

1995/13

P397

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESES DE SOLUÇÕES SÓLIDAS METÁLICAS  
POR PROCESSAMENTO MECÂNICO E POR  
CONGELAMENTO DE VAPOR**

**Víctor Antonio Peña Rodríguez**

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

Rio de Janeiro, abril de 1995



*À meu pãe e à minha mãe,  
pelo apoio permanente,  
À minha esposa Miryan,  
a meus filhos, Bía, Víctor e Carla,  
pela imensa alegria de ser uma  
família feliz.*

## AGRADECIMENTOS

Com a possibilidade que esta página permite-me deixar livre meu sentimento, agradeço em primeiro lugar ao povo brasileiro por sua infinita compreensão e paciência para com este irmão peruano que pode fazer este trabalho.

Meu agradecimento pessoal e sincero à Profª. Elisa Baggio-Saitovitch pela sua orientação e pela oportunidade de aprender, de passar e de viver muitas boas experiências durante a realização deste trabalho.

Meu agradecimento a Edson, não somente pela valiosa ajuda brindada durante a realização e discussão deste trabalho, como também pela demonstração dessa amizade sincera, de um valor sem limite na vida.

Meu agradecimento ao Prof. Carlos Larica pelas proveitosas discussões e pelas primeiras coisas que aprendi do trabalho do laboratório e do uso da informática. Minha eterna gratidão ao Prof. M. Ghafari pela sua participação, pelas suas sugestões e pelo interesse no presente trabalho. Meu agradecimento ao Prof. Micklitz pelas proveitosas sugestões na etapa final do trabalho. Meu agradecimento a Xia e a Mohanmad pelas proveitosas discussões em muitos pontos do presente trabalho.

Meu agradecimento a Romeu pela utilização do difratômetro de raios X. Ao engenheiro Alexandre Mello pela sua assistência competente e oportuna em várias etapas do trabalho. Ao técnico em criogenia Henrique Duarte Fonseca, pelas transferências de hélio líquido, muitas delas após o expediente normal de trabalho. A Guilherme pela sua assistência, ágil e competente na solução de problemas na parte da informática, e que agora transmitidas ao grupo fazem o trabalho muito fácil.

A Flavio pela ajuda na revisão do português no presente trabalho e pela amizade demonstrada, seu único defeito é torcer pelo time errado, mas até aí tudo bem. Meu agradecimento às professoras Rosa e Izabel, ao professor Henrique, a Angel, a Jaime e a Dalber, pela força anímica brindada. Meu reconhecimento a todos os colegas e amigos que no dia a dia me mostraram sua amizade, como Vanoni, Armando, Joice, Josué, Fortunato, Fernando, Nilton, Julio, Paulo, Carlos, Geilson, Líbera, Carlos Samudio, Magda, Babalu e Boris, entre outros. Meu reconhecimento geral a todos os funcionários do CBPF e do CLAF, de maneira especial para Miryan, Betânia, Jacira, Marcelo, Graça, Fatima, Vera, Sergio, pela sua assistência em muitas passagens do trabalho.

Meu agradecimento ao Centro Latino-Americano de Física (CLAF) pela bolsa concedida para a realização do presente trabalho.

Meu agradecimento ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas facilidades brindadas durante a realização deste trabalho, não somente às que se referem ao uso de sua infraestrutura, como também as facilidades oferecidas para que pudesse apresentar avanços deste trabalho em diversas conferências internacionais.

Meu agradecimento à Universidade Nacional Maior de São Marcos pela licença concedida e a todos os colegas da Faculdade de Ciências Físicas pela oportunidade desta realização.

## RESUMO

Neste trabalho serão apresentados resultados de estudos sobre a formação de ligas binárias metálicas, na forma de soluções sólidas amorfas ou cristalinas, obtidas por as técnicas de Moagem Mecânica (MM) e de Congelamento do Vapor (CV).

A princípio pode-se considerar uma liga amorfa, ou solução sólida amorfa, como um sistema numa fase metaestável com uma estrutura desordenada semelhante à de um líquido, embora se tenha uma ordem química de curto alcance. A MM é uma técnica baseada em Reações de Estado Sólido (RES), a qual requer um composto intermetálico inicial sobre o qual se induz uma transição da fase cristalina à uma fase amorfa por geração prévia de defeitos, tais como: vacâncias, intersticiais, deslocações, ou contorno de grãos, e/ou desordem atômica, e por final uma difusão atômica, sem passar pelo ponto de fusão. A idéia deste trabalho foi comparar estes produtos amorfos, obtidos por processo físico totalmente diferente, com aqueles que provém das técnicas convencionais por congelamento rápido das fases líquida ou de vapor. Com este propósito foram estudadas fases amorfas no sistema Fe-Sc. O estudo compreendeu a correlação de uma série de análises baseadas em diferentes técnicas, tais como: Raios-X, Espectroscopia Mössbauer com, e sem campo externo, medidas de susceptibilidade magnética, de resistividade elétrica, calorimetria, RBS, entre outras. Também, serão apresentadas propostas de mecanismos de amorfização, de relaxação estrutural, de temperaturas de cristalização, de estimativas sobre as possíveis faixas de concentrações de amorfização e de propriedades magnéticas ou de transporte eletrônico para os diferentes sistemas de interesse.

As soluções sólidas cristalinas constituem outra classe de estados metaestáveis, diferente dos estados amorfos. As soluções sólidas cristalinas estão caracterizadas por uma

estrutura cristalina, na qual os átomos podem se encontrar ordenados ou com certo grau de desordem. Geralmente os materiais cujas temperaturas de ordem-desordem são menores que as temperaturas de fusão, constituem-se em bons candidatos a soluções sólidas, logo é possível ativar neles processos difusivos que possibilitam a desordem atômica. Com a técnica de CV consegue-se congelar estes estados.

Na fase diluída em Fe, usou-se a técnica CV para obter informação da solubilidade do Fe em diferentes matrizes, tais como Y, Pb, Ca e Sc. A idéia nesta parte do trabalho foi estudar as características dos diferentes ambientes nos sítios de Fe, para comparar com os resultados obtidos através da técnica de Implantação Iônica onde observa-se uma competição entre a ocupação de sítios intersticiais ou substitucionais.

## ABSTRACT

In this work will show the results of the studies of metallic binary alloys formation in metastable phase, such as, amorphous or crystalline solid solutions, obtained by Mechanical Milling (MM) and Vapor Quenching (VQ) Techniques.

The amorphous alloy, or amorphous solid solution, is defined as a system in a metastable phase with a disordered structure similar to a liquid, however it has a short range chemical order. The MM is based on Solid State Reactions (SSR), and it is performed on the intermetallic compound in order to get crystalline-amorphous transition by earlier creation of defects as vacancies, interstitials, dislocations and grain boundaries, and atomic disorder, and by atomic diffusion, without crossing the melt point. The main idea in the present work was to compare these amorphous products, obtained by different physical processes, with those that come from conventional techniques of fast freezing of liquid and vapor phases. In this sense amorphous phases in Fe-Sc system are studied by different techniques, such as: X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy with and without external field, ac susceptibility, electric resistivity, calorimetry, RBS, among others. Also, there will be presented suggestions of amorphization mechanisms, structural relaxation, crystallization temperatures, possible amorphization ranges, magnetic and electronic transport for the different systems.

The crystalline solid solutions form other kind of metastable state, different from the amorphous states, characterized by crystalline structure, where the atoms might be ordered or disordered. Often the materials with order-disorder temperature lower than the melting temperature, are considered as good candidates for crystalline solid solutions. The VQ can freeze these states.

The VQ was used to obtain information of the solubility of Fe in different matrices, such as Y, Pb, Ca and Sc. The purpose in this part of the work was to study the characteristics of different local Fe sites, in order to compare with the results obtained from the ionic implantation technique, where there is a competition between the occupation of interstitial and substitutional sites.



# SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	ii
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
SUMÁRIO .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	xiii
LISTA DE TABELAS .....	xx
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2 - ALGUNS CONCEITOS SOBRE A TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE AMORFIZAÇÃO EM MA/MM .....	4
2.1 Introdução .....	4
2.2 Processo de Formação de Fases Amorfas por MA .....	5
2.2.1 Entalpia de Formação de uma Liga Amorfa segundo o Modelo de Miedema .....	7
2.3 Processo de Amorfização por MM .....	11
2.3.1 Influência da Desordem Atômica na RES .....	12
2.3.2 Influência do Refinamento do Grão na RES .....	14
2.4 Aplicações do Modelo de Miedema .....	17
2.4.1 Sistema Fe-Sc .....	17
2.4.2 O Sistema Fe-Y .....	18
2.5 Critério do Poço Eutético na Formação de Ligas Amorfas .....	19
2.6 Soluções Sólidas com Fe Diluído .....	23

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Técnica de Moagem.....	26
3.1.2 Introdução.....	26
3.1.2 Preparação de amostras.....	27
3.2 Congelamento do Vapor.....	28
3.2.1 Introdução.....	28
3.2.2 Criostato-Evaporador.....	29
3.2.3 Preparação dos Filmes.....	32
3.3 Técnicas de medida.....	36
3.3.1 Difração de Raios-X.....	36
3.3.2 Espectroscopia Mössbauer.....	37
3.3.2.1 Experimental.....	37
3.3.2.2 Interações hiperfinas.....	38
3.3.2.3 Fator $f$ .....	40
3.3.2.4 Técnicas de ajuste de espectros Mössbauer.....	43
3.3.3 Susceptibilidade A.C.....	45
3.3.4 Resistividade elétrica.....	47
3.3.5 Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	48
3.3.6 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS).....	51
CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO E RESULTADOS.....	52
4.1 Sistema Amorfo Fe <sub>2</sub> Sc.....	52
4.1.1 Desordem estrutural.....	52
4.1.2 Desordem local nos sítios do Fe.....	55
4.1.3 Efeitos de relaxação estrutural e determinação da temperatura de cristalização do amorfo $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> Sc.....	59
4.1.4 Propriedades magnéticas do amorfo $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> Sc preparado por MM.....	62

4.2 Sistema Amorfo FeSc <sub>3</sub> .....	68
4.2.1 Desordem estrutural.....	68
4.2.2 Desordem local nos sítios do Fe. ....	70
4.2.3 Efeitos de relaxação estrutural e determinação da temperatura de cristalização do amorfo a-FeSc <sub>3</sub> . ....	73
4.2.4 Propriedades de transporte eletrônico no amorfo a-FeSc <sub>3</sub> . ....	76
4.3 Soluções Sólidas de Fe-Sc. ....	80
4.3.1 Caracterização da liga Fe-Sc. ....	80
4.4 Comparação entre as fases amorfas e as soluções sólidas cristalinas no sistema Fe-Sc. ....	92
4.5 Soluções diluídas de Fe. ....	96
4.5.1 Fases diluídas de Fe em filmes de Ca/Fe. ....	96
4.5.2 Fases diluídas de Fe em filmes de Sc/Fe. ....	98
4.5.3 Fases diluídas de Fe em filmes de Y/Fe. ....	104
4.5.4 Fases diluídas de Fe em filmes de Pb/Fe. ....	109
4.6 Comparação entre as fases diluídas de Fe em Ca, Sc, Y e Pb. ....	113
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES</b> .....	116
5.1 Amorfização do sistema Fe <sub>2</sub> Sc .....	116
5.2 Amorfização do sistema FeSc <sub>3</sub> .....	117
5.3 Filmes de Fe-Sc .....	119
5.4 Comparação entre as fases amorfas e as soluções sólidas cristalinas no sistema Fe-Sc .....	119
5.5 Fases diluídas de Fe .....	120
5.5.1 Filmes de Ca/Fe, Sc/Fe e Y/Fe .....	120
5.5.2 Filmes de Pb/Fe .....	121
<b>APÊNDICE A - SIMULAÇÃO DE ESPECTROS MÖSSBAUER (SPLINES INTERPOLATION)</b> .....	122

APÊNDICE B - DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE DEBYE .....	126
REFERÊNCIAS .....	129

## LISTA DE FIGURAS

Fig.	Pág.
2.1 (a) Visão esquemática da microestrutura laminar das partículas compostas depois de certo tempo de moagem. (b) Diagrama da entalpia hipotético para um sistema com entalpia de formação negativa no estado amorfo. ...	6
2.2 Transformação dos contornos do grãos e microcristais durante uma transformação de primeira ordem produzida pelo refinamento do grão. ...	14
2.3 (a) Variações da energia livre relativa $f$ do sistema $\text{FeSc}_3$ com o número de moléculas $i$ no grão para diferentes valores da densidade de grãos $m$ . (b) Variações do valor de $f$ mais estável com a distância $L$ entre os centros de dois grãos vizinhos. ...	16
2.4 (a) Diagrama da Entalpia de Formação para o sistema metaestável Fe-Sc em função da concentração do Sc. (b) Dependência da Temperatura de Cristalização com a concentração do Sc. ...	18
2.5 (a) Diagrama da Entalpia de Formação para o sistema metaestável Fe-Y em função da concentração do Y. (b) Dependência da Temperatura de Cristalização com a concentração do Y. ...	19
2.6 Construção do diagrama de fase de fora de equilíbrio do sistema Fe-Sc segundo o modelo de Highmore. ...	21
2.7 Possível evolução esperada para o diagrama de fase meta-estável quando a interação atrativa no líquido aumenta. ...	22
3.1 Desenho de uma máquina de moagem. (a) Vial cilíndrico e (b) Quadro vibrante. ...	27
3.2 Sistema Criostato-Evaporador para preparação e análises <i>in situ</i> de filmes. ...	29

3.3 (a) Esquema do forno resistivo e do cadinho usado na evaporação do material e (b) vista lateral do cabeçote na posição da câmara de evaporação. ...	31
3.4 Corte transversal da câmara de evaporação visto da parte superior. ...	33
3.5 Método em ângulo rasante de difração de raios-X. ...	36
3.6 Diagrama de bloco do sistema de medida de susceptibilidade A.C. ...	46
3.7 Diagrama de bloco do sistema de medida de resistividade elétrica. ...	48
3.8 Diagrama de bloco do calorímetro de varredura diferencial (DSC). ...	49
3.9 Comparação de uma curva DSC com uma DTA. ...	50
3.10 Espectro de energias RBS hipotético de um alvo com dois elementos diferentes irradiados com um feixe de íons altamente energéticos. ...	51
4.1 Padrões de difração de raios X do intermetálico Fe <sub>2</sub> Sc, e das amostras do pó moído por aplicação de MM para diferentes tempos de moagem. ...	53
4.2 Espectro RBS da amostra a-Fe <sub>2</sub> Sc. ...	54
4.3 Espectros Mössbauer à TA do pó obtido por aplicação de MM sob o intermetálico Fe <sub>2</sub> Sc para diferentes tempos de moagem. ...	56
4.4 Dependência com o tempo de moagem dos parâmetros Mössbauer obtidos à TA: (a) das áreas da parte magnética ordenada e parte desordenada, (b) do desdobramento quadrupolar médio e dos deslocamentos isoméricos médios de cada distribuição, durante o processo de MM do intermetálico Fe <sub>2</sub> Sc (DI relativo ao Fe metálico). ...	57
4.5 (a) Espectros Mössbauer à 4.2 K e as correspondentes distribuições de campo hiperfino para diferentes tempos de moagem no sistema Fe <sub>2</sub> Sc. (b) Valores médios de campos hiperfinos magnéticos à TA e à 4.2 K. ...	58
4.6 Espectros Mössbauer obtidos por medidas in situ da amostra a-Fe <sub>2</sub> Sc nas temperaturas indicadas. No lado direito são mostradas as correspondentes distribuições quadrupolares. ...	60
4.7 Diagrama de calorimetria por varredura diferencial (DSC) do a-Fe <sub>2</sub> Sc usando uma razão de aquecimento de 5 °C/min. A temperatura de cristalização é	

de 525(10) °C.	...	61
4.8 Dependência da temperatura: (a) dos espectros Mössbauer e (b) do valor médio do campo hiperfino magnético do sistema a-Fe <sub>2</sub> Sc.	...	62
4.9 Variação do campo hiperfino reduzido com a temperatura reduzida ( $T/T_C$ , $T_C = 255$ K) comparado com as previsões teóricas para íons com $S = 1$ e $S = 5/2$ .	...	63
4.10 Dependência com a temperatura da susceptibilidade A.C. ( $\chi'$ ) do sistema a-Fe <sub>2</sub> Sc.	...	64
4.11 Espectros Mössbauer do amorfo a-Fe <sub>2</sub> Sc num campo magnético externo paralelo ao raio $\gamma$ de: 0, 1.0, 2.0 e 5.0 T.	...	65
4.12 Medidas por SQUID do sistema a-Fe <sub>2</sub> Sc a campo resfriado de 0 e 10 G.	...	66
4.13 Padrão de difração de raios X do pó cristalino inicial c-FeSc <sub>3</sub> , dos pós moídos para os tempos indicados e do material re-cristalizado.	...	68
4.14 Espectro RBS da amostra a-FeSc <sub>3</sub> .	...	69
4.15 Espectros Mössbauer e as correspondentes distribuições de campo hiperfino magnético: (a) à TA e (b) à 4.2 K do pó obtido por aplicação de MM sob o intermetálico FeSc <sub>3</sub> para diferentes tempos de moagem.	...	70
4.16 Dependência com a temperatura dos espectros Mössbauer in situ para as temperaturas que se indicadas.	...	73
4.17 Dependência com a temperatura: (a) das áreas e (b) do DI de cada dubleto nos espectros Mössbauer in situ da amostra a-FeSc <sub>3</sub> submetida à recozimento térmico.	...	74
4.18 Comparação entre os espectros Mössbauer obtidos à TA da amostra cristalina, da amostra amorfa e da amostra re-cristalizada.	...	75
4.19 Diagrama de calorimetria por varredura diferencial (DSC) do a-FeSc <sub>3</sub> usando uma razão de aquecimento de 5 °C/min. A temperatura de cristalização é		

