



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

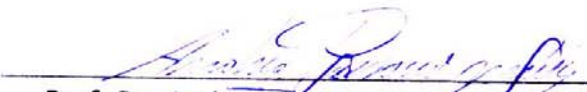
Enio Yoiti Honda

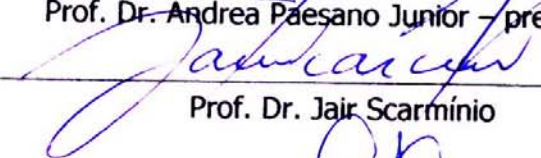
***REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO EM FILMES
MULTICAMADAS DE Fe-Hf***

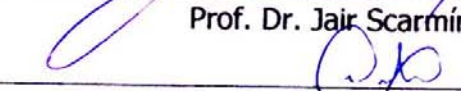
Este exemplar compreende a
redação final da Dissertação de
Mestrado defendida pelo aluno
Enio Yoiti Honda

Maringá, 11 de junho de 2001.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Andrea Paesano Junior – presidente


Prof. Dr. Jair Scarmínio


Prof. Dr. Maurício Antonio Custódio de Melo

Maringá-PR., Junho - 2001.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Reação de Estado Sólido em Filmes Multicamadas de Fe-Hf

Enio Yoiti Honda

Tese apresentada à pós-graduação do Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, para obtenção do Título de Mestre em Física

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior*

MARINGÁ

JUNHO/2001

Resumo

Filmes finos multicamadas de Fe-Hf, depositados pelo processo de feixe eletrônico, foram tratados termicamente por 1h e 3h, nas temperaturas de 350°C e 500°C. As fases formadas por Reação de Estado Sólido em multicamadas com composição total $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ e $\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$ foram analisadas por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Magnetização (VSM) e Espectroscopia Mössbauer (CEMS). Os resultados revelam que a primeira fase a reagir é uma fase amorfa, de composição aproximada 50%at.Fe. Também foi identificada a fase cristalina Fe_2Hf na amostra rica em ferro, tratada na temperatura de 500°C por 3h. Verificou-se, como já observado para outros sistemas binários Fe-Metal-de-Transição, que a seqüência de fases formadas depende, fundamentalmente, da composição da multicamada como-depositada e da temperatura de tratamento térmico. Um diagrama esquemático de Energia Livre de Gibbs foi proposto de forma a comportar os resultados experimentais.

Abstract

Fe-Hf thin multilayered films, deposited by electron-beam, were annealed by 1h and 3h, at temperatures of 350°C and 500°C. The phases formed by Solid State Reaction, with overall composition of $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ and $\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$ were analysed by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), Magnetization (VSM) and Mössbauer Spectroscopy (CEMS). The results reveal that the first reacted phase is an amorphous phase, with composition near to 50%at.Fe. The crystalline phase Fe_2Hf was also identified in the iron-rich sample annealed at 500°C by 3h. It was shown, as already observed in others binary Fe-MT systems, that the sequence of phase formation depends, fundamentally, on the composition of the as-deposited multilayer and on the annealing temperature. A schematic diagram of Gibbs Free Energy was proposed in order to explain the experimental results.

Dedicatória

À minha esposa Leonice e ao meu filho Lucas.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior pela orientação e discussões no decorrer deste trabalho.
- Aos amigos Célia, Luiz, Shalimar, Maria A.Rocha do DFI-UEM.
- Ao Bachir, Silvio, João Batista do IF-UFRGS.
- Ao José D. Ardisson do CDTN - UFMG
- e a todos os colegas que me acompanharam e de alguma forma me ajudaram, direta ou indiretamente, durante o mestrado.

Este trabalho foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES).

Sumário

1	Introdução	1
2	Formação e Crescimento de um Material Amorfo	5
2.1	A Fase Amorfa	5
2.2	Reação de Estado Sólido	11
2.3	Amorfização por Reação de Estado Sólido em Filmes Multicamadas.	17
2.4	Fases Interfaciais - Um modelo de crescimento	21
3	A espectroscopia Mössbauer	25
3.1	Absorção Ressonante Nuclear	25
3.2	O Efeito Mössbauer	30
3.3	Interações Hiperfinas	35
3.4	Deslocamento Isomérico	36
3.5	Desdobramento Quadrupolar	39
3.6	Interação Hiperfina Magnética	44
3.7	Interações Hiperfinas Elétrica e Magnética Combinadas	45
4	O Sistema Fe-Hf	47
4.1	Introdução	47
4.2	Fases cristalinas	47
4.3	O sistema Fe-Hf amorfo	53
4.4	Filmes Multicamadas	59

5	Descrição Experimental	63
5.1	Introdução	63
5.2	Preparação de Amostras	63
5.3	Técnicas de Análise	65
6	Resultados e Análises	69
6.1	Introdução	69
6.2	Retroespalhamento de Rutherford (RBS)	69
6.3	Magnetização (VMS)	73
6.4	A Espectroscopia Mössbauer	75
6.5	O Diagrama de Energia Livre de Gibbs	85
7	Conclusões e Perspectivas	92
	Bibliografia	94

Lista de Figuras

2.1	Diagrama esquemático de (a) rede cristalina (b) amorfo.	6
2.2	Diagrama de transição temperatura×tempo[4]	7
2.3	Desenho esquemático do <i>melt spinning</i>	8
2.4	Esquema de colisão do íon com a superfície de um alvo sólido	9
2.5	Desenho esquemático do processo de <i>ball milling</i> de uma mistura de pós metálicos	10
2.6	(a) filme multicamadas como-depositado; (b) filme reagido parcialmente . .	13
2.7	(a) Diagrama de fases de equilíbrio do sistema A-B (b) Diagrama de energia livre de Gibbs vs Composição para o sistema binário A-B, na temperatura T_o	15
2.8	Diagrama de energia livre de Gibbs para um par genérico de elementos, A e B.	19
2.9	(a) Primeira camada (amorfa) formada por RES (b)camada amorfa + segunda camada formada (composto cristalino)	20
2.10	diagrama esquemático de perfil de concentração.	22
3.1	Diagrama de energia de transição de um estado excitado para o estado fundamental.	25
3.2	Linha espectral de transição nuclear. A intensidade $I(E)$ representa o número de fótons γ emitidos (ou absorvidos) em função da energia E da radiação.	26
3.3	A absorção nuclear ressonante	27
3.4	Efeito de recuo devido à emissão de um fóton gama	28

3.5	Sistema em recuo após a absorção do fóton	29
3.6	Distribuição da energia dos fótons emitidos e absorvidos	30
3.7	Ilustração de um arranjo experimental para absorção ressonante[52]	34
3.8	Ilustração de um arranjo experimental para absorção ressonante[52]	35
3.9	Diagrama esquemático do deslocamento isomérico dos níveis nucleares (a) e o espectro resultante (b)	37
3.10	Diagrama esquemático dos níveis de energia, representado o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar, e o espectro Mössbauer resultante	40
3.11	Diagrama esquemático dos níveis de energia do deslocamento isomérico, desdobramento de dipolo magnético e desdobramento de dipolo magnéti- co - perturbação de quadrupolo elétrico com o espectro Mössbauer resultante	46
4.1	Diagrama de fases do binário Fe-Hf [56]	48
4.2	Estruturas da fase de Laves (a)C14-hexagonal, (b)C15-cúbica e (c)C36- hexagonal	49
4.3	Espectros Mössbauer de (a)Fe _{0.33} Hf _{0.67} (b)Fe _{0.50} Hf _{0.50} (c)Fe _{0.67} Hf _{0.33} (d)Fe _{0.84} Hf _{0.16} [59]	51
4.4	Subrede do ferro em um composto AB ₂ , de estrutura C15[64]	52
4.5	Espectros Mössbauer (TA) do composto Fe ₂ Hf como-tratado e moído por 30h	54
4.6	Espectros Mössbauer do composto Fe ₂ Hf como-tratado e moído por 30h, com a respectiva distribuição de campo magnético, ambos a 4.2K	54
4.7	(a) Temperatura de cristalização em função da concentração e (b) resisti- vidade <i>vs</i> temperatura para diferentes concentrações da liga Fe-Hf[67]	56
4.8	Espectro Mössbauer do Fe ₈₁ Hf ₁₉ amorfo em 313.9K[68]	56
4.9	Espectros Mössbauer do das ligas amorfas Fe ₇₄ Zr ₂₆ e Fe ₈₁ Hf ₁₉ a 4.2K[68]	57
4.10	Espectro Mössbauer a temperatura ambiente do Fe ₃₀ Hf ₇₀ amorfo e I.S. em função da concentração de ferro para o sistema a-Fe _x Hf _{1-x} [6]	57
4.11	Espectros Mössbauer a 300K de ligas de Fe-Hf[66]	59
4.12	Espectros Mössbauer a 4.2K de ligas amorfas de Fe-Hf[66]	60

4.13	Campo magnético hiperfino vs concentração de ferro para amostra $\alpha\text{-Fe}_x\text{Hf}_{1-x}$ [66]	61
4.14	Temperatura de ordenamento magnético vs concentração de ferro para amostras $\alpha\text{-Fe}_x\text{Hf}_{1-x}$ [66]	61
5.1	Diagrama de deposição da multicamada Fe-Hf	64
5.2	Representação do magnetômetro de amostra vibrante usado nas medidas de magnetização. (T) representa o vibrador, (M) é o ímã, (c) são as bobinas e (s) é a amostra.	66
5.3	Diagrama de bloco do espectrômetro Mössbauer do LEM/UEM	67
6.1	Amostra $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ como-depositada e tratada a 350°C , por 1h e 3h. A linha contínua em preto representa o espectro simulado de uma multicamada com as mesmas espessuras nominais que o filme depositado	70
6.2	Amostra $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ como-depositada e tratada a 350°C , por 1h e 3h. A linha contínua em preto representa o espectro simulado de um filme completamente reagido	71
6.3	Curvas de magnetização da amostra $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ como-depositada e tratada a 350°C por 1h e 500°C por 1h e 3h	74
6.4	Espectro Mössbauer da amostra como-depositada com sexteto do $\alpha\text{-Fe}$	76
6.5	Espectros Mössbauer das amostras tratadas termicamente a 350°C por 1h e a 500°C por 1h e 3h	78
6.6	Espectros Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$ tratadas termicamente a 500°C por 1 h(a) e 3 hs(b)	80
6.7	Espectro Mössbauer da amostra massiva Fe_2Hf A área ajustada para o sítio I perfaz aproximadamente 2.5 vezes a área do sítio II	82
6.8	Espectro Mössbauer da amostra massiva FeHf_2 .	83
6.9	Diagrama esquemático da energia livre de Gibbs para o sistema binário Fe-Hf	86
6.10	Representação gráfica da reação nas interfaces da multicamada Fe-Hf, com as respectivas reações das amostras rica em ferro (M1a) e meio-a-meio (M2b)	90

Lista de Tabelas

4.1	Solubilidade do háfnio em α -Fe[56]	50
4.2	Parâmetros hiperfinos obtidos dos compostos intermetálicos de Fe-Hf	53
4.3	Parâmetros hiperfinos obtidos para diferentes concentrações de amorfo de Fe-Hf(Obs.: o índice <i>a</i> indica ligas obtidas por <i>melt-spin</i> [6])	58
5.1	Especificações geométricas dos filmes multicamadas de Fe-Hf e as condições de tratamento térmico	65
6.1	Parâmetros Hiperfinos - Espectroscopia Mössbauer	79

Capítulo 1

Introdução

Na última década, a demanda tecnológica por novos materiais tem impulsionado, decididamente, a pesquisa básica na área de filmes finos. As investigações concentram-se no estudo de propriedades óticas, mecânicas, magnéticas, elétricas, eletroquímicas e de corrosão.

Paralelamente a estes estudos, novas metodologias de deposição e processamento de filmes tem sido desenvolvidas. Com a evolução dos sistemas de evaporação abre-se, a cada dia, novos temas para a pesquisa e, permanentemente, surgem problemas originais em busca de soluções.

Em filmes finos as propriedades de interesse são, de uma maneira geral, estudadas em função de parâmetros de deposição como a geometria do filme (i.e., espessura, número de camadas, etc.), a temperatura do substrato e a taxa de evaporação, além dos elementos presentes e do substrato utilizado os quais, evidentemente, definem mais propriamente o filme em questão.

Muitas vezes, a confecção do filme não se esgota ao cabo da deposição, mas continua com algum processamento pós-deposição. Exemplos são: a irradiação com íons energéticos, a introdução de intersticiais e o tratamento térmico.

Quando um filme constituído por camadas delgadas de diferentes elementos é tratado termicamente por um determinado tempo, pode ocorrer uma reação nas interfaces das camadas, denominada Reação de Estado Sólido (RES). Este é um processo tradicional, quando aplicado a pós e lâminas, mas relativamente novo, quando aplicado a filmes finos multicamadas.

A RES constitui-se na interdifusão dos elementos presentes nas camadas, a uma dada temperatura, normalmente não muito elevada (300°C – 600°C), com a conseqüente formação de novas fases.

Como pressão e temperatura são constantes durante o tratamento térmico, a Energia Livre de Gibbs é o potencial termodinâmico apropriado para apontar a direção da reação[1].

Entre os problemas fundamentais da RES, para um determinado par de reação e uma dada condição de tratamento térmico, estão: (i) qual a primeira fase formada, ou melhor, qual a seqüência de fases que se formam, (ii) por que formam-se estas fases específicas e, (iii) qual a taxa de crescimento das camadas reagidas.

Freqüentemente, estas fases reagidas são metaestáveis, isto é, não previstas no diagrama de fases de equilíbrio. A amorfização por RES foi observada pioneiramente por Schwarz e Jonhson, em um filme multicamadas de Au-La, em 1983[2].

Posteriormente, observou-se que uma condição favorável à amorfização dá-se quando participam da reação um elemento de transição anterior (*earlier transition metal*) e um elemento de transição posterior, (*late transition metal*). No entanto, vários outros critérios (e.g., temperatura da reação, interdifusividade dos elementos, microestrutura das camadas) também são determinantes para esta reação.

Devido à complexidade do processo, a compreensão da RES constitui um problema termodinâmico e de cinética que ainda busca por um modelo amplo e adequado, seja fenomenológico, seja de primeiros princípios. Por isto, faz-se necessário o aprofundamento das pesquisas de RES em filmes multicamadas, através do estudo sistemático de novos pares de reação.

No sentido de atender a esta solicitação, neste trabalho deu-se início a uma investigação sobre RES no sistema Fe-Hf. Filmes finos multicamadas de diferentes concentrações totais foram tratados termicamente variando-se a temperatura e o tempo de tratamento.

Para melhor entender-se as questões que aqui serão veiculadas, no capítulo 2 descrevemos os aspectos fundamentais da RES e da amorfização por RES. Para efeitos de comparação, comentamos sucintamente os métodos mais freqüentemente empregados na amorfização de fases. Um modelo teórico descritivo do crescimento de camadas numa reação planar é apresentado.

Na presente investigação, a espectroscopia Mössbauer foi naturalmente eleita como a principal técnica de análise por ser extremamente adequada ao estudo de materiais que possuem ferro em sua composição. E, em segundo lugar, por ser uma técnica disponível localmente no DFI/UEM.

Consistentemente, no capítulo 3, apresentamos os princípios do Efeito Mössbauer e as interações hiperfinas mais importantes.

A escolha do sistema binário Fe-Hf deveu-se, basicamente, a três fatores: (1) potencial de amorfizabilidade por RES, (2) a lacuna existente na literatura sobre RES no par em questão e, finalmente, (3) a experiência prévia da área de pesquisa onde se insere este trabalho (i.e., a área de materiais), com RES no sistema Fe-Zr, o qual é muito semelhante

ao Fe-Hf, química e metalurgicamente.

Para embasar as discussões, no capítulo 4 este sistema é descrito quanto às propriedades das fases de equilíbrio e amorfas em que se forma. Dados respectivos às interações hiperfinas nessas fases foram reunidos da literatura, e encontram-se neste capítulo.

As amostras preparadas, as condições de deposição e tratamento térmico, e detalhes das técnicas de análise empregadas, são arrolados no capítulo 5.

No capítulo 6, apresentamos os resultados experimentais mais importantes até aqui obtidos. Ali discutimos, ainda, o conjunto destes resultados e propomos um diagrama esquemático de energia livre de Gibbs, capaz de justificar o direcionamento termodinâmico das reações observadas entre as camadas de Fe-Hf.

No capítulo 7, são apontadas de forma objetiva as conclusões gerais do presente estudo.

Capítulo 2

Formação e Crescimento de um Material Amorfo

2.1 A Fase Amorfa

Em muitos sólidos, os átomos ou moléculas que constituem o material estão agrupadas regularmente, ocupando pontos fixos no espaço. Estes pontos estão distribuídos em distâncias periódicas e a repetição infinita delas caracteriza uma rede cristalina(fig. 2.1a). Os sólidos cristalinos podem ser classificados nos seguintes sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, monoclinico, romboédrico e triclínico[3].

Em alguns sólidos existe uma carência ou falta de periodicidade na estrutura. Ou seja, a ordenação espacial é irregular, contrapondo-se ao estado cristalino como, por exemplo, um vidro ou um **amorfo**(fig. 2.1b).

Estes sistemas (i.e., materiais amorfos) constituem assunto de interesse no presente trabalho. Para isto, a seguir, apresentaremos sucintamente alguns dos principais métodos usualmente empregados na obtenção de um sólido amorfo.

Um sólido amorfo pode ser produzido através de solidificação rápida (*rapid quenching*) da fase no estado líquido. Como exemplo, vamos considerar ligas metálicas com

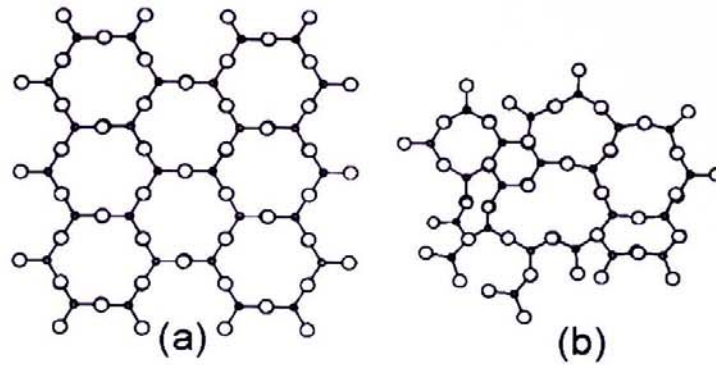


Figura 2.1: Diagrama esquemático de (a) rede cristalina (b) amorfo.

estrutura cristalina que são fundidas e, a partir da fase líquida, submetidas a uma solidificação rápida. Quando derretidas, as ligas possuem uma distribuição espacial aleatória dos átomos, cujas posições variam também no tempo. Se a liga é submetida a uma taxa de resfriamento suficientemente rápida, as posições atômicas são “congeladas” aleatoriamente dentro do sólido. A liga, quando submetida a um rápido resfriamento, deve seguir o seguinte critério: não atingir a temperatura de cristalização. A temperatura de cristalização, T_x , é aquela em que o sólido cristalino após derretido volta a sua estrutura original (cristalina) quando esfriado lentamente (taxa de resfriamento longa). Na solidificação rápida, a taxa de resfriamento é alta e a temperatura de cristalização é evitada, fazendo com que os átomos fiquem fixos em suas posições aleatórias.

A figura 2.2 mostra o caminho da reação para o método de solidificação rápida. Podemos observar na linha pontilhada, que a taxa de resfriamento é rápida o suficiente para não atingir a temperatura de cristalização, representada pelo caminho da cristalização na linha cheia. Tem-se deste diagrama que, se a taxa de resfriamento for longa, a curva da transição atinge a região da cristalização.

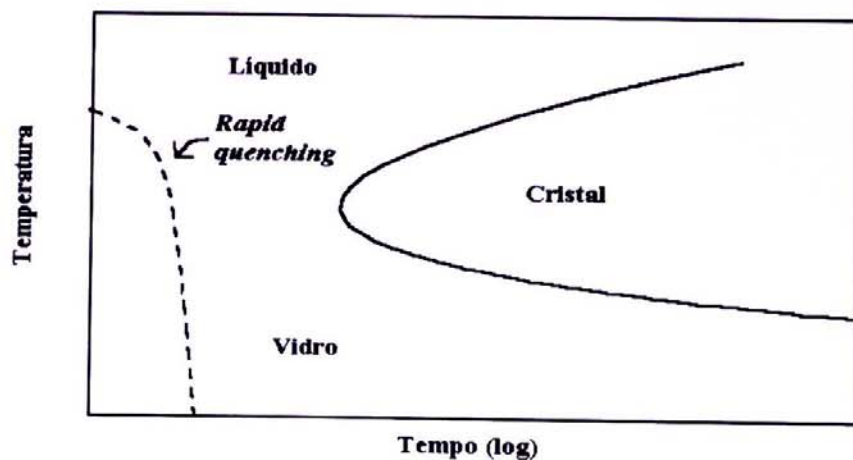


Figura 2.2: Diagrama de transição temperatura × tempo[4]

Os processos mais comumente empregados para a produção de ligas amorfas por solidificação ou rápida condensação são:

Melt Spinning

Neste processo, fitas de vidros metálicos são produzidas a partir do contato de uma liga metálica derretida, jateada sobre um cilindro em alta rotação, cuja superfície está a uma temperatura mais baixa que a liga fundente (em geral, temperatura ambiente (TA))(fig. 2.3).

Quando a liga derretida atinge o cilindro em rotação, ela sofre uma solidificação rápida tendo como produto uma fita amorfa.

A temperatura em que ocorre a produção da fita amorfa deve estar abaixo da temperatura de transição vítrea e abaixo da temperatura de cristalização. Isto deve ser feito para evitar a formação de uma fase cristalina que, inevitavelmente, competirá com

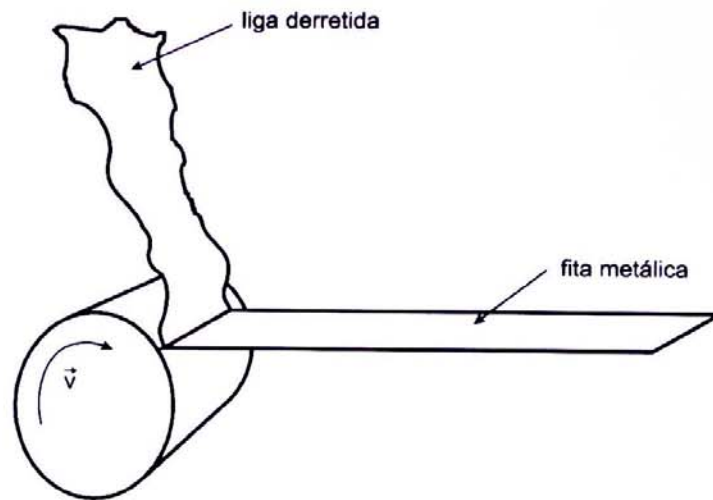


Figura 2.3: Desenho esquemático do *melt spinning*

a formação e crescimento da fase amorfa.

Splat Quenching

Este processo, semelhante ao *melt spinning* quanto à cinética de amorfização, consiste na produção de uma lâmina a partir de uma liga derretida que é submetida a uma prensagem rápida em prensas rígidas, e em baixa temperatura. A liga derretida também é solidificada rapidamente à uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, de forma a resultar em uma liga amorfa.

Sputtering

O *sputtering* ou pulverização catódica é o processo em que os átomos são retirados da superfície de um alvo sólido através do impacto de íons gasosos acelerados contra o alvo. A incidência de íons através de um plasma em câmara isolada, é que provoca a

colisão com os átomos do alvo(fig. 2.4). Estes átomos irão se depositar em um substrato, formando uma película ou filme.

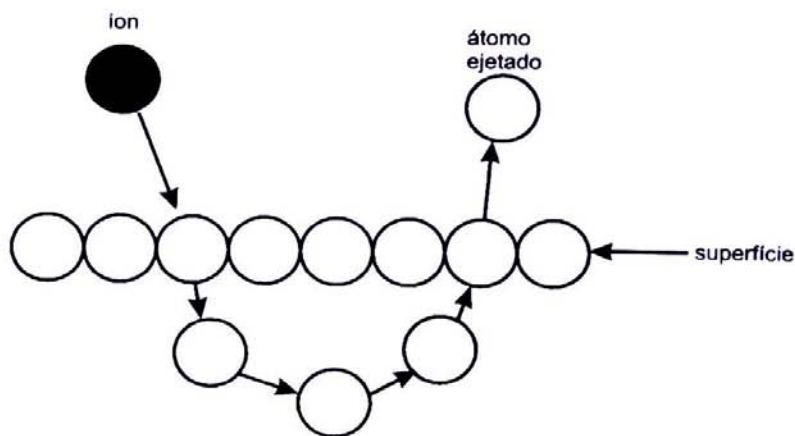


Figura 2.4: Esquema de colisão do íon com a superfície de um alvo sólido

As formas de pulverização catódica podem ser divididas em quatro categorias de processos de *sputtering*: *DC*, *RF*, *magnetron*, *reactive sputtering*[5].

Tratam-se, todos, de processos muito conhecidos na área de pesquisa e desenvolvimento de filmes, estando fartamente descritos na literatura. Por este motivo, não trataremos mais extensivamente destes métodos. Porém, é importante ressaltar que a liga amorfa é produzida quando os átomos retirados da superfície do alvo são depositados sobre um substrato “frio”. Em razão da “baixa” temperatura do substrato, ocorre uma rápida condensação, que pode resultar na formação de uma camada amorfa, dependendo do material que se está depositando.

Outros métodos de evaporação, como o *electron-beam*[6] ou *laser-ablation*, podem ser igualmente empregados para fabricar filmes amorfs, sempre aproveitando, como o próprio *sputtering*, a rápida condensação que ocorre no substrato.

Além dos métodos que empregam solidificação ou rápida condensação, ligas amorfas ou vidros metálicos podem, também, ser obtidos pelos seguintes métodos:

Mechanical Alloying

O método é um processo de moagem de alta energia, também conhecido por *ball milling*, onde pós de ligas cristalinas são levados à colisões com bolas de aço ou carboneto de tungstênio, dentro de uma câmara selada (fig. 2.5).

Neste processo os pós são deformados, partidos e mutuamente misturados durante as colisões das bolas.

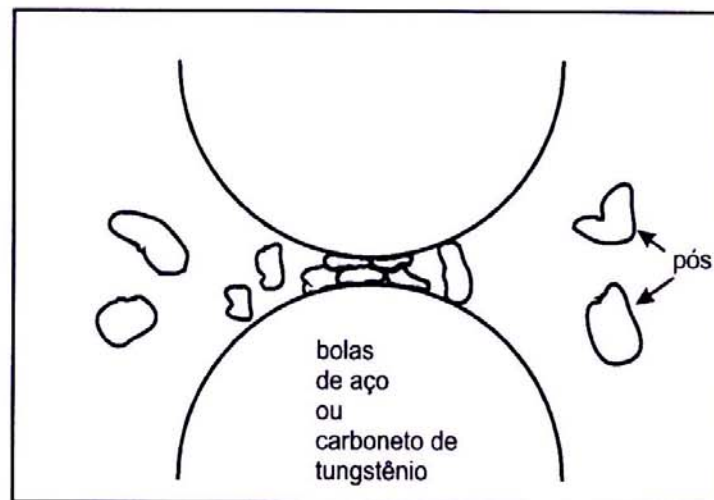


Figura 2.5: Desenho esquemático do processo de *ball milling* de uma mistura de pós metálicos

Se a temperatura máxima neste processo não alcançar a temperatura de cristalização, ao final deste processo o resultado será a formação de uma liga amorfa. Pós amorfos produzidos por este método tem uma distribuição de tamanhos de grãos em um intervalo de uns poucos microns acima de $50\ \mu\text{m}$.

