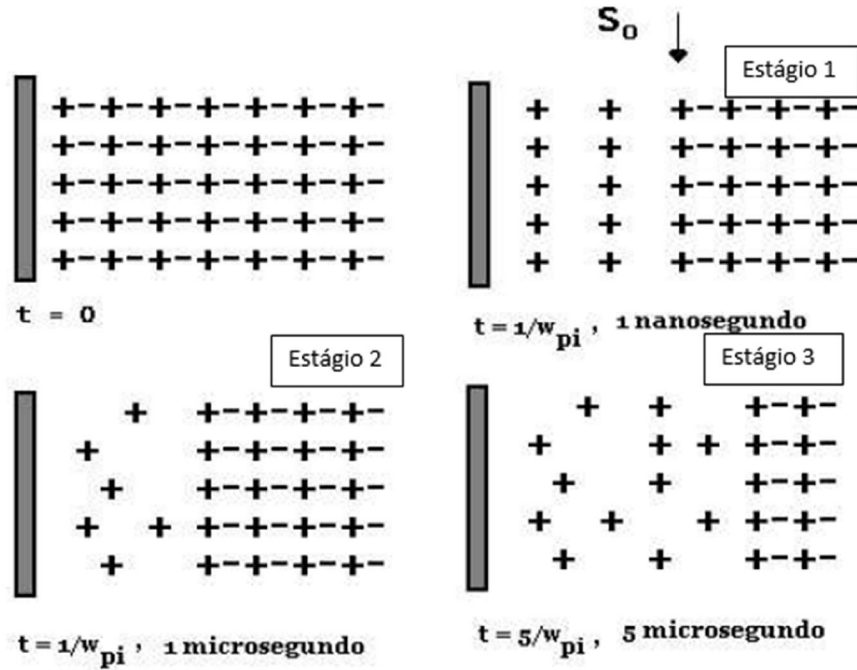
O processo de 3IP desenvolvido por Conrad e seus colaboradores [70] advém do processo convencional de implantação iônica por feixe, amplamente empregado na indústria de semicondutores [71]. No caso do 3IP, entretanto, o substrato é imerso no plasma, sendo submetido a pulsos negativos de alta tensão. Devido à alta mobilidade, os elétrons são rapidamente afastados do substrato, enquanto os íons positivos do plasma são acelerados em direção a ele, criando assim uma bainha de plasma e propiciando a implantação iônica [70]. Devido à pequena dimensão da bainha de plasma, os íons são acelerados perpendicularmente à superfície do substrato e a atingem integralmente. Assim, o 3IP é dito ser um processo sem linha de visão, permitindo implantações tridimensionais, sendo uma característica relevante para o caso do tratamento das cavidades reentrantes, cuja geometria, contendo um canal e um poste cônico, é razoavelmente complexa. A boa uniformidade da implantação, inerente ao processo 3IP, em distintas áreas da cavidade, é fator importante para este trabalho experimental.

#### **3.2 Evolução temporal da bainha de plasma no processo de 3IP**

Quando um substrato é imerso no plasma, ele adquire um potencial denominado de flutuante, que faz com que haja equilíbrio entre o fluxo de elétrons e de íons que o alcançam. Devido à blindagem de Debye, esse potencial não se propaga para toda a câmara, haja vista que ela confina essa variação de potencial em uma espessura equivalente a alguns comprimentos de Debye – a bainha de plasma.

Quando um pulso de alta tensão negativa é aplicado ao substrato, o comportamento da bainha de plasma pode ser descrito em três estágios distintos [72, 73], conforme descrito a seguir e ilustrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Evolução temporal da bainha de plasma a partir do instante  $t_0$ , passando pelos estágios 1, 2 e 3.



Evolução temporal da bainha de plasma a partir do instante  $t_0$ , passando pelos estágios 1, 2 e 3.

Fonte: Adaptado de [74]

**1º Estágio:** A partir do momento da aplicação do pulso negativo, em uma escala de tempo aproximadamente igual ao inverso da frequência eletrônica do plasma,  $\omega_{pe}^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 M_e}{n_e e^2}\right)^{1/2}$ , equivalente a alguns nanossegundos, os elétrons do plasma, nas proximidades da amostra, são repelidos em direção à região do plasma, enquanto os íons, que possuem maior inércia, permanecem na mesma posição, formando deste modo

uma região de íons positivos chamada de bainha de matriz de íons [75] característico  $S_0$ , conforme :

$$S_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 V_0}{en_0}} \quad (3.1)$$

Onde  $V_0$ ,  $n_0$ ,  $\varepsilon_0$  e  $e$  são, respectivamente, amplitude do pulso negativo, densidade inicial do plasma, permissividade do vácuo e carga do elétron.

**2° Estágio:** Quando o tempo do pulso aplicado tiver atingido aproximadamente o inverso da frequência iônica do plasma,  $\omega_{pi}^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 M_i}{n_i e^2}\right)^{1/2}$ , os íons são acelerados gradualmente em direção às amostras, através do campo elétrico resultante na bainha. A conservação de carga provoca a aceleração dos elétrons em direção ao plasma conforme os íons são implantados. Desta maneira, mais íons são expostos, o que se traduz no deslocamento da frente da bainha.

**3° Estágio:** Quando o tempo de pulso for da ordem de dezenas de  $(\omega_{pi}^{-1})$ , a densidade de corrente atinge o estado estacionário, conforme é descrito pela lei de Child-Langmuir,

$$j_{CL} = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{M}\right)^{1/2} \cdot \frac{V^{3/2}}{S_{cl}^2} \quad (3.2)$$

Onde  $M$  representa a massa do íon e  $S_{CL}$  a espessura da bainha no estado estacionário. Assim, tomando-se em consideração os detalhes da física da expansão da bainha, durante o processo 3IP, é possível a correta determinação da dose implantada no alvo.

Para este tipo de modelo, após algumas aproximações, supõe-se que a corrente de implantação de íons no processo de expansão da bainha, obedece a Lei de Child-Langmuir. Assim, aplicando a lei de conservação de carga para cada instante de tempo, temos que a densidade de

corrente de íons implantada  $j_{CL}$ , deve ser igual à densidade de corrente de íons que atravessam a região da bainha em expansão. Deve-se ressaltar que esta densidade dependerá da velocidade da bainha e da velocidade característica com a qual os íons do plasma alcancem a bainha [73]:

$$j_{CL} = en_0 \left( \frac{ds}{dt} + u_d \right) \quad (3.3)$$

Neste caso,  $u_d$  representa a velocidade característica com que os íons, que estão no plasma, atingem a bainha. Na literatura, a maioria dos modelos teóricos utiliza  $u_d$  como velocidade de Bohm, sendo  $u_B = \sqrt{\frac{kT_e}{M}}$ , onde  $k$  representa a constante de Boltzman. A fim de se determinar a espessura da bainha em função do tempo, igualam-se os termos da equação (3.2) e da equação (3.3).

$$S_{[t]} = S_0 \left( \frac{2}{3} \omega_{pi} t + 1 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.4)$$

Se, substituirmos a equação (3.4) na (3.2) podemos encontrar uma expressão para a corrente de implantação de íons. Assim, a corrente de implantação de íons implantada no alvo, obtida de maneira experimental, pode ser confrontada com os modelos teóricos [70, 75].

### 3.3 O sistema 3IPAT

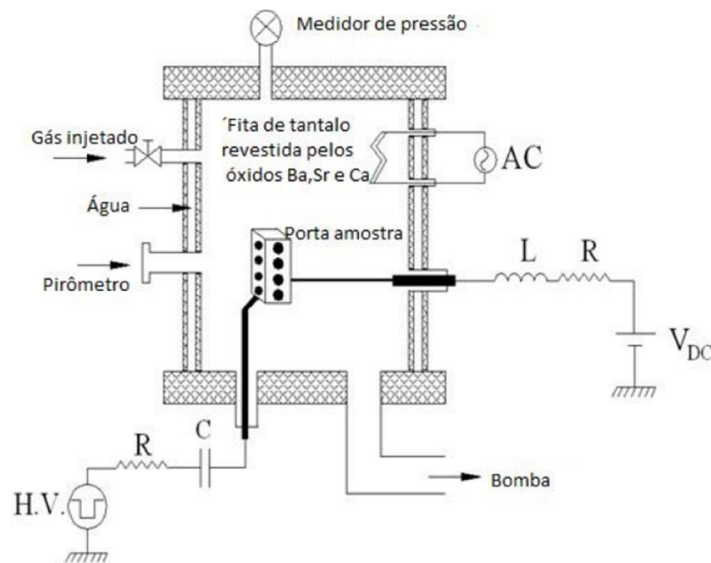
O sistema 3IPAT difere do 3IP convencional por permitir o aquecimento do substrato independentemente das condições do pulso de alta tensão negativa. Neste dispositivo desenvolvido no LABAP [61], a temperatura do substrato é controlada com o auxílio de um bombardeamento de elétrons. É possível controlar com grande precisão a temperatura que se deseja alcançar durante a implantação iônica. Este sistema vem sendo utilizado amplamente no LAP com o objetivo principal de tratar metais e ligas metálicas de interesse para o setor aeroespacial [12, 39, 52–56]. Em



princípio, ele propicia a difusão dos íons implantados para camadas mais internas da superfície tratada, com possibilidade de formar camadas modificadas muito mais espessas quando comparadas àquelas modificadas via 3IP convencional. Nota-se na Figura 3.2, que ilustra o sistema de 3IPAT, a presença de uma fita de tântalo revestida com carbonato de bário, estrôncio e cálcio, que desempenha papel de um emissor termiônico de elétrons de baixa função trabalho [61]. Estes elétrons são acelerados em direção ao substrato quando uma tensão DC ligeiramente positiva é aplicada ao porta-amstras, durante o intervalo entre os pulsos de alta tensão negativa, conforme mostra a Figura 3.3.

Na Figura 3.2, pode-se ver uma ilustração do sistema 3IPAT.

Figura 3.2 - Ilustração sistema 3IPAT

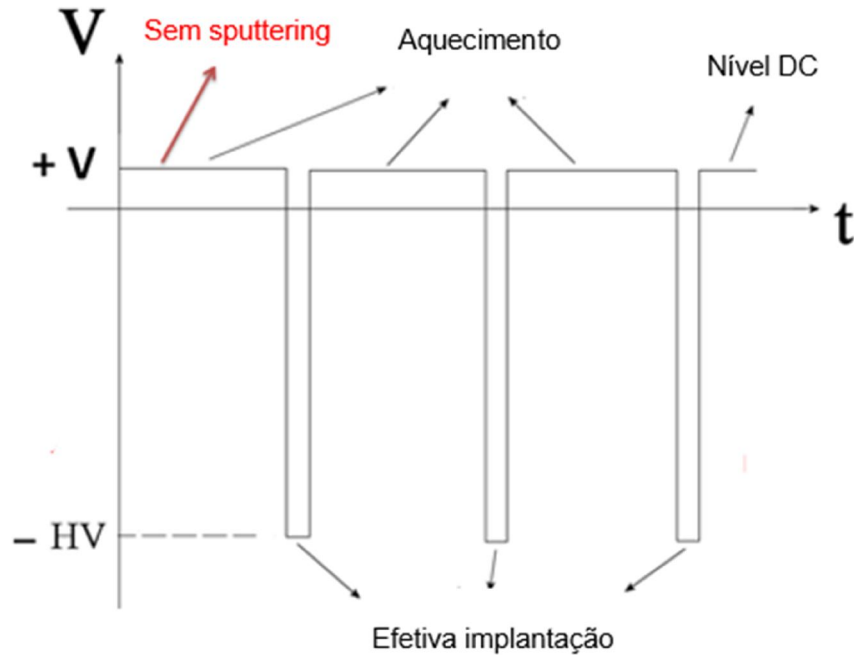


Fonte: Adaptado de [61].

Assim, a amostra é aquecida tanto pelo bombardeamento de íons como de elétrons. Devido ao baixo ciclo de trabalho da fonte HV, o aquecimento devido ao choque com os elétrons torna-se preponderante em relação aos íons. Para que a forma de onda ilustrada na

Figura 3.3 possa ser aplicada ao substrato, torna-se necessária a inclusão de elementos de circuito (L e C), cujos valores devem ser cuidadosamente calculados.

Figura 3.3- Forma da onda do potencial aplicado no porta-amostras



Fonte: Adaptado de [61].

A vantagem do sistema de 3IPAT para o tratamento das cavidades reentrantes de nióbio em comparação ao 3IP convencional é a sua capacidade de obter distintos perfis de concentração atômica do nitrogênio implantado na superfície, tanto no que tange à concentração atômica, quanto no que diz respeito à profundidade. Tal característica abre possibilidade para melhor investigar o potencial da implantação iônica como uma ferramenta para aumentar o fator-Q das cavidades de nióbio. Quando comparado aos tratamentos térmicos realizados em fornos de alto vácuo, pode-se destacar o tempo muito menor de tratamento em favor do sistema de 3IPAT.

A desvantagem do método reside no fato da presença de impurezas na descarga em plasma, que podem ser coimplantadas na superfície do nióbio. Outro fator a ser investigado é a alteração da rugosidade da superfície, aumentada pelo bombardeamento iônico.

Devido à alta energia de chegada dos íons, aliado ao processo de aquecimento da amostra, os íons implantados acabam difundindo-se para o bulk do nióbio. Os processos de difusão são descritos a partir das leis de Fick [68], as quais estão expostas nas equações 3.5 e 3.6.

$$1. \quad \vec{J}_{dif}(\vec{r}t) = -\nabla D_c(\vec{r}t) \quad 3.5$$

$$\frac{dc}{dt} = \Delta D_c(\vec{r}t) \quad 3.6$$

Onde  $\vec{J}$  representa a densidade do fluxo de difusão, D o coeficiente de difusão, C a concentração do material difusor,  $\vec{r}$  a posição do vetor e t o tempo. Por simplicidade, as equações 3.5 e 3.6 podem ser reduzidas para o caso de uma dimensão, representado pelas equações 3.7 e 3.8, abaixo.

$$1. \quad \vec{J}_{dif}(xt) = -\frac{d}{dx} D_c(xt) \quad 3.7$$

$$2. \quad \frac{dc}{dt} = \frac{d^2}{dx^2} D_c(xt) \quad 3.8$$

A primeira lei de Fick, equações 3.5 e 3.7, descrevem o processo de difusão em regime estacionário, enquanto a segunda lei, representada pelas equações 3.6 e 3.8, descrevem o processo de difusão por um regime não estacionário, este último é o caso do 3IP. Vale salientar que

para a resolução das equações acima é preciso que se conheça as condições iniciais de contorno, as quais poderão variar de técnica para técnica. As soluções das equações acima não fazem parte do objetivo deste trabalho.

### **3.4 Difratometria de raios X**

A caracterização via DRX é das primeiras a ser realizada após o tratamento via 3IPAT para identificação das fases formadas no nióbio. Dependendo das condições de tratamento utilizadas, principalmente quando se busca obter implantação em camadas muito superficiais, faz-se necessária a caracterização de DRX com ângulo rasante com  $\omega$  podendo variar entre  $2^\circ$ ,  $3^\circ$  e  $4^\circ$ , de acordo com a resposta do aparelho para cada experimento realizado.

Quando há impossibilidade de obter difratogramas por DRX rasante devido a ocorrências de ruídos nos perfis ou até mesmo o não aparecimento de picos de qualquer fase, faz-se necessário o uso do DRX por incidência normal do feixe mesmo sabendo que este último irá ter uma interação com a superfície da amostra em maior profundidade.

Neste trabalho, as novas fases formadas após os tratamentos foram identificadas por um Difrátômetro de Raios X com radiação do Cu- $\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ) da marca PANALYTICAL e modelo X'pert Powder, no modo Bragg Brentano do LAS/INPE.

Para a identificação de algumas fases, como: Nb, NbN e Nb<sub>2</sub>N, foram utilizadas as seguintes cartas respectivamente JPCDS 35-0789, JPCDS 20-0801 e JPCDS 20-0803. As fases NbN e Nb são procuradas no decorrer deste trabalho. A formação da fase Nb<sub>2</sub>N é bastante comum no processo de 3IPAT.

### **3.5 Microscopia de força atômica**

A técnica de microscopia de força atômica foi utilizada neste trabalho para o estudo da morfologia das superfícies das amostras, pois possui

resolução horizontal e vertical da ordem de alguns ângstroms. Esta técnica consiste em utilizar uma ponta de prova, de dimensões quase atômicas, que fica localizada na extremidade de uma haste, do tipo cantiléver.

A ponta de prova é colocada em contato com a superfície da amostra, que é movimentada por uma cerâmica piezoelétrica. As imagens da topologia da superfície são produzidas medindo-se os deslocamentos do cantiléver através de deflexões de um feixe de laser refletido na extremidade livre e direcionado para um detector óptico.

O equipamento utilizado neste trabalho foi produzido pela Veeco, modelo Multimode V Scanning Probe Microscope, e foi configurado para funcionar no modo de força atômica. A ponta de prova é confeccionada em nitrato de silício e foi usada no modo de contato intermitente. O dispositivo de varredura na amostra pode analisar uma área de 10 x 10 µm com variações na altura de até 2 µm.

A análise de todas as imagens foi realizada através do programa Gwyddion, desenvolvido pelo departamento de Nanometrologia do Instituto de Metrologia da República Tcheca. Neste programa, o cálculo da rugosidade quadrática média da superfície, sob análise, é feito de acordo com a Equação (3.9),

$$R_q(L^2) = \sqrt{\frac{1}{L^2} \sum_{i=0}^L \sum_{j=0}^L (z_{ij} - \bar{z})^2}, \quad (3.9)$$

onde  $L$  é a dimensão da medida,  $z_{ij}$  é a altura no ponto  $(i, j)$  e  $\bar{z}$  é a altura média da morfologia superficial.

Princípios de operação e maiores detalhes sobre a técnica de MFA podem ser encontrados em outros documentos [34, 82].

### **3.6 Espectroscopia por elétrons Auger – AES**

Os perfis de concentração atômica da dopagem do nióbio com nitrogênio, e de possíveis impurezas, foram medidos pela técnica de Espectroscopia por elétrons Auger. O instrumento utilizado para medidas AES foi o Jump-30, JEOL, Tokyo, Japan, com sensibilidade de 0,1% atômico.

Nestes casos, a análise se restringe a camadas mais superficiais, da ordem de 300 nm. Tais medidas destinaram-se a estabelecer correlação entre os elementos presentes na superfície com o fator-Q das cavidades.

Durante o processo de medição, para penetrar mais profundamente na superfície da amostra, a superfície externa foi lentamente erodida em ultra alto vácuo com uma fonte de pulverização de íons de argônio com energia de 3 kV, numa taxa de 100 Å/min por um tempo de 30 min.

Detalhes sobre a técnica e princípios da espectroscopia Auger podem ser encontradas em outras referências .[83, 84].

### **3.7 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente**

A fim de propiciar uma análise quantitativa, rápida e direta da composição química das superfícies de Nb tratadas por 3IPAT, obtendo perfis em profundidade da concentração atômica dos elementos implantados, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Emissão Ótica por Descarga Luminescente (GDOES – Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Neste caso, profundidades bem maiores são analisadas em comparação com as investigadas por espectroscopia Auger

Os perfis elementares de profundidade foram obtidos por GDOES, com médias de 4,35  $\mu\text{m}$  / min para o Nb e de 3,45  $\mu\text{m}$  / min para a zona nitretada. Os respectivos perfis foram obtidos com a ajuda de um profiler Jobin-Yvon GD.

Tanto os perfis obtidos por GDOES ou AES são adequados para nortear a escolha dos parâmetros a serem escolhidos para realização da implantação iônica. Uma vez que ambas as medidas são feitas via

colaboração científica, com instituições sediadas na França e Japão, respectivamente, o envio das amostras para análise se deu mais por questão da disponibilidade para uso dos equipamentos do que qualquer outro fator técnico-científico.

