



EDSON PASSAMANI CAETANO

FILMES $Pb_{1-x}Fe_x$ ESTUDADOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO ^{57}Fe

TESE DE MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS - RJ - BRASIL

DEDICAÇÃO:

À minha noiva Andressa, aos meus pais Luiz e Delita, meus irmãos Welligton e Wanderson e todos meus primos e amigos do peito!

RESUMO

Produzimos filmes finos de $Pb_{1-x}Fe_x$ em ampla faixa de concentração ($x = 10$ à 70 %) pela técnica de congelamento do vapor sobre um substrato mantido a temperatura de 20 , 200 e 300 K. Medimos os espectros hiperfinos magnéticos e paramagnéticos através do efeito Mössbauer do ^{57}Fe . Usamos a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a análise de superfície e a técnica de EDS para uma comparação com os resultados obtidos pela técnica de deposição sobre os cristais de quartzo.

Para filmes com concentrações em torno de 40 % de ferro quando o substrato se encontrava a temperatura de 20 e 200 K, foi observado o efeito de partículas pequenas de ferro, pois o campo magnético hiperfino de saturação é maior do que o do ferro alfa e tendo possivelmente um T_c menor.

Já para filmes mais diluídos em ferro a presença de uma componente paramagnética singlete está associada a ferro diluído na matriz de chumbo.

O efeito de oxidação foi observado nas amostras quando as mesmas eram expostas ao ar. Observamos uma oxidação muito rápida do ferro que está associada ao tamanho das partículas ou a um efeito de catálise do chumbo sobre o ferro.

Preparamos um total de vinte e seis (26) amostras sendo dezoito (18) a temperatura ambiente, cinco (5) à 200 K e três (3) à 20 K, aqui somente discutiremos doze amostras.

- Às Profas. Elisa B. Saitovitch e Izabel de Souza Azevedo e Dona Marilice pela ajuda nas horas de grande dificuldade durante o período deste trabalho.

- Aos meus Pais e noiva pelo incentivo durante todo o tempo.

À secretária Myrian Simões Coutinho pela ajuda na parte burocrática e pela amizade.

- Ao CBPF pela infra-estrutura e o RHAÉ pela bolsa concedida para realização deste trabalho.

Para finalizar gostaria de agradecer a todos que estiveram envolvidos na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

PAG.

AGRADECIMENTOS

RESUMO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - EFEITO MÖSSBAUER.	
INTRODUÇÃO.....	6
1.1 - CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	7
1.2 - O FATOR "f"	12
1.3 - INTERAÇÕES HIPERFINAS	15
1.3.1 - DESLOCAMENTO ISOMÉRICO (IS)	16
1.3.2 - INTERAÇÃO QUADRUPOLEAR (IQ)	18
1.3.3 - INTERAÇÃO MAGNÉTICA HIPERFINA (Bhf)	21
1.3.4 - INTERAÇÃO MAGNÉTICA E ELÉTRICA COMBINADA	24
CAPÍTULO II - TEORIA DE EVAPORAÇÃO.	
INTRODUÇÃO	28
2.1 - TAXA DE EVAPORAÇÃO	28
2.2 - MECANISMO DE EVAPORAÇÃO PARA SÓLIDOS CRISTALINOS	31
2.3 - DIRECIONALIDADE DAS MOLÉCULAS EVAPORADAS	33

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL.

INTRODUÇÃO	40
3.1 - O SISTEMA CRIOSTATO-EVAPORADOR PARA MEDIDAS "IN SITU"	41
3.2 - TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO TÉRMICA PARA SISTEMA DE DUAS FONTES.....	45
3.3 - QUALIDADES E CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO.....	48
3.4 - A COMPOSIÇÃO PRÉVIA DOS FILMES DE $Pb_{1-X}Fe_X$	50
3.5 - SISTEMÁTICA DE PREPARAÇÃO DOS FILME $Pb_{1-X}Fe_X$	53
3.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	56
3.7 - ESPECTROCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)	57
3.8 - MEDIDAS "IN SITU" DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	58

CAPÍTULO IV - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DOS FILMES DE $Pb_{1-X}Fe_X$.

INTRODUÇÃO	61
4.1 - RESULTADOS DE EDS E MEV POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	63
4.2 - RESULTADOS MÖSSBAUER DOS FILMES DE $Pb_{1-X}Fe_X$ PREPARADOS À 20 K	68
4.3 - RESULTADOS MÖSSBAUER DOS FILMES DE $Pb_{1-X}Fe_X$ PREPARADOS À 200 K	85
4.4 - RESULTADOS MÖSSBAUER DOS FILMES DE $Pb_{1-X}Fe_X$ PREPARADOS À 300 K	96
4.5 - RESULTADOS MÖSSBAUER DOS FILMES DE $Pb_{1-X}Fe_X$ EXPOSTOS AO AR	102

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

INTRODUÇÃO	109
5.1 - FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$ PREPARADOS À 20 K	109
5.2 - FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$ PREPARADOS À 200 K	114
5.3 - FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$ PREPARADOS À 300 K	116
5.4 - FILMES $Pb_{1-x}Fe_x$ EXPOSTOS AO AR	118
5.5 - CONCLUSÕES	120
APÊNDICE A - TEORIA CINÉTICA	122
APÊNDICE B - PROGRAMA NORMOS	125
APÊNDICE C - TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE LIGAS DESORDENADAS	133
REFERÊNCIAS	138

LISTA DE FIGURAS

Fig.	Pág.
A - Diagrama de fase em equilíbrio do sistema Fe/Pb.....	3
1.1 - Esquema de emissão e absorção ressonante nuclear.....	7
1.2 - Esquema fonte absorvedor para obtenção de um espectro Mössbauer	12
1.3 - Esquema para o deslocamento isomérico	18
1.4 - Esquema da interação quadrupolar com e sem presença de um GCE nos núcleos de ferro	20
1.5 - Esquema de uma interação magnética para a transição de 14.4 Kev do ^{57}Fe com e sem presença de campo magnético.	23
1.6 - Orientação do campo magnético (H) em relação aos eixos principais do GCE	25
1.7 - Esquema para uma interação combinada à transição de 14.4 Kev do ^{57}Fe	27
2.1 - Esquema da superfície de um cristal com diferentes sítios vizinhos mais próximos.....	31
2.2 - Efusão de uma célula isotérmica	33
2.3 - Elemento superficial dAr que recebe a deposição de uma pequena fonte de área dAe	36
2.4 - Evaporação de uma fonte pontual dAe em relação a um elemento superficial de área receptor	38
3.1 - Sistema criostato-evaporador para medida IN SITU	42

3.2 - Esquema de um microscópico eletrônico de varredura	56
4.1 - Espectro de EDS para a amostra 20-Fe _{0.10}	64
4.2 - Micrografia para as amostras 20-Fe _{0.10} , 200-Fe _{0.15} e 300-Fe _{0.15}	65, 66 e 67
4.3 - Espectro Mössbauer e correspondente distribuição de campo magnético hiperfino para amostra 20-Fe _{0.10} ; com escala baixa de velocidade.....	69
4.4 - Espectro Mössbauer da amostra 20-Fe _{0.10} , com escala de alta velocidade.....	70
4.5 - Áreas percentuais das componentes magnéticas e elétricas em função da temperatura de medida para a amostra 20-Fe _{0.10}	71
4.6 - IS das componentes magnéticas e elétricas em função da temperatura de medida para a amostra 20-Fe _{0.10}	72
4.7 - Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino para a amostra 20-Fe _{0.20}	75
4.8 - Áreas percentuais das componentes magnéticas e elétricas em função da temperatura de medida para a amostra 20-Fe _{0.20}	77
4.9 - IS das componentes magnéticas e elétricas em função da temperatura de medida para a amostra 20-Fe _{0.20}	78
4.10 - Comportamento do campo magnético hiperfino em função da temperatura de medida para a amostra 20-Fe _{0.20}	79
4.11 - Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino para a amostra 20-Fe _{0.42}	81
4.12 - Comportamento do campo magnético hiperfino em função da temperatura de medida para a amostra 20-Fe _{0.42}	84
4.14 - Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de	

	campo magnético hiperfino para a amostra 200-Fe0.12 ...	85
4.13	- Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino para a amostra 200-Fe0.29 ...	88
4.15	- Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino para a amostra 200-Fe0.40	91
4.16	- Comportamento do campo magnético hiperfino em função da temperatura de medida para as amostras 200-Fe _x	94
4.17	- Áreas percentuais das componentes magnéticas e elétricas em função da temperatura para as amostras 200-Fe _x	94
4.18	- IS das componentes magnéticas e elétricas em função da temperatura de medida para as amostras 200-Fe _x	95
4.19	- Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino das amostras 300-Fe _x	96
4.20	- IS das componentes magnéticas e elétricas em função da concentração de ferro das amostras 300-Fe _x	98
4.21	- Áreas percentuais das componentes magnéticas e elétricas em função da concentração de ferro das amostras 300-Fe _x	99
4.22	- Comportamento dos campos magnéticos hiperfinos em função da concentração de ferro das amostras 300-Fe _x	100
4.23	- Espectros Mössbauer das amostras 20-Fe0.10, 200-Fe0.40 e 300-Fe0.39 após a exposição ao ar	102
4.24	- Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino em função do tempo de medida para amostra 300-Fe0.36	103
4.25	- Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino à 4.2 K para as amostra	

20-Fe0.10, 200-Fe0.40 e 300-Fe0.39	105
4.26 - Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino à 300 K para a amostra 20-Fe0.20 antes e após a exposição do filme ao ar	107
4.27 - Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino à 4.2 K para a amostra 20-Fe0.20	108
D1 - Esquema da técnica de Melt Quenching	135
D2 - Princípio do sistema de Sputtering	136
D3 - Esquema da técnica de evaporação térmica	137

LISTA DE TABELAS

Tab.	Pág.
I - Concentrações dos filmes obtidos por EDS e estimados pela taxa de posição sobre os cristais quartzo	64
II (a) e (b) - Parâmetros hiperfinos das componentes magnéticas e elétricas em função da temperatura de medida para a amostra 20-Fe0.10	73
III - Parâmetros hiperfinos das componentes magnéticas e elétricas em função da temperatura de medida para a amostra 20-Fe0.20	80
IV - Parâmetros hiperfinos das componentes magnéticas e elétricas em função da temperatura de medida para a amostra 20-Fe0.42	83
VI - Parâmetros hiperfinos das componentes magnéticas e elétrica em função da temperatura de medida para a amostra 200-Fe0.12	87
V - Parâmetros hiperfinos das componentes magnéticas e elétrica em função da temperatura de medida para a amostra 200-Fe0.29	90
VII - Parâmetros hiperfinos das componentes magnéticas e elétrica em função da temperatura de medida para a amostra 200-Fe0.40	93
VIII - Parâmetros hiperfinos das componentes magnéticas e	

elétrica em função da concentração de ferro nas amostras 300-Fex.....	101
X - Parâmetros hiperfinos da componentes elétrica das amostras 20-Fe0.10, 200-Fe0.40 e 300-Fe0.39	103
IX - Parâmetros hiperfinos das componentes elétricas e magnéticas da amostra 300-Fe0.36	104

INTRODUÇÃO

O problema relacionado com a formação de ligas metálicas e de compostos intermetálico é de grande interesse do ponto de vista fundamental e aplicado. É importante entender porque muitas combinações de elementos metálicos formam ligas ou compostos, enquanto outros são essencialmente insolúveis.

O método convencional de fusão a arco para preparar ligas metálicas de elementos puros tem sido um suporte para o estudo de tal problema, porém esta técnica é usualmente limitada pelo diagrama de fase em equilíbrio devido a insolubilidade parcial ou completa dos elementos no estado líquido. Entretanto, na última década houve um crescimento muito acentuado na pesquisa de novos materiais, principalmente aqueles elementos que apresentam o problema de "miscibilidade", e para isto tem sido usada em grande escala as técnicas de condensação do vapor, e mais recentemente a moagem. Entre estes materiais, ligas metaestáveis a base de ferro tais como FeX ($X = Ag, Cu, Zn, W, Zr, e \text{ etc.}$) /1-7/ tem sido preparadas em forma de filmes por condensação do vapor sobre um substrato frio, principalmente usando SPUTTERING ou ,por exemplo,

Fe/Hg obtido por outra técnica /8/. A evaporação térmica também tem sido usada e é considerada uma técnica limpa, já que diminuindo a pressão residuais dos gases, reduz sua absorção no filme. Como esperado para algumas soluções sólidas e particulamente para ligas metaestáveis, algumas das propriedades físicas estão sensivelmente ligadas ao processo de obtenção das mesmas.

O sistema $Ag_{1-x}Fe_x$, cujos constituintes possuem estruturas (Fe(fcc) e Ag(bcc)) e parâmetros de rede bastante diferentes apresentam características interessantes com respeito ao magnetismo como se pode ver na referência /9/. No caso do sistema $Pb_{1-x}Fe_x$, onde as diferenças nas estruturas e nos parâmetros de rede são acentuadas e ainda apresenta o problema da solubilidade em toda a região sólida e parcialmente na líquida, as características magnéticas e estruturais formam um tema de estudo importante. Não existem quaisquer informações sobre as propriedades do sistema $Pb_{1-x}Fe_x$ em todo intervalo de composição, pois sua preparação até agora não foi relatada devido ao problema de "miscibilidade" existente na fase sólida.

Produzimos filmes de Fe-Pb, por congelamento do vapor, em substrato mantido à 20, 200 e 300 K, para concentrações de Fe entre 10 à 70 atômico % . Fe e Pb não apresentam em seu diagrama de fase em equilíbrio nenhuma solubilidade na fase sólida e até mesmo na fase líquida existe uma pequena insolubilidade que se encontra nos extremos do diagrama, como pode ser visto na Fig."A" e nas refs./10,11/, tornando inviável a preparação pela técnica de metal líquido em todo intervalo de concentração. Assim, com a

técnica de congelamento do vapor, podemos preparar filmes de Fe-Pb e estudá-los em amplo intervalo de concentração.

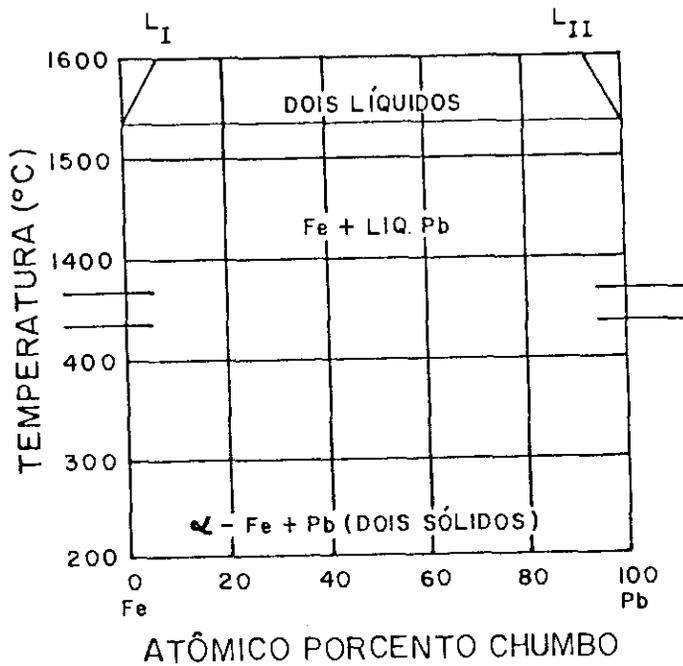


Fig. A - Diagrama de fase em equilíbrio do sistema Fe/Pb /12/.

Dois trabalhos recentes, não publicados, são as únicas referências que conhecemos sobre o sistema Fe-Pb. Ambos, utilizam a técnica de implantação iônica para introduzir o Fe na matriz de

Pb e a espectroscopia Mössbauer para análise. Portanto, eles só possuem informações de regiões muito diluídas do sistema /13,14/. Os resultados sugerem ausência de momento magnético no ferro e uma alta difusibilidade deste metal na matriz de chumbo. Assim, neste trabalho de tese pretendemos preparar o sistema $Pb_{1-x}Fe_x$ em grande intervalo de concentração estudando suas características estruturais e magnéticas através da espectroscopia Mössbauer.

Utilizamos medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para um estudo das superfícies dos filmes, bem como a técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) para fazer uma comparação da composição estimada por cristais de quartzo. Por causa da instabilidade do sistema às condições ambientais (térmicas e químicas) todas as medidas são feitas IN SITU, exceto as medidas de MEV e EDS que são realizadas EX-SITU.

Os resultados obtidos do método de congelamento do vapor na região diluída em ferro podem ser comparados com os obtidos com a técnica de implantação iônica.

O capítulo I trata dos conceitos básicos referentes à espectroscopia Mössbauer. O capítulo II se refere a uma breve discussão da teoria de evaporação que é complementada com o apêndice A sobre a teoria cinética dos gases. O capítulo III tem uma discussão de toda a parte experimental bem como o sistema criostato-evaporador e as técnicas de análise utilizadas: MEV, EDS e Espectroscopia Mössbauer.

Ainda neste capítulo, iremos nos referir à questão da técnica de CONDENSAÇÃO DO VAPOR, as qualidades e características que devem possuir um bom substrato na obtenção do sistema metálico

Fe/Pb, o sistema de controle da composição dos filmes e ,por final, toda a parte referente à obtenção do sistema Fe/Pb . No capítulo IV, iremos fazer uma apresentação dos resultados obtidos das análises de espectroscopia Mössbauer e da microscopia eletrônica de varredura (MEV). No capítulo V, discutiremos os resultados apresentados e as conclusões obtidas.

Como apêndice teremos:

- (A) - Teoria cinética dos gases;
- (B) - Descrição da parte manual do programa utilizados para os ajustes dos espectros.
- (C) - Descrições das técnicas de obtenções de filmes e ligas desordenadas e amorfas, apresentando suas vantagens e desvantagens com relação a técnicas por nós usada para a preparação de filmes.

CAPÍTULO 1

O EFEITO MÖSSBAUER

Em 1957, Rudolf L. Mössbauer descobriu /15,16/ que uma radiação eletromagnética (gama) poderia ser emitida (fonte) e absorvida (absorvedor) ressonantemente por núcleos em sólidos sem recuo , ou seja, uma absorção ressonante sem perda de energia para a rede. Baseado na alta distribuição de energia da radiação gama, o efeito Mössbauer (transição nuclear ressonante) possibilita o estudo, tanto estático como dinâmico, das interações hiperfinas, abrindo assim um novo e amplo campo de pesquisa em física, biologia, química, engenharia, geologia, arqueologia, etc.

Neste capítulo, faremos algumas considerações sobre as principais características referentes à espectroscopia Mössbauer, o fator "f", o deslocamento isomérico, a interação quadrupolar e as interações hiperfinas magnéticas e combinadas (elétrica e magnética).

1.1 - CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

As características básicas para a transição nuclear ressonante seguem o princípio de conservação de momento linear e de energia. Supomos um núcleo no estado excitado, com massa M e com energia E_e acima do estado fundamental. Para haver a emissão e absorção ressonante por núcleos de mesma espécie, é necessário que a energia emitida pelo núcleo fonte durante o decaimento do mesmo seja suficiente para elevar a transição no núcleo absorvedor do seu estado fundamental para o estado excitado e compensar o recuo do mesmo. A Fig. 1.1 ilustra uma transição nuclear ressonante.

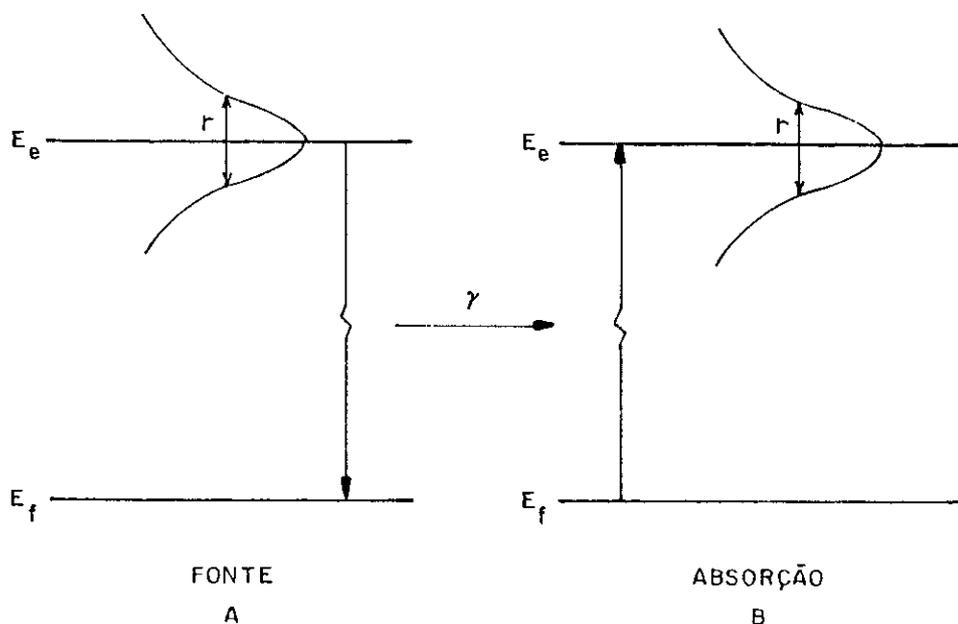


Fig. 1.1 - Esquema de emissão e absorção ressonante nuclear ref./17/.

Da conservação de momento linear e energia para um núcleo emissor temos que:

$$P_N = -p = -\hbar k \quad (1.1)$$

$$e \quad E_\gamma = E_o - E_R \quad (1.2)$$

onde P_N e p são, respectivamente, os momentos lineares do núcleo e da radiação gama, k é o vetor de onda da radiação, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , E_o é a energia do estado excitado e E_R é a energia de recuo do núcleo. Assim, podemos escrever:

$$E_R = (P_N)^2/2M = (-p_\gamma)^2/2M = (E_\gamma)^2/2Mc^2 = (E_o - E_R)^2/2Mc^2$$

como $E_o \gg E_R$, temos que:

$$E_R = (E_o)^2/2Mc^2 \cong (E_\gamma)^2/2Mc^2 \quad (1.3)$$

Esta aproximação pode ser melhor entendida em termos quantitativos e para isto vamos utilizar o ^{57}Fe , cuja energia E_o é igual a 14.4 keV e a energia de repouso do átomo é 5.7×10^{10} eV. Assim, substituindo na expressão (1.3) obtemos que $E_R \cong 2 \times 10^{-7}$ eV e $E_R/E_o = 1.4 \times 10^{-7}$ que é uma quantidade que não pode ser desprezada no tratamento do fenômeno de ressonância nuclear.

A energia da radiação gama possui uma largura de linha natural (Γ_{nat}) que depende do tempo de vida do estado excitado, isto devido ao princípio de incerteza de Heinsenberg. A energia é representado por uma curva lorentziana que é descrita a partir do

modelo clássico de emissão da radiação, onde supõe-se que um núcleo no estado excitado é um oscilador amortecido emitindo radiação eletromagnética e o campo elétrico produzido pelo mesmo é:

$$E(t) = E_0 \exp((iE_\gamma t)/h - (t/2\tau_n)), \quad (1.4)$$

onde:

τ_n = é o tempo de vida médio do estado excitado do núcleo,

E_γ = é a energia de transição nuclear e h é a constante de Planck dividida por 2π .

A distribuição de energia de uma radiação emitida é dada por:

$$I(\omega) \propto \left| \int_0^\infty E(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \propto 1 / ((E - E_\gamma)^2 - (\Gamma_{nat}/2)^2) \quad (1.5)$$

onde, $\Gamma_{nat} = (h/\tau_n)$ e $E = h\omega$

A eq.(1.5) representa uma linha lorentziana centrada em E_γ com uma largura a meia altura definida como largura natural (Γ_{nat}).

Considerando o caso do núcleo absorvedor temos que a absorção só será ressonante se satisfizer a condição acima mencionada com respeito a emissão e absorção ressonante. Da conservação de energia temos que:

$$E_\gamma' = E_o + E_R \quad (1.6)$$

Assim, a diferença de energia das radiações emitidas e absorvidas é da ordem de duas vezes a energia de recuo ($2E_R \approx E_\gamma' - E_\gamma$), ou seja, para haver absorção ressonante é necessária que pelo menos haja uma superposição parcial entre as linhas de absorção e emissão (duas lorentzianas) e assim temos que: $\Gamma_{nat} \geq 2E_R$, ou seja, o valor de $\Delta E = 2E_R$ tem que ser de alguma forma compensado.

O caso que analisamos até aqui é muito particular onde tanto a fonte (emissor) como o amostra (absorvedor) se encontravam em repouso e este não é encontrado na prática, pois os átomos como um todo possuem uma energia térmica de movimento, assim nas equações acima é necessário levar em conta um novo termo que se refere a estas oscilações térmicas. Estes cálculos não serão mostrados novamente e poderão ser vistos na ref. /17/ e como resultados temos que:

$$E_0 - E_\gamma = E_R - MV_0 v \quad (1.7)$$

onde, V_0 é a velocidade inicial da fonte e v é a velocidade adquirida pela fonte após a emissão, e como podemos ver a energia da radiação (E_γ) difere da energia de separação entre os níveis (E_0) pela mesma quantidade que aparecia no caso estacionário mais um termo que é proporcional à velocidade da fonte na direção da radiação, este último representa um termo referente ao efeito Doppler, que diz que quando a fonte de emissão de radiação eletromagnética se movimenta com velocidade v com respeito a um absorvedor sua energia fica alterada por $\Delta E = (v/c)E_\gamma$. Esta

velocidade pode ser devida ao movimento térmico dos átomos ou a um movimento mecânico da fonte ou do absorvedor.

Um espectro Mössbauer pode ser obtido conforme o diagrama mostrado na Fig. 1.2. A radiação gama é emitida por uma fonte radiotiva como por exemplo de ^{57}Fe ou ^{119}Sn , que se move com velocidade "v" relativa ao absorvedor. No caso do isótopo Mössbauer do ^{57}Fe , os estados excitados possuem energias de 14.4 e 123 Kev. A transição gama de maior interesse em Mössbauer é a de 14.4 Kev; onde se tem o decaimento do estado excitado (14.4 Kev) para o estado fundamental, sem recuo, com a emissão da radiação gama de energia $E_\gamma = 14.4$ Kev. A intensidade da radiação transmitida através de um absorvedor contendo isótopo Mössbauer em um estado fundamental (^{57}Fe) é medida como uma função da energia da radiação gama que é modulada por efeito Doppler, devido ao movimento mecânico da fonte relativamente ao absorvedor. A energia da radiação gama é portanto:

$$E(v) = E_\gamma (1+v/c) \quad (1.8)$$

onde v é a velocidade da fonte e c é a velocidade da luz.

O espectro é dado pela intensidade relativa transmitida versus velocidade da fonte e a forma da linha de absorção é dada por convolução das linhas de emissão e absorção, isto é, de convolução de lorentzianas. Para a distribuição de intensidade, em função da velocidade, vale:

$$I(v) \propto 1/(v^2 + (v_{1/2}/2)^2), \quad (1.9)$$

onde, $v_{1/2} = 2c\Gamma_{\text{nat}}/E_\gamma$ ($= 0.19$ mm/s para o ^{57}Fe)

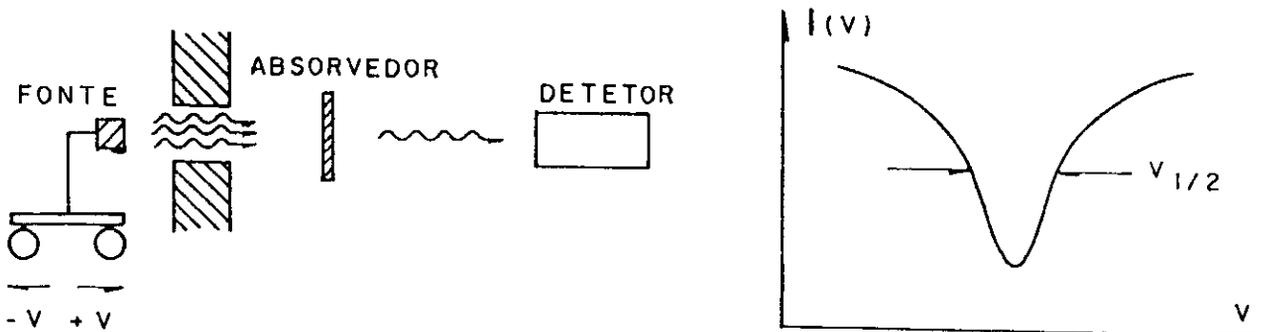


Fig. 1.2 - Esquema fonte absorvedor para obtenção de um espectro Mössbauer ref. /18/.

1.2 - O FATOR "f".

Quando um núcleo de um átomo livre decai, a energia de recuo (E_R) do mesmo é dado pela Eq. (1.3).

$$E_R = (E_\gamma^2/2Mc^2), \quad (1.3)$$

Como já vimos acima, $E_R = 2 \times 10^{-7}$ eV, que é muito maior do que a largura natural de linha $\Gamma_{\text{nat}} = 4,6 \times 10^{-9}$ eV, para o caso do ^{57}Fe . Assim, a absorção ressonante para um átomo livre não é facilmente ativada. Portanto, como sabemos os átomos em sólidos se encontram ligados à rede (matriz), e a energia de recuo pode ser tomada em relação a um número maior de átomos; esta (energia de recuo livre) é muito menor do que a energia necessária para quebrar as ligações existentes e colocar os átomos em outras posições na rede.

Da conservação de energia, Eq. (1.2), a energia de transição (E_0) é repartida entre a radiação gama (E_γ) e a energia de recuo (E_R). Esta última (E_R) pode ser transmitida para o cristal ou pode acionar os modos vibracionais da rede. Assim, da quantização de energia dos fónons, temos que uma certa fração da energia não excita fónons na rede e tal será chamada de fração de fónon zero, ou simplesmente, de fator "f" que depende da razão entre as massas do cristal como um todo e a massa do átomo Mössbauer.

Se fossemos tomar um modelo quântico mais rigoroso deveríamos levar em conta que a emissão gama poderia resultar numa mudança no número de ocupação dos estados dos fónons. O parâmetro de interesse é a probabilidade, f, para que a rede se encontre no mesmo estado antes e após o decaimento do núcleo, ou seja, a probabilidade que não se crie ou aniquile fónons quando há o decaimento. Esta probabilidade é dada por /17/:

$$f = \exp \{-K_\gamma^2 \langle x^2 \rangle\}, \quad (1.10)$$

onde $K_\gamma = E_\gamma/hc$ e ϵ é a magnitude do vetor de onda da radiação e $\langle x^2 \rangle$ é o valor médio do quadrado da amplitude do movimento térmico dos átomos Mössbauer na direção da radiação.