Irradiação de Filmes Finos com Íons Energéticos (Ion Beam Mixing)

No processo, filmes multicamadas são irradiados com íons de gases nobres (Ar, Kr ou Xe) de alta energia, em baixas temperaturas ou em temperatura ambiente. Na irradiação, quando as trajetórias dos íons estão bem isoladas, cada íon incidente inicia uma cascata de colisões em torno desta trajetória. Átomos dentro do volume da cascata de colisões estarão móveis e experimentarão um rearranjo por um curto período de tempo, resultando em uma região de mistura próxima a superfície. Estima-se que no interior da cascata a temperatura seja muito alta, chegando até a liquefazer localmente a região irradiada. O resfriamento local rápido na região da cascata, preservando os defeitos introduzidos pela irradiação, podem amorfizar multicamadas e superfícies ou películas de compostos originalmente ordenados.

Um outro processo é aquele onde, através de um tratamento isotérmico, é possível, cumpridos alguns requisitos que apontaremos adiante, amorfizar uma mistura mecânica de dois elementos.

Devido à importância deste método no presente trabalho, esta técnica será descrita com mais detalhes a seguir.

2.2 Reação de Estado Sólido

Quando colocamos dois elementos em contato físico, no que chamamos de mistura mecânica, e submetemos este sistema binário a um tratamento térmico em uma temperatura “suficientemente alta”, pode ocorrer a interdifusão entre os diferentes elementos, produzindo uma mistura ou reação. Se esta reação é levada a efeito sem a fusão ou li-

quefação de qualquer dos elementos participantes é, então, chamada de Reação de Estado Sólido (RES).

Do ponto de vista termodinâmico, a RES se caracteriza por conduzir o sistema reagente a um estado termodinâmico com menor energia livre de Gibbs. Nisto, diferencia-se de processos como a mistura por feixe iônico (*Ion Beam Mixing*) e a fusão mecânica (*Mechanical Alloying*) por que, nestes processos, é possível ocorrer um aumento na energia livre de Gibbs do sistema.

A RES pode ser produzida em lâminas, pós prensados e em filmes finos. Neste último caso, a reação é induzida, geralmente, ou entre um filme monocamada e o substrato massivo, ou entre os vários estratos que compõem o filme, sem a participação do substrato na reação.

Para explicar melhor o processo de RES, vamos representar esquematicamente uma multicamada (fig. 2.6) constituída por um par genérico de elementos, A e B. Neste sistema, os dois elementos que participam da reação são levados ao contato na forma de camadas que foram depositadas alternadamente sobre um substrato inerte (não representado na figura).

Em um processo de deposição de multicamadas conduzido corretamente¹, espera-se que a reação ocorrida entre as camadas no momento da evaporação seja inexistente ou mínima. Também é importante, particularmente em um estudo de difusão ou reação interfacial, que a rugosidade da interface seja a menor possível.

Cumpridos essencialmente estes requisitos, modela-se a estrutura de multicamadas do filme como-depositado considerando interfaces planas e paralelas entre si, como esquematicamente representado na figura 2.6. Assim, idealmente, não há camada inter-

¹É necessário controlar a taxa de deposição bem como a temperatura do substrato.

facial reagida para um filme não tratado termicamente.

Submetendo o sistema a um tratamento térmico, durante um certo intervalo de tempo, pode ocorrer a reação entre as camadas monoelementares, dando início à formação e crescimento nas interfaces de um composto, $A_\beta B$, cristalino ou amorfo (fig. 2.6b).

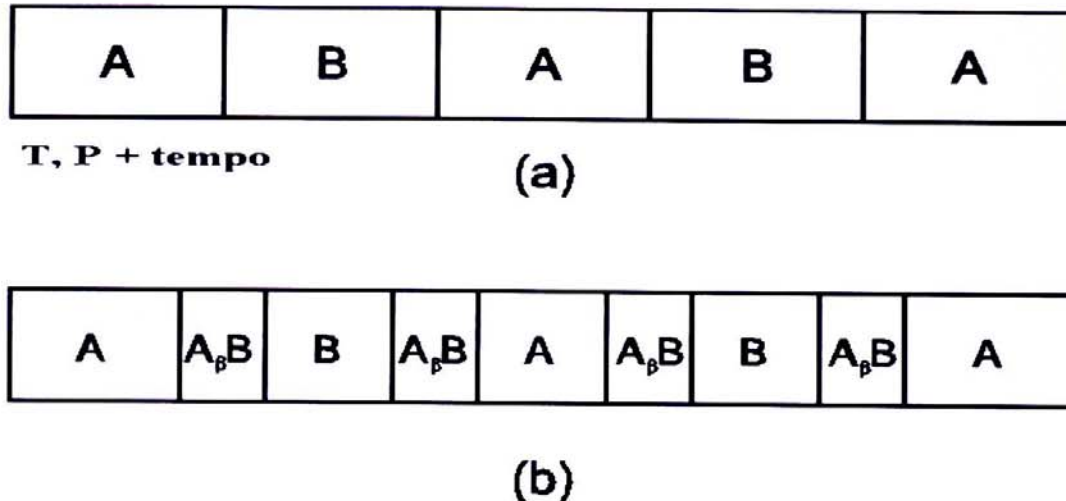


Figura 2.6: (a) filme multicamadas como-depositado; (b) filme reagido parcialmente

Qual a composição (β) escolhida pelo par, A e B, para se combinar a uma dada temperatura de reação, constitui o problema número um da RES.

Em princípio, esta primeira camada reagida pode crescer até a exaustão de um dos elementos presentes no filme. No entanto, outras possibilidades podem ser contempladas como, por exemplo, a formação de uma segunda camada reagida, com outra composição, e que passa a crescer depois que a primeira atinge uma certa espessura crítica[7, 8].

Além disto, quando a primeira camada é amorfa, uma cristalização “homogênea” pode ter lugar após um certo tempo de tratamento térmico.

Todas essas possibilidades são determinadas por critérios cinéticos e termodinâmicos.

micos. Os critérios termodinâmicos são representados, fundamentalmente, pelo diagrama de fases de equilíbrio e pelo diagrama de energia livre de Gibbs, expresso na temperatura de reação. Parâmetros termodinâmicos como, por exemplo, as energias livres das fases envolvidas na reação, temperaturas de cristalização das fases amorfas e outros, também são determinantes.

O vínculo cinético mais importante é representado pela difusividade na temperatura de reação.

A figura 2.7(a) mostra um hipotético diagrama de fases de equilíbrio para um binário A-B e o diagrama de energia livre de Gibbs para este sistema, a uma determinada temperatura (T_o).

Neste possível sistema, ocorre a formação de dois compostos de equilíbrio, $A_\beta B$ e $A_\gamma B$, estáveis em temperaturas inferiores a T_1 e T_2 , respectivamente. E, ainda, uma solução sólida B(A), com considerável intervalo de solubilidade e estável em amplo intervalo de temperatura.

Para interpretar termodinamicamente as possíveis reações de estado sólido que podem ocorrer neste sistema, lancemos mão do diagrama de energia livre conexo ao diagrama de fases anterior e esboçado para a temperatura T_o na figura 2.7(b).

A linha pontilhada representa a energia livre da mistura mecânica de A e B (multicamada como-depositada); curvas sólidas representam as energias livres dos compostos intermetálicos ($A_\beta B$ e $A_\gamma B$) e das soluções sólidas (A(B) e B(A))

Começemos pelo ponto O, que representa a energia livre de Gibbs do sistema não-reagido, em uma concentração intermediária.

Ao proceder à reação, ou interdifusão, a energia livre do sistema diminui através

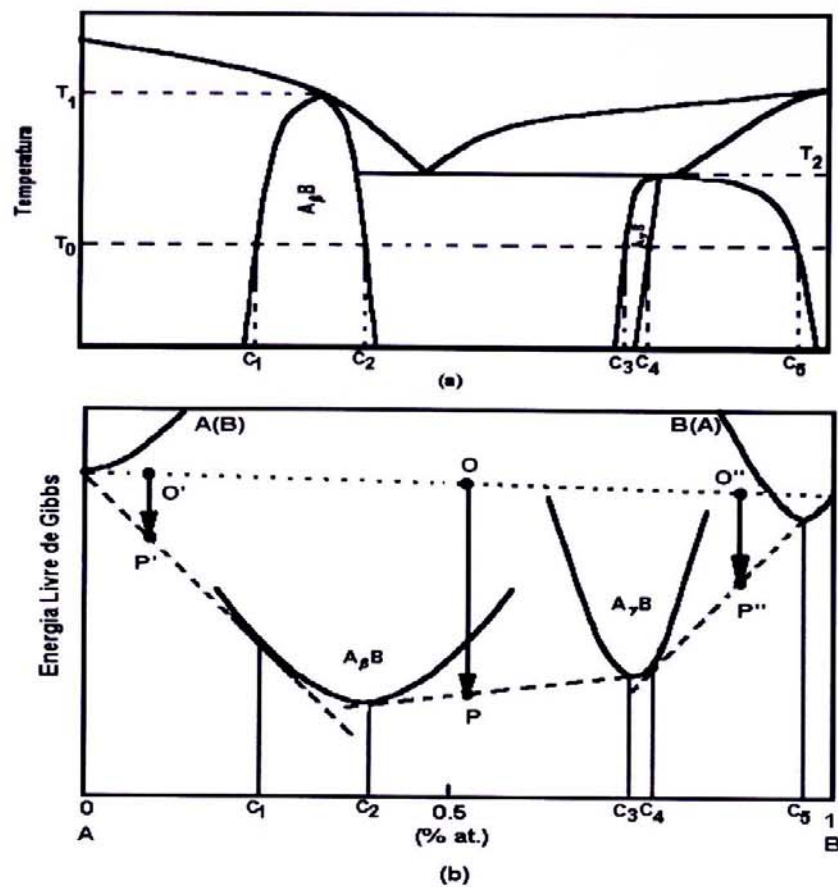


Figura 2.7: (a) Diagrama de fases de equilíbrio do sistema A-B (b) Diagrama de energia livre de Gibbs *vs* Composição para o sistema binário A-B, na temperatura T_0 .

da formação dos compostos de equilíbrio. Quando o sistema atinge o ponto P, todos os elementos já deverão ter reagido para a formação dos compostos em questão. A reta (tracejada) tangente comum às curvas de $A_\beta B$ e $A_\gamma B$ indica a coexistência dos dois compostos formados pela RES, com concentrações C_2 e C_3 , respectivamente. Pela regra da “alavanca”, utilizada para estimar as quantidades de duas fases em equilíbrio, que neste caso é indicada pela reta tangente a $A_\beta B$ e $A_\gamma B$, representa uma alavanca apoiada em P

com as frações em suas extremidades proporcionais às massas das duas fases, podendo-se determinar a fração relativa dos compostos formados. No caso exemplificado, conforme representado pelo ponto P, há uma quantidade maior do composto $A_\beta B$ em relação ao composto $A_\gamma B$.

Considerando agora o ponto O', este representa a energia livre de uma mistura onde a quantidade do elemento A é maior que a do elemento B ($\approx 90\%$ at. A).

Quando acontece reações nesta amostra rica em A, o sistema dirige-se ao ponto P', reduzindo a energia livre pela formação do composto $A_\beta B$ (com concentração C_1). Embora o ponto P' da reta tangente comum às curvas de A(B) e $A_\beta B$ seja aquele de mais baixa energia livre para esta concentração total da multicamada, note-se que resta elemento A não-reagido² e coexistindo com o composto formado.

Para uma multicamada com composição rica em B, acontece uma reação simétrica à anterior (i.e., simétrica àquela da multicamada rica em A). O sistema parte do ponto O'' até atingir o ponto P'' quando, então, compõe-se uma solução sólida B(A) (com composição C_5) e o composto $A_\gamma B$ (com composição C_4).

A formação e crescimento de compostos acontece, reafirme-se, quando levamos dois elementos ao contato e a partir de tratamento isotérmico induzimos a formação de uma mistura ou a ocorrência de uma reação interfacial.

Levando em conta o contato entre os elementos via filmes multicamadas, vamos considerar a formação de um novo composto entre as camadas depositadas da amostra, que ocorre como acima apontado.

Quando a reação acontece, os átomos do elemento A e do elemento B se misturam

²Verifique-se que a curva A(B) não cruza a reta da multicamada indicando assim, propositadamente, que B não se dissolve em A espontaneamente.

formando uma nova camada entre os elementos cristalinos puros. O crescimento resultará do transporte de átomos através desta nova camada para reagirem com os átomos do outro elemento cristalino. Tal crescimento dependerá, como veremos adiante, da espessura da camada.

Em alguns casos, por outro lado, os elementos de um sistema binário podem não reagir, embora tendo se “misturado”. Ou seja, uma outra possibilidade é a fragmentação na forma de pequenos grãos. As camadas podem se “quebrar”, destruindo a modulação original, e se misturar mutuamente na forma de agregados. Eventualmente, devido ao tratamento térmico pode ocorrer a difusão do elemento mais móvel no contorno do grão do menos móvel. Aqui, são diferentes processos da RES, na qual, existe efetivamente reação de natureza química.

2.3 Amorfização por Reação de Estado Sólido em Filmes Multicamadas.

Freqüentemente, o produto de uma Reação de Estado Sólido é um composto ou liga amorfa. Schwarz e Johnson[2] relataram pioneiramente, em 1983, a formação de fase amorfa por RES em filmes multicamadas de La-Au. Desde então, a amorfização por RES em filmes multicamadas tem sido verificada em uma grande variedade de sistemas metálicos binários[9-33].

Para que ocorra a formação e o crescimento da fase amorfa no filme é necessário que: (a) os dois elementos tenham um grande calor negativo de mistura no estado amorfo; (b) deve haver uma grande diferença na difusividade entre os elementos e destes com a fase amorfa.

Desta forma, quando existe uma força de direcionamento termodinâmico, o tra-

tamento térmico promove a reação pelo aumento da difusividade química.

A temperatura de reação deve estar abaixo da temperatura de cristalização da fase amorfa, para que o critério de rápida difusão possibilite a formação e crescimento da camada amorfa.

Resultados de TEM apresentaram uma estrutura geométrica simples do par de difusão, onde a amorfização se inicia em todos os contornos de grão internos. Estes resultados mostraram que a nucleação da amorfização ocorre em contornos de grão[21, 26].

A formação de fases amorfas nos filmes multicamadas também pode ser explicada usando um diagrama de energia livre de Gibbs. No diagrama (fig. 2.8), é mostrada a existência de três compostos, dois cristalinos ($A_\beta B$ e $A_\gamma B$) e outro amorfo (a-AB).

A forma (aproximadamente parabólica) da curva de energia da fase amorfa e a posição do ponto de mínima energia, próxima da composição 50% at., são representativas dos modelos teóricos existentes[8]. Estes modelos, no entanto, apresentam curvas que, via de regra, são inconsistentes com o que é observado experimentalmente[35, 36].

A interpretação termodinâmica é feita da mesma forma como na seção 2.2.

Assim, o ponto O representa a energia livre de uma multicamada como-depositada com concentração total de $\approx 50\%$ at. O segmento OP_o indica a direção a ser tomada pelo sistema para a formação das novas fases pela diminuição da energia livre.

Para uma composição suposta em torno de 50%at., o diagrama mostra que a formação de um filme completamente amorfo está contemplada no ponto P_o . Temos, ainda, que se houver a diminuição da energia para abaixo do ponto P_o , isto é, para P_4 , ocorrerá a formação dos dois compostos do sistema, sem a presença da fase amorfa.

No ponto P_1 , para uma multicamada de composição aproximada 75% at. de A,

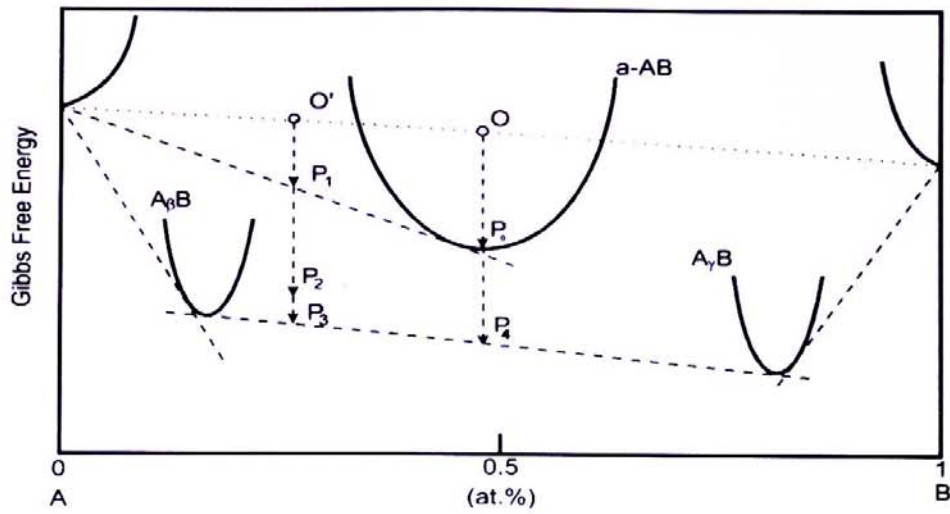


Figura 2.8: Diagrama de energia livre de Gibbs para um par genérico de elementos, A e B.

dá-se a formação apenas da fase amorfa. Reduzindo a energia para o ponto P_2 , o diagrama mostra a coexistência do composto $A_\beta B$ e da fase amorfa. No ponto P_3 o composto amorfo desaparece em favor da formação do composto $A_\gamma B$.

Em todos os processo acima, a reação de difusão ocorrerá se existir um gradiente da concentração dos elementos. Este gradiente de concentração resultará em um fluxo de átomos que está relacionado à lei de Fick:

$$j = -D\nabla C$$

que para uma substância isotrópica é dado por

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

onde j é o fluxo de átomos, D a difusividade, C a concentração e x a espessura. O sinal negativo do lado direito da equação significa que a difusão ocorre das regiões de maior concentração para as de menor concentração.

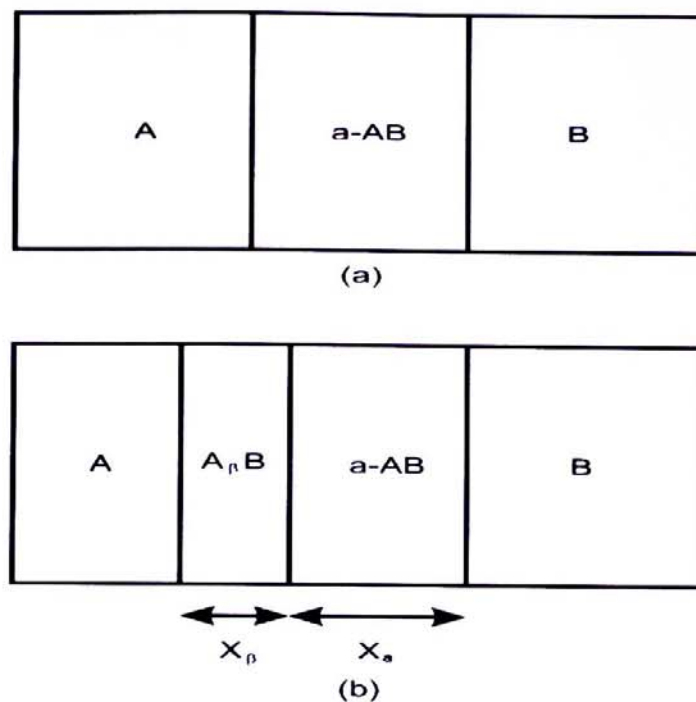


Figura 2.9: (a) Primeira camada (amorfa) formada por RES (b)camada amorfa + segunda camada formada (composto cristalino)

Em Reação de Estado Sólido em filmes multicamadas, a formação e crescimento começa com um dos compostos presentes no diagrama de fases de equilíbrio ou com um composto metastável[2, 9, 37, 12, 38, 39, 10, 40, 41, 13, 11, 42, 43, 18, 17, 15, 21, 34, 20, 23, 22, 19, 44, 45, 46, 24, 25, 35, 47, 26, 27, 28, 31, 33] . A formação do segundo composto ocorrerá quando o primeiro exceder uma “espessura crítica” ou quando uma das fases estiver esgotada (fig. 2.9).

2.4 Fases Interfaciais - Um modelo de crescimento

Como posto na Introdução, um problema fundamental da RES é como quantificar a(s) fase(s) reagida(s) na interface de um par de reação. A espessura da camada reagida é o parâmetro mais apropriado, embora isto remeta ao problema da planicidade das interfaces.

Assim, quando tratamos de RES, uma questão freqüentemente colocada é sobre a forma da superfície ou região de reação[25, 48, 49, 50, 51]. Uma aproximação freqüentemente utilizada, é desprezar a rugosidade das interfaces, considerando-as planas. Nesta perspectiva, existem vários modelos disponíveis na literatura, que descrevem o crescimento de camadas planas reagidas, em função de parâmetros cinéticos e termodinâmicos característicos de um determinado par de reação[26, 28, 35, 36, 47].

Um modelo teórico de crescimento planar extremamente conciso e elegante é aquele desenvolvido por Gösele e Tu[7]. Os resultados teóricos deste tratamento constituem um excelente paradigma na compreensão do fenômeno da RES. Por este motivo, vamos desenvolvê-lo neste capítulo, abordando-o em seus aspectos mais significativos.

Consideremos, a situação representada na figura 2.10, onde um composto $A_\beta B$ cresce entre os elementos A e B. Como indicado na figura, a linha tracejada é o perfil de concentração do elemento A, sem as barreiras de reação interfacial. Assim, temos para a concentração do elemento A nas interfaces os valores de equilíbrio $C_{\beta\alpha}^{eq}$ e $C_{\beta\gamma}^{eq}$. Com as barreiras de reação interfacial o gradiente de concentração que atravessa $A_\beta B$ é menor. Desta forma, temos $C_{\beta\alpha} < C_{\beta\alpha}^{eq}$ e $C_{\beta\gamma} < C_{\beta\gamma}^{eq}$.

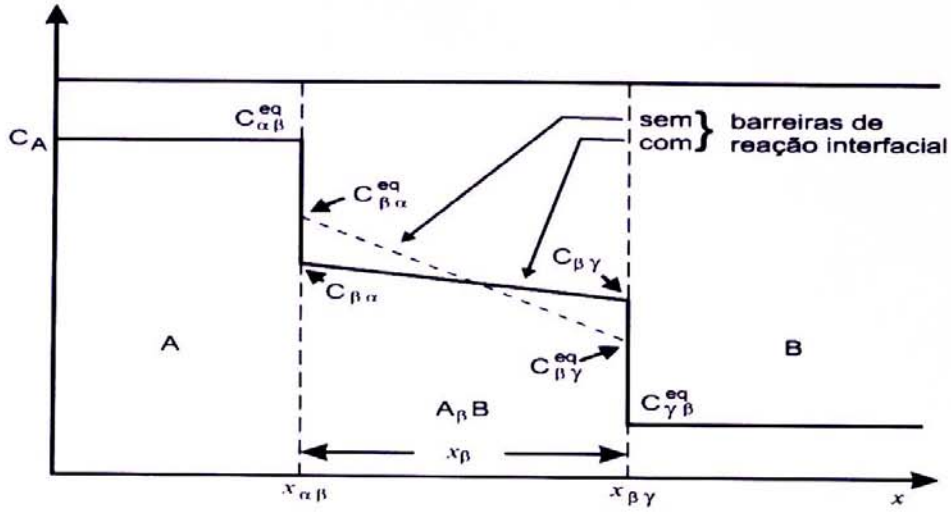


Figura 2.10: diagrama esquemático de perfil de concentração.

Da lei de Fick, para uma substância isotrópica, escrevemos:

$$\begin{aligned}
 j_{\beta}^A &= -D_{\beta} \left(\frac{dC_{\beta}^A}{dc} \right)_{\beta\alpha} = -D_{\beta} \left(\frac{dC_{\beta}^A}{dc} \right)_{\beta\gamma} \\
 &= D_{\beta} \frac{(C_{\beta\alpha} - C_{\beta\gamma})}{x_{\beta}}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

O fluxo j_{β}^A pode ser expresso em termos das constantes de reação $\kappa_{\beta\alpha}$ e $\kappa_{\beta\gamma}$ nas duas interfaces como

$$\begin{aligned}
 j_{\beta}^A &= \kappa_{\beta\alpha} (C_{\beta\alpha}^{eq} - C_{\beta\alpha}) \\
 j_{\beta}^A &= \kappa_{\beta\gamma} (C_{\beta\gamma}^{eq} - C_{\beta\gamma})
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

A mudança na espessura x com o tempo é dada por:

$$\begin{aligned}
 (C_{\alpha\beta}^{eq} - C_{\beta\alpha}) \frac{dx_{\alpha\beta}}{dt} &= D_{\beta} \left(\frac{dC_{\beta}^A}{dx} \right)_{\beta\alpha} \\
 (C_{\beta\gamma}^{eq} - C_{\gamma\beta}) \frac{dx_{\beta\gamma}}{dt} &= D_{\beta} \left(\frac{dC_{\beta}^A}{dx} \right)_{\beta\gamma}
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

onde, D_β é o coeficiente de interdifusão química e os índices $\alpha\beta$ e $\beta\gamma$ são referentes às interfaces em $x_{\alpha\beta}$ e $x_{\beta\gamma}$, respectivamente.

A combinação das equações resulta em

$$\frac{dx_\beta}{dt} = \frac{G_\beta \Delta C^{eq} \beta \kappa_\beta^{eff}}{\left(1 + \frac{x_\beta \kappa_\beta^{eff}}{D_\beta}\right)} \quad (2.4)$$

onde

$$G_\beta = \Omega_o (1 + \beta)^2 \left(\frac{1}{\alpha - \beta} + \frac{1}{\beta - \gamma} \right) \quad (2.5)$$

Fazendo uma mudança de variáveis com

$$x_\beta^* = \frac{D_\beta}{\kappa_\beta^{eff}}$$

obtemos

$$\frac{dx_\beta}{dt} = \frac{G_\beta \Delta C^{eq} \beta \kappa_\beta^{eff}}{\left(1 + \frac{x_\beta \kappa_\beta^{eff}}{x^*}\right)} \quad (2.6)$$

Temos ainda que considerar os casos onde $x_\beta \gg x_\beta^*$ e $x_\beta \ll x_\beta^*$. Assim,

$$\frac{dx_\beta}{dt} \approx \begin{cases} G_\beta \Delta C^{eq} \beta \kappa_\beta^{eff} & \text{para } x_\beta \ll x_\beta^* \\ G_\beta \Delta C^{eq} \beta \frac{D_\beta}{x_\beta} & \text{para } x_\beta \gg x_\beta^* \end{cases} \quad (2.7)$$

Integrando obtemos

$$x_\beta \propto t \text{ para } x_\beta \ll x_\beta^* \quad (2.8)$$

$$x_\beta \propto \sqrt{t} \text{ para } x_\beta \gg x_\beta^* \quad (2.9)$$

Assim, a cinética de crescimento de um composto é determinado por uma combinação de dois tipos de processos:

- pela difusão da matéria através do composto, quando o fluxo diminui com o aumento da espessura da camada. Este processo de difusão é conhecido como **reação controlada por difusão** e a espessura x_β cresce proporcional à $\sqrt{t}$;

- pelo rearranjo dos átomos nas interfaces que pode envolver um barreira de reação, onde o processo que controla a cinética das barreiras de reação interfacial é conhecido como **difusão controlada por reação na interface**. A espessura da camada reagida (x_{β}) aumenta linearmente com o tempo.