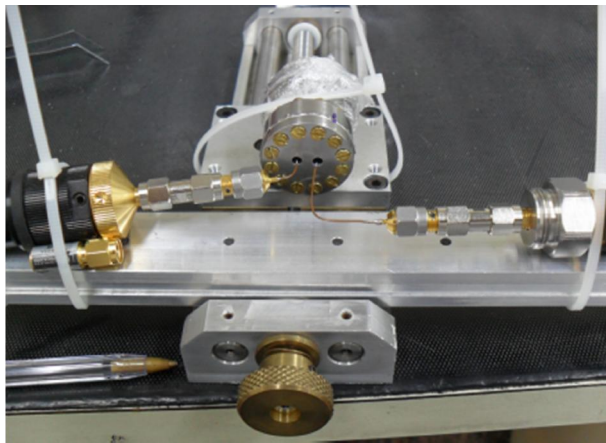
Maiores detalhes sobre a técnica de GDOES podem ser encontrados em [83].

### 3.8 Fator de qualidade elétrico ( $Q_e$ )

Por meio do analisador de rede vetorial Agilent PNA-L, disponível na Divisão de Astrofísica do INPE, é possível determinar o fator de qualidade elétrico carregado ( $Q_{ec}$ ) das cavidades reentrantes de nióbio [85].

Se as medidas forem feitas em temperatura ambiente, estas podem ser realizadas introduzindo duas sondas, conectadas ao analisador de rede, na cavidade do transdutor. Vale salientar que para este caso, a medição é realizada por transmissão, de uma sonda para outra. Este arranjo pode ser visto na Figura 3.4.

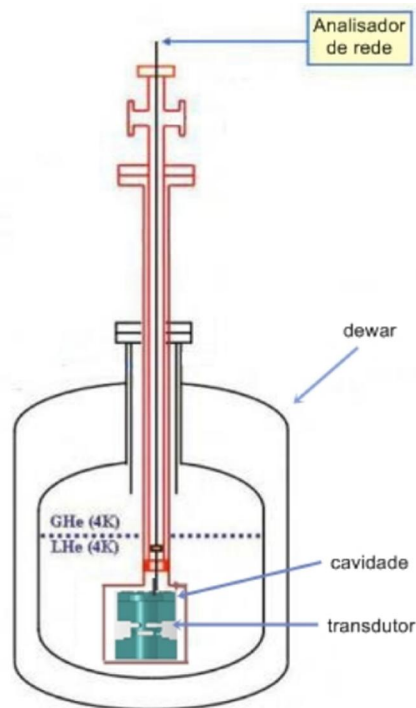
Figura 3.4 - Arranjo para medições elétricas das cavidades dos transdutores.



Fonte: Retirado de [85].

Já para medição a temperaturas criogênicas, o transdutor é imerso em hélio líquido, em um *dewar*, fixado na ponta de um criostato, como pode ser visto na Figura 3.5.

Figura 3.5 - O arranjo experimental utilizado para medir o fator de qualidade elétrico das cavidades



Fonte: Retirado de [85].

Dois longos tubos de aço inoxidável, com espessuras finas, compõem o criostato, e internamente tem-se um cabo coaxial que atravessa todo o alcance do tubo. Uma sonda elétrica localizada em uma das extremidades de um cabo coaxial é colocada no interior da cavidade do transdutor [85].

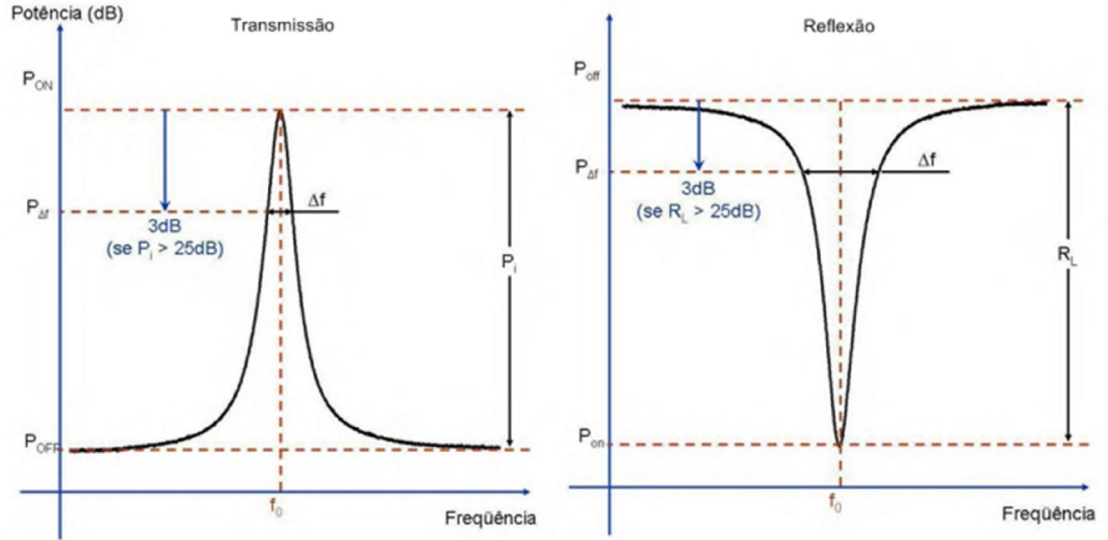
Vale ressaltar que o tubo interno, do criostato, pode girar em relação ao tubo externo, com o objetivo de monitorar/controlar a distância entre o fundo da cavidade e a sonda. A mobilidade de giro do tubo interno possibilita diminuir ou aumentar o acoplamento eletromagnético da cavidade com o circuito externo. Assim, a conexão para o sistema de medição, analisador de rede, fica na outra extremidade do criostato [2, 85].

O analisador de rede apresenta as medições com forma de uma curva de transmissão ou reflexão, no gráfico da potência, na frequência de



ressonância elétrica  $f_0$ , da cavidade. Tais aspectos das curvas podem ser vistos na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Curvas de potência na ressonância.



Fonte: Retirado de [85].

Pode-se ver na Figura 3.6, à esquerda, a curva que representa a perda de potência do sinal resultante da transmissão na frequência de ressonância elétrica da cavidade, isto é, para medidas com duas sondas, uma em cada porta. À direita, pode-se ver a curva da perda por reflexão, ou retorno, para medidas com apenas uma sonda [20, 85].

O fator  $Q_{ec}$  pode ser medido através da razão,

$$Q_{ec} = \frac{f_0}{\Delta f} \quad 3.10$$

Onde  $\Delta f$  representa a largura da banda passante. A potência da banda passante é determinada como a potência média, logo,  $P_{\Delta f} = (P_{on} + P_{off})/2$ , a qual em decibéis é [20, 85],

$$P_{\Delta f}(dB) = -10 \log 2 + 10 \log [10^{P_{on}(dB)/10} + 10^{P_{off}(dB)/10}] . \quad 3.11$$

Para tanto, picos com magnitudes acima de 25 dB, a  $P_{\Delta f}$  pode ser determinada pela aproximação [20]:

$$P_{\Delta f}(dB) \approx \begin{cases} P_{on}(dB) - 3dB \text{ para transmissão,} \\ P_{off}(dB) - 3dB \text{ para reflexão,} \end{cases} \quad 3.12$$

Portanto, uma vez encontrada a potência da banda passante e, por conseguinte o valor de  $Q_{ec}$ , podem-se definir os coeficientes de transmissão  $S_{11}$  e  $S_{22}$ ,

$$\begin{aligned} 20 \log S_{21}(f_0) &= P_i \\ 20 \log S_{11}(f_0) &= 20 \log S_{22}(f_0) = -R_L, \end{aligned} \quad 3.13$$

Onde  $P_i$  é a perda de inserção do sinal na curva de transmissão, e  $R_L$  é a perda por reflexão.

Assim, após sucessivos cálculos, é possível determinar o fator de qualidade elétrico da cavidade ressonante [20, 85]:

$$Q_e = \begin{cases} Q_{ec}(1 - S_{21})^{-1} \text{ para transmissão.} \\ 2Q_{ec}(1 + S_{11})^{-1} = 2Q_{ec}(1 + S_{22})^{-1} \text{ para reflexão.} \end{cases} \quad 3.14$$

### 3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo (FEG)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com Fonte de elétrons por Emissão de Campo (FEG - Field Emission Gun), equipado com EDX (Energy Dispersive X-ray), da marca Tescan – modelo Mira 3, foi utilizado neste trabalho para análise da morfologia da superfície e na estimativa da respectiva composição química.

Devido a impossibilidade de obter uma resposta rápida sobre a composição química das superfícies da maioria das amostras e de todas as cavidades, foi necessário o constante uso do EDX, principalmente durante as medidas do fator de qualidade das cavidades.

Essas medidas foram realizadas com energias de 5, 10, 15 e 20 kV, em primeiro momento. Contudo, fez-se necessário diminuir a faixa de medição, já que com energias menores que 10 kV os resultados obtidos não apresentavam clareza na medição.

Já para energias maiores que 10 kV, as profundidades alcançadas estavam superiores às desejadas neste estudo. E por fim, todas as medidas foram realizadas no modo *point*. Para a cavidade eram realizadas medidas na base, corpo e pico do poste. Nas tampas eram realizadas medidas nas bordas e centro destas.

Maiores detalhes sobre a técnica de EDX podem ser encontrados em [86].

## **4 METODOLOGIA**

O texto apresentado neste capítulo descreve o procedimento de preparação das amostras em forma de disco submetidas aos experimentos realizados no sistema de 3IPAT. Descrevem-se também procedimentos de preparação das cavidades reentrantes de Nb. Em seguida, são dados detalhes sobre o processo de ataque químico e de limpeza por descarga luminescente de argônio.

### **4.1 Preparação das amostras de nióbio**

Amostras de Nb em forma de discos, com 13 mm de diâmetro e 3 mm de espessura foram preparadas para serem submetidas aos tratamentos de 3IPAT previamente às cavidades reentrantes. As etapas de preparação envolveram lixamento com lixas d'água de granas 90, 180, 320, 400, 500, 600, 1200 e 2000, a seco. A cada troca de lixa as amostras foram lavadas em água corrente com sabão neutro e foram secas, para evitar manchas e possíveis formações de óxidos na superfície [87]. Para cada início de nova lixa, exceto a primeira, estas amostras eram rotacionadas de 90° para que marcas de lixas anteriores fossem removidas.

O acabamento foi realizado através do polimento com o auxílio de uma solução contendo sílica coloidal 1  $\mu\text{m}$  (85%) e água oxigenada (15%). A água oxigenada tem o papel de atacar a superfície para que, ao decorrer do processo de polimento, se pudesse alcançar uma superfície espelhada, minimizando ao máximo os defeitos superficiais e contaminações.

Vale destacar que uma das principais contaminações das amostras ocorre na superfície do material, na forma de óxidos. Os óxidos são formados naturalmente sobre a superfície a partir do contato desta com o oxigênio atmosférico. O principal óxido é o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que à temperatura ambiente ocorre de forma natural, chegando a alcançar cerca de 6 nm de espessura [88].

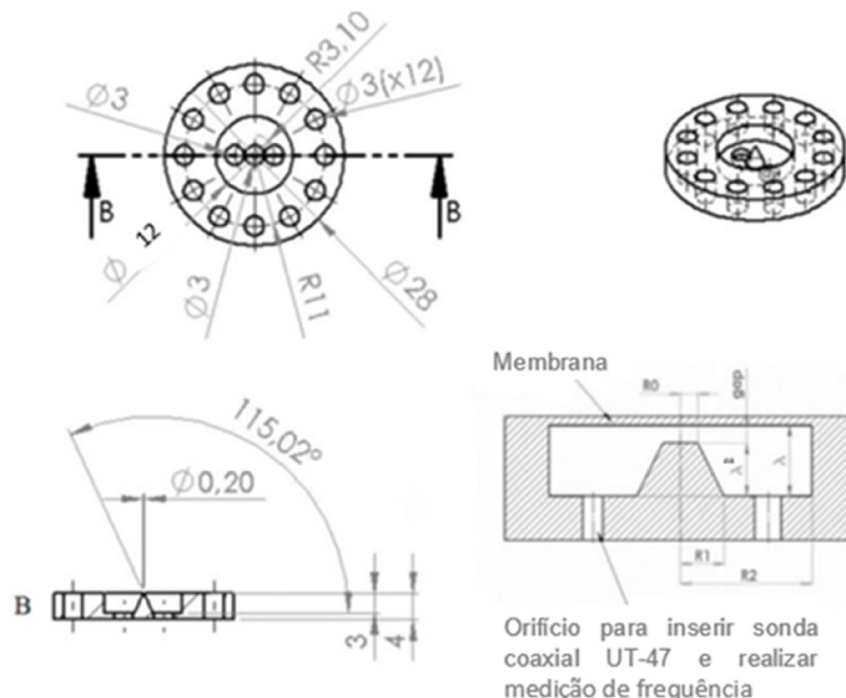
Minutos antes das amostras serem colocadas dentro do sistema de 3IPAT, estas foram mergulhadas em acetona, para que fossem limpas em banho ultrassônico por 15 minutos, promovendo a remoção de possíveis gorduras e/ou micropartículas.

## 4.2 Preparação das cavidades reentrantes de nióbio

Foram usinados 10 pares de cavidades, cada par composto da cavidade em si, com sua respectiva tampa. Conforme mencionado anteriormente, o material usado para confeccionar as cavidades foi o nióbio de altíssima pureza (RRR 300).

O desenho destas cavidades pode ser visto em Figura 4.1.

Figura 4.1 - Desenho das cavidades reentrantes de Nb.



Fonte: Retirado e adaptado de [38].

A cavidade e a tampa possuem 28 mm de diâmetro com 4 mm de espessura. Ambas as partes possuem 12 furos nas bordas para

fechamento do sistema. As dimensões do interior são:  $R_1 = 1,5 \text{ mm}$ ,  $R_2 = 6 \text{ mm}$  e  $\lambda = 3 \text{ mm}$ . Tanto  $\lambda'$  quanto  $R_0$  foram ajustados para alcançar a frequência de ressonância esperada, na faixa entre 8 e 11 GHz. . Na verdade, a frequência de ressonância é determinada basicamente pelo espaçamento (gap) entre o poste cônico e a tampa, sendo que menores distâncias implicam em menores frequências de ressonância.

Diferentemente das amostras em disco, os pares cavidade + tampa passaram por um processo de lixamento diferente. As cavidades foram lixadas utilizando duas tiras de lixas paralelas coladas a um vidro, de modo que os postes ficassem entre as tiras, para que não fossem lixados. O lixamento das bordas da cavidade propicia que o poste fique mais saliente, diminuindo assim sua distância em relação à tampa e alterando a frequência de ressonância, de forma a ficar no range adequado.

Já as tampas, quando necessário, eram lixadas com lixas d'água de granas 600, 1200 e 2000, com movimentos em forma de 8, sobre uma superfície de vidro plana para que estas não sofressem nenhum tipo de alteração quanto à forma plana de sua superfície.

Após este processo, a cavidade era fechada com a tampa, para que a frequência de ressonância fosse medida com o auxílio do analisador de rede, no modo transmissão.

Antes dos tratamentos as cavidades eram submetidas a banho ultrassônico por 15 minutos para a retirada de micropartículas da superfície.

#### **4.3 Ataque químico e limpeza via descarga de argônio**

A realização de ataques químicos prévios e/ou pós tratamentos tiveram como principal objetivo remover camadas de óxidos e outras impurezas da superfície do nióbio. Foi também uma maneira de desbastar a superfície e alterar assim o perfil de concentração atômica dos elementos presentes nela. Em alguns casos, sucessivos ataques químicos foram

utilizados. A duração do ataque químico também foi variada em alguns casos, a depender da concentração atômica aferida após cada tratamento efetuado.

Nos ataques químicos, realizados na divisão de Serviço de Manufatura do INPE – SMF/INPE, o nióbio foi mergulhado em solução composta por 26 partes de HF, 40 partes de HNO<sub>3</sub> e 34 partes de uma solução de ácido fosfórico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A função do HF foi a remoção da camada de óxido do nióbio, enquanto que a do HNO<sub>3</sub> foi atacar a superfície metálica exposta [89]. A reação foi feita em “banho maria” com gelo, à 0°C, devido a sua natureza exotérmica.

A limpeza da superfície do nióbio via descarga luminescente de argônio, realizada com pulsos de 5 kV/30 µs/300 Hz, foi realizada previamente a todas as implantações iônicas. Pode-se dizer que ela desempenha um papel de limpeza próximo a superfície com relação à remoção de impurezas e óxidos, quando comparada ao ataque químico. Neste trabalho, iniciou-se outra frente de investigação, através da descarga de limpeza com Ar, com o substrato aquecido. Ela revelou potencial para remover camadas mais espessas da superfície do nióbio. Todavia, não foi o foco deste trabalho e investigações mais sistemáticas quanto a seu uso no procedimento de tratamento das cavidades precisam ser avaliadas.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

São apresentados neste capítulo os resultados das caracterizações feitas em amostras e em cavidades de nióbio, após serem tratadas via processo de 3IPAT e/ou serem submetidas a ataques químicos. São discutidos os passos experimentais na busca pela obtenção de elevados fatores-Q das cavidades reentrantes.

### **5.1 Otimização dos parâmetros e caracterizações**

A ampla investigação que vem sendo realizada em renomados centros de pesquisa ao redor do mundo [27, 53] sobre procedimentos e técnicas aplicadas a cavidades ressonantes de nióbio [22, 24, 26–28, 31, 32, 34, 68, 90, 91], a fim de aumentar os respectivos valores de Q, foi um dos fatores motivadores para a proposição desta tese. Ademais, numa das vertentes que vêm demonstrando bastante êxito, as cavidades são submetidas a tratamento térmico por várias horas, em fornos de alto vácuo, com atmosfera predominantemente rica em nitrogênio.

Vale ressaltar que o aumento do fator Q está ligado à minimização da energia dissipada no sistema, que guarda relação com a diminuição do caminho livre médio dos elétrons da camada superficial do nióbio. A inserção de nitrogênio na superfície do nióbio mostrou ser um método eficiente para diminuir a resistência superficial e, conseqüentemente, a dissipação desta energia, como pode ser visto em [28, 33, 92].

Sendo assim, a função da dopagem por nitrogênio em cavidades supercondutoras de nióbio é justamente reduzir o caminho livre médio dos portadores de carga na superfície do metal. No caso dos transdutores do detector Mario Schenberg, as cavidades recebem sinal com frequência em GHz e, cálculos aproximados revelam que, devido ao efeito pelicular, a profundidade de penetração seja de aproximadamente 50 nm. Com a redução do caminho livre médio dos elétrons, a corrente dos portadores de cargas fluirá com menores resistências possíveis [31, 93, 94]



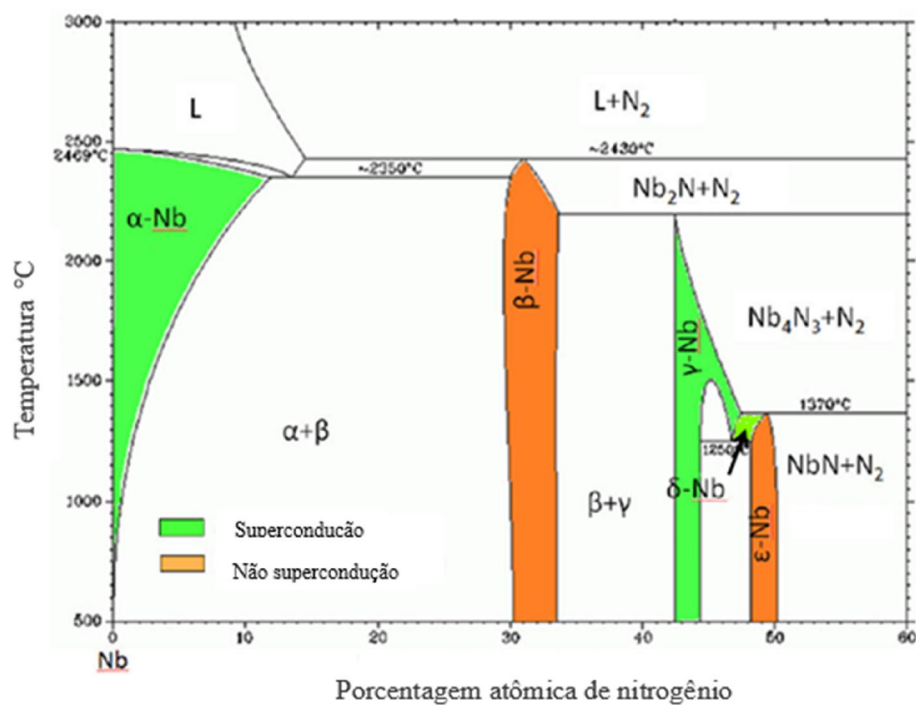
Dada à relativa expertise do grupo de 3IP do LABAP/INPE em tratamentos com nióbio, envolvendo implantação iônica e aquecimento do substrato, para fins diversos [66, 78], decidiu-se buscar neste processo condições experimentais adequadas para realizar o tratamento das cavidades utilizadas no detector Mario Schenberg.