de 450(10) °C.	...	75
4.20 Resistividade elétrica em função da temperatura para o amorfo a-FeSc <sub>3</sub> ....		76
4.21 Ajuste de Log $\rho$ em função de 1/T para amostra a-FeSc <sub>3</sub> baseado num modelo semiconductor.	...	77
4.22 Resistividade residual, $\rho_a$ , em função da temperatura.	...	78
4.23 Espectros Mössbauer in situ dos filmes Fe <sub>x</sub> Sc <sub>1-x</sub> preparados pela técnica de CV sobre um substrato a TA.	...	80
4.24 Dependência das áreas das diferentes componentes com a concentração x nos espectros Mössbauer in situ dos filmes Fe <sub>x</sub> Sc <sub>1-x</sub> preparados por CV sobre um substrato a TA.	...	81
4.25 Dependência dos DI (a) e DQ (b) das diferentes componentes com a concentração x nos espectros Mössbauer in situ dos filmes Fe <sub>x</sub> Sc <sub>1-x</sub> preparados por CV sobre um substrato a TA.	...	82
4.26 Dependência com a temperatura dos espectros Mössbauer do filme Fe <sub>0.50</sub> Sc <sub>0.50</sub> .	...	83
4.27 Dependência com a temperatura: (a) das áreas, (b) das larguras da linhas (LL), (c) dos desdobramentos quadrupolares (DQ) e (d) dos deslocamentos isoméricos (DI) das componentes dos espectros Mössbauer do filme Fe <sub>0.50</sub> Sc <sub>0.50</sub> .	...	84
4.28 Comparação entre os espectros Mössbauer in situ (a e b) e ex situ (c e d) do filme Fe <sub>0.50</sub> Sc <sub>0.50</sub> obtidos nas temperaturas indicadas.	...	85
4.29 Espectros Mössbauer in situ dos filmes Fe <sub>0.03</sub> Sc <sub>0.97</sub> e Fe <sub>0.04</sub> Sc <sub>0.96</sub> preparados sobre um substrato resfriado à 20 K. Para comparação colocou-se na parte inferior o espectro Mössbauer in situ do filme Fe <sub>0.08</sub> Sc <sub>0.92</sub> preparado sobre um substrato à TA.	...	86
4.30 Padrão de difração de raios X a ângulo rasante do filme Fe <sub>0.20</sub> Sc <sub>0.80</sub> . Na parte superior, para efeitos de comparação se tem o padrão do intermetálico		



mais próximo.	...	88
4.31 Espectros Mössbauer à TA: (a) in situ, (b) ex situ nos primeiros cinco dias e (c) após um mês seguintes à preparação dos filmes $\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}$ sobre substratos à TA.	...	89
4.32 Espectros Mössbauer ex situ à 4.2 K: (a) após os primeiros cinco dias e (b) após um mês da preparação dos filmes $\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}$ sobre substratos à TA.	...	90
4.33 Comparação entre os padrões de difração de raios X das soluções sólidas cristalinas e amorfas do sistema Fe-Sc obtidas por CV e MM, respectivamente.	...	92
4.34 Comparação dos espectros Mössbauer das soluções sólidas cristalinas e amorfas do sistema Fe-Sc obtidas por CV e MM, respectivamente: (a) à TA e (b) à 4.2 K.	...	93
4.35 Comparação dos deslocamentos isoméricos dos espectros Mössbauer das soluções sólidas cristalinas e amorfas do sistema Fe-Sc obtidas por CV e MM, respectivamente.	...	94
4.36 Espectro Mössbauer do filme de Ca/Fe com 10 % de Fe tomado à TA. As linhas pontilhadas representam as posições dos singletos correspondentes aos sítios: substitucional (S) e intersticial (I) obtidos a partir da ref. 47 para Fe implantado em Ca por IBMS. A escala de velocidades contém a correção devido ao DI da fonte.	...	97
4.37 Espectro Mössbauer do filme de Sc/Fe com 4 % de Fe tomado à TA. As linhas pontilhadas representam as posições dos singletos correspondentes aos sítios: substitucional (S) e intersticial (I) obtidos a partir da ref. 48 para Fe implantado em Sc por IBMS. A escala de velocidades contém a correção devido ao DI da fonte.	...	98
4.38 Dependência com a temperatura dos espectros Mössbauer do Fe diluído ao 4% em filmes de Sc/Fe preparados por CV sobre um substrato		

resfriado à 20 K. ...	99
4.39 Dependência com a temperatura dos parâmetros hiperfinos do Fe diluído nos filmes de Sc/Fe: (a) desdobramento quadrupolar, (b) largura de linha e (c) deslocamento isomérico. ...	100
4.40 Dependência com $T^{3/2}$ do desdobramento quadrupolar DQ do Fe diluído nos filmes de Sc/Fe. ...	101
4.41 Dependência da temperatura com o fator f do Fe diluídos em filmes Sc/Fe. ...	104
4.42 Espectro Mössbauer do filme de Y/Fe com 8 % de Fe tomado à TA. As linhas pontilhadas representam as posições dos singletos correspondentes aos sítios: substitucional (S) e intersticial (I) obtidos a partir da ref. 24 para Fe implantado em Y por IBMS. A escala de velocidades contem a correção devido ao DI da fonte. ...	105
4.43 Dependência com a temperatura (a) dos espectros Mössbauer do Fe e (b) dos parâmetros hiperfinos do Fe diluído ao 8% em filmes de Y/Fe preparados por CV sobre um substrato resfriado à 20 K. ...	106
4.44 Dependência com $T^{3/2}$ do desdobramento quadrupolar DQ do Fe diluído nos filmes de Y/Fe. ...	107
4.45 Dependência da temperatura com o fator f do Fe diluídos em filmes Y/Fe. ...	108
4.46 Espectros Mössbauer in situ para os filmes $Fe_{0.03}Pb_{0.97}$ e $Fe_{0.06}Pb_{0.94}$ medidos à 7 K. ...	109
4.47 (a) Espectros Mössbauer in situ para diferentes temperaturas e (b) dependência com a temperatura do DI de cada sub-espectro no filme $Fe_{0.06}Pb_{0.94}$ . ...	110
4.48 Dependência da temperatura com o fator f no filme $Fe_{0.06}Pb_{0.94}$ . ...	112
4.49 Comparação dos DI, à TA, nos sítios de Fe em amostras implantadas por IBMS (círculos e triângulos) e em filmes preparados por CV (estrelas). Os DI estão medidos em relação ao absorvedor e relativo ao Fe metálico. ...	114

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>Pág.</b>
3.1 Informação sobre o material inicial de moagem.	... 28
3.2 Informações relativas aos filmes preparados por CV.	... 35
4.1 Parâmetros hiperfinos do intermetálico $\text{Fe}_2\text{Sc}$ (amostra inicial a 0 h. de moagem).	... 55
4.2 Parâmetros hiperfinos associados aos dubletos dos espectros Mössbauer das amostras obtidas por MM do intermetálico $\text{FeSc}_3$ para diferentes tempos de moagem.	... 72
4.3 Resumo dos parâmetros hiperfinos dos filmes de Fe-Sc mais diluídos em Fe. ...	87

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas aumentou o interesse, tanto do ponto de vista tecnológico como científico, por materiais metálicos com estruturas desordenadas em fases metaestáveis, tais como as soluções sólidas amorfas. Estes sistemas possuem uma estrutura sólida sem ordenamento de longo alcance, embora esta não seja completamente aleatória se levarmos em conta a existência de uma ordem de curto alcance que vem das ligações químicas e da energia de coesão entre átomos vizinhos numa fase sólida. O interesse vem do fato de que muitas propriedades elétricas e magnéticas dependem justamente desta ordem de curto alcance que se estabelece independentemente da periodicidade da rede. Atualmente, os materiais amorfos são considerados como parte da classe de sólidos conhecidos como Materiais de Estrutura Artificial (MEA), tais como super-redes, quasicristais, ligas cristalinas metaestáveis, grânulos metálicos, etc. Pelas suas características, os MEA só podem ser obtidos no laboratório através de técnicas como: molecular-beam epitaxy (MBE), solidificação rápida, "vapor quenching", "sputtering", deposição seqüencial e moagem mecânica. Estes MEA apresentam graus

extra de liberdade, com os quais as propriedades físicas podem ser programadas variando de modo contínuo, por exemplo a temperatura de Curie, o deslocamento isomérico no efeito Mössbauer, entre outros parâmetros.