A evolução do sistema, quando da presença simultânea de um segundo composto, também é abordada por Gösele e Tu[7, 8]. Os cálculos são mais extensos que aqueles do caso simples anterior e, portanto, não os reproduziremos aqui. Sublinhe-se, porém, que os resultados deste segundo trabalho de Gösele e Tu são muito convenientes para analisar uma situação onde existem duas fases com crescimento competitivo (como na figura 2.9(b), por exemplo).

Capítulo 3

A espectroscopia Mössbauer

3.1 Absorção Ressonante Nuclear

Os estados excitados dos núcleos possuem tempos de vida média que variam da ordem de 10^{-18} s até vários anos, e podem ser determinados a partir de observações diretas de taxas de contagem ou através da detecção de coincidências nos intervalos de tempo entre raios β e γ emitidos.

Um estado excitado cuja vida média é τ , em geral, não pode ser representado por um único valor de energia. As transições nucleares de um estado excitado para o estado

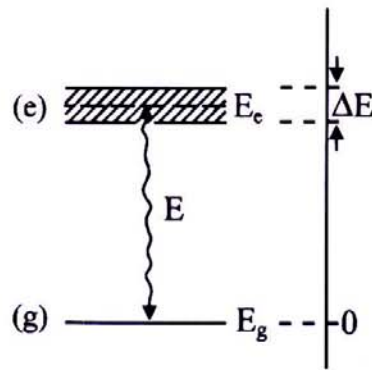


Figura 3.1: Diagrama de energia de transição de um estado excitado para o estado fundamental.

fundamental envolvem uma faixa de energia ΔE (fig. 3.1).

A incerteza na energia do estado relaciona-se com a incerteza na duração do sistema naquele estado de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (3.1)$$

A incerteza na energia, ΔE , corresponde a largura Γ da linha espectral de transição, na metade da intensidade máxima. Isto é, Γ é a largura natural para um decaimento gama (Fig. 3.2).

Neste caso, a linha de emissão (ou absorção) possui uma forma Lorentziana, ou de Breit-Wigner, e é dada pela equação [52]:

$$I(E) \sim \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.2)$$

onde E_0 é o valor mais provável para as energias emitidas.

Temos a considerar, ainda da equação 3.1, que a incerteza no tempo corresponde à vida média do estado nuclear excitado.

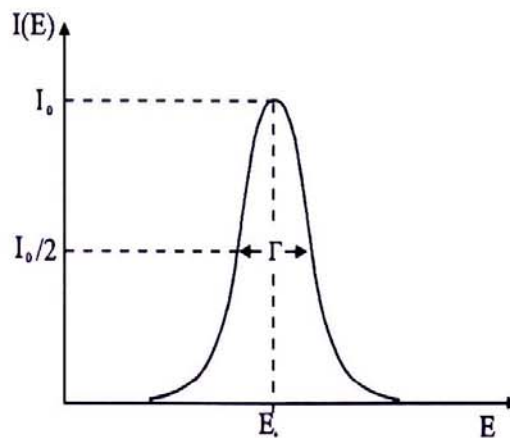


Figura 3.2: Linha espectral de transição nuclear. A intensidade $I(E)$ representa o número de fótons γ emitidos (ou absorvidos) em função da energia E da radiação.

Assim sendo, a equação 3.1 assume a seguinte forma:

$$\Gamma\tau = \hbar \quad (3.3)$$

Podemos observar na equação 3.3, que uma medida da largura natural resulta na determinação da vida média e vice-versa.

A largura natural de um estado excitado pode ser obtida a partir de um experimento envolvendo dois sistemas similares, um emissor e outro absorvedor. Neste experimento, consideramos que os dois sistemas não estão em movimento relativo. A emissão de um fóton pode resultar em uma absorção ressonante onde ambas as distribuições, da radiação emitida e da seção de choque para a absorção do fóton, apresentam as mesmas larguras naturais.

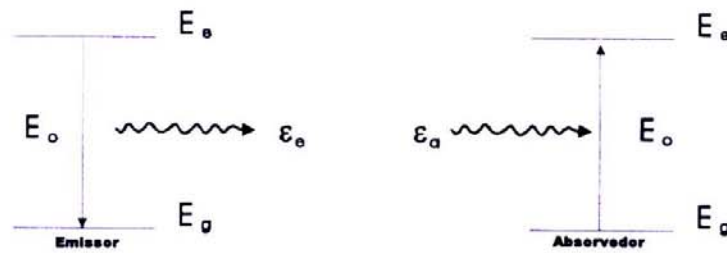


Figura 3.3: A absorção nuclear ressonante

Sob determinadas condições que explicitaremos adiante, um fóton emitido por decaimento γ pode ser absorvido por um núcleo (absorvedor), isótopo idêntico ao emissor. A figura 3.3 ilustra esta situação e mostra dois sistemas quânticos similares. Quando o emissor decai, emitindo um fóton com a energia necessária e suficiente para excitar o absorvedor, ocorre o que chamamos de absorção ressonante nuclear. Ressalte-se que a diferença de energia E_o deve ser exatamente a mesma ($\epsilon_e = \epsilon_a$) para os dois sistemas, emissor e absorvedor, para que a transferência ressonante do fóton ocorra.

Para o caso de um emissor e absorvedor livres, os dois sistemas devem sofrer recuo, resultando na alteração da energia do fóton.

Entretanto, o recuo de cada sistema faz com que as energias do fóton emitido ϵ_e e do absorvido ϵ_a sejam diferentes um do outro e de E_o . Tal diferença afeta a ressonância do sistema.

Vamos examinar o efeito de recuo do sistema durante a emissão de um fóton gama (γ) (fig. 3.4). No processo de emissão do fóton temos:

$$X^* \rightarrow X + \gamma$$

onde X^* é o sistema no estado excitado, X o sistema no estado fundamental e γ o fóton emitido.

De acordo com o princípio da conservação da energia e do momentum linear , obtém-se a equação

$$E_e = E_g + \epsilon_e + \frac{p_{ne}^2}{2M} \quad (3.4)$$

onde ϵ_e é a energia do fóton emitido e p_{ne} é o momentum linear do núcleo.



Figura 3.4: Efeito de recuo devido à emissão de um fóton gama

Aplicando, agora, o princípio de conservação do momentum linear, $p_N = -p_\gamma$, e sabendo que o momentum do fóton é dado por $p_\gamma = \frac{\epsilon_e}{c}$, temos

$$\begin{aligned} E_e - E_g - \epsilon_e - \frac{\epsilon_e^2}{2Mc^2} &= 0 \\ 2Mc^2E_o - 2Mc^2\epsilon_e - \epsilon_e^2 &= 0 \end{aligned}$$

A solução para as energias do fóton é dada pela raiz

$$\begin{aligned}\epsilon_e &= \frac{-2Mc^2 + \sqrt{4M^2c^4 + 4 \times 2Mc^2E_o}}{2} \\ &= -Mc^2 \left[\left(1 + \frac{2E_o}{Mc^2} \right)^{1/2} - 1 \right]\end{aligned}$$

Expandindo o termo da raiz temos

$$\epsilon_e \approx -Mc^2 \left[\frac{E_o}{Mc^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{E_o}{Mc^2} \right)^2 \right] \quad (3.5)$$

$$\epsilon_e = E_o - \frac{E_o^2}{2Mc^2} \quad (3.6)$$

Podemos observar que a energia do fóton é menor que a energia de transição por um fator de energia cinética ($K=E_o^2/2Mc^2$) do sistema X.

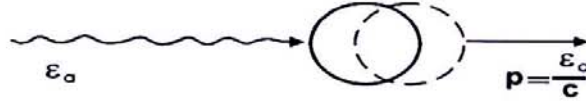


Figura 3.5: Sistema em recuo após a absorção do fóton

De forma similar ao processo de emissão do fóton, temos para a absorção que

$$E_g = E_e + \epsilon_a + \frac{p^2}{2M} \quad (3.7)$$

onde $p = p_{na}$ é o momentum do fóton absorvido (ϵ_a/c). Assim, resulta:

$$\epsilon_a^2 + 2Mc^2\epsilon_a + 2Mc^2E_o = 0 \quad (3.8)$$

e a solução para a energia do fóton absorvido é dada por

$$\epsilon_a = E_o + \frac{E_o^2}{2Mc^2} \quad (3.9)$$

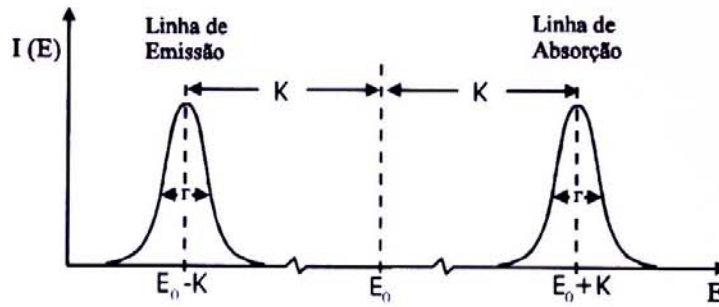


Figura 3.6: Distribuição da energia dos fótons emitidos e absorvidos

Vemos, então, que devido ao efeito de recuo, a energia do fóton absorvido é maior que a energia de transição por um fator igual à energia cinética do sistema em recuo.

A figura 3.6 nos mostra os espectros de emissão e absorção, para uma energia de transição E_0 , considerando a ocorrência de recuo. É claro que a absorção ressonante ocorre somente quando os dois picos mostrados na figura têm superposição. Entretanto, a energia cinética de recuo

$$K = \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \quad (3.10)$$

em geral é muito maior que a largura natural gama e a radiação ressonante não pode ser observada nestas condições (i.e., com recuo).

3.2 O Efeito Mössbauer

Rudolf L. Mössbauer, quando trabalhava em sua tese de doutorado, durante a tentativa de medir o tempo de vida do ^{191}Ir através do alargamento térmico observou que, ao contrário do que era esperado, a absorção ressonante nuclear não era mais eficientemente obtida por este processo. A idéia vigente na época era que quando houvesse a diminuição da temperatura, as linhas de transição se estreitassem em razão da menor

perda efetiva do alargamento Doppler. O que acontecia, na verdade, era que o efeito de ressonância aumentava com o decréscimo da temperatura, tanto da fonte como do absorvedor.

Assim foi descoberta a absorção ressonante sem recuo e que ficou conhecida como **Efeito Mössbauer**.

Segundo a interpretação de Mössbauer, existe uma probabilidade f , que aumenta com a diminuição da temperatura, do estado quântico da rede permanecer inalterado durante a transição nuclear. Este fator descreve a fração de recuo das transições nucleares ocorridas e é um fator determinante na absorção nuclear ressonante.

Ainda de acordo com Mössbauer, a análise da emissão e espalhamento dos raios gama pelos átomos ligados nos sólidos pode ser entendido através de três casos diferentes: (1) quando a energia de recuo do átomo livre é grande comparada à energia de ligação do átomo no sólido resultando na retirada do átomo da rede, (2) quando a energia de recuo do átomo livre é maior que a energia característica das vibrações de rede e menor que energia de deslocamento, o átomo continuará na rede e dissipará sua energia de recuo pelo aquecimento da rede e (3) quando a energia de recuo é menor que a energia do fónon, resultando em um aumento do espalhamento dos raios gama em baixa temperatura. Este último evento é o que, de fato, foi pioneiramente observado por Mössbauer, embora previsões teóricas dessem conta do fenômeno desde 1929[54].

Este efeito pode ser entendido tomando como exemplo um sólido de Einstein. Em algum instante, o sólido pode ser caracterizado pelos números quânticos de seus osciladores. As únicas mudanças possíveis em seu estado são um aumento ou diminuição dos números quânticos. Estes correspondem à absorção ou emissão de quanta de energia

$\hbar\omega$. A emissão de um raio gama é acompanhada pela transferência de múltiplos inteiros da energia do fonon $(0, \pm\hbar\omega, \pm2\hbar\omega, \dots)$ para a rede.

Quando uma média é tomada sobre muitos processos de emissão, a energia transferida por emissão é exatamente a energia de recuo do átomo livre. Desta forma a fração de eventos, f , que ocorre sem a excitação da rede para $E_R \ll \hbar\omega$ pode ser escrita na forma

$$E_R = (1 - f)\hbar\omega \quad (3.11)$$

ou

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar\omega} \quad (3.12)$$

f é freqüentemente chamado coeficiente Mössbauer

Uma outra forma equivalente para a determinar fração de energia transferida por emissão pode ser melhor analisado tomando como exemplo o processo de espalhamento de raios-X sem excitação da rede. A expressão para a fração no processo de espalhamento é[53]:

$$f = \exp \left[-\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \langle x^2 \rangle \right] = \exp \left[-k^2 \langle x^2 \rangle \right], \quad (3.13)$$

onde λ é o comprimento de onda e $k = 2\pi/\lambda = E\hbar/c$, e $\langle x^2 \rangle$ é a amplitude de vibração quadrática média do emissor.

A expressão para a fração de recuo livre pode ser comparada com a expressão derivada do sólido de Einstein, onde $k^2 \langle x^2 \rangle \ll 1$. Expandindo a equação 3.13 temos:

$$f \approx 1 - k^2 \langle x^2 \rangle,$$

e, das propriedades do oscilador harmônico[53]:

$$\langle x^2 \rangle = (\Delta x)^2 \quad (3.14)$$

$$\langle p^2 \rangle = (\Delta p)^2 \quad (3.15)$$

$$\Delta p \Delta x = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \quad (3.16)$$

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2M} = \frac{1}{2} E_{total} = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega,$$

desta forma, resulta:

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar \omega} (1 + 2n)$$

Em baixas temperaturas, onde $n = 0$, a equação acima se reduz à equação 3.12.

Em um experimento Mössbauer (fig. 3.7) a fonte se movimenta em relação ao absorvedor. A velocidade com que a fonte se movimenta é variada de forma controlada, tal que a energia do raio gama emitido mude devido ao efeito Doppler.

Os espectros Mössbauer são obtidos por transmissão dos raios gama que passam pela amostra ou pela contagem dos elétrons que são ejetados da amostra. Na espectroscopia Mössbauer de transmissão, quando ocorre a ressonância, o número de contagens diminui resultando no espectro mostrado na figura 3.8a. Uma outra forma de se obter os espectros Mössbauer é quando o raio γ emitido pela fonte é absorvido, a energia adquirida pode ser liberada pelo núcleo absorvedor na forma de (re)emissão de um fóton γ , ou pela emissão de um elétron de uma camada mais interna do átomo. Os elétrons ejetados são denominados elétrons de conversão. Por este motivo, quando o efeito Mössbauer é medido através desta metodologia, é denominado Efeito Mössbauer por Elétrons de Conversão ou, no inglês, *Conversion Electron Mössbauer Effect* ("CEMS"). O espectro resultante dos elétrons emitidos, onde as contagens aumentam, é mostrado na figura 3.8b.

No início, a espectroscopia Mössbauer ficou restrita a física nuclear de baixas energias, como por exemplo, para a determinação dos tempos de vida dos estados excitados

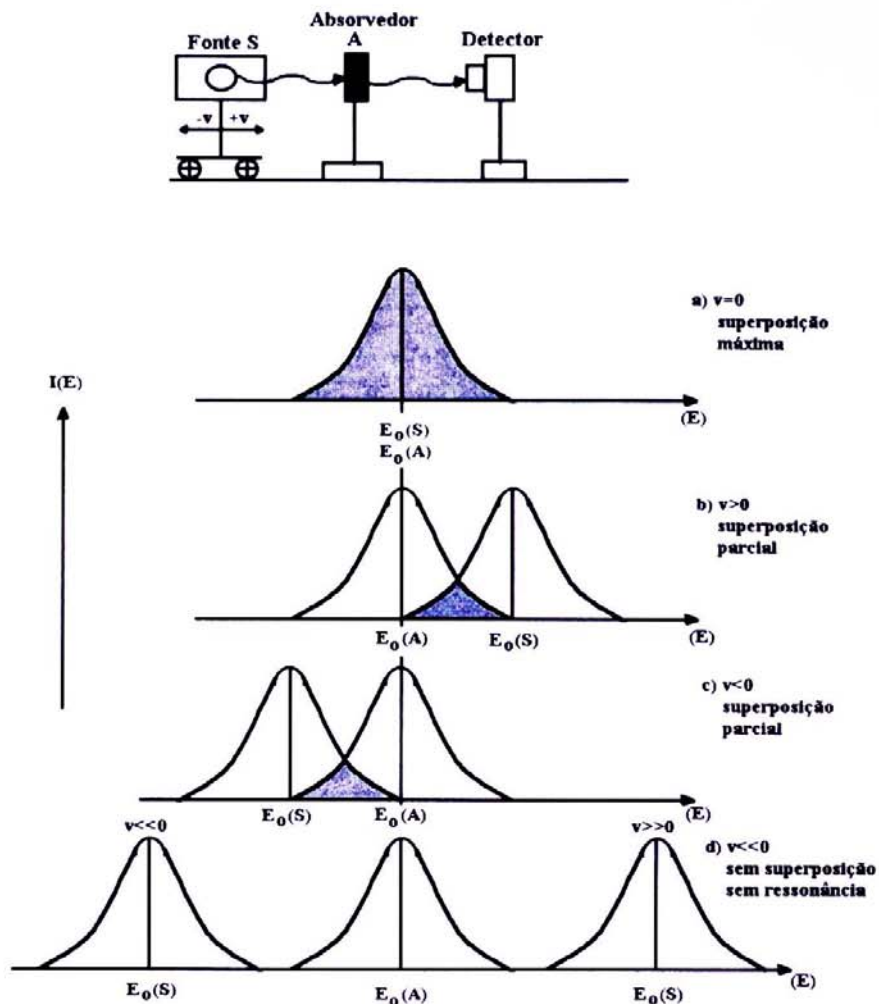


Figura 3.7: Ilustração de um arranjo experimental para absorção ressonante[52]

e dos momentos magnéticos nucleares[52]. O fenômeno de absorção ressonante, no entanto, desenvolveu-se rapidamente como uma técnica de espectroscopia de alta sensibilidade, com mudanças em energias da ordem de 10^{-8} eV.

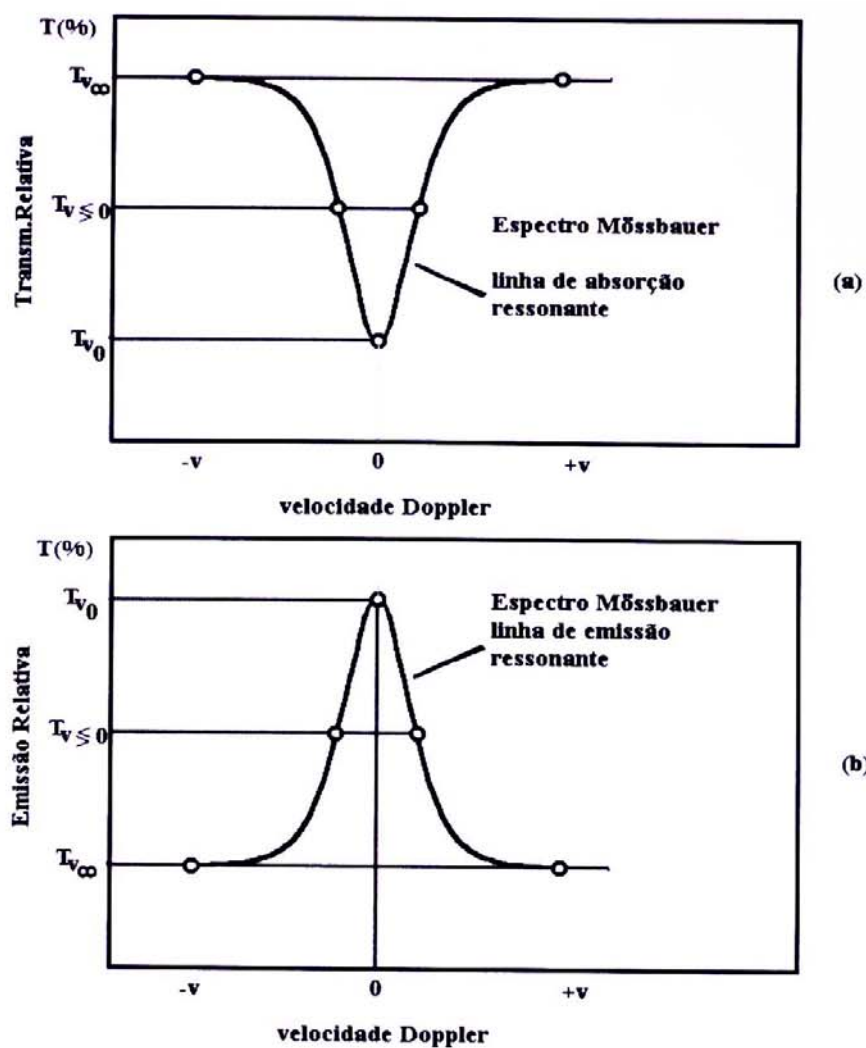


Figura 3.8: Ilustração de um arranjo experimental para absorção ressonante[52]

3.3 Interações Hiperfinas

Os núcleos, de uma forma geral, estão “mergulhados” em campos elétricos e magnéticos produzidos pelas camadas de elétrons e pelas cargas da vizinhança mais próxima (átomos vizinhos). Além disso, são positivamente carregados e podem apresentar vários

tipos de momentos nucleares. Estes momentos nucleares podem interagir com os campos elétricos e magnéticos da região nuclear e perturbar os níveis nucleares de energia. A alteração nos níveis nucleares de energia chama-se *interação hiperfina nuclear*. Esta interação desloca os níveis nucleares de energia ou, ainda, desdobra níveis degenerados em subníveis sem, no entanto, desviar a centróide do multipletto hiperfino [52]. O número de estados hiperfinos é dado por $(2I+1)$ [55].

Na espectroscopia Mössbauer, três tipos mais importantes de interações são consideradas: o deslocamento isomérico, o desdobramento quadrupolar e a interação magnética.

As duas primeiras são de natureza eletrostática e provêm da interação entre a distribuição de carga nuclear e o campo elétrico existente na região nuclear.

Do eletromagnetismo clássico, sabemos que a interação entre uma distribuição de carga e o campo na qual ele está mergulhado é dada por[52]

$$E = \frac{2}{3}\pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho_n(r)r^2 d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau \quad (3.17)$$

A interação magnética, por outro lado, é consequência da interação entre o dipolo magnético nuclear e o campo magnético eventualmente existente na região nuclear. Estas interações serão descritas, adiante, com maior detalhe.

3.4 Deslocamento Isomérico

O núcleo é rodeado e penetrado por cargas eletrônicas com as quais ele interage. A energia de interação pode ser calculada considerando um núcleo esférico, uniformemente carregado. Uma mudança na densidade dos elétrons s , tal como deve resultar de uma mudança na camada de valência irá alterar a interação coulombiana. Isto se manifestará

como um deslocamento nos níveis nucleares. Este efeito faz parte da estrutura hiperfina e está relacionado à interação de monopolo elétrico. O termo deslocamento isomérico é mais usado por que o efeito depende da diferença dos raios nucleares dos estados fundamental e excitados[53].

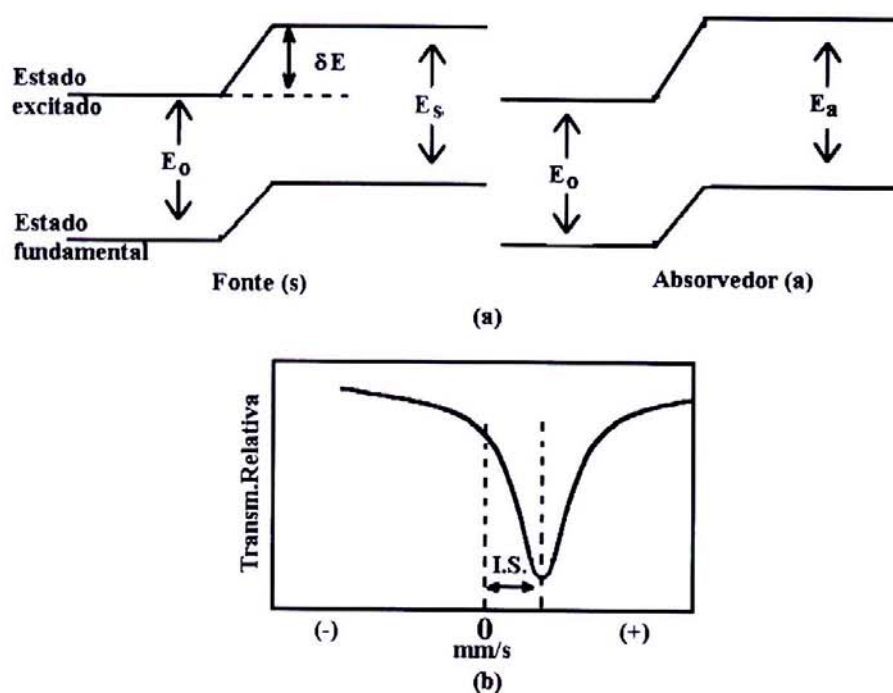


Figura 3.9: Diagrama esquemático do deslocamento isomérico dos níveis nucleares (a) e o espectro resultante (b)

Como dissemos acima, o deslocamento de um nível nuclear pode ser calculado considerando o núcleo como uma esfera carregada uniformemente de raio R e densidade de carga eletrônica, ρ , uniforme sobre dimensões nucleares. Assim temos, no deslocamento de um nível nuclear, temos que determinar a diferença entre as energias do estado fundamental e excitado δE .

Inicialmente, porém, representemos a energia de interação eletrostática de um estado nuclear como[53]:

$$\begin{aligned}
 \delta E &= \int_0^\infty \rho(V - V_{pt}) 4\pi r^2 dr \\
 &= 4\pi\rho \frac{Ze}{R} \int_0^R \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr \\
 &= -\frac{2\pi}{5} \rho Ze R^2 = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)|^2 R^2
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

onde

$$V_{pt} = \frac{Ze}{r} \quad p/ \quad r \geq R \tag{3.19}$$

e

$$V = \frac{Ze}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} \right] \quad p/ \quad r \leq R \tag{3.20}$$

e $-e|\psi(0)|^2$ é uma expressão equivalente para a densidade de carga eletrônica ρ .