A otimização consistiu em variar diversos parâmetros do processamento 3IPAT, como: largura de pulso, frequência, pressão de trabalho, energia de implantação de íons, duração e temperatura de tratamento; além de procedimentos realizados pós-tratamentos. Foi gerada assim, uma gama muito grande de dados, sendo que somente os mais significativos foram incluídos nesta tese.

Estes ajustes foram fundamentais para se obter um controle sobre o percentual de nitrogênio implantado nas cavidades, sendo que os dados selecionados foram compilados em tabelas e gráficos.

Como ponto de partida as implantações foram realizadas com o intuito de formar camada supercondutora de nitreto de nióbio na superfície do metal, com temperatura crítica ( $T_c$ ) superior à do metal puro,  $-264\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O diagrama de fases binário (Nb-N) mostrado na Figura 5.1, compreende três fases supercondutoras:  $\alpha$  (cúbica de corpo centrado - solução sólida de nitrogênio no nióbio);  $\gamma$  (fase tetragonal –  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ ) e fase  $\delta$  (estrutura cúbica NbN). Dentre estas, aquela com maior valor de  $T_c$  ( $-255\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [95] é a fase  $\delta$ , que requer maiores porcentagens atômicas de nitrogênio ( $\geq 50\%$ ) para sua formação.

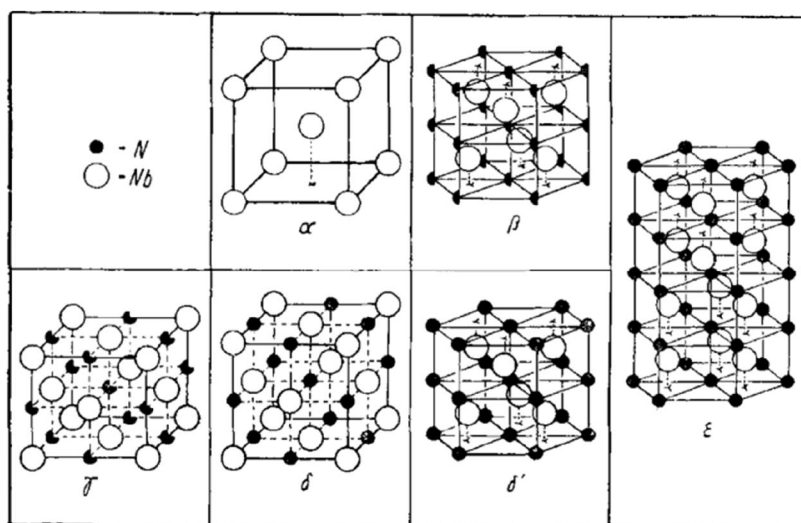
Figura 5.1 - Diagrama de fases binário do sistema Nb-N.



Fonte: Adaptado de [68].

A Figura 5.2 ilustra as redes cristalinas para as principais fases do nitreto de nióbio.

Figura 5.2 – Redes cristalinas para as principais fases do nitreto de nióbio.

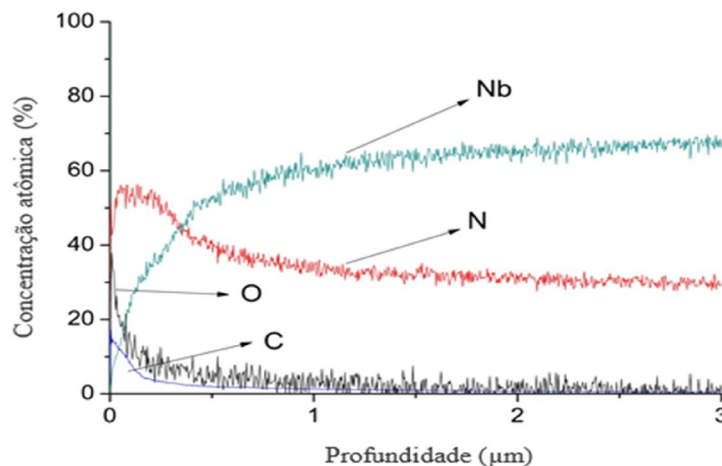


Fonte: Retirado de [68].

A obtenção de altas porcentagens de nitrogênio na superfície do nióbio foi conseguida no experimento de 3IPAT quando pesquisas foram realizadas com o intuito de aumentar a resistência à oxidação do metal [78] e também suas propriedades mecânicas e tribológicas [66]. Desta forma, replicaram-se as condições experimentais, inicialmente, em amostras de Nb: -7 kV / 30  $\mu$ s / 500 Hz / 1200 °C /  $1,8 \cdot 10^{-3}$  Torr, 40 minutos e 15 minutos.

O perfil de concentração atômica dos elementos implantados no nióbio para condições similares, excetuando o tempo de tratamento (de 40 minutos para 1 hora) pode ser visto na Figura 5.3. Tal perfil foi obtido via espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente (GDOES – Glow discharge optical emission spectroscopy), via colaboração científica com a Universidade de Poitiers – França. Somente alguns perfis puderam ser medidos, não sendo possível, portanto, apresentá-los para todas as condições experimentais dos tratamentos 3IP-AT, devido à avaria sofrida pelo equipamento. Vale ressaltar que o tempo de tratamento, única variável distinta da condição experimental, implica, preferencialmente, na difusão dos íons implantados e, menos significativamente, na concentração atômica da superfície, que será explorada na discussão a seguir.

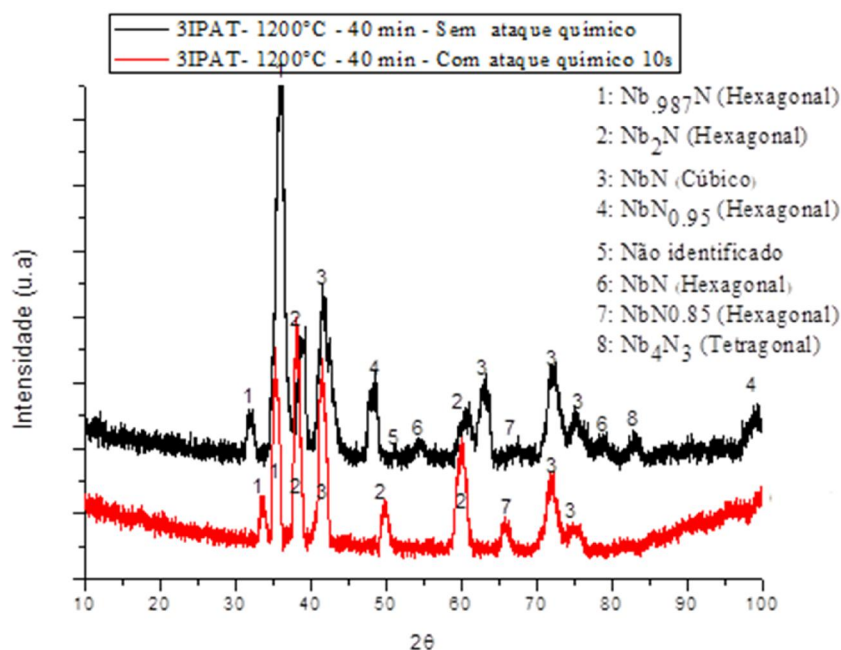
Figura 5.3 – GDOES para tratamento em 1200 °C, 40 min.



Fonte: Produção do autor.

A concentração atômica do nitrogênio na superfície atinge valor superior a 50%, até cerca de 250 nm, como pode ser observado na Figura 5.3, sendo suficiente para formação das fases  $\gamma$  e  $\delta$ , que são supercondutoras e, portanto, de interesse que estejam presentes. Observa-se, entretanto, a presença de contaminantes (carbono e oxigênio) em menores concentrações atômicas na superfície do nióbio implantado. Decidiu-se então, realizar ataque químico em algumas das amostras, objetivando a remoção das impurezas. Conforme descrito anteriormente, não foi possível realizar novas medidas dos perfis de concentração atômica após os ataques químicos. Todavia, procedeu-se posteriormente com a análise das fases formadas antes e após o ataque químico, através de difração de raios-X, conforme mostrado na Figura 5.4.

Figura 5.4 – DRX rasante com  $\omega = 3^\circ$ , 3IP-AT a 1200 °C e 40 min.



Fonte: Produção do autor.

O que se observa a partir da difração é a presença de muitas fases de nitreto, incluindo a fase NbN cúbica, presente neste difratograma graças à alta porcentagem de nitrogênio encontrada na superfície do material, de acordo com o perfil obtido na Figura 5.3. Entretanto, a coformação de

outras fases é indesejável, porque possuem valor de  $T_c$  inferiores ao do nióbio puro, mesmo aquelas com estequiometria próxima ao NbN, mas que possuem rede cristalina hexagonal. De fato, de maior relevância, devido aos maiores valores de  $T_c$ , são as redes cúbicas [30].

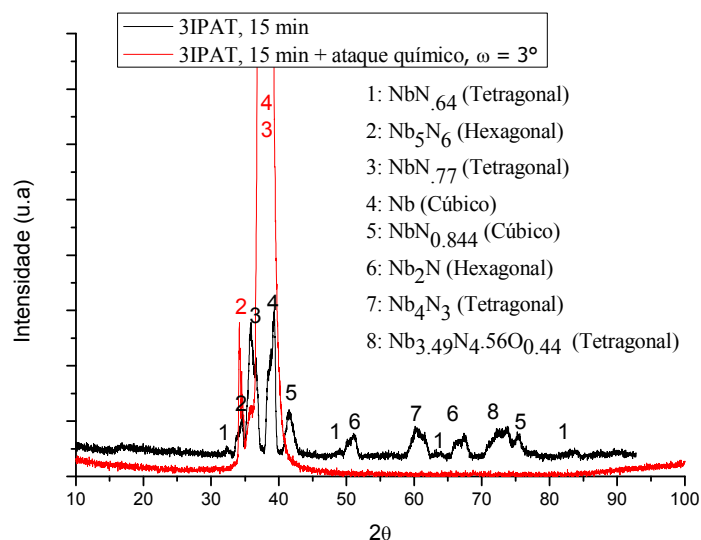
Buscou-se então proceder com ataque químico, que promove um desbaste da superfície. O que se observa é a supressão de alguns picos, mas a manutenção de vários outros, como a fase Nb<sub>2</sub>N (fase  $\beta$ ) e outras fases com células cristalinas hexagonais.

Conclui-se que o método de 3IPAT não é efetivo para formar na superfície do nióbio a fase NbN cúbica, sem a coformação de outras fases que só atingiriam a supercondutividade em temperaturas muito abaixo de 4K. Assim, provavelmente, esta condição experimental não seja adequada para aumentar o fator Q das cavidades ressonantes de nióbio, devido a possível aumento da resistência da superfície para determinado valor de temperatura criogênica de resfriamento, normalmente ajustado em 4 K (hélio líquido) para o caso do detector Mario Schenberg.

De fato, quando esta condição experimental foi utilizada para tratar cavidade reentrante de nióbio [65], o fator Q ficou muito próximo daquele medido para cavidades não tratadas (inferior a 700). Naquele momento não se sabia exatamente o porquê da ineficiência da implantação iônica para aumentar o fator Q, mas, com o início das investigações realizadas nesta tese, tal questão parece ter sido elucidada.

Na sequência dos experimentos, decidiu-se manter todos os parâmetros de tratamento de 3IPAT, mas reduzir sua duração de 40 minutos para 15 minutos. A DRX mostrada na Figura 5.5 revela as fases de nitreto formadas.

Figura 5.5 - DRX rasante com  $\omega = 3^\circ$ , 1200 °C e 15 min.



Fonte: Produção do autor.

Nota-se que somente a redução do tempo de tratamento não foi suficiente para reduzir o número de fases detectadas e tampouco a fase NbN cúbica fora detectada. Entretanto, após o ataque químico de 90 segundos, ocorreu significativa supressão de fases, restando somente as fases Nb<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, NbN<sub>0.77</sub>, além do pico do próprio nióbio. Tal resultado pode ser explicado pelas concentrações atômicas de nitrogênio detectadas via análise EDX, de 41% antes do ataque químico e de somente 3% depois dele.

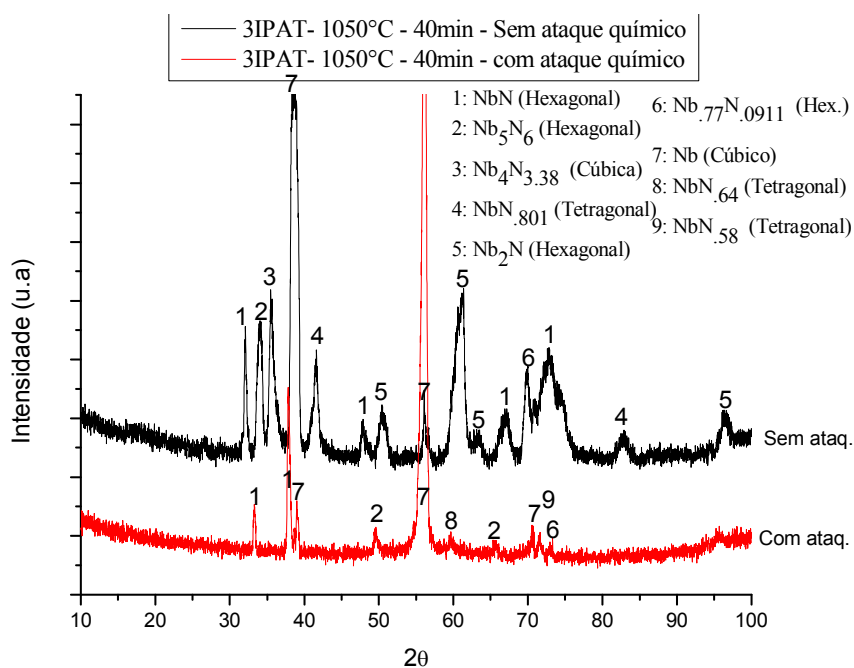
Devido a um reduzido número de cavidades ressonantes disponíveis para medida do fator Q, as condições experimentais utilizadas até este ponto não foram replicadas das amostras para as próprias cavidades.

É fácil ver que a temperatura de 1200 °C promove grande difusão do nitrogênio, mesmo para tempos curtos de tratamento, implicando na formação de várias fases de nitreto de nióbio, o que não é desejável para esta aplicação. Assim, posteriormente, optou-se pela diminuição da temperatura e algumas reduções nos tempos de tratamento, numa

tentativa para investigar se há relação destes com a diminuição das fases formadas.

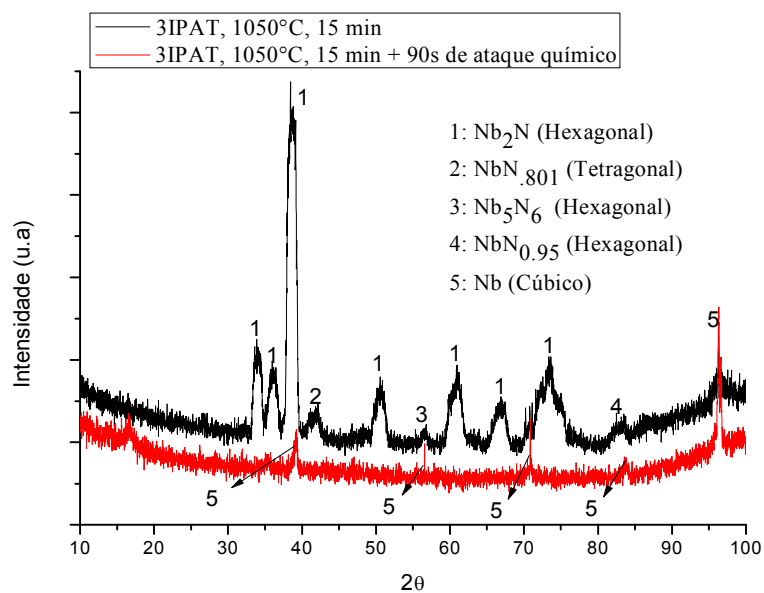
A temperatura do substrato foi ajustada em 1050°C e a duração dos tratamentos variou de 40 min para 15 min e 3 min. As investigações de formação de fases para essas três faixas de tempo podem ser vistas na Figura 5.6, Figura 5.7 e Figura 5.8, respectivamente.

Figura 5.6 - Perfis comparativos de raios-X rasante,  $\omega = 3^\circ$ , para amostra tratada à 1050°C, com e sem ataque químico de 10s.



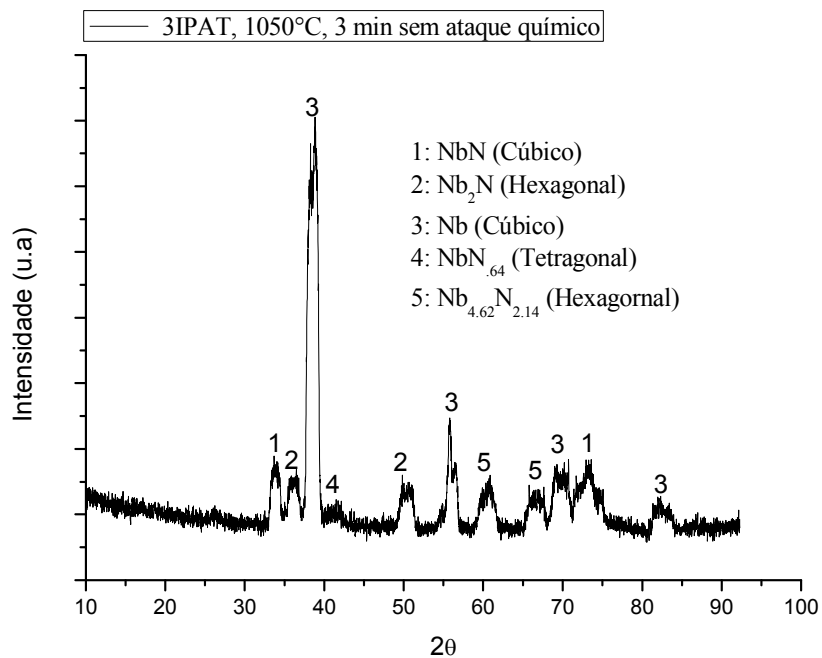
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.7 - Comparação do DRX rasante para amostra 1050°C tratada em 15min, com e sem ataque.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.8 - DRX rasante para amostra 1050°C tratada em 3 min, sem ataque.



Fonte: Produção do autor.