No presente trabalho usam-se duas técnicas na produção de ligas binárias metálicas, as quais são aplicadas, em particular, aos sistemas Pb-Fe, Ca-Fe, Y-Fe e Sc-Fe; de modo que se consegue estender os limites da solubilidade sólida conhecidos no equilíbrio termodinâmico.

A primeira técnica é conhecida como técnica de Moagem (BM-Ball Milling), que é usada na sintetização de estruturas metaestáveis. O nome provém do fato que BM usa geralmente bolas de grande energia, de aço endurecido, como ferramentas de moagem no interior de um "recipiente". A termodinâmica e fatores cinéticos que governam a formação das fases metaestáveis estão baseadas em Reações de Estado Sólido (RES), isto é em processos de difusão atômica isotérmicos. Se comparamos BM com as técnicas convencionais, baseadas no congelamento das fases líquidas ou gasosas, podemos ver que em BM, a fase precursora é um sólido ou uma mistura de sólidos cristalinos em lugar de líquido ou vapor. Uma vantagem desta técnica é que evita os pontos de fusão. Quando aplica-se BM sobre um composto intermetálico cristalino temos o processo conhecido como Moagem Mecânica (MM-Mechanical Milling). Neste caso para que a Reação de Estado Sólido de Amorfização (RESA) aconteça, é preciso que inicialmente energia seja armazenada no material na forma de defeitos, tais como: vacâncias, interstícios, deslocamentos e contorno de grãos, e/ou desordem atômica. De maneira que, a energia livre de Gibbs do sistema aumente até um estado superior de energia, onde a concentração de defeitos ou de desordem atômica atinja valores críticos, tornando possível a ocorrência de uma transição cristalina-amorfa. De outro modo, BM pode também ser aplicada diretamente a pós elementares cristalinos, recebendo nesse caso, o nome de "Mechanical Alloying" (MA). Os processos envolvidos em MA e em MM são diferentes. Quando se aplica MA à pós elementares, as bolas produzem fratura e

repetidas soldas à frio dos grãos, depois do que aparece no interior dos mesmos uma microestrutura laminar com interfaces separando um elemento do outro. A RESA ocorre nestas interfaces numa temperatura em que interdifusão dos dois metais, com calor negativo de mistura, fica cineticamente favorecida, obstruindo a nucleação e crescimento de fases cristalinas. À medida que o tempo de moagem aumenta a fração do material amorfo também aumenta, isto em consequência do aumento da espessura da solução sólida amorfa que constitui as interfaces. Neste trabalho conseguiu-se preparar com sucesso material amorfo, em forma de pó, por aplicação de MM nos intermetálicos  $\text{FeSc}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{Sc}$ . A transição cristalina-amorfa foi acompanhada através da Espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X. Apresentam-se também medidas, em função da temperatura, de resistividade elétrica, de susceptibilidade AC e de calorimetria, que permitem estimar a temperatura de cristalização.

A segunda técnica, conhecida como Codeposição do Vapor (VQD - Vapor Quenching Deposition) está baseada no congelamento rápido da fase do vapor dos elementos sob um substrato frio, em alguns casos à temperatura ambiente, e em outros à temperatura de Hélio líquido. Por este método obtiveram-se soluções sólidas cristalinas de Pb-Fe, Ca-Fe, Y-Fe e Sc-Fe, diluídas em Fe na forma de filmes com espessuras da ordem de 3000 Å, no interior de um criostato evaporador a uma pressão da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  mbar. Medidas por Espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  tiveram que ser feitas *in situ* devido à instabilidade de alguns filmes. Isto permitiu estudar os possíveis sítios não-equivalentes e as vizinhanças do Fe, e a sua tendência a ocupar sítios intersticiais ou substitucionais, bem como, os efeitos de recozimento (annealing). Também fizeram-se medidas Mössbauer *ex situ* para estudar o efeito de envelhecimento, e de difração de raios X em ângulo rasante para determinar a estrutura dos filmes.

## CAPÍTULO 2

### ALGUNS CONCEITOS SOBRE A TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE AMORFIZAÇÃO EM MA/MM.

#### 2.1 Introdução.

Os métodos convencionais de processamento de fases amorfas, tais como aqueles que provêm do congelamento rápido das fases líquidas ou gasosas, requerem taxas de resfriamento altas para poder evitar a nucleação e o crescimento de fases cristalinas. Por exemplo, as técnicas de resfriamento da fase fundida, como "melt-spinning" ou "splat-cooling", requerem taxas críticas da ordem de  $10^4$  à  $10^8$  K/s. Outras técnicas como VQ usam taxas da ordem de  $10^8$  à  $10^{10}$  K/s para poder condensar os átomos co-evaporados numa estrutura altamente desordenada, tal como a de um estado amorfo, em consequência da redução da mobilidade dos ad-átomos sobre a superfície do substrato frio. Na prática isto pode ser atingido na vizinhança dos pontos eutéticos. Em contra partida, técnicas baseadas em RES, tais como MA/MM, oferecem uma possibilidade de trabalhar com sistemas em fases fora do equilíbrio, onde os limites de solubilidade do

equilíbrio são estendidos, apesar da termodinâmica e cinética de amorfização em MA e em MM serem diferentes. Outra vantagem de técnicas como MA/MM é que permite trabalhar com elementos de diferentes pontos de fusão.

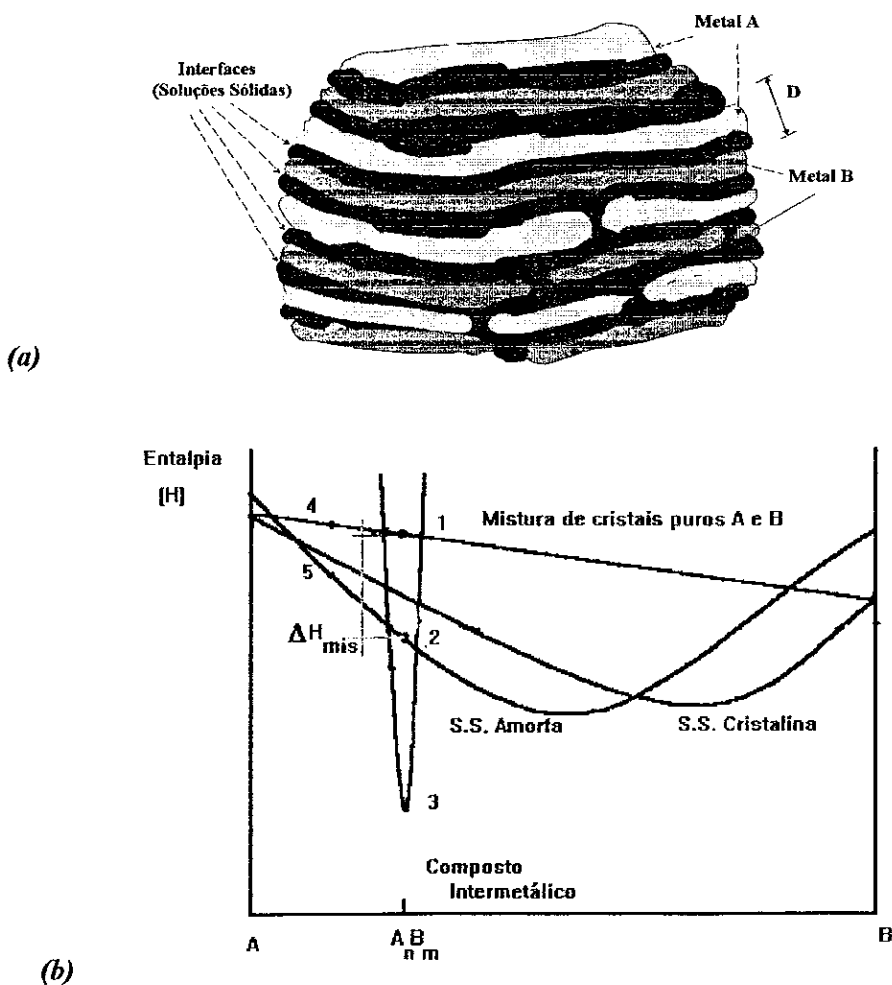
Além da amorfização, MA/MM tem a vantagem de poder ser usada no estudo de outros processos fora do equilíbrio, tais como soluções sólidas estendidas, desordem atômica, cristalização de ligas amorfas, nanocristais, quasicristais, e reações de decomposição.