Esta expressão mostra que a energia eletrostática do núcleo é função de seu raio nuclear. Em geral, a expressão acima será diferente para cada estado ou nível de energia. Como a energia do raio gama resultante das transições é representada pela diferença na energia do núcleo nos dois estados, os quais diferem apenas no raio nuclear, fica esta energia dada por

$$\delta E_e - \delta E_f = \frac{2\pi}{5} Ze |\Psi|^2 (R_e^2 - R_f^2) \tag{3.21}$$

Em um experimento Mössbauer, comparamos a energia de transição nuclear de uma fonte e de um absorvedor. Esta diferença relativa é obtida fazendo a diferença da expressão acima em função da fonte e do absorvedor.

Desta forma temos para o deslocamento isomérico:

$$I.S. = \frac{2\pi}{5} Ze [|\Psi_a(0)|^2 (R_e^2 - R_f^2) - |\Psi_s(0)|^2 (R_e^2 - R_f^2)]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2\pi}{5} Ze (R_e^2 - R_f^2) (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2) \\
&= \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2)
\end{aligned} \tag{3.22}$$

onde $\delta R = R_e - R_f$ e $R_e + R_f = 2R$.

Esta equação consiste de dois fatores. O primeiro contém um parâmetro nuclear, em particular, a diferença entre os raios dos isômeros (i.e., entre os estados excitado e fundamental). E, o segundo, contém a densidade de carga eletrônica no núcleo, que, basicamente, é um parâmetro atômico ou químico, desde que seja afetado pelo estado de valência do átomo[53].

O fator nuclear $\delta R/R$ pode ser positivo ou negativo. Para $\delta R/R$ positivo, um deslocamento isomérico positivo indica um aumento na densidade de cargas eletrônicas no núcleo vindo da fonte pra o absorvedor. Quando $\delta R/R$ é negativo, um deslocamento isomérico positivo implica que a densidade de cargas eletrônica no núcleo absorvedor é menor que no núcleo fonte[52].

3.5 Desdobramento Quadripolar

Esta interação está relacionada ao segundo termo da interação eletrostática da equação 3.17. Quando o núcleo possui simetria esférica, o momento de quadrupolo é zero e, desta forma, o segundo termo da equação 3.17, que representa a interação de quadrupolo desaparece. Esta interação também desaparece quando os elétrons e as cargas da rede estão arranjadas em simetria esférica. Isto, por que a interação de quadrupolo elétrico ocorre apenas se existe um momento de quadrupolo e, simultaneamente, um gradiente de campo elétrico diferente de zero no núcleo.

O termo gradiente de campo elétrico, GCE, é dado por

$$GCE = \nabla E = -\nabla \nabla V = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix}$$

onde,

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} = q (3i_j - r^2 \delta_{ij}) r^{-5}, \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.23)$$

são as nove componentes do tensor 3×3 e que, devido à forma simétrica do tensor (i.e., $V_{ij} = V_{ji}$), reduzem-se a somente cinco componentes.

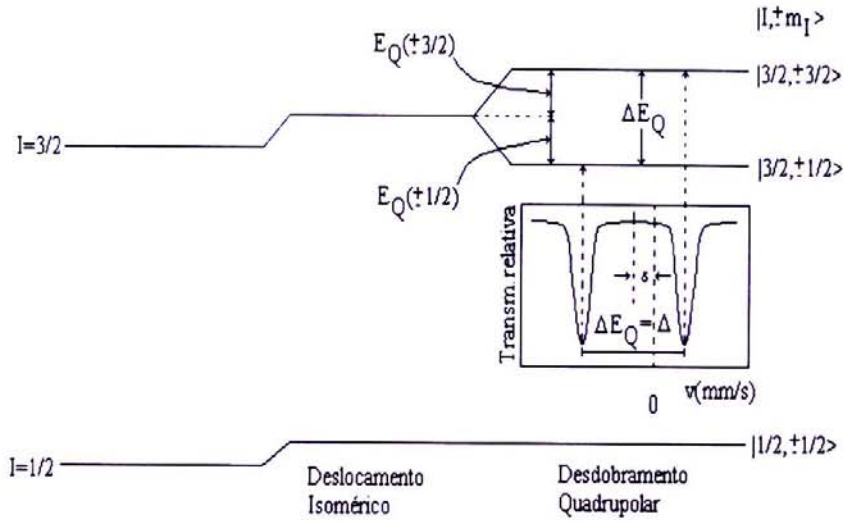


Figura 3.10: Diagrama esquemático dos níveis de energia, representado o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar, e o espectro Mössbauer resultante

Representando o GCE no sistema de eixos principais, ou seja, como um tensor diagonal, e considerando a equação de Laplace, o GCE resulta num tensor de traço nulo, isto é:

$$\sum_i V_{ii} = 0, \quad i = x, y, z \quad (3.24)$$

Escolhendo o eixo principal de tal forma que

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|, \quad (3.25)$$

podemos especificar o gradiente de campo elétrico por dois parâmetros independentes: V_{zz} , que algumas vezes é denotado como eq (e = carga do próton), e o parâmetro de assimetria, η , definido como

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (3.26)$$

As duas fontes que podem contribuir para o gradiente de campo elétrico total são: as cargas de íons que rodeiam o átomo Mössbauer com simetria não-cúbica, normalmente chamada contribuição de rede, e a distribuição de elétrons anisotrópica na camada de valência do átomo Mössbauer, normalmente chamada contribuição de elétrons de valência.

Se a distância r_i e os ângulos ϕ_i e θ_i de todas as n contribuições dos íons i em relação ao átomo Mössbauer são conhecidas a partir de estudos da estrutura do cristal, e as cargas q_i são designadas aos íons, podemos expressar para a contribuição de rede[52]:

$$\begin{aligned} (V_{zz})_{lat} &= \sum_{i=1}^n q_i r_i^{-3} (\cos^2 \theta_i - 1), \\ \eta_{lat} &= \frac{1}{(V_{zz})_{lat}} \sum_{i=1}^n q_i r_i^{-3} \sin^2 \theta_i \cos 2\phi_i \end{aligned} \quad (3.27)$$

A contribuição da rede não é a efetiva contribuição de campo elétrico sentida pelo núcleo. Na verdade, a camada de elétrons do átomo Mössbauer é distorcida por uma interação eletrostática com a distribuição não-cúbica de cargas nas vizinhanças da rede cristalina. Desta forma, a contribuição de rede será modificada. Este fenômeno é chamado efeito *anti-shielding*, e representa a contribuição de rede multiplicada pelo fator $(1 - \gamma_\infty)$. Este fator amplifica a contribuição de rede nos compostos de ferro por um fator de aproximadamente 10.

A contribuição dos elétrons de valência $(V_{zz})_{val}$ vem das populações anisotrópicas de elétrons nos orbitais moleculares entre os átomos Mössbauer e as coordenadas dos ligandes.

A contribuição dos elétrons de valência pode ser expressa por

$$(V_{zz})_{val} = -e \sum_i \langle \Psi_i | (3\cos^2\theta - 1) r^{-3} | \Psi_i \rangle \quad (3.28)$$

onde,

$$\langle r^{-3} \rangle = \int R(r) r^{-3} R(r) r^2 dr \quad (3.29)$$

Das equações 3.28 e 3.29, podemos obter:

$$(V_{zz})_{val} = -e \sum_i \langle \Psi_i | 3\cos^2\theta - 1 | \Psi_i \rangle \langle r^{-3} \rangle \quad (3.30)$$

O gradiente de campo elétrico total envolvendo, as contribuições de rede e de valência, podem ser descritas pelas equações

$$\begin{aligned} V_{zz} &= (1 - \gamma_\infty) (V_{zz})_{lat} + (1 - R) (V_{zz})_{val} \\ \eta &= \frac{1}{V_{zz}} [(1 - \gamma_\infty) (V_{zz})_{lat} \eta_{lat} + (1 - R) (V_{zz})_{val} \eta_{val}] \end{aligned} \quad (3.31)$$

A interação entre o momento de quadrupolo elétrico e o gradiente de campo elétrico pode ser expresso pelo Hamiltoniano[53]

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{Q} \cdot \widehat{\nabla E} \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left[3\hat{\mathbf{I}}_z^2 - I(I + 1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \end{aligned} \quad (3.32)$$

onde I é o número quântico de spin nuclear, $\hat{\mathbf{I}}$ é o operador de spin nuclear, $\hat{\mathbf{I}}_\pm = \hat{\mathbf{I}}_x \pm \hat{\mathbf{I}}_y$ são os operadores que levantam ou abaixam (operadores de desvio) e $\hat{\mathbf{I}}_x, \hat{\mathbf{I}}_y, \hat{\mathbf{I}}_z$ são

os operadores das projeções de spin nuclear sobre o eixo principal. Os autovalores do Hamiltoniano, para a primeira ordem é dado por[53]

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (3.33)$$

onde $m_I = I, I-1, \dots, -I$ é o número quântico de spin magnético.

A interação de quadrupolo elétrico produz um desdobramento no nível de energia de grau $(2I+1)$ de degenerescência de um estado nuclear com $I > 1/2$ dentro de sub-estados $|I, \pm m_I\rangle$. Os sub-estados $|I, \pm m_I\rangle$ do desdobramento de quadrupolo nuclear permanecem duplamente degenerados em razão de não se poder distinguir o sinal de m_I devido a segunda potência em 3.33. A dupla degenerescência pode ser removida, como veremos adiante, pela interação do dipolo magnético nuclear.

No caso do ^{57}Fe , onde $I = 3/2$ para o primeiro estado excitado e $I = 1/2$ para o estado fundamental, vemos que não há a desdobramento para o estado fundamental em razão de não existir momento de quadrupolo nuclear sempre que $I = 0, 1/2$. No estado excitado, com $I = 3/2$, ocorre a desdobramento dentro de dois sub-estados duplamente degenerados, $|3/2, \pm 3/2\rangle$ e $|3/2, \pm 1/2\rangle$.

Considerando o autovalor E_Q para um sítio com $\eta = 0$ (gradiente de campo elétrico axialmente simétrico), temos

$$\begin{aligned} E_Q(\pm 3/2) &= \frac{3eQV_{zz}}{12} \quad I = 3/2, m_{\mp} = \pm 3/2 \\ E_Q(\pm 1/2) &= \frac{3eQV_{zz}}{12} \quad I = 3/2, m_{\mp} = \pm 1/2 \end{aligned} \quad (3.34)$$

Pode-se ver das expressões acima, que a magnitude da perturbação na energia é a mesma para os dois sub-estados indicando que o baricentro do nível $I = 3/2$ não é afetado pela interação de quadrupolo elétrico(fig. 3.10).

No deslocamento isomérico os níveis de energia são apenas desviados, considerando uma distribuição uniforme e esféricamente simétrica da carga nuclear. Já no desdobramento quadrupolar isto não acontece, na verdade ocorre uma separação nos níveis de energia devido a assimetria da distribuição de carga do núcleo.

3.6 Interação Hiperfina Magnética

Um núcleo atômico cujo estado é E , com número quântico de spin positivo possui um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ diferente de zero e pode interagir com um campo magnético $\vec{H}$ no núcleo. Este tipo de interação é conhecido como interação de dipolo magnético ou efeito Zeeman nuclear, e pode ser descrito pelo Hamiltoniano[53]

$$\hat{H} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \hat{\vec{H}} = -g_N \beta_N \hat{I} \cdot \hat{\vec{H}} \quad (3.35)$$

onde, g_N é o fator de Landé, $\beta_N = e\hbar/2Mc$ é o magneton nuclear.

Em perturbação de primeira ordem, a diagonalização da matriz resulta nos autovalores

$$E_M(m_I) = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g_N \beta_N H m_I \quad (3.36)$$

O efeito Zeeman desdobra o estado nuclear com spin I em $(2I+1)$ sub-estados, igualmente separados e não degenerados $|I, m_I\rangle$, que são caracterizados pelo sinal e magnitude do número quântico de spin magnético nuclear m_I .

A figura 3.11 mostra o efeito da interação magnética no ^{57}Fe , onde o nível excitado $I = 3/2$ é dividido em quatro sub-estados e o estado fundamental, com $I = 1/2$, em dois subestados. As transições entre os subníveis do estado excitado e do estado fundamental são encontrados usando as regras de seleção para as transições do dipolo magnético ($\Delta I = 1, \Delta m = 0, \pm 1$)

Em um experimento Mössbauer é normalmente observado um sexteto em substâncias (absorvedor) magneticamente ordenadas, onde a centróide pode estar deslocada da velocidade zero pela interação de monopolo elétrico (deslocamento isomérico, I.S.).

O desdobramento magnético hiperfino possibilita determinar o campo magnético efetivo que atua sobre o núcleo. Muitas são as fontes que contribuem para o campo magnético efetivo. Aqui são apresentadas as mais importantes[52]:

1. O campo H^c , que vem da densidade de elétrons no núcleo devido a polarização dos spins das camadas s mais internas pelos spins parcialmente polarizados das camadas mais externas;
2. o campo H^L , do movimento dos elétrons de valência com o momentum orbital total;
3. o campo de spin-dipolar (*spin-dipolar field*), H^d , que vem dos spins dos elétrons do átomo em consideração.

3.7 Interações Hiperfinas Elétrica e Magnética Combinadas

Quando um estado nuclear é perturbado simultaneamente pelos três tipos de interações hiperfinas (deslocamento isomérico, interação magnética e interação de quadrupolo elétrico) o hamiltoniano das interações hiperfinas combinadas não possui solução analítica simples. No entanto, para alguns casos limites, pode-se determinar os autovalores da energia por teoria de perturbação considerando, por exemplo, $E_Q \ll E_M$, isto é, o caso em que a interação de quadrupolo é uma perturbação para a interação de dipolo magnético. Vemos na fig 3.11 que, neste caso, os subníveis $|3/2, \pm 3/2\rangle$ são deslocados por $E_Q(\pm M_I) = \Delta/2$ para energia maior e os subníveis $|3/2, \pm 1/2\rangle$ são deslocados por E_Q ,

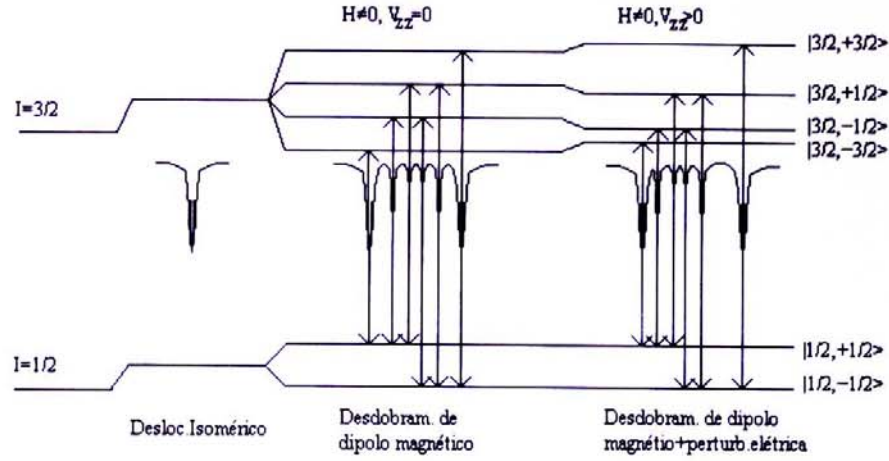


Figura 3.11: Diagrama esquemático dos níveis de energia do deslocamento isomérico, desdobramento de dipolo magnético e desdobramento de dipolo magnético+perturbação de quadrupolo elétrico com o espectro Mössbauer resultante

para uma energia menor, quando V_{zz} é positivo. Se o deslocamento da energia é invertido, isto é, os subníveis $|3/2, \pm 3/2\rangle$ são deslocados para uma energia menor e os subníveis $|3/2, \pm 1/2\rangle$ são deslocados para uma energia maior, é porque V_{zz} é negativo. Como espaço entre os subníveis e a assimetria do espectro estão diretamente relacionados ao sinal de V_{zz} , pode ser determinado o sinal de GCE de um espectro Mössbauer magneticamente dividido.

O eixo da componente principal V_{zz} da GCE, em geral, forma um ângulo β em relação ao eixo do campo magnético. Sendo $E_M \ll E_Q$ e o tensor GCE axialmente simétrico, um tratamento de perturbação de primeira ordem resulta em uma expressão para auto-valores dos subníveis nucleares

$$E_{M,Q}(I, m_I) = -g_n \beta_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} (eQ V_{zz} / 8) (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (3.37)$$

Capítulo 4

O Sistema Fe-Hf

4.1 Introdução

No início deste capítulo, apresentaremos o diagrama de fase do sistema binário Fe-Hf, apontando os aspectos mais significativos do mesmo. As fases intermediárias (compostos intermetálicos) existentes são descritas sucintamente. A amorfização do sistema Fe-Hf também é revisitada, na seção 4.3, onde comentamos trabalhos de outros autores. Resultados de Espectroscopia Mössbauer, recolhidos da literatura, são tabelados para fases cristalinas e amorfas.

Discutimos na última seção, a partir dos (poucos) trabalhos reportados na literatura, resultados onde verificou-se, particularmente para o sistema Fe-Hf, a amorfização de filmes multicamadas por RES.

4.2 Fases cristalinas

O diagrama de fases de equilíbrio do sistema binário Fe-Hf apresenta a existência de duas fases intermediárias estáveis, os compostos intermetálicos FeHf_2 e Fe_2Hf (fig. 4.1).

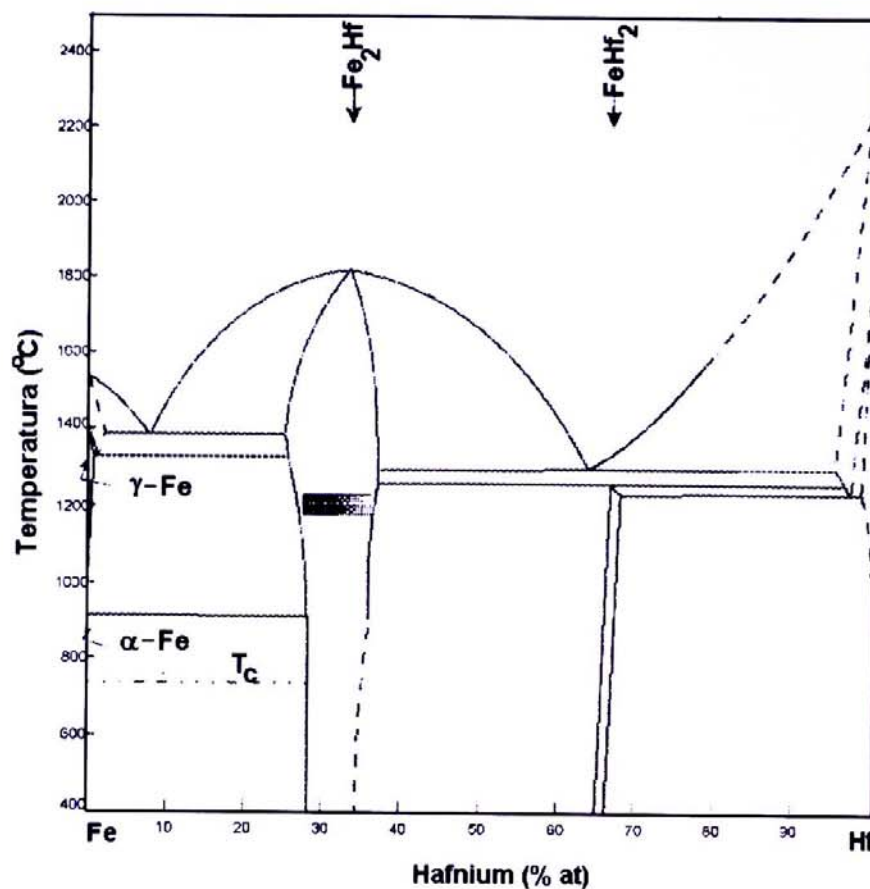


Figura 4.1: Diagrama de fases do binário Fe-Hf [56]

O Fe_2Hf é uma fase de Laves, com homogeneidade considerável até altas temperaturas. A chamada fase de Laves compreende uma grande classe estrutural de compostos intermetálicos do tipo AB_2 , que cristalizam em um dos três tipos de estruturas (fig. 4.2)¹: $\text{MgZn}_2(\text{C14})$, $\text{MgCu}_2(\text{C15})$ ou $\text{MgNi}_2(\text{C36})$ [56].

Em temperaturas abaixo de 1400°C, ocorre a formação do Fe_2Hf em dois dos três tipos de estruturas acima apontados, a do tipo C14 (encontrada em pouca quantidade na

¹<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice>

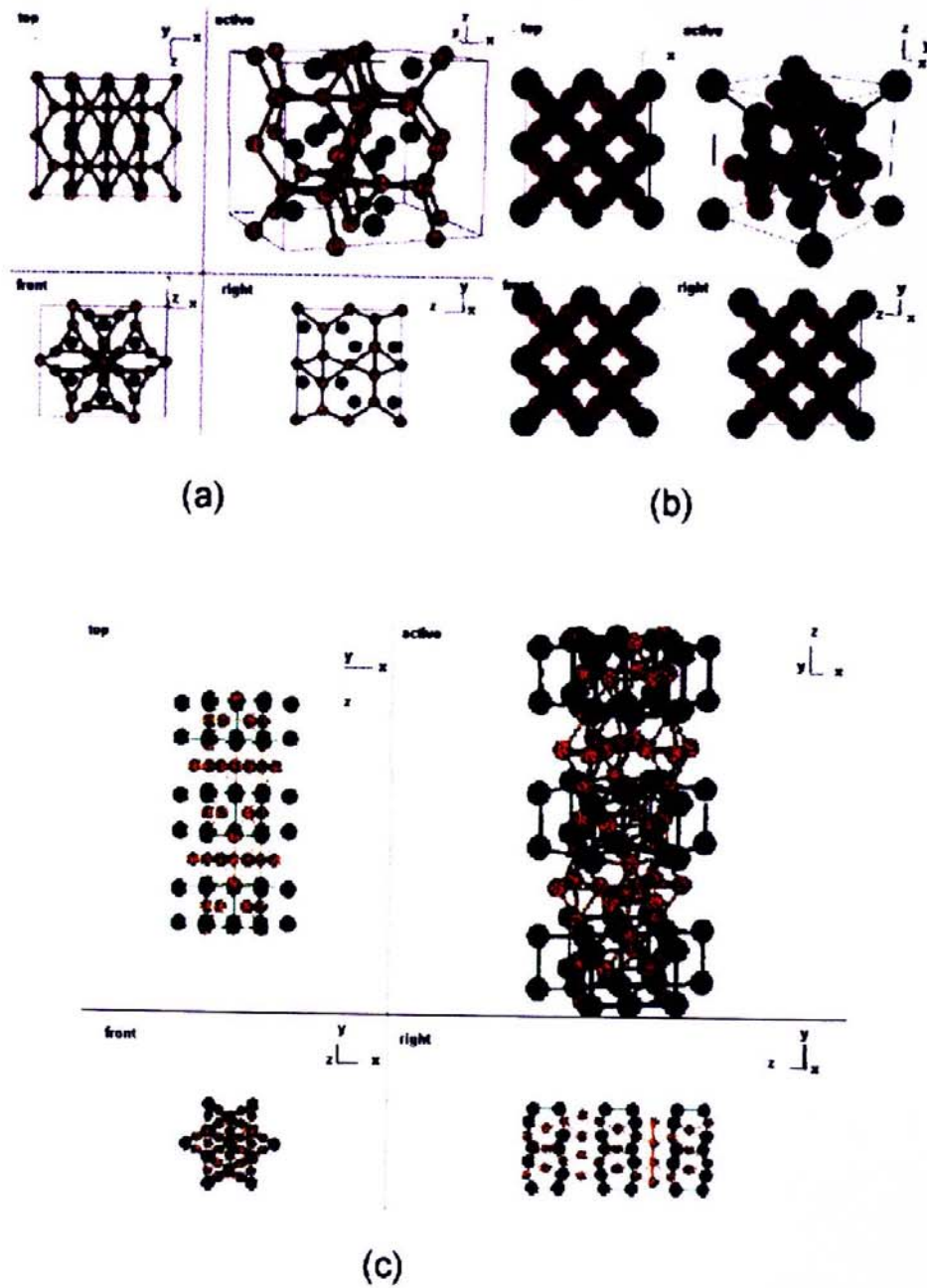


Figura 4.2: Estruturas da fase de Laves (a)C14-hexagonal, (b)C15-cúbica e (c)C36-hexagonal

formação do composto), e outra, a do tipo C15.

A fase de Laves Fe_2Hf , conforme relatado por Ikeda[57], apresenta propriedades ferromagnéticas em ambas as estruturas, C14 e C15. A magnetização de saturação e a distância Fe-Fe apresentam poucas diferenças entre estes dois tipos de estruturas ordenadas, cristalizadas com estequiometria 2:1. Uma diferença considerável, entretanto, está na temperatura de Curie, T_c , o que, aparentemente, pode estar relacionado ao número de interações das ligações Fe-Fe.

O FeHf_2 , por seu lado, é um composto intermetálico formado por uma reação peritética a 1260°C , a partir de $\beta\text{-Hf}$ e Fe_2Hf , possuindo estrutura do tipo Ti_2Ni (cúbica), com parâmetro de rede a igual a $12.038\text{\AA}$ [56, 58]. Tal composto tem como característica a capacidade de absorver grandes quantidades de hidrogênio, sem alterar o tipo de estrutura cristalina. A absorção de hidrogênio pode acarretar alteração em suas propriedades magnéticas[59, 60, 61, 62, 63].

A solubilidade nos dois extremos de concentração parece ser muito baixa, ao menos até 1000°C [57]. A tabela 4.1 mostra alguns valores para a solubilidade do háfnio no ferro, em diferentes temperaturas.

% at.	0.036	0.065	0.106	0.196
$^\circ\text{C}$	600	700	800	900

Tabela 4.1: Solubilidade do háfnio em $\alpha\text{-Fe}$ [56]

As fases cristalinas do sistema Fe-Hf foram caracterizadas por Espectroscopia Mössbauer por Aubertin *et. al*[59], num trabalho que consideramos uma das referências mais importantes no contexto atual. Os espectros Mössbauer de ligas com diferentes concentrações, contendo fases de equilíbrio, são mostrados na figura 4.3. Vemos que o

composto FeHf_2 (Fig. 4.3a), é caracterizado por um dubleto e que o composto Fe_2Hf apresenta dois sítios magneticamente diferentes, representados na figura 4.3c por dois sextetos.

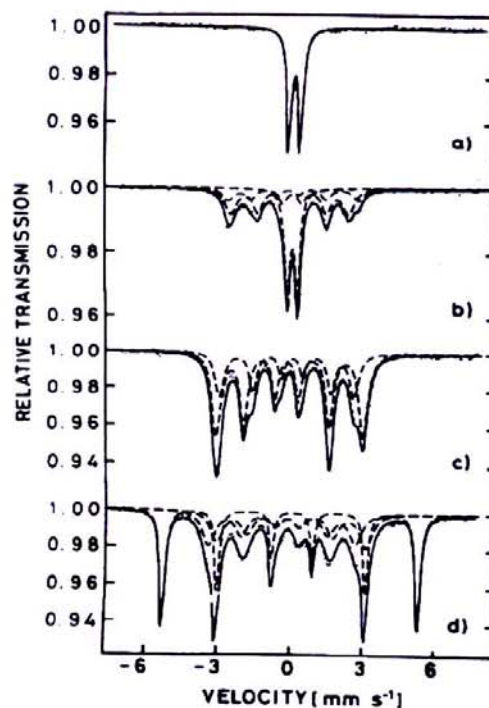


Figura 4.3: Espectros Mössbauer de (a) $\text{Fe}_{0.33}\text{Hf}_{0.67}$ (b) $\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$ (c) $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ (d) $\text{Fe}_{0.84}\text{Hf}_{0.16}$ [59]

Como bem conhecido na literatura, o ferro em uma fase de Laves distribui-se em dois sítios cristalograficamente iguais, mas magneticamente diferentes. A figura 4.4, obtida de trabalho de Amaral *et. al.* [64], ilustra bem a situação. Nela, as setas pretas indicam a direção de magnetização e as setas de duplo traço, a direção z (principal) do GCE. Ocorre que um quarto dos sítios têm eixo z perpendicular à direção do campo magnético, enquanto que em três quartos estas direções são coincidentes. Como vimos

na seção 3.7, no caso de interações combinadas (interação magnética+desdobramento quadrupolar), as energias de ressonância dependem do ângulo entre z e H_{eff} . Por este motivo, duas diferentes orientações relativas entre z e H_{eff} originam dois subespectros para o referido composto.