Dentre as fases de nitreto detectadas, incluem-se fases com estequiometria próxima à NbN para os três tempos de tratamento. Inclusive, para os tempos de 40 min e 3 min, a fase NbN está presente, embora a primeira com estrutura hexagonal e a última com estrutura cúbica. Isto indica que a redução da temperatura, de 1200 °C para 1050 °C, não impediu a formação desta fase, que, devido à alta concentração de nitrogênio necessária para sua formação, certamente está presente na camada mais externa da superfície do Nb.

Vale notar que a quantidade de fases em 40 min é muito superior quando comparada aos tempos mais curtos, sinalizando que a diminuição do tempo de tratamento, ao menos para tratamentos a 1050°C, favorece com a diminuição do número de fases formadas. Outro ponto importante é a formação da fase NbN com estrutura cúbica, que aconteceu somente no caso de 3 min.

As amostras de 40 e 15 min foram expostas a ataque químico com tempos distintos, 10s para a primeira e 90s para a segunda. Vale frisar que não foi possível, por questões laboratoriais, expor as amostras de 3 min ao ataque químico.

Podemos ver ainda na Figura 5.5 e na Figura 5.6, que após 10s de ataque ainda permaneceram fases diversas de nitretos, incluindo o NbN (hexagonal). Muito provavelmente, para este caso, o tempo de ataque químico foi insuficiente para a remoção de fases não desejadas. Já o gráfico da Figura 5.7 revela que o tempo de ataque químico foi suficiente para remover todas as fases, expondo somente o Nb puro.

Análise de EDX realizada com energia do feixe em 10 keV revelou que as porcentagens atômicas de nitrogênio medidas para os tempos de 40 min e 15 min foram de, 47% (próximo à fase  $\epsilon$ -Nb) e 42% (próximo à fase  $\delta$ -Nb), respectivamente. A medida realizada nas mesmas condições para tempo de 3 min. resultou em porcentagem atômica de nitrogênio de 32%. É importante ressaltar que a técnica de EDX, utilizada para realizar caracterização qualitativa e semiquantitativa por meio de emissão de raios

X, da composição do Nb, parte de uma camada relativamente profunda do volume de interação do feixe de elétrons com o substrato. Ademais, como a energia do feixe foi ajustada em 10 keV, as porcentagens medidas são relativas a um determinado volume, não tão próximo à superfície, como seria desejável. Embora não seja uma caracterização fina e precisa para o fim aqui requerido, ela nos auxiliou no guiamento das condições experimentais a ser aplicadas às amostras.

Após o ataque químico a porcentagem atômica de nitrogênio ficou em 4% (representativo da fase  $\alpha+\beta$ ) para o tempo de 40 min e 3% (fase  $\alpha+\beta$ ) para o tempo de 15 min. A quantidade de carbono inferida foi de 5% para o primeiro caso, contra 15% para o segundo caso. Isto leva a crer que o carbono, contaminante, deva estar se difundindo também para dentro do material e mesmo o tempo de ataque relativamente alto (90 s), não foi suficiente para remover esta contaminação. Outra hipótese aqui levantada é da possibilidade de ataques químicos longos estarem incorporando carbono à superfície do nióbio.

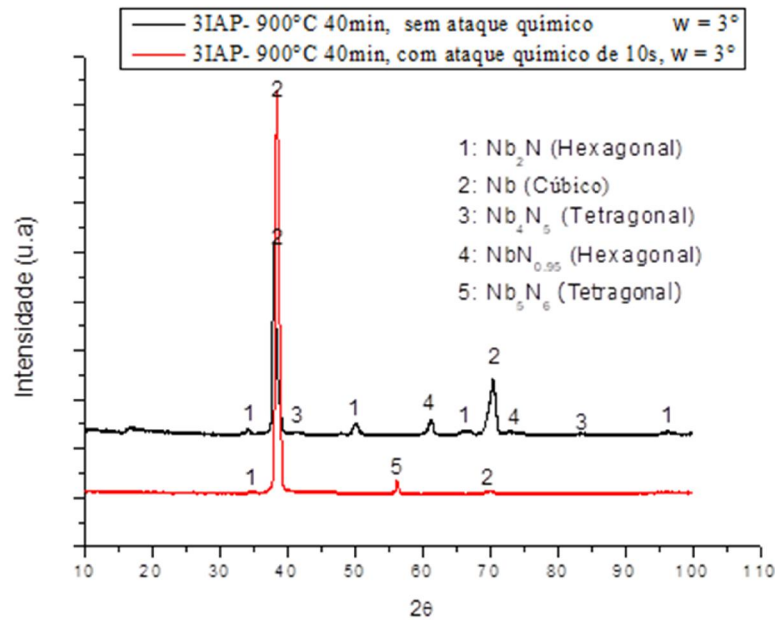
Na continuação dos experimentos, optou-se por reduzir a temperatura dos substratos para 900 °C, mantendo constantes todas as outras condições experimentais, inclusive as durações dos tratamentos em 40, 15 e 3 minutos, respectivamente.

A DRX apresentada na Figura 5.9 para tempo de tratamento de 40 minutos já mostra a redução no número de fases formadas e picos relativamente menos intensos. A redução dos picos se acentuou após o ataque químico de 10 segundos, quando, além do pico de nióbio, foram detectados picos de Nb<sub>2</sub>N e de Nb<sub>5</sub>N<sub>6</sub>.

Para esta condição, realizou-se medida de espectroscopia de elétrons Auger (AES), via colaboração científica com o “Industrial Technology Center of Nagasaki” – Japão, conforme mostra o perfil de concentração atômica dos elementos da Figura 5.10. Para melhor visualização, o valor máximo do eixo Y da figura foi limitado em 30%. Estimou-se que a taxa de sputtering equivale a 100 Å/min, ou seja 10 nm/min. Desta forma, a

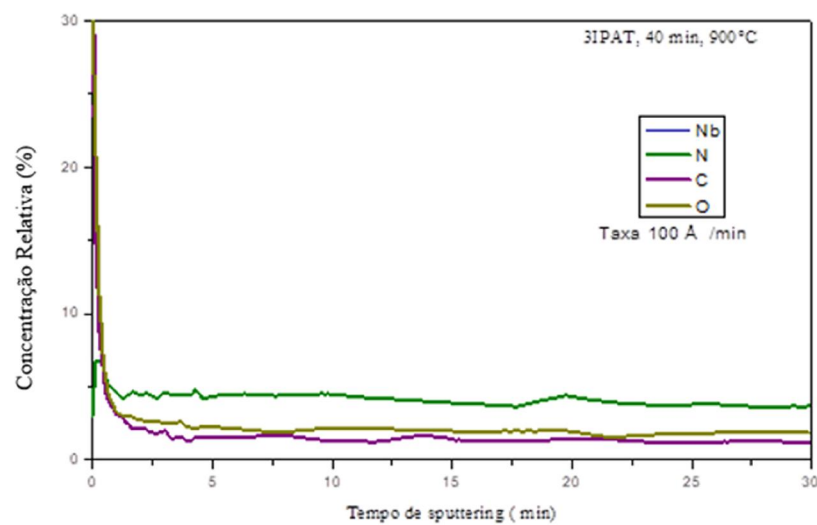
medição foi realizada até a profundidade de cerca de 300 nm a partir da superfície do nióbio.

Figura 5.9 - Perfis comparativos de raios-X rasante,  $\omega = 3^\circ$ , para amostra tratada à 900 °C, 40 min, com e sem ataque químico.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.10 - Análise de AES para amostra de 900 °C, 40min.



Fonte: Produção do autor.

O que chama atenção inicialmente é a alta concentração atômica das impurezas bem próximas à superfície. Certamente, algum tipo de remoção destas impurezas tem de ser realizado para evitar significativa redução dos fatores  $Q$  das cavidades. Nota-se também que suas concentrações caem abruptamente para camadas mais internas do nióbio, mas permanecendo em níveis praticamente constantes, de cerca de 2% ao longo de toda a camada analisada. A concentração de nitrogênio, por sua vez, tem um pico inicial, atingindo cerca de 7% e cai para cerca de 5% depois, permanecendo também praticamente constante ao longo dos 300 nm analisados.

A redução da temperatura do substrato levou à obtenção preferencial da fase  $Nb_2N$ , conforme indica a DRX da

Figura 5.9. Observa-se assim, um deslocamento das fases agora atingidas ( $\beta$ -  $Nb_2N$  e talvez da fase  $\alpha$   $Nb-N$ ), segundo o diagrama de fases apresentado na Figura 5.1, mais longe das regiões adequadas para obtenção das fases  $\gamma$ - $NbN$  e  $\delta$ - $NbN$ .

Uma vez que a fase  $\alpha$   $Nb-N$  é também supercondutora e, portanto, de interesse que seja obtida, a redução do tempo de tratamento para 15 minutos parece concordar com este objetivo.

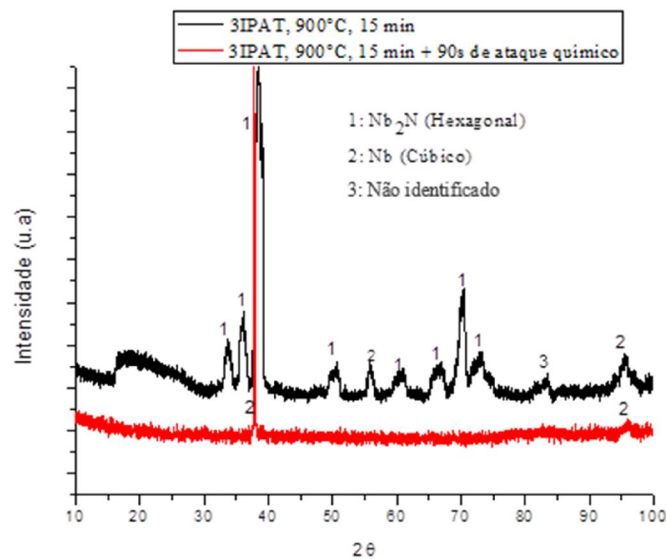
Portanto, se for realizado um ajuste mais fino (uma limpeza via descarga de argônio) nas concentrações atômicas tanto da quantidade de nitrogênio quanto na minimização das impurezas, esta condição poderá encontrar-se dentro da região de supercondutividade  $\alpha$ - $Nb$ .

Ao analisar o gráfico da Figura 5.11, verifica-se que somente picos relativos à fase  $Nb_2N$  foram obtidos, indicando que, de fato, as condições de implantação iônica utilizadas produzem camadas modificadas próximas à superfície com menores concentrações de nitrogênio.

Após o ataque químico todos os picos de nitreto foram suprimidos, restando apenas o pico de  $Nb$ , característico da matriz do material.

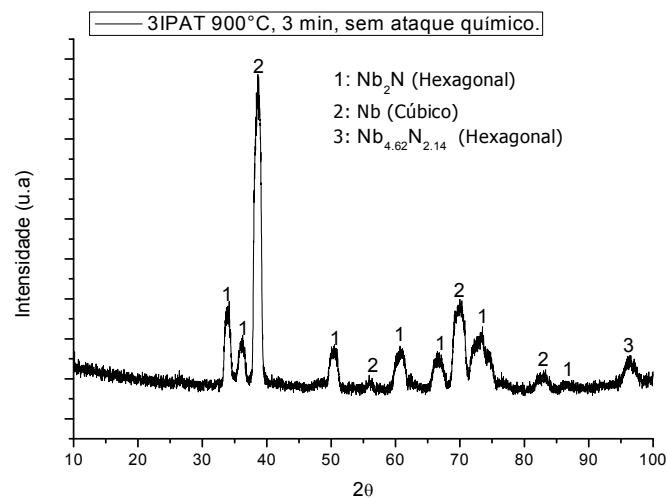
A redução adicional no tempo de tratamento, agora para 3 minutos, resultou novamente na redução das fases formadas, que além do pico de nióbio mostrado na Figura 5.12, apresenta outros picos de Nb<sub>2</sub>N.

Figura 5.11 - Comparação do DRX rasante para amostra 900°C tratada em 15min, com e sem ataque químico.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.12 - DRX rasante para amostra 900 °C tratada em 3 min, sem ataque químico.



Fonte: Produção do autor.

A análise de EDX revelou concentração atômica de N de cerca de 5% para energia de 10 keV. Muito embora esteja próxima da região  $\alpha$ -Nb de supercondução, ainda precisa ser reduzida.

Implantações realizadas em temperaturas superiores a 900 °C mostraram não ser efetivas para formação das fases supercondutoras de nióbio com altas porcentagens de nitrogênio. Por outro lado, os difratogramas obtidos para 900 °C indicam que a fase  $\alpha$ -Nb pode ser alcançada com procedimentos de pós-tratamento. Assim, decidiu-se tratar algumas das cavidades de nióbio disponíveis com esta temperatura.

A busca pela formação da fase  $\alpha$ -Nb, cuja concentração de nitrogênio na superfície é bastante reduzida, convergindo com resultados recentemente reportados [24, 30, 34, 54, 96, 97], que indicam que altos valores de Q foram alcançados para cavidades supercondutoras de nióbio submetidas a longos tratamentos térmicos em baixa pressão de nitrogênio. Para algumas cavidades com altos fatores de qualidade (Q's), a concentração de nitrogênio medida foi de 200 ppm. A literatura versa que átomos de nitrogênio se alocam em espaços intersticiais na rede cristalina do nióbio, causando mudança no caminho livre médio dos elétrons e funcionando como armadilhas para o hidrogênio, que formariam hidretos, deletérios para a supercondutividade. Consegue-se assim, com a introdução do nitrogênio, redução da resistência superficial do nióbio. Reporta-se também que as principais fontes de perdas residuais são gases condensados, inclusões de material, hidretos e fluxo magnético retido.

Para o tratamento das cavidades, vale ressaltar que se dispunha de um número muito limitado delas, num total de nove unidades. Para as medidas do fator Q foram separadas 4 cavidades tratadas a 900 °C, nas condições indicadas na Tabela . Vale notar que houve a mudança de parâmetros para condições mais tênues, buscando atenuar a formação de fases nitretadas não desejadas.

Tabela 5.1 - Parâmetros do processo mantidos fixos a partir deste experimento.

Voltagem (kV)	Larg. de Pulso ( $\mu$ s)	Freq. (Hz)	Gás	Pressão de trabalho (Torr)
-5	20	300	N <sub>2</sub>	$1,8 \cdot 10^{-3}$

Os tempos de tratamento foram selecionados em 90 minutos e 30 minutos, conforme mostrado na Tabela 5.2, muito embora não se tivesse caracterização de amostras para estas durações. O tempo mais longo foi escolhido justamente para confirmar que a formação de muitas fases de nitreto, com altas temperaturas de T<sub>c</sub>, é prejudicial à supercondutção e, conseqüentemente à obtenção de altos valores de Q. O valor de 30 minutos, ligeiramente inferior aos 40 minutos utilizados em amostras, produziria concentração atômica de nitrogênio igual ou inferior a 5%, bem próximo da região  $\alpha$ -nb.

Tabela 5.2 - Primeiros parâmetros escolhidos para serem aplicados em cavidades

Cavidade	Tempo (min)	Limpeza pós c/ descarga de Argônio
3	30	não
4	90	não
8	30	sim
9	90	sim

As cavidades obedecem a marcações feitas anteriormente.

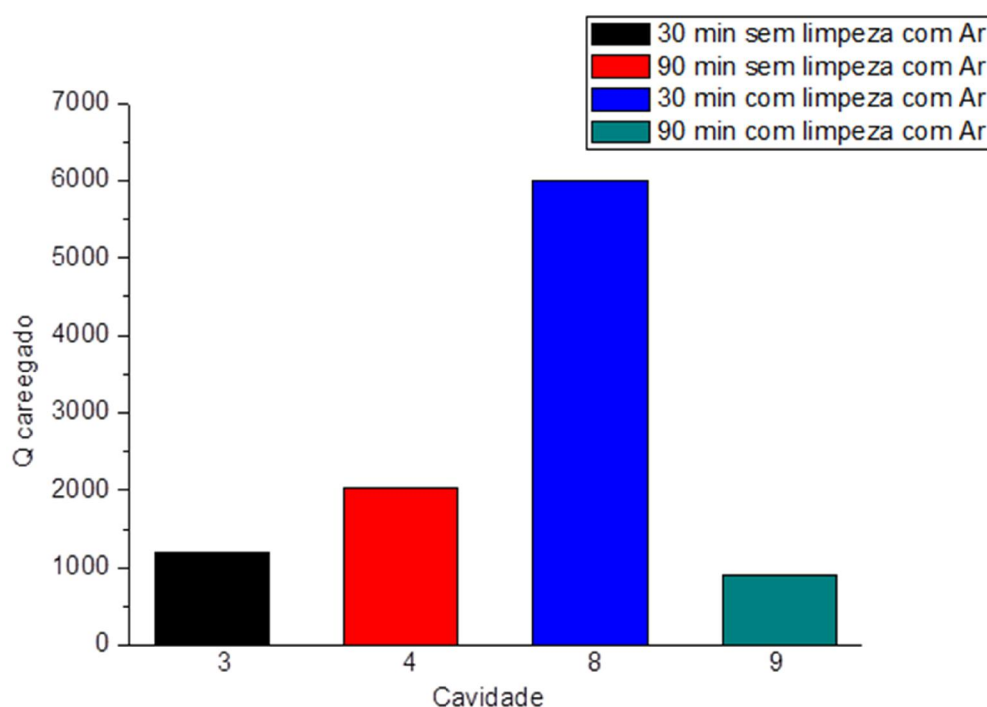
Fonte: Produção do autor.

Após o tratamento, metade das cavidades foi submetida a limpeza com descarga por argônio, que tinha por objetivo fazer remoção adicional e “fina” de contaminantes de suas superfícies.

Para termos de comparação, ressalta-se que cavidades reentrantes de nióbio utilizadas no detector MS possuem fatores Q inferiores a 700 [2], quando não submetidas a qualquer tratamento.

Após tratadas pelas condições especificadas nas Tabela e Tabela 5.2, as cavidades foram armazenadas em álcool isopropílico por um período de 1 ano, à espera da compra de hélio líquido, necessário para a medida dos fatores Q, apresentados no gráfico da Figura 5.13.

Figura 5.13 - Valores do fator Q carregado após tratamento de 3IP-AT a 900 °C.



Fonte: Produção do autor.

Nota-se no gráfico da Figura 5.13, que se alcançou fator Q próximo a 6000, bastante acima do esperado se comparado a uma cavidade não tratada. Este valor foi alcançado para tratamento com duração de 30 minutos, após limpeza com argônio (pós-tratamento). Todavia, antes do tratamento via 3IP-AT, o fator Q medido ficou abaixo de 500. No caso dos tratamentos realizados durante 90 minutos, os fatores Q ficaram entre 900 e 2000, sendo que a limpeza com argônio, ao contrário do caso anterior, reduziu o valor do fator Q. É Sabido que descargas luminescentes, ditas



de limpeza, com argônio, são capazes de remover finas camadas de material da superfície bombardeada. Esta limpeza superficial no caso do tratamento feito em 30 minutos parece ter eliminado alguns contaminantes que prejudicariam a condutividade da superfície do nióbio. Já para o caso do tratamento mais longos, parece que a concentração de nitrogênio não era adequada para formação das fases supercondutoras.

As concentrações atômicas de nitrogênio, oxigênio e carbono foram medidas via EDX nas tampas (T) e postes (P) das cavidades tratadas, conforme mostrado na

Tabela 5.3. De maior interesse era a medida no pico do poste, região de maior influência para o fator Q [20]. Vale ressaltar, entretanto, que, conforme anteriormente explicitado, as medidas via EDX não são muito representativas para este caso, uma vez que examinam regiões mais profundas do volume do material e não a superfície, como desejável. Todavia, chama atenção o baixo valor da concentração de nitrogênio no pico do poste para a cavidade 8, a que obteve maior valor do fator Q. Além da menor concentração atômica, vale também ressaltar a boa homogeneidade entre medidas feitas no poste e na tampa, que ajudariam a explicar o valor relativamente alto de Q [26–28]. Esta concentração de nitrogênio é típica da região de fase mista ( $\alpha+\beta$ ), contudo, mais próximo da região de supercondutividade  $\alpha$ -Nb. No entanto, este par (8) possui uma grande quantidade de oxigênio, o que pode ter impossibilitado a obtenção de fator Q ainda mais elevado.