## **2.2 Processo de Formação de Fases Amorfas por MA.**

No processo envolvido na MA, uma mistura de pós elementares de metais são submetidos a impactos compressivos com bolas de grande energia. Estes impactos sobre o material em pó, determinam a fratura repetida das partículas grandes e solda a frio das partículas pequenas que estão sendo geradas. Neste processo de moagem, a ruptura repetida das partículas permite exibir material sem contaminação do interior e introduz uma severa deformação plástica nas partículas, a qual facilita a formação de enlaces metalúrgicos nos pontos de contato<sup>1</sup> entre elas. Depois de certo tempo de moagem, uma microestrutura laminar de camadas alternadas dos elementos constituintes do material inicial começa a aparecer, resultando na formação de novas partículas compostas. Nesta situação, em certas condições locais de pressão e temperatura ativa-se um processo de difusão atômica nas interfaces, regiões de solda, que separam as camadas de metais puros (Fig. 2.1 a), gerando uma solução sólida amorfa. Para sistemas com entalpia de formação negativa, o estado inicial de mistura dos pós elementares corresponde a um estado superior de energia, de modo que, para uma temperatura suficientemente grande, mas menor que a temperatura de cristalização, o sistema pode atingir um estado de energia menor por uma Reação de Estado Sólido de Amorfização (RESA), a qual



envolve uma difusão rápida "anômala" nas interfaces das camadas alternadas no interior dos novos grãos. Schwarz e colaboradores<sup>2</sup> sugerem que o processo na RESA deve envolver uma difusão assimétrica grande entre os componentes, de modo que facilite a inibição de formação de fases cristalinas. Neste caso, os tempos envolvidos na RESA resultam ser menores que os tempos necessários para a formação e crescimento de fases cristalinas, e o processo é favorecido cineticamente por aumento do coeficiente de interdifusão.



*Fig. 2.1 (a) Visão esquemática da microestrutura laminar das partículas compostas depois de certo tempo de moagem. (b) Diagrama da entalpia hipotético para um sistema com entalpia de formação negativa no estado amorfo.*

Em consequência têm-se dois critérios para amorfização por RESA em MA:

1. O sistema deve ter entalpia de formação negativa. Isto constitui a força motriz ("driving force") para que a RESA aconteça.
2. A RESA deve acontecer limitada por uma restrição cinética ("kinetic constraint") devida aos coeficiente de difusão assimétricos.

A Fig. 2 (b) apresenta um diagrama hipotético das entalpias de formação negativa (relação ao valor da mistura) de um sistema metálico A-B nas suas diferentes formas estruturais em função da composição. Notam-se as curvas correspondentes a uma solução sólida amorfa, a uma solução sólida cristalina e a um suposto intermetálico  $A_nB_m$ . Pode-se notar que na composição estequiométrica correspondente ao intermetálico  $A_nB_m$  é possível, através de MA, fazer a transição ao estado amorfo, tal como de 1  $\rightarrow$  2. De maneira que:



sendo que  $\Delta H_{\text{mis}}$  é a força motora da reação.

Fora desta composição também será possível chegar a uma solução sólida amorfa nas composições em que a energia no estado amorfo seja menor que a correspondente à solução sólida cristalina, como por exemplo a transição 4  $\rightarrow$  5. Neste caso o processo fica favorecido energeticamente frente à possibilidade de formação de uma solução sólida cristalina.

### **2.2.1 Entalpia de Formação de uma Liga Amorfa segundo o Modelo de Miedema.**

O modelo de Miedema<sup>3</sup> está baseado no conceito de átomo "macroscópico", isto é, um volume elementar é atribuído a cada átomo metálico, como se fossem blocos rígidos, com propriedades semelhantes ao metal em volume. Com este modelo é possível, também, introduzir correções ao volume devido a uma liga metálica, pois o volume total é diferente daquele que vem da soma dos volumes dos metais constituintes.

Este modelo é interessante pela simplicidade, embora não tenha fundamento mecânico quântico. Sua construção é de natureza semi-empírica, que permite fazer algumas estimativas termodinâmicas relacionadas às Reações de Estado Sólido (RES) para Amorfização tais como o calor de formação de uma liga metálica cristalina ou amorfa, a temperatura de cristalização, entre outras aplicações.

O modelo de Miedema permite calcular o calor de formação de uma liga infinitamente diluída, e a partir daí, fazer algumas estimativas dos calores de formação de uma solução sólida cristalina e uma solução sólida amorfa. Como já foi mencionado anteriormente, o modelo considera os átomos de um ponto de vista macroscópico, como se fossem blocos metálicos; de maneira que uma liga binária é formada quando os blocos são obrigados a entrar em contato. As considerações de energia segundo este modelo são feitas em termos das interações que ocorrem nas interfaces entre átomos diferentes. Neste sentido, a variação da entalpia é uma medida do calor necessário na formação de uma liga A-B e como tal, neste modelo, existem duas contribuições: uma positiva, devido ao fato de que a densidade eletrônica  $\eta_{WS}$  através da fronteira entre duas células atômicas vizinhas ter que ser contínua, e outra negativa, que provem da diferença de eletronegatividade  $\phi^*$  dos elementos. Em relação ao termo positivo, este provém do fato que em geral dois átomos metálicos diferentes, tais como A e B, possuem diferentes densidades eletrônicas nas fronteiras de suas células atômicas. Numa liga, ao entrar em contato átomos diferentes, a descontinuidade desaparece em consequência da redistribuição da carga eletrônica, a qual se manifesta numa contribuição positiva na entalpia, isto é:

$$\Delta H_{A \text{ em } B} \propto Q(\Delta\eta_{WS})^{2/3}.$$

O outro termo negativo chamado de entalpia iônica provém da transferência de carga, sendo igual a:

$$\Delta H_{A \text{ em } B} \propto -P(\Delta\phi^*)^2.$$

A soma destes dois termos representa a contribuição química à entropia,  $\Delta H(\text{quím.})$ .

Para calcular a entalpia de formação de uma liga binária  $A_xB_{1-x}$  precisa-se fazer uma média ponderada sobre as contribuições à entalpia que provêm da formação da liga numa solução de A em B e outra de B em A, de maneira que:

$$\Delta H^{\text{for}}(A_xB_{1-x}) = x(1-x)(f_B^A \Delta H_{A \text{ em B}} + f_A^B \Delta H_{B \text{ em A}}), \dots\dots (2.1)$$

onde  $f_B^A$  é o grau pela qual um átomo A está rodeado por átomos B.

Desde que, segundo este modelo, a entalpia de formação apresenta-se nas interfaces, então considera-se que  $f_B^A$  está em conexão com as concentrações superficiais nos átomos A e B,  $c_A^s$  e  $c_B^s$ , definidos como:

$$c_A^s = x_A V_A^{2/3} / (x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3})$$

e \dots\dots (2.2)

$$c_B^s = 1 - c_A^s.$$

Para soluções aleatórias, tais como líquidos ou soluções sólidas totalmente desordenadas, têm-se:

$$f_B^A = c_B^s = 1 - c_A^s. \dots\dots (2.3)$$

Para soluções sólidas cristalinas ordenadas ou ligas cristalinas, Miedema propõe empiricamente a seguinte relação:

$$f_B^A = c_B^s (1 + 8 (c_A^s c_B^s)^2). \dots\dots (2.4)$$

Para soluções sólidas amorfas ou ligas amorfas com ordenamento de curto alcance, Miedema propõe :

$$f_B^A = c_B^s (1 + 5 (c_A^s c_B^s)^2). \dots\dots (2.5)$$

Em geral, para soluções cristalinas além do termo químico que se descreveu anteriormente é preciso considerar um termo elástico e outro estrutural. O termo elástico,  $\Delta H(\text{elast.})$ , provém do fato que, em soluções sólidas, átomos de diferentes tamanhos podem estar ocupando sítios equivalentes na rede, o que dá lugar a uma energia elástica adicional. Finalmente, o termo estrutural,  $\Delta H(\text{estrut.})$ , aparece em consequência da tendência dos metais de transição de cristalizar numa das principais

estruturas cristalinas B.C.C, F.C.C. e H.C.P. Resumindo para uma solução sólida cristalina a entalpia de formação possui três contribuições principais, isto é:

$$\Delta H(\text{sol. solid.}) = \Delta H(\text{quím.}) + \Delta H(\text{elast.}) + \Delta H(\text{estrut.}) \dots\dots (2.6)$$

Estes termos foram calculados só para soluções altamente diluídas por Miedema e colaboradores<sup>4,5</sup> para todas as possíveis combinações de metais de transição 3d, 4d e 5d.

Para uma liga amorfa, o termo químico é idêntico ao termo químico descrito anteriormente para uma solução sólida cristalina, desde que a ordem química de curto alcance seja a mesma; embora não existam os outros termos, elástico e estrutural, característicos só das estruturas ordenadas. Além do termo químico, numa solução amorfa existe um termo topológico,  $\Delta H_{\text{top}}$ , que provém da relativa desordem existente nela, comparável ao calor de fusão para líquidos. Este termo é estimado em:

$$\Delta H_{\text{top}} = 3.5 T_m \text{ (J/mol K)},$$

onde  $T_m = xT_{m,A} + (1-x)T_{m,B}$ , sendo  $T_{m,A}$  e  $T_{m,B}$  as temperaturas de fusão dos elementos A e B.