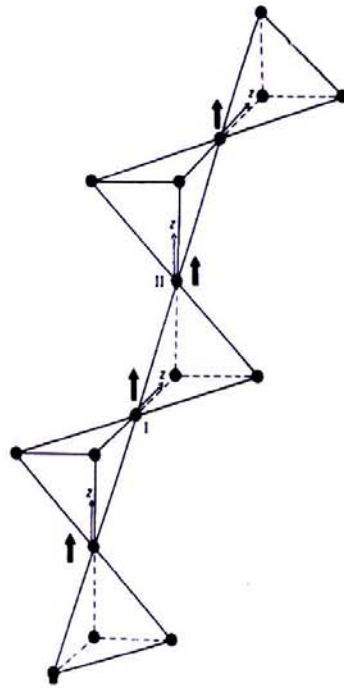


Figura 4.4: Subrede do ferro em um composto AB_2 , de estrutura C15[64]

Os parâmetros hiperfinos determinados por Aubertin para o composto Fe_2Hf são apresentados na tabela 4.2. Infelizmente, não é dado a saber se a questão angular acima comentada foi considerada para efeitos de ajuste do espectro deste composto. Na mesma tabela, constam valores para os parâmetros hiperfinos do $FeHf_2$ medidos por Buschow e van Diepen[60], em seu trabalho sobre absorção do hidrogênio por aquele composto.

A ordem química e a estrutura cristalina do composto Fe_2Hf moído mecanicamen-

Composto	Referência	Sítio	I.S. (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (kOe)
Fe_2Hf	este trabalho	(i)	-0.19	0.25	191
	este trabalho	(ii)	-0.19	0.16	171
	[65]		-0.19	–	188
	[65]		-0.19	–	169
FeHf_2	este trabalho		-0.15	0.46	–
	[59]		-0.14	0.46	–
	[60]		-0.13	0.45	–

Tabela 4.2: Parâmetros hiperfinos obtidos dos compostos intermetálicos de Fe-Hf

te (*mechanical alloying*) foi objeto de estudo de Xia *et al.*[65]. O pó foi obtido a partir do intermetálico fundido em forno a arco e tratado termicamente (900°C por 30 h)[65]. Num estudo fundamentado em difratometria de raios-X e, principalmente, em espectroscopia Mössbauer, os autores concluem que a moagem mecânica induz à desordem química e à segregação de duas fases. Uma delas, menos desordenada, mantém a estrutura do composto original Fe_2Hf , mas com um campo hiperfino menor. A outra fase, com alto grau de desordem, exibe um campo magnético hiperfino muito maior que amorfo de mesma composição preparados por *sputtering*. Na figura 4.5, vemos os espectros das amostras como-tratada e moída por 30h, em TA e 4.2K.

Os campos obtidos para a amostra não moída são indicados neste artigo (ver tabela 4.2), embora, mais uma vez, nenhuma referência é feita à questão do ângulo entre H_{eff} e o eixo principal z do sítio 2a (bem como aos valores do(s) quadrupolo(s)).

4.3 O sistema Fe-Hf amorfo

Como vimos no capítulo 2, são vários os métodos que podem ser empregados na amorfização de sistemas metálicos, binários ou ternários, que contém ou não elementos

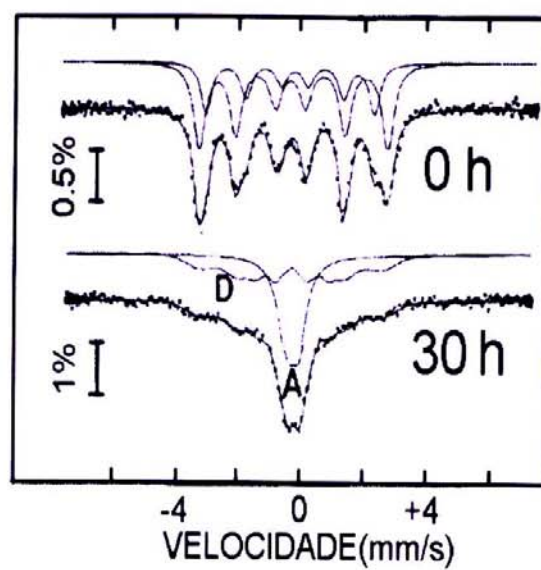


Figura 4.5: Espectros Mössbauer (TA) do composto Fe_2Hf como-tratado e moído por 30h

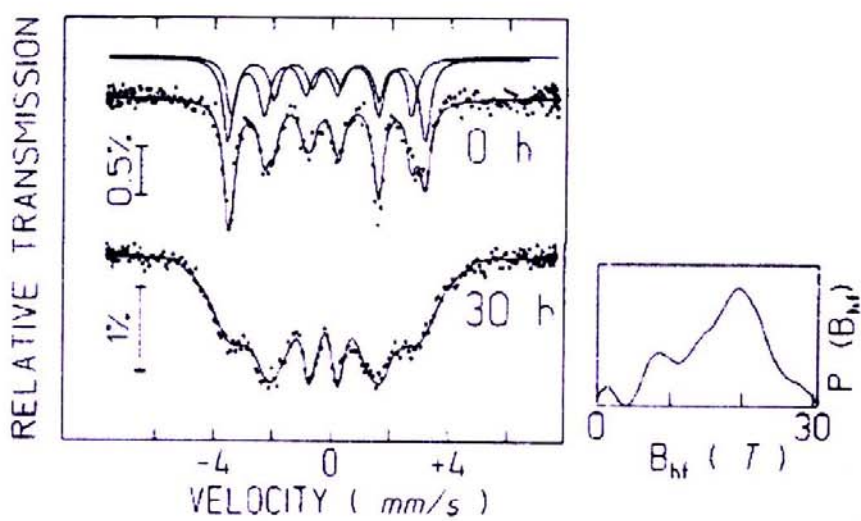


Figura 4.6: Espectros Mössbauer do composto Fe_2Hf como-tratado e moído por 30h, com a respectiva distribuição de campo magnético, ambos a 4.2K

metalóides.

Particularmente para o sistema Fe-Hf, foram obtidos amorfos utilizando-se majoritariamente métodos de solidificação rápida a partir da fase líquida em concentração próxima dos pontos eutéticos do diagrama de equilíbrio, ou por deposição de filmes em substratos frios.

As fases amorfas obtidas foram estudadas quanto à temperatura de cristalização, temperatura de ordenamento magnético, parâmetros Mössbauer, microestrutura, etc., como revelam os trabalhos abaixo comentados.

Em um dos primeiros trabalhos publicados na literatura sobre amorfos $\text{Fe}_x\text{Hf}_{1-x}$, Buschow e Beekmans [67] relataram um estudo sobre propriedades térmicas e de resistividade elétrica em fitas amorfas produzidas por *melt-spinning*. Neste estudo, foi determinado o intervalo de amorfizabilidade ($0.18 \leq x \leq 0.4$) do sistema e a temperatura de cristalização como função da concentração x do ferro (fig. 4.7) .

Chien *et al.* [68] investigaram a liga $\text{Fe}_{81}\text{Hf}_{19}$ amorfa, produzida por *sputtering* em substratos poliméricos. Medidas de magnetização mostraram que esta amostra, um filme com espessura de 5000Å, é ferromagnética, com temperatura de ordenamento de 295K. Também foi feita a caracterização dessa liga por espectroscopia Mössbauer em temperatura próxima da ambiente (fig. 4.8) e a 4.2K (fig. 4.9). A 300K o desvio isomérico $I.S_o$ vale -0,12 mm/s e a 4.2K uma correlação do tipo $I.S. = I.S_o + \beta|H|$, com $\beta \approx (8 \pm 1) \times 10^{-4}$ mm/s . kOe, foi determinada. Em ambos os casos, verificou-se distribuição nos campos hiperfinos, conforme representado nas figuras citadas.

Em um referenciado trabalho de espectroscopia Mössbauer, van der Kraan e Buschow [6] prepararam e analisaram amostras de $\text{Fe}_x\text{Hf}_{1-x}$ com diferentes concentrações

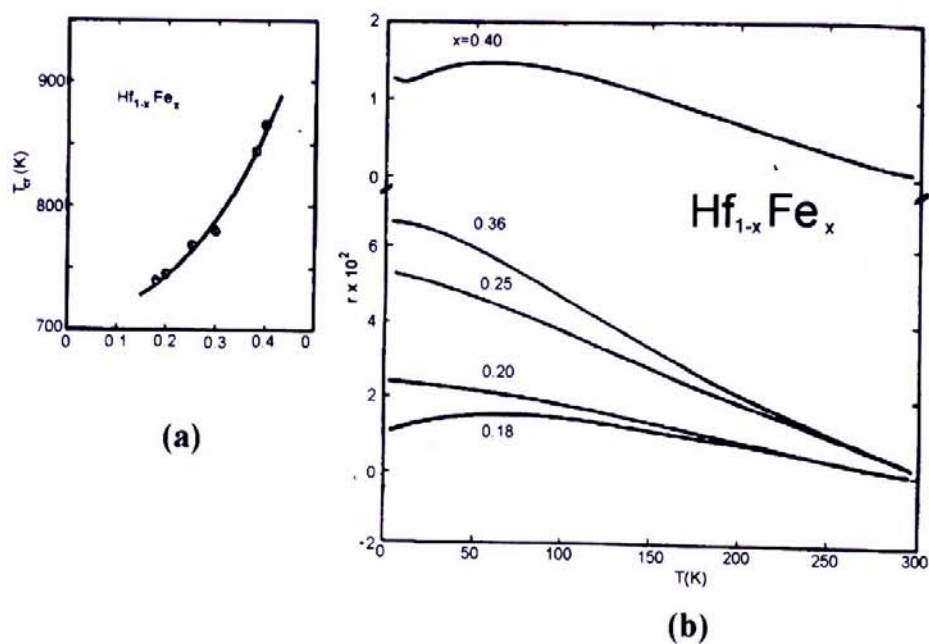


Figura 4.7: (a) Temperatura de cristalização em função da concentração e (b) resistividade vs temperatura para diferentes concentrações da liga Fe-Hf[67]

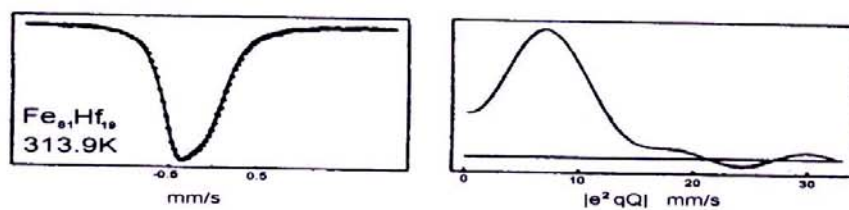


Figura 4.8: Espectro Mössbauer do $\text{Fe}_{81}\text{Hf}_{19}$ amorfo em 313.9K[68]

($0.30 \leq x \leq 0.75$) pelos processos de co-evaporação (filmes de $5.000 \text{ \AA}$ de espessura) e *melt-spinning*. Um espectro típico obtido pelos autores, é mostrado na figura 4.10. A tabela 4.3 contém valores dos parâmetros hiperfinos obtidos naquele trabalho para filmes e fitas amorfs.

Liou *et al.* [66] prepararam ligas amorfas de $\text{Fe}_x\text{Hf}_{100-x}$ por *magnetron sputtering*,

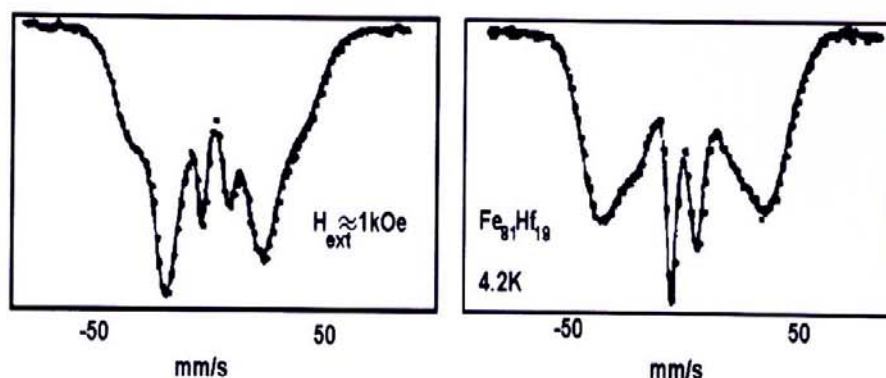


Figura 4.9: Espectros Mössbauer do das ligas amorfas $\text{Fe}_{74}\text{Zr}_{26}$ e $\text{Fe}_{81}\text{Hf}_{19}$ a 4.2K[68]

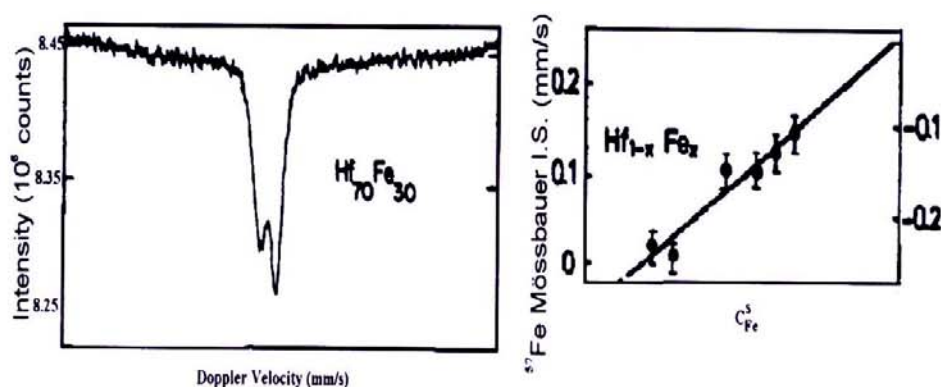


Figura 4.10: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente do $\text{Fe}_{30}\text{Hf}_{70}$ amorfo e I.S. em função da concentração de ferro para o sistema $\alpha\text{-Fe}_x\text{Hf}_{1-x}$ [6]

em concentrações no intervalo $20 \leq x \leq 94$.

Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente para amostras com $x = 96, 95$ e 94 , são expostos na figura 4.11. A sequência serve para mostrar o limite de concentração de ferro na amorfização dos filmes ($20 \leq x \leq 94$). O espectro da amostra $\text{Fe}_{0.96}\text{Hf}_{0.04}$ é constituído, possivelmente, da superposição das fases $\alpha\text{-Fe}$ e Fe_2Hf , de acordo

Composto	x	I.S. (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
$\text{Hf}_{1-x}\text{Fe}_x$	0.30 ^a	0.02	0.50
	0.36 ^a	0.01	0.54
	0.55	0.12	0.32
	0.65	0.12	0.30
	0.69	0.13	0.30
	0.75	0.15	0.31

Tabela 4.3: Parâmetros hiperfinos obtidos para diferentes concentrações de amorfos de Fe-Hf(Obs.: o índice *a* indica ligas obtidas por *melt-spin*[6])

com o diagrama de equilíbrio. Nem o valor dos campos magnéticos hiperfinos a 300K na amostra cristalina e nem o dos quadrupolos nas fases amorfas são explicitados neste trabalho, impossibilitando a análise comparativa dos resultados.

Medidas de espectroscopia Mössbauer foram, também, realizadas a 4,2K e os parâmetros hiperfinos determinados. Os espectros de amostras com concentrações de $x = 20$ até $x = 50$ são mostrados na figura 4.12. Verifica-se que a amostra com 50% de ferro exibe um mal resolvido campo magnético. Para maiores concentrações de ferro, o campo hiperfino cresce linearmente com a concentração de ferro²(fig. 4.13).

As temperaturas de ordenamento magnético dessas amostras foram determinadas, e, como apresentado na figura 4.14, revelaram a ocorrência de uma máximo em $x = x_p = 87$, e de uma concentração crítica, $x_c \approx 45$, abaixo da qual as amostras restam magneticamente não ordenadas.

Os autores sugerem que a extrapolação dos gráficos das figuras 4.14 e 4.13 indica que um amorfo de ferro puro teria “um grande momento magnético” e $T_c \approx 200\text{K}$.

²No artigo citado não são apresentados os espectros obtidos a 4.2K, para concentrações de ferro maiores que 50%.

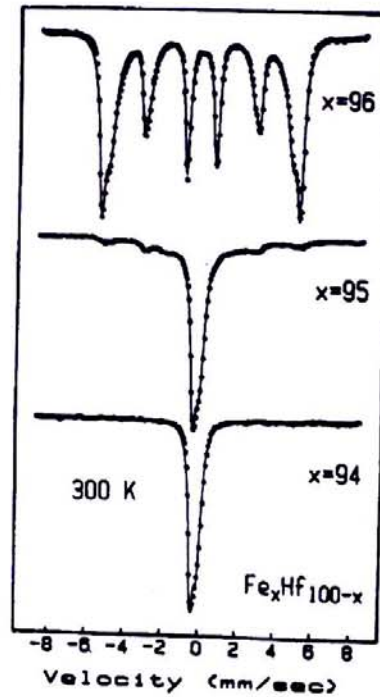


Figura 4.11: Espectros Mössbauer a 300K de ligas de Fe-Hf[66]

4.4 Filmes Multicamadas

Embora multicamadas de vários sistemas binários tenham sido investigados sistematicamente quanto às propriedades magnéticas, estruturais e à formação de compostos por RES[9-32], particularmente o sistema Fe-Hf, até onde pudemos perceber através de meticulosa pesquisa bibliográfica, não pode ser apontado como um sistema devidamente conhecido. Os poucos trabalhos localizados na literatura sobre filmes de Fe-Hf, modulados artificialmente, relatam genericamente estudos referentes à microestrutura e ao comportamento magnético e são comentados abaixo.

Murashige, Tashiro *et al.* [48, 49] analisaram bicamadas de Fe-Hf depositadas por

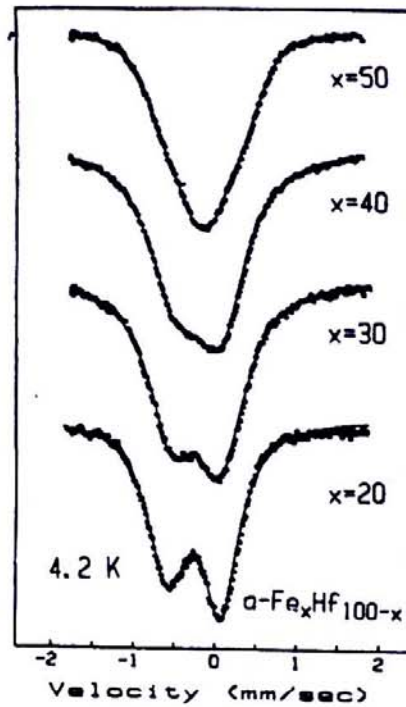


Figura 4.12: Espectros Mössbauer a 4.2K de ligas amorfas de Fe-Hf[66]

MBE, pela técnica de *slow positron beam*, com o objetivo de caracterizar a microestrutura de filmes depositados sob diferentes condições.

Nestes artigos, os autores apontam ter analisado de forma não-destrutiva as modificações que ocorrem nos espaços abertos e nos defeitos tipo vacância da multicamada de Fe-Hf, em função da temperatura do substrato no momento da deposição do filme.

Ohtaki *et al.* [50] investigaram bicamadas de Fe-Hf ($\phi_{Hf}=250\text{\AA}$ - $\phi_{Fe}=250\text{\AA}$), depositados em uma câmara de MBE (pressão de base = 10^{-10} torr), através da difratometria de raios-X (XRD), de microscopia de varredura (SEM) e, principalmente, da técnica de *slow positron beam*. Analisando o perfil de defeitos do tipo vacância em multicamadas tratadas termicamente a 800K, os autores concluem que ocorre amorfização por RES,

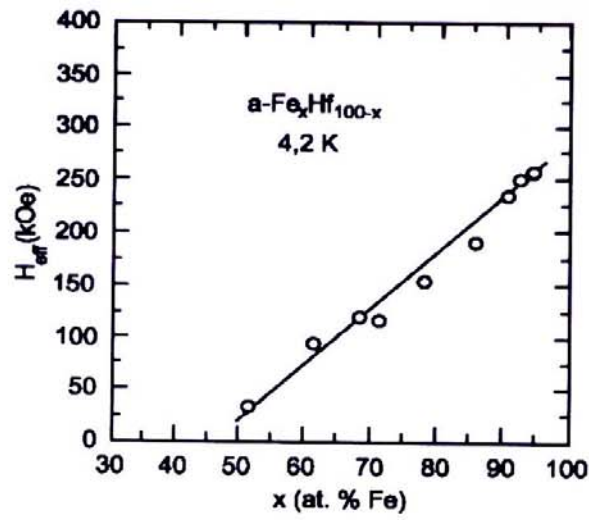


Figura 4.13: Campo magnético hiperfino vs concentração de ferro para amostra a-Fe_xHf_{1-x}[66]

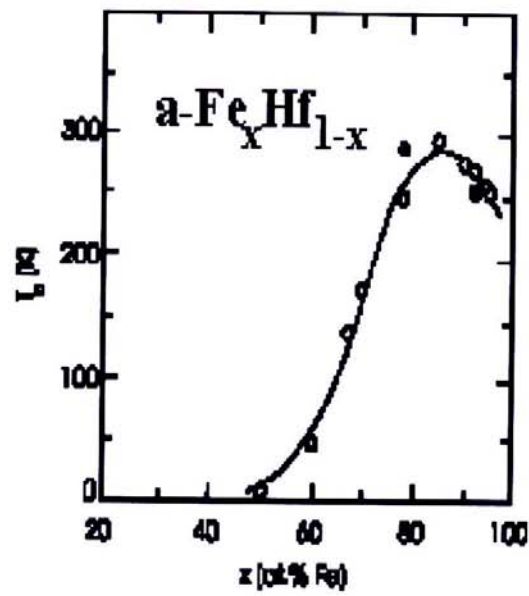


Figura 4.14: Temperatura de ordenamento magnético vs concentração de ferro para amostras a-Fe_xHf_{1-x}[66]

induzida pela temperatura. Relatam, ainda, que a taxa de amorfização depende muito da temperatura de deposição da camada de háfnio.

Zhang *et al.*[51] investigaram multicamadas de Fe-Hf, depositadas por feixe eletrônico, com diferentes espessuras das camadas elementares. Neste trabalho, foram utilizadas várias técnicas de análise (TEM, RBS, XRD e VSM) para a caracterização da espessura, periodicidade, composição química, microestrutura e propriedades magnéticas. A análise das amostras revelou que multicamadas de Fe-Hf podem crescer primeiramente em uma fase amorfa, quando $t_{Fe}^3 \leq 2.2$ nm e 1.8 nm $\leq t_{Hf}^4 \leq 13.2$ nm. Todas as multicamadas preparadas exibiram um comportamento ferromagnético e uma magnetização fácil planar (i.e., no plano do substrato), independentemente da espessura das monocamadas.

³ t_{Fe} $\equiv$ espessura da camada de Fe

⁴ t_{Hf} $\equiv$ espessura da camada de Hf

Capítulo 5

Descrição Experimental

5.1 Introdução

Neste capítulo, apresentamos detalhes da metodologia de preparação das amostras estudadas e descrevemos as condições em que as mesmas foram confeccionadas. Serão relacionadas por tipo e composição, todas as amostras preparadas. Também serão apresentadas algumas especificações relevantes, referentes às técnicas e aos equipamentos de análise empregados.

5.2 Preparação de Amostras

Neste trabalho, foram confeccionadas, majoritariamente, amostras na forma de filmes finos multicamadas e na forma de compostos intermetálicos massivos.

Os filmes finos multicamadas, objeto central desta investigação, foram produzidos através de evaporação por feixe eletrônico (*Electron-Beam*) em uma evaporadora *Balzers* (UMS-500) com duplo canhão eletrônico no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS). Camadas de ferro e háfnio foram depositadas sequencialmente (fig. 5.1) em substrato de silício monocristalino superficialmente oxidado

(SiO₂/Si), com orientação <100>. A deposição ocorreu em temperatura ambiente, com pressão de base da ordem de 10⁻⁷ torr e com taxa de crescimento igual para ambos os alvos, ferro e háfnio, de 1 Å/s.

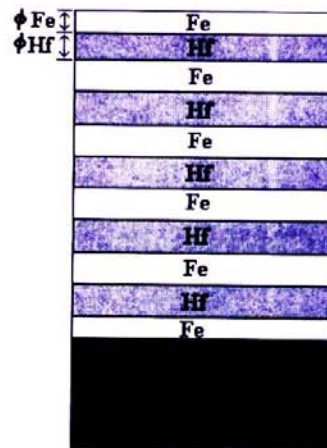


Figura 5.1: Diagrama de deposição da multicamada Fe-Hf

Os filmes foram depositados segundo as composições totais nominais Fe_{0.67}Hf_{0.33} (rica em ferro) e Fe_{0.50}Hf_{0.50} (“meio-a-meio”). As espessuras das camadas são indicadas na Tabela 5.1. Na amostra rica em ferro, foram depositadas 5 bicamadas, perfazendo uma espessura total de 1.030 Å. Na amostra “meio-a-meio”, foram depositadas 7 bicamadas, perfazendo um total de 1.008 Å em espessura. O projeto das multicamadas previa a primeira (*bottom-layer*) e última (*top-layer*) camadas correspondendo a meia espessura ϕ_{Fe} do ferro.

As amostras foram tratadas termicamente em vácuo de 10⁻⁷ torr, a temperatura constante. As temperaturas de tratamento adotadas foram de 350°C e 500°C, com tempos de 1h e 3h (Tabela 5.1).

Multicamada Comp. Total	ϕ_{Fe} (Å)	ϕ_{Hf} (Å)	número de bi-camadas	Espes. Total (Å)	Trat. Térmico	
					350° C	500° C
$Fe_{0.67}Hf_{0.33}$	106	100	5X	1030	1h 3h	1h 3h
$Fe_{0.50}Hf_{0.50}$	50	94	7X	1008		1h 3h

Tabela 5.1: Especificações geométricas dos filmes multicamadas de Fe-Hf e as condições de tratamento térmico

Além dos filmes finos, foram confeccionadas amostras na forma massiva dos compostos intermetálicos $FeHf_2$ e Fe_2Hf . A preparação destas amostras deveu-se à conveniência de dispor-se de padrões para estas fases cristalinas. Particularmente para o composto Fe_2Hf , a literatura sequer oferece de forma explícita valores de referência dos parâmetros hiperfinos deste composto.