Tabela 5.3 - Concentrações químicas, via EDX 10 kV, após 3IPAT a 900 °C. nas cavidades.

Cavidades	Limpeza com (Ar)	Tempo (min.)	Nitrogênio (% atômica)		Oxigênio (% atômica)		Carbono (% atômica)	
			P	T	P	T	P	T
3	Não	30	24,0	30,0	11,0	8,5	19,0	5,1
4	//	90	42,0	32,0	3,4	14,0	2,1	4,2
8	Sim	30	5,0	4,1	28,0	38,0	3,9	5,0
9	//	90	44,0	0,3	7,3	6,1	0,0	9,5

Já a cavidade 3 possui concentração de nitrogênio em torno de 24% no poste e 30% na tampa, mostrando que este par se encontra na fase mista  $\alpha+\beta$ , contudo mais próxima da região  $\beta$ -Nb não supercondutora. Já as cavidades 4 e 9 possuem postes próximos a regiões  $\delta$ -Nb, porém suas tampas encontram-se em fases diferentes, o que pode ter contribuído para a obtenção de Q's abaixo de 1000.

Como já foi bastante mencionado neste texto, também foram realizados ataques químicos nas cavidades como tentativa de adequar as concentrações tanto de nitrogênio, para as fases desejadas, quanto com o intuito de minimizar a quantidade de contaminantes. A Tabela 2.4, mostra um breve histórico e os Q's após ataque químico.

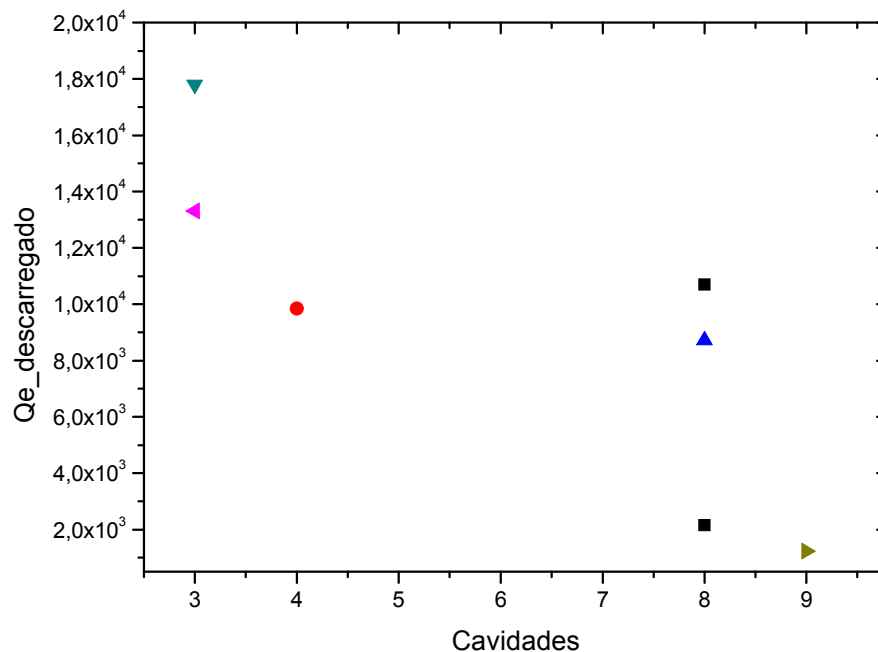
Tabela 5.4 - Q's carregados e descarregados e as respectivas concentrações atômicas

Q carregado	Qe_descarregado (final)	Cavidades	N		O		C		Tempo (min)
12230	17795	3	24,8	18,6	4,4	3,8	0,5	10,1	90+5
8100	13311	3	20,0	22,0	12,9	5,5	16,7	2,2	95+10
7380	10704	8	4,9	4,2	18,0	32,0	2,3	2,4	30
4940	9842	4	3,8	2,4	3,2	3,2	2,0	14,7	90
6000	8711	8	5,0	4,1	28,2	37,5	3,9	5,0	30
1790	2160	8	-	-	-	-	-	-	30+5
900	1230	9	9	44	25	7,3	6,1	0,0	90+5

Vale ratificar que todas as cavidades sofreram ataque químico, sendo que algumas cavidades sofreram mais de uma exposição em ataque químico e mais um tratamento curto de 3IP-AT. A cavidade 3, por exemplo, sofreu ataque químico e implantação adicional de 5 minutos. Depois da medida do fator Q, 17.795, foi novamente implantada por mais 10 minutos, quando houve redução no fator Q para 13.311. Nota-se que estes ajustes de implantação e de remoção de material via ataque químico e limpeza com argônio podem implicar em aumentos significativos dos valores de Q, conforme se nota pelo salto abrupto no fator Q para a cavidade 3, de menos de 500 para cerca de 18.000. Para a cavidade 8, o equipamento não estava obtendo valores confiáveis para análise, esta poderia estar com mau contato ou com sua superfície pouco condutora.

Os dados da Tabela 2.4 estão melhor apresentados no gráfico da Figura 5.14.

Figura 5.14 – Fatores elétricos descarregados, 900°C.



Acima é mostrado os fatores de qualidades finais (Q'es) descarregados das cavidades 3,4,8 e 9, porém, para evitar poluição visual no gráfico, o histórico de cada amostra é exposto na Tabela 5.7.

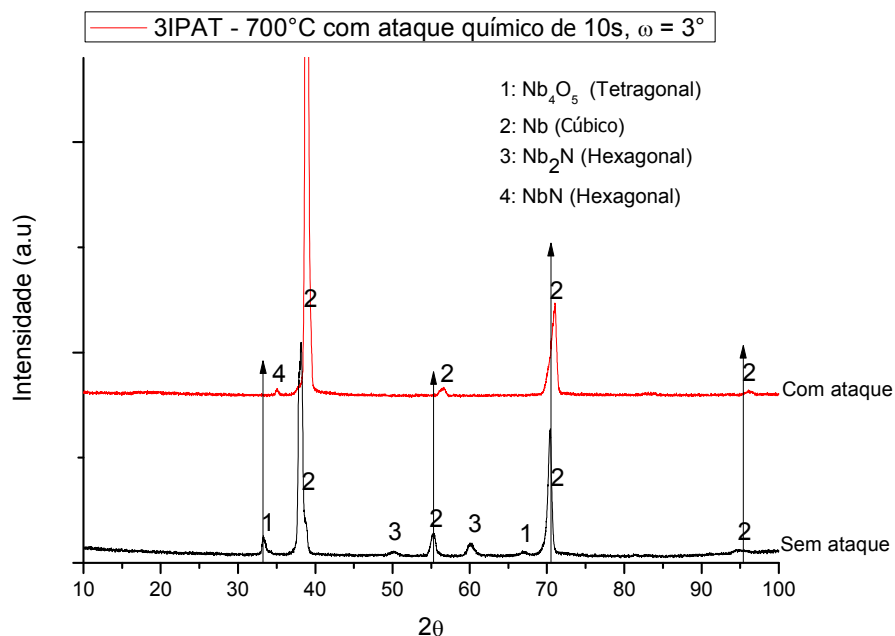
Fonte: Produção do autor.

É notório que não houve uma variação adequada dos parâmetros da descarga e de tratamentos pós-descarga, para melhor avaliar as hipóteses até aqui levantadas sobre a influência destes nos respectivos fatores Q. Isto ocorreu devido à indisponibilidade de hélio líquido, cuja quantidade adquirida permitiria que as medidas fossem realizadas por um período máximo de 20 dias. Apesar disso, outras cinco cavidades, tratadas em 700 °C, foram também avaliadas. A redução da temperatura foi feita para tentar reduzir ainda mais a concentração de nitrogênio e chegar à fase  $\alpha$ -Nb.

Apresentam-se a seguir, caracterizações para amostras de Nb tratadas em 700 °C por 40, 15 e 3 minutos, respectivamente.

A DRX apresentada na Figura 5.15 (700 °C, 40 min) indica que a redução da temperatura causou redução do número de fases de nitreto presentes, quando comparado a experimentos com temperaturas acima de 1000 °C – somente duas. Além disso, detectou-se pico de óxido de nióbio, que deve estar presente bem próximo à superfície. O ataque químico foi eficaz em sua remoção, assim como na remoção dos nitretos, restando somente picos de nióbio e um pequeno pico de NbN.

Figura 5.15 - Perfis comparativos de raios-X rasante,  $\omega = 3^\circ$ , para amostra tratada à 700°C, 40 min, com e sem ataque químico.

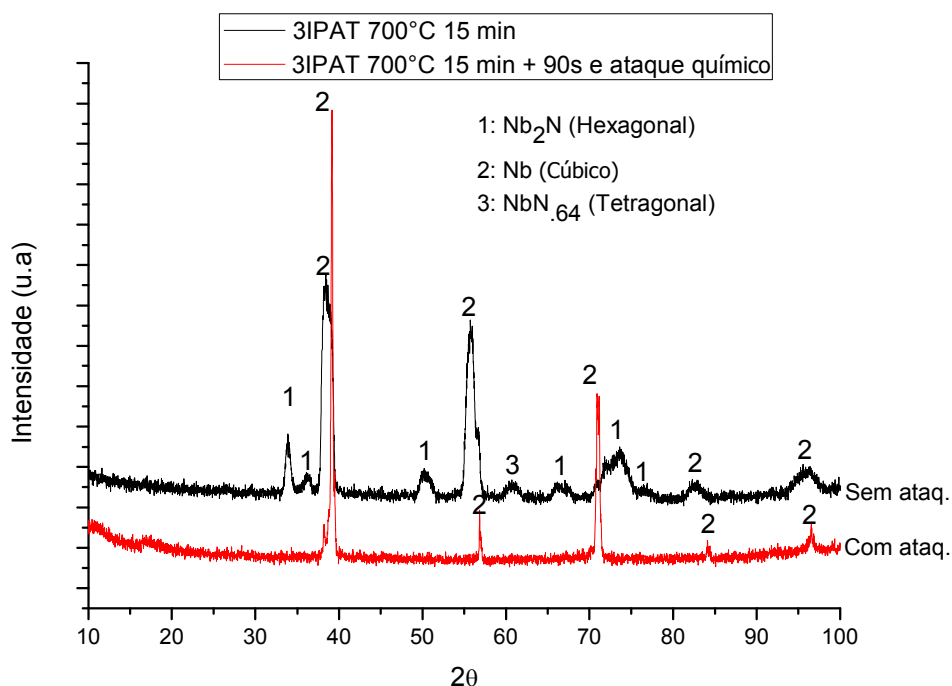


Fonte: Produção do autor.

Seguiu-se com a redução do tempo de tratamento, para 15 minutos, mantendo a temperatura em 700 °C e todos os outros parâmetros experimentais do tratamento de 3IPAT.

A DRX mostrada na Figura 5.16 revela alguns picos de Nb<sub>2</sub>N e do próprio Nb, sendo que após o ataque químico todos os nitretos foram removidos, restando somente picos da matriz. O surgimento de picos de nióbio em medida de DRX feita em ângulo rasante já revela que as camadas de nitretos formadas não são muito profundas.

Figura 5.16 - Comparação do DRX rasante para amostra 700°C tratada em 15min, com e sem ataque.



Fonte: Produção do autor.

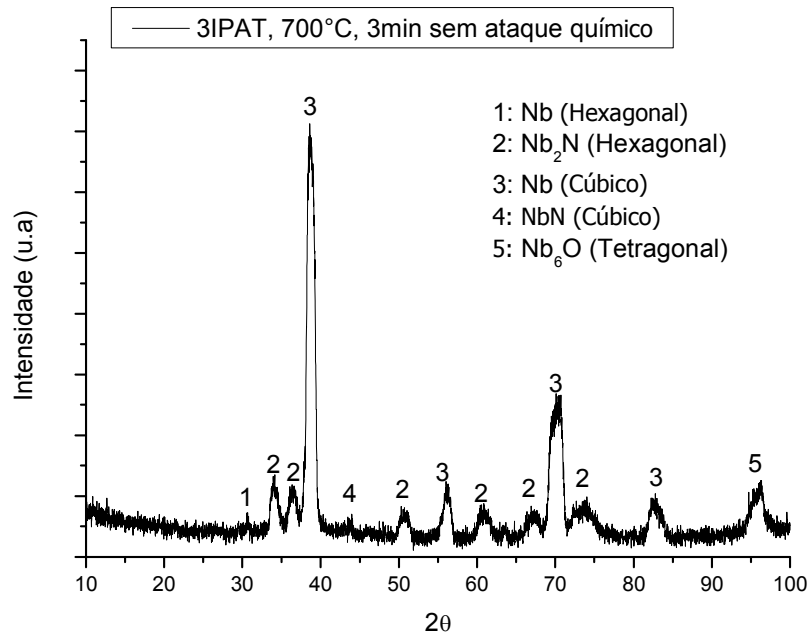
Medida feita com EDX mostrou cerca de 31% de nitrogênio, estando na fase  $\beta$  – Nb, região de não supercondução, só com 3IP e aproximadamente 3% de nitrogênio, região  $\alpha + \beta$ , após ataque químico.

Vale ressaltar que, nesta etapa, após ataque químico, todos os perfis de DRX, com tratamento de 15 min nas temperaturas de 1050°C, 900°C e 700°C, apresentaram fases que atendem ao objetivo deste trabalho, principalmente o perfil da amostra tratada à 700°C.

Então, foi decidido reduzir ainda mais o tempo de tratamento deste experimento, para 3 min, com o objetivo de se alcançar a região de supercondução de baixa concentração de nitrogênio,  $\alpha$ -Nb, mantendo ainda a temperatura em 700°C.

A análise de superfície no que tange à formação de fases pode ser vista no difratograma da Figura 5.17.

Figura 5.17 - DRX rasante para amostra 700 °C tratada em 3 min, sem ataque.



Fonte: Produção do autor.

Pode-se ver que tratamentos com 3 min de duração e com temperatura menor que 1000°C, parece propiciar a formação da fase Nb<sub>2</sub>N (Hexagonal), como pode ser visto nos experimentos a 700°C e 900°C (Figura 5.12), porém em maior quantidade a 700°C. Vale notar também um maior número de fases presentes em 700°C quando comparado a 900°C com o mesmo tempo de tratamento. Ou seja, a redução do tempo de tratamento e da temperatura não impede a formação de fases de nitretos diversas. Porém, as fases que se formam em mais baixas temperaturas são mais próximas daquelas que requerem menores concentrações de nitrogênio.

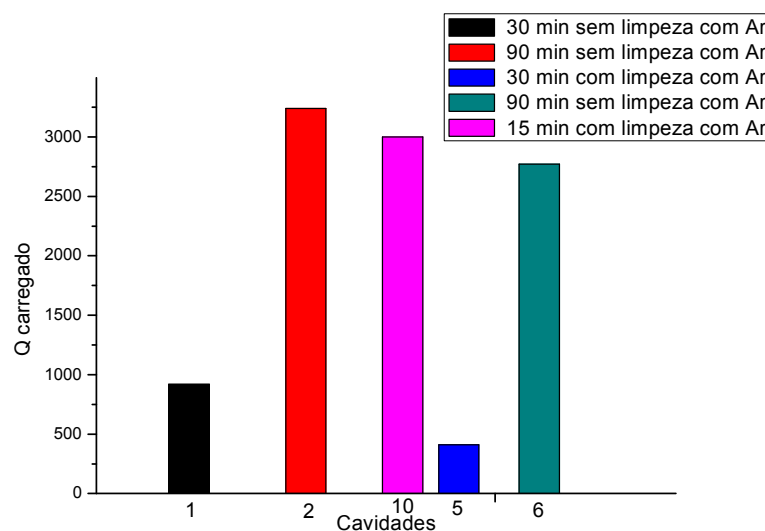
Também devido ao sucesso em trabalhos anteriores [2, 65] e resultados aqui mostrados, foram replicadas nas outras cinco cavidades de nióbio disponíveis, tratamentos de 3IPAT em 700 °C, com durações de 15, 30 e 90 minutos, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Tempos escolhidos para serem aplicados em 5 cavidades, a 700 °C.

Cavidade	Tempo (min)	Limpeza pós c/ descarga de Argônio
1	30	não
2	90	não
5	30	sim
6	90	sim
10	15	sim

Com base no que já foi exposto, o gráfico da Figura 5.18 mostra os valores obtidos dos fatores de qualidade carregados medidos após a inserção de nitrogênio via 3IP-AT, em cavidades também armazenadas em álcool por um período de 1 ano.

Figura 5.18 - Valores do fator Q carregado após tratamento de 3IP a 700°C.



Fonte: Produção do autor.

Pode ser visto na Tabela 5.6 que há uma maior concentração de contaminantes para a faixa de temperatura de 700 °C, fato que pode



justificar a obtenção de menores Q's carregados. A Tabela 5.6, mostra as concentrações químicas nos pares cavidade-tampa após o 3IP, via EDX.

Tabela 5.6 - Concentrações químicas, via EDX 10 kV, após 3IP-AT a 700°C na par cavidade+ tampa.

Cavidade	Limpeza com (Ar)	Tempo (min.)	Nitrogênio (% atômica)		Oxigênio (% atômica)		Carbono (% atômica)	
			P	T	P	T	P	T
1	Não	30	46,4	39,0	22,1	11,3	12,0	10,3
2	Não	90	23,0	20,0	15,0	8,7	33,0	23,0
5	Sim	30	31,0	12,0	4,0	32,0	5,2	7,0
6	Sim	90	36,0	28,0	11,0	16,0	1,4	13,0
10	Sim	15	41,0	35,0	9,6	8,5	6,2	0,4

Como pode ser visto comparando os gráficos das Figura 5.13 e Figura 5.18, logo após o tratamento via 3IPAT, para essas duas faixas de temperatura as quais foram medidos os Q's, experimentos realizados a temperaturas de 900°C obtiveram maiores Q's carregados, quando comparados a experimentos realizados a 700 °C.

Já o melhor resultado, fator Q carregado, para a faixa de temperatura a 700 °C foi a da cavidade 2; este também teve discrepâncias entre doses de nitrogênio retidas em suas partes, estando a tampa muito próxima da fase  $\beta$ -Nb, região de não supercondução, enquanto a cavidade estava próxima a região  $\gamma$ -Nb, região de supercondução. Ou seja, o par estava dentro da região mista  $\beta+\gamma$ .

O pior resultado para a faixa de 700 °C, amostra 5, possui concentrações de nitrogênio, tanto cavidade quanto sua tampa, muito distantes das fases

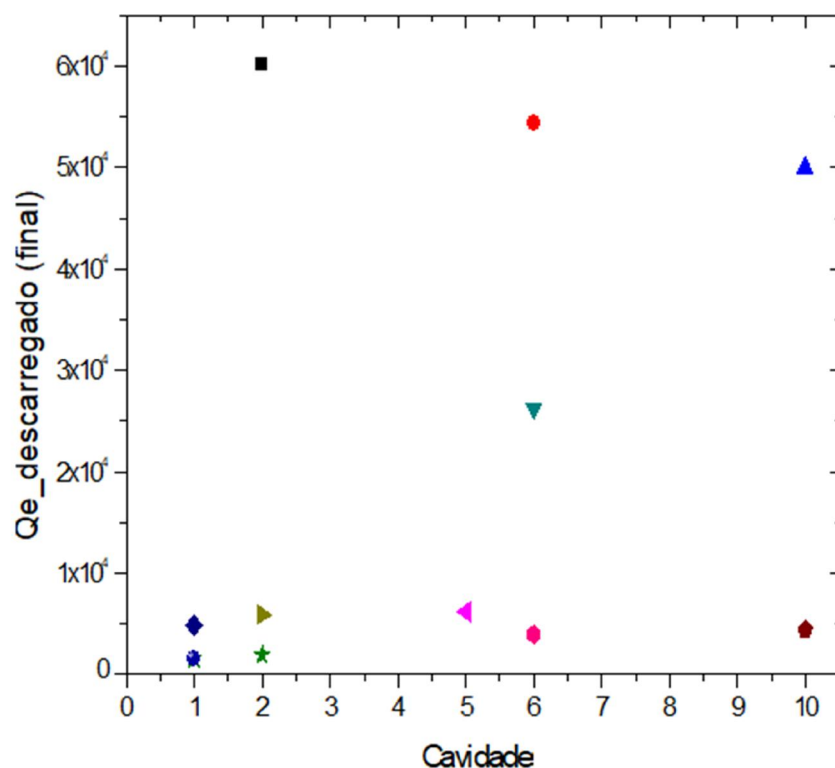
de supercondutoras de Nb, estando o par na fase mista  $\alpha+\beta$ , porém mais próximo da região  $\beta$ -Nb, não supercondutora.