Usando o modelo de Einstein ou Debye para o espectro de fónons, podemos calcular o valor de $\langle x^2 \rangle$. Conforme a referência /17/ e usando o modelo de Debye obtemos como resultado:

$$f = \exp\left\{-\left(\frac{3E_R}{2K_b\theta_D}\right)\left[1 + \left(\frac{4T^2}{\theta_D^2}\right) \int_0^{\theta_D/T} (u \, du) / (\exp(u) - 1)\right]\right\} \quad (1.11)$$

onde K_b é a constante de Boltzmann e θ_D é a temperatura de Debye, e a probabilidade de absorção sem recuo da radiação gama também é dada pela Eq.(1.11). Na Eq.(1.11) podemos ver que o fator "f" que corresponde aproximadamente à fração de átomos Mössbauer que irão contribuir para o espectro depende da temperatura na qual se encontram os átomos e das propriedades da rede /19/.

A Eq.(1.11) possui uma integral numérica para ser resolvida, mas também podemos trabalhar em intervalos, onde a temperatura de medida seja maior ou igual a metade do valor da temperatura de Debye ($T \geq \theta_D/2$) e assim uma expressão aproximada é escrita abaixo como:

$$f \approx \exp\left\{\frac{-6E_R T}{K_b \theta_D^2}\right\}, \quad (1.12)$$

e como já se mencionou acima, a área de absorção do espectro Mössbauer é proporcional ao fator "f". Assim, medidas Mössbauer em

função da temperatura, permite determinar a temperatura de Debye característica de cada material. É bom lembrar que o modelo de Debye geralmente não é uma boa aproximação para o espectro de fónons, assim os valores obtidos para a temperatura de Debye com relação a espectroscopia Mössbauer pode diferir significativamente dos valores obtidos por outros métodos, como por exemplo medidas de calor específico. Além disso, o valor de θ_D na Eq. (1.11) reflete principalmente os valores das vibrações envolvendo os átomos Mössbauer, desconsiderando assim as vibrações de outros átomos na rede.

1.3 - INTERAÇÕES HIPERFINAS

As interações eletromagnéticas entre as distribuições de cargas eletrônicas e nucleares são conhecidas como interações hiperfinas. Entre as interações hiperfinas podemos destacar:

- (1) - A interação de monopolo elétrico $E(0)$, que dá origem ao deslocamento isomérico,
- (2) - A interação quadrupolo elétrico $E(2)$,
- (3) - A interação de dipolo magnético $M(1)$.

As interações de monopolo magnético e de dipolo elétrico não aparecem devido a ausência de monopólos magnéticos e devido a paridade das funções de onda nucleares, respectivamente. Para descrever matematicamente as interações elétricas acima,

partiremos de um modelo onde consideramos um núcleo de raio "r" e carga "Ze" uniformemente distribuída, mergulhada em uma nuvem eletrônica cuja densidade $\rho_e(r_e)$ que é constante sobre todo o volume nuclear. Assim podemos escrever que:

$$H_e' = (2\pi e |\psi(0)|^2) / 3 \int \rho_n(r) r^2 dr + 1/2 \sum_i \sum_j \partial^2 V(0) / \partial x_i \partial x_j \{ \int [x_i x_j - (r^2) / 3 \delta_{ij}] \rho_n(r) d^3 r \} \quad (1.13).$$

onde, $V(0)$ é o potencial elétrico no interior do núcleo.

1.3.1 - DESLOCAMENTO ISOMÉRICO (IS).

Como já foi dito acima, a interação monopolar elétrica dá origem ao deslocamento isomérico (IS), este resulta da interação entre as densidades de cargas nucleares e um potencial elétrico externo gerado pela cargas eletrônicas. Este está relacionado ao primeiro termo da expressão acima, que após algumas substituições pode ser escrito como:

$$IS = (2\pi Z e^2 |\psi(0)|^2) / 3 [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle] \quad (1.14)$$

onde, Z é número atômico do átomo Mössbauer, $|\psi(0)|^2$ é a densidade de carga eletrônica no núcleo e $\langle r_e^2 \rangle$ e $\langle r_f^2 \rangle$ são raios quadráticos médios do núcleo nos estados excitado e fundamental, definido como:

$$\int \rho_n(r) r^2 dr = Ze \langle r_n^2 \rangle \quad (1.15)$$

onde, $\rho_n(r)$ é a densidade de carga do núcleo ($n = e, f$).

Assim, para o fenômeno de emissão e absorção ressonante temos que levar em conta a vizinhança química em que se encontram os átomos Mössbauer tanto na fonte como no absorvedor, pois como podemos ver da Fig. 1.3, temos uma modificação na energia de transição E_0 . Portanto, o que se observa no espectro Mössbauer é um deslocamento do centro de gravidade do espectro tanto para a direita ou para a esquerda e este valor do deslocamento é dado pela expressão abaixo.

$$IS = 2\pi Ze^2/3 (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2) (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) \quad (1.16)$$

onde os índices "a" e "s" indicam respectivamente valores para a absorvedor e fonte. Como podemos ver, o valor IS é proporcional à diferença de densidade de carga eletrônica entre os núcleos fontes e absorvedores. Usualmente, o deslocamento isomérico é dado em relação a um material padrão, como por exemplo ao ferro metálico para a transição de 14.4 Kev do ^{57}Fe . Em primeira aproximação somente os elétrons "s" possuem probabilidade diferente de zero de se encontrarem no núcleo /20/ e assim só estes contribuem, mas também podemos levar em consideração a contribuição de outras camadas e isto pode ser visto na referência /17/.

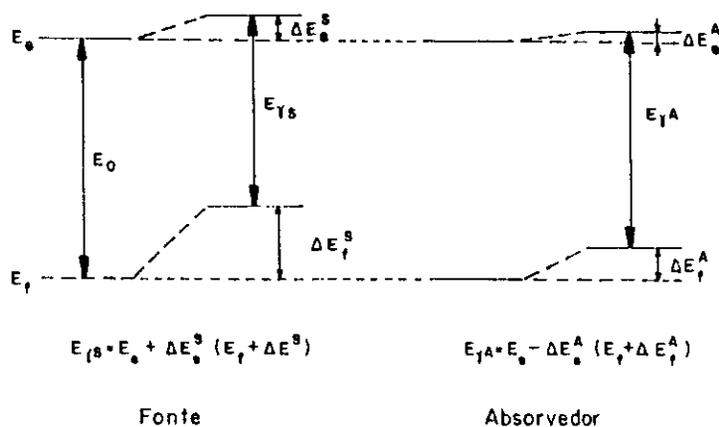


Fig. 1.3 - Esquema para o deslocamento isomérico. E_0 refere-se ao núcleo pontual, $E_{\gamma s}$ e $E_{\gamma a}$ ao núcleo de dimensões finitas. ref./17/.

1.3.2 - INTERAÇÃO QUADRUPOLAR (IQ).

O segundo termo da energia de interação elétrica descreve a interação quadrupolar elétrica resultante do acoplamento entre o momento de quadrupolo elétrico "eQ" do núcleo e o gradiente de campo elétrico "eq = V_{ij} ", criado no sítio nuclear pelas distribuições assimétricas de cargas eletrônicas e pontuais na rede. Este termo é que contribui com a maior parte da energia

elétrica. Após o uso do teorema de Wigner-Eckart para tensores simétricos podemos escrever o segundo termo da energia elétrica pelo Hamiltoniano dada por:

$$H_Q = (eQ_n V_{zz}) / (4I(2I-1)) [3I_z^2 - I^2 + \eta (I_+^2 + I_-^2) / 2] \quad (1.17)$$

onde, eQ_n é o momento quadrupolar elétrico dos núcleos ($n = e, f$) e V_{zz} é a componente Z do gradiente de campo elétrico (GCE), e η é o parâmetro de assimetria que é dado pela expressão abaixo:

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad (1.18)$$

Aqui, os eixos x, y e z são os eixos principais do gradiente do tensor campo elétrico (GCE) definimos como:

$$|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$$

A solução mais simples ocorre quando o gradiente de campo possui uma assimetria uniaxial. Neste caso $V_{xx} = V_{yy}$ e portanto $\eta = 0$ e assim a matriz de interação é diagonal com autovalores de energia dado por:

$$IQ = (e^2 qQ) / 4I(2I-1) \{3m^2 - I(I+1)\} \quad (1.19)$$

Como podemos ver, a expressão (1.19) para os autovalores de energia possui um termo quadrático em "m", significando que os estados caracterizados por " $\pm m$ " permanecem degenerados.

Aplicando estes resultados para o caso do ^{57}Fe , onde se considera a presença de um gradiente de campo elétrico (GCE) com assimetria uniaxial, o estado excitado do ^{57}Fe ($I_e = 3/2$) é desdobrado em dois níveis com desdobramento quadrupolar igual a $e^2qQ/2$, enquanto que o estado fundamental ($I_g = 1/2$) fica inalterado pelo gradiente de campo, como foi mencionado acima. Assim, o espectro Mössbauer característico é formado por duas linhas cujas intensidades relativas são 1:1 para o caso de uma amostra policristalina. Quando os átomos se encontram em uma simetria cúbica, o núcleo está na presença de um gradiente de campo elétrico nulo, ou seja, não há uma interação quadrupolar elétrica e, na ausência de interação magnética temos uma única linha referente ao espectro Mössbauer.

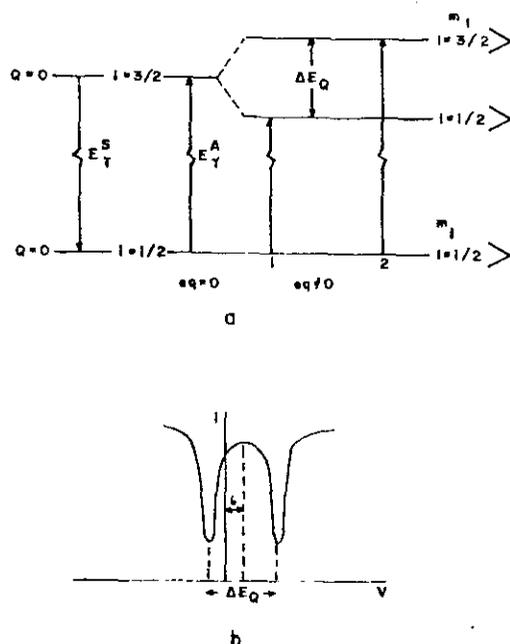


Fig. 1.4 - (a) Esquema da interação quadrupolar com ^{57}Fe e sem presença de um GCE nos níveis nucleares I_e , I_f para ^{57}Fe e (b) o correspondente espectro Mössbauer com $\delta = 0$.ref. /17/.

1.3.3 - INTERAÇÃO MAGNÉTICA HIPERFINA (BHF).

A interação magnética hiperfina /21/ também pode ser observada pela espectroscopia Mössbauer. A presença de um campo magnético não nulo no núcleo pode estar relacionado a uma fonte externa (B_{ext}) ou ser devida à presença de elétrons desemparelhados na vizinhança do núcleo (B_{hf}). Este tipo de interação, também conhecida como interação Zeeman nuclear, ocorre principalmente com o acoplamento entre o momento dipolar magnético nuclear com a componente "Z" um campo magnético hiperfino B_{hf} no núcleo, removendo a degenerescência dos níveis nucleares.

O campo magnético hiperfino /21/ tem três contribuições, que são:

(1) - Uma contribuição devido ao movimento orbital dos elétrons e é dada por:

$$B_{hf}^1 = -2\mu_{\beta} \langle 1/r^3 \rangle \langle L \rangle \quad (1.20)$$

onde $\langle L \rangle$ é o momento angular total médio, $\mu_{\beta} = eh/2mc$ é o magneton de Borh e $\langle 1/r^3 \rangle$ é o valor esperado do inverso do cubo da distância entre os elétrons considerados e o núcleo, calculado com relação à função de onda orbital.

(2) - Uma contribuição devido ao campo dipolar induzido no sítio nuclear pelo momento magnético $\mu_s = -2\mu_{\beta}$ associado aos elétrons externos, e possui a forma:

$$B_{hf}^{d-d} = - 2\mu_{\beta} \langle \{ [3r(s.r)]/r^5 - s/r^3 \} \rangle \quad (1.21)$$

(3) - o último termo, considerado o mais importante, é conhecido como termo de contato de Fermi, que consiste no acoplamento direto dos elétrons s, não emparelhados, com o núcleo, e é escrito como:

$$B_{hf}^F = - (16\pi\mu_{\beta})/3 \langle \Sigma [\rho_+(0) - \rho_-(0)] \rangle \quad (1.22)$$

onde $\rho_+(0)$ e $\rho_-(0)$ são respectivamente as densidades de elétrons "s" no núcleo com spin "up" e "down", e o somatório estende-se sobre todas as camadas "s" do átomo, pois os orbitais "s" cheios também podem dar uma contribuição para o termo de contato, ao serem polarizadas por elétrons que se encontrem nas camadas de valência "d" e "f".

Assim, na ausência de um campo externo, a interação magnética possui uma forma dada por:

$$H_{int.} = \mu \cdot B_{hf} = -g_n \mu_N I \cdot B_{hf} \quad (1.23)$$

cujos autovalores de energia dos subníveis nucleares são dados pela quantidade:

$$E_m = - g_n \mu_N B_n m \quad (1.24)$$

onde, $n = e, f$ e g_n é o fator giromagnético do estado nuclear, μ_N é

o magneton nuclear, e m é um autovalor de I_z .

Novamente voltando para o caso do ^{57}Fe , o primeiro estado excitado ($I_e = 3/2$) é quatro vezes degenerado, enquanto o estado fundamental ($I_g = 1/2$) é duplamente degenerado. O número de linhas que se espera são oito, mas destas somente as que satisfazem a condição de que $\Delta m = 0, \pm 1$ são permitidas, pois a transição gama para o ^{57}Fe é uma transição puramente dipolar e assim somente seis linhas são encontradas para o espectro Mössbauer na presença da interação magnética, as quais são:

$$\begin{aligned}
 &| -3/2 \rangle \rightarrow | -1/2 \rangle, & | -1/2 \rangle \rightarrow | -1/2 \rangle, & & | -1/2 \rangle \rightarrow | +1/2 \rangle, \\
 &| +1/2 \rangle \rightarrow | -1/2 \rangle, & | +1/2 \rangle \rightarrow | +1/2 \rangle & \text{ e } & | +3/2 \rangle \rightarrow | +1/2 \rangle.
 \end{aligned}$$

Essas transições são representadas no esquema abaixo:

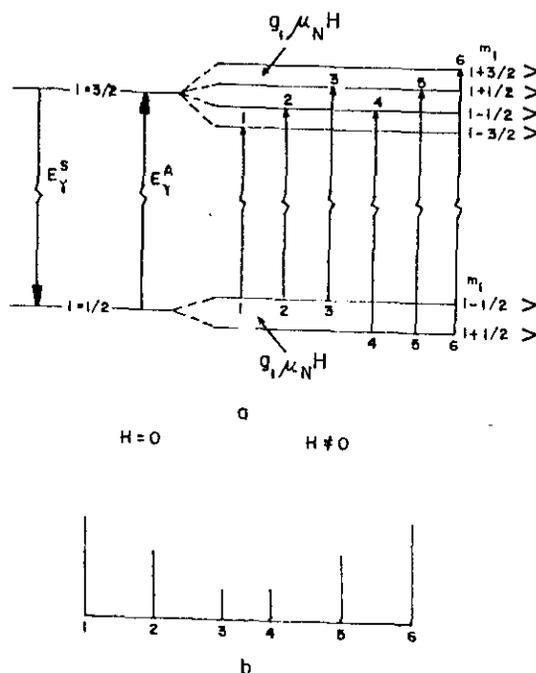


Fig. 1.5 - (a) Esquema de uma interação magnética para a transição de 14.4 KeV do ^{57}Fe com e sem a presença do campo magnético e (b) a intensidade relativa das linhas num policristal. ref./17/.

As intensidades relativas são dadas pelas probabilidades de transição entre os vários subestados de energia expressas pelos coeficientes de Clebsh-Gordan. Para a transição de 14.4 kev do ^{57}Fe temos que as intensidades relativas são dadas por 3:2:1:1:2:3 para o caso de amostras isotrópicas e policristalinas. Estas intensidades relativas podem ser alteradas, como por exemplo em presença de efeito de textura (ocorrência de direção preferencial no crescimento do cristal), que é muito frequente em filmes finos.

1.3.4 - INTERAÇÃO MAGNÉTICA E ELÉTRICA COMBINADA.

De um modo geral os três tipos de interações hiperfinas discutidas aqui ocorrem simultaneamente e o hamiltoniano total será simplesmente a soma dos hamiltonianos de interação quadrupolar e magnética mais o termo da Eq.(1.16). No sistema de eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico (Fig.1.6). O hamiltoniano total pode ser escrito como:

$$H_h = IS + (eQ_n V_{zz}) / (4I(2I-1) [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_+^2 + I_-^2) / 2] - g_n \mu_N H_n \{I_z \cos(\theta) + (I_x \cos(\phi) + I_y \sin(\phi)) \sin(\theta)\} \quad (1.25)$$

onde os ângulos de Euler ϕ e θ definem a orientação do campo magnético efetivo no sistema de eixos principais do tensor GCE.

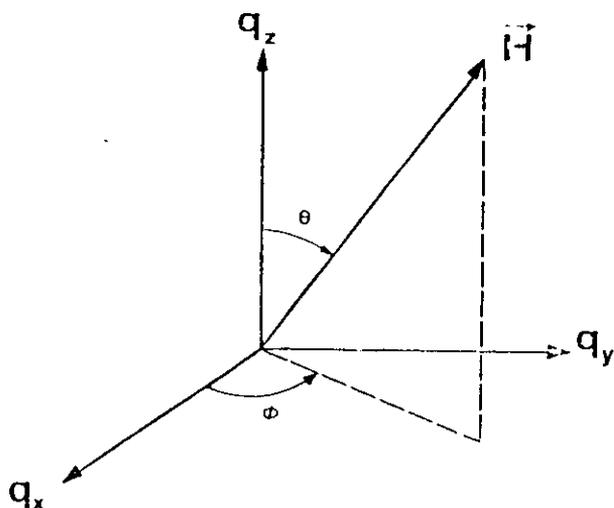


Fig. 1.6 - Orientação de H em relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico.

Como já foi comentado na seção 1.3.1, IS origina simplesmente um deslocamento no espectro de ressonância como um todo, por um valor constante de energia. Por outro lado, tanto a interação magnética quanto a interação quadrupolar possuem dependência angular e, conseqüentemente, é de se esperar que o espectro Mössbauer possua uma forma mais complexa quando estas interações estiverem presentes.

A determinação dos autovalores de energia e das intensidades de transições a partir do Hamiltoniano (1.25) em geral não possui solução analítica. Assim, podemos simplificar o problema para o caso onde a interação do quadrupolo elétrica é pequena comparada

com a interação magnética, podendo ser tratada com teorias de perturbações /22/ e os autovalores da Eq.(1.25) são escritos nesta aproximação como:

$$E_T = [3m_I^2 - I(I+1)][3\cos^2(\theta) - 1 + \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi)] + IS \quad (1.26)$$

onde se usou $e^2qQ \ll g_n \mu_N H_{ef}$.

As intensidades relativas do espectro Mössbauer resultantes da interação combinada são iguais àquelas de um espectro de interação magnética pura. Além do mais, se o CGE possuir uma simetria uniaxial e seu eixo principal fizer um ângulo θ com o eixo do campo magnético /22/, os autovalores serão dados por:

$$E_T = IS - g_n \mu_N H_{ef} m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 qQ}{4} [3\cos^2(\theta) - 1]/2 \quad (1.27)$$

Assim, a Fig.1.7 ilustra o caso de uma interação combinada onde temos a interação quadrupolar como uma perturbação no Hamiltoniano dado pela Eq. (1.25), e quando o GCE possui uma assimetria uniaxial e o campo magnético hiperfino faz um ângulo θ com o eixo principal do tensor GCE.

No caso de um sistema magnético desordenado, é possível observar uma interação quadrupolar na fase não magnética que não está presente no espectro magnético existente abaixo da temperatura crítica de ordenamento. Esta situação foi discutida por Czijek /23/, que mostrou que a distribuição aleatória de valores do ângulo θ gera um alargamento nas linhas mais externas do

CAPÍTULO 2

TEORIA DE EVAPORAÇÃO

Neste capítulo apresentaremos alguns conceitos referentes a teoria de evaporação, com uma descrição analítica para sólidos e líquidos. Apresentaremos também um modelo simples de evaporação para os sólidos. Além disso, descreveremos a direcionalidade do feixe, que é de fundamental importância no que se refere tanto a homogeneidade como à composição do filme. Na seção final, descreveremos a equação que rege a evaporação em um ponto e também a equação que rege a absorção de um pequeno elemento de área.

2.1 - TAXA DE EVAPORAÇÃO

O primeiro estudo sistemático da taxa de evaporação em sistema de vácuo foi realizado por Hertz /24/, em 1882, quando ele diluiu o mercúrio com uma redução da pressão do ar e observou que havia uma perda por evaporação, enquanto media simultaneamente a pressão hidrostática na superfície do evaporante. Como ele usou Hg (mercúrio), que possui um coeficiente de condutividade térmica alto, ele descartou a possibilidade da saturação da taxa de evaporação ser devida a insuficiência de calor na superfície do evaporante. Após a análise de várias condições experimentais, ele chegou à conclusão de que a taxa de evaporação era somente uma

função da diferença entre uma pressão de equilíbrio na superfície do mercúrio P^* , a uma temperatura T , e a pressão hidrostática P atuando na superfície. Com estas observações ele formulou um conceito importante e fundamental, que se refere ao fato de que um líquido possui um certo valor limite de evaporação para uma dada temperatura, até mesmo se o calor aplicado for ilimitado. O valor máximo teórico para a taxa de evaporação seria dado quando a pressão hidrostática fosse zero ($P=0$). Caso P não fosse nulo, haveria uma quantidade de moléculas que partiriam da superfície e uma certa quantidade destas retornariam.

Aplicando a teoria de colisões em uma superfície, mencionada no apêndice "A", onde dN_e moléculas evaporadas de uma superfície de área A_e durante um intervalo de tempo dt , deve ser igual à taxa de colisões proveniente da pressão de equilíbrio e uma contribuição proveniente da pressão hidrostática, logo escreve-se a taxa de evaporação como:

$$\frac{-dN_e}{A_e dt} = (2mkT)^{1/2} (P^* - P)_{cm}^{-2} s^{-1} \quad (a.5)$$

Esta é a expressão obtida por Hertz e possui um pequeno erro percentos que foi corrigido mais tarde por Knudsen /25/, quando este definiu um coeficiente de evaporação " ϵ_v " que irá multiplicar a Eq.(a.5) pelo lado direito e dará a expressão mais geral para a taxa de evaporação. " ϵ_v " é definido como a razão da taxa de evaporação observada no vácuo para valores teoricamente possíveis que estão de acordo com a Eq. (a.5). Assim, esta equação será

conhecida como equação de Hertz-Knudsen, e com relação ao coeficiente de evaporação, foi observado que este estava fortemente ligado com a pureza da superfície do mercúrio.

Tal expressão é também aplicada para evaporação de superfície sólida livre, conforme foi investigado por Langmuir /26/, que analisou a perda de massa por um filamento de tungstênio em pressões abaixo de 1 Torr. Langmuir exclui a possibilidade de condensação, que é uma consideração forte usada por Knudsen quando se necessita explicar o fenômeno da evaporação através da teoria cinética dos gases, e obteve que a taxa de evaporação molecular máxima (a taxa de massa evaporada máxima) é dada por:

$$\xi = \{ (m) / (2\pi kT) \}^{1/2} P^* \quad (2.1)$$

onde m é a massa de cada molécula evaporada, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura dada em graus Kelvin.

O coeficiente de evaporação " ϵ_v " que entra na Eq.(a.5) tem valor sempre menor ou igual a unidade. O valor de $\epsilon_v = 1$ foi obtido para alguns elementos através da técnica de evaporação de Knudsen /25/ que apresentam um vapor para um elemento puro (vapor monoatômico). Este coeficiente foi posto na equação Hertz-Knudsen para se levar em conta uma taxa de evaporação observada menor que a obtida pela pressão de equilíbrio P^* para alguns elementos e a explicação teórica foi obtida da cinética de condensação, a qual inclui a reflexão elástica das moléculas de vapor na superfície do evaporante.

2.2 - MECANISMO DE EVAPORAÇÃO PARA SÓLIDOS CRISTALINOS.

O mecanismo de evaporação para sólidos cristalinos segue um modelo diferente do modelo aceito para a evaporação de líquidos, que supõe que somente os átomos que se encontram na superfície do líquido é que possuem uma probabilidade de evaporação, pois tal probabilidade está relacionada com a energia dos mesmos. Já o modelo para os sólidos cristalinos, estabelecidos por Kossel /27/ e por Stranski /28/, distinguem sítios com números diferentes de primeiro e segundo vizinhos mais próximos. Desde de que a força de ligação exercida por átomos adjacentes são aditivas, a energia de evaporação deveria também ser diferente.

Podemos entender melhor este modelo analisando a Fig. 2.1 abaixo,

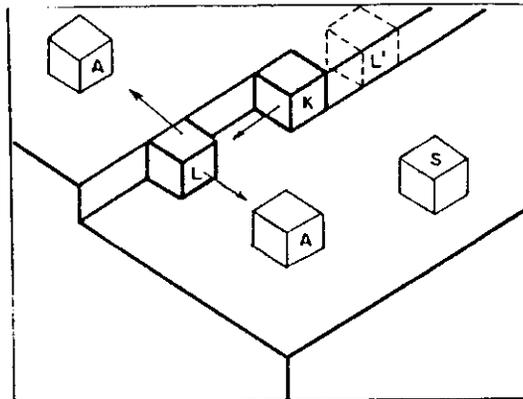


Fig.2.1 - Esquemática da superfície de um cristal com sítios atômicos tendo diferentes números de vizinhos mais próximos. S: átomos superficiais dentro do plano. L': átomos dentro do comprimento monoatômico. K: posição central. L: átomo no comprimento monoatômico. A: átomos únicos adsorvidos na superfície /29/.

Podemos ver da Fig. 2.1 que o átomo "S" se encontra em uma superfície completamente plana e L' se encontra dentro de um comprimento monoatômico e é envolvido por um número médio muito maior de vizinhos e necessita de uma energia muito maior do que a energia da rede cristalina para poder arrancá-lo, ou seja, evaporá-lo. Inversamente, um átomo do tipo A ou L tem um número médio de vizinhos mais próximos menor e portanto precisa de uma energia relativamente menor para poder ser evaporado. Os átomos do tipo K situados no meio do cristal são muito importantes, pois sua energia é igual à energia da rede. Consequentemente, um cristal pode ser construído por degraus repetidos de mesma energia por adicionar átomos centrais. A remoção ou adição de um deste átomos é microscopicamente reversível sendo assim possível um controle da evaporação e crescimento em equilíbrio na superfície do cristal.

A probabilidade de transição direta de átomos que se encontram nas posições centrais para vapor é muito pequena. Volmer introduziu a teoria de evaporação passo a passo considerando que a evaporação se iniciará por dissociação de átomos das posições centrais, seguido por dissociação e difusão de átomos da posição de comprimento através da superfície do cristal. Esta sequência pode também ser vista na Fig. 2.1, indicada pela seta.

A teoria de evaporação passo a passo para cristais perfeitos, como foi conhecida, foi desenvolvida por Hirth e Pound /30/. A mesma tem sido aplicada para cristais imperfeitos e metais policristalinos com considerável sucesso. Assim, o coeficiente de

evaporação " ϵ_v " obtidos para alguns materiais tais como o ferro, a prata, o cobre... é da ordem da unidade como previstos para vapores monoatômico. Valores de " ϵ_v " menores do que a unidade são atribuídos a possíveis impurezas nos elementos.

2.3 - DIRECIONALIDADE DAS MOLÉCULAS EVAPORADAS.

Após ter analisado o mecanismo de evaporação, vamos tratar da questão da direcionalidade das moléculas e, para isso, vamos tomar uma célula de Knudsen, uma célula fechada isotermicamente com uma pequena abertura " dA_e " ligada por paredes de espessura fina desprezível, como mostra a Fig. 2.2.

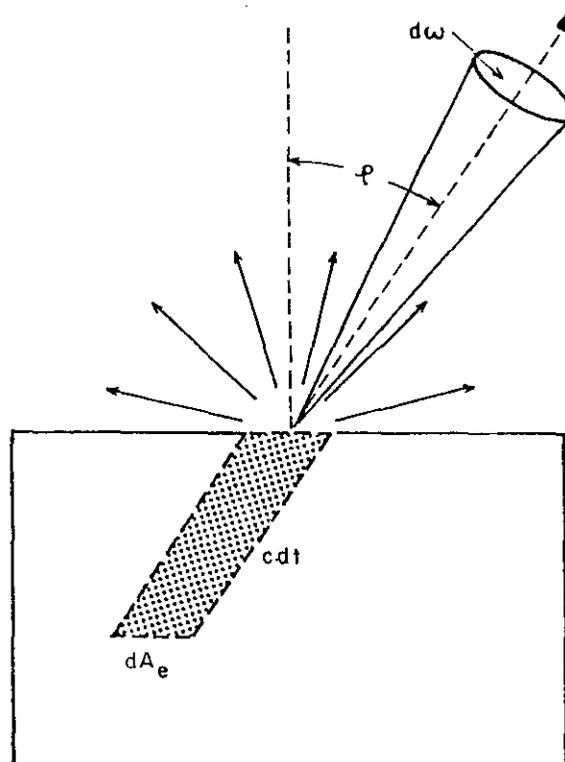


Fig. 2.2 - Efusão de uma célula isotérmica através de um pequeno orifício (29).

Supomos que na célula existe uma quantidade "N" de moléculas que seguem a distribuição de velocidade de Maxwell. A maioria destas moléculas se chocam com as paredes e serão refletida sem causar uma mudança na distribuição de velocidade. As moléculas que se movem na direção da abertura, deixarão a célula na mesma direção e com a mesma velocidade e passarão pela abertura. Nós assumimos que o número total de moléculas dentro da célula permanece constante devido a fase condensada existente.

A distribuição de moléculas é determinada pela distribuição de velocidade molecular dentro da célula e que pode ser escrita com uma expressão a qual dá um número de moléculas dentro de um pequeno ângulo sólido "dw" da direção de emissão. O ângulo sólido é definido através de um ângulo ϕ formado com a normal ao elemento de área "dA_e".