De modo, que para uma solução amorfa, a entalpia de formação pode ser escrita como:

$$\Delta H_{\text{amorfo}} = \Delta H(\text{quím.}) + 3.5 T_m \dots\dots (2.7)$$

Também é possível determinar a temperatura de cristalização  $T_c$  a partir da entalpia de formação de um buraco do mesmo tamanho do átomo menor,  $\Delta H_h^s$ , segundo a modificação feita por A.W. Weeber<sup>6</sup> à predição de Buschow<sup>7</sup>. Weeber encontrou semi-empíricamente a seguinte equação:

$$T_c = 5 \Delta H_h^s + 275, \dots\dots (2.8)$$

onde  $T_c$  está em K e  $\Delta H_h^s$  em kJ/mol.

Na descrição termodinâmica do processo físico usualmente considera-se mais a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$  que  $\Delta H$ . Pela sua natureza associada ao calor de formação da liga,  $\Delta H$ , não depende da temperatura, e depende só do sistema; entretanto,  $\Delta G$  depende da temperatura. Se levarmos em conta que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \dots\dots (2.9)$$

onde,  $\Delta S$  corresponde à variação da entropia, de maneira que para temperaturas suficientemente baixas comparadas com a temperatura de fusão do sistema, o termo negativo é desprezível.

O termo  $\Delta S$  possui duas contribuições: a entropia configuracional e a entropia vibracional, sendo a primeira mais importante. Para uma liga binária  $A_xB_{1-x}$  aleatória, na aproximação de solução sólida regular, têm-se:

$$\Delta S = -R (x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)),$$

onde  $R$  é a constante dos gases.

A temperatura ambiente e  $x = 0.50$ , o termo  $T\Delta S$  é da ordem 2 kJ/mol, desprezível em muitos casos.

### 2.3 Processo de Amorfização por MM.

No processo de amorfização que envolve a MM utiliza-se como material inicial um composto intermetálico, em forma de pó. A ideia básica da MM é induzir uma transição cristalina-amorfa (C-A) pela acumulação da energia que provém dos impactos das ferramentas de moagem (bolas de aço de grande energia) sobre o material, como requisito prévio à RES. Neste caso, a energia do composto intermetálico inicial deve ser aumentada, no mínimo, desde o estado da energia correspondente à fase de equilíbrio estável cristalino até o estado de equilíbrio metastável amorfo. Na Fig. 2 (b) seria a transição 3  $\rightarrow$  2.

O processo de acumulação de energia na realidade pode ser muito complicado. No MM existem diversas contribuições que ocorrem simultaneamente, e a acumulação de energia pode-se apresentar basicamente na forma de:

1. geração de defeitos, tais como: intersticiais, vacâncias, deslocamentos e de contorno de grãos,

2. geração de desordem atômica, e,
3. refinamento do tamanho do grão.

A força motora termodinâmica<sup>8</sup> da transição C-A no caso 1 e 2 apresenta-se em forma de desordem de sítios atômicos ou de geração de defeitos. No caso 3, a força motriz apresenta-se na forma de energia elástica devido à expansão da rede, possivelmente relacionada ao incremento da energia superficial dos cristalitos.

### 2.3.1 Influência da Desordem Atômica na RES.

A desordem durante o processo de amorfização de compostos intermetálicos representa um papel importante e precede a RES. Para amorfizar um composto intermetálico é preciso adicionar energia à ele, de maneira que a energia livre de Gibbs aumente. Esta energia adicional fica armazenada na rede, na forma de desordem por defeitos ou de desordem de sítios atômicos<sup>9</sup>. De maneira, que um critério inicial, geral, e razoável para uma transição da fase cristalina a uma fase amorfa (C-A) aconteça seria supor que:

$$\Delta G_c > \Delta G_a,$$

onde:  $\Delta G_c$  é a diferença da energia livre de Gibbs entre o estado cristalino ordenado e um estado excitado desordenado, e  $\Delta G_a$  é a diferença de energia livre de Gibbs entre o estado inicial ordenado e o estado final amorfo.

Como já foi dito na seção anterior, em temperaturas suficientemente baixas o último termo de (2.9) fica desprezível, de modo que:

$$\Delta H_c > \Delta H_a.$$

O termo  $\Delta H_c$  contém duas contribuições importantes que são as correspondentes aos termos químico e elástico:

$$\Delta H_c = \Delta H_c(\text{quím.}) + \Delta H_c(\text{elast.}),$$

neste caso não levamos em conta o termo estrutural, já que se assume que no processo de introdução ou geração de desordem o sistema retém sua estrutura inicial.

O termo  $\Delta H_a$  possui duas contribuições correspondentes ao termo químico e ao termo topológico que provém da perda da periodicidade translacional do sistema:

$$\Delta H_a = \Delta H_a(\text{quím.}) + \Delta H_a(\text{top.}).$$

Considerando que os graus de desordem química no composto desordenado e na liga amorfa são iguais, então, teremos:

$$\Delta H_c(\text{elast.}) > \Delta H_a(\text{top}) \text{ ou } \Delta H_c(\text{elast.}) > \rho \Delta H_a^f(\text{top}),$$

onde  $\Delta H_a^f(\text{top})$  é a parte topológica da variação de entalpia que acompanha o processo de fusão e  $\rho$  é uma constante estimada em 0.7.

O termo  $\Delta H_c(\text{elast.})$  depende da concentração de defeitos,  $c$ , ou do parâmetro de ordem de longo alcance,  $\eta$ , de Bragg-Williams, sendo que:

$$c = (1-\eta)(1-x)x,$$

este termo resulta ser máximo quando o parâmetro de ordem de longo alcance,  $\eta$ , de Bragg-Williams é zero. De maneira que:

$$\Delta H_c^{\text{máx.}}(\text{elast.}) > \rho \Delta H_a^f(\text{top}). \dots\dots\dots (2.10)$$

Esta desigualdade é considerada como uma condição geral de amorfização, a qual pode ser reescrita<sup>10</sup> em termos da razão das energias de ordem máximas elástica e química.

Os compostos binários podem ser divididos em função de suas temperaturas de ordem-desordem,  $T_{O-D}$ , em dois grupos: um deles, inclui os compostos binários com  $T_{O-D} > T_m$  e outro para os quais  $T_{O-D} < T_m$ . Aqueles que pertencem ao último grupo não são considerados como bons candidatos para uma transição cristalino-amorfa, porque estes sistemas podem se desordenar totalmente abaixo do ponto de fusão, aumentando sua temperatura, mas sem chegar a amorfizar. De outro lado, os sistemas para os quais  $T_{O-D} > T_m$ , possuem uma grande energia de desordem já que preferem fundir antes de se desordenar totalmente. Nestes sistemas é possível armazenar uma quantidade de energia, de modo que depois de atingir certo grau de desordem o sistema amorfiza numa temperatura menor que a temperatura de cristalização. Neste caso a

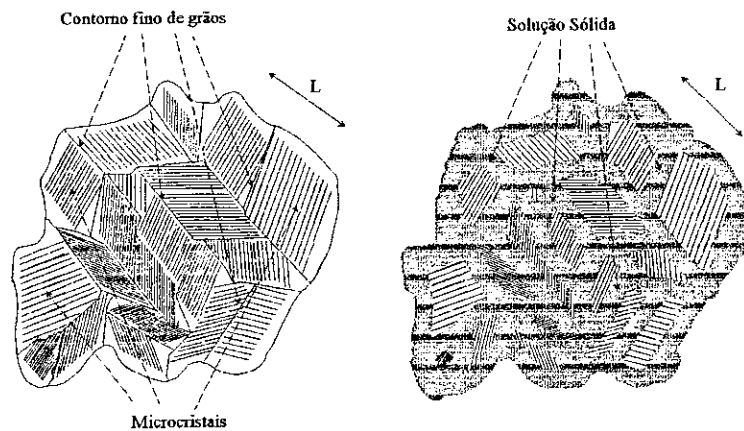


condição de amorfização para os sistemas com  $T_{O-D} > T_m$  transforma-se na seguinte condição:

$$(\Delta H^{\text{máx}}(\text{elast.})/\rho + \Delta H(\text{quím.}))/2R > T_m \dots\dots\dots (2.11)$$

### 2.3.2 Influência do Refinamento do Grão na RES.

O refinamento do grão, através de MM, constitui outra forma de armazenar energia no material em consequência da introdução de certo grau de instabilidade elástica na rede. Isto produz um aumento na energia superficial dos cristalitos, que permitem passar a um estado de energia superior<sup>11</sup>. L.E. Rehen e colaboradores<sup>12</sup> sugerem no caso do sistema  $Zr_3Al$  que transição C-A acontece na forma de uma transformação de primeira ordem ativada pela instabilidade elástica produzida durante o processo de amorfização por irradiação iônica, que é um processo também baseado numa RES.