Assim como no caso das cavidades tratadas em 900 °C, os procedimentos feitos pós-tratamentos acarretaram em significativa elevação dos fatores Q, conforme se observa no gráfico da Figura 5.19. A minimização de contaminantes e o próprio ajuste da concentração atômica do nitrogênio na superfície do nióbio ajudam na otimização do Q, permitindo a obtenção de valores mais elevados, quando comparados ao nióbio puro [2, 25, 29, 30], consequência da provável redução do caminho livre médio dos portadores de carga [33].

De fato, valores de Q descarregado muito mais altos que os anteriores foram obtidos para cavidades tratadas a 700 °C e submetidas a procedimentos de limpeza com argônio e ataque químico. O melhor resultado foi a obtenção de Q superior a 60.000. Este é um valor bastante relevante para o sistema de detecção Mario Schenberg, haja vista que o aumento do fator Q está diretamente ligado ao aumento da sensibilidade do detector. Pode-se afirmar, portanto, que o tratamento de 3IP-AT aliado aos procedimentos pós-descargas, propiciaram um aumento nesta sensibilidade de cerca de duas ordens de grandeza.

Os maiores valores de Q obtidos foram para tratamentos realizados durante 90 minutos a 700 °C. Logo a seguir, tratamento realizado por 15 minutos também apresentou Q elevado, de cerca de 54.404.

Figura 5.19 – Q's descarregados finais, 700 °C.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.9 são mostrados os fatores  $Q_e$  descarregados das cavidades 1, 2, 5, 6 e 10, porém, para evitar poluição visual no gráfico, o histórico de cada amostra é exposto na Tabela 5.7, incluindo nela o resultado para todas as cavidades tratadas.

A partir do gráfico da Figura 5.19, pode ser visto que os ajustes das concentrações atômicas de nitrogênio e impurezas, realizados via ataque químico e limpeza com argônio, permitiram para que as amostras tratadas a 700°C, ao fim de todos os processos, obtivessem  $Q_e$ 's muito maiores quando comparadas às amostras tratadas a 900 °C.

Após sucessivos ataques químicos, a fim de se ajustar as concentrações tanto de nitrogênio, quanto das impurezas, avaliadas via EDX. Os históricos de todos os processos passados por cada amostra encontram-se expostos na Tabela 5.7

Tabela 5.7 - Tabela contendo Q's descarregados finais com todo histórico das cavidades

Qe_descarregado (final)	Cavidade	N		O		C		Histórico	3IP	tempo (min)	Ar
		P	T	P	T	P	T				
60185	2	2,1	4,2	9,1	2,7	25,0	5,6	AQL + 3IP prévio + Arm. álcool +	Temperatura [C]	700	não
54404	6	4,4	4,8	3,2	2,4	5,2	2,5	1 AQC	700	90	sim
49935	10	3,1	4,6	2,9	2,4	7,6	5,6	3 AQC	700	15	sim
26253	6	1,6	4,0	4,0	3,0	24	9,4	1 AQC	700	90	sim
17795	3	24,8	18,6	4,4	3,8	0,5	10,1	1 AQC + 1 AQL + 3IP	700	5	sim
13311	3	20,0	22,0	12,9	5,5	16,7	2,2	1 AQC + 1 AQL + 2x3IP	700	5	sim
10704	8	4,9	4,2	18,0	32,0	2,3	2,4	1 AQC	900	30	sim
9842	4	3,8	2,4	3,2	3,2	2,0	14,7	2 AQC	900	90	não
8711	8	5,0	4,1	28,2	37,5	3,9	5,0	-	900	30	sim
7838	9	3,1	4,6	2,9	2,4	7,6	5,6	3 AQC	900	90	sim
6181	5	2,8	4,6	4,0	4,2	9,4	5,4	2 AQC	700	30	sim
5885	2	20,0	20,0	15,0	8,7	33,0	23,0	-	700	90	não
5215	3	0,4	4,2	18,0	2,8	58,0	3,6	1 AQC	900	30	não
4846	1	0,7	3,3	18,8	3,4	24,0	6,9	1 AQL + 2x3IP	700	5	sim
4449	10	41	35	9,6	8,5	6,2	9,4	-	700	15	sim
3982	6	36	28	11	16	1,4	13	-	700	90	sim
3978	4	41,6	32,2	3,4	14,4	2,1	4,2	-	900	90	não
2160	8	-	-	-	-	-	-	1 AQC + 1 AQL + 3IP	700	5	sim
2061	3	24	30	11	8,5	19	5,1	-	900	30	não
1936	2	3,4	2,4	4,0	2,4	3,7	8,1	2 AQC	700	90	não
1537	1	8,0	28,7	30,4	4,0	30,0	2,2	1 AQL + 3IP	700	5	sim
1230	9	44	25	7,3	6,1	0,0	9,5	-	900	90	sim

Ataque Químico Longo (AQL), duração de reação fixa em 180 s, Ataques Químicos Curtos (AQC) duração variados entre 2 e 14 s.

Armazenamento em. Álcool (Arm. Álcool).

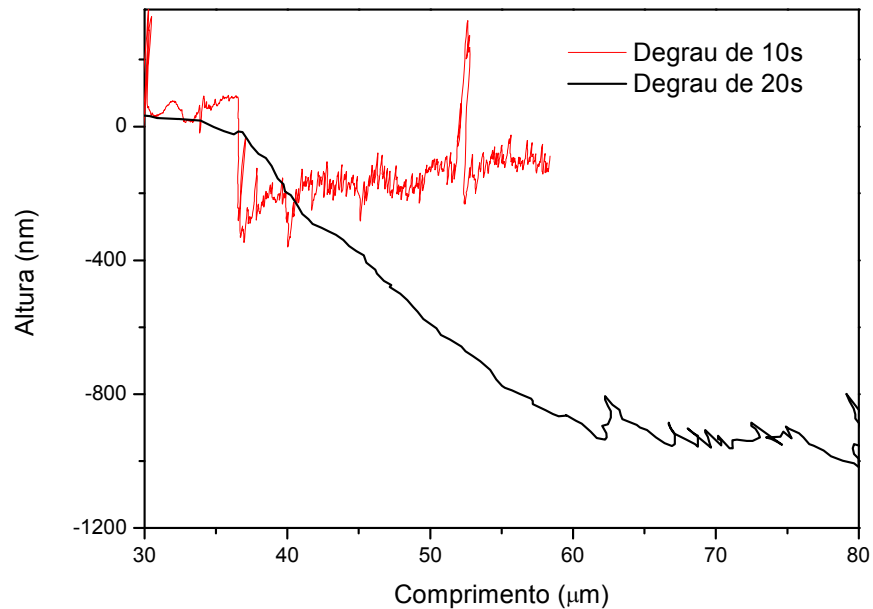
Os melhores resultados, cavidades 2, 6,10, tratadas a 700 °C, mostram que após o uso do ataque químico, foi possível reduzir as concentrações de nitrogênio no par de cada uma delas, e o de oxigênio, estando estas na região de fase mista  $\alpha+\beta$ , porém mais próximas da região supercondutora  $\alpha$ -Nb. O que as diferencia são as concentrações de contaminantes.

O pior resultado ficou para a cavidade 9, tratada a 900 °C. As concentrações de nitrogênio no par divergiram muito, estando uma das partes próxima a região de supercondução e outra parte não. Vale salientar que este par não passou por ataque químico.

Um outro ponto importante, limitante, para a otimização dos Qe's o qual deve ser destacado é a contaminação via hidrogênio, o que pode levar a não se obter o Qe desejado [81, 98, 99]. O armazenamento em álcool isopropílico por 1 ano, com o intuito de evitar oxidação da superfície pode ter contribuído para absorção de hidrogênio. A avaliação do conteúdo de hidrogênio na superfície poderia ser obtida via SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), diagnóstico não disponível no LABAP/LABAS.

A profundidade do desgaste feita nas amostras e cavidades, após serem submetidas a ataque químico, não foi medida de forma sistemática, já que este equipamento de medição pertence a outra instituição e a dependência de um operador dificultada o acesso ao equipamento. Todavia, algumas medidas foram realizadas com um perfilômetro mecânico para tempos de imersão em solução química de 10 e 20s, conforme mostrado na Figura 5.20. Nestas medidas foram utilizadas máscaras, de forma a revelar os degraus formados. Observa-se degrau acentuado para amostra imersa em solução química por 10 segundos, implicando num desbaste de cerca de 200 a 300 nm a partir da superfície. No caso da imersão por 20 segundos, não se nota um degrau bem definido, entretanto, observa-se estabilização da camada desgastada atingindo cerca de 900 a 1000 nm.

Figura 5.20 - Degraus medidos para tempos de exposição em ataque químico, 10 e 20s.



Fonte: Produção do autor.

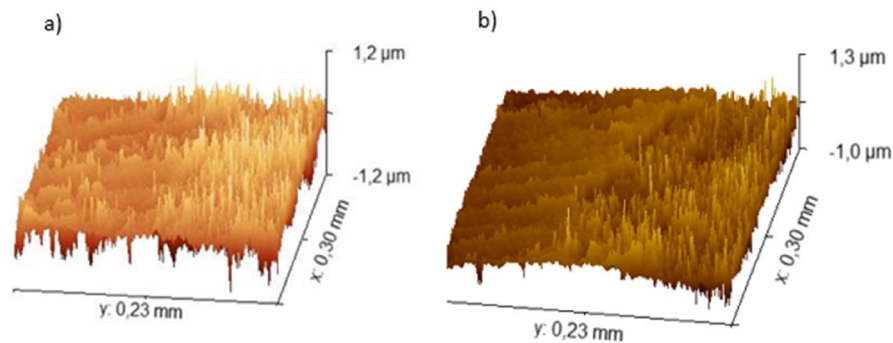
Vale notar que a exposição em solução química, que provoca o desgaste das cavidades, pode aumentar a rugosidade superficial da amostra. Há de se avaliar possível degradação do fator  $Q$  com o aumento da rugosidade. Uma das hipóteses a serem estudadas diz respeito à penetração do campo magnético e seu aprisionamento, o que levaria à obtenção de menores valores de  $Q$  [34, 57].

Muito embora o efeito da rugosidade sobre o fator  $Q$  não tenha sido considerado neste trabalho de tese, foram feitas medidas de seu valor através de projeção em 3D, via AFM, conforme mostrado na

Figura 5.21 para amostras imersas em solução química por 10 e 20 segundos, respectivamente. As diferenças nas rugosidades podem ser vistas,

Figura 5.21, confrontando região mais à esquerda, coberta com máscara a), em comparação com região mais à direita, que foi exposta à solução química b).

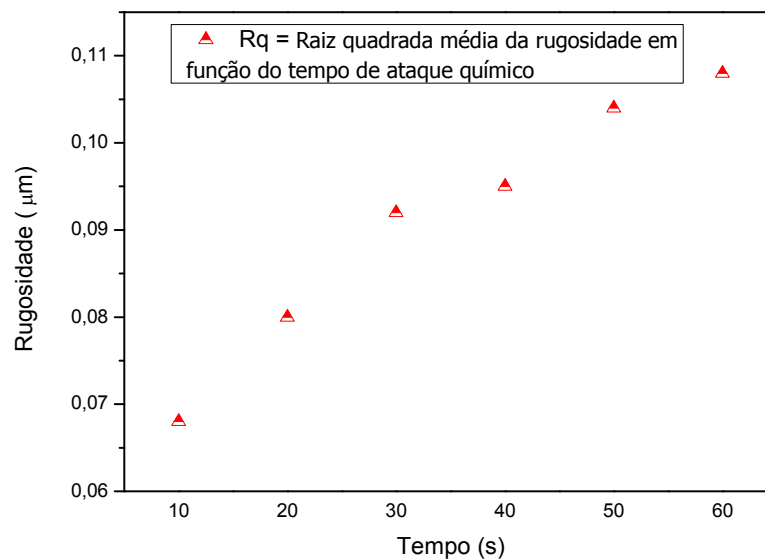
Figura 5.21 - Projeção 3D, de amostras em forma de disco, da região de fronteira do degrau após ataque químico de a)10 e b)20s.



Fonte: Produção do autor.

O gráfico da Figura 5.22 mostra a evolução da raiz quadrática média da rugosidade em função do tempo de ataque químico.

Figura 5.22 - Evolução da raiz quadrática média da rugosidade em função do tempo de ataque químico para amostra em forma de disco.

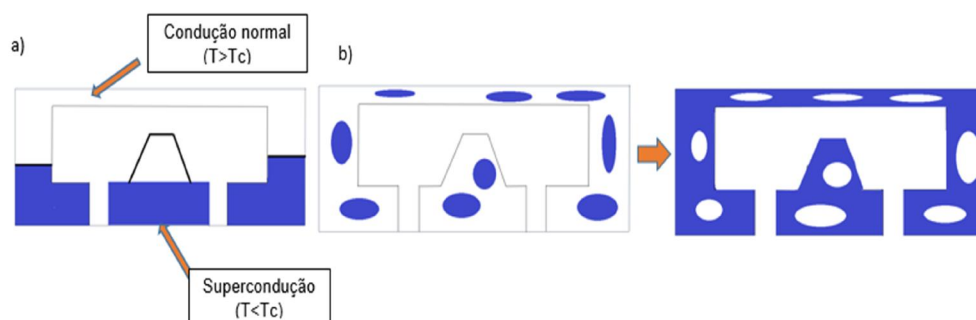


Fonte: Produção do autor.

Nota-se que o aumento do tempo de exposição da amostra em solução química, implica em aumento progressivo da rugosidade superficial da amostra.

Outra questão a ser avaliada em trabalhos futuros refere-se à velocidade de resfriamento das cavidades para medida do fator Q. Neste trabalho, as medidas foram realizadas utilizando um resfriamento tido como lento, para que se pudessem minimizar as perdas com gás hélio. A Figura 5.23 esquematiza a diferença entre a dinâmica da nucleação da fase supercondutora para resfriamentos lentos e rápidos. Maiores detalhes sobre as taxas de resfriamento adequadas podem ser encontradas na literatura [98].

Figura 5.23 - Esquema da diferença entre a dinâmica da nucleação da fase supercondutora entre: (a) resfriamento rápido e (b) resfriamentos lentos.



Fonte: Adaptado de [98].

O resfriamento rápido proporciona melhor homogeneidade da distribuição da temperatura, que é bem definida ao redor da cavidade. Nessa situação, a fase supercondutora emerge no fundo da cavidade e prossegue varrendo a cavidade de baixo para cima, como mostrado na Figura 5.23– a [98].

Durante um resfriamento lento da cavidade, esta é resfriada por um gás frio produzido pela mistura de hélio frio mais a sua temperatura quente. Essa aproximação, lenta, é cuidadosamente controlada variando a distância entre a amostra e a superfície do hélio líquido [98]. Em uma boa



aproximação, a cavidade pode ser considerada isotérmica e em equilíbrio térmico com o gás hélio refrigerante. Nesse cenário, a fase supercondutora se tornaria nucleada em vários locais ao longo da cavidade. Durante a aproximação da cavidade, essas interfaces podem envolver algumas áreas da fase normal, como mostrado esquematicamente na Figura 5.23– b [98].

O fluxo magnético contido nessas "ilhas", para ser expelido, precisaria passar por áreas supercondutoras energeticamente desfavoráveis. Esse impedimento aumentaria a quantidade de fluxo que fica aprisionado dentro do supercondutor, desfavorecendo o aumento do fator de qualidade, como visto em [28, 56, 93, 98]. Porém, o aprisionamento do fluxo de campo magnético pode ser útil em outras aplicações, como no caso da computação quântica [56].

O resfriamento lento também pode causar a mudança de fase do material, após tratamento, fazendo com que as medições dos  $Q_e$ 's ocorram em fases diferentes do Nb.

Outra questão a ser investigada em trabalhos futuros refere-se ao tamanho de grãos da superfície das cavidades. Estudos na literatura convergem para o entendimento de que cavidades que possuem grãos maiores podem ter um rendimento entre 10-30% maiores quando comparadas a cavidades de grãos menores, ou mais finos [26, 31, 32, 60, 91, 94]. Menor quantidade de contornos de grão favorece a circulação da corrente elétrica em comparação à superfície contendo muitos contornos de grão. Destaca-se que a formação de pares de Cooper tem relação com a microestrutura do material.

Como sugestão para próximos trabalho, vale uma investigação mais aprofundada sobre vários tópicos aqui abordados de forma superficial (efeito da rugosidade, do conteúdo de hidrogênio, do tamanho de grãos e do resfriamento das cavidades) merecem investigação sistemática para trabalhos futuros. Várias referências abordam sobre estes temas [18, 22,

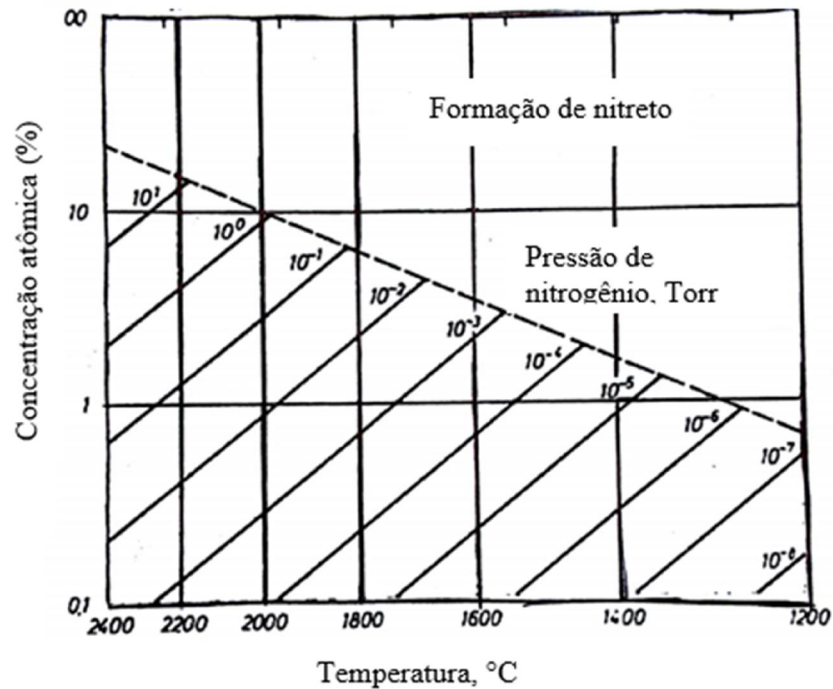
26–28, 31, 32, 34, 54, 68, 91, 100, 101], entretanto, há ainda bastante controvérsia entre elas.