Considerando primeiramente as moléculas com velocidades "c", o número total destas no prisma hachurado é $dN_c = N \phi(c^2) dc$. Dentro de um tempo dt, somente estas moléculas podem alcançar a área dA_e e partir na direção ϕ . Logo, a fração de moléculas dentro de uma distância apreciável da abertura é $(c dt \cos\phi dA_e)/V$. Na realidade, o número de moléculas atravessando a abertura é reduzido devido ao fato de que a velocidade das moléculas dentro do prisma hachurado é aleatoriamente distribuída em todas as direções, assim uma quantidade de $dw/4\pi$ se move através do elemento de área dA_e. A multiplicação de dN_c com a fração volumétrica e a fração angular produz o número de moléculas tendo uma velocidade "c" e partindo na direção ϕ e é escrita como:

$$d^4N_{e,c}(\phi) = (N c \phi(c^2) dc dA_e dt \cos\phi dw) / 4\pi V \quad (2.2)$$

considerando que:

$$\int c \phi(c^2) dc = \bar{c} \quad (2.3)$$

e integrando a Eq. (2.2) sobre todas as velocidades temos que o número total de moléculas por unidade de elemento de ângulo sólido é dada por:

$$d^3N_e(\phi) = (N \bar{c} dA_e dt \cos\phi dw) / 4\pi V \quad (2.4)$$

Na expressão da taxa de evaporação obtida na seção 2.1, se multiplicarmos pela massa de cada molécula envolvida, teremos assim a taxa de evaporação de massa e assim definiremos um elemento de massa:

$d^3m_e(\phi) = m d^3N_e(\phi)$ e desde que ξ seja a taxa de massa evaporada dada por:

$$\xi = (N m \bar{c}) / 4 V \quad (2.5)$$

então, nós obtemos:

$$d^3m_e(\phi) = \xi dA_e dt \cos(\phi) dw / \pi \quad (2.6)$$

,ou ainda, definido a massa total evaporada como sendo:

$$m_e = \iint (\xi dA_e dt) \quad (2.7)$$

Finalmente, podemos escrever uma expressão mais geral que é conhecida como a lei dos cossenos da emissão:

$$dm_e(\phi) = m_e \cos(\phi) dw / \pi \quad (2.8)$$

De acordo com a lei dos cossenos, a emissão de um material de uma pequena área de evaporação não ocorre uniformemente em todas as direções, mas é favorecida por uma direção preferencial normal a área de evaporação, onde o cosseno é máximo.

Se estivermos interessados numa quantidade de material condensado em uma superfície oposta a posição de emissão, temos também que lembrar, que tal superfície também dependerá da posição com que se encontra com relação a fonte de emissão, com mostra a Fig. 2.3.

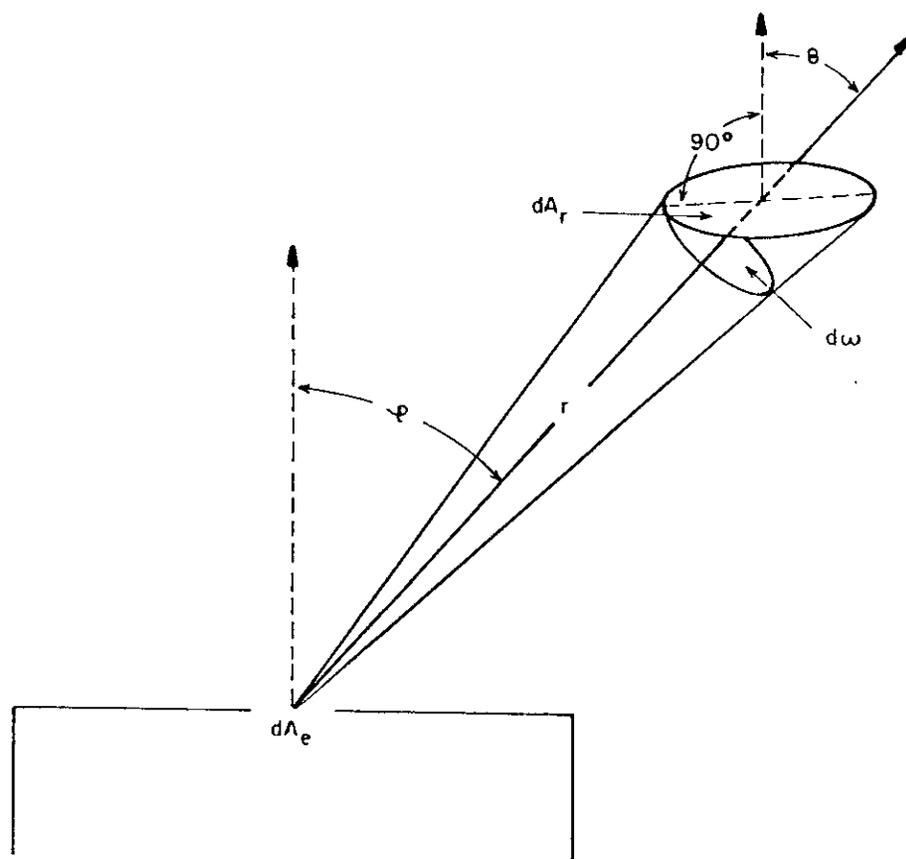


Fig 2.3 - Elemento superficial dA_r que recebe a deposição de uma pequena fonte de área dA_e (29).

O material contido no feixe evaporado de ângulo sólido "dw", cobre uma área que aumenta tanto com a distância, quanto com o ângulo de incidência "e". O elemento de superfície que corresponde ao elemento "dw" é $dA_r = (r^2 dw)/\cos e$. Assim, substituindo na Eq.(2.8) temos que a massa depositada por unidade de área é dada por:

$$\frac{dm_r(\phi, e)}{dA_r} = (m_e \cos \phi \cos e) / \pi r^2 \quad (2.9)$$

Na realidade, esta equação só pode ser aplicada para evaporação livre de sólidos simples (metal puro) e para líquidos com vapor monoatômico, ou seja, onde o coeficiente de evaporação é da ordem da unidade ($\epsilon_v = 1$). Knudsen tem provado a validade da lei dos cossenos para evaporação para cristais de prata, Zinco, etc.

Podemos aplicar a lei dos cossenos para o caso em que temos uma fonte de emissão pontual, ou seja, as moléculas são evaporadas de um pequeno elemento de superfície na direção de emissão. Vamos supor moléculas emergindo de uma esfera infinitesimalmente pequena ("ponto") de área superficial dA_e . As moléculas, como já mencionado acima, tem uma distribuição de velocidade de Maxwell no momento de partida da fonte, elas se moverão do ponto fonte em todas as direções e com igual probabilidade como mostra a Fig.2.4.

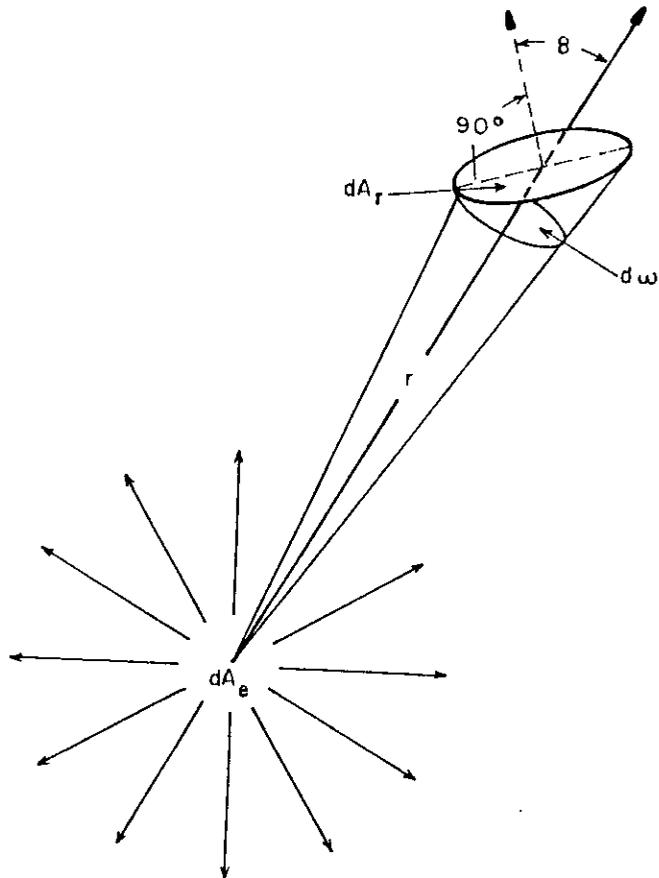


Fig.2.4 - Evaporação de uma fonte pontual dA_e em relação a um elemento superficial de área receptor (29).

Logo, a taxa de massa evaporada está uniformemente distribuída em todas as direções, e a massa contida em um estreito feixe de ângulo sólido " $d\omega$ " é:

$$d^3m_e = (\xi dA_e dt dw) / 4\pi \quad (2.10)$$

ou ainda, como a massa total evaporada é:

$$m_e = \iint (\xi dA_e dt) \quad (2.11)$$

então, substituindo eq.(2.10) na eq.(2.9), temos que :

$$dm_e = (m_e dw) / 4\pi \quad (2.12)$$

para um elemento dA_r dentro de um ângulo sólido "dw", a dependência da distância da fonte e a direção do feixe é $dA_r = (\pi r^2 dw) / \cos\theta$. Portanto, a quantidade de massa recebida de uma fonte de emissão pontual por unidade de área é:

$$\frac{dm_r}{dA_r} = (m_e \cos\theta) / 4 \pi r^2 \quad (2.13)$$

CAPÍTULO 3.

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, apresentaremos uma descrição do equipamento criostato-evaporador utilizado para a obtenção de filmes de $Pb_{1-x}Fe_x$ e que permite realizar medidas IN SITU de espectroscopia Mössbauer, sem a manipulação das amostras. Apresentaremos seções referentes: a técnica de congelamento do vapor para um sistema com duas fontes independentes de evaporação, as características que devem possuir um bom substrato para o caso de sistema não miscíveis, a obtenção da composição nominal (prévia) através da deposição sobre cristais de quartzo que funcionam por efeito piezoelétrico e as etapas de obtenção dos filmes de $Pb_{1-x}Fe_x$.

Mencionaremos como se processa a medida de espectroscopia Mössbauer IN SITU tanto como o programa de ajuste dos espectros Mössbauer e descreveremos os princípios básicos para as medidas de MEV (microscopia eletrônica de varredura) e de EDS (espectroscopia por dispersão de energia).

3.1 - O SISTEMA CRIOSTATO-EVAPORADOR PARA MEDIDAS "IN SITU".

Para este trabalho foi essencial o uso de um criostato especial que tanto dispõe de um controle fino da taxa de evaporação quanto permite realizar estudos das amostras preparadas IN SITU. O sistema criostato-evaporador esquematizado na Fig.3.1 possibilita medidas Mössbauer em função de temperatura, num intervalo de 7 K a 350 K, sem necessidade de uma manipulação das amostras. Este criostato foi projetado por uma firma alemã de nome Stöhr, para o estudo de sistemas isolados em matrizes de gases inertes, sendo adaptado para a produção de ligas binárias de sistemas amorfos /31,32/ ou desordenados cristalinos /9/.

O sistema esquematizado na Fig. 3.1 consiste de tanque de hélio que, através de um capilar, (que não aparece no esquema da Fig. 3.1) alimenta uma pequena câmara de hélio, para troca de calor, existente no suporte do substrato feito em cobre. O hélio não fica diretamente em contato com o substrato e por este motivo a temperatura mínima é de 7 K. Além do tanque de hélio, o criostato (Fig. 3.1) também possui mais dois tanques um de nitrogênio, que resfria a blindagem de cobre ao redor do tanque de hélio, e um outro tanque de hélio com uma bobina supercondutora que é utilizada para medidas de Mössbauer com o campo aplicado. Em nosso trabalho, este tanque foi apenas resfriado com nitrogênio líquido para melhorar a blindagem térmica da amostra na posição da medida.

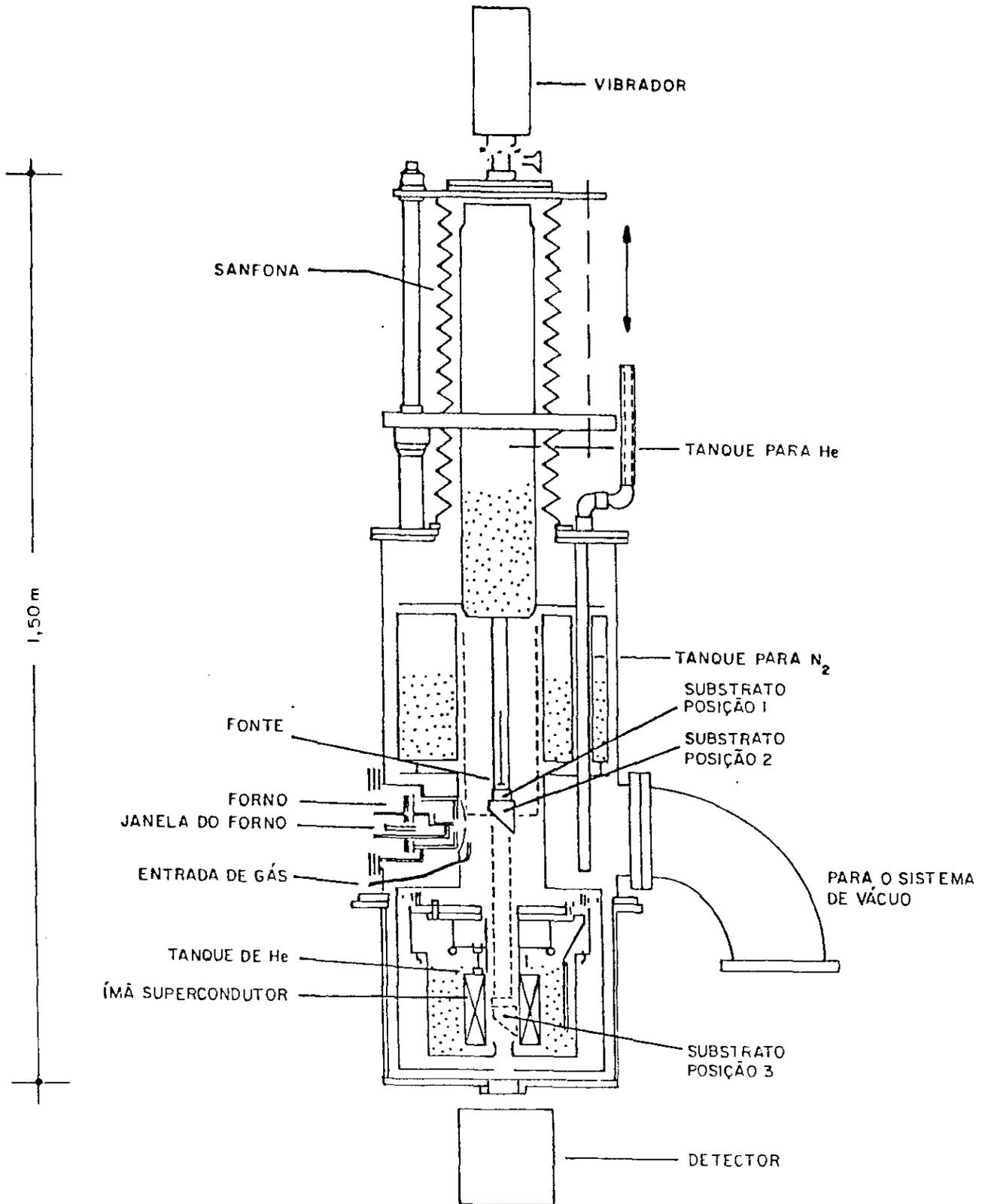


Fig. 3.1 - Sistema criostato-evaporador para medidas IN SITU.

Os filmes são obtidos através de um evaporador com dois fornos resistivos em tântalo, cujas radiações térmicas são blindadas por colimadores tais como: o interno em molibidênio, que atua como refletor térmico, e um outro em cobre que é refrigerado a água. O feixe dos metais passa por colimadores existentes na blindagem de cobre.

Os fornos são alimentados por fontes estabilizadas de tensão alternada, trabalhando no intervalo de 1 a 2 volts e correntes de 50 a 150 ampéres /33/. A temperatura do forno não é determinada em nosso procedimento, entretanto é possível fazê-lo com o uso de um pirômetro ótico. Em lugar de medirmos a temperatura dos fornos, determinamos diretamente a taxa de deposição, que é o parâmetro importante para o controle da composição dos filmes.

O criostato está ligado a um sistema de vácuo que opera em duas etapas: a primeira através de uma bomba mecânica cuja função é de primeiro estágio com relação à obtenção do vácuo; nesta se obtém pressões residuais de até 2×10^{-3} Torr, a segunda, e mais eficiente, consiste de um sistema de ultra alto vácuo (UHV) de alta velocidade de bombeamento, de marca Edwards. A bomba difusora, com vazão de 1250 l/s, utiliza óleo Santovac e uma armadilha ("trap") a nitrogênio líquido, o vácuo obtido após este estágio chega a valor de 2×10^{-8} Torr para o sistema criostato evaporador trabalhando com nitrogênio e\ou hélio nos tanques e o valor de 2×10^{-7} Torr após 5 horas de bombeamento, para o sistema trabalhando a temperatura ambiente (300 K). Estas pressões aumentam durante a evaporação chegando a 6×10^{-8} e 6×10^{-7} Torr

para o sistema abastecido com hélio e\ou nitrogênio e o sistema a temperatura ambiente, respectivamente. É importante lembrar que tanto os tanque de He como de nitrogênio funcionam como bombas criogênicas, reduzindo a pressão residual no criostato.

O cabeçote que suporta a amostra é feito em cobre e nele estão ancorados dois termômetros: um diodo de germânio (Cryocal), calibrado, para medidas num intervalo de até 40 K e um de platina (Rosemount Eng. Co.) que possibilita a medida em um intervalo de 40 K a 350 K. Este cabeçote, de grande capacidade térmica, ainda contém um resistor de 500 ohms que permite controlar a temperatura da amostra.

Os sistemas de cristais de quartzo são montados na parte oposta aos fornos de evaporação, de modo a receber os feixes de cada forno independentemente e assim controlar as taxas de evaporação durante todo o tempo de deposição. Um outro cristal está instalado no bloco do suporte do substrato e recebe simultaneamente o feixe de ambos os fornos.

A sistemática de operação envolve três posições do substrato controladas pelo sistema de molas onde está apoiado o tanque de He com o substrato. Posição 1, o cristal está no centro do feixe de vapor dos metais: assim, se determina a corrente dos fornos de Ta proporcionando a taxa de deposição desejada. Nesta posição determina-se a deposição nos cristais posteriores. Na posição 2 centra-se o substrato para a preparação do filme, controlando o valor de corrente dos fornos e a taxa de deposição nos cristais posteriores. Finalmente na posição 3, o substrato encontra-se na

posição mais próxima do detector para otimizar a intensidade da radiação gama no detector de gás proporcional.

3.2 - TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO TÉRMICA PARA SISTEMA DE DUAS FONTES.

A técnica de utilização de duas ou mais fontes de evaporação em um mesmo sistema de vácuo é adequada para a produção de filmes de multiconstituintes, pois cada elemento possui uma pressão de vapor diferente, não podendo a mistura ser produzida por uma evaporação direta. Para evitar uma possível contaminação de uma fonte com relação a outra, deve-se utilizar uma proteção (SHIELD) evitando assim a passagem do vapor de uma fonte para a outra e ainda colimando o feixe. Também podemos usar esta proteção para servir de isolamento térmico entre os fornos.

Os tipos de fontes mais usadas são:

- 1 - Resistance-heated effusion cells,
- 2 - Elétrons guns,
- 3 - Wire-ring sources.

A evaporação de metais com pressão de vapor diferentes seguido por uma condensação em um mesmo substrato evita os problemas que ocorrem quando se evapora diretamente uma liga, causando desbalanço na composição, segregação ou precipitação dos componentes. Além do mais, com tal técnica é possível a obtenção de ligas formadas de metais que não apresentam região de solubilidade em seu diagrama de fase em equilíbrio, como é o caso do sistema Fe-Pb.

O fenômeno de precipitação e segregação é reduzido quando a temperatura do substrato é diminuída, pois a mobilidade dos átomos é menor, formando assim uma liga na qual a disposição dos átomos é aleatória, dando origem a um sistema amorfo ou meta-estável /5/. A taxa de resfriamento para tal técnica quando o substrato se encontra próximo a temperatura de hélio é de 10^{10} K/s /34/. Além do mais, a técnica de evaporação térmica possui algumas novidades com respeito as interações de curto alcance, pois com tal técnica o ordenamento de curto alcance de uma liga pode ser diferente do obtido pela técnica de congelamento do metal líquido, pois esta última pode preservar o ordenamento já existente /33/.

Uma outra facilidade que proporciona o sistema de duas fontes é o controle fino da taxa de evaporação simultânea e independentemente para as duas fontes que é de fundamental importância para o sistema Fe-Pb. Um problema central nesta técnica é o controle da taxa de condensação, que por sua vez é determinada por pressão de equilíbrio dos evaporantes ($P^*(T_1$ ou $T_2)$) em função da temperatura das fontes. Como o feixe não é unidirecionado a densidade de partículas diminui com o aumento da distância das fontes. Assumindo fontes com pequenas superfícies e que possuem uma emissão caracterizada pela Eq. (2.9) e expressando m_r pela correspondente pressão de colisão (Eq.a5) e m_e a taxa de massa evaporada (Eq. 2.1 e 2.7), a pressão de vapor efetiva (P_r) na superfície receptora é dada pela expressão abaixo:

$$P_r = \frac{A_o \cos(\theta) \cos(\phi)}{\pi R^2} P^*(T_1 \text{ ou } T_2) \text{ eq. (3.1)}$$

onde:

A_o : área de vapor da fonte

ϕ , θ : são ângulos de emissão e incidência, respectivamente

R : é a distância entre a fonte e o ponto deposição.

A maioria dos metais possuem uma pequena pressão de equilíbrio ($P^*(T_3)$) e assim P_r é muito maior do que $P^*(T_3)$. Supondo um vapor supersaturado com respeito a temperatura da superfície, a condensação ocorre quando o coeficiente de condensação for igual a 1 ($\epsilon_c = 1$), onde " $\epsilon_v = \epsilon_c$ " para vapores monoatômicos. Consequentemente, a composição da liga é determinada pela pressão P_r no substrato.

O controle da composição do filme pode ser feito diretamente da densidade de partícula no feixe de vapor usando uma microbalança eletromagnética ou mecanismos que levam em conta o momento das partículas ou ainda cristais osciladores que levam em conta a massa depositada sobre o mesmo. Em nosso sistema criostato-evaporador usamos três cristais osciladores de quartzo.

Um outro problema é o fato de que as fontes (fornos) devem estar dispostos de tal maneira que a área do substrato receba uniformemente o vapor de ambas as fontes. Como vemos, a pressão de vapor efetiva tem a dependência com o ângulo θ de incidência dos vapores proveniente das fontes, logo um pequeno desvio no ângulo de incidência de qualquer uma das fontes causaria um desvio na

composição da amostra. Uma solução para o problema seria aumentar a distância fontes-substrato, e ainda dispor as fontes inclinadas levando a uma convergência dos feixes no substrato.

3.3 - QUALIDADES E CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO.

A qualidade dos filmes depende muito da presença de defeitos superficiais e das características do substrato. Primeiramente, enumeramos os defeitos superficiais que se encontram nos substratos de um modo em geral e que produzem irregularidade na textura dos filmes, assim dividiremos os mesmos em escala de tamanho:

- 1 - Escala atômica: defeitos pontuais, linhas deslocadas e planos clivados,
- 2 - Escala micrométrica: contorno cristalinos nos materiais policristalinos, poros,
- 3 - Macro-defeitos.

A natureza desses defeitos requer análises por uma variedade de métodos para determinar ou caracterizar quantitativamente as condições do substrato. Tais métodos podem ser visto na ref. /35/.

Com relação às propriedades que caracterizam um bom substrato para obtenção de ligas de sistemas imiscíveis, este deve possuir características simultâneas como:

1 - Possuir boa condutividade térmica quando se está trabalhando a baixas temperaturas e estar bem acoplado à fonte fria de forma a transportar o calor de condensação, bem como a radiação dos fornos sem elevar a temperatura do filme que está sendo preparado.

2 - Possuir uma estrutura cristalina mais diferente possível do filme a ser preparado, para conjuntamente com a mobilidade por difusão, eliminar os possíveis centros de nucleação.

3 - Deve possuir uma grande transparência com relação a radiação de 14,4 Kev, que permita a medida por meio da espectroscopia Mössbauer.

A temperatura que se encontra o substrato durante a deposição do filme é também de fundamental importância para obtenção de filmes amorfos ou desordenados mais homogêneos. Assim, a temperatura ambiente é suficiente para reduzir a energia cinética dos feixes de vapores e formar ligas desordenadas ou amorfas, ou ainda ambas as fases, dependendo da concentração e do sistema usado, como por exemplo a liga Fe/Cr /36/. Porém existem casos, onde é necessário que o substrato se encontre a baixas temperaturas para se obter a liga desordenada ou amorfa, principalmente se o diagrama de fase em equilíbrio do sistema desejado mostra insolubilidade total ou parcial. Também com relação a temperatura em que se encontra o substrato podemos definir o grau de cristalinidade dos filmes, já que este diminui à medida que a temperatura do substrato tende a temperaturas próximas

do hélio líquido resultando em baixa cristalinidade devido a alta taxa de resfriamento /34/. Por exemplo, se o substrato se encontrar a temperatura ambiente a taxa de resfriamento é da ordem de 10^6 k/s, enquanto a mesma é 10^{10} k/s /34/ a temperatura de hélio.

Foi mencionado acima, que o estado amorfo era obtido quando a temperatura do substrato durante a deposição fosse baixa, mas isso não tem sido verificado para o caso de metais puros tais como Pb /37,38/ e In /37/, Ni /39/, etc em baixíssimas temperaturas e com ultra alto-vácuo.

3.4 - A COMPOSIÇÃO PRÉVIA DOS FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$.

Como se mencionou na seção 3.1 nós utilizamos cristais osciladores de quartzo para uma estimativa prévia da composição do filme a ser preparado. A composição é monitorada durante todo o tempo de deposição pelos cristais posteriores que recebem o feixe de cada uma das fontes separadamente. Tais cristais funcionam através do efeito piezoelétrico e são bastante sensíveis a qualquer quantidade de massa depositada sobre os mesmos. Por exemplo, os cristais de 5 MHz sofrem a variação de 1Hz na sua frequência de ressonância para a deposição de massa equivalente a 1.8×10^{-8} gr/Cm². O corte dos cristais de quartzo são do tipo AT, de modo que as variações de frequência resultantes das flutuações de temperatura, pois estes possuem coeficientes positivos e

negativos, tendem a se anular não influenciando na determinação da massa depositada sobre o mesmo.

Um deposímetro que utiliza um transdutor comparador de frequências fixas que permite fazer leituras com até sete dígitos trabalha acoplado a um micro-processador o qual nos fornece a cada dez segundos a variação da frequência. O deposímetro foi desenvolvido pela Comissão de Apoio Técnico (CAT) do CBPF e permite controlar até 4 cristais simultaneamente.

Os cristais de quartzo possuem 12,5 mm de diâmetro e 0.33mm de espessura, estes são cortados em forma circular e com o tipo AT e possuem frequência ressonante da ordem de 5MHz e 6MHz; os cristais de 6MHz são cristais importados e são muito sensíveis a qualquer mudança de temperatura e não possuem uma vida de utilização muito longa, pois com tais cristais só se consegue a produção de três amostras, enquanto os de 5MHz que são nacionais e produzidos pela fábrica Rádio Cristal do Brasil S.A possuem uma vida de utilização em torno de 5 ou 6 amostras para o caso do sistema Fe/Pb.

Para um melhor controle da composição dos filmes de Fe/Pb utilizamos um conjunto de três cristais como já mencionado acima. Um na parte que recebe o vapor de ambos os fornos e é com este que se estima a composição prévia do filme pela Eq.(3.2), este cristal se encontra ligado a uma haste móvel próxima ao substrato. Já os outros dois se encontram presos na parte fixa do criostato por trás do substrato junto a blindagem de cobre (Fig.3.1). Com estes últimos podemos monitorar a taxa de deposição durante todo o tempo

de deposição assegurando assim uma melhor uniformidade e homogeneidade na amostra.

Como mencionamos acima a composição é estimada e se usa a equação dada por:

$$T_i = (X_i P_i) / (X_j P_j) T_j \quad (3.2)$$

onde:

i e j = são os elementos a e b que se deseja formar a liga.

T_i e T_j = são variações de frequência no deposímetro dos elementos i e j .

P_i e P_j = são os pesos atômicos dos elementos i e j ,

X_i e X_j = são as concentrações dos elementos i e j ,

Já mencionamos e voltamos a enfatizar aqui que a qualidade na composição do filme depende muito da disposição dos fornos. Em nosso sistema a disposição dos fornos é tal que estes fazem um ângulo com uma linha quase paralela que passa entre os fornos. Esta inclinação entre os fornos é que proporciona no substrato uma maior homogeneidade no filme que é apenas uma pequena área de interceptação dos feixes. Assim, o controle final da composição do filme é confirmada através da medida de EDS, quando o filme é retirado do sistema criostato-evaporador (Fig.3.1).

O substrato se encontra disposto em um ângulo 45° com a linha que passa através do diâmetro do bloco de cobre, permitindo a fabricação do filme e das medidas simultâneas IN SITU de espectroscopia Mössbauer.

3.5 - SISTEMÁTICA DE PREPARAÇÃO DOS FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$.

O substrato por nós utilizado é o kapton, um material amorfo e que passa por um processo de limpeza como segue abaixo:

1 - Após o corte do substrato nas dimensões do suporte, o colocamos num banho contendo 10 % do detergente Extran MA02 Neutral, por um período de doze horas,

2 - Quando retirado do Extran MA02, o substrato é levado a um banho em água corrente, para retirar as gotas proveniente do banho anterior;

3 - Finalmente, são dados banhos alternados de água destilada e acetona, em uma média de cinco a seis vezes. Após estes banhos alternados, o substrato deve ser retirado de um banho de água com muito cuidado para evitar a aderência de pequenas gotas.

Após a limpeza, o substrato de Kapton, é montado sobre um disco fino de berílio, para evitar possíveis deflecções. Um anel de índio é colocado junto ao suporte do substrato para melhorar a sua aderência ao bloco de cobre onde circula o hélio, de modo a evitar o estabelecimento de um gradiente de temperatura entre estas duas partes do equipamento.

Na obtenção dos filmes é utilizado Fe de alta pureza (99.99%) enriquecido com isótopo do ^{57}Fe , importado da antiga URSS, obtido em forma de lâminas, que são cortada e pesada de modo

que a quantidade de material que vai ser posto dentro do cadinho de alumina seja 90% a mais do que a quantidade que se pretende evaporar. O Pb utilizado é de altíssima pureza, importado da Inglaterra em formas de tarugos de 15 cm de comprimento e de 7 mm de diâmetro, que também são cortados e pesados nas mesmas condições que são feitas para o ferro. Como é necessário passar pelo ponto de fusão do chumbo para se obter a taxa de evaporação desejada, foi necessário o uso de uma proteção para que o chumbo não escoe, já que os cadinhos ficam em uma posição horizontal. Assim, se usa um cilindro em "Ta" na parte frontal do cadinho de alumina.

Com a montagem terminada, ou seja, o cadinho posto nos fornos, o sistema criostato fechado e com vácuo em torno de 2×10^{-7} Torr, iniciamos o teste de evaporação, onde os fornos são aquecidos lenta e gradualmente para haver o desprendimento dos gases que poderiam contaminar a liga. Todos os teste são realizados sem N_2 líquido no criostato para permitir abrí-lo e corrigir defeitos que possam ocorrer, tal como o não funcionamento dos cristais osciladores.