A preparação de tais amostras foi feita, primeiramente, pesando-se o ferro e o háfnio nas quantidades estequiométricas desejadas. Feito isto, o ferro e o háfnio foram levados ao forno à arco e fundidos na forma de pelotas de aproximadamente 2 g. Uma repesagem foi feita de modo a aferir as massas iniciais dos 2 elementos. As pelotas de ferro e háfnio foram, então, fundidas entre si e as ligas resultantes refundidas várias vezes para homogeneizar a liga. Estas amostras foram, a seguir, tratadas termicamente por 5 dias a 1000°C para se maximizar a ordem química, ou de curto alcance, e minimizar os defeitos presentes nos compostos.

5.3 Técnicas de Análise

Para a caracterização das amostras, foram utilizadas as técnicas espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS), magnetização (curvas de histerese) e **Es-**

pectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão (CEMS).

A análise RBS foi aplicada nas amostras produzidas na forma de filmes finos, no acelerador de íons do IF-UFRGS. Foram realizadas medidas para as multicamadas ricas em ferro, com a energia do feixe incidente de 1.2 MeV, angulação da amostra em relação ao feixe $\theta = 0^\circ$, angulação dos detectores em relação ao feixe $\phi = 15^\circ$, e resolução do detector de 14keV.

Com esta técnica foi possível observar como cada camada estava disposta em profundidade, com relação ao substrato. A disposição das camadas, bem como as espessuras prescritas, foram aferidas usando-se, especificamente, um programa comercial para simulação e ajuste de espectros RBS (código RUMP).

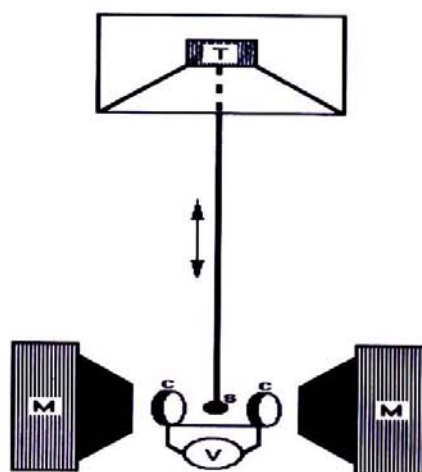


Figura 5.2: Representação do magnetômetro de amostra vibrante usado nas medidas de magnetização. (T) representa o vibrador, (M) é o ímã, (c) são as bobinas e (s) é a amostra.

As medidas de magnetização foram feitas no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS, usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), um instrumento muito sensível para medidas de momentos magnéticos. O seu princípio de

funcionamento é baseado na detecção da força eletromotriz (fem) produzida pela variação do fluxo magnético em uma bobina (fig. 5.2). A amostra (s) é colocada na parte terminal de uma barra não magnética fixada ao transdutor, responsável pelo movimento vibratório harmônico dentro de um campo magnético externo constante H . Duas bobinas são colocadas em série de cada lado da amostra para compensar o fluxo magnético induzido pelo deslocamento da amostra paralelo ao campo magnético externo.

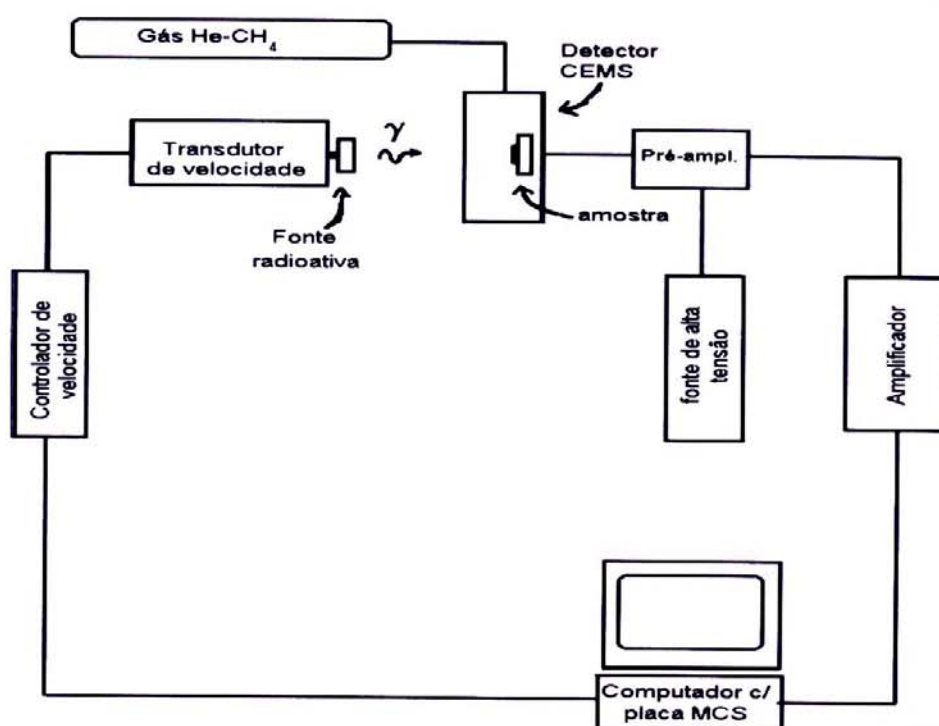


Figura 5.3: Diagrama de bloco do espectrômetro Mössbauer do LEM/UEM

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro montado na geometria de elétrons de conversão, operando em temperatura ambiente ($\sim 300\text{K}$), com uma fonte radioativa de $^{57}\text{Co(Rh)}$.

Um esquema do espectrômetro Mössbauer é apresentado na figura 5.3.

O sistema de detecção é composto por um contador de elétrons (modelo RiKon-5 - marca Wissenschaftliche Elektronik GMBH), conectado a um pré-amplificador (modelo 1421H - EG&G-Ortec) e a uma fonte de alta tensão(modelo 556 - EG&G-Ortec). O contador de elétrons funciona através da ionização induzida pelos elétrons de conversão que conseguem sair da amostra (filme), para um gás em fluxo (fornecido por um cilindro de gás He-CH₄), gerando pulsos de carga. Estes pulsos são conformados pelo pré-amplificador, que envia os sinais a um amplificador (modelo 575A - Halder Elektronik GmbH), que depois os envia para um analisador multicanal (placa MCS-Plus / EG&G-Ortec) conectado a um computador.

No *set-up* empregado, um transdutor de velocidade (modelo MA250 -marca Halder Elektronik GMBH) é responsável por movimentar a fonte de ⁵⁷Co(Rh). Para tal, um controlador de velocidade (modelo MR-351 - marca Halder Electronik GMBH) gera para o transdutor um sinal do tipo onda triangular.

A placa no computador, que está conectada ao controlador de velocidade do transdutor, armazena as contagens em 512 canais. A sincronização de número do canal para aquisição de contagens é controlada pelo analisador multicanal com o pulso inicial, coincidindo com a forma de onda da velocidade (i.e., triangular) da fonte, que possibilita o analisador iniciar a contagem do canal número 1 no início da onda. A placa possui um sistema de discriminação que permite, no *software*, selecionar os pulsos que vem do amplificador por altura, filtrando parte do ruído.

Capítulo 6

Resultados e Análises

6.1 Introdução

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais das técnicas utilizadas e as análises dos resultados obtidos.

Tabelados e/ou graficados, os resultados serão dispostos e discutidos na ordem que segue: RBS, Magnetização e Espectroscopia Mössbauer.

Ao final do capítulo, propomos um diagrama de energia livre de Gibbs para o sistema Fe-Hf para, enquanto um modelo, explicar os produtos da reação de estado sólido em multicamadas, como observado na presente investigação.

6.2 Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

O resultado da análise RBS para a amostra rica em ferro como-depositada e tratada termicamente na temperatura de 350°C, por 1h e 3h, é apresentado na figura 6.1.

Superposto aos espectros experimentais constantes na figura, encontra-se o espectro simulado de uma multicamada de Fe-Hf. Trata-se de uma simulação feita por um *software* de aplicação à análise RBS (código comercial RUMP).

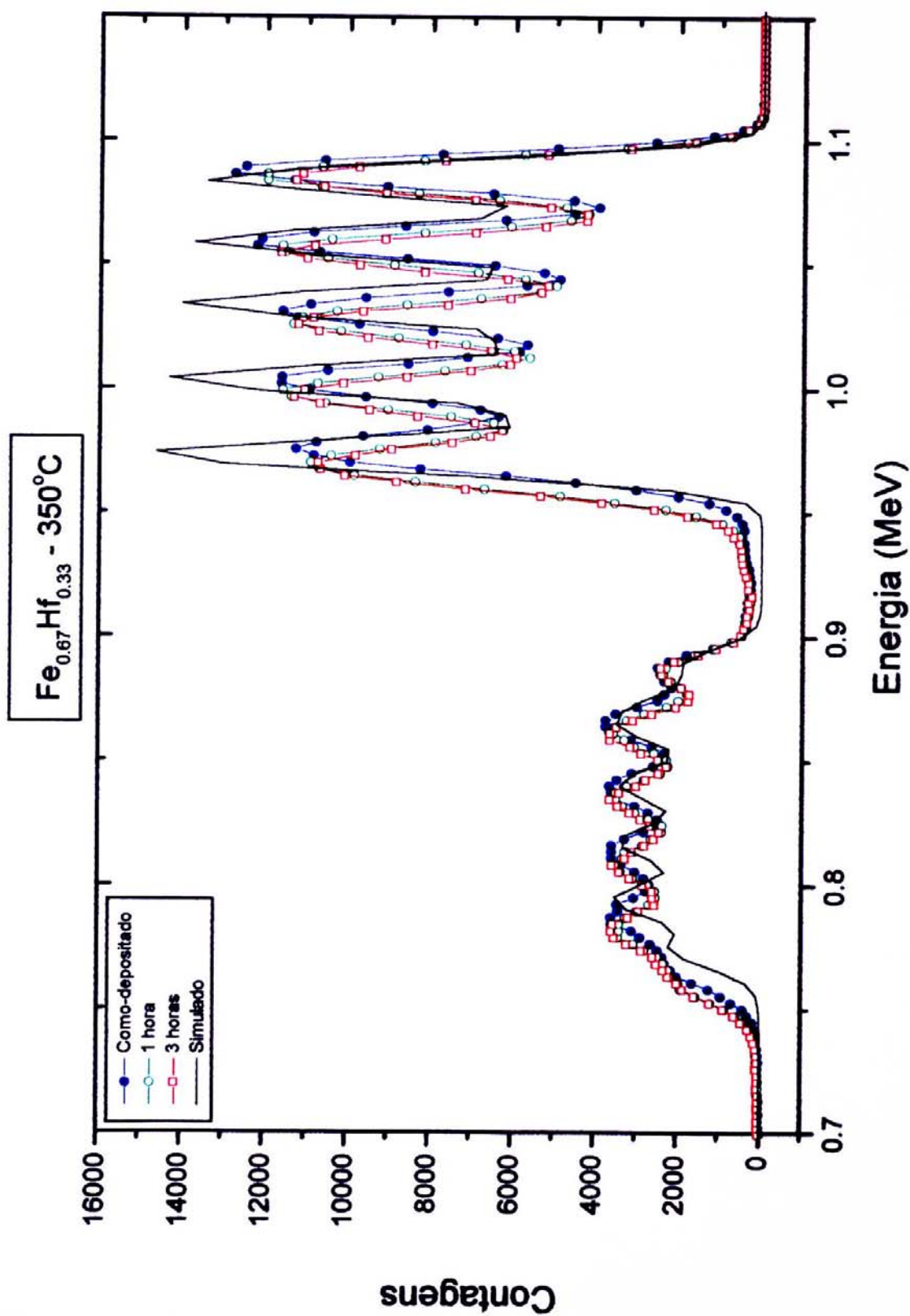


Figura 6.1: Amostra $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ como-depositada e tratada a 350°C , por 1h e 3h. A linha contínua em preto representa o espectro simulado de uma multicamada com as mesmas espessuras nominais que o filme depositado.

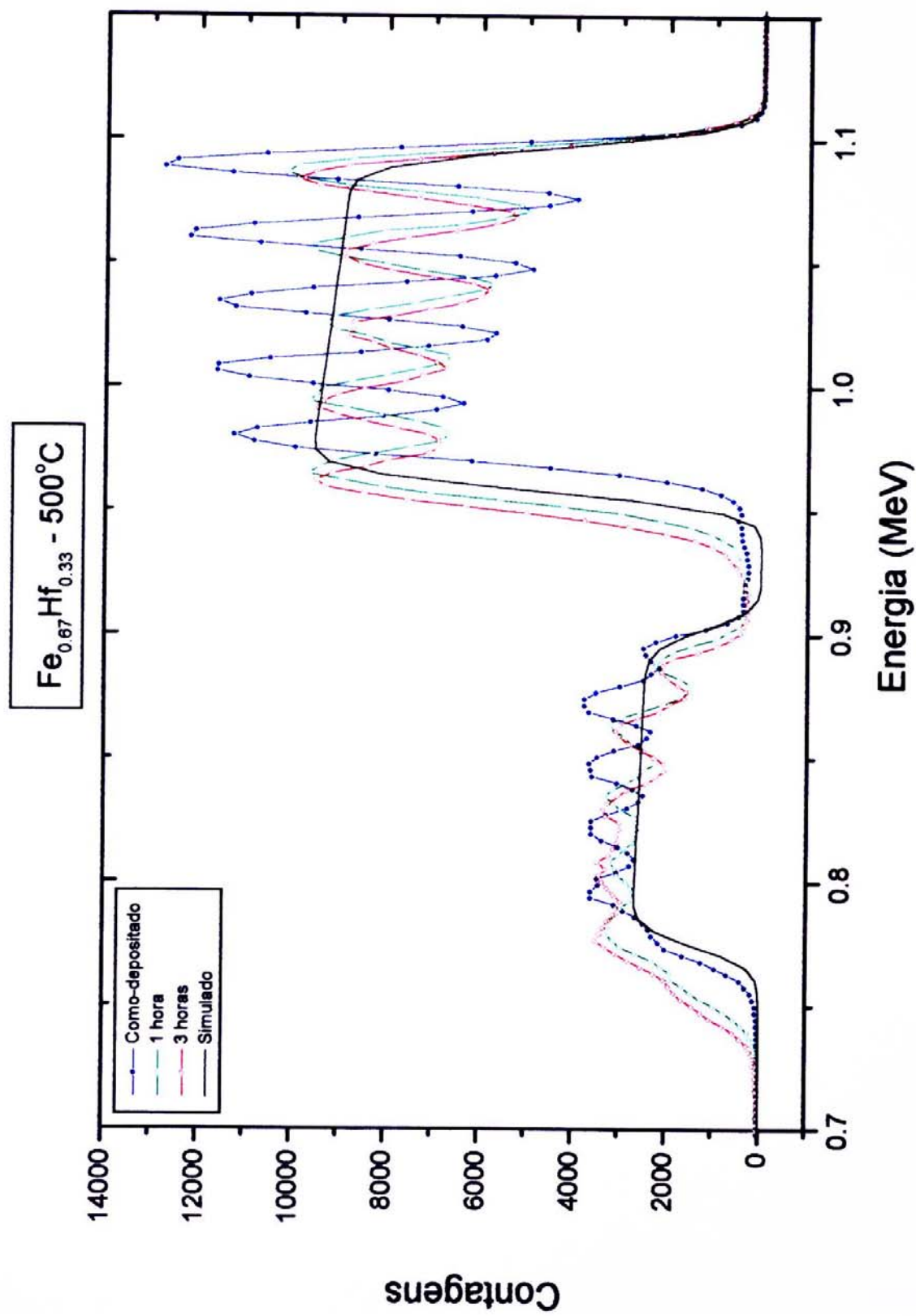


Figura 6.2.: Amostra $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ como-depositada e tratada a 350°C , por 1h e 3h. A linha contínua em preto representa o espectro simulado de um filme completamente reagido.

É possível enumerar, contando da direita para a esquerda, na linha (azul) que representa a amostra como-depositada, as cinco camadas de háfnio. Igualmente, as seis camadas de ferro depositadas podem ser identificadas no segundo bloco de picos, à esquerda do espectro. Por terem sido depositadas com a metade do valor da espessura das outras camadas, os picos referentes à primeira (*top-layer*) e a última (*bottom-layer*) camadas de ferro apresentam menor intensidade. Na verdade, a meia camada de ferro mais profunda apenas é percebida pela presença de um “ombro” na parte de menor energia do espectro.

De qualquer forma, comparando o espectro experimental da amostra como-depositada com o perfil simulado, conclui-se que, dentro do limite de resolução da técnica, as camadas elementares foram depositadas com interfaces bem definidas, não apresentando evidências de qualquer reação eventualmente ocorrida durante a deposição do filme.

Analisando, agora, os perfis RBS das amostras tratadas, podemos observar em relação ao espectro da amostra como-depositada, tanto para 1h como para 3h, somente uma pequena variação na posição e altura dos picos ou, alternativamente, na profundidade dos vales. Isto indica que, à temperatura de 350°C, a reação ou interdifusão entre as camadas de ferro e háfnio é pouco significativa. Diferentemente do sistema Fe-Zr, que na referida temperatura apresenta uma reação bem mais abundante[35], o comportamento da multicamada de Fe-Hf demonstra, aqui, a necessidade de uma temperatura de tratamento térmico mais elevada.

Na figura 6.2 são mostrados os perfis RBS para a amostra rica em ferro, tratada a 500°C, por 1h e 3h. Uma outra simulação de perfil RBS (linha na cor preta), também obtida através do programa RUMP, revela como seria o espectro de um filme originalmente

multicamadas onde, supõe-se, tenha ocorrido uma mistura ou reação completa entre as camadas. O perfil simulado é o de uma monocamada de uma mistura homogênea de ferro e háfnio.

Verifica-se nos espectros experimentais da amostra tratada, uma clara alteração na altura ou na profundidade dos picos, com relação ao espectro da multicamada como-depositada. Evidencia-se, aqui, uma reação mais efetiva entre as camadas, quando comparando com o que ocorre a 350°C. Por outro lado, a pequena diferença entre os dois espectros da amostra tratada indica que o processo de mistura diminuiu consideravelmente a partir de 1h de tratamento térmico.

Como observado em outros pares de reação, inclusive no Fe-Zr, a cinética de reação pode ser reduzida ou, mesmo, interrompida a partir de uma espessura crítica da camada reagida. Este importante aspecto da RES, já apontado na seção 2.2, é responsável pela conservação de uma estrutura de camadas no filme já que, mesmo após a reação, ainda são discerníveis picos e vales no perfil RBS. Mesmo o filme mais misturado (500°C por 3h), ainda está longe de apresentar um espectro RBS semelhante àquele simulado para uma camada de mistura homogênea de Fe-Hf.

6.3 Magnetização (VMS)

A figura 6.3 mostra as curvas de histerese, obtidas a temperatura ambiente, das amostras $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ como-depositada, tratada a 350°C por 1h, e a 500°C por 1h e 3h.

A curva em preto representa a amostra como depositada, a curva vermelha representa a amostra tratada a 350°C por 1h e que coincide com a curva verde-claro da amostra tratada a 350°C por 3h. Ainda presentes na figura, temos as curvas para as

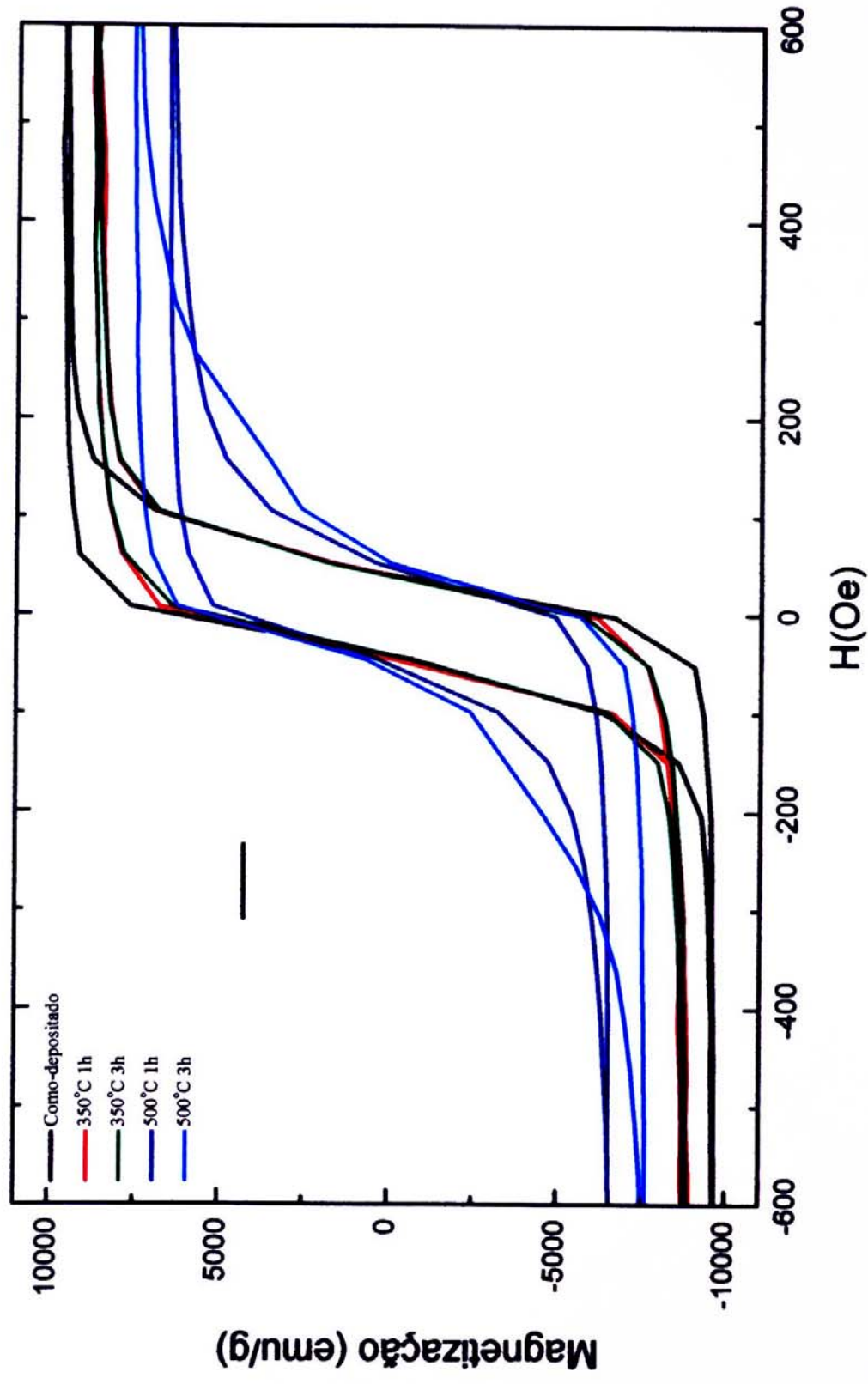


Figura 6.3: Curvas de magnetização da amostra $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ como-depositada, tratada a 350°C por 1h e 3h, e 500°C por 1h e 3h.

amostras tratadas a 500°C por 1h (em azul-escuro) e por 3h (em azul-claro).

É imediato verificar que a magnetização de saturação, M_s , diminui em função do tratamento térmico a que foi submetida a multicamada. A diminuição na magnetização de saturação pode ser explicada pelo consumo do α -Fe, em favor da formação de um novo composto o qual, como veremos adiante, trata-se de um composto (amorfo) não magnético em T.A.

As curvas da amostra tratada a 350°C, por 1h e 3h, são coincidentes, o que reforça a idéia de que, nesta temperatura, a multicamada pouco evolui depois da primeira hora de tratamento.

Para a temperatura de 500°C, vemos que a magnetização de saturação diminui mais ainda quando a amostra é tratada por 1h. Não obstante, volta a subir quando o filme é tratado por 3h. Este aumento na magnetização de saturação deve estar associado a alguma transformação estrutural no filme, devido à formação de um composto magnético, amorfo ou cristalino, do sistema Fe-Hf. Se há consumo do ferro entre 1h e 3h, este está sendo compensado por um composto reagido que possui uma magnetização de saturação efetiva suficiente para incrementar M_s .

6.4 A Espectroscopia Mössbauer

A figura 6.4 a mostra o espectro Mössbauer de um filme $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ como-depositado. Este espectro é o sexteto característico do α -Fe e, embora, tenha sido obtido particularmente para uma amostra rica em ferro, ele reproduz, fundamentalmente, o espectro de multicamada $\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$ como-depositada.

A área das linhas 1(6), 2(5) e 3(4) estão, aproximadamente, na relação 3:4:1,

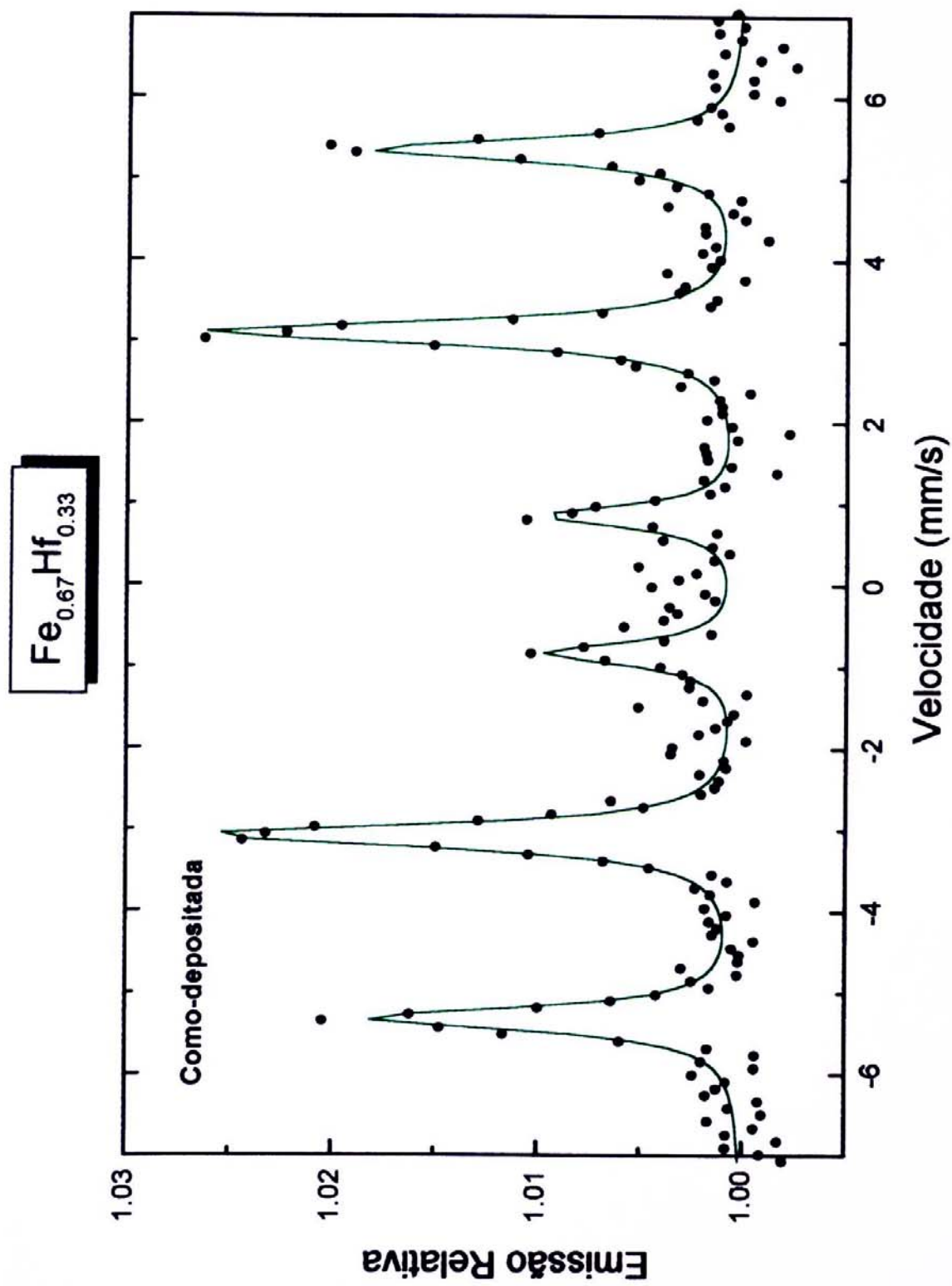


Figura 6.4: Espectro Mössbauer da amostra como-depositada com sexteto do α -Fe.

evidenciando a presença de textura magnética na amostra. Isto é, os domínios magnéticos do ferro encontram-se orientados no plano do filme.