No decorrer deste trabalho, a variação da temperatura, desde 1200 °C até 700 °C foi ajustada para buscar atingir fases supercondutoras de nióbio. Em um primeiro momento buscou-se atingir com as temperaturas mais elevadas as fases com maiores concentrações de nitrogênio e, posteriormente, o oposto. Entretanto, em experimentos com metal refratário realizado pelo grupo de 3IP/LABAP [102] notou-se que há um limite superior para a temperatura de tratamento, que, se excedida, compromete a formação de nitretos. Isto é devido à variação da energia livre de Gibbs com a temperatura, que torna a reação de formação de nitretos desfavorável em temperaturas elevadas. Este fato foi explorado neste trabalho em amostras de Nb, mas não ainda avaliado em cavidades, devido à espera pela compra de mais He líquido.

O gráfico ilustrado na Figura 5.24, de curvas isobáricas, demonstra a concentração atômica de nitrogênio necessária para a formação de nitretos em função da temperatura e da pressão, para tratamentos térmicos. Esse gráfico foi utilizado neste caso como uma aproximação para a implantação iônica em altas temperaturas. Nota-se que, para pressão de operação de  $10^{-3}$  Torr (utilizada neste trabalho) a formação de nitretos ocorre facilmente para temperaturas inferiores a 1600 °C. Entretanto, em temperaturas maiores que 1600 °C, não se prevê a formação de nitretos.

Seguindo o caminho de investigação de não formação de nitretos, com 3IP-AT, mas garantindo a presença de nitrogênio nos interstícios do Nb, decidiu-se realizar experimentos em amostras de Nb em temperaturas de 1600 °C, 1770 °C e 1827 °C.

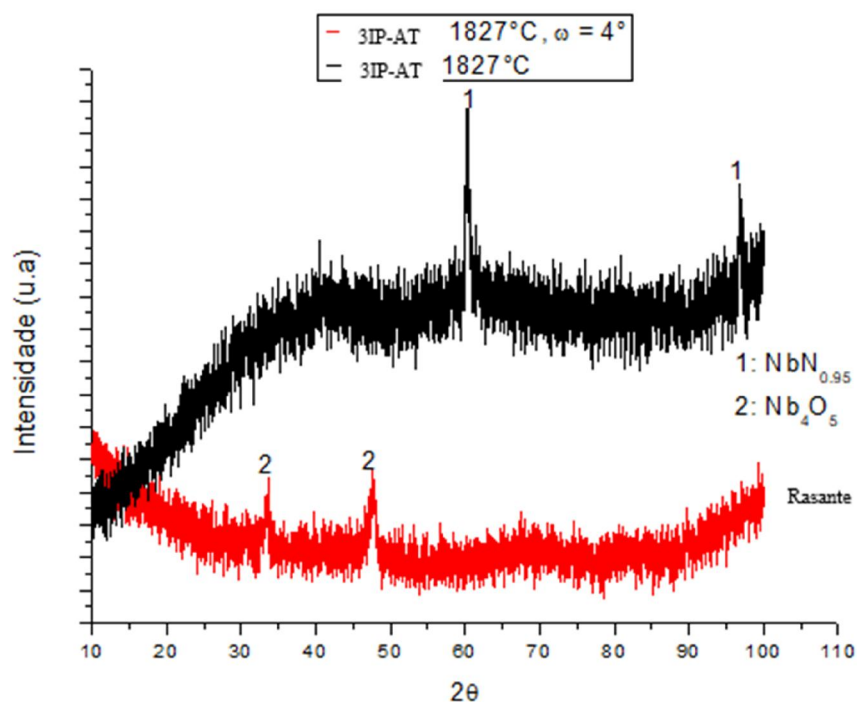
Figura 5.24 - Curvas isobáricas demonstrando a concentração atômica de nitrogênio necessária para a formação de nitretos em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de [87].

O difratograma da Figura 5.25 relativo à amostra tratada a 1827 °C, indica somente um pico de nitreto de nióbio. De fato, a altíssima temperatura evitou a formação de vários picos de nitreto, como era de se esperar. Medida feita em ângulo rasante não identificou o nitreto, mas detectou pico de óxido de nióbio, este provavelmente presente numa camada mais superficial que o nitreto. Para estas amostras não foi realizado ataque químico.

Figura 5.25 - DRX convencional e rasante para amostra tratada em 1827 °C.

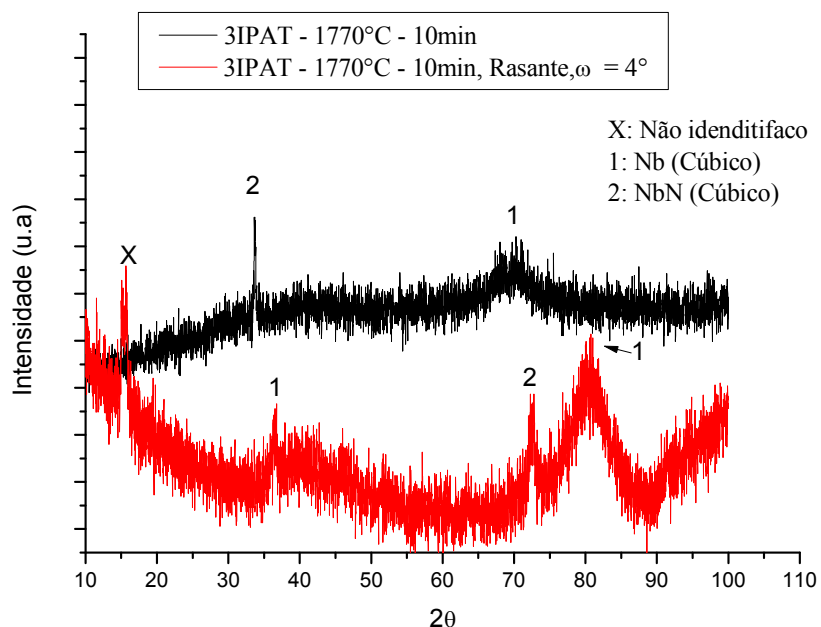


Fonte: Produção do autor.

Análise por EDX mostrou que a concentração atômica de nitrogênio ficou em torno de 2%, para uma energia de 10 keV ajustada no equipamento de medição.

Quando a amostra foi tratada em 1770 °C, encontraram-se no difratograma picos de nióbio e de nitreto de nióbio cúbico – resultado bastante interessante. A difratometria realizada em ângulo rasante também detectou os mesmos picos, como mostrado na Figura 5.26.

Figura 5.26 - DRX convencional e rasante para amostra tratada em 1770 °C.

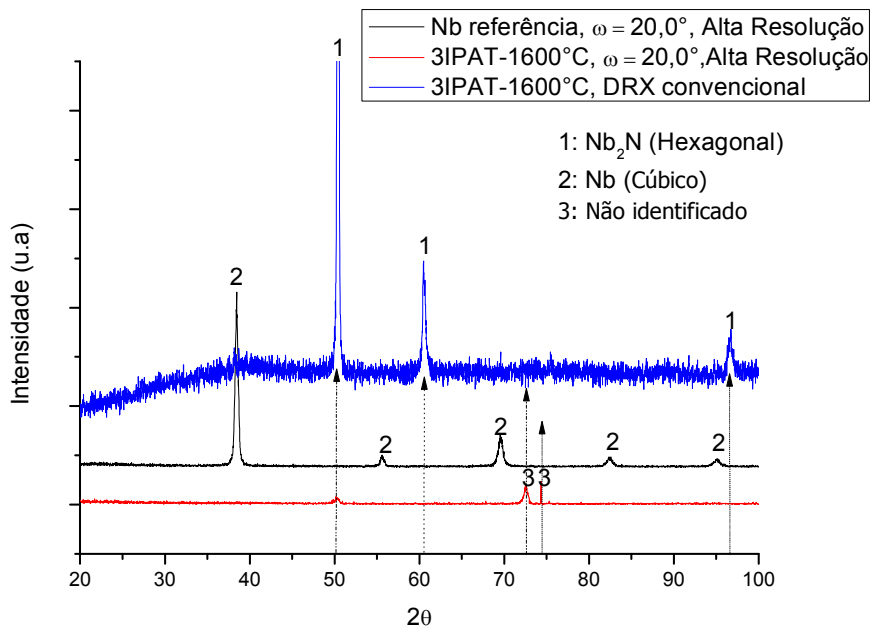


Fonte: Produção do autor.

Ainda na faixa de altas temperaturas, foram realizados experimentos com aquecimento das amostras em 1600 °C, mantendo a pressão de trabalho como anteriormente, em  $10^{-3}$  torr e duração do tempo de tratamento variando entre 10 e 30 minutos, para investigar a formação de novas fases em função do tempo de tratamento.

A DRX obtida para tratamento feito por 30 minutos, mostrado na Figura 5.27 revela picos de Nb e de Nb<sub>2</sub>N. A identificação de pico de Nb<sub>2</sub>N provavelmente se explica pela redução da temperatura.

Figura 5.27 - DRX comparativo da amostra referência de Nb, sem 3IPAT, DRX de alta resolução e DRX convencional da amostra tratada em 1600 °C por 30 min.

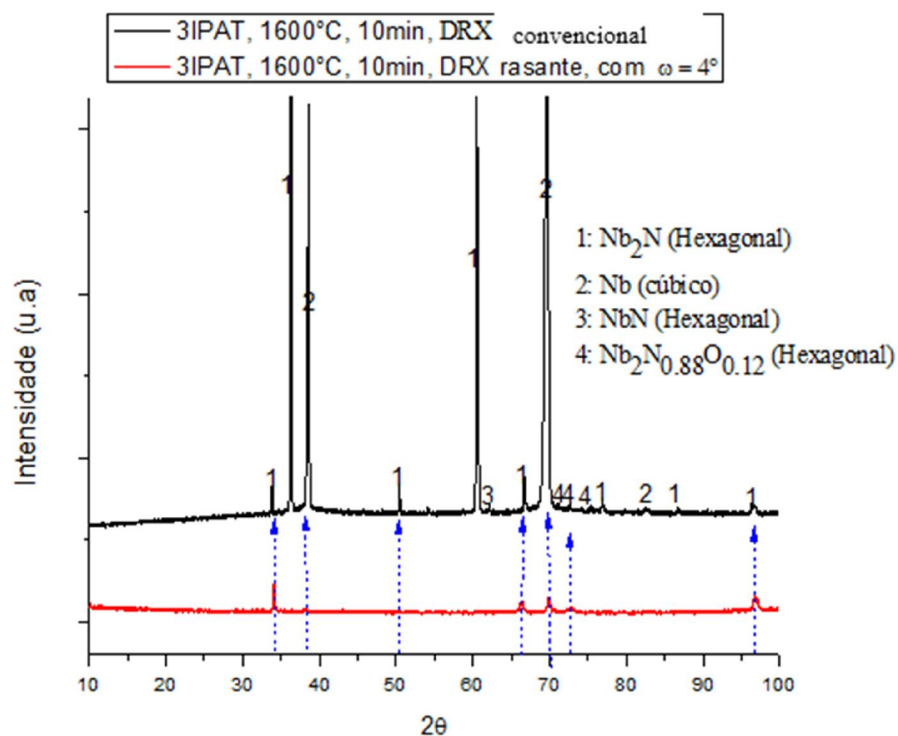


Fonte: Produção do autor.

Medidas com EDX indicaram concentração de nitrogênio de cerca de 3% e dos contaminantes carbono e oxigênio em 7% e em 3%, respectivamente.

O difratograma para condição da amostra tratada em 1600 °C e 10 minutos é mostrado na Figura 5.28. Com ângulo de incidência normal (DRX convencional), picos de nitreto de nióbio e oxinitreto de nióbio, além do próprio nióbio foram detectados. Em medida com ângulo rasante restaram somente picos de nitreto de nióbio (Nb<sub>2</sub>N) e do próprio Nb.

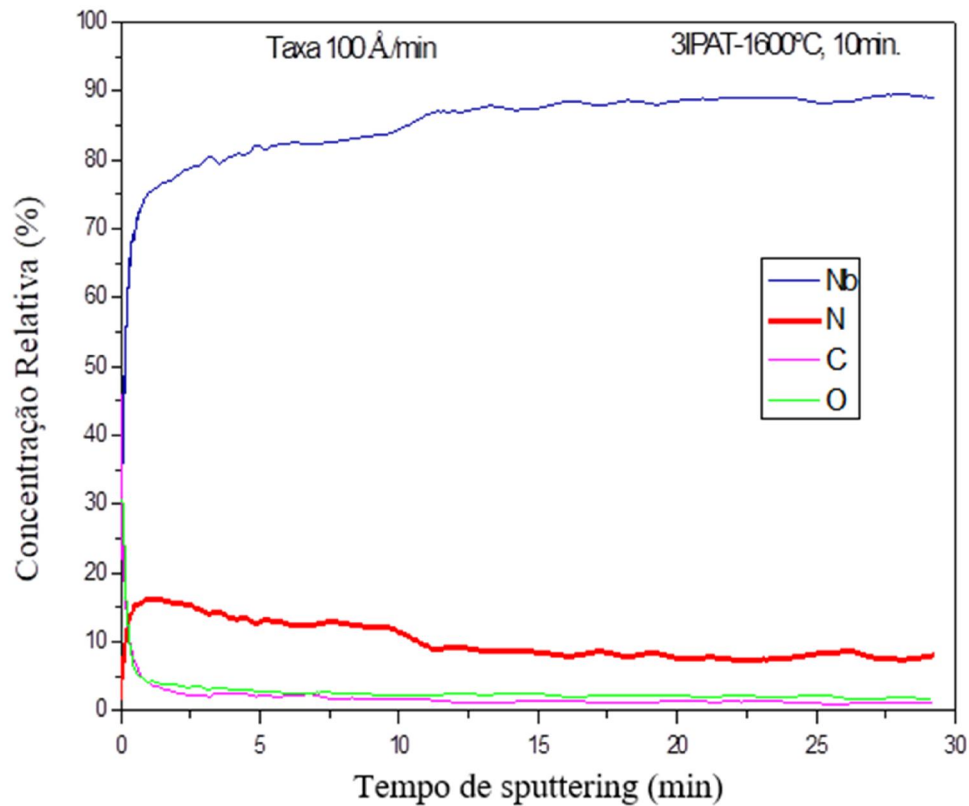
Figura 5.28 - DRX convencional e rasante para amostra tratada em 1600°C, por 10 min.



Fonte: Produção do autor.

Não foi realizado ataque químico neste experimento porque uma análise prévia feita por EDX mostrou uma concentração atômica de nitrogênio dentro da região preferível para não formação de nitreto. Sendo assim, para termos mais precisão em relação a este ponto, foi realizado uma análise mais precisa, o AES, como pode ser visto no gráfico da Figura 5.29.

Figura 5.29 - AES para o experimento 3IPAT em 1600 °C, 10 min.



Fonte: Produção do autor.

O gráfico acima da Figura 5.29 mostra que realmente com essa combinação de pressão e temperatura de tratamento, não foi possível chegar na região de não formação de nitreto. Já que para esta combinação seria necessária uma concentração atômica de nitrogênio abaixo de 7%, na superfície, aproximadamente 50 nm, e aqui chegamos a quase 15%.

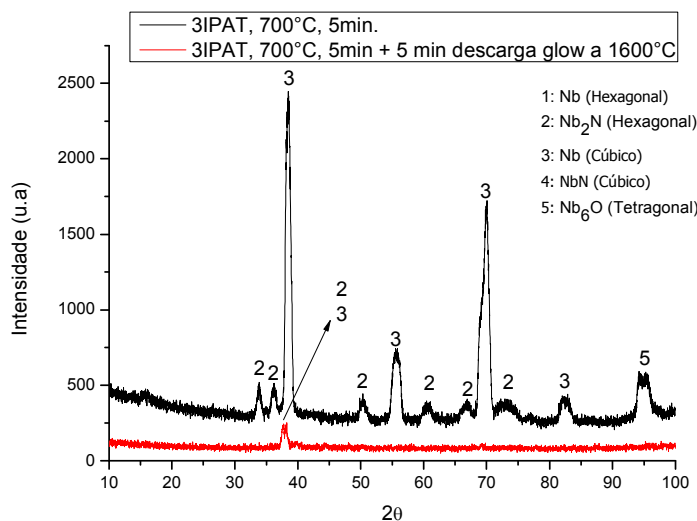
Em relação às impurezas, estas alcançaram concentrações atômicas superiores a do nitrogênio na superfície da amostra, mas caíram acentuadamente depois. Vale destacar também que neste experimento não foi possível alcançar a região  $\alpha$ -Nb de supercondução, mas que talvez pudesse ser obtida com desbaste da superfície.



Os resultados alcançados com aquecimento das amostras em altíssimas temperaturas são bastante interessantes e recomenda-se replicar tais condições em cavidades de nióbio em trabalhos futuros. Há de se averiguar, entretanto, se a microestrutura da superfície é conveniente para fins de supercondutividade.

Outra frente de investigação que foi parcialmente explorada neste trabalho dedica-se a evitar o uso de ataques químicos aos substratos de nióbio. Muito embora tenham mostrado resultados melhores para o fator Q, podem ser também fonte de contaminação, o que limitaria a obtenção de elevados valores para este fator. O que se propõe como trabalho futuro é utilizar somente a descarga de argônio para limpeza. Como esta possui limitante de remover camadas muito finas da superfície do substrato, decidiu-se realizar este “arrancamento” via descarga realizada com o substrato aquecido. É sabido que o “sputtering” é mais acentuado em substratos aquecidos. A seguir são comparados em difratograma mostrado na Figura 5.30, picos detectados para amostra tratada em 700 °C por 5 minutos, com e sem a incidência posterior da descarga *glow* de argônio realizada em 1600 °C.

Figura 5.30 – DRX rasante com  $\omega = 3^\circ$ , 700 °C.



Fonte: Produção do autor.

Como pode ser visto na Figura 5.30, a limpeza via descarga de argônio pode ser uma boa alternativa para a substituição do ataque químico, já que após esta restou apenas um pico do Nb puro na estrutura cúbica, fato desejado neste trabalho, assim como visto em [29].

Mais experimentos explorando melhor as curvas isobáricas, a limpeza via argônio a alta temperatura será explorados em trabalhos futuros.

## 6 CONCLUSÃO

A técnica de 3IPAT foi empregada com êxito como um novo processo de inserção de nitrogênio na superfície de cavidades ressonantes supercondutoras de nióbio, com o objetivo de otimizar os respectivos fatores de qualidade e, conseqüentemente, melhorar o desempenho do detector de ondas gravitacionais Mario Schenberg, através do aumento de sua sensibilidade. Sucintamente, o processo de 3IP-AT permitiu aumentar o fator Q das cavidades em duas ordens de grandeza.

Ao tratamento 3IP-AT foi associada a limpeza com descarga de argônio e, principalmente, ataque químico. A limpeza por descarga de argônio mostrou um potencial promissor para ser empregada em outros estudos, como uma limpeza superficial das concentrações atômicas na superfície do material, instigando assim a um estudo mais profundo e com grande possibilidade de vir a substituir o uso de ataque químico. Isto porque o sistema de 3IP-AT permite realizar esta limpeza (desbaste da superfície) em temperaturas altas e controladas, o que otimiza o processo de “*sputtering*”.

O emprego do ataque químico levou à obtenção de elevados valores de Q, porém há de se investigar também seu potencial em inserir hidrogênio na superfície das amostras, além de alterar a topografia da superfície e ocasionar aumento da rugosidade. Estes efeitos colaterais podem limitar a obtenção de valores mais elevados do Q nas cavidades.

Antes dos procedimentos de pós-tratamento, as melhores condições para tratamento das cavidades foram as realizadas com substrato aquecido a 900 °C. Porém, quando estes procedimentos foram utilizados, maiores fatores Q foram obtidos para cavidades aquecidas a 700 °C durante os tratamentos em 3IP-AT.

A despeito da sequência de experimentos realizados, conclui-se que o método de 3IP-AT não é conveniente para atingir fases supercondutoras de nióbio contendo altas porcentagens de nitrogênio, sem a coformação de outras fases indesejáveis. Todavia, a obtenção da fase  $\alpha$ -Nb parece

ser a mais apropriada para alcançada via 3IP-AT, com indicação de produzir superfícies supercondutoras resultando em altos valores para os fatores Q.