*Fig. 2.2 Transformação dos contornos dos grãos e microcristais durante uma transformação de primeira ordem produzida pelo refinamento do grão.*

Em MM, o processo de moagem contínua sobre o material em pó (composto de intermetálico) produz a deformação plástica dos grãos, e conseqüentemente a redução do tamanho dos cristalitos. Esta deformação produz um aumento da densidade de

deslocações e de contornos de grãos até um limite, em que os microcristais atingem uma dimensão crítica. Nestas condições, a energia armazenada em consequência deste processo se converte na força termodinâmica motora que ativa a RES, de maneira que, uma transição de primeira ordem acontece nos contornos de grãos<sup>13</sup> (CG). Nesta situação, a largura dos contornos de grãos cresce até atingir um valor máximo e o tamanho dos cristalitos sofre uma queda adicional, como se pode observar na Fig. 2.2. Se o tamanho corresponde ao tamanho predito pelos modelos de "clusters amorfos"<sup>14</sup>, então esta transição pode ser considerada como uma transição C-A.

Esta transição pode ser descrita através da formação espontânea de uma camada de uma solução sólida nos contornos de grãos, semelhante à transição "wetting" de primeira ordem em interfaces gás-líquido. Serevryakov e colaboradores [Ref. 13] estimaram a energia livre relativa a partir de um modelo que leva em conta a mudança na espessura do contorno dos grãos. Eles encontraram a seguinte expressão para a energia livre relativa de um sistema  $A_\alpha B_\beta$ :

$$f = 1 - miV + 2mbi^{2/3} \sigma_{ac} \{1 + a_1 \exp[a_2(\alpha + \beta)^{1/3} (i^{1/3} - m^{-1/3} V^{-1/3})]\}, \dots \dots (2.12)$$

onde:

- $i$  é o número de moléculas no grão de tamanho reduzido,

- $m$  é o número de grãos por unidade de volume,

- $V$  é o volume de uma molécula  $A_\alpha B_\beta$ ,

- $b = (6\pi^{1/2}V)^{2/3}/\Delta g_V$ , é um parâmetro que depende do excesso de energia livre de uma solução sólida desordenada, que pode ser obtida a partir do modelo de Miedema,

- $a_1 = (\gamma_{CC}/2\gamma_{AC} - 1)$ , é um parâmetro que depende das energias superficiais nas interfaces que separam duas fases cristalinas ( $\gamma_{CC}$ ) e nas interfaces amorfa-cristalina ( $\gamma_{AC}$ ),

- $a_2$ , é um parâmetro de ajuste.

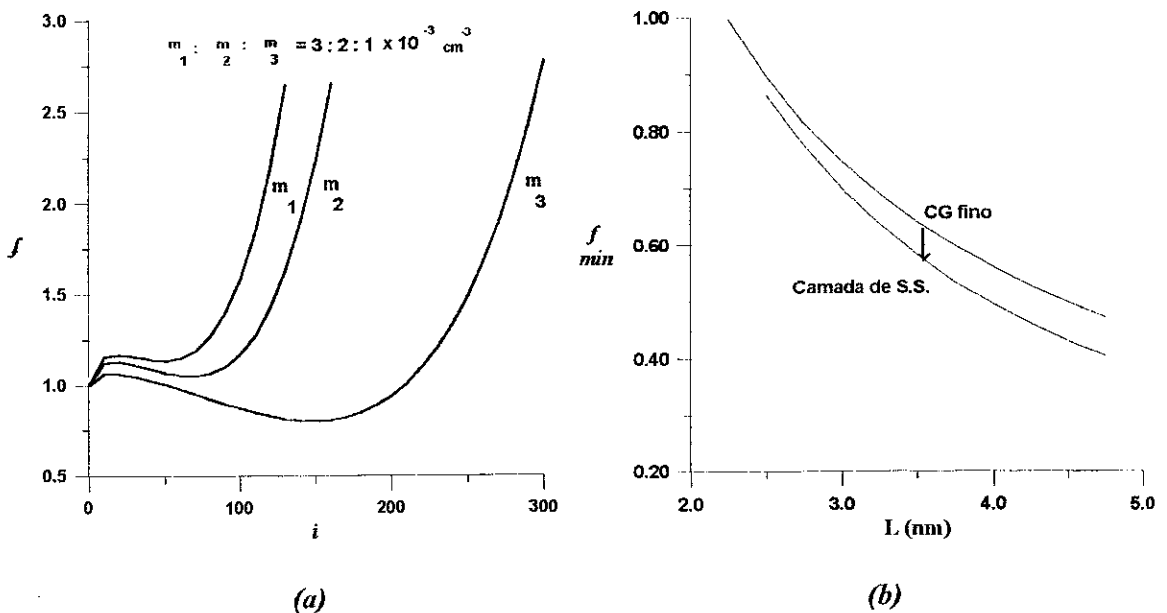
Com a finalidade de ilustrar o modelo anterior escolhemos como exemplo o sistema  $FeSc_3$ , para o qual temos os seguintes valores iniciais:

$\alpha = 1$ ,  $\beta = 3$ ,  $V(\text{Fe}) = 12\text{\AA}^3$ ,  $V(\text{Sc}) = 25\text{\AA}^3$ ,  $\gamma_{sv}(\text{Fe}) = 2550 \text{ erg/cm}^2$ ,  $\gamma_{sv}(\text{Sc}) = 1200 \text{ erg/cm}^2$ . Os valores dos volumes e das energias superficiais (interfaces sólido-vapor) foram tomados a partir do modelo semi-empírico para coesão em ligas<sup>15</sup>. A partir destes valores se obtém:

$V(\text{FeSc}_3) = 87 \text{\AA}^3$ , o volume de uma molécula do composto binário,

$\gamma_{cc} = 512 \text{ erg/cm}^2$ , onde levamos em consideração que frequentemente as energias superficiais nos contornos dos grãos em alto ângulo<sup>16</sup> são aproximadamente  $\gamma_{CG} \approx \gamma_{sv}/3$  (por simplicidade não levamos em conta o termo de mistura embora seja um termo a considerar),

$\gamma_{ac} = 230 \text{ erg/cm}^2$ , onde se assume que numa transição de primeira ordem  $\gamma_{ac} = \gamma_{ls}$ ; sendo que numa primeira aproximação<sup>17</sup>  $\gamma_{ls} \approx 0.15 \gamma_{sv}$ .



*Fig. 2.3 (a) Variações da energia livre relativa  $f$  do sistema  $\text{FeSc}_3$  com o número de moléculas  $i$  no grão para diferentes valores da densidade de grãos  $m$ . (b) Variações do valor de  $f$  mais estável com a distância  $L$  entre os centros de dois grãos vizinhos.*

A Fig. 2.3 (a) apresenta as variações de  $f$  para o sistema FeSc<sub>3</sub> com o número  $i$  de moléculas no grão para diferentes valores da densidade de grãos. Nota-se a presença de um valor mínimo de  $f$  para cada  $m$ , o qual corresponde ao valor mais estável. Supondo que na transição de primeira ordem, que leva à formação de uma camada de solução sólida (S. S.) entre os grãos, a densidade dos grãos não muda, mas se reduz o tamanho dos grãos, então a densidade  $m$  pode ser escrita como:

$$m = \frac{1}{\left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{L}{2}\right)^3\right)},$$

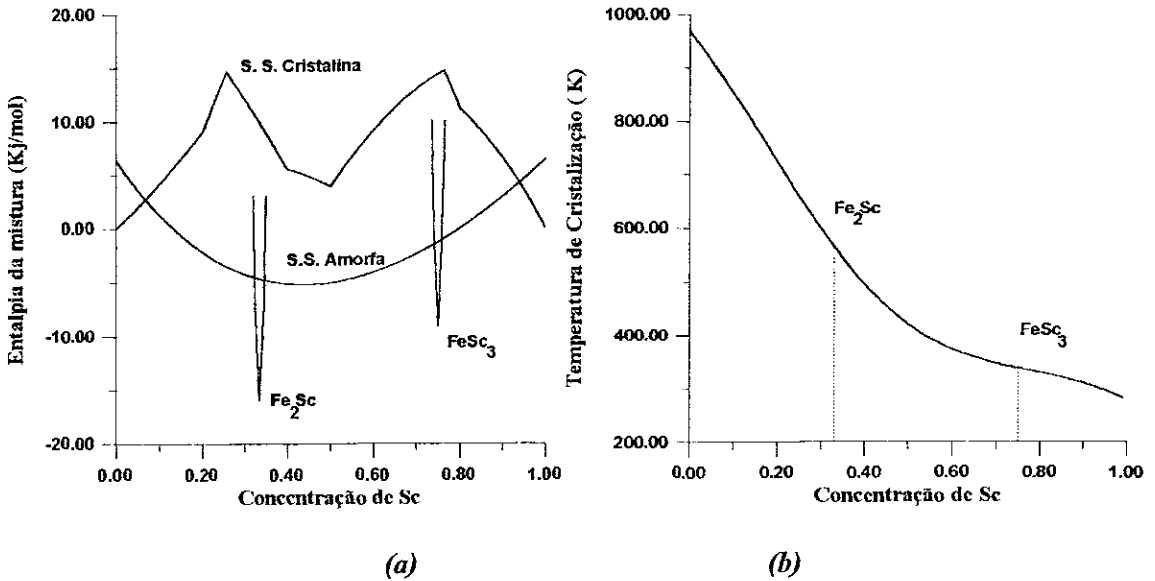
onde  $L$  corresponde à distância entre dois grãos vizinhos e por sua vez ao dobro do raio de um grão, quando o CG é fino. Esta relação permite encontrar a dependência entre  $f_{min}$  e  $L$ , a qual se apresenta na Fig. 2.3 (b). Nota-se que à medida que o tamanho do grão se reduz,  $L$  também diminui, e a energia livre relativa aumenta sobre a curva superior (com CG fino) até que o incremento de energia resulte tão grande que uma opção como a curva inferior (com uma camada de S.S. entre grãos) seja possível. Nesta situação aconteceria a transição C-A.