A determinação prévia da composição do filme é feita neste instante, onde se determina independentemente a taxa de evaporação de cada elemento, com o uso dos cristais osciladores. Assim, após resfriar adequadamente o substrato à 200 K ou 7 K, começamos a preparação das amostras de espessura média estimada entre 2000 Å à 6000 Å, estimada com o uso do cristal oscilador central (cristal da haste móvel). O vácuo durante a deposição tem ficado em torno

de 6×10^{-7} Torr para as amostra preparadas a temperatura ambiente e 6×10^{-8} Torr para as amostras preparadas em N_2 líquido (temperatura de 200 K) ou para as amostras preparadas próxima da temperatura de hélio líquido (20 K). Com o filme pronto as medidas são feitas IN SITU como já mencionamos e o vácuo deve ser mantido para que não haja oxidação, que é uma característica muito marcante nestas amostras.

3.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica suplementar que nos ajudará no estudo da superfície dos filmes.

A Fig. 3.2 mostra o esquema de um microscópio eletrônico de varredura, cujo princípio de funcionamento é bem descrito na ref. /40/.

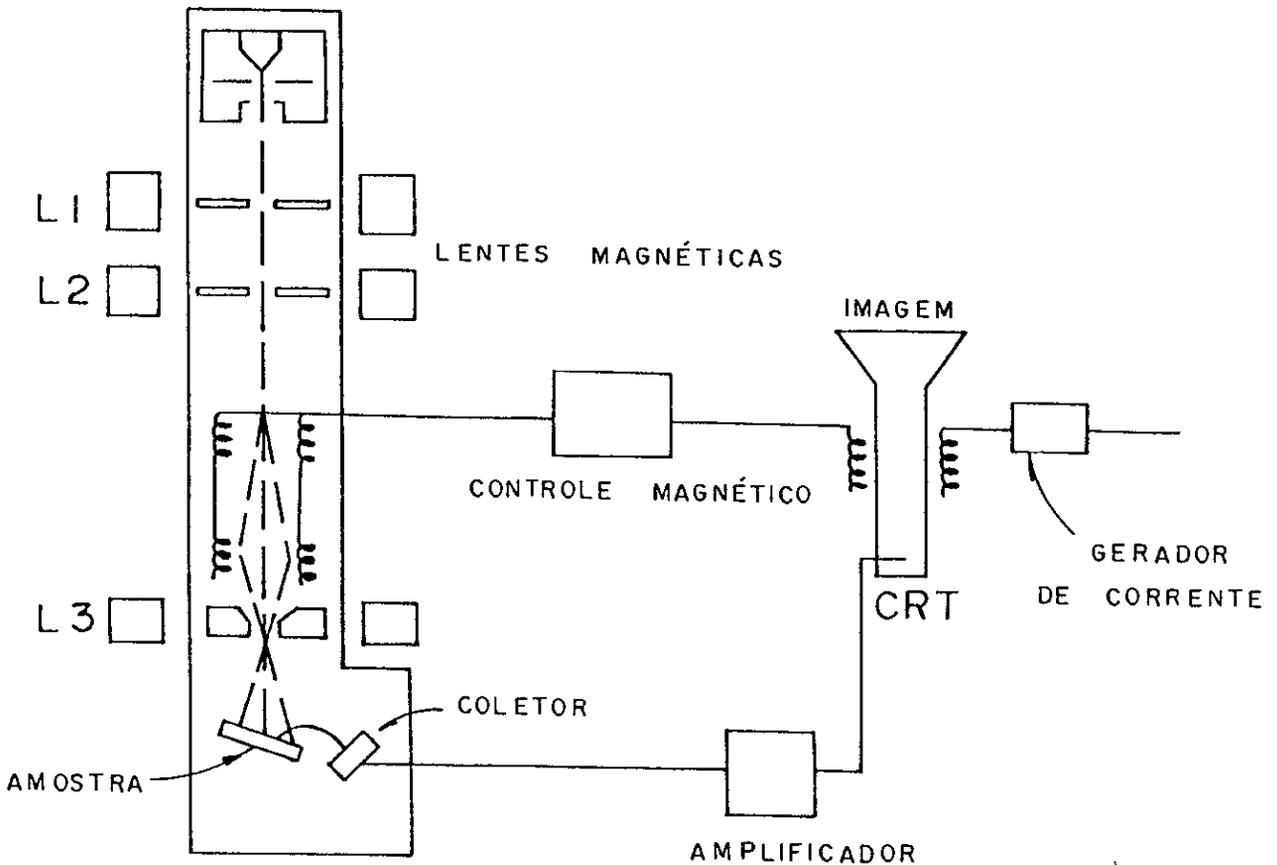


Fig. 3.2 - Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). ref. (40)

A produção da imagem é obtida por emissão, pela superfície da amostra, de elétrons secundários (elétrons de baixa energia) decorrentes do feixe de elétrons primários (elétrons de alta energia). Através de um coletor e seguido por um amplificador, a imagem é formada em um tubo de raios catódicos em sincronia com a varredura do feixe na superfície.

A imagem, i.e., a intensidade de corrente de elétrons secundários detectada depende da:

- Energia potencial dos elétrons incidentes (primários),
- Morfologia da superfície e ângulo de incidência de elétrons primários,
- Diferenças de densidade na superfície (penetração do feixe incidente e absorção de elétrons secundários),
- Química e cristalografia da superfície,
- Acumulação local de cargas na superfície.

3.7 - ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS).

O MEV utilizado neste trabalho, permite também à análise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia) ,que é um acessório do microscópico eletrônico de varredura, utilizado para análise de composição em sólidos. O EDS consiste em fazer incidir na região da amostra a ser analisada um feixe de elétrons de alta energia que remove elétrons de camadas mais internas (K ou L) dos átomos.

Elétrons de orbitais superiores preenchem os vazios com a emissão de Raio-X com comprimento de onda característico do número atômico do átomo envolvido. A discriminação de energia é feita através de um contador de silício e um analisador proporcional em altura de pico. O analisador identifica as contagens para cada comprimento de onda.

3.8 - MEDIDAS "IN SITU" DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

Para as medidas de espectroscopia Mössbauer (EM) IN SITU, a fonte de ^{57}Co é introduzida ao longo do eixo cilíndrico do criostato e ligada ao transdutor por meio de uma longa vareta em aço inoxidável que é cuidadosamente alinhada para evitar possíveis erros do movimento de oscilação da fonte. A fonte radioativa permanece em atmosfera de hélio, que atua como um gás de troca para equilíbrio térmico, assim podemos admitir que a temperatura da fonte é quase sempre a mesma do filme a ser analisado. A detecção do gama ressonante de 14,4 Kev é feita através de um detector a gás com mistura de Kr/Co₂.

As calibrações são feitas usando um absorvedor padrão de ferro metálico. Foi utilizada uma fonte de ^{57}Co em matrix de Rh, produzida pela Amersham, com um intensidade inicial de 58 mCi. O deslocamento isomérico (IS) neste trabalho será dado com relação ao $\alpha\text{-Fe}$, para a fonte e o absorvedor quase a mesma temperatura.

O equipamento Mössbauer é o tradicional para geometria de

transmissão, com transdutor marca Wissel operando no modo senoidal, e o multicanal é um MBMCA desenvolvido na Universidade de Duisburg comandado por microcomputador PC/AT-286 através de uma interface IEEE 488. Um Diagrama Mössbauer pode ser visto na ref. /41/.

Os ajustes dos espectros Mössbauer são feitos com o uso do programa Normos, de Brand /42/, que possui duas versões:

- Uma conhecida como Normos/Site, a qual se utiliza para ajustar espectros compostos de um certo número fixo de subespectros (5 máx) cristalinos associados a sítios de Fe não equivalentes,
- Uma outra versão chamada Normos/Distribution, usada para o caso de uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos ou de desdobramentos quadrupolares elétricos.

A versão Normos/Site é usada para a análise dos espectros à 300 K de nossos filmes após a exposição ao ar e que contém um dublete quadrupolar. Já a versão Normos/Distribution é usada para o caso onde se tem uma estrutura amorfa ou cristalina desordenada, onde os sítios de ferro não são equivalentes. Este programa utiliza um máximo de 40 subespectros para o ajuste pelo método do histograma da distribuição de campo magnético hiperfino (HFD) que pode ser superposta a sítios cristalinos equivalentes.

Em nosso trabalho, utilizamos a versão Normos/Distribution com a HFD superposta a subespectros cristalinos: singleto e dublete para as amostras preparadas à 20 K, dublete para as amostras preparadas à 200 K e sexteto e dublete para amostras preparadas à 300 K.

Os parâmetros hiperfinos obtidos podem ser vistos na tabela VIII para amostras preparadas à 300 K, onde se usou 38 subespectros magnéticos e 2 subespectros cristalinos (seção 4.4). Para as amostras preparadas à temperatura de 200 K, foram usados um número máximo de 25 subespectros, mais um cristalino e os valores dos parâmetros hiperfinos são mostrados nas tabelas V, VI e VII (seção 4.3). Já para as amostra preparadas à 20 K foram usados 30 subespectros para as concentrações de 10 % e 20 % em Fe mais dois subcristalinos (singleto e dubleto) e os parâmetros são mostrados nas tabelas II (a) e (b) e III. Para a amostra preparada a 20 K com 40 % em Fe usou-se somente a distribuição com 40 subespectros e os parâmetros são mostrados na tabela IV.

CAPÍTULO 4.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS PARA O SISTEMA $Pb_{1-x}Fe_x$.

Neste capítulo, apresentaremos os resultados de espectroscopia Mössbauer, EDS e MEV obtidos para filmes de Fe/Pb. Os resultados de EDS e MEV são efetuadas com as amostras fora do evaporador.

Tendo em vista as diferentes condições de preparação dos filmes, vamos identificá-los utilizando uma denominação que contém a temperatura do substrato (T_s) durante a deposição dos filmes e a composição de ferro (x) obtida por EDS : $T-Pb_{1-x}Fe_x$, abreviada para T- Fe_x . Para a temperatura de medida dos espectros Mössbauer iremos usar a notação T_m .

Inicialmente mostraremos alguns resultados referentes à análise de composição pela técnica de EDS e as informações sobre a superfície dos filmes, obtidas com a microscopia de varredura (MEV) cujo aumento é de 300X e 1000X.

Após a apresentação dos resultados das medidas de EDS e MEV, seguiremos apresentando os dados das medidas de espectroscopia Mössbauer IN SITU para as diferentes temperaturas de medida e de deposição, tanto quanto as diversas concentrações. Finalizando colocaremos uma seção referentes as medidas EX-SITU à 4.2 K e 300 K.

Medidas de raios-x EX-SITU foram feitas nas amostras 300-Fe_{0.36}, 300-Fe_{0.20} e 200-Fe_{0.12} e 20-Fe_{0.10} e, devido à instabilidade do sistema Fe/Pb, o que se pode observar foram somente picos referentes aos dois elementos e óxidos respectivos, mas nada referente a um pico que poderia ser característico de uma liga Fe/Pb.

OBS: As distribuições de campo magnéticos hiperfinos possuem uma barra que caracteriza a posição do ferro alfa.

4.1 - RESULTADOS DE EDS E MEV POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA.

Nesta seção iremos apresentar os resultados obtidos com a medida de EDS, para confirmar as composições nominais pre-estabelecidas pela técnica de deposição sobre os cristais de quartzo. Algumas amostras não puderam ser analisadas devido a uma camada de chumbo depositada sobre o filme na tentativa de evitar sua oxidação, outras amostras se pulverizaram ou desprenderam do substrato ao serem retiradas do criostato impossibilitando assim a sua preparação para a medida de EDS.

A tabela I mostra resultados relacionados a medida da composição dos filmes obtidos pela técnica de EDS. O microscópio eletrônico utilizado em nossas medidas possui uma precisão de 6%, e as medidas são efetuadas em 3 ou 4 pontos no centro dos filmes, cujo desvio médio mostrado pelos mesmos foi da ordem de 4% . Como podemos ver, a concordância é bastante satisfatória entre os valores estimados pela técnica de deposição sobre os cristais e a técnica de análise por EDS; porém adotaremos a composição dos filmes determinados por este último método.

Na Fig. 4.1 é mostrado um espectro de EDS para a amostra 20-Fe_{0.10}, cuja análise leva a uma composição próxima dos valores estimados pelos cristais com variação menor de 1% para medidas feitas em diferentes pontos da amostra, sugerindo um boa homogeneidade do filme.

Tabela I - Amostras, concentração nominal estimada pelos cristais, concentrações obtidas por EDS e identificação dos filmes.

AMOSTRAS	CONC. NOMINAL (% EM Fe)	CONC. EDS (% EM Fe)	IDENTIFICAÇÃO
20-Fe0.10	10	10	20-Fe0.10
200-Fe0.15	15	12	200-Fe0.12
300-Fe0.15	15	20	300-Fe0.20
20-Fe0.20	20	--	20-Fe0.20
200-Fe0.25	25	29	200-Fe0.29
300-Fe0.30	30	36	300-Fe0.36
20-Fe0.40	40	42	20-Fe0.42
200-Fe0.40	40	--	200-Fe0.40
300-Fe0.40	40	39	300-Fe0.39
300-Fe0.50	50	--	300-Fe0.50
300-Fe0.60	60	63	300-Fe0.63
300-Fe0.70	70	74	300-Fe0.74

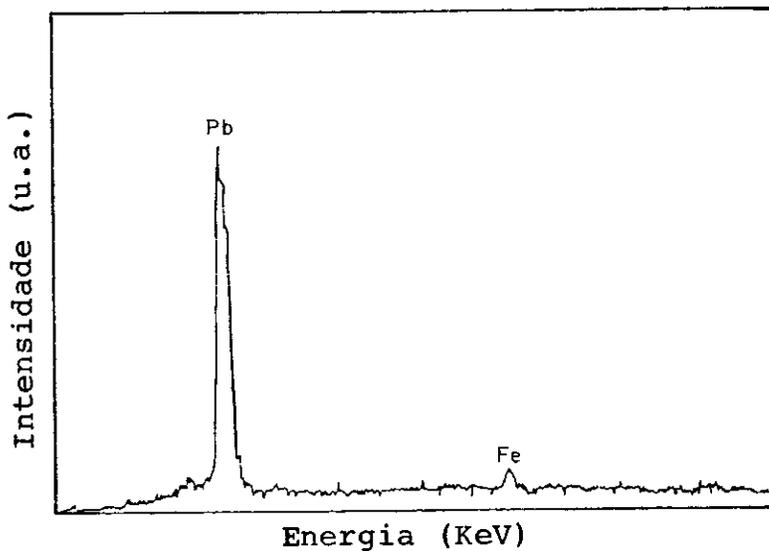
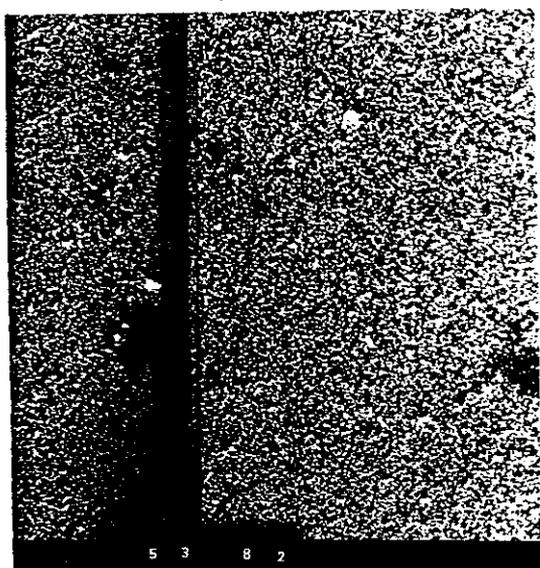
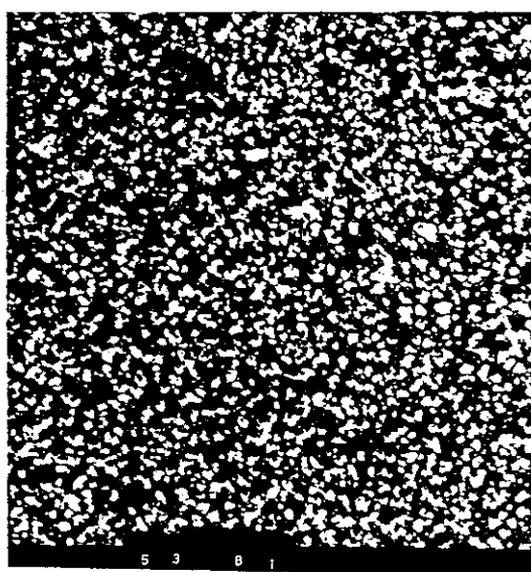


Fig. 4.1 - Espectro de EDS para amostra 20-Fe0.10.

Algumas informações sobre a superfície dos filmes foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 300 e 1000 vezes. Os resultados são mostrados nas Figs. 4.2 (a), (b), (c), (d), (e), (f) correspondentes às amostras 20-Fe_{0.10}, 200-Fe_{0.12} e 300-Fe_{0.20}. O que se pode observar é que para a amostra preparada à 300 K (Figs 4.2 (a) e (b)) há uma maior formação de partículas, ou seja, a amostra possui um aspecto mais poroso (ilha); este aspecto poroso já podia ser percebido durante o processo de deposição, através de uma janela existente no criostato.



(a)



(b)

Fig. 4.2 (a) e (b) - Micrografia da amostra 300-Fe_{0.20} cujos aumentos são 300 e 1000 vezes, respectivamente.

As Figs 4.2 (c) e (d) são provenientes da amostra 200-Fe_{0.12}, cuja superfície, já mostrava um aspecto mais suave, vista pela janela do criostato, durante a deposição do filme. Quando retirada do criostato a mesma (amostra) mostrou uma certa fragilidade que também foi comprovada durante a manipulação no microscópio eletrônico, pois à medida que o feixe de elétrons incidia sobre a superfície a ser analisada, ocorria um rompimento da amostra, conforme pode ser visto claramente nas Figs.4.2 (c) e (d). O aspecto mais suave do filme está associado ao tamanho mais reduzido das partículas que o constituem, quando comparado com amostra depositada à 300 K (Figs 4.2 (a) e (b)).



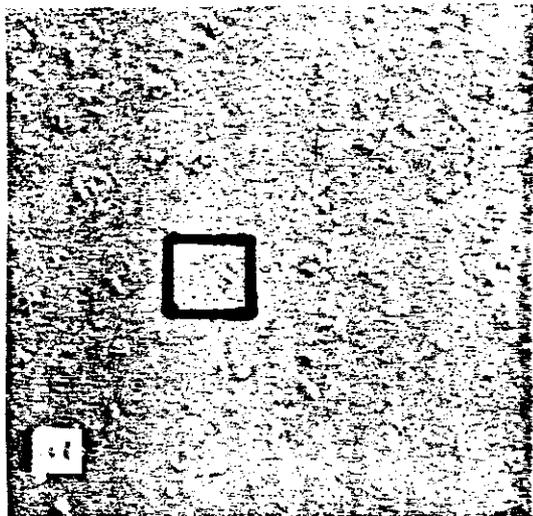
(c)



(d)

Fig. 4.2 (c) e (d) - Micrografia da amostra 200-Fe_{0.12} cujos aumentos são 300 e 1000 vezes, respectivamente.

As Figs. 4.2 (e) e (f) correspondem a amostra 20-Fe0.10. Desta, podemos notar um aspecto superficial ainda mais suave do que o apresentado na amostra depositada à 200 K. Nestas figuras podemos observar uma irregularidade da forma arredondada contrastando com o aspecto geral suave da superfície que pode ser devido a temperatura de deposição ou ocorrência de segregação durante o aquecimento do filme /43/. Esta amostra foi totalmente diferente de todas as já analisadas devido ao aspecto suave da superfície, mostrando que quanto mais baixa a temperatura de deposição, mais homogêneo é o filme.



(e)



(f)

Fig.4.2 (e) e (f) - Micrografia da amostra 20-Fe0.10 cujos aumentos são 300 e 1000 vezes, respectivamente.

4.2 - RESULTADOS MÖSSBAUER DOS FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$ PREPARADOS A 20 K.

As três amostras preparadas com o substrato mantido à 20 K são: 20-Fe_{0.10}, 20-Fe_{0.20} e 20-Fe_{0.42}. Para estas amostras foram obtidos espectros Mössbauer em um intervalo de temperatura de 7 à 350 K.

Os espectros Mössbauer, em função da temperatura, para a amostra 20-Fe_{0.10}, mostrados na Fig. 4.3, foram medidos numa escala de baixa velocidade em relação aos espectros mostrados na Fig. 4.4. A sequência das medidas apresentados na Fig.4.3 foi 7, 80, 40 e 200 K; estes espectros foram ajustados considerando um singleto e um dubleto superposto a uma distribuição de campo magnético hiperfino.

Em 80K (Fig.4.3c), o espectro Mössbauer possui uma baixa estatística e portanto poderia indicar a presença de um dubleto.

A 200 K (Fig.4.3d), podemos ver que a componente paramagnética se encontra sob a forma de um dubleto com $IS \approx 0.26$ mm/s e $IQ \approx 0.54$ mm/s, indicando uma estrutura eletrônica diferente para os átomos de ferro.

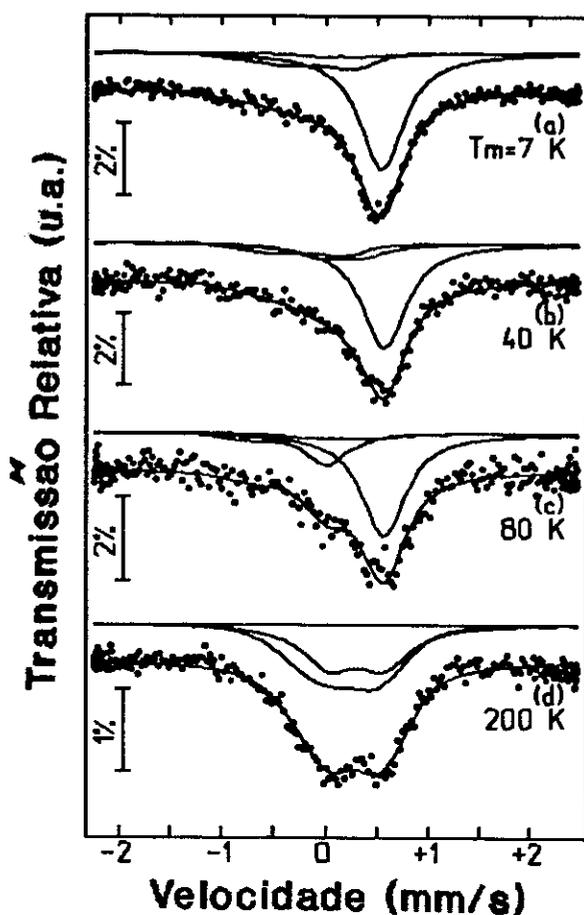


Fig. 4.3 - Espectros Mössbauer para o filme 20-Fe_{0.10} em função da temperatura de medida.

Para uma melhor caracterização da componente magnética foram obtidos espectros com escala de velocidade mais alta, que são mostradas na Fig. 4.4. O espectro Mössbauer à 7 K do filme 20-Fe_{0.10} recém preparado (Fig.4.4a) é comparado com aquele obtido à mesma temperatura após aquecer o filme à 200 K (Fig.4.4b) . Como resultado obtivemos uma transformação parcial do singlete em

dubleto, com uma possível redução do background magnético, isto talvez devido a baixa estatística do espectro Mössbauer. Durante esta transformação o IS do dubleto passa de 0.261 mm/s em 200 K para 0.137 mm/s em 7 K e o singleto mantém o valor de IS = 0.55 mm/s.

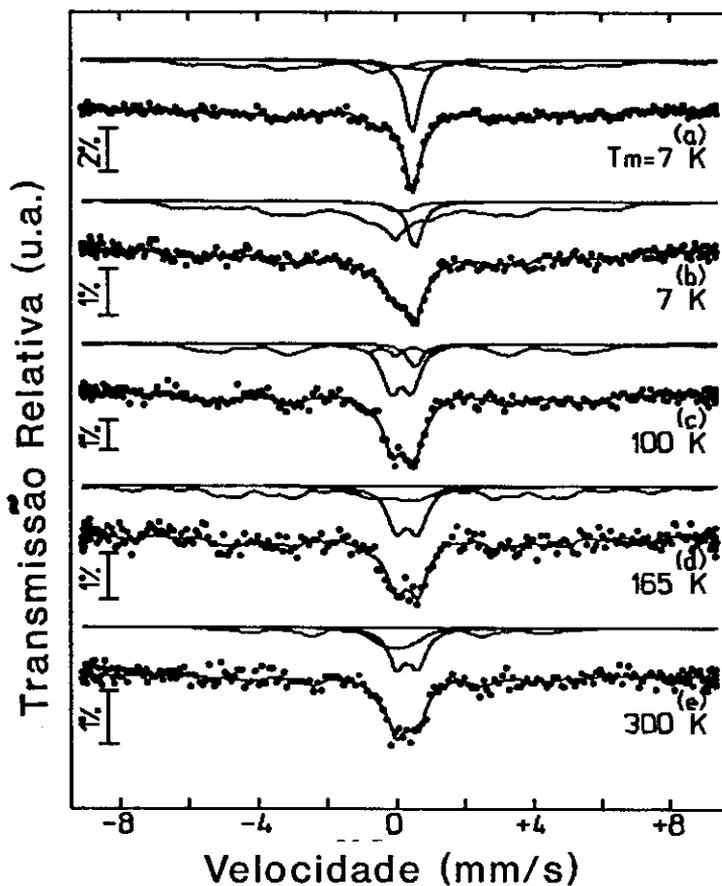


Fig. 4.4 - Espectros Mössbauer do filme 20-Fe_{0.10} medida em função da temperatura.

A sequência de espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme 20-Fe_{0.10} (Fig. 4.4c, 4.4d e 4.4e) mostra um aumento progressivo da área do dubleto e se transformando totalmente a partir de 165 K, e uma definição melhor do background magnético.

O background magnético destes espectros não pode ser bem

ajustado com uma distribuição de campos magnéticos devido a sua baixa estatística. Assim, do ajuste levaremos para a tabela IIB apenas a fração de área de absorção correspondente à distribuição de campo hiperfino magnético (AREA^D).

Da fig. 4.5, que corresponde à área percentual de cada componente dos ajustes do filme 20-FeO.10, podemos ver que a área do singlete diminui com a temperatura, enquanto a área do dubleto aumenta e a distribuição possui uma tendência em diminuir.

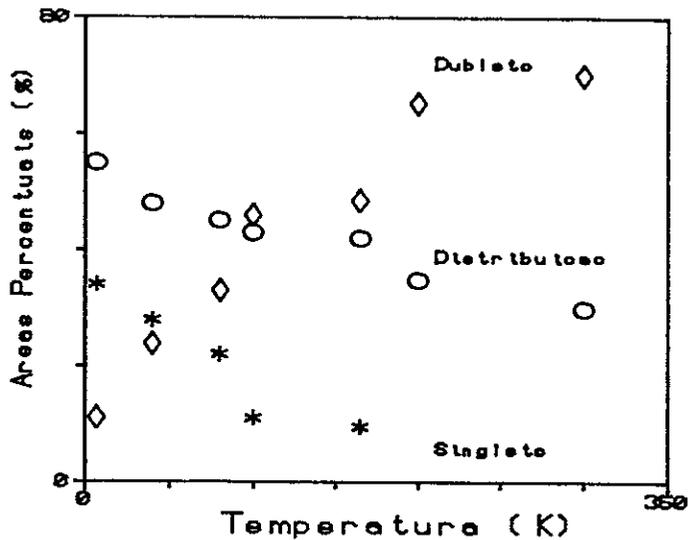


Fig.4.5 - Áreas percentuais das componente: distribuição magnética, dubleto e singlete versus temperatura de medida para a amostra 20-FeO.10.

A Fig.4.6 mostra o comportamento do deslocamento isomérico com a temperatura para a amostra 20-FeO.10. Como podemos notar, o IS do singlete tende a diminuir com a temperatura, enquanto o dubleto tende a aumentar. O IS da distribuição de campo magnético hiperfino fica quase constante em torno de zero. A variação do IS

do singlete pode ser decorrente do efeito Doppler devido a uma diferença de temperatura da fonte radiante e do absorvedor (filme). Porém, o comportamento do IS do dubleto é difícil de entender; poderíamos pensar a componente quadrupolar como sendo devida a uma distribuição de quadrupolos com diferentes IS e cujos fatores "f" podem ser muito distintos de modo que algumas componentes com menores valores de IS deixem de contribuir em temperaturas maiores.

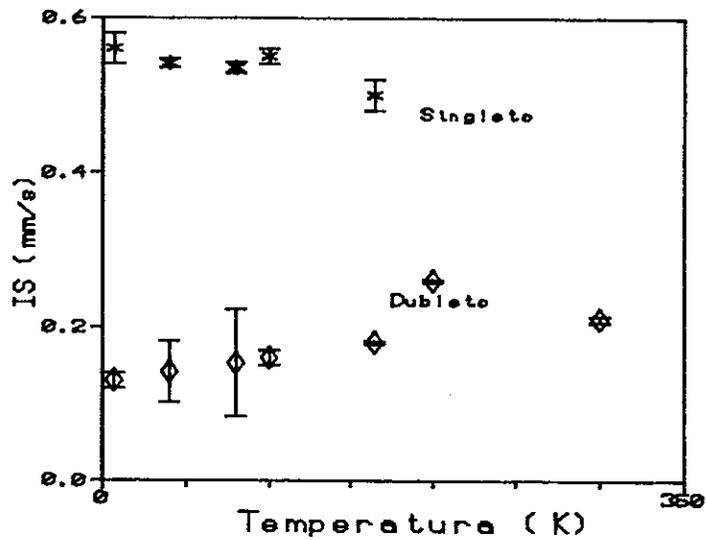


Fig. 4.6 - Deslocamento isomérico das componentes: dubleto e singlete versus temperatura de medida para a amostra 20-FeO.10.

As Tabs. II (a) e (b) mostram os dados obtidos dos ajustes do filme 20-FeO.10, em função da temperatura de medida para ambas as escalas de velocidade. Usamos como notação: super-índice s (singlete), q (dubleto) e d (distribuição de campo magnético hiperfino)

Tabela II (a) - Parâmetros hiperfinos das componentes distribuição de campo magnético, singlete e dubleto para o filme 20-Fe0.10 medida em função da temperatura de medida (escala de baixa velocidade).

Tm	IS ^S	WD ^S	AREA ^S	IS ^Q	WD ^Q	IQ ^Q	AREA ^Q	AREA ^D
(K)	(mm/s)		(%)		(mm/s)		(%)	(%)
7 ⁱⁱ	0.54(1)	0.52	34	0.142(3)	0.61	0.42(3)	11	55
40	0.54(2)	0.52	28	0.15(1)	0.61	0.45(3)	24	48
80	0.53(1)	0.52	22	0.15(2)	0.61	0.56(2)	33	45
200	----	----	--	0.261(2)	0.61	0.54(4)	60	40

Tabela II (b) - Parâmetros hiperfinos das componentes distribuição de campo magnético, singlete e dubleto para o filme 20-Fe0.10 medida em função da temperatura de medida (escala de alta velocidade).