Este trabalho abriu várias frentes de investigação que precisariam ser incluídas para exploração em trabalhos futuros. Incluem-se:

- Pesquisa sobre método de resfriamento das cavidades durante as medidas do fator Q
- Tratamento das cavidades em altíssimas temperaturas
- Substituição do processo de ataque químico por descarga de limpeza de argônio em altas temperaturas.
- Verificar correlação entre a rugosidade da superfície com o fator Q
- Verificar correlação entre o tamanho de grãos da superfície com o fator Q

Por fim, fica claro que há necessidade de que uma investigação sistemática seja realizada, para correlacionar de forma efetiva os muitos parâmetros envolvidos no tratamento das cavidades de nióbio com seus respectivos fatores de qualidade.

Há que se destacar o potencial da investigação realizada para as cavidades reentrantes de nióbio para serem úteis no estudo da melhoria do fator Q de cavidades utilizadas em aceleradores de partículas, de grande interesse para a comunidade científica internacional.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EINSTEIN, A. EINSTEIN, A. **Näherungsweise integration der feld gleichungen der gravitation**. Berlin: Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie Der Wissenschaften, 1916. p. 668 – 696.2.
2. KLAI, E. **Fabricação de membranas de silício e estudo do efeito do nitreto de nióbio sobre o fator de qualidade elétrico nos transdutores do detector Mario Schenberg**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.
3. MAUCELLI, E. et al. The Allegro gravitational wave detector: data acquisition and analysis. **Physical Review**, v. 54, n. 2, p. 26, 1996.
4. CERDONI, M. et al. The ultracryogenic gravitational-wave detector AURIGA. **Classical and Quantum Gravity**, v.14, n.6, p.1491-1494, 1997.
5. ASTONE, P. et al. Long-term operation of the Rome “explorer” cryogenic gravitational wave detector. **Physical Review D**, v. 47, n. 2, p. 362–375, 1993.
6. ASTONE, P. et al. Search for coincident excitation of the widely spaced resonant gravitational wave detectors explorer, Nautilus and Niobe. **Astroparticle Physics**, v. 10, n. 1, p. 83–92, 1999.
7. ASTONE, P. et al. The gravitational wave detector NAUTILUS operating at  $T = 0.1$  K. **Astroparticle Physics**, v. 7, n. 3, p. 231–243, 1997.
8. ACERNESE, F. et al. Advanced Virgo: a second-generation interferometric gravitational wave detector. **Classical and Quantum Gravity**, v. 32, n. 2, p. 1–52, 2015.
9. SOMIYA, K. Detector configuration of KAGRA-the Japanese cryogenic gravitational-wave detector. **Classical and Quantum Gravity**, v. 29, n. 12, 2012.
10. WILKE, B. et al. The GEO 600 gravitational wave detector. **Classical and Quantum Gravity**, v.19, p.1377-1387. 2002.
11. PUNTURO, M. et al. The Einstein telescope: a third-generation gravitational wave observatory. **Classical and Quantum Gravity**, v. 27, n. 19, 2010.
12. ABBOTT, B. P. et al. LIGO: the laser interferometer gravitational-wave observatory. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 7, 2009.
13. FRITSCHER, P. Second generation instruments for the Laser Interferometer Gravitational Wave Observatory (LIGO). **Proceedings of SPIE**, v.4856, p.282-291, 2003.
14. HARRY, G. M. Advanced LIGO: the next generation of gravitational wave detectors. **Classical and Quantum Gravity**, v. 27, n. 8, 2010.

15. AASI, J. et al. Advanced LIGO. **Classical and Quantum Gravity**, v. 32, n. 7, 2015.
16. ABBOTT, B. et al. Searching for a stochastic background of gravitational waves with the laser interferometer gravitational-wave observatory. **The Astrophysical Journal**, v. 659, p. 918–930, 2007.
17. ABBOTT, B. P. et al. Tests of general relativity with GW150914. **Physical Review Letters**, v. 116, n. 22, p. 1–19, 2016.
18. ABBOTT, B. P. et al. Observation of gravitational waves from a binary black hole merger. **Physical Review Letters**, v. 116, n. 6, p. 1–16, 2016.
19. COSTA, C. A.; AGUIAR, O. D.; MAGALHÃES, N. S. The Mario Schenberg gravitational wave detector: a mathematical model for its quadrupolar oscillations. **Physical Review D**, p.1-11, 2003.
20. FURTADO, R. **Desenvolvimento de transdutores paramétricos de alta sensibilidade para o detector de ondas gravitacionais Mario Schenberg**. 2009. 378p. Tese (Doutorado em Astrofísica) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.
21. GENG, R. L. et al. Testing the first 1300 MHz reentrant cavity. In: WORKSHOP F PUBLISHING THE LIMITS OF RF SUPERCONDUCTIVITY, 2004. **Proceedings...** Argonne National Laboratory, 2004.
22. KELLY, M. Superconducting radio-frequency cavities for low-beta particle accelerators. **Reviews of Accelerator Science and Technology**, v. 5, p. 185–203, 2012.
23. WEINGARTEN, W. Field-dependent surface resistance for superconducting niobium accelerating cavities. **Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams**, v. 14, n. 10, p. 1–14, 2011.
24. CIOVATI, G.; DHAKAL, P.; GUREVICH, A. Decrease of the surface resistance in superconducting niobium resonator cavities by the microwave field. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 9, 2014.
25. GRASSELLINO, A. et al. Nitrogen and argon doping of niobium for superconducting radio frequency cavities: a pathway to highly efficient accelerating structures. **Superconductor Science and Technology**, v. 26, n. 10, 2013.
26. SINGER, W. et al. Development of large grain cavities. **Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams**, v. 16, n. 1, p. 1–10, 2013.
27. GONNELLA, D. et al. Nitrogen-doped 9-cell cavity performance in a test cryomodule for LCLS-II. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 2, p. 1–10, 2015.
28. GONNELLA, D.; KAUFMAN, J.; LIEPE, M. Impact of nitrogen doping of niobium superconducting cavities on the sensitivity of surface resistance to trapped magnetic flux. **Journal of Applied**

**Physics**, v. 119, n. 7, 2016.

29. YANG, Z. et al. Plasma cleaning : a new possible treatment for niobium superconducting cavity after nitrogen doping. **arXiv preprint**, 2015. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1508.06353>. Acesso em: 03 abr. 2018.
30. GRASSELLINO, A. Nitrogen and argon doping of niobium for superconducting radio frequency cavities: a pathway to highly efficient accelerating structures. **Superconductor. Science and Technology**, v. 26, p. 1–8, 2013.
31. CIOVATI, G.; KNEISEL, P.; GUREVICH, A. Measurement of the high-field Q drop in a high-purity large-grain niobium cavity for different oxidation processes. **Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams**, v. 10, n. 6, p. 1–19, 2007.
32. ROMANENKO, A. et al. Dependence of the residual surface resistance of superconducting radio frequency cavities on the cooling dynamics around T<sub>c</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 18, 2014.
33. MANISCALCO, J. T.; GONNELLA, D.; LIEPE, M. The importance of the electron mean free path for superconducting radio-frequency cavities. **Journal of Applied Physics**, v. 121, n. 4, 2017.
34. TIAN, H. et al. A novel approach to characterizing the surface topography of niobium superconducting radio frequency (SRF) accelerator cavities. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 11, p. 4781–4786, 2011.
35. PORTO, C. M.; PORTO, M. B. D. S. M. Uma visão do espaço na mecânica newtoniana e na teoria da relatividade de Einstein. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 1, p. 1–8, 2008.
36. THORNE, K. S. Gravitational radiation. In: HAWKING S, I. W. (Ed.). **Three hundred years of gravitation**. Cambridge: Cambridge University Press, 1987. Cap. 9, p.330-458. ISBN: 0521379768.
37. AGUIAR, O. D. Past, present and future of the resonant-mass gravitational wave detectors. **Research in Astronomy and Astrophysics**, v. 11, n. 1, p. 1–42, 2011.
38. PAULA, L. A. N. **Otimização do sistema de transdução paramétrica do detector de ondas gravitacionais Mario Schenberg**. 2013. 243p. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Física, Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-08102014-111350/en.php>. Acesso em: 01 fev. 2018.
39. SATHYAPRAKASH, B. S.; SCHUTZ, B. F. Physics, astrophysics and cosmology with gravitational waves. **Living Reviews in Relativity**, v. 12, p. 1–140, 2009.
40. AGUIAR, O. D. et al. The status of the Brazilian spherical detector. **Classical and Quantum Gravity**, v. 19, n. 7, p. 1949–1953, 2002.

41. FIOLEHAIS, C. Os mensageiros de Einstein. **Pulsar**, n.1, p.12-13, jan. 2015.
42. BONDI, H.; PIRANI, F. A. E.; ROBINSON, I. **Gravitational waves in general relativity: III. exact plane waves**. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1959.0124>>.
43. WEBER, J. Evidence for discovery of gravitational radiation. **Physical Review Letters**, v. 22, n. 24, p. 1320–1324, 1969.
44. CATELLI, F. V. S. Interferômetro de Michelson. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v.21, n. esp.p. 350–358, 2004.
45. **Ilustração LIGO.pdf**. Disponível em: <<https://fisicanaveia.blogosfera.uol.com.br/tag/ligo/>>. Acesso em: 24 jan. 2018.
46. AGUIAR, O. D. et al. The Schenberg spherical gravitational wave detector: the first commissioning runs. **Classical and Quantum Gravity**, v. 25, n. 11, 2008.
47. BOARDMAN, J.; BERGMANN, P. G. Spherical gravitational waves. **Physical Review**, v. 115, n. 5, p. 1318–1324, 1959.
48. ARAUJO, J. C. N.; MIRANDA, O. D.; AGUIAR, O. D. Excitation of neutron star f-mode in low Mass x-ray binaries. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 32, p. 1–5, Mar. 2006.
49. COSTA, C. A.; AGUIAR, O. D.; MAGALHÃES, N. S. Response of the Brazilian gravitational wave detector to signals from a black hole ringdown. **Classical and Quantum Gravity**, v. 21, n. 5, p. 1–5, 2004.
50. MIRANDA, O. D.; ARAUJO, J. C. N.; AGUIAR, O. D. Can a background of gravitational waves constrain the star formation history of the universe? **Classical and Quantum Gravity**, v. 21, n. 5, p. S557–S562, 2004.
51. ANDRADE, L. A. **Desenvolvimento de osciladores em 10 GHz de ultrabaixo ruído de fase e análise de seus desempenhos nos transdutores do detector de ondas gravitacionais Mario Schenberg**. 2004. 205p. (INPE-14088-TD/1071). Tese (Doutorado em Astrofísica) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, Brasil, 2004.
52. AGUIAR, O. D. De. **Parametric Motion Transducer for Gravitational Wave Detectors**. 1990. 98f. tese (Doutorado em Física) - The Louisiana State University and Agricultural Mechanical, Louisiana State, 1990.
53. GRASSELLINO, A. et al. Fermilab experience of post-annealing losses in SRF niobium cavities due to furnace contamination and the ways to its mitigation: a pathway to processing simplification



- and quality factor improvement. **arXiv:1305.2182v2**. p. 1–19, 2013.  
Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1305.2182>. Acesso em: 01 abr. 2013.
54. KNEISEL, P. High gradient superconducting niobium cavities a review of the present status. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 9, n. 2, pt.1, p. 1023–1029, 1999.
  55. GENG, R. L. et al. Testing the first 1300 MHz reentrant cavity. In: WORKSHOP ON RF SUPERCONDUCTIVITY, 2005, Chicago, **Proceedings...** 2005. Disponível em:  
<http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2005/04/52906.pdf#page=21> .  
Acesso em: 02 fev. 2018.
  56. POSEN, S. et al. Efficient expulsion of magnetic flux in superconducting radiofrequency cavities for high Q0 applications. **Journal of Applied Physics**, v. 119, n. 21, p. 1–8, 2016.
  57. CASALBUONI, S. et al. Surface superconductivity in niobium for superconducting RF cavities. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 538, n. 1–3, p. 45–64, 2005.
  58. GUBIN, A. I. et al. Dependence of magnetic penetration depth on the thickness of superconducting Nb thin films. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 6, p. 1–8, 2005.
  59. ARBET-ENGELS, V. et al. Superconducting niobium cavities, a case for the film technology. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 463, n. 1–2, p. 1–8, 2001.
  60. DHAKAL, P. et al. Effect of high temperature heat treatments on the quality factor of a large-grain superconducting radio-frequency niobium cavity. **Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams**, v. 16, n. 4, p. 1–14, 2013.
  61. OLIVEIRA, R. M. et al. A new high-temperature plasma immersion ion implantation system with electron heating. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18–19, p. 3009–3012, 2010.
  62. CIOVATI, G. et al. High field Q slope and the baking effect: Review of recent experimental results and new data on Nb heat treatments. **Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams**, v. 13, n. 2, p. 1–22, 2010.
  63. COOPER, C. A.; COOLEY, L. D. Mirror-smooth surfaces and repair of defects in superconducting RF cavities by mechanical polishing. **Superconductor Science and Technology**, v. 26, n. 1, 2012.

64. PADAMSEE, H. The science and technology of superconducting cavities for accelerators. **Superconductor Science and Technology**, v. 14, n. 4, 2001.
65. LICCARDO, V. et al. Study of the effect of NbN on microwave Niobium cavities for gravitational wave detectors. **Journal of Instrumentation**, v. 11, n. 7, 2016.
66. OLIVEIRA, R. M. et al. Detailed surface analyses and improved mechanical and tribological properties of niobium treated by high temperature nitrogen plasma based ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 382–388, 2013.
67. SHEEN, D. M. et al. Current distribution, resistance, and inductance for superconducting strip transmission lines. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v.1, n.2, p.108–115, 1991. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/84617/>. Acesso em: 25 jan. 2018.
68. HILBIG, M.; PRUDNIKAVA, A. **Calculation of diffusion profiles of Nitrogen in Niobium to investigate the surface concentration after nitrogen treatment experiments**. Weisbaden: Hochschule RheinMain, 2014. 15p. (Report of summer student project at DESY).
69. ANGULAR, V. M. A broadband superconducting detector suitable for use in large arrays. **Nature**, v. 425, n.3, p. 817–821, 2003. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature02037>. Acesso em 17 mar. 2018.
70. CONRAD, J. R. Plasma source ion implantation: a new approach to ion beam modification of materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 116, n. C, p. 197–203, 1989.
71. LIEBERMAN, M. A. Model of plasma immersion ion implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 7, p. 2926–2929, 1989.
72. MELLO, C. B. **Deposição de filmes finos baseada em implantação iônica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron sputtering**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.
73. PILLACA, E. J. D. M. **Estudo do confinamento magnético de plasma durante o processo de implantação iônica por imersão em plasma**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

74. LEANDRO, C. A. S. **Efeito da implantação iônica por imersão em plasma no aço ferramenta tipo H13**. 2005. 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, 2005. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/105373>. Acesso em: 30 jan. 2018.
75. SCHEUER, J. T.; SHAMIM, M.; CONRAD, J. R. Geometries model of plasma source ion Implantation in planar, cylindrical, and spherical geometries. **Journal of Applied Physics**, v. 1241, n.67, p.1241-1245, 1990. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.345722>. Acesso em: 24 fev. 2018.
76. MANSUR, R. A. F. **Tratamento de filmes finos de cromo por implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.
77. OLIVEIRA, A. C. et al. Cordões de solda de nióbio tratados termicamente via implantação iônica por imersão em plasma. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 14, p. 61-68, 2017.
78. OLIVEIRA, R. M. et al. Evaluation of the resistance to oxidation of niobium treated by high temperature nitrogen Plasma Based Ion Implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 110–116, 2017.
79. OLIVEIRA, R. M. et al. Surface modification of NiTi by plasma based ion implantation for application in harsh environments. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 763–768, 2012.
80. FERNANDES, B. B. et al. Mechanical properties of nitrogen-rich surface layers on SS304 treated by plasma immersion ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 310, p. 278–283, 2014.
81. FERNANDES, B. B. et al. Effects of high temperature plasma immersion ion implantation on wear resistance of Ti-Si-B sintered alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, p. 195–200, 2013.
82. MEYER, G.; AMER, N. M. Novel optical approach to atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 12, p. 1045–1047, 1988.
83. ARAÚJO, M. F. **Otimização de um sistema de implantação iônica por plasma de grande volume e alta potência**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.
84. SAWASE, T. et al. Spectroscopic studies of three osseointegrated implants. **Journal of Dentistry**, v. 26, n. 2, p. 119–124, 1998.

85. FERREIRA, E. C. **Antimolas geométricas para o MNP e desenvolvimento dos transdutores do detector Mario Schenberg**. Tese (Doutorado em Astrofísica) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.
86. CONTIN, A. **Estudos de interfaces aplicadas por laser**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.
87. FROMM, E.; JEHN, H. Reactions of niobium and tantalum with gases at high temperatures and low pressures. **Vacuum**, v. 18, n. 4, p. 191–197, 1969.
88. GRUNDNER, M.; HALBRITTERA, J. On the natural Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> growth on Nb at room temperature. **Surface Science**, v. 136, n. 1, p. 144–154, 1984.
89. LINTHORNE, N. P.; BLAIR, D. G. Superconducting re-entrant cavity transducer for a resonant bar gravitational radiation antenna. **Review of Scientific Instruments**, v. 63, n. 9, p. 4154–4160, 1992.
90. MARTINELLO, M. et al. Effect of interstitial impurities on the field dependent microwave surface resistance of niobium. **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 6, 2016.
91. OLIVEIRA, A. C. et al. Effect of nitrogen high temperature plasma based ion implantation on the creep behavior of Ti-6Al-4V alloy. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 239–244, 2014.
92. SACÉPÉ, B. et al. Localization of preformed Cooper pairs in disordered superconductors. **Nature Physics**, v. 7, n. 3, p. 239–244, 2011.
93. MARTINELLO, M. et al. Effect of interstitial impurities on the field dependent microwave surface resistance of niobium. **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 6, p. 0–5, 2016.
94. SUNG, Z. H. et al. Evidence of incomplete annealing at 800 °c and the effects of 120 °c baking on the crystal orientation and the surface superconducting properties of cold-worked and chemically polished Nb. **Superconductor Science and Technology**, v. 28, n. 7, 2015.
95. PESSALL, N.; GOLD, R. E.; JOHANSEN, H. A. A study of superconductivity in interstitial compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 29, n. 1, p. 19–38, 1968.
96. FABBRICATORE, P. et al. Study of niobium nitrides for superconducting rf cavities. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 12, p. 5944–5949, 1989.
97. VOGT, J. M.; KUGELER, O.; KNOBLOCH, J. Impact of cool-down conditions at T<sub>c</sub> on the superconducting rf cavity quality factor. **Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams**, v. 16, n. 10, p. 1–8, 2013.
98. ROMANENKO, A.; GRASSELLINO, A. Dependence of the

- microwave surface resistance of superconducting niobium on the magnitude of the rf field. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 25, 2013.
99. ISAGAWA, S. Influence of hydrogen on superconducting niobium cavities. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 11, p. 6010–6017, 1980.
  100. ROMANENKO, A. et al. Ultra-high quality factors in superconducting niobium cavities in ambient magnetic fields up to 190 mG. **Applied Physics Letters**, v.105, n.23, 2014. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4903808>. Acesso em: 17 mar. 2018.
  101. DE PAULA, L. A. N. et al. High-Q superconducting niobium cavities for gravitational wave detectors. **Journal of Instrumentation**, v. 9, n. 10, 2014.
  102. CARRERI, F. C. et al. Phase formation and mechanical/tribological modification induced by nitrogen high temperature plasma based ion implantation into molybdenum. **Applied Surface Science**, v. 310, p.305–310, 2014.