Por outro lado, considerando os limites que a estatística da medida impõe, não é possível observar a formação de alguma fase de Fe-Hf, eventualmente ocorrida durante o processo de deposição do filme.

Na figura 6.5, temos os espectros da amostra $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$, tratada a 350°C por 3h e a 500°C por 1h e 3h. Nos dois primeiros casos, é possível verificar a presença de três subespectros utilizados para a obtenção do ajuste. O sexteto do $\alpha\text{-Fe}$ é representado pela linha verde, e os dois dubletos (linha azul escuro e azul claro) são fases reagidas de Fe-Hf. O ajuste do espectro da amostra tratada a 500°C por 3h requereu a utilização de mais subespectros (dois sextetos), por motivos que discutiremos a seguir.

A tabela 6.1 mostra os valores dos parâmetros hiperfinos ajustados para esta e todas as demais amostras medidas por espectroscopia Mössbauer.

Na figura 6.6, são apresentados os espectros da amostra $\text{Fe}_{50}\text{Hf}_{50}$, tratada a 350°C por 3h, e a 500°C por 1h e 3h.

A julgar pelos parâmetros hiperfinos, o dubleto em azul-escuro, não pode ser atribuído à fase Fe_2Hf , por ser este um composto magnético a T.A. (cf. seção 4.2). Por outro lado, os valores de ΔE_Q e IS não correspondem àqueles que, na literatura, são designados à fase FeHf_2 , que é paramagnética a T.A.

Na verdade, uma comparação com os espectros e parâmetros hiperfinos da fase amorfa Fe-Hf, reportados anteriormente por outros autores, permite-nos identificar este subespectro como sendo de uma fase amorfa de Fe-Hf.

Apesar de um certo espalhamento no valores constantes na literatura, os parâme-

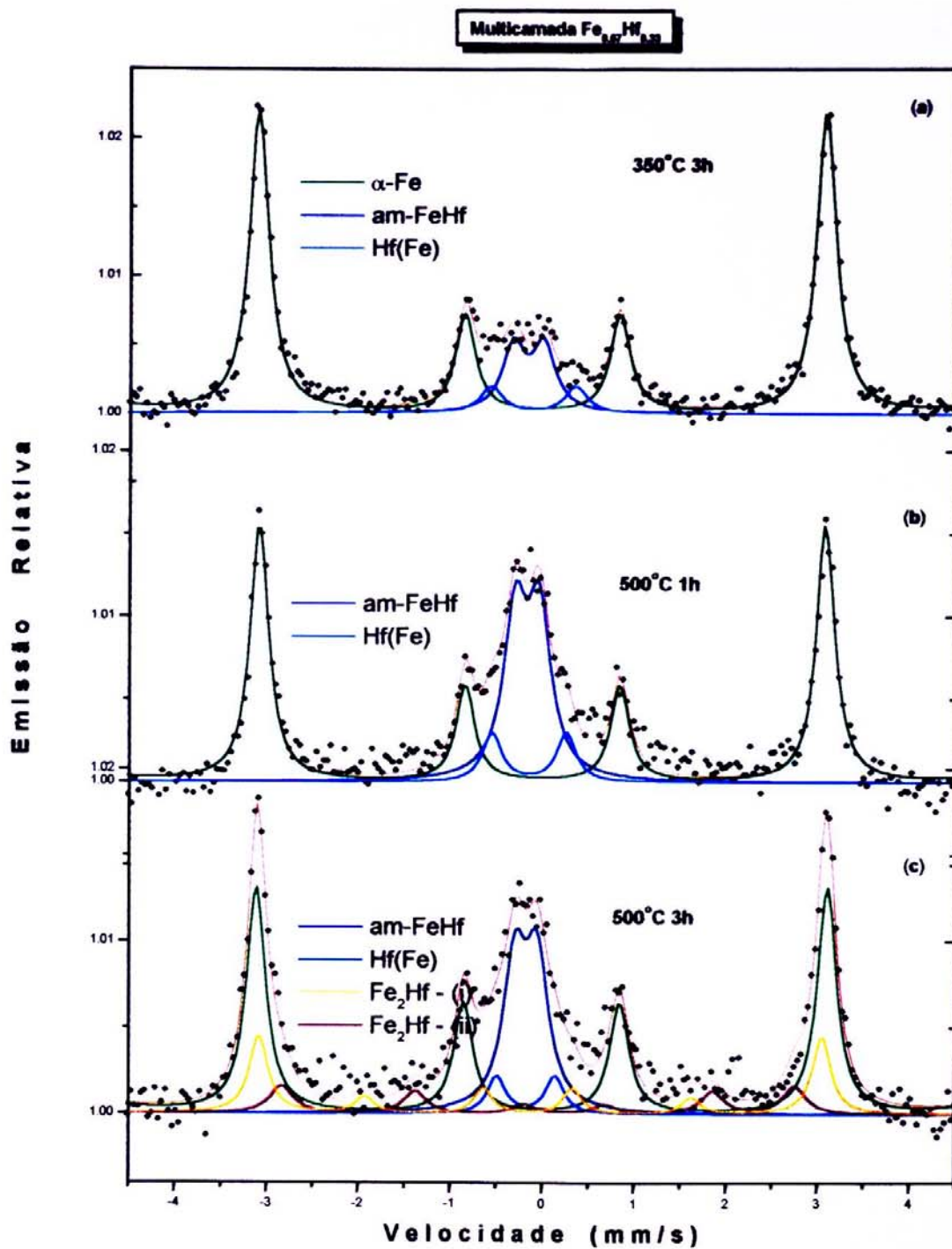


Figura 6.5: Espectros Mössbauer das amostras tratadas termicamente a 350°C por 1h, e a 500°C por 1h e 3h

Multi-camada	Temperatura	Tempo de Tratam.	Fase (Sítio)	Γ (mm/s)	I.S. (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Área (%)
Como-depositada			α -Fe	0.32	-	-	329	100.0
$\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$	350°C	3h	α -Fe	0.26	-	-	331	86.6
			a-FeHf	0.30	-0.16	0.33	-	9.5
			Hf(Fe)	0.30	-0.10	0.92	-	3.9
	500°C	1h	α -Fe	0.24	-	-	330	68.5
			a-FeHf	0.30	-0.16	0.26	-	25.1
			Hf(Fe)	0.25	-0.14	0.81	-	6.4
		3h	α -Fe	0.25	-	-	331	65.1
			a-FeHf	0.30	-0.16	0.26	-	17.5
			Hf(Fe)	0.24	-0.16	0.65	-	3.7
			$\text{Fe}_2\text{Hf(i)}$	0.24	-0.05	0.09	190	9.3
			$\text{Fe}_2\text{Hf(ii)}$	0.30	-0.08	0.10	175	4.4
		500°C	α -Fe	0.20	-	-	330	27.0
			a-FeHf	0.25	-0.16	0.29	-	23.8
			Hf(Fe)	0.25	-0.13	0.80	-	10.4
			m-FeHf	-	-0.03	-	-	38.8
$\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$	500°C	1h	α -Fe	0.20	-	-	330	24.6
			a-FeHf	0.35	-0.15	0.26	-	25.7
			Hf(Fe)	0.30	-0.13	0.80	-	6.2
			m-FeHf	-	-0.03	-	-	43.5

Tabela 6.1: Parâmetros Hiperfinos - Espectroscopia Mössbauer

tros obtidos no presente trabalho, são consistentes com os obtidos previamente e reportados por alguns autores. Os valores aqui obtidos são típicos da série de amorfos binários Fe-MT e, particularmente com relação ao Fe-Zr, existe mesmo uma grande proximidade nos valores dessas interações[66].

Neste ponto, é interessante examinar os espectros das multicamadas de Fe-Zr, tratadas termicamente, como apresentado por Paesano et. al.[28, 35, 47]. Constata-se que, mais do que uma particular similaridade com o valor de um parâmetro hiperfino específico, existem semelhanças quanto ao número e tipo (i.e., desdobramento) de subespectros e,

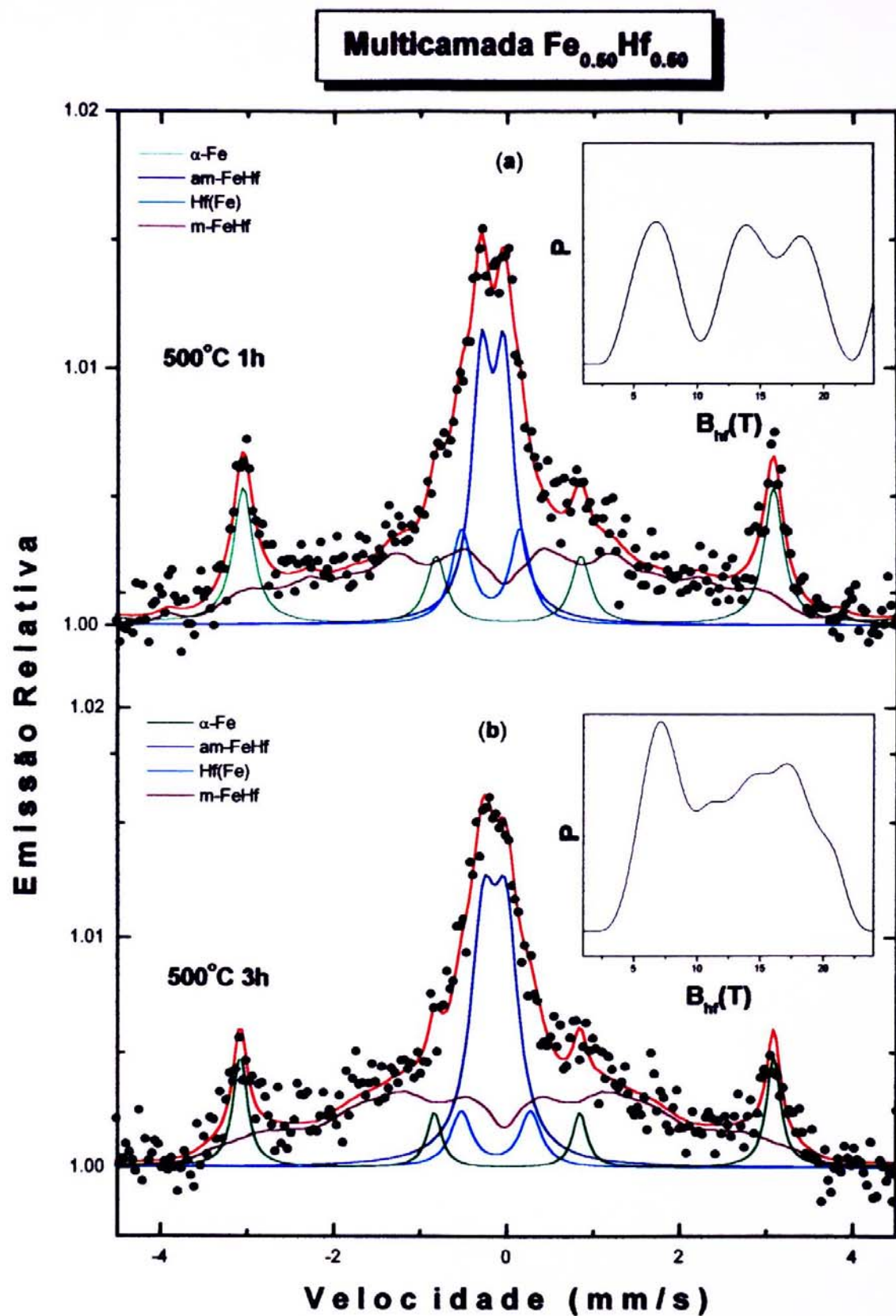


Figura 6.6: Espectros Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$ tratadas termicamente a 500°C, por 1h(a) e 3h(b).

como veremos mais adiante, quanto à própria natureza da identificação dos mesmos.

O segundo dubleto a considerar (linha azul-claro), também não pode ser identificado como sendo da fase FeHf_2 , em função da diferença nos valores dos parâmetros. Poder-se-ia considerar outra fase amorfa, com parâmetros diferentes da anterior, transplantando para o sistema Fe-Hf o que foi proposto anteriormente por Krebs et al.[18] para a fase Fe-Zr. Isto é, a existência de duas fases amorfas com concentrações distintas, no intervalo de 37-62% at.Fe.

No entanto, esta hipótese deve ser descartada pois o valor do ΔE_Q não encontra correspondente na literatura, para amorfos de Fe-Hf, qualquer que seja a concentração.

Atribuímos, então, a existência deste dubleto a uma fase até certo ponto esperada: a solução sólida de ferro em háfnio, Hf(Fe) .

Tal como a solução sólida Zr(Fe) , que ocorre em multicamadas de Fe-Zr[28], a solução Hf(Fe) forma-se metaestavelmente pela difusão do ferro no háfnio, sem envolver transformação de fase.

Assim, baseados nas identidades química entre háfnio e ferro e metalúrgica entre os sistemas Fe-Hf e Fe-Zr, através da semelhança entre os diagramas de fase, concluímos que o dubleto representado pela linha azul-claro evidencia a presença de uma solução sólida Hf(Fe) .

Voltando à figura 6.5, em particular para o espectro da amostra tratada a 500°C por 3h (fig. 6.5c), podemos perceber a presença de uma quantidade maior de subespectros. Além do $\alpha\text{-Fe}$, da fase amorfa Fe-Hf e da solução sólida, encontram-se mais duas contribuições, representadas pelos sextetos nas cores rosa e amarelo.

Com base no evidenciado pela curva de magnetização da amostra $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$

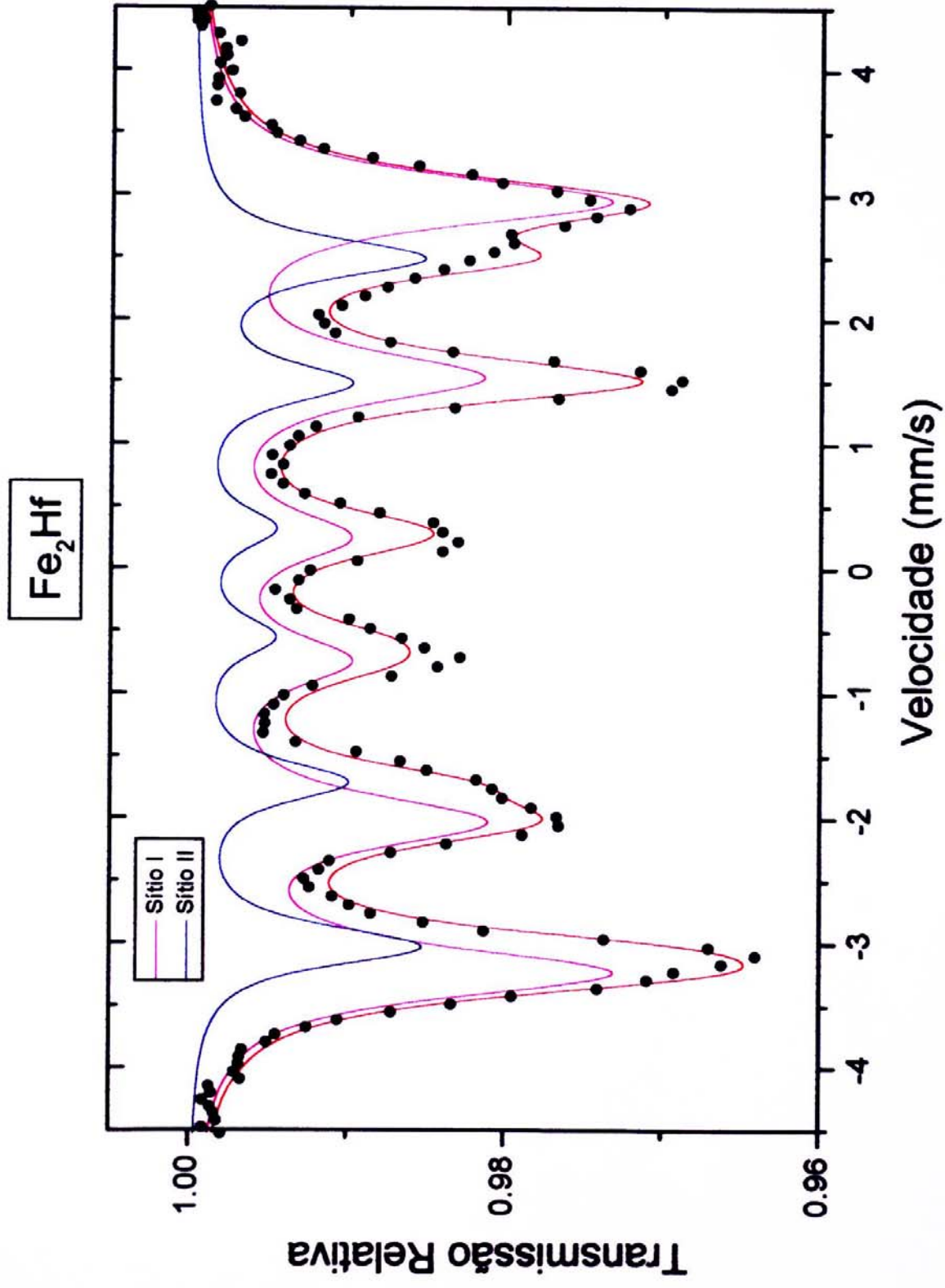


Figura 6.7: Espectro Mössbauer da amostra massiva Fe₂Hf. A área ajustada para o sítio I perfaz aproximadamente 2.5 vezes da área do sítio II

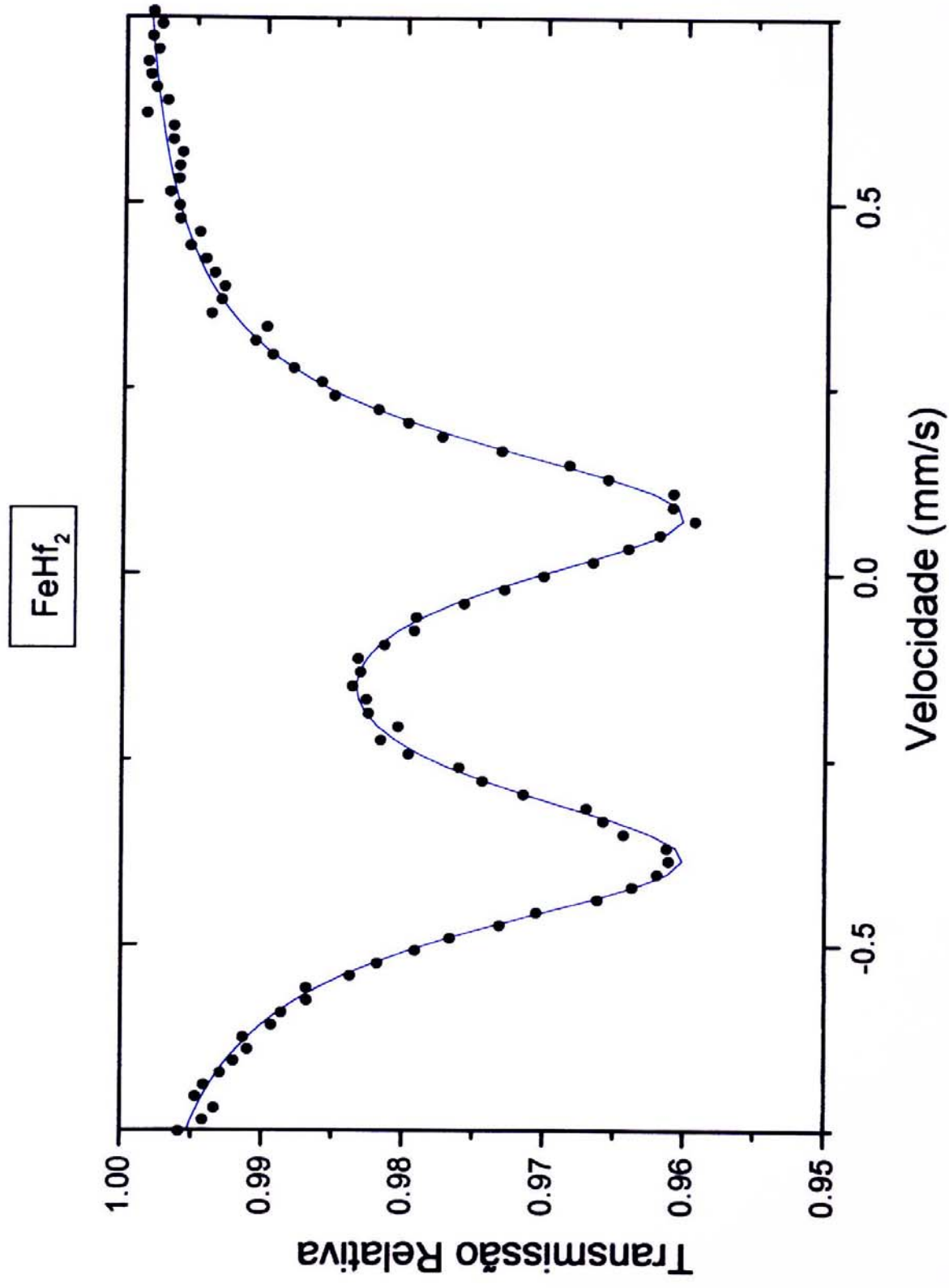


Figura 6.8: Espectro Mössbauer da amostra massiva FeHf_2 .

tratada a 500°C por 3h, acrescentamos aqueles 2 sextetos, que podem corresponder ao composto cristalino Fe₂Hf. Ao agregar estes novos subespectros, o χ^2 diminuiu, substancialmente, principalmente em função da melhora do ajuste na parte interna das linhas 1 e 6 do espectro experimental. Todos os parâmetros correspondentes a estes novos sítios foram deixados livres na rotina de ajuste. E, apesar do relativo espalhamento da linha espectral experimental, os parâmetros dos sítios magneticamente diferentes convergem, de fato, para aqueles do composto Fe₂Hf (cf. tabela 6.1). Neste ponto justificou-se a preparação dos compostos cristalinos na forma massiva, em particular a do Fe₂Hf. Pudemos confrontar os valores do H_{hyp} do FeHf₂ massivo e daqueles campos medidos no composto cristalizado via RES.

A presença destes dois compostos cristalinos pode ser ratificada pelos parâmetros hiperfinos obtidos em amostras massivas do sistema Fe-Hf confeccionadas em nosso laboratório (figura 6.7 e 6.8), que foram apresentados previamente na tabela 4.2.

Os espectros ajustados da amostra “meio-a-meio”, tratada a 500°C por 1h e 3h, são mostrados na figura 6.6. Para estes ajustes, foram utilizados os dubletos referentes às fases amorfa e solução sólida (a-FeHf e Hf(Fe)) e, em adição, um subespectro com distribuição de campo magnético, além do sexteto correspondendo ao α -Fe. A imposição de uma distribuição justifica-se pois, *a priori*, não é possível individualizar nenhum sexteto em particular, ou par de sextetos, capaz de propiciar um ajuste razoável, embora um desdobramento magnético seja imediatamente reconhecido nos dois espectros experimentais. Esta foi a rotina de ajuste que ofereceu menor χ^2 , dentro de preceitos compatíveis com a reação em estudo.

Xia *et al.* reportam um espectro similar para uma fase desordenada, obtida

em amostras de Fe_2Hf , moídas com alta energia[65]. Como no referido trabalho, aqui atribuímos este espectro a uma liga rica em ferro com alto grau de desordem, que intencionalmente não denominamos fase.

Como veremos adiante, ao analisar a reação desta multicamada através do diagrama de energia livre do Fe-Hf, este subespectro pode estar refletindo uma multiplicidade de situações, com a ocorrência simultânea e transitória de várias fases.

A julgar pela evolução das áreas subespectrais, entre 1h e 3h, esta liga e a fase amorfa crescem às expensas do $\alpha\text{-Fe}$ e do Hf(Fe) (cf. tabela 6.1)

6.5 O Diagrama de Energia Livre de Gibbs

De forma a explicar a reação das fases observadas na presente investigação, propomos um diagrama esquemático para a Energia Livre de Gibbs do sistema Fe-Hf, conforme apresentado na figura 6.9, e que deve ser válido para temperaturas próximas a 500°C . Esclareça-se, que este diagrama não foi medido nem calculado, mas composto com base no que os resultados experimentais revelam, devendo-se utilizá-lo como referência apenas em seus aspectos mais qualitativos.

Neste diagrama, existe uma linha reta que dá (cf. seção 2.2) a energia livre da mistura mecânica dos dois elementos, isto é, representa o filme de Fe-Hf como-depositado, em função da concentração. Os pontos M1 e M2, sobre a reta, representam a amostra rica em ferro ($\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$) e a amostra “meio-a-meio”($\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$), respectivamente.