Tm	IS ^S	WD ^S	AREA ^S	IS ^Q	WD ^Q	IQ ^Q	AREA ^Q	AREA ^D
(K)	(mm/s)		(%)		(mm/s)		(%)	(%)
7 ⁱ	0.56(2)	0.52	34.7	0.137(4)	0.61	0.42(1)	10.3	55.0
7 ⁱⁱ	0.561(2)	0.52	17.0	0.142(3)	0.61	0.45(3)	20.0	63.0
100	0.553(3)	0.52	11.0	0.164(4)	0.61	0.59(1)	46.0	43.0
165	0.50(2)	0.52	9.0	0.183(2)	0.61	0.60(2)	38.5	52.0
300	-----	----	---	0.216(4)	0.61	0.61(1)	65.2	34.8

As áreas da distribuição de campo magnético e do singlete da tab.IIa foram normalizadas segundo valores da tabela IIb à 7 K.

A Fig. 4.7 mostra os espectros Mössbauer e suas respectivas distribuições de campo hiperfino, em função da temperatura, para a amostra 20-Feo.20. Como se pode ver, o espectro medido à 7 K, apresenta um sexteto magnético alargado e duas componentes paramagnéticas, um singleto com $IS = 0.56$ mm/s e um dubleto, que apesar de não estar bem definido, melhora a qualidade do ajuste. A distribuição de campo correspondente é bastante alargada, quando comparada com as distribuições de campo do α -Fe ou até mesmo quando comparada com as amostras preparadas à 300 K (seção 4.4). É interessante se notar que o deslocamento isomérico do singleto é o mesmo encontrado para a amostra 20-Feo.10, enquanto que o dubleto apresenta o mesmo deslocamento isomérico encontrado para o dubleto formado após o aquecimento do filme.

Em 40 K podemos ver que temos todas as componentes acima mencionadas com diferentes proporções, além do fato de que o dubleto começa a se tornar mais definido. Com respeito a distribuição de campo magnético hiperfino não existe uma mudança muito acentuada, somente um deslocamento para valores mais baixos de campo como era esperado.

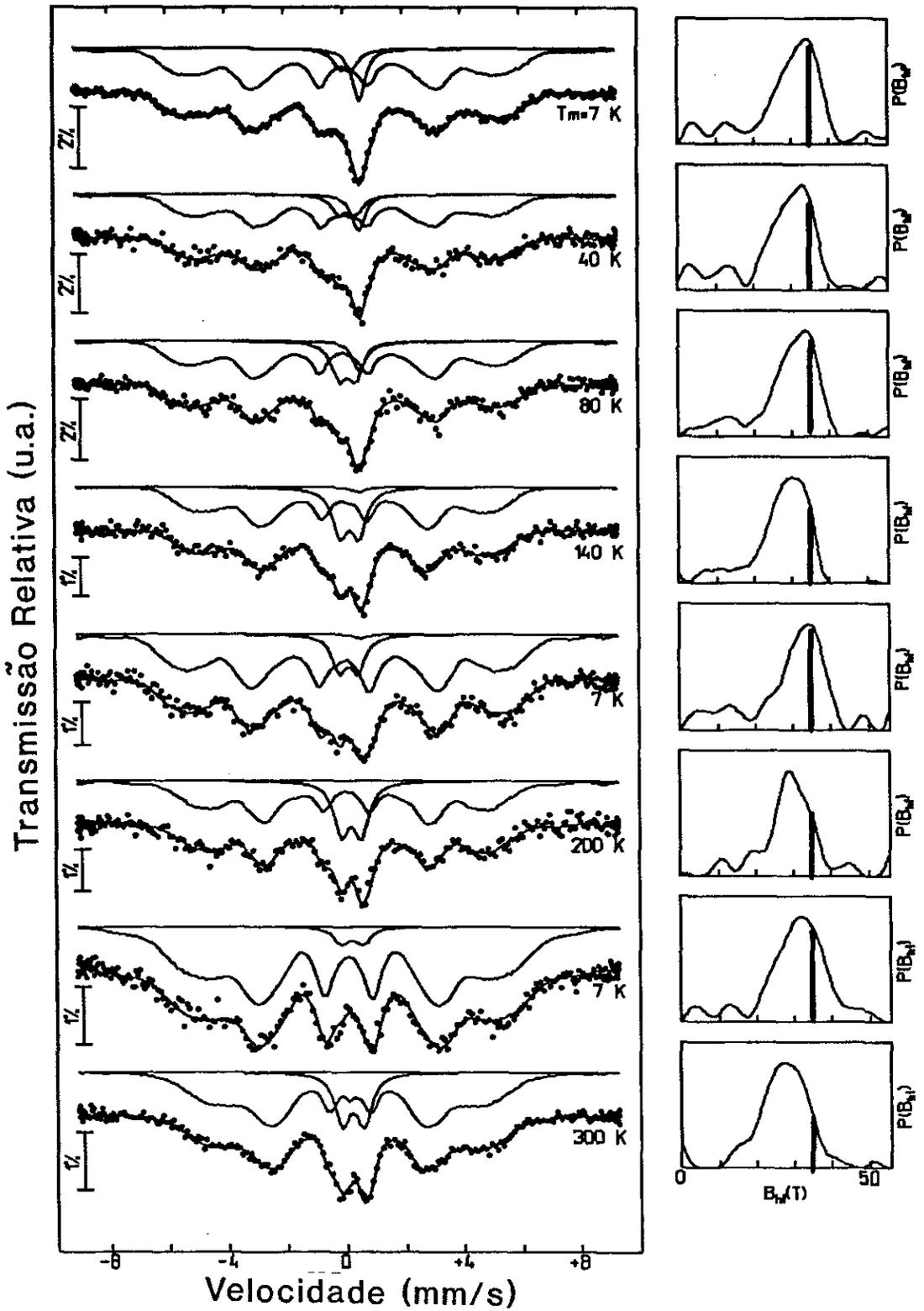


Fig.4.7 - Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino para o filme 20-Fe_{0.20}.

Para as temperaturas de 80 K e 140 K, o aumento na contribuição do dubleto e uma redução do singleto fica mais evidente, como se pode ver na Fig.4.7. A distribuição de campo hiperfino magnético não apresenta uma mudança drástica, mas apenas um deslocamento para campos mais baixos. O espectro Mössbauer à 7 K obtido após aquecer o filme à 140 K mostra modificações importantes na parte central, uma vez que parte do singleto se transforma no dubleto; porém a componente magnética mantém-se inalterada. Em seguida, ao aquecer a amostra à 200 K, o singleto se transforma quase totalmente no dubleto, permanecendo a componente magnética do espectro sem grandes alterações, exceto pela redução do valor médio do campo com a temperatura. Além disso, podemos notar uma diminuição na largura da curva de distribuição que vai de aproximadamente 13 T (para 7 K) para 10 T (para 200 K). Novamente, a temperatura foi reduzida à 7 K e o espectro mostra o desaparecimento total do singleto, transformado no dubleto. A distribuição de campo mostra um ligeiro deslocamento do valor de pico para valores menores com respeito as primeiras medidas.

Em 300 K, observamos que a parte paramagnética se torna novamente bem acentuada, enquanto que a componente magnética sofre um alargamento na curva de distribuição chegando a 15 T, isto significa um aumento de até 50 % em relação ao valor obtido à 200 K. Para esta amostra podemos observar um aumento da contribuição magnética de campos baixos na distribuição de campo magnético hiperfino. Esta componente possui uma área considerável que não

sofre grandes mudanças entre as temperaturas de 7 K, 140 K e o primeiro resfriamento a 7 K.

As Figs. 4.8, 4.9 e 4.10 mostram variações das áreas percentuais, deslocamento isomérico e do campo magnético hiperfino obtidos dos ajustes para o filme 20-Fe_{0.20}, em função da temperatura, para as componentes mencionadas.

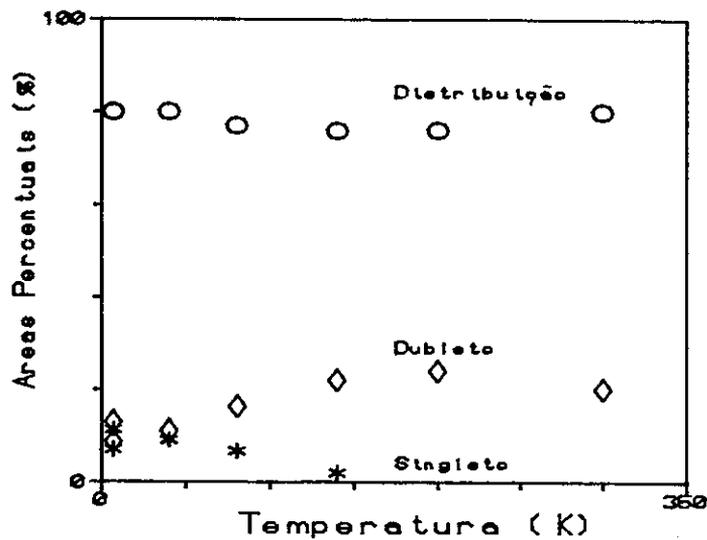


Fig. 4.8 - Áreas percentuais das componentes: distribuição magnética, dubleto e singleto versus temperatura de medida para o filme 20-Fe_{0.20}.

Da Fig.4.8 podemos notar que com o aumento da temperatura a área do dubleto aumenta às custas da área do singleto, enquanto que a área da distribuição de campo magnético permanece quase constante.

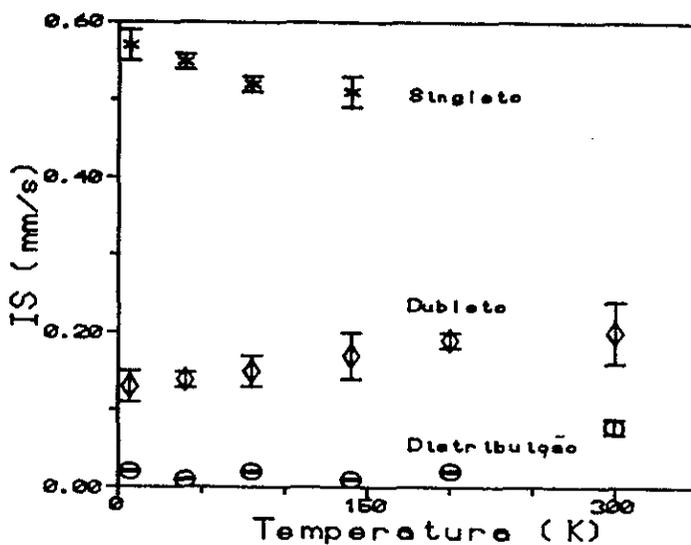


Fig. 4.9 - Deslocamento isomérico das componentes: distribuição magnética, dubleto e singlete versus temperatura de medida para o filme 20-Fe0.20.

A Fig.4.9 mostra a variação com a temperatura do deslocamento isomérico das componentes que aparecem na amostra 20-Fe0.20 e ,como podemos ver, o IS do singlete diminui com o aumento da temperatura, enquanto IS do dubleto aumenta e o deslocamento isomérico da distribuição permanece quase constante. Uma apreciável mudança nos valores de deslocamento isomérico da distribuição magnética e no dubleto é observado quando o filme é medido novamente em baixa temperatura após o processo de aquecimento.

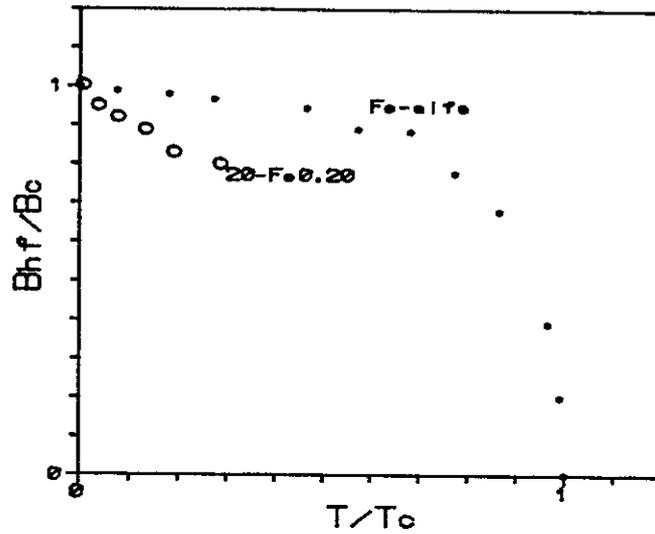


Fig. 4.10 - Valor de pico para o campo magnético hiperfino versus temperatura para o filme 20-Fe0.20 /44/.

A Fig. 4.10 mostra o comportamento do valor de pico do campo magnético hiperfino do filme 20-Fe0.20 e comportamento para o α -Fe no volume. Para o filme 20-Fe0.20 foi tomado como valores de B_{hf_c} (campo magnético hiperfino de saturação) e T_c (temperatura de transição ferromagnética), os valores para do α -Fe.

Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos através dos ajustes do filme 20-Fe0.20 são mostrados na Tabela III.

Tabela III - Parâmetros hiperfinos das componentes distribuição de campo magnético, singleto e dubleto para o filme 20-Fe0.20 em função da temperatura de medida.

T_m (K)	Bhf (T)	IS^D (mm/s)	$AREA^D$ (%)	IS^S (mm/s)	WD^S (mm/s)	$AREA^S$ (%)	IS^Q (mm/s)	WD^Q (mm/s)	IQ^Q (mm/s)	$AREA^Q$ (%)
7.1	35	0.02	80.0	0.56(2)	0.52	11.5	0.13(3)	0.61	0.42(1)	8.7
40	33	0.01	80.0	0.55(1)	0.52	9.0	0.143(7)	0.61	0.55(3)	11.0
80	32	0.02	77.0	0.52(1)	0.52	6.7	0.15(2)	0.61	0.64(2)	16.3
140	31	0.01	76.0	0.51(2)	0.52	2.0	0.17(2)	0.61	0.63(4)	22.0
7.2	34	-0.01	86.0	0.56(3)	0.52	1.0	0.136(7)	0.61	0.63(2)	13.0
200	29	0.02	76.0	-----	----	---	0.191(3)	0.61	0.67(1)	24.0
7.3	33	0.07	92.0	-----	----	---	0.133(3)	0.61	0.73(2)	8.0
300	28	0.08	80.0	-----	----	---	0.20(4)	0.61	0.65(1)	20.0
RT	24	0.03	72.0	-----	----	---	0.284(9)	0.61	0.84(1)	18.0

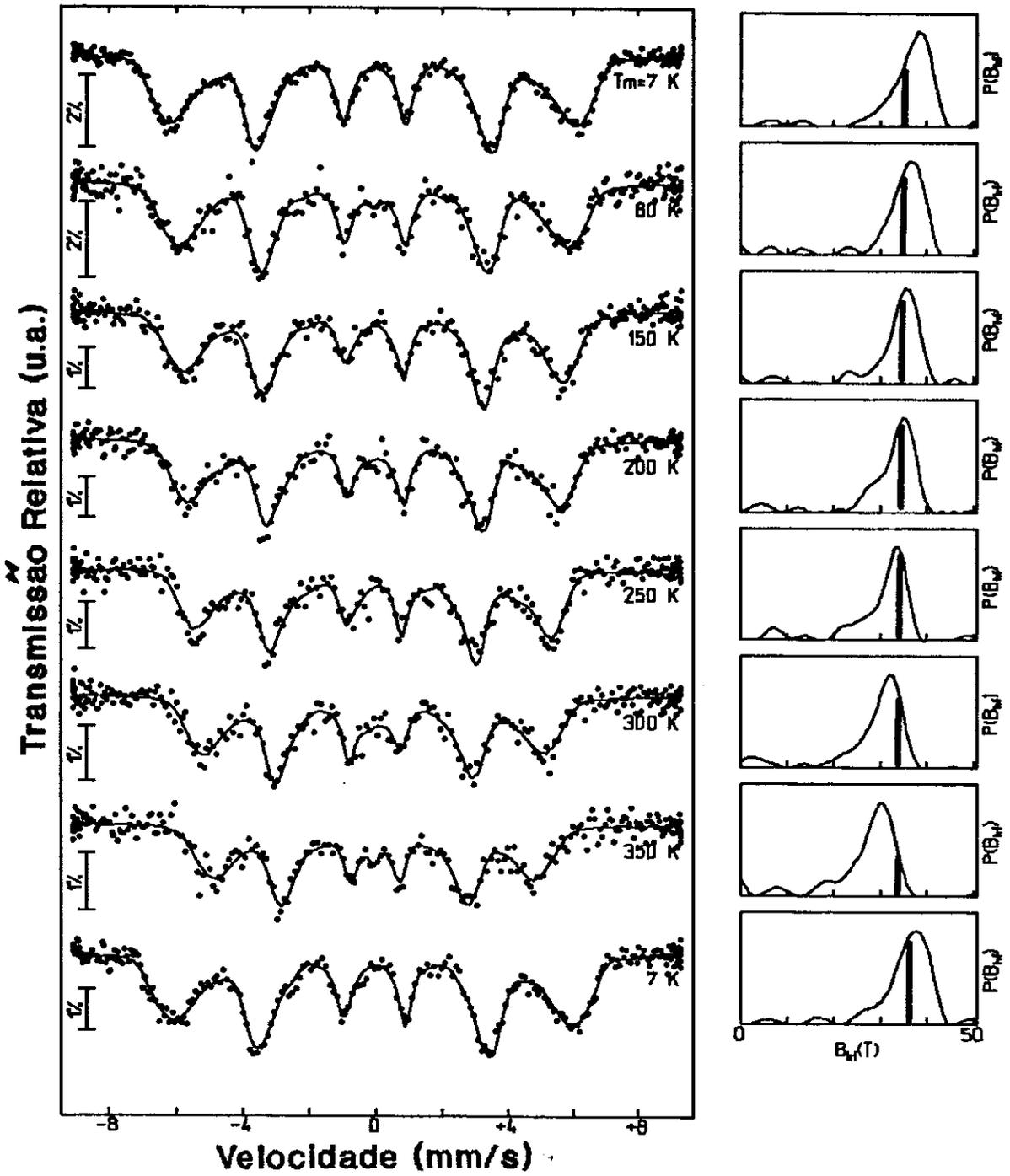


Fig. 4.11 - Espectro Mössbauer e as correspondentes distribuições de campo para amostra 20-Fe_{0.42}.

A Fig. 4.11 mostra os espectros Mössbauer e as correspondentes distribuições de campo para a amostra 20-Fe_{0.42} em função da temperatura (7 K a 350 K). Como podemos notar, os espectros Mössbauer mostram um sexteto com campo magnético alto comparado com o espectro do α -Fe medido à temperatura de 7 K (ver barra na Fig. 4.11). Além disso, as larguras da distribuição de campo são menores do que as obtidas para as amostras preparadas nas mesmas condições porém, com concentrações menores de ferro. Para esta amostra o que se pode notar é a ausência das componentes paramagnéticas (dubleto e singleto) ao longo do intervalo de temperatura estudado.

A medida que a temperatura aumenta, o valor do campo magnético vai diminuindo rapidamente comparado com o comportamento medido para o ferro alfa α -Fe /44/, como pode ser visto na Fig. 4.12. Após a amostra ter sido aquecida a temperatura de 350 K, seu espectro foi novamente obtido à 7 K, não apresentando grandes mudanças; o que se nota é que o valor de pico para o campo magnético diminui aproximadamente 1.1 T, que pode ser da ordem do valor de incerteza na medida, e um ligeiro alargamento da distribuição de campo magnético hiperfino. Além disso, existe uma redução na largura da distribuição de campo magnético hiperfino para o filme recém-preparados ($\Gamma \approx 8$ T) em relação à amostra 20-Fe_{0.20} ($\Gamma \approx 13$ T).

A Tab. IV mostra dados referentes à amostra 20-Fe_{0.42}, referentes ao valor de pico do campo magnético (B_{hf}), do deslocamento isomérico (IS^D) e a área da distribuição ($AREA^D$) versus temperatura de medida (T_m).

Tabela IV - Parâmetros hiperfinos da componentes distribuição de campo magnético hiperfino para o filme 20-Fe_{0.42} em função da temperatura de medida

T_m								
(K)	7	80	150	200	250	300	350	7
B_{hf}								
(T)	39.0	36.4	35.1	34.2	33.8	32.5	30.0	37.9
IS^D								
(mm/s)	-0.04	-0.04	-0.04	-0.02	-0.06	-0.03	-0.02	-0.01
$AREA^D$								
(mm/s)	0.191	0.172	0.163	0.152	0.135	0.125	0.110	0.188

Como podemos ver da tabela IV, IS para a distribuição possui valores negativos e próximo de zero. A área em mm/s diminui a medida que se aumenta a temperatura; isto está de acordo com a dependência do fator "f" com a temperatura.

A Fig. 4.12 mostra o comportamento do valor de pico do campo magnético hiperfino (B_{hf}) do filme 20-Fe_{0.42} com a temperatura de medida e, para comparação, usamos também o comportamento da curva para o caso do α -Fe /44/. O que se pode inferir desta análise é que à 7 K o campo magnético é mais alto para a amostra 20-Fe_{0.42} comparado com o campo magnético do α -Fe e a curva descrece mais rapidamente para a amostra 20-Fe_{0.42} e portanto sugerindo um valor de T_c menor do que o do α -Fe.

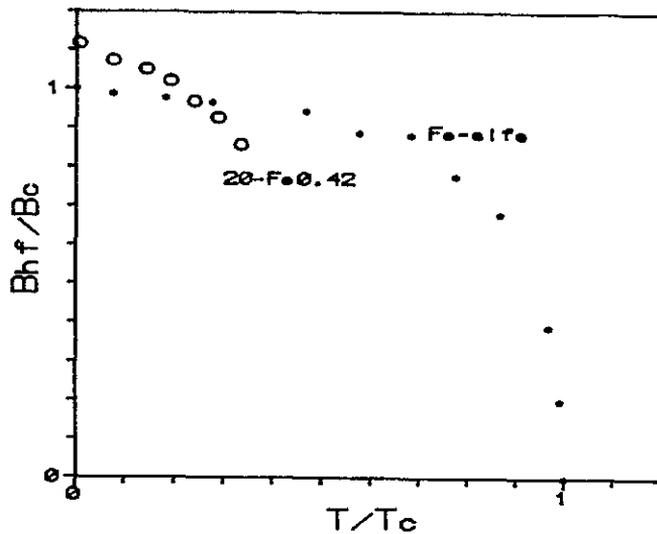


Fig. 4.12 - Curva do campo magnética hiperfino versus temperatura da amostra 20-Fe_{0.42} e e a curva referente ao α -Fe /44/.

4.3 - RESULTADOS MOSSBAUER DOS FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$ PREPARADOS À 200 K.

As amostras preparadas à 200 K são as seguintes: 200-Fe0.12, 200-Fe0.29 e 200-Fe0.40

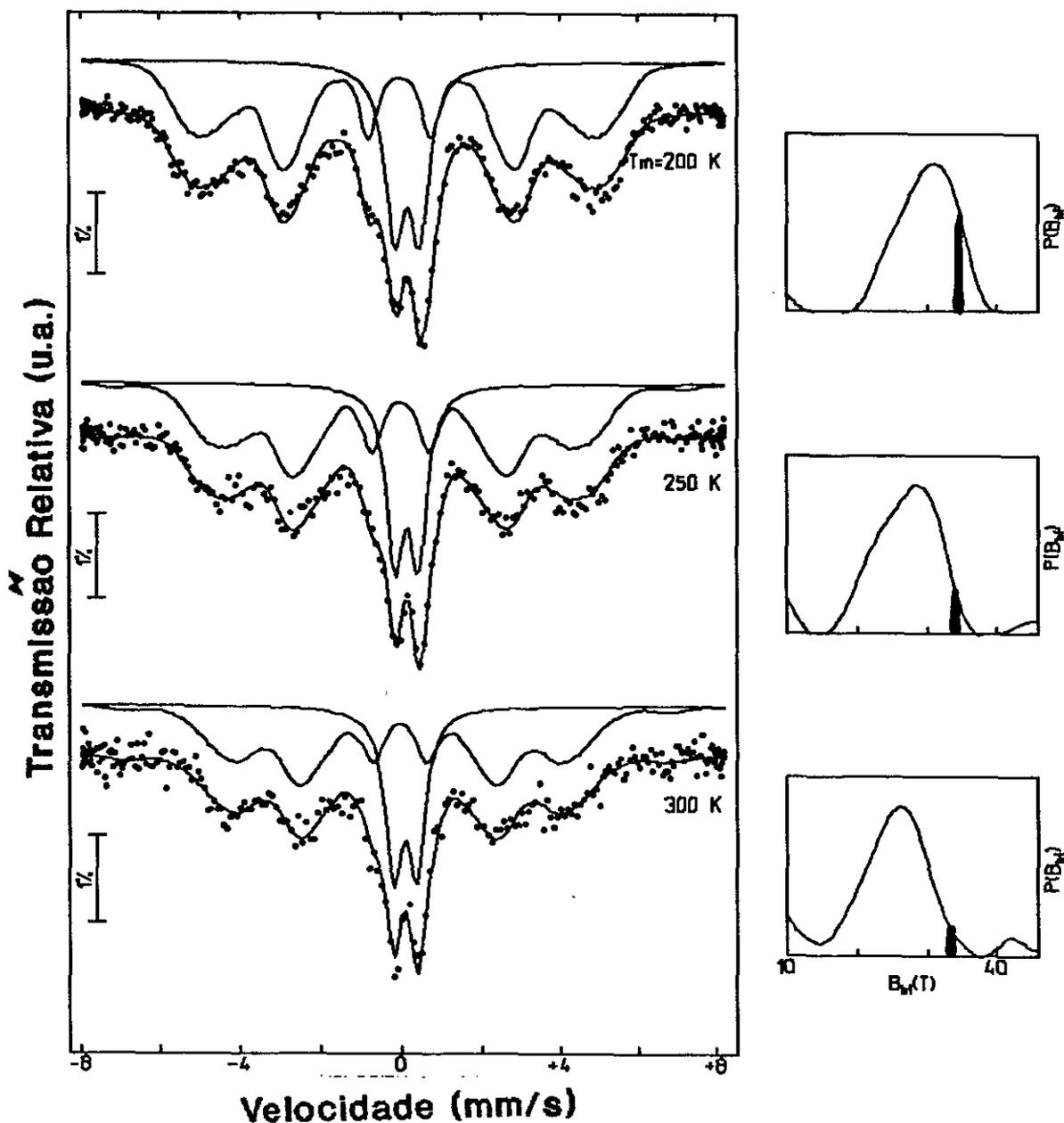


Fig. 4.13 - Espectros Mössbauer e as correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino para o filme 200-Fe0.12.

A Fig.4.13 mostra espectros Mössbauer da amostra 200-Fe_{0.12}, ajustados com uma componente magnética (sexteto), cuja largura de linha da convolução dos subspectros magnéticos é maior do que a obtida para o ferro alfa (α -Fe) ou dos filmes preparados à 300 K (seção 4.4).

Apesar do efeito de textura não ser tão acentuado como na amostra 20-Fe_{0.42} e nas amostras preparada à temperatura ambiente, ele foi incluído nos ajustes de todos os filmes preparados a 200 K, como mencionado, no apêndice (B). Também aparece assimetria na componente magnética, e é bem definida a contribuição da componente paramagnética. A área da componente magnética diminui um pouco, enquanto que a área do dubleto cresce à medida que a aumenta a temperatura.

As distribuições de campos magnéticos hiperfinos (Fig. 4.13) são bem alargadas e o valor de pico da distribuição de campo magnético se desloca para valores mais baixos, à medida que a temperatura aumenta. Os valores de pico para as distribuições se encontram no intervalo de 25 T à 32 T.

Na Tab. V, temos os dados obtidos dos ajustes para as componentes magnética e paramagnética para o filme 200-Fe_{0.12} em função da temperatura de medida:

Tabela VI - Parâmetros hiperfinos das componentes distribuição de campo magnético hiperfino e dubleto para o filme 200-Fe_{0.12} em função da temperatura de medida.

T_m			
(K)	200	250	300
Bhf			
(T)	31.0	28.0	26.5
IS^D			
(mm/s)	-0.02	-0.01	-0.02
AREA ^D			
(%)	71.3	69.8	68.9
IS^q			
(mm/s)	0.151(5)	0.143(6)	0.09(1)
WD^q			
(mm/s)	0.55(2)	0.52(2)	0.50(4)
IQ^q			
(mm/s)	0.62(1)	0.58(1)	0.57(2)
AREA ^q			
(%)	28.7	30.2	31.1

Amostra 200-Fe_{0.29} foi medida IN SITU apenas para duas temperaturas diferentes ($T_m = 200, 300$ K) e sua espessura foi estimada em 4000 Å. Os espectros Mössbauer e suas correspondentes distribuições de campos hiperfinos são mostrados na Fig. 4.14.

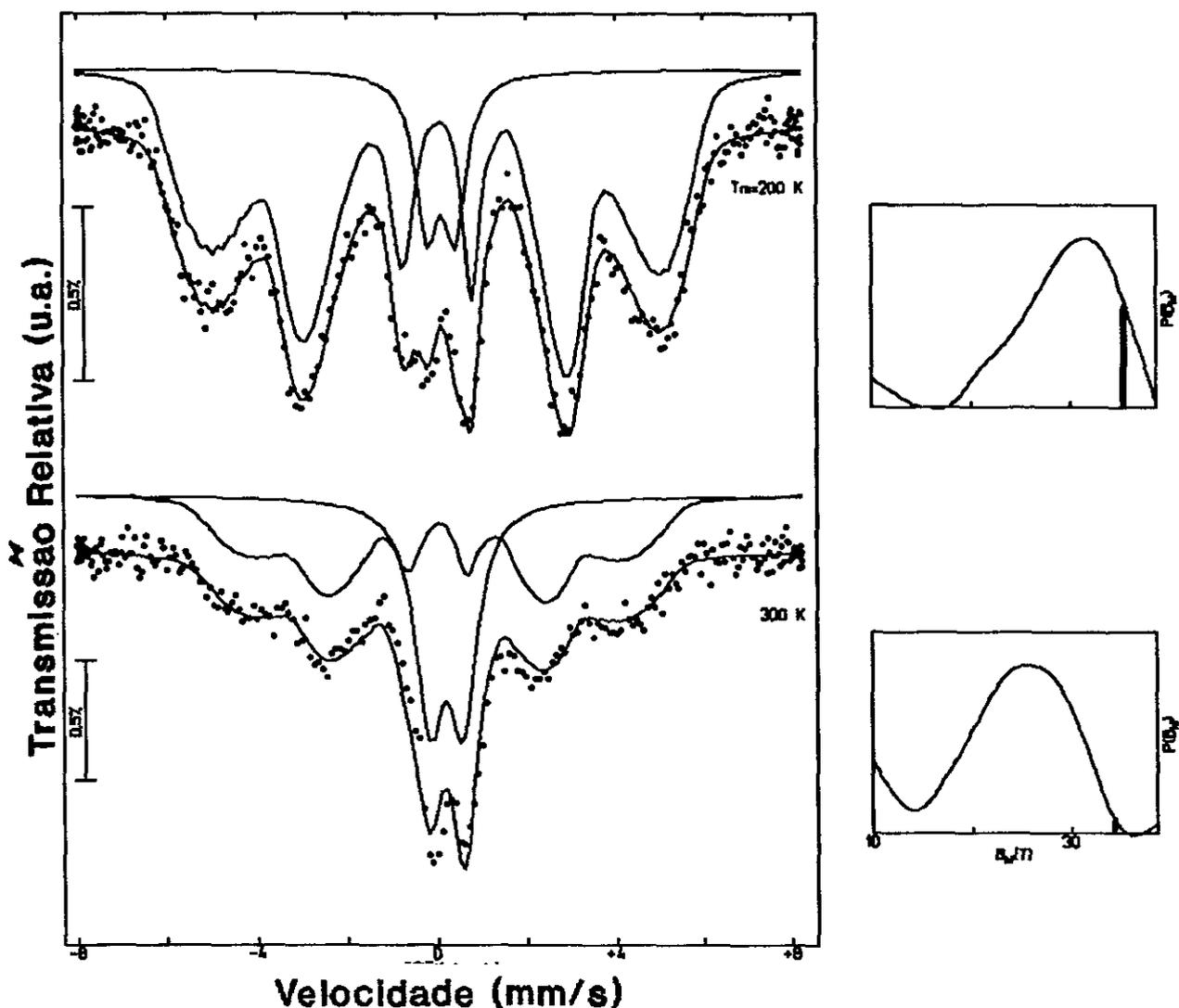


Fig. 4.14 - Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo hiperfino para o filme 200-Fe_{0.29}.

Os espectros Mössbauer para o filme 200-Fe_{0.29} mostram uma componente magnética ajustada com uma distribuição de campo magnético hiperfino, ou seja, um sexteto cuja largura de linha da convolução dos subspectros magnéticos (largura de linha do espectro total) é maior do que as obtidas em amostra de ferro alfa (α -Fe) ou nas amostra preparadas à 300 K (seção 4.4).

Também é nítida nesta amostra a presença da componente paramagnética sob a forma de um dubleto. Há uma competição entre as componentes magnética (sexteto) e a paramagnética (dubleto); a área relativa da componente paramagnética aumenta com a temperatura de medida às custas da área da componente magnética.

Da distribuição de campo magnético hiperfino mostrado, na Fig. 4.14 podemos notar que, a distribuição de campo magnético hiperfino é mais alargada do que para os filmes preparados à 300 K (seção 4.4). O valor de pico da distribuição de campo magnético hiperfino se desloca para esquerda à medida que a temperatura aumenta, passando de um valor de 31.6 T para 25 T para temperatura de medidas 200 K e 300 K, respectivamente.

A Tab. VI, mostra os parâmetros hiperfinos das componentes distribuição de campo e dubleto em função da temperatura de medida (T_m).

Tabela VI - Parâmetros hiperfinos das componentes distribuição de campo magnético e dubleto para o filme 200-Fe_{0.29} em função da temperatura de medida.

T_m		
(K)	200	300
Bhf		
(T)	31.0	25.0
IS^D		
(mm/s)	-0.04	0.06
AREA ^D		
(%)	83.0	76.5
IS^q		
(mm/s)	0.12(1)	0.19(1)
IQ^q		
(mm/s)	0.61(2)	0.74(2)
WD^q		
(mm/s)	0.60(5)	0.74(4)
AREA ^q		
(%)	17.0	23.5

Os espectros Mössbauer em função da temperatura para o filme 200-Fe_{0.40} (Fig.4.15), apresentam uma componente magnética, sexteto magnético alargado cuja largura de linha da convolução dos subespectros magnéticos é maior do que as obtidas para as amostras preparadas à temperatura ambiente (seção 4.4); tendo um pequeno efeito de textura, que é levado em conta nos ajustes dos espectros.

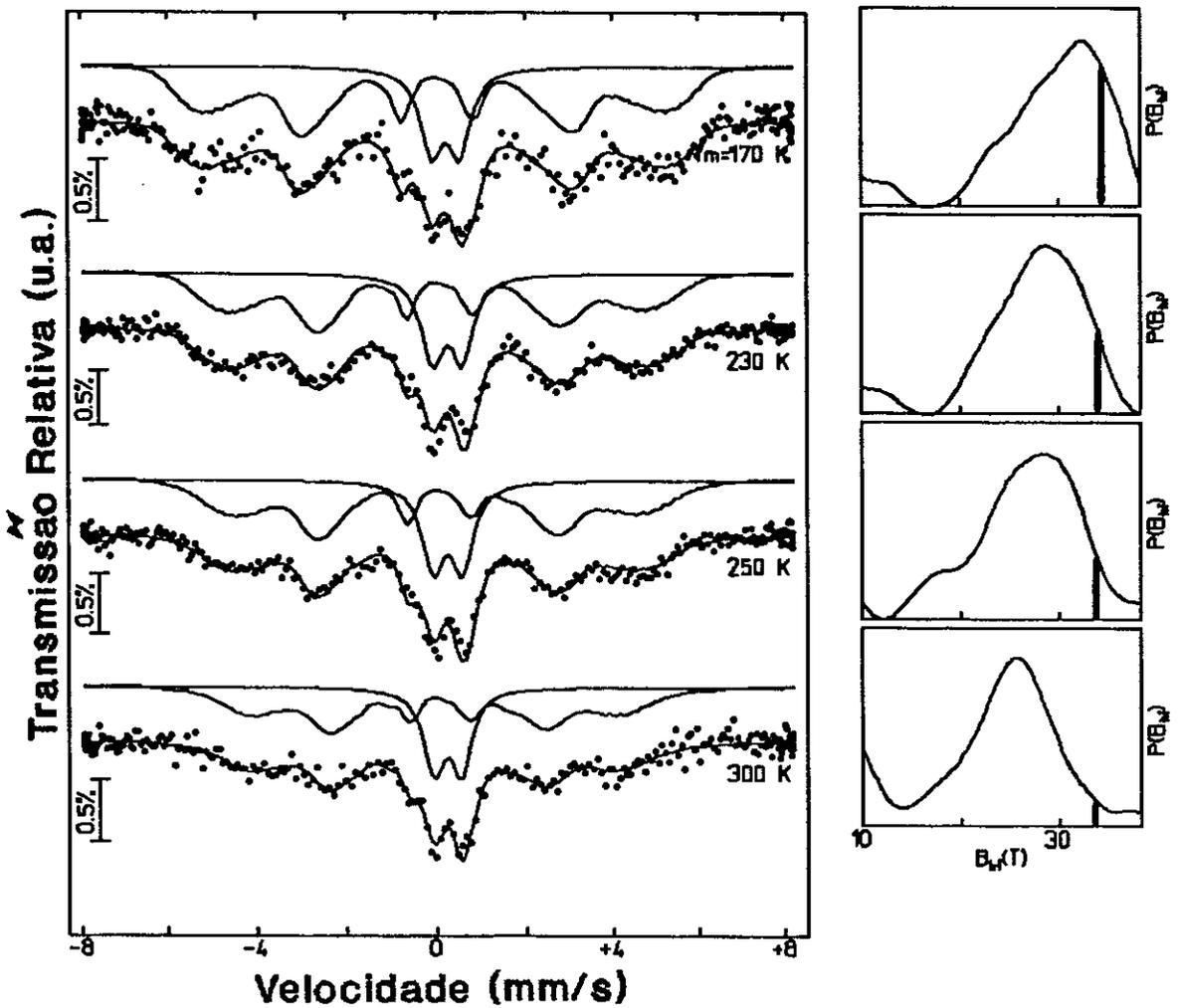


Fig. 4.15 - Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo hiperfino para o filme 200-Fe_{0.40}.

O espectro medido à 170 K (Fig.4.15) possui uma estatística muito ruim, mas é clara a presença do dubleto. Além do mais, à medida que aumentamos a temperatura de medida, a área do dubleto cresce às custas da componente magnética. É importante notar que para todas as medidas em função da temperatura o valor do deslocamento isomérico do dubleto paramagnético assume valores bem próximos do óxido, em torno de 0.26 mm/s, enquanto para as demais amostra tem valores próximos à 0.138 mm/s.

A distribuição de campo hiperfino magnético é também larga, se comparada com amostra de ferro alfa ou com as amostras preparadas à 300 K (seção 4.4). O valor de pico para o campo vai diminuindo à medida que a temperatura vai aumentando. O comportamento do valor de pico do campo hiperfino magnético em função da temperatura é vista na Fig. 4.16, e comparando com o α -Fe podemos notar um redução no valor de pico do campo hiperfino magnético mais acentuado para o filme 200-Fe_{0.40}.

Dados referentes ao parâmetros hiperfinos obtidos através dos ajustes, para o filme 200-Fe_{0.40}, em função da temperatura de medida podem ser vistos na Tab. VII.

Infelizmente as condições experimentais não permitiram medir novamente os filmes preparados a 200 K em baixas temperaturas para determinar o efeito do aquecimento sobre os mesmos, assim com, a estabilidade das componentes magnética e paramagnética com a temperatura.

Tabela VII - Parâmetros hiperfinos das componentes distribuição de campo magnético e dubleto para o filme 200-Fe0.40 em função da temperatura de medida.

T_m				
(K)	170	230	255	300
Bhf				
(T)	32.5	29.5	28.5	25.0
IS^D				
(mm/s)	0.04	0.05	0.03	0.04
AREA ^D				
(%)	76.8	71.8	70.6	68.5
IS^q				
(mm/s)	0.26(2)	0.25(2)	0.25(3)	0.26(4)
WD^q				
(mm/s)	0.55(3)	0.56(1)	0.59(1)	0.55(2)
IQ^q				
(mm/s)	0.62(2)	0.66(4)	0.63(3)	0.66(2)
AREA ^q				
(%)	23.2	28.2	29.4	31.5

As Figs. 4.16, 4.17 e 4.18 mostram valor de pico das distribuições de campo magnético hiperfino (Bhf), áreas percentuais (AREA) e deslocamentos isoméricos (IS) para os filmes preparadas à 200 K em função da temperatura de medida.

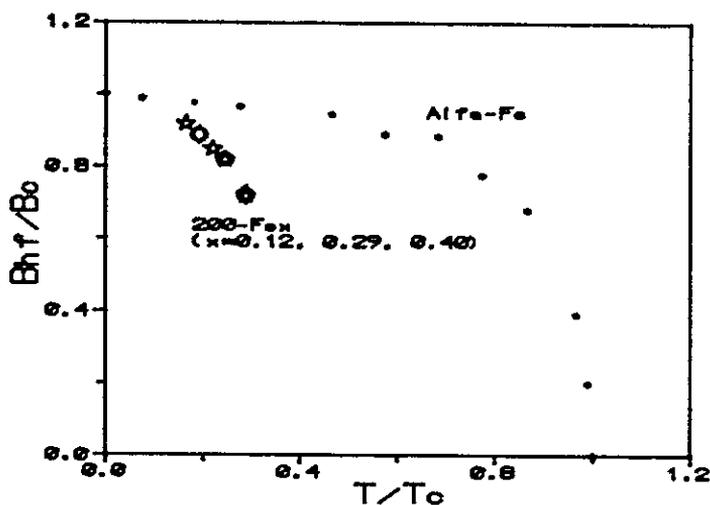


Fig. 4.16 - Valor de pico das distribuições de campo magnético em função da temperatura de medida para os filmes 200-FeX.

Da Fig.4.16 podemos observar que, o valor de pico da distribuição de campo magnético hiperfino dos filmes preparados à 200 K caem mais rapidamente com a temperatura se comparado com o ferro alfa sugerindo valores de T_c mais baixos.

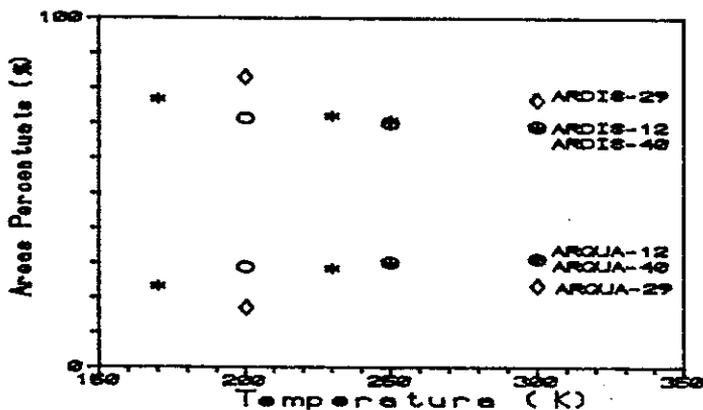


Fig. 4.17 - Áreas percentuais em função da temperatura de medida para os filmes 200-FeX.

Com relação as áreas percentuais (Fig.4.17) podemos notar que existe uma tendência no aumento da área do dubleto com o aquecimento do filme, enquanto a área da distribuição diminui.

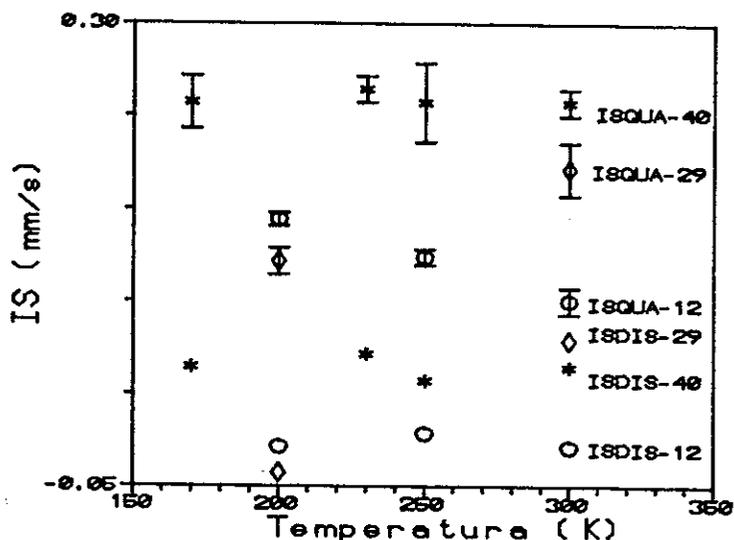


Fig. 4.18 - Deslocamento isomérico em função da temperaturas de medidas para os filmes 200-Fex.

Os valores do deslocamento isomérico para o dubleto (ISQUA-X) são maiores do que 0.12 mm/s, enquanto para a distribuição de campo hiperfino (ISDIS-X) são da ordem de zero para os filmes 200-Fe_{0.12} e 200-Fe_{0.29}. Porém, para o filme 200-Fe_{0.40} a distribuição de campo magnético hiperfino possui valores próximos de zero, enquanto o dubleto possui valores próximo ao do óxido de Fe⁺³.

4.4 - RESULTADOS MÖSSBAUER DOS FILMES DE $PB_{1-X}FeX$ PREPARADO A 300 K.

As amostras preparadas à 300 K são: 300-Fe0.20, 300-Fe0.36, 300-Fe0.39, 300-Fe0.50, 300-Fe0.63 e 300-Fe0.73. Também para estas amostra foram feitas medidas IN SITU por espectroscopia Mössbauer, à mesma temperatura de deposição.

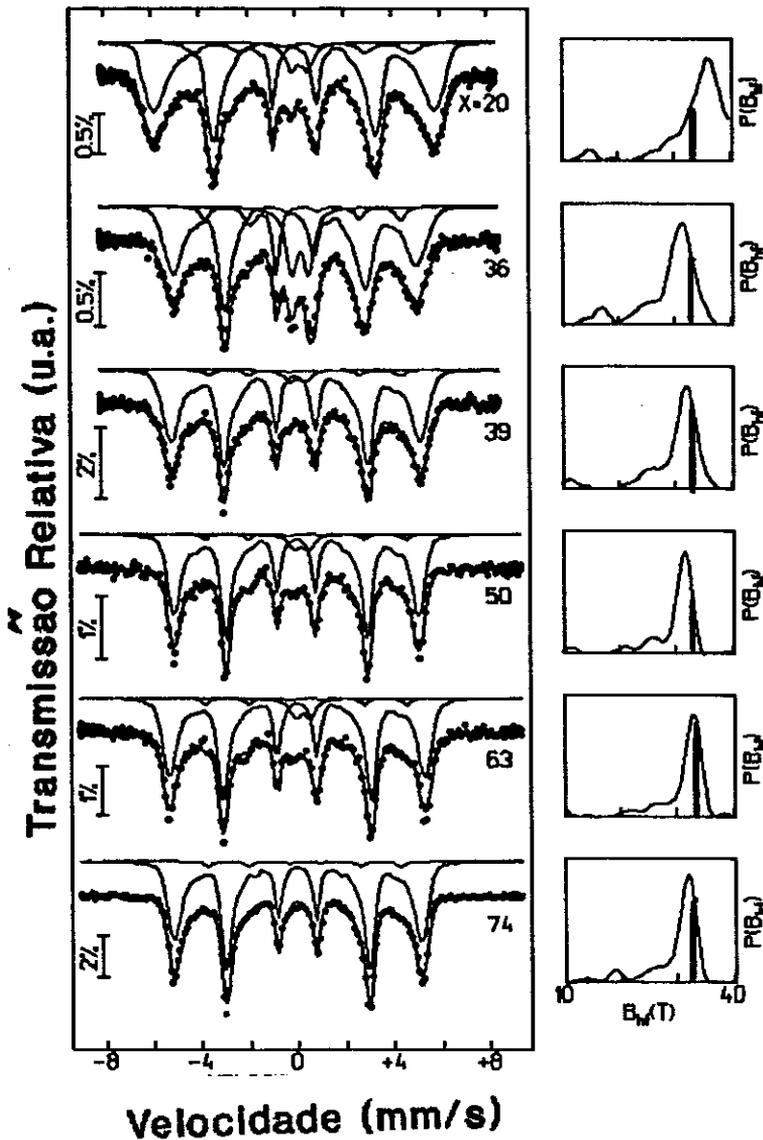


Fig.4.19 - Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campos magnéticos hiperfinos para os filmes 300-FeX. (X = 20 %, 36%, 39%, 50%, 63% e 74%).

Os espectros Mössbauer e suas correspondentes distribuições de campo hiperfino magnético são mostrado na Fig. 4.19.

Os espectros Mössbauer das amostras 300-Fe_{0.36}, 300-Fe_{0.39}, 300-Fe_{0.50}, 300-Fe_{0.63} e 300-Fe_{0.74} mostram um sexteto semelhante ao correspondente ao ferro alfa (α -Fe), cuja largura de linha total da convolução dos subspectros magnéticos cresce à medida que diminui a concentração de Fe nas amostras; a intensidade da linha três relativa a linha dois no espectro magnético, D₂₃, é maior do que dois, este último é um valor característico para amostras policristalinas, portanto o aumento na intensidade D₂₃ corresponde ao chamado efeito de textura muito comum em amostras de filmes finos. Nota-se a existência da componente paramagnética com IS \approx 0.18 mm/s e IQ \approx 0.65 mm/s, que cresce à medida que se diminui a concentração de Fe nos filmes e uma pequena componente magnética fora do pico principal da distribuição de campo magnético hiperfino e que possui IS \approx 0.34 mm/s e B_{HX} \approx 26 T que é indicada nos subspectros da Fig.4.19. Na amostra 300-Fe_{0.74} a componente dubleto está ausente (vide Tab. VIII).

A distribuição de campo magnético hiperfino mostra que os valores de campo magnético hiperfino para os filmes preparados e medidos em 300 K (300-Fe_{0.36}, 300-Fe_{0.39}, 300-Fe_{0.50}, 300-Fe_{0.63} e 300-Fe_{0.74}) apresentam um pico em torno do valor do ferro alfa, mas com uma distribuição alargada. Por outro lado, a largura da distribuição cresce à medida que a concentração de ferro diminui. O valor de pico para o campo magnético está num intervalo de 30 T a 33 T e os correspondentes deslocamentos isoméricos relacionados

a estes picos estão em torno de -0.04 mm/s.

A amostra 300-Fe_{0.20} foi medida IN SITU somente à 200 K, esta apresenta uma distribuição muito mais larga e cujo valor de pico para o campo é por volta de 37 T (devido a temperatura mais baixa) com $IS \approx -0.04$ mm/s.

As Figs. 4.20, 4.21 e 4.22 mostram a variação de: deslocamento isomérico das componentes magnéticas e paramagnética, suas áreas percentuais e o campo magnético hiperfino do cristalino e o valor pico da distribuição de campo magnético, em função da concentração de ferro, para os filmes preparados à 300 K.

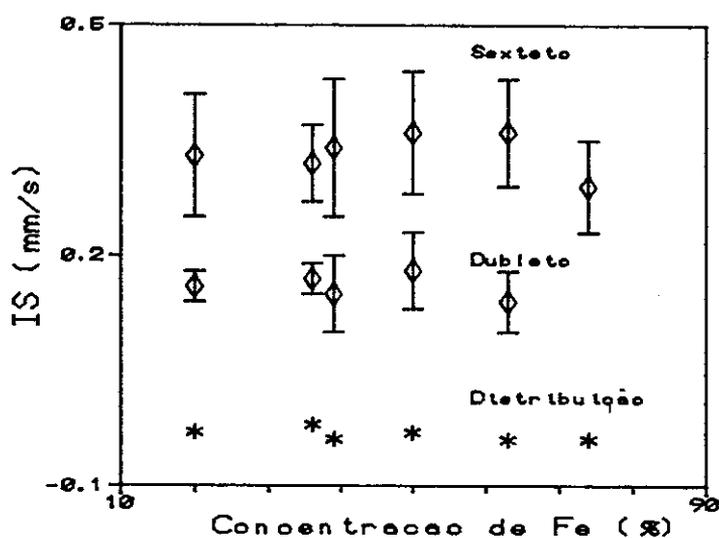


Fig. 4.20 - Deslocamento isomérico das componentes dubleto, distribuição de campo magnético e da componente magnética cristalina, em função da concentração de ferro, para os filmes preparados a 300 K.

Como se pode ver da Fig.4.20, o deslocamento isomérico ($IS = 0.18 \text{ mm/s}$) do dubleto permanece quase constante com a concentração, assim como o deslocamento isomérico do sexteto cristalino ($IS \approx 0.34 \text{ mm/s}$). Por outro lado, $IS \approx 0$ para a distribuição de campo magnético hiperfino.

Na fig.4.21 foi somado uma constante de valor igual a 10 na área do dubleto para melhor explicitar o seu comportamento, já que ambas as áreas (sexteto e dubleto) estão bem próximas.

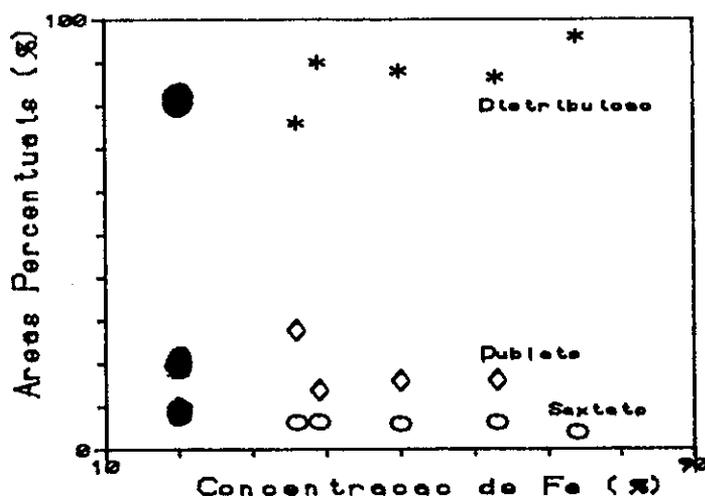


Fig. 4.21 - Áreas percentuais das componentes dubleto, distribuição de campo magnético hiperfino e da componente magnética cristalina, em função da concentração de ferro, para os filmes preparados a 300 K. As bolhas negras correspondem aos valores da medida à 200 K.

Com relação a área percentual do dubleto esta diminui com o aumento da concentração de ferro no filme (Tab. VIII), enquanto a área do sexteto fica constante por volta do valor de 6%. Por outro lado, a área da distribuição aumenta com a concentração de ferro nos filmes.

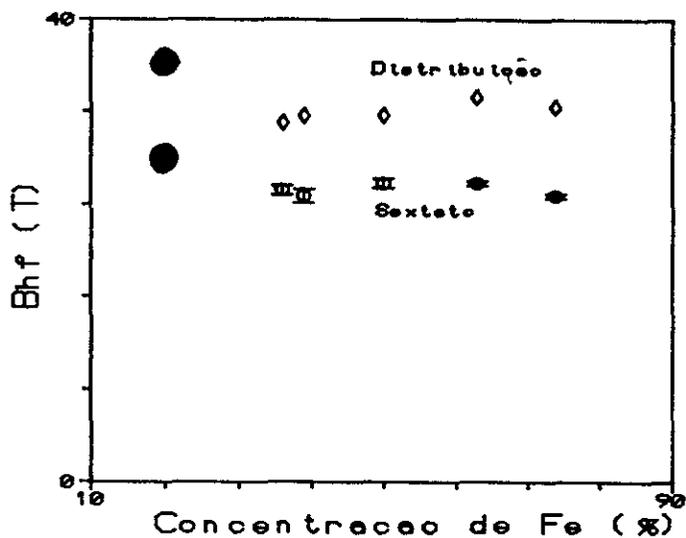


Fig. 4.22 - Campo magnético hiperfino da distribuição de campo e do sexteto cristalino, em função da concentração de ferro, para os filmes preparados a 300 K. A bola negra corresponde a medida à 200 K.

A Fig. 4.22 mostra o comportamento do campo magnético da distribuição e do sexteto cristalino. Como vemos, o sexteto possui um valor de campo hiperfino por volta de 26 T, enquanto a distribuição de campo magnético hiperfino mostra valores de campo por volta de 33 T, valor este obtido para o α -Fe no volume.

A Tab. VIII apresenta os dados obtidos pelos ajustes dos espectros Mössbauer filmes 300-Fe_xO super-índice "m" que aparece na Tab. VIII corresponde a componente magnética cristalina.

Tabela VIII - Parâmetros hiperfinos das componentes distribuição de campo magnético hiperfino, sexteto cristalino e dubleto para os filme 300-Fe_x.

CONC. (%)	20	36	39	50	63	74
B _{hf} ^D (T)	36.0	31.6	31.6	31.6	33.2	32.4
IS ^D (mm/s)	-0.03	-0.02	-0.04	-0.03	-0.04	-0.04
AREA ^D (%)	82.0	76.0	90.0	88.0	86.6	96.0
IS ^q (mm/s)	0.17 (2)	0.17 (2)	0.15 (5)	0.19 (5)	0.14 (4)	----
WD ^q (mm/s)	0.61 (2)	0.53 (4)	0.48 (3)	0.63 (2)	0.62 (3)	----
IQ ^q (mm/s)	0.67 (3)	0.71 (4)	0.63 (5)	0.62 (7)	0.62 (6)	----
AREA ^q (%)	9.5	17.7	3.6	6.0	7.3	----
IS ^m (mm/s)	0.34 (7)	0.32 (5)	0.34 (9)	0.36 (8)	0.36 (7)	0.29 (6)
WD ^m (mm/s)	0.78 (3)	0.47 (3)	0.53 (1)	0.31 (3)	0.36 (2)	0.36 (4)
Bhf ^m (T)	28.1 (3)	25.2 (4)	24.7 (6)	25.8 (4)	25.8 (2)	24.9 (2)
AREA ^m (%)	8.5	6.3	6.4	6.0	6.3	4.0
T _m (K)	200	300	300	300	300	300
t (Å)	5160	4000	4200	5200	6000	2000

4.5 - RESULTADOS MÖSSBAUER DOS FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$ EXPOSTOS AO AR.

Nesta seção apresentaremos os espectros Mössbauer à 4.2 K e 300 K de vários filmes de $Pb_{1-x}Fe_x$ depositados em temperaturas diferentes, após sua exposição ao ar.

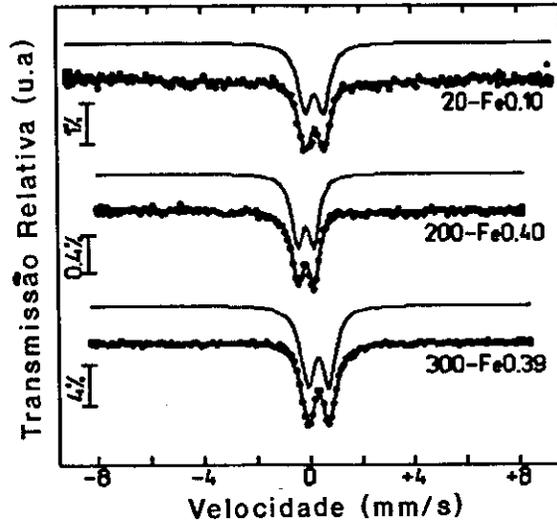


Fig 4.23 - Espectros Mössbauer à 300 K após a exposição ao ar para os filmes 300-Fe0.39, 200-Fe0.40 e 20-Fe0.10.

A Fig. 4.23 mostra os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras 300-Fe0.39, 200-Fe0.40 e 20-Fe0.10. A característica comum destes espectros é um dubleto paramagnético com linhas largas e cujos parâmetros hiperfinos, típicos de Fe^{+3} , estão mostrados na Tab. IX. Este resultado indica que ocorre uma oxidação do ferro em presença do oxigênio. A tentativa de acompanhar o processo de oxidação pode ser vista na Fig. 4.24, onde os espectros Mössbauer do filme 300-Fe0.36 foram obtidos, em função do tempo de medida, mantendo o filme no

criostato com baixa pressão de oxigênio.

Tabela IX - Dados referentes aos filmes preparados em diferentes temperatura de deposição e diferentes concentrações após expostos ao ar e medidos à 300 K.