Temos, ainda, a presença de mais outras cinco curvas de energia livre: uma para cada um dos compostos intermetálicos, Fe_2Hf e FeHf_2 , outra para a fase amorfa, am-Fe-Hf, e duas para as soluções sólidas, Fe(Hf) e Hf(Fe) , que também estão representadas no

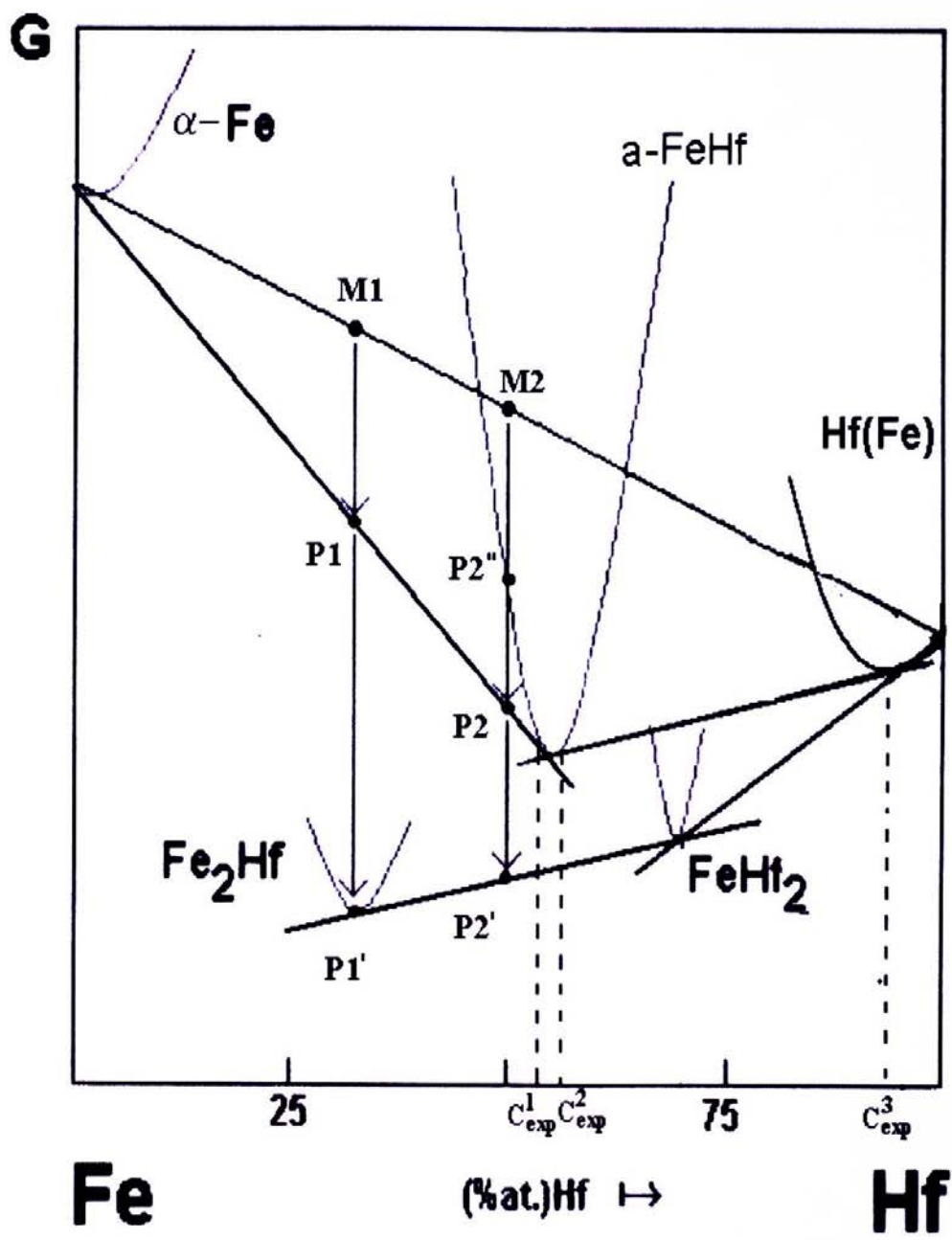


Figura 6.9: Diagrama esquemático da energia livre de Gibbs para o sistema binário Fe-Hf

diagrama.

Quando tem início a reação de estado sólido, o sistema reduz a energia livre em favor da formação de um ou mais compostos os quais, conforme discutido no Capítulo 2, podem ser fases de equilíbrio ou fases metastáveis.

Assim, considerando inicialmente o caso da amostra rica em ferro, verificamos que o tratamento térmico de 1h conduz a amostra, inicialmente, para o ponto P_1 . Isto é percebido através da análise Mössbauer, a qual revelou a presença das fases α -Fe e a-FeHf. A presença da fase Hf(Fe), no entanto, mostra que o processo por que passa o sistema em direção ao metaequilíbrio (ponto P_1) não se dá, pela reação exclusiva da fase amorfa, mas é acompanhado da dissolução de ferro em háfnio.

Do ponto de vista termodinâmico, para que isso aconteça (i.e., a dissolução) é necessário que a curva da solução sólida Hf(Fe) passe por debaixo da reta da mistura mecânica, como proposto na figura 6.9. Assim, torna-se possível a convivência, ainda que temporária (i.e., enquanto a camada de háfnio não for exaurida), entre as fases solução sólida e amorfa.

A reta tangente comum às curvas das duas fases indica que, na interface com a fase amorfa, a solução sólida apresenta alguns por cento atômico de ferro dissolvido (C_{exp}^3). Temos, portanto, uma solução sólida (metastavelmente) estendida.

É importante perceber, ainda, que enquanto a camada de Hf(Fe) não se exaure, a camada amorfa tem concentração variável (C_{exp}^1 - C_{exp}^2). Agora, se desenharmos a reta tangente comum às curvas das fases FeHf₂ e Hf(Fe), isto é, considerando a região bifásica do estado de equilíbrio, verifica-se imediatamente que a posição das curvas esboçadas é consistente com a solubilidade mínima do ferro, determinada experimentalmente na faixa

de temperaturas de $\approx 500^\circ\text{C}$

A evolução de sistema binário durante a RES, sendo marcada pela presença de outras fases que não aquelas respectivas ao estado de (meta)equilíbrio, características da temperatura do tratamento térmico foi, antes, inequivocamente observada no sistema Fe-Zr.

Voltando ao processo por que passa a multicamada $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ e, considerando os aspectos cinéticos do problema, seria de se esperar que um tempo maior de tratamento térmico (3h) viria a exaurir o Hf(Fe) , metaestabilizando o sistema no ponto P_1 . Assim sendo, a fase amorfa teria uma concentração bem definida C_{exp}^1 .

Entretanto, não é isto o que se observou, pois os resultados mostram que o sistema caminha para a formação do composto cristalino Fe_2Hf , coexistindo com a fase amorfa e sem ter, sequer, exaurido a camada de Hf(Fe) (fig. 6.5)

Portanto, conclui-se que antes do sistema estabilizar-se em P_1 , ocorre a formação por RES de uma segunda fase, que é o composto cristalino Fe_2Hf .

No atual estágio desta pesquisa, não existem informações que permitam determinar se o composto reagiu na interface ferro-amorfo (i.e., cristalização heterogênea) ou se cristalizou homogeneamente no interior da camada amorfa.

É possível que o tratamento térmico a uma temperatura intermediária, digamos 400°C , proporcionasse ao sistema atingir em tempos razoáveis (i.e., algumas horas) um ponto equivalente ao P_1 . Isto será objeto da continuidade deste trabalho.

No que tange à formação da fase amorfa e da difusão do ferro em háfnio, a multicamada de $\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$ reage ao tratamento térmico de forma semelhante à multicamada $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$.

Por outro lado, parece tratar-se de um processo mais complexo.

Como podemos observar no diagrama, em tese, o sistema 50% at. Fe pode restar em P_2'' ou P_2' antes de atingir o equilíbrio em P_2 . Se as diferenças de energia livre entre estes pontos não forem grandes, e considerando que a força de direcionamento termodinâmico em processos isoconcentracacionais é representada por esta diferença, explica-se por que a cinética de reação torna-se lenta. Além disto, uma vez que várias configurações são possíveis, isto é, várias fases definidas podem estar presentes ao mesmo tempo, entende-se a existência de uma “fase”¹ desordenada rica em ferro, m-FeHf, como mostrado pela espectroscopia Mössbauer (fig. 6.5)

A figura 6.10 mostra como a multicamada rege para a formação dos compostos. Nela temos a representação de uma bicamada como-depositada (não reagida) e logo abaixo esta mesma amostra tratada termicamente indicando a formação de um composto amorfo (a-FeHf) coexistindo com o α -Fe e a solução sólida Hf(Fe).

Seria de se esperar que, em tratamentos térmicos a temperatura e pressão constantes, após um determinado tempo, o filme alcançasse a completa reação resultando na formação apenas do composto amorfo com a presença do α -Fe, como em M1a e M2b (Fig. 6.10), que representam as amostras rica em ferro e meio-a-meio, respectivamente.

Ao contrário do que é esperado para M1a e M2b, os resultados obtidos indicam que a reação caminha para a formação do composto amorfo coexistindo com uma fase desordenada, m-FeHf, e a presença ainda do α -Fe e da solução sólida Hf(Fe) na amostra meio-a-meio (M2b') e a formação do amorfo e do composto intermetálico, Fe₂Hf, novamente com a presença do α -Fe e da solução sólida na amostra rica em ferro (M1a' e

¹Aqui, referimo-nos mais a uma mistura, para a qual não é possível atribuir uma curva de energia livre de Gibbs.

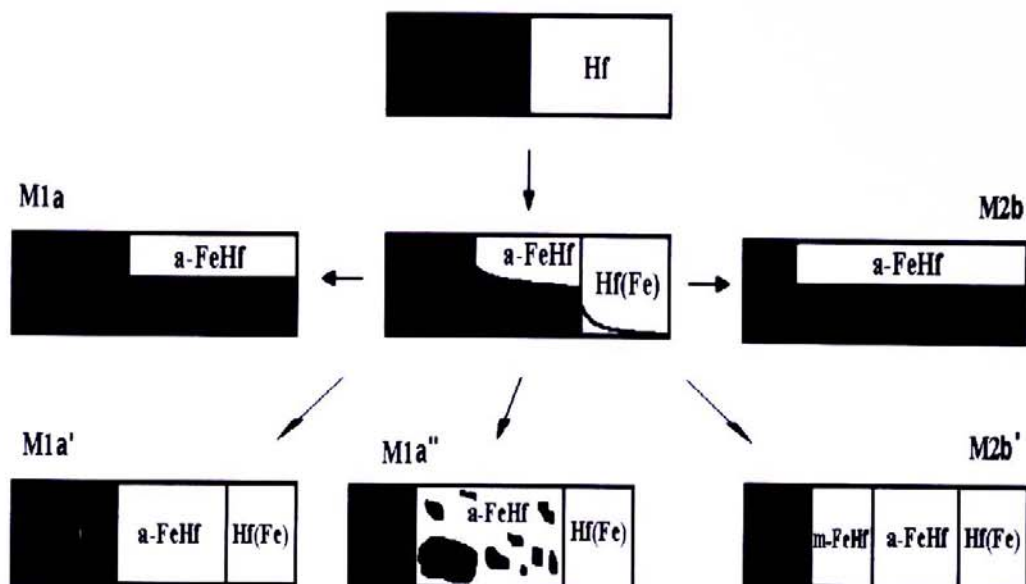


Figura 6.10: Representação gráfica da reação nas interfaces da multicamada Fe-Hf, com as respectivas reações das amostras rica em ferro (M1a) e meio-a-meio (M2b)

M1a"). Até aqui não é possível, em M1a' e M1a", definir como o composto intermetálico está disposto: se a formação e crescimento se dá em camadas (M1a') ou se a formação e crescimento acontece no meio do composto amorfo (M1a").

Ressalte-se, neste ponto, que tratamento térmicos mais longos foram tentados para multicamadas das duas concentrações. A simples ampliação do tempo de tratamento térmico não resolveu pois, com um maior tempo, verificou-se a ocorrência da indesejável participação do substrato na reação.

Através da análise RBS, percebeu-se que os filmes tratados a 500°C por 4 horas ou mais, apresentaram evidências (espectros não mostrados) de reação com a camada de

óxido do substrato (i.e., SiO_2). O mesmo tipo de reação entre filme e substrato pode ser observado para tratamentos realizados a temperaturas de 600°C ou mais. Por este motivo, não foram definitivamente observados os pontos de equilíbrio absolutos representados por P_1 e P_2 .

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Foram preparados filmes multicamadas de Fe-Hf nas composições globais $\text{Fe}_{0.67}\text{Hf}_{0.33}$ e $\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$, com interfaces bem definidas e sem reações significativas ocorridas durante processo de deposição.

O filme multicamada rico em ferro, tratado termicamente a 350°C , apresenta a formação de uma fase amorfa com composição em torno de 50%at.Fe e, também, de uma solução sólida metastável de ferro em háfnio. Qualitativamente, o mesmo resultado é obtido quando o filme é tratado a 500°C por 1h, porém com uma quantidade relativamente maior de fase amorfa reagida. Para um tratamento térmico efetuado a 500°C , por 3h, evidencia-se a reação de uma segunda fase, o composto intermetálico Fe_2Hf , o qual forma-se às expensas da fase amorfa.

O filme multicamada $\text{Fe}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}$, tratado a 500°C por 1h e 3h, apresenta um processo de reação mais complexo. Além de formar as mesmas fases anteriores, amorfa e solução sólida, revela a formação de uma liga desordenada e rica em ferro. Esta liga não necessariamente constitui-se em uma fase bem definida, mas pode ser uma mistura estruturalmente complexa, reagida pelo sistema enquanto este se dirige ao equilíbrio.

Do ponto de vista termodinâmico, os produtos da RES podem ser interpreta-

dos por um diagrama de energia livre de Gibbs esquemático, embora vínculos cinéticos também possam ser determinantes.

• • •

Fica claro, a partir dos resultados até aqui obtidos, que é necessário ampliar o quadro de amostras estudadas, de modo a ter-se uma visão mais abrangente da RES no sistema Fe-Hf.

Assim, como continuidade para o trabalho até aqui desenvolvido, propomos:

1. A deposição de novos mais filmes multicamadas, com concentrações iguais às anteriores;
2. Tratamentos térmicos em temperaturas intermediárias a 350°C e 500°C;
3. Preparar outros filmes multicamadas de Fe-Hf, variando-se a composição total e, também, a geometria das camadas;
4. Agregar informações obtidas com outras técnicas de análise como a difratometria de raios-X e a microscopia eletrônica;
5. Testar os modelos teóricos de crescimento de camada reagida com os resultados experimentais.

Bibliografia

- [1] H.B.Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [2] R.B.Schwarz and W.L.Johnson. Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals. *Phys.Rev.Lett.*, 51(5):415–418, 1983.
- [3] C.Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, New York, 7th edition, 1996.
- [4] K.Samwer. Amorphization in solid metallic systems. *Physics Reports*, 161:1–41, 1988.
- [5] M.Ohring. *The Material Science of Thin Films*. Academic Press, San Diego, 1992.
- [6] A.M. Van der Kraan and K.H.J.Buschow. ^{57}Fe Mössbauer isomer shift in various amorphous Fe-base alloys. *Phys.Rev.B*, 27-5:2693–2697, 1983.
- [7] U.Gösele and K.N.Tu. Growth kinetics of planar binary diffusion couples: “thin-film case” versus “bulk cases”. *J.Appl.Phys.*, 53(4):3252–3260, 1982.
- [8] U.Gösele and K.N.Tu. “Critical thickness” of amorphous phase formation in binary diffusion couples. *J.Appl.Phys.*, 66(6):2619–2626, 1989.
- [9] B.M.Clemens; W.L.Johnson and R.B.Schwarz. Amorphous zirconium-nickel films formed by solid state reactions. *J.Non-Cryst.Solids*, 61-62:817–822, 1984.
- [10] B.M.Clemens and M.J.Suchoski. Amorphous iron zirconium formed by solid state reaction. *Appl.Phys.Lett.*, 47(9):943–944, 1985.
- [11] B.M.Clemens. Solid-state reaction and structure in compositionally modulated zirconium-nickel and titanium-nickel films. *Phys.Rev.B*, 33(11):7615–7624, 1986.

- [12] H.Schröder; K.Samwer and U.Köster. Micromechanism for metallic-glass formation by solid-state reactions. *Phys.Rev.Lett*, 54(3):197–200, 1985.
- [13] S.B.Newcomb and K.N.Tu. Transmission electron microscopic observations of amorphous NiZr alloy formation by solid-state reaction. *Appl.Phys.Lett*, 48(21):1436–1438, 1986.
- [14] H.Harada; S.Ishibe; R.Konishi and H.Sasakura. Mössbauer study of Fe-Zr alloys formed at interfaces between Fe and Zr thin films. *Jpn.J.Appl.Phys.*, 25(12):1842–1846, 1986.
- [15] W.J.Meng; C.W.Nieh and W.L.Johnson. Maximum thickness of amorphous NiZr interlayers formed by a solid-state reaction technique. *Appl.Phys.Lett.*, 51(21):1693–1695, 1987.
- [16] H.Schröder K.Samwer and M.Moske. Kinetics of metallic glass formation by solid state reactions. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 57:405–417, 1987.
- [17] K.Pampus; J.Böttiger and B.Torp. Metastable phase equilibrium during solid-state amorphization reaction of Zr-Co layers. *Phys.Rev.B*, 35(13):7010–7014, 1987.
- [18] H.U.Krebs; D.J.Webb; and A.F. Marshall. Phase separation in amorphous Fe-Zr: Comparison of sputtered and solid-state-reacted films. *Phys.Rev.B*, 35-10:5392–5395, 1987.
- [19] H.U.Krebs. Comparison of sputtered, solid-state reacted and melt-spun Zr-Fe alloys. *J.Less-Comm.Met.*, 145:97–103, 1988.
- [20] W.J.Meng; C.W.Nieh; E.Ma; B.Fultz and W.L.Johnson. Solid state interdiffusion reactions of Ni/Zr diffusion couples. *Mater.Sci.Eng.*, 97:8791, 1988.
- [21] K.Samwer; H.Schröder and K.Pampus. Early stages of the solid state amorphization of crystalline layers. *Mater.Sci.Eng.*, 97:63–69, 1988.
- [22] H.U.Krebs; D.J.Webb and A.F.Marshall. Amorphization of Zr-Fe multilayers observed by *in situ* x-ray and magnetization measurements. *J.Less-Comm.Met.*, 140:17–24, 1988.
- [23] D.E.Williamson and B.M.Clemens. Interfaces and solid state reactions of Zr/Fe multilayers. *Hyp.Int.*, 42:967–970, 1988.

- [24] W.Kiauka and W.Keune. Mössbauer effect investigation of amorphous FeZr interlayers formed by solid state reaction. *Hyp.Int.*, 57:1901–1904, 1990.
- [25] C.Michaelsen; M.Piepenbring and H.U.Krebs. Solid-state reaction of Zr-Fe multilayered films investigated by Mössbauer Spectroscopy. *Colloque de Physique*, C4(14):157–162, 1990.
- [26] W.Kiauka; W.Keune; T.Shinjo and N.Hosoito. Mössbauer investigation of the magnetic properties of amorphous FeZr-interface layers formed by solid state reaction. *J.Magn.Magn.Mater.*, 93:494–498, 1991.
- [27] M.Kopcewicz and D.L.Williamson. Ion-beam mixing and solid-state reaction of Fe-Zr multilayers. *J.Appl.Phys.*, 74(7):4363–4370, 1993.
- [28] A.Paesano Jr; S.R.Teixeira and L.Amaral. Solid state reaction cristalization and amorphization on thin film Fe-Zr multilayers. *Hyp.Int.*, 83:333–339, 1994.
- [29] A.Dudas; G.A.Langer; D.L. Beke; M.Kis-Varga; L.Daróczy and Z.Erdélyi. Thermal stability of Mo-V epitaxial multilayers. *J.Appl.Phys.*, 86(4):2008–2013, 1999.
- [30] X.Gu and T.C.Hufnagel. Effect of annealing on Y/Mo multilayers. *J.Appl.Phys.*, 86(5):2459–2463, 1999.
- [31] V.R.Galakhov; E.Z.Kumaev; S.N.Shamin; V.V.Fedorenko; L.V.Elokhina; J.C.Pivin; S.Zaima and J.Kojima. X-ray emission spectra and interfacial solid-phase reactions in Hf/(001)Si system. *Thin Solid Films*, 350:143–146, 199.
- [32] T.Shinjo and W.Keune. Mössbauer-effect studies of multilayers and interfaces. *J.Magn.Magn.Mater.*, 200:598–615, 1999.
- [33] T.Nagata; A.Ozaki; Y.Terashima; I.Kanazawa; R.Suzuki; T.Ohdaira; F.Komori and Y.Ito. Solid-state amorphization in multilayer Fe/Hf studied by slow positrons. *Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res.B*, 171:240–244, 2000.
- [34] R.B.Schwarz. Formation of amorphous alloys by the solid-state reactions. *Mater.Sci.Eng.*, 97:71–78, 1988.
- [35] A.Paesano Jr.; S.R.Teixeira and L.Amaral. Growth kinetics of solid-state-reacted Fe-Zr multilayer films. *J.Appl.Phys.*, 70(9):4870–4876, 1991.

- [36] A.T.Motta; A.Paesano Jr; R.C.Birtcher; M.E.Brückmann; S.R.Teixeira and L.Amaral. Phase formation in Zr-Fe multilayers: Effect of irradiation. *J.Appl.Phys.*, 85(10):7146–7158, 1999.
- [37] M.Atzmon; J.D.Verhoeven; E.D.Gibson and W.L.Johnson. Formation and growth of amorphous phases by solid-state reaction in elemental composites prepared by cold working. *Appl.Phys.Lett.*, 45(10):1052–1053, 1984.
- [38] P.Guilmin; P.Guyot and G.Marchal. Amorphization of crystalline Co and Sn multilayers by solid state reaction. *Phys.Lett.*, 109A(4):174–178, 1985.
- [39] J.C.Barbour; F.W.Saris; M.Nastasi and J.W.Mayer. Amorphous Ni-Zr alloys as barriers for self-diffusion. *Phys.Rev.B.* 32(2):1363–1365, 1985.
- [40] J.C.Barbour. Diffusivity of Ni in an amorphous Ni-Zr alloy. *Phys.Rev.Lett.*, 55(26):2872–2875, 1985.
- [41] D.M.Vanderwalker. Amorphous transition phase of NiSi₂. *Appl.Phys.Lett.*, 48(11):707–708, 1986.
- [42] A.M.Vredenberg; J.F.M.Westendorp; F.W.Saris; N.M. van der Pers and Th.H. de Keijser. Evidence for a nucleation barrier in the amorphous phase formation by solid-state reaction of Ni and single-crystal Zr. *J.Mater.Res.*, 1(6):774–780, 1986.
- [43] J.Bottiger; K.Pampus and B.Torp. Amorphization of Fe-Zr and Co-Zr by ion beam mixing and other techniques. *Nucl.Instr.and Meth.B*, 19/20:696–699, 1987.
- [44] R.J.Highmore; A.L.Greer; J.A.Leake and J.E.Evetts. A transient nucleation model for solid state amorphisation. *Mat.Lett.*, 6(11,12):401–405, 1988.
- [45] F.R.Ding; P.R.Okamoto and L.E.Rehn. Solid-state amorphization, interdiffusion, and ion-beam mixing in Au/Zr and Ni/Zr. *J.Mater.Res.*, 4(6):1444–1449, 1989.
- [46] M.Kopcewicz; D.L.Williamson and F.E.Cecil. Proton irradiation and solid state reaction of Fe-Zr multilayers. *Hyp.Int.*, 56:1599–1604, 1990.
- [47] A.Paesano Jr.; S.R.Teixeira and L.Amaral. Solid state amorphization reaction in Fe-Zr multilayers. *Hyp.Int.*, 67:665–670, 1991.

- [48] Y. Murashige; M. Tashiro; T. Nakajyo; T. Koizumi; I. Kanazawa; F. Komori and Y. Ito. The multilayer Fe/Hf studied with slow positron beam. *Applied Surface Science*, 113-114:169-173, 1997.
- [49] M. Tashiro; T. Nakajyo; Y. Murashige; T. Koizumi; I. Kanazawa; F. Komori; W.H. Soe; R. Yamamoto; Y. Ito. The study of multilayers Fe/Hf and Ni/Hf by slow positron beam technique. *Applied Surface Science*, 116:263-267, 1997.
- [50] H. Ohtaki; T. Koizumi; A. Iwamoto; I. Kanazawa; F. Komori and Y. Y. Ito. The study of amorfization in multilayer Fe/Hf with slow positron beam. *Applied Surface Science*, 130-132:828-833, 1998.
- [51] Z.S. Zhang; M. Zhang and F. Pan. Microstructure and magnetic behaviors of Fe/Hf multilayers by vapor deposition. *J. Magn. Magn. Mater.*, 192:53-60, 1999.
- [52] P. Gutlich, L. Rainer, and A. Trautwein. *Inorganic Chemistry Concepts*, volume 3. Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [53] G. K. Wertheim. *Mössbauer Effect: Principles and Applications*. Academic Press, New York, 1965.
- [54] A. Paesano Jr. Epidoto: Estudo de suas propriedades estruturais e de campos hiperfinos. Master's thesis, UFRGS, 1982.
- [55] R. E. Lapp and H. L. Andrews. *Nuclear Radiation Physics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 3rd edition, 1963.
- [56] O. Kubaschewski. *Binary Phase Diagrams*. Springer, 1982.
- [57] K. Ikeda. Ferromagnetism in hexagonal and cubic Fe₂Hf compounds. *Z. Metallkd.*, 68:195-198, 1977.
- [58] R.M. van Essen and K.H.J. Buschow. Hydrogen absorption in various zirconium and hafnium based intermetallic compounds. *J. Less-Comm. Met.*, 64:277-284, 1979.
- [59] F. Aubertin; U. Gonser; G. Becker and I. Detemple. Phase separation in Hf₂Fe hydrides. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 163:243-248, 1989.
- [60] K.H.J. Buschow and A.M. van Diepen. Moment formation upon hydrogen absorption in Hf₂Fe on hydrogen absorption. *Sol. Sta. Comm.*, 31:460-471, 1979.

- [61] G. Teisseron P. Vulliet and J.L. Oddou. Changes in the crystallographic and magnetic properties of Hf_2Fe on hydrogen absorption. *J.Less-Comm. Met.*, 104:13–20, 1984.
- [62] J.L.Soubeyroux; D.Fruchart; S.Derdour; P.Vuillet and A. Rouault. Localization of hydrogen (deuterium) in Hf_2FeD_x ($x=0-5$). *J.Less-Comm. Met.*, 129:187–195, 1987.
- [63] P G. Teisseron, P. Vulliet and L. Schlapbach. Magnetic and eletronic properties of Hf_2Fe hydrides. *J.Less-Comm. Met.*, 130:163–172, 1987.
- [64] L.Amaral; F.P.Livi and A.A.Gomes. Mössbauer study of pseudobinary $(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{Fe}_2$ compounds. *J.Phys.F:Met.Phys.*, 12:2091–2096, 1982.
- [65] S.K.Xia; H.Saitovitch; P.R.J.Silva; J.A.Gomez; F.C.Rizzo Assunção and E. Baggio-Saitovitch. Chemical order and structure of the mechanically milled Fe_2Hf Laves phase. *J.Phys.: Condens.Matter*, 10:3457–3466, 1998.
- [66] S.H.Liou; G. Xiao; J.N. Taylor and C.L. Chien. Magnetic properties and hyperfine interactions os amorphous Fe-Hf alloys. *J. Appl. Phys*, 57[1]:3536–3538, 1985.
- [67] K.H.J. Buschow and N.M. Beekmans. Note on the formation, crystallization and electrical resistivity of amorphous hafnium-iron alloys. *J.Less-Comm. Met.*, 72:141–145, 1980.
- [68] C.L. Chien; K.M. Unruh; A. Levy; S.H. Liou; J.P. Stokes; R.J. Gambino and K. Fukamichi. Magnetic, mössbauer, and resistivity studies of amorphous $\text{Fe}_{74}\text{Zr}_{26}$ and $\text{Fe}_{81}\text{Hf}_{19}$ alloys. *J. Appl. Phys.*, 53-3:2307–2309, 1982.