CONC. EM	T_s	T_m	IS^q	IQ^q	WD^q
Fe (%)	(K)	(K)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)
10	20	300	0.260 (6)	0.73 (2)	0.61 (3)
40	200	300	0.361 (7)	0.62 (1)	0.56 (1)
39	300	300	0.322 (6)	0.83 (1)	0.61 (1)

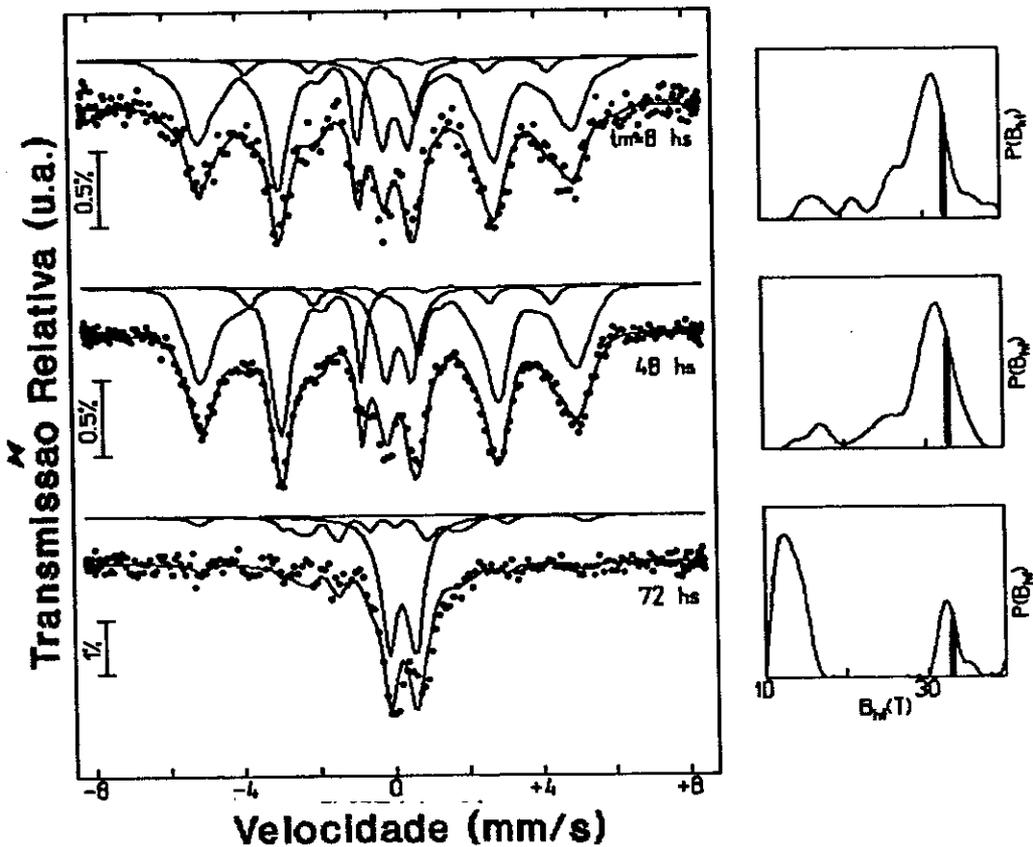


Fig. 4.24 - Espectros Mössbauer e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino para o filme 300-Fe_{0.36}; mantido no criostato com baixa pressão de oxigênio.

A Tab. X mostra os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer para o filme 300-Fe_{0.36}, em função do tempo de medida (t_m). O filme é mantido no criostato com baixa pressão de oxigênio ($\approx 10^{-6}$ Torr) e com 72 horas a pressão é quebrada para se tentar observar a oxidação do filme.

Tabela X - Parâmetros hiperfinos das componentes distribuição de campo magnético hiperfino, sexteto cristalino e dubleto, em função do tempo de medida, para o filme 300-Fe_{0.36}.

TEMPO (HORA)	$t_m = 8$ hs	$t_m = 48$ hs	$t_m = 72$ hs
IS^D (mm/s)	-0.01	-0.02	----
Bhf^D (T)	31.6	31.6	----
IS^m (mm/s)	0.32(5)	0.31(3)	----
WD^m (mm/s)	0.53(4)	0.53(3)	----
Bhf^m (T)	25.2(4)	25.2(4)	----
IS^q (mm/s)	0.18(5)	0.17(2)	0.32(2)
IQ^q (mm/s)	0.71(3)	0.69(4)	0.73(2)
WD^q (mm/s)	0.55(4)	0.53(4)	0.66(2)
$AREA^D$ (%)	77.0	81.0	40.0
$AREA^m$ (%)	7.0	3.0	----
$AREA^q$ (%)	16.0	16.0	60.0

Da Tab. X, podemos ver que existe um aumento da área do da distribuição de campo magnético hiperfino devido a uma possível precipitação de Fe, enquanto a área do dubleto permanece constante. Ao passar do tempo ambas as componentes se transformam em óxido, já devido a problema de vácuo. Uma confirmação extra dos resultados do processo de oxidação pode ser obtida da análise dos espectros Mössbauer à 4.2 K, como discutiremos mais adiante.

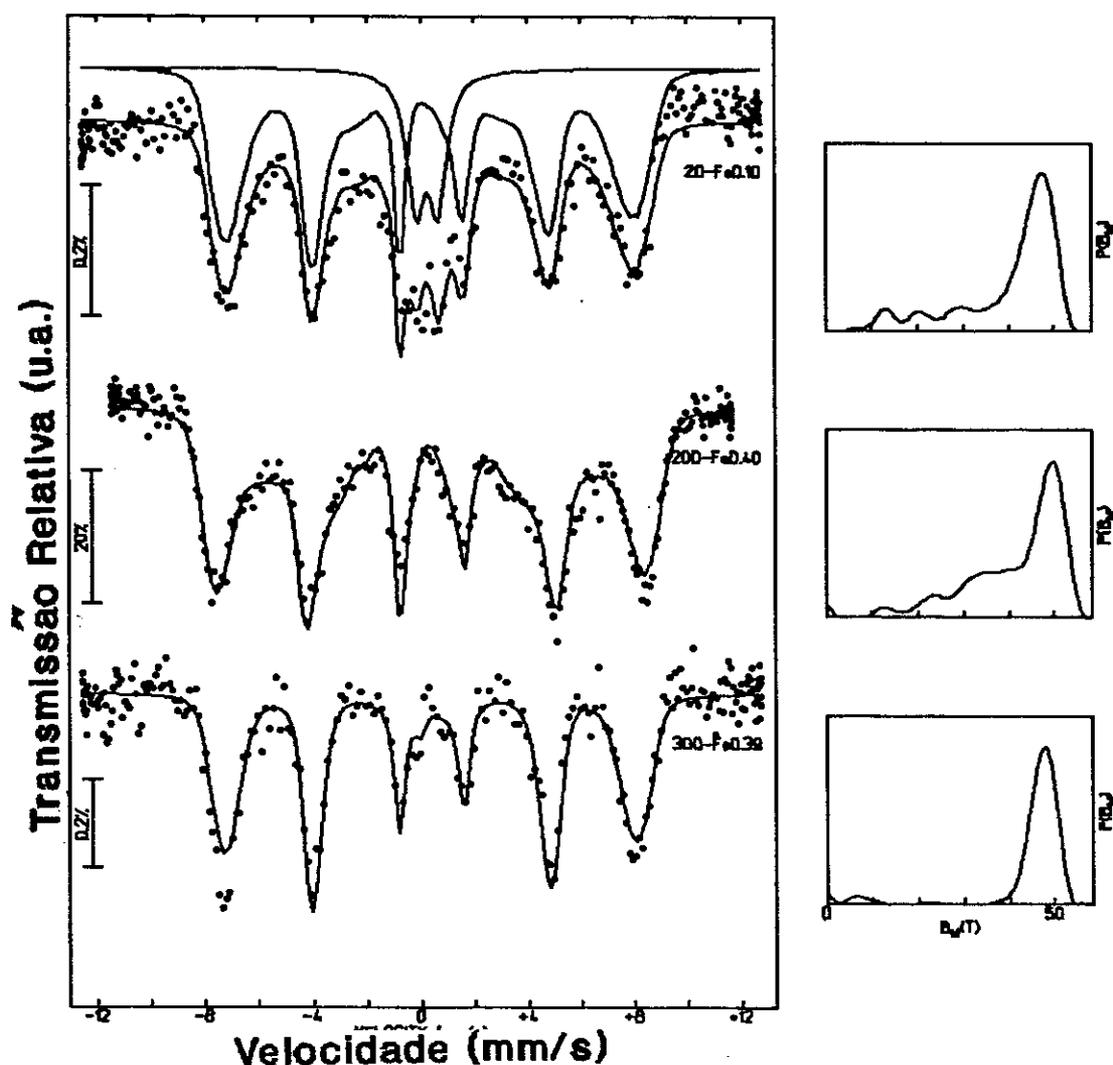


Fig. 4.25 - Espectros Mössbauer à 4.2 K e correspondentes distribuições de campo magnético hiperfino para os filmes: 20-Fe0.10, 200-Fe0.40 e 300-Fe0.39.

A Fig. 4.25 mostra os espectros Mössbauer à 4.2 K e as correspondentes distribuições de campo hiperfino para diversos filmes (as mesmas da Fig. 4.24) preparados em diferentes temperaturas de deposição ($T_s = 20$ K, 200 K e 300 K) após sua exposição ao ar.

Todos os espectros apresentam um sexteto magnético com linha alargada e cujo campo magnético hiperfino está próximo à 49 T e $IS \approx 0.32$ mm/s, valor típico de óxidos de ferro.

Os filmes 20-Fe_{0.10}, 200-Fe_{0.40} e 300-Fe_{0.39} apresentam após sua oxidação um efeito de superparamagnetismo, provavelmente com diferentes temperatura de "blocking" devido ao tamanho das partículas.

No caso específico da amostra de 20-Fe_{0.10} existe uma distribuição no tamanho das partículas que se reflete na presença de um dubleto paramagnético à 4.2 K e com dois valores de campo hiperfino sugerindo que parte das partículas não atingiram o campo de saturação.

A Fig.4.26 mostra os espectros Mössbauer à 300 K para a amostra 20-Fe_{0.20} obtidos IN SITU e após sua exposição ao ar. Como se pode observar existe uma distribuição de campo magnético hiperfino, além do dubleto paramagnético presente nos outros filmes expostos ao ar. Se compararmos os dois espectros notaremos que não ocorreu oxidação da amostra após sua exposição ao ar, em contraste com o resultado observado nas outras amostras. Porém, nota-se o aparecimento de uma definição nos valores de B_{hf} devido a um efeito de "annealing", resultando na precipitação de duas

fases: uma tipo Fe- α (ver barra na Fig. 4.26) e outra com $B_{hf} \approx 25$ T.

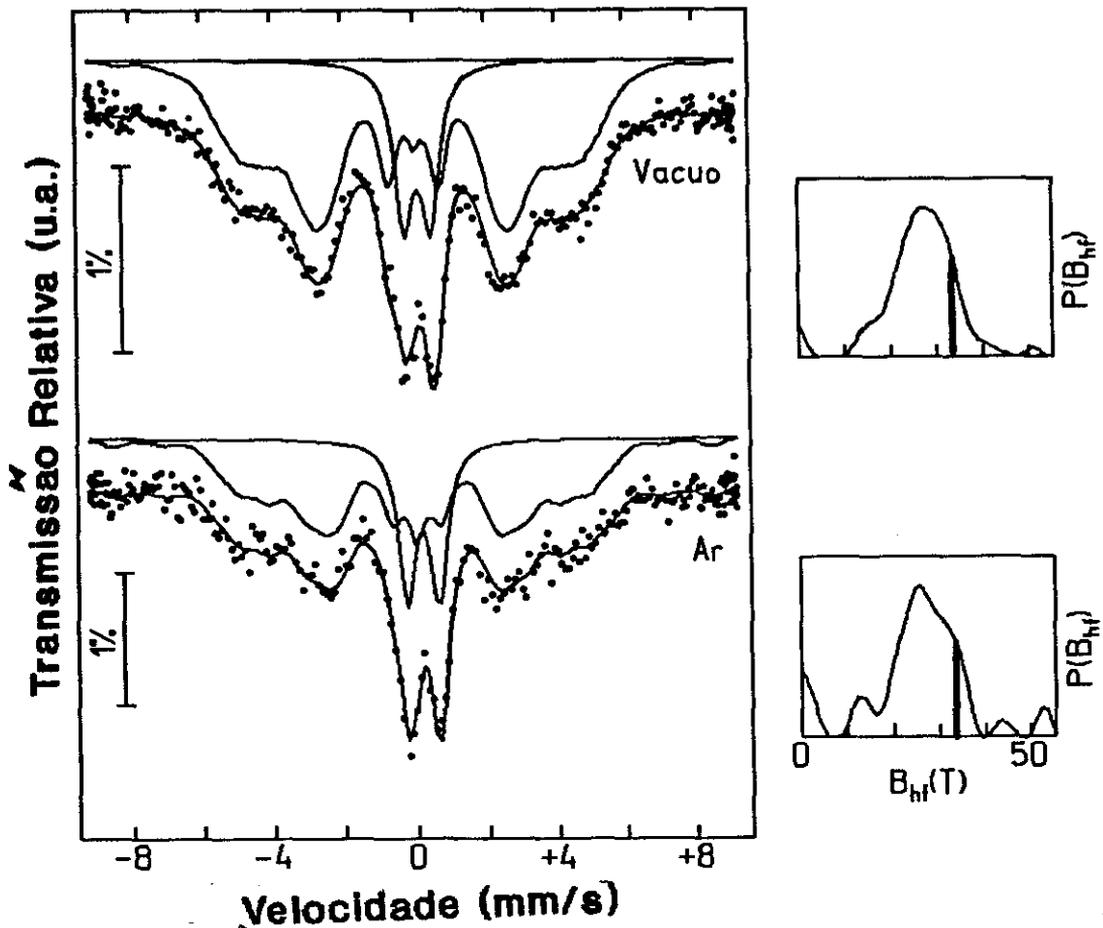


Fig. 4.26 - Espectros Mössbauer à 300 K e as correspondentes distribuições de campo magnético para o filme 20-FeO.20 obtidos IN SITU e após a exposição ao ar.

No caso da amostra 20-Feo.20 houve aparentemente um efeito de passivação da superfície das partículas, pois a oxidação foi inibida (Fig.4.26).

Na Fig. 4.27 temos o espectro Mössbauer da amostra de 20-Feo.20 antes e após a mesma ser exposta ao ar e medida a baixas temperaturas ($T_m = 7$ K e 4.2 K, respectivamente). Os espectros

Mössbauer apresentam uma distribuição de campo magnético hiperfino superposta a um dubleto. Notamos, pequena passivação do filme, e ainda, a existência de dois valores de campo magnético hiperfino, além da componente dubleto à 4.2 K. Assim, podemos notar que parte do filme continua ainda não oxidado, indicando como na amostra 20-Fe_{0.10} uma distribuição no tamanho das partículas. Da distribuição de campo magnético hiperfino fica mais clara a presença das duas componentes uma referente a uma distribuição de campo por volta de 35 T com $IS \approx 0.05$ mm/s e outra componente magnética com campo da ordem de 49 T e $IS \approx 0.31$ mm/s, esta última já corresponde a uma oxidação parcial do material.

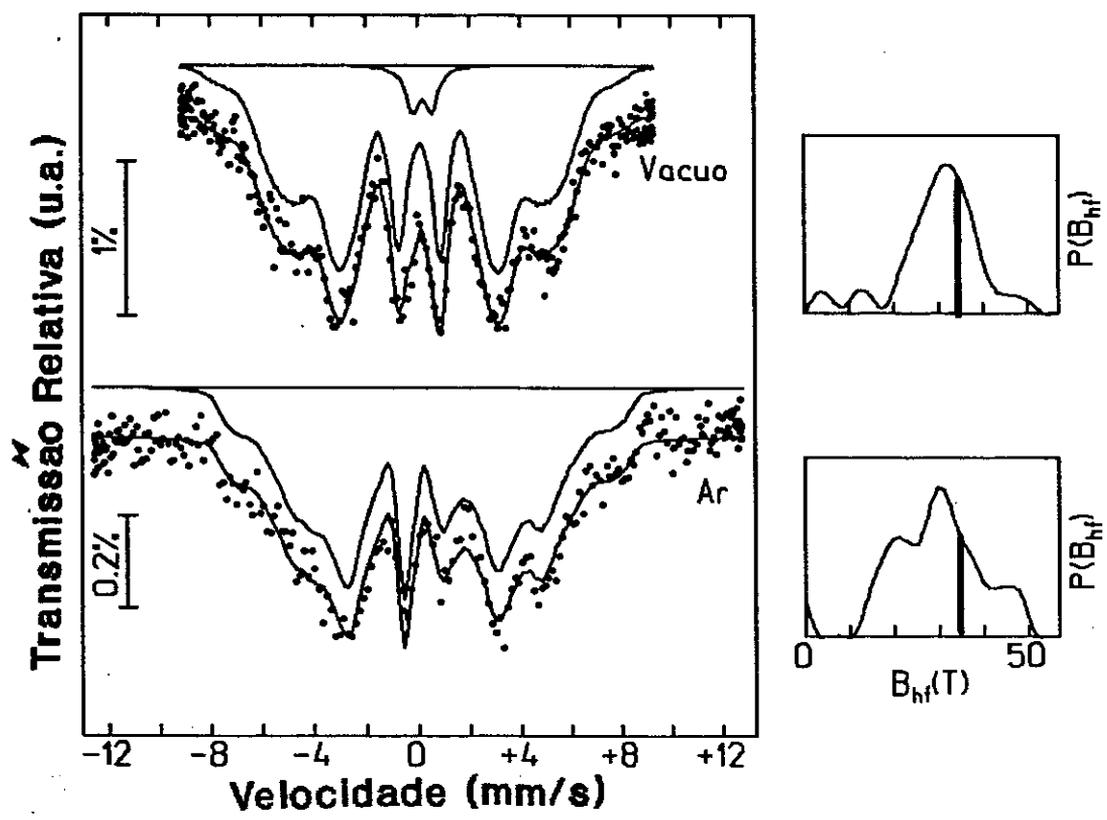


Fig. 4.27 - Espectro Mössbauer à 4.2 K e correspondente distribuição de campo hiperfino para o filme 20-Fe_{0.20}.

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO .

Neste capítulo, apresentaremos as discussões e conclusões referentes ao sistema $Pb_{1-x}Fe_x$, seguindo a mesma sequência do capítulo 4, começando pelas amostras preparadas à 20 K, 200 K e 300 K e no final discutiremos os resultados das amostras quando exposta ao ar e medidas à 4.2 K e 300 K.

5.1 - FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$ PREPARADOS Á 20 K.

As amostras preparadas à 20 K foram: 20-Fe0.10, 20-Fe0.20 e 20-Fe0.40.

Os espectros Mössbauer da amostra 20-Fe0.10 obtidos a baixas temperaturas apresentam um singleto cujo IS = 0.56 mm/s, semelhante ao valor obtido para o ferro implantado na matriz de chumbo /13/. Este singleto pode ser atribuído a uma configuração cúbica de primeiros vizinhos. Além do singleto, um background magnético é observado nas medidas com escala maior de velocidades.

A redução da área de absorção do singlete no espectro Mössbauer com o aumento da temperatura pode ser devido tanto a transformação do singlete em dubleto e/ou como ao baixo valor do fator "f" dos átomos Mössbauer quando ligados ao chumbo, já que a temperatura de Debye para estes átomos é muito mais baixa. Só para se ter uma idéia, a temperatura de Debye para o ferro e chumbo são 470 e 88 K, respectivamente /19/. O valor da temperatura de Debye determinada para o ferro em uma matriz de chumbo foi de 135 K /13/.

O resfriamento da amostra à 7 K sugere que a transformação do singlete no dubleto é parcialmente reversível; a transformação total do singlete para a amostra 20-Fe_{0.10} ocorre em torno da temperatura de 165 K. Por outro lado, não existe aumento na fração correspondente ao background magnético. Devido a problemas experimentais não foi possível resfriar novamente o filme.

Assim, consideramos que o singlete está associado aos ferros diluídos na matriz de chumbo, enquanto que fase magnética se refere à parte com maior concentração em ferro. Esta análise sugere a ocorrência de uma precipitação do ferro durante a formação do filme.

Por outro lado, o dubleto paramagnético pode estar relacionados a átomos de ferro em matriz de chumbo ocupando um outros sítios cristalográficos diferentes do singlete, ou ainda estar associado a pequenos precipitados de ferro (dímeros, trímeros...).

A formação do dubleto a partir do singlete com o aumento da temperatura implicaria uma mudança do sítio do ferro na formação de precipitados.

A componente magnética por sua vez está relacionada a regiões de maiores concentrações de ferro, ou seja, segregados que ocorrem durante a deposição do filme, devido a alta difusibilidade e/ou a baixa afinidade entre os átomos de ferro e de chumbo.

O espectro Mossbauer da amostra 20-Fe_{0.20} recém preparada apresenta um singleto, um dubleto paramagnético e uma distribuição de campo magnético hiperfino. O singleto e o dubleto possuem parâmetros hiperfinos semelhantes aos obtidos no filme 20-Fe_{0.10}.

Para esta amostra a distribuição de campo magnético hiperfino está melhor definida e possui um valor de pico de 35 T e IS próximo de zero. A fig. 4.10 mostra que à medida que a temperatura aumenta o valor de pico da distribuição de campo magnético hiperfino diminui; com um comportamento esperado para as ligas metálicas ou para materiais magnéticos; e quando comparados com o ferro alfa, a declividade se torna mais acentuada indicando um valor de T_c mais baixo.

Da fig. 4.8, observamos que à medida que a temperatura aumenta a área do singleto diminui e vai a zero para a temperatura acima de 140 K, enquanto a área do dubleto vai aumentando. Por outro lado, a área da distribuição de campo magnético hiperfino se mantém quase constante. O singleto é uma fase instável com a temperatura e se transforma no dubleto.

No processo de aquecimento e resfriamento do filme, podemos concluir que o principal efeito é a transformação do singleto no dubleto, que reaparece quando resfriamos a amostra novamente à 7K.

É interessante acompanhar o comportamento do IS das diversas componentes do espectro Mössbauer. O IS da distribuição de campo magnético permanece quase constante, em torno do valor de 0.02 mm/s, com aumento de temperatura do filme, mudando para o valor em torno de -0.01 mm/s após o resfriamento à 7 K. Ainda, durante o aquecimento da amostra o deslocamento isomérico do singlete diminui devido a contribuição do efeito Doppler de segunda ordem, enquanto o dubleto, tem um crescimento com a temperatura do filme, efeito é também notado no filme 20-Fe_{0.10}; recuperando o valor de IS \approx 0.14 mm/s, quando resfriado à 7 K. Este aumento anômalo do IS do dubleto é difícil de ser explicado, mas pode ser entendido como sendo devida a uma distribuição de quadrupolos com diferentes IS e cujos fatores "f" podem ser muito distintos de modo que algumas componentes com menores valores de IS deixem de contribuir em temperaturas maiores.

Resumindo, a distribuição de campo magnético hiperfino não teve grandes alterações com o ciclo de aquecimento e resfriamento da amostra indicando uma fase mais estável e cujo valores de pico da distribuição de campo magnético e seu correspondente deslocamento isomérico são bem próximo ao do ferro alfa, mas mostrando um possível valor de T_c mais baixo. Logo, essa parte magnética pode referir-se a uma distribuição de partículas de ferro alfa com parâmetros hiperfinos alterados pelas pequenas dimensões dessas partículas.

Por outro lado, o singlete e o dubleto pode se referir a uma fase metaestável onde se tem ferro na matriz de chumbo com sítios cristalográficos distintos, ou seja, o singlete é atribuído a ferros diluído na matriz de chumbo /13/ e o dubleto associado a

outros sítios cristalográficos diferentes para o ferro na rede ou pequenos aglomerados de ferro (dímeros, trímeros, etc.).

Num filme com maior concentração de Fe as componentes paramagnéticas (singleto e dubleto) estão ausentes dos espectros Mössbauer para todas as faixas de temperaturas, quando medidas IN SITU. Por outro lado, a distribuição de campo magnético hiperfino é bem clara e definida, tendo uma fração maior da área de absorção. Neste caso é mais claro o comportamento da distribuição de campo magnético hiperfino em função da temperatura.

Observamos que tanto o valor de pico do campo magnético hiperfino (fig.4.12) quanto a distribuição magnética em si se deslocam rapidamente para valores mais baixos (fig.4.11), diferente do comportamento conhecido para o ferro alfa onde a diminuição do campo magnético hiperfino é mais suave para este intervalo de temperatura. Este resultado é mais claramente observado no filme 20-Fe_{0.42} podendo estar associado a uma temperatura crítica de Curie (T_c) mais baixa, efeito característico de partículas pequenas de ferro (vide ref.45 e 46).

Na realidade poderíamos ter campos mais altos e T_c mais baixo também para uma liga homogênea se comparada com o ferro alfa /9/, mas o que nos levou a descartar este modelo foi o fato de que os elementos Fe e Pb não possuem afinidade e o coeficiente de difusão do ferro no chumbo é bem alto /13/ e além disso os valores de deslocamento isomérico estão bem próximos dos valores do ferro alfa. Por outro lado, se a distribuição de campo fosse devida a uma liga homogênea esperaríamos a ocorrência de uma precipitação de ferro bem acentuada durante o ciclo de aquecimento e resfriamento, fato este que não ocorreu.

Portanto, os resultados sugerem que o modelo plausível para distribuição de campo magnético hiperfino das amostras 20-Fe_{0.10}, 20-Fe_{0.20} e 20-Fe_{0.42} está relacionado a uma distribuição de tamanhos de partículas pequenas de ferro, eventualmente contendo baixa concentração de chumbo.

Na amostra 20-Fe_{0.42} era de se esperar que à medida que a temperatura do filme aumentasse, um dublete paramagnético aparecesse no espectro Mössbauer devido a um desbloqueamento do momento magnético de algumas partículas, já que a distribuição de campo magnético é atribuída a uma distribuição de tamanho de partículas. Este fato não ocorreu na amostra 20-Fe_{0.42} e uma explicação possível é de que as partículas de ferro possuem alta energia anisotrópica. Este comportamento foi observado nas amostras oxidadas.

5.2 - FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$ PREPARADOS À 200 K.

As amostras preparadas à 200 K foram: 200-Fe_{0.12}, 200-Fe_{0.29} e 200-Fe_{0.40}.

Para a amostra 200-Fe_{0.12} temos a contribuição do dublete paramagnético semelhante ao encontrado nas amostras de 20-Fe_{0.10} e 20-Fe_{0.20} e uma componente magnética que se refere a uma distribuição de campo magnético hiperfino, onde esta apresenta um alargamento bem maior do que o esperado para o ferro alfa. O valor de pico da distribuição de campo magnético hiperfino possui um comportamento diferente do observado para o ferro alfa.

Nos filmes 20-Feo.10 e 20-Feo.20, o desaparecimento do singleto pode ser notado por volta da temperatura de 140 K, assim como a temperatura de deposição é de 200 K, fica excluída a possibilidade de formação do singleto paramagnético, devido a alta difusividade dos átomos de ferro e de chumbo durante a deposição e durante a medida.

Com o aumento da temperatura do filme, a área do dubleto cresce muito pouco, com a uma ligeira diminuição da área da distribuição. Por outro lado, o deslocamento isomérico da distribuição permanece constante, enquanto o deslocamento isomérico do dubleto tende a valores menores (fig. 4.18), devido ao efeito Doppler de segunda ordem. Assim, a distribuição de campo magnético se refere a uma distribuição de tamanho de partículas pequenas de ferro e o dubleto podendo se referir ao ferro ligado em uma matriz de chumbo com uma fase estável com a temperatura ou ainda, podendo se referir a precipitados de ferro isolados em uma matriz de chumbo.

O filme de 200-Feo.29 apresenta as mesmas características da amostra de 200-Feo.12, apenas com a componente do dubleto paramagnético menos pronunciada.

O comportamento do IS do dubleto em função da temperatura é semelhante ao encontrado para os filmes 20-Feo.10 e 20-Feo.20.

Para a amostra 200-Feo.40, cujos espectros são mostrados na fig. 4.15, observamos um dubleto de deslocamento isomérico bem próximo do óxido de Fe^{+3} , mostrando assim que tais partículas se encontram num estado superparamagnético. Por outro lado, a distribuição mostra como nas amostras anteriores preparada à 200 K um comportamento para o valor de pico da distribuição de campo

magnético hiperfino bem diferente dos valores obtidos para o ferro alfa, com uma indicação de um possível T_c menor.

Assim, dos resultados obtidos para as amostras preparadas à 200 K podemos concluir que: o dubleto paramagnético que aparece nas amostras 200-Fe_{0.12} e 200-Fe_{0.29} pode estar relacionado a um outro sítio de ferro que não seja cúbico como visto nas amostra 20-Fe_{0.10} e 20-Fe_{0.20} ou ainda, devido a aglomerados de ferro isolados em uma matriz de chumbo. Por outro lado, o dubleto observado para a amostra 200-Fe_{0.40} tem um IS próximo ao do óxido de Fe⁺³, está relacionado com partículas de ferro oxidadas no filme e que se encontram no estado superparamagnético.

As distribuições de campos magnéticos hiperfinos estão associados uma distribuição de tamanho de partículas pequenas de ferro.

Da fig. 4.16, observamos que os valores de campo magnético hiperfino em função da temperatura para todas as amostras preparadas à 200 K mostram um comportamento diferente dos valores obtidos para o ferro alfa e com possíveis valores de T_c menores. Novamente, com IS próximo de zero, uma distribuição de campo magnética alargada e um comportamento diferente do α -Fe atribuímos tal componente a uma distribuição de tamanhos de partículas pequenas de Fe.

5.3 - FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$ PREPARADOS Á 300 K.

As amostras preparadas à 300 K são: 300-Fe_{0.20}, 300-Fe_{0.36}, 300-Fe_{0.39}, 300-Fe_{0.50}, 300-Fe_{0.63}, 300-Fe_{0.74}; todas as medidas foram feitas IN SITU à 300 K, com exceção da amostra 300-Fe-0.20

que foi medida à 200 K e devido a dificuldades experimentais não foi possível mudar a sua temperatura.

Os espectros Mössbauer obtidos para todas as amostras apresentam distribuição de campo magnético hiperfino cujo valor de pico e o correspondente IS são semelhantes aos do ferro alfa. Além desta componente, temos mais duas outras: uma nova componente magnética cujo valor de campo fica por volta de 26 T e com IS \approx 0.33 mm/s e que possui uma área média em torno de 6 % do espectro.

O duplete cujos parâmetros hiperfinos são IS \approx 0.17 mm/s e IQ \approx 0.65 mm/s, valores semelhantes aos obtidos para as amostras preparadas à 20 e 200 K.

Da fig.4.21 podemos notar que a área da distribuição de campo magnético hiperfino tende a diminuir à medida que se diminui a concentração de ferro nos filmes e assim proporcionando um aumento na área do duplete, este por sua vez se encontra ausente na amostra 300-Fe_{0.74} (vide tabela VIII). A área da nova componente magnética fica por volta de seis por cento (6 %) nos espectros, colocando assim em dúvida a existência da mesma, mas por outro lado, esta componente é bem clara nos filmes 300-Fe_{0.50} e 300-Fe_{0.63} indicada na fig. 4.19

O deslocamento isomérico (IS) das três componentes, distribuição de campo magnético hiperfino, duplete e sexteto novo (componente magnética nova) ficam praticamente constantes dentro do erro com valores 0.04, 0.17 e 0.33 mm/s, respectivamente.

Assim, dentro de nosso modelo podemos entender que a distribuição de campo magnético hiperfino se refere a precipitados de ferro alfa oriundo da alta temperatura de deposição, ou seja, temos precipitados de ferro alfa e este é que dá a maior

contribuição para o espectro de absorção Mössbauer. Como o dubleto possui o mesmo valor de IS e IQ obtidos nas amostras preparadas à 20 e 200 K, este pode estar relacionado a precipitados de ferro isolados em matriz de chumbo ou a sítios de ferro na matriz de chumbo. Esta componente, como pode ser visto na tabela VIII, aumenta à medida que se aumenta a concentração de chumbo no filme. Com relação nova a componente magnética, iremos atribuí-la a uma componente da liga com alta concentração de ferro, já que seu valor de campo magnético está bem abaixo do valor do ferro alfa e com IS bem mais alto.

Para estas amostra notamos, durante as medidas de espectroscopia Mössbauer, que a facilidade de oxidação era muito maior do que nas amostras preparadas à 20 e 200 K, isto devido a problema de homogeneidade do filme, um aumento da granulação do filme também observado por microscopia eletrônica.

5.4 - FILMES DE $Pb_{1-x}Fe_x$ EXPOSTOS AO AR.

Nesta seção, discutiremos os resultados das amostras 20-Fe_{0.10}, 20-Fe_{0.20}, 200-Fe_{0.40} e 300-Fe_{0.39} quando exposta ao ar e medidas à 4.2 e 300 K.

Os espectros Mössbauer em 300 K para as amostras 20-Fe_{0.10}, 200-Fe_{0.40} e 300-Fe_{0.39} mostram dubletos característicos de óxido de Fe⁺³. Quando estas amostra são medidas em 4.2 K (fig.4.25) obtem-se, espectros Mössbauer com valores de campo alto, da ordem de 49 T e IS \approx 0.32 mm/s que são valores característicos para o óxido de Fe⁺³, com exceção da amostra 20-Fe_{0.10} que, além desta componente, possui uma outra componente paramagnética (dubleto)

cujo $IS \approx 0.29$ mm/s e $IQ = 0.67$ mm/s, indicando a presença de partículas superparamagnéticas tão pequenas que seus momentos não são bloqueados à 4.2 K /45/.

A amostra 20-Feo.20 apresenta à 300 K uma componente magnética com campo da ordem de 30 T, mesmo após esta ser exposta ao ar, indicando que não houve oxidação total sugerindo que se tem uma passivação das partículas de ferro no filme, efeito este que não tinha sido observado em nenhum outro filme. Como podemos ver, os espectros Mössbauer e suas distribuições de campo magnético hiperfino apresentaram uma mudança considerável antes e após a exposição do filme ao ar, ou seja, é clara a presença na distribuição de pelo menos dois picos um por volta do ferro alfa e outro para valores mais baixos; indicando um efeito de "annealing". Quando medida à 4.2 K (fig.4.27), o espectro Mössbauer, para a amostra antes e após exposição ao ar, mostra com mais clareza o efeito acima mencionado e assim podemos tirar como informação, a presença de três componentes magnéticas com campos em torno de 25 T, 35 T e 49 T. A componente de 49 T ($IS \approx 0.35$ mm/s) reflete a existência do óxido oriunda da transformação do dubleto (fig.4.26), e as outras duas fases uma podendo se referir a distribuição de tamanhos de partículas (35 T), pois como vimos este valor tem permanecido constante durante todo o processo de medidas a baixas temperaturas. Por outro lado, a fase magnética de campo ≈ 25 T fica um pouco difícil de ser explicada pois o deslocamento isomérico é bem baixo.

4.5 - CONCLUSÕES

Apresentamos um estudo por Espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe , do sistema " $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x$ " produzido por congelamento do vapor, para $10 \leq X \leq 74$.

Dos resultados das amostras preparadas em baixas temperaturas e com baixa concentração de ferro ($20\text{-Fe}_{0.10}$ e $20\text{-Fe}_{0.20}$) foi observado um singleto com parâmetros hiperfinos semelhantes aos obtidos por implantação de Fe em matriz de Pb. Isto sugere que parte do filme é formado de uma fase rica em chumbo contendo uma pequena concentração de ferro. Esta espécie de ferro é muito instável pois o aquecimento do filme preparado à 20 K induz a sua transformação em um dubleto que pode ser atribuído a outro sítio para o ferro na matriz de Pb ou a formação de pequenos aglomerados de Fe (dímeros; trímeros e etc.). Quando a composição do filme tem um conteúdo maior de Fe ou a temperatura do substrato é mais elevada não se observa a formação do singleto, porém do dubleto.

Além disso, existe uma componente magnética presente em quase todos os filmes que atribuímos a uma formação de pequenas partículas de ferro alfa pura ou contendo pequenas concentrações de chumbo.

A temperatura ambiente, como já se esperava devido a alta difusibilidade dos átomos de Fe, ocorreu uma grande precipitação, não trazendo assim nenhum resultado novo.

Das medidas com os filmes expostos ao ar, vimos principalmente nas amostras preparadas à 300 K que a rapidez da oxidação se dava possivelmente devido a não homogeneidade

superficial do filme.

Finalmente concluimos que mesmo neste processo de preparação não foi possível observar uma miscibilidade acentuada dos elementos Fe e Pb.

APÊNDICE A

TEORIA CINÉTICA

Neste apêndice só estamos colocando algumas idéias básicas referentes a teoria cinética dos gases, maiores detalhes poderão ser vistos nas refs. /47,48/.

Quando se trata do fenômeno de evaporação, necessariamente temos que buscar o auxílio da teoria cinética dos gases para podermos dar uma maior explicação a este fenômeno. Na teoria cinética dos gases as moléculas são consideradas como esferas elásticas de mesmo tamanho e de mesma massa, onde se pode desprezar a estrutura delas. O diâmetro das moléculas deve ser muito menor do que a distância média entre as mesmas, e os gases devem ter um movimento aleatório que provoca colisões entre as moléculas e com as paredes do recipiente e portanto com tal modelo podemos definir pressão como sendo a força proveniente da colisões com as paredes, ou seja, da variação do momento das moléculas por unidade de área e por unidade de tempo, e ainda, temos que mencionar que a força mútua entre as moléculas são desprezíveis. Além da definição da grandeza acima também podemos falar de uma função distribuição molecular de equilíbrio, onde tanto para a definição de pressão como para a função distribuição iremos supor

que a velocidade das moléculas é igualmente distribuídas de modo que, por exemplo se u, v, w são as componente da velocidade " c ", então, $c^2 = 3v^2$, e considerando que os gases não se acumulariam na parede do recipiente e portanto a função distribuição seria um produto de três funções de distribuição, que seria dada por:

$$e^{-(u^2 + v^2 + w^2)} = \phi(u^2) \phi(v^2) \phi(w^2) \quad (a1)$$

Assim podemos definir a fração de moléculas com velocidade u e $u+du$ e sua função distribuição $\phi(u^2)$, e analogamente para as outras componentes, portanto:

$$\frac{dN_u}{N} = \phi(u^2) du, \quad (a2)$$

Assim, podemos falar da taxa de colisões das moléculas em uma superfície como sendo o número de moléculas de um gás em repouso que se chocam em 1cm^2 de uma superfície em unidade de tempo. Para facilitar vamos supor que a contribuição vem somente da componente de velocidade que é perpendicular a superfície, portanto somente uma certa quantidade destas moléculas podem atingir a superfície da parede em um intervalo de tempo dt e elas se encontram dentro de uma linha de colisões de tamanho dado por $u dt$. Se A_w é a area da parede em consideração, a fração total no volume V que contribui para a taxa de colisão é dada por $(u dt A_w)/V$, portanto:

$$d^2N = N A_w u \phi(u^2) du dt/V \quad (a3)$$

é o número de moléculas que irão colidir com a superfície cuja a velocidade é u. Como a velocidade u pode assumir valores de no intervalo de zero até infinito, assim podemos fazer esta integral sobre a velocidade e obter:

$$\int_0^\infty u \phi(u^2) du = (kT/2m)^{1/2} \quad (a4)$$

substituindo (a4) em (a3) e da relação de pressão para os gases ideais $PV=NKT$, obteremos que a taxa de colisões será dada por:

$$A_w \frac{dN_1}{dt} = (2 m K T)^{1/2} P \quad (a5)$$

APÊNDICE B

PROGRAMAS NORMOS

O programa Normos na versão utilizada neste trabalho foi elaborado por Brand /42/. Como já foi mencionada na seção 3.1.1, este programa possui duas versões: uma referente a sítios cristalinos com um número fixo de subespectro (5 máx.) e uma outra referentes a distribuições de campos magnéticos hiperfinos ou quadrupolares elétricas. Também se pode usar cristalinos superpostos com uma das distribuições. O número total de subespectro para esta versão é de no máximo de 40 subespectros, incluindo os cristalinos.

Brand /42/, aplica o princípio de máxima entropia derivado da teoria de informação /49/ ao problema de determinar as distribuições hiperfinas nos espectros Mössbauer. Um desenvolvimento mais minucioso pode ser visto na ref./41/.

Vamos agora descrever a operatividade do programa Normos /50/, e que nas versões utilizadas requerem dois arquivos:

1 - Um arquivo de dados experimentais do espectro dispostos em 10 colunas de sete dígitos, mais uma coluna adicional de 4 dígitos onde geralmente se coloca a data em que se gravaram os dados. O nome do arquivo corresponde a um código do usuário, dispondo de oito espaços, adicionalmente se agrega a extensão "sin", pois esta se refere ao movimento do drive que é senoidal para o nosso caso. Por exemplo, o file 407hrt.sin se refere ao espectro Mössbauer

para a amostra de 40% em Fe de número 7, medida ao longo do tempo à 300 K.

2 - Um arquivo para a entrada dos valores iniciais das variáveis. Este é disposto, como arquivo do espectro de oito espaços para a definição do nome mais adequado com a diferença que a terminação agora é "dat". Tomando o arquivo anterior, temos que o nome do file de parâmetros é 407hrt.dat. Este arquivo é composto de duas partes:

I - O NAMELIST "data", onde são listadas as condições experimentais de entrada e de saída dos dados. A estrutura é igual para ambas as versões.

II - O NAMELIST "param", nesta parte se inclui os valores iniciais dos parâmetros hiperfinos que ficaram fixos e daqueles que se deixaram livres para o ajuste.

Dentro do comando NAMELIST "data" temos como variáveis:

- as de controle para a leitura do espectro experimental, num total de 18 variáveis, das quais necessitamos controlar 3, VORMAT para especificar o formato do arquivo de dados, VMAX para indicar a velocidade usada e PFP para fornecer um valor aproximado do ponto de dobra. As outras quinze variáveis não necessitam ser editadas e é suficiente utilizar seus valores de "default".

- as de controle da avaliação teórica, no total de 7 variáveis, das quais só se usou a variável FIT=.TRUE. para indicar o ajuste e descartar outras possibilidades, tais como simulação, etc.

- as de controle da informação na saída, num total de 9 variáveis, das quais normalmente se usam 2, LSTDAT para pedir a listagem dos

valores dos espectros teórico e experimental normalizados. Também se fez ITER=0 para que todas as iterações sejam obtidas por "printer". Desta primeira parte temos que, a estrutura do file é a mesma para as duas versões (versão Normos/Site, versão Normos/Distribution) e assim esta fica escrita como:

```
$DATA
VORMAT= '(4X,10F7.0)'
PFP=260.,
VMAX=-9.208,
FIT=.TRUE.,
LSTDAT=.TRUE.,
ITER=0,
$END
```

A diferença entre os arquivos de parâmetros para as duas versões está na estruturação dos parâmetros de entrada NAMELIST "param" . Voltando para a versão Normos/Distribution, esta dispõe de 7 métodos, onde destes 5 corresponde as distribuições de campos magnéticos hiperfinos e 2 a distribuições quadrupolares. O método usado em nosso trabalho é o chamado método 1 que se refere a uma simples distribuição de campos hiperfinos magnéticos, isto é, uma distribuição de sextetos, com uma relação linear entre deslocamento isomérico e a campo hiperfino magnético de cada subespectro. Adicionalmente, podemos considerar simples assimetria provenientes de um GCE aleatório através da variável QUA, quando for necessário e/ou considerar contribuições de sítios cristalinos não equivalentes. Cada um dos 7 métodos descritos por /49/, supõe

a escolha do tipo de distribuição estatística que se vai usar para o parâmetro hiperfino de campo. Esta se dividem em quatro e sendo que usamos somente a de número 1, ou seja, distri 1 que corresponde ao uso de histogramas.

Na versão Normos/Distribution podemos trabalhar em 2 blocos de distribuições de campo hiperfinos, caso necessário. Para o sistema Fe/Pb por nós estudado foi necessário o uso somente de um bloco de distribuição de campo hiperfino. A entrada NAMELIST "param", na versão Normos/Distribution, inclui parâmetros que podem estar sujeitos a um ajuste ou não, dependendo do critério do usuário, assim como constantes e coeficientes relacionadas aos blocos de distribuições que se vão usar. Também se pode incluir as constantes e parâmetros referidos aos cristalinos. Assim, os parâmetros usados no método 1 da versão Normos/Distribution:

- parâmetro ajustado relacionado ao espectro:

BKG, background, o qual é sempre ajustado.

- parâmetros relacionados aos blocos de distribuições:

ISO, deslocamento isomérico do primeiro subespectro da distribuição.

DTI, diferença entre dois valores consecutivos do deslocamento isomérico de dois subespectros.

D23, área relativa da linhas 2 e 3.

- constantes relacionadas aos blocos de distribuições:

NSUB, número de subespectros por distribuição incluindo os subespectros cristalinos.

NSB(i), número de subespectros no bloco i.

WID, largura de linha de cada subespectro.

D13, área relativa das linhas 1 e 3.

BHF, campo magnético hiperfino do primeiro subespectro da distribuição.

DTB, diferença entre os campos hiperfinos de dois subespectros vizinhos.

CONC, concentração de Fe na amostra.

- Coeficientes relacionados aos blocos de distribuição, para o caso só da distr. 1:

LAMDA, parâmetro de suavização quando se usa somente um bloco.

No caso de usar dois blocos se introduz BETA1 e BETA2.

- Constantes relacionadas aos subespectros cristalinos:

NXLS, número de subespectros cristalinos.

NXLL(i), número de linhas do i-ésimo subespectro cristalino.

- Variáveis relacionadas aos subespectros cristalinos:

DEX, área do subespectro cristalino em mm/s,

ISX, deslocamento isomérico do subespectro cristalino,

WIX, largura de linha,

D2X, áreas relativas das linhas 2 e 1 no caso de um quadrupólo ou área relativa das linhas 2 e 3 no caso de um sexteto,

QUX, desdobramento quadrupolar,

D1X, área relativa das linhas 1 e 3 no caso de sexteto,

BHX, campo magnético hiperfino no sítio cristalino.

Existem valores de "default" que automaticamente são assumidos quando estes não são especificados pelo usuário. Um outro fator interessante a ser notados são valores máximos

permitidos tais como:

- número máximo de subespectros = 40 (incluindo cristalinos)
- número máximo de parâmetros = 16.
- número máximo de variáveis permitidas para a distribuição = 10.
- número máximo de parâmetros cristalinos = 6.
- número máximo de blocos para as distribuições = 2.
- número máximo de canais = 560.

Agora, podemos mostrar a estrutura total do file de entrada de parâmetros para o caso da versão do programa Normos/Distribution cujo método 1 e distri é do tipo 1. Antes de mencionar algo a respeito do file vamos primeiro colocar os valores que foram tomados como constantes para os ajuste dos espectros do sistema Fe/Pb. Primeiramente começaremos no que diz respeito aos parâmetros constantes usados para os ajustes. Assim:

(1) - número de subespectro (NSUB).

para as amostras preparadas a temperatura de 300 K, usamos um número de 38 subespectros (NSUB=38), para as amostras preparadas à 200 K, usamos 25 subespectros (NSUB=25) e para as amostra preparadas à 20 K usamos 30 subespectros para concentrações de 10 % e 20 % e para concentração de 40 % em Fe foi usada 40 subespectros, tanto como para as amostras medidas à 4.2 após exposição ao ar.

(2) - largura de linha de cada subespectro (WID).

para a largura de linha de cada subespectro foi utilizado dois valores os quais: são 0.35 mm/s para as amostras preparadas à 300 K e 0.40 mm/s para as amostra preparadas à 200 K e 20 K e para as

amostra medidas em 4.2 K após exposta ao ar.

(3) - área relativa entre as linhas 1 e 3 de cada subespectro.

-para todos os ajustes foi tomado o valor de "default" que é 3.

(4) - área relativa entre as linha 2 e 3 de cada subespectro.

- para todos os ajuste foi usado o valor de 2.8, valor este obtido com o ajuste, menos para as amostra medidas à 4.2 K expostas ao ar que se utilizou o valor de 2.0.

(5) - campo hiperfino do primeiro subespectro.

- para as amostra preparadas à 300 K, 200 K e 20 K foi usado um BHF inicial de 10 T, enquanto para as amostra preparadas à 20 K, cuja concentração foi de 10 % e 20 % em ferro se usou BHF=0 T.

(6) - variação entre dois valores de campo hiperfino vizinho.

- o valor de DTB foi de 0.8 T para as amostra preparadas a 300 K, 1.0 à 1.5 T para as amostra preparadas à 20 K, 200 K e para as amostra medidas a 4.2 K depois de expostas ao ar.

Os demais parâmetros que foram deixados livres para ajustes, tem valores mostrados nas tabelas do capítulo 4. Para os ajuste foram introduzidos subespectros cristalinos desordenados, como por exemplo, para as amostras preparadas à 300 K foi usado um dubleto e um sexteto, enquanto para a amostra preparada à 200 K foi usada somente o dubleto. Para as amostras preparadas à 20 K foi dividida em duas partes:para as concentrações de 10 % e 20 % em ferro usamos, além da distribuição de campo hiperfino, dois subespectros cristalinos (singleto e dubleto) , enquanto que para a amostra de 40 % em ferro foi usada somente distribuição de campo magnético hiperfino. Todos estes dados são mostrados nas tabelas do cap.4.

Para finalizar, mostraremos um arquivo de parâmetros.

407HRT.SIN

(MET=1, DISTRI=1)

\$PARAM

METHOD=1,
DISTRI=1,
NSUB=39,
DTI=0.0014,DTIFIT=.TRUE.,
ISO=-0.14,ISOFIT=.TRUE.,
WID=0.3,
D23=2.8,D23FIT=.FALSE.,
BHF=10.0,
DTB=0.8,
LAMDA=1.00,
CONC=40.0,
NXLS=1,
NXLL(1)=2,
DEXFIT(1)=.TRUE.,
ISX(1)=0.033,ISXFIT(1)=.TRUE.,
WIX(1)=0.76,WIXFIT(1)=.TRUE.,
QUX(1)=0.56,QUXFIT(1)=.TRUE.,
D2X(1)=1.0,
NXLL(2)=6,
DEXFIT(2)=.TRUE.,
ISX(2)=0.25,ISXFIT(2)=.TRUE.,
WIX(2)=0.35,WIXFIT(2)=.TRUE.,
D2X=2.8,
BHX(2)=25.2,BHXFIT(2)=.TRUE.,
&END

várias tipos de geometrias que são mostrados na fig. C1, mas cujo princípio geral consiste em fazer passar um jato de metal fundido através de um bloco rotativo frio de alta condutividade térmica que retira continuamente calor do líquido, levando-o estado de solidificado na forma de liga amorfa e desordenada. Uma das grandes desvantagens desta técnica é só poder produzir ligas amorfas e desordenadas somente em concentrações próximas ao ponto eutético /53/. Portanto, é necessário que o sistema que se deseja preparar a liga desordenada ou amorfa possua o ponto eutético no diagrama de fase em equilíbrio. Como o diagrama de fase em equilíbrio do sistema Fe/Pb mostra total insolubilidade em toda região sólida e até mesmo no estado líquido e portanto não possuindo nenhum ponto eutético, não se consegue a preparação da liga por este método. A Fig. C1 mostra os vários tipos de blocos que possui o método de MELT SPINNING.

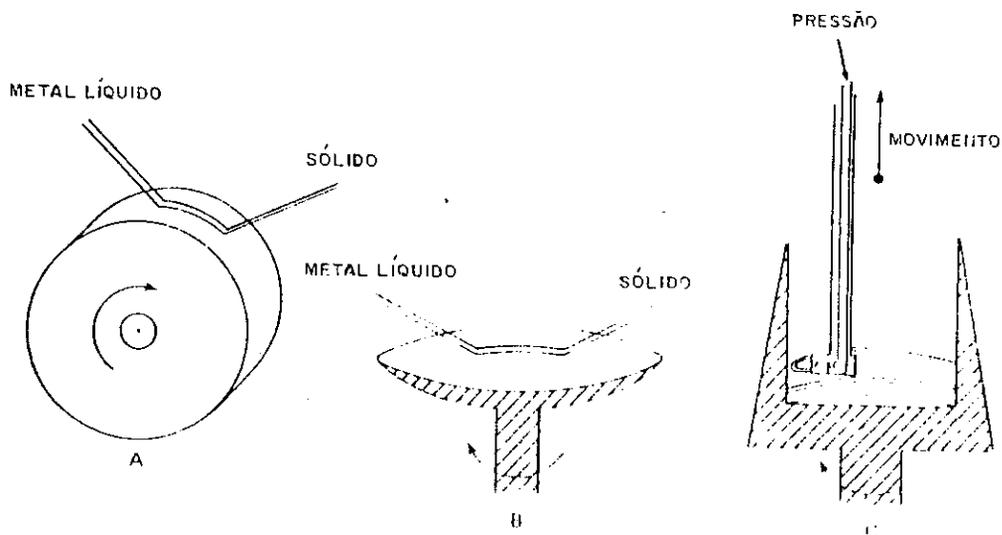


Fig. C1 - Esquema de vários tipos de blocos móveis frios usada no método de Melt Quenching, ref. /53/.

Assim, a maior limitação para a pesquisa vem do fato de que somente as ligas em um estreito intervalo de concentração em torno do ponto eutético permanecem amorfas ou desordenadas a temperatura ambiente por um curto intervalo de tempo.

Outras técnicas de mais eficiência utilizadas para a preparação de ligas desordenada e amorfas são as conhecidas técnicas de evaporação. Estas por sua vez, favorecem a obtenção de amorfos e em grandes escalas de concentrações. Uma das necessidades para a obtenção de sistemas desordenados e amorfos é que o substrato nestas técnicas devem ser resfriado a temperatura de nitrogênio ou até mesmo de hélio.

Dentre as técnicas de evaporação a mais utilizada é o método de SPUTTER DEPOSITION que consiste em bombardear o elemento de interesse com íons energeticamente positivos de um gás raro (gás inerte). Os íons transferem energia cinética para o material alvo arrancando átomos do mesmo, estes por sua vez são coletados em um substrato (anodo) que se encontra a temperatura mais baixa do que os átomos que saem do alvo (catodo). Para esta técnica a taxa de resfriamento é da ordem de 10^6 k/s /41/. O sistema Pb/Fe por nós estudados não pode ser obtido através desta, uma vez que o método de SPUTTERING possui uma dificuldade com relação ao controle da taxa de evaporação, onde esta dificuldade é solucionada em nosso equipamento devido ao fato de usarmos dois fornos independentes. O esquema da técnica de SPUTTER DEPOSITION é mostrado na Fig. C2.

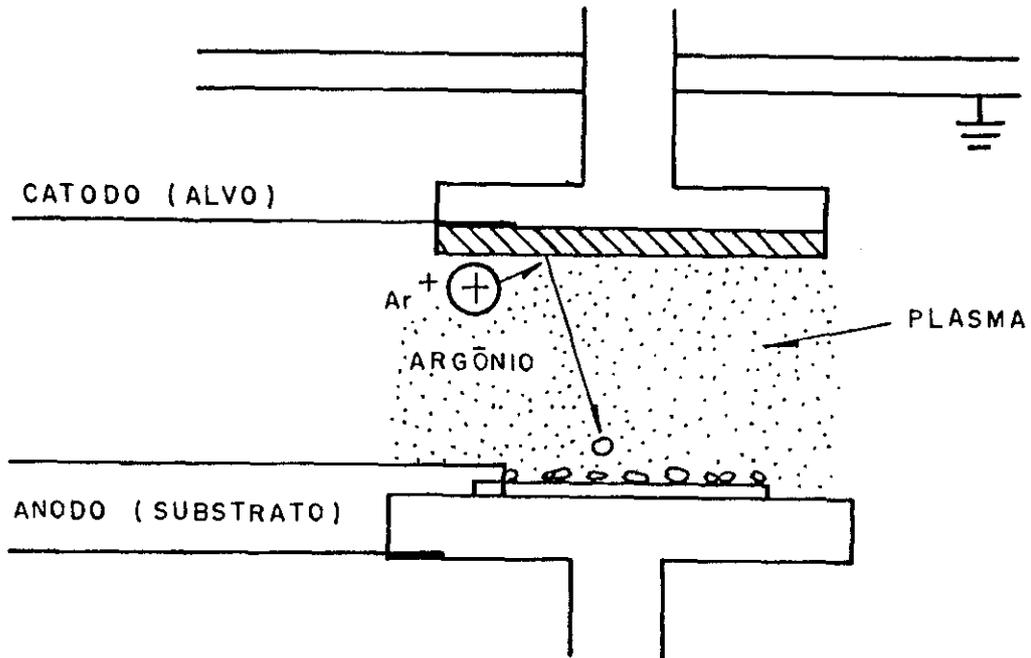


Fig. C2 - Princípio do sistema diodo Sputtering, ref. /53/.

Outra técnica bastante favorável que possui a taxa de resfriamento superior às que iremos mencionar nesta introdução é conhecida como ELETRODEPOSITION - ELETRO-DEPOSIÇÃO - esta por sua vez consiste em introduzir à deposição do material em um eletrodo pela passagem de uma corrente através dos eletrólitos. Com este método foram obtidos os primeiros filmes metálicos amorfos /54/, por Banner em 1950 com a produção da liga Ni-P. A taxa de resfriamento desta técnica é da ordem de 10^{14} k/s /55/. Tal método é útil na produção de materiais de alta pureza.

O método de evaporação térmica ou congelamento do vapor - THERMAL EVAPORATION OU VAPOR QUENCHING - é muito usado para a produção de filmes semicondutores cristalinos e amorfos, mas não tem sido amplamente usado para preparação de metais amorfos. Em contraste com a técnica de sputtering, onde os átomos são ejetados devido ao momento e energia dado pelo bombardeamento de íons, os átomos na técnica de evaporação térmica são liberados de uma fonte

- /15/ - R. L. Mössbauer, Z. Physik, 154 (1958) 124.
- /16/ - R. L. Mössbauer, Naturwissenschaften, 45 (1958) 538.
- /17/ - J. Terra, Tese de Mestrado - CBPF (1981).
- /18/ - S. Mørup, Tese de Doutorado - Laboratory of Applied Physics II Technical University of Denmark Lyngby, Denmark (1981).
- /19/ - N. N. Greenwood and T. C. Gibbs, Mössbauer Spectroscopy Ed.: Chapman and Hall LTDA, London (1971), Capítulo 1.
- /20/ - V. I. Goldanskii and R. H. Herber Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy Ed.: Acad. Press., New York (1971), Capítulo 1.
- /21/ - P.S. Allen, Contemp. Phys. 17 (1976) 387.
- /22/ - N. N. Greenwood and T. C. Gibbs Mössbauer Ed.: Chapman and Hall LTDA, London (1971), Capítulo 3.
- /23/ - G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. M. Coey, J. P. Reboullat, A. Liénard, Phys. Rev. B23 (1981) 2515
- /24/ - H. Hertz, Ann. Physik, 17 (1882) 177.
- /25/ - M. Knudsen, Ann. Physik, 47 (1915) 697.
- /26/ - I. Langmuir, Z. Physik, 14 (1913) 1273.
- /27/ - W. Kossel, Ann. Physik, 33 (1938) 651.
- /28/ - I. N. Stranski, Z. Physik Chem. 136 (1928) 259 ; 11B (1931) 421.
- /29/ - L. I. Maissel and R. Gland, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill Book Company, New York, 1983.
- /30/ - J. P. Hirth and G. M. Pound, J. Chem. Phys., 26 (1957) 1216.
- /31/ - E. Baggio-Saitovitch, V. Drago, M. M Abd-Elmequid, Phys. Rev. B 37, 13 (1988) 8992.
- /32/ - E. Baggio-Saitovitch, V. Drago, M. M. Abd-Elmequid e H.

- Micklitz, A. of Mössbauer Effect, World Scientific, 290 (1990).
- /33/ - V. Drago, Tese de Doutorado, CBPF (1986).
- /34/ - W. Buckell, in: Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances Ed.: J. Hargittai and W. J. Orville-Thomas, Elsevier (1981) 713.
- /35/ - K. I. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
- /36/ - S. K. Xia and E. Baggio-Saitovitch, A Ser Publicado.
- /37/ - A. M. Castellanos, E. Posada and G. Holduin, Pb and In Superconductions Thin Films Prepared by D.C Sputtering, não publicado.
- /38/ - A. J. Learn and R. S. Spriggs, J. of Applied Phycis, 34, 10 (1963) 3012.
- /39/ - J. Wright, Amorphous Transition Metals Films, IEEE Trans. on mag. mag. 12 (1976) 95.
- /40/ - J. D. Verhoeven, Fundamentals of Physical Metallurgy, Ed.: John Willey & Sons, New York (1975) Capítulo 2.
- /41/ - V. A. P. Rodrigues, Tese de Mestrado, CBPF (1992).
- /42/ - R. A. Brand, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B34 (1988) 272.
- /43/ - E. C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, D. T. Gomes and A. A. R. Fernandes, Filmes Finos De FePb Preparados por Condensação de vapor, Anais do Micromat 92, IME-RJ.
- /44/ - N. N. Greenwood and T. C. Gibbs, Mössbauer Spectroscopy Ed.: Chapman and Hall LTDA, London (1971) Capítulo (11).
- /45/ - F. Bødker, S. Mørup, C.A. Oxborrow, S. Linderoth and M.B. Madsen, J. Phys.: Condes. Matter 4 (1992) 6555.

- /46/ - E.C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, C. Larica e S.K. Xia, Filmes de $Pb_{1-x}Fe_x$ preparados por Condensação do Vapor, Anais do Lacame 92, Argentina.
- /47/ - D. Ter Haar, Elements fo Thermostatistics, Ed.: Holt, Rinerhat and Winston, New York (1966) 2° Ed. Capítulo 1.
- /48/ - K. Huang, Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, inc., New York (1963), Capítulo 3 e 4.
- /49/ - E. T. Jaynes. The Maximum Entropy Formalism. Eds.: r. D. Levine and M. Tribus (MIT Press, Cambridge Ma, 1978) 15.
- /50/ - R. A. Brand. Normos Programs, Angewandte Physik, Univ. Duisburg. Ecole des Mines, Nancy France.
- /51/ - R. Kumar and N.Sinha, Trans. Ind. Inst. Melt.,21 (1968) 9.
- /52/ - R. Pond, Jr., and R. Maddin, Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 2475.
- /53/ - K. Moorjani and J. M D. Coey, Magnetic Glasses, Elsevier, 1984, Capítulo II.
- /54/ - A. Brenner, D. E. Couch, and E. K. Williams, J. Res. Nat. Bur. Std. (1950) 109.
- /55/ - A. Ali, W. A. Grant, and P.J. Grundy, Phil. Mag., B37 (1978) 353.

"FILMES $Pb_{1-x}Fe_x$ ESTUDADOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER ^{57}Fe "

EDSON PASSAMANI CAETANO

Tese de Mestrado apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:


Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente


Waldemar Augusto de Almeida Macedo


Armando Yoshiaki Takeuchi


Joice Pereira Terra e Souza - Suplente

Rio de Janeiro, 30 de abril de 1993