## 2.4 Aplicações do Modelo de Miedema.

### 2.4.1 Sistema Fe-Sc.

A Fig. 2.4 (a) apresenta predições do calor de formação das soluções sólidas Fe-Sc em função da concentração de Sc, feitas usando o Programa de A.K. Niessen e colaboradores<sup>18</sup> baseado no modelo de Miedema. Observa-se que para concentrações de Sc entre 0.09 e 0.90 o sistema Fe-Sc apresenta uma tendência a amorfizar. Para concentrações de Sc abaixo de 0.09 o sistema pode apresentar uma tendência a uma solução sólida cristalina de Fe-Sc ou a uma solução sólida de Sc numa matriz BCC de Fe. Analogamente, para concentrações maiores que 0.95 de Fe o sistema deve apresentar

uma tendência a uma solução sólida cristalina de Fe-Sc ou a uma solução sólida de Fe numa solução sólida HCP de Sc.



*Fig. 2.4 (a) Diagrama da entalpia de formação para o sistema metaestável Fe-Sc em função da concentração do Sc. (b) Dependência da temperatura de cristalização com a concentração do Sc.*

Os pontos desta curva foram estimados a partir das relações (2.6) e (2.7) assumindo soluções sólidas estatisticamente desordenadas.

A Fig. 2.4 (b) mostra o comportamento da temperatura de cristalização estimada segundo este modelo em função da concentração de Sc. O modelo de Miedema prediz as temperaturas de cristalização para os sistemas amorfos  $FeSc_3$  e  $Fe_2Sc$  em valores de 340 K e 560 K, respectivamente.

#### 2.4.2 O Sistema Fe-Y.

Cálculos semelhantes baseados no mesmo modelo descrito acima foram feitos para soluções sólidas cristalinas e amorfas. A fig. 2.5 (a) mostra estes resultados, indicando que no intervalo compreendido entre 0.05 e 0.95 de concentração de Y, o

sistema tem a possibilidade de amorfizar. Fora deste intervalo o sistema deve apresentar comportamento de soluções sólidas cristalinas uma vez que a entalpia da mistura para a fase amorfa resulta ser maior.

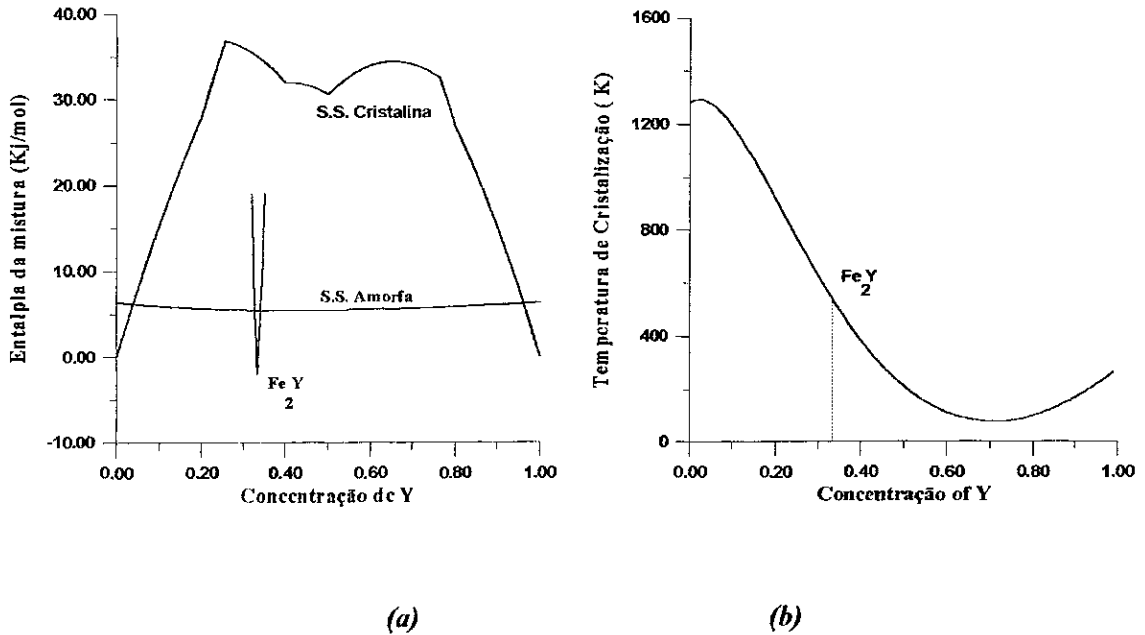


Fig. 2.5 (a) Diagrama da Entalpia de Formação para o sistema metaestável Fe-Y em função da concentração do Y. (b) Dependência da Temperatura de Cristalização em função da concentração do Fe.

A Fig. 2.5 (b) apresenta o comportamento da temperatura de cristalização em função da concentração de Fe. Nota-se que para o composto Fe<sub>2</sub>Y a temperatura predita é 570K.

## 2.5 Critério do Poço Eutético na Formação de Ligas Amorfas.

Os processos de amorfização descritos nas seções anteriores referem-se à inibição de formação de fases cristalinas nas interfaces, nos contornos de grãos, ou seja,

nos pontos onde o regime de nucleação heterogênea é freqüente. Usando este fato, Cahn e colaboradores<sup>19</sup> sugerem que a amorfização por reações sólidas e por resfriamento rápido poderiam ser manifestações da mesma transformação de primeira ordem. Isto é, a amorfização poderia resultar como consequência da instabilidade inelástica no sistema abaixo da temperatura de transição, do mesmo modo que um líquido pode resultar da instabilidade no ponto de fusão.

Um critério conhecido na obtenção de ligas amorfas por resfriamento rápido (RR) de uma fase líquida ou gasosa é trabalhar com concentrações perto das correspondentes aos pontos eutéticos no diagrama de fase de equilíbrio (DFE). De maneira que a produção de amorfos ou vidros metálicos por RR é melhor descrita por  $T_g/T_e < 1$ ; onde  $T_g$  e  $T_e$  são as temperaturas de transição amorfa ou vítrea, e eutética, respectivamente. Acima de  $T_e$  o líquido é termodinamicamente estável, ao passo que abaixo de  $T_g$  o líquido atinge uma estabilidade cinética. Isto define um intervalo de temperaturas,  $T_g < T < T_e$ , no qual o líquido é vulnerável à cristalização; se  $T_g/T_e$  aumenta, então a possibilidade de cristalização diminui em favor da formação de fases amorfas.

O critério do poço eutético pode ser generalizado para o caso de amorfos metálicos produzidos por reações de estado sólido a partir da construção de um diagrama de fase meta-estável (DFME) adequado, tal como o proposto por R.J. Highmore e colaboradores<sup>20</sup>. Supondo que o uso de uma determinada técnica de amorfização, por exemplo MM, consegue suprimir a formação de compostos intermetálicos, então é possível superpor um ponto eutético meta-estável sobre o DFE por extensão das linhas "liquidus" e "solvus". Highmore<sup>21</sup> supõe que esta situação acontece por um incremento da interação atrativa entre os átomos numa liga metálica líquida; de maneira que, o intervalo de temperaturas,  $T_e < T < T_g$ , definirá uma região onde a liga metálica líquida pode virar uma solução sólida amorfa. Portanto, a amorfização através de RESA será melhor descrita pelo critério  $T_g/T_e > 1$ . A Fig. 2.6

apresenta uma construção do DFME do sistema Fe-Sc a partir do DFE, segundo o modelo de Highmore. Nota-se que com isto se consegue estender o intervalo de amorfização ao aumentar a largura da região eutética, também pode-se observar que esta proposta está de acordo com o intervalo de amorfização obtido segundo o modelo de Miedema (ver Fig. 2.4 (a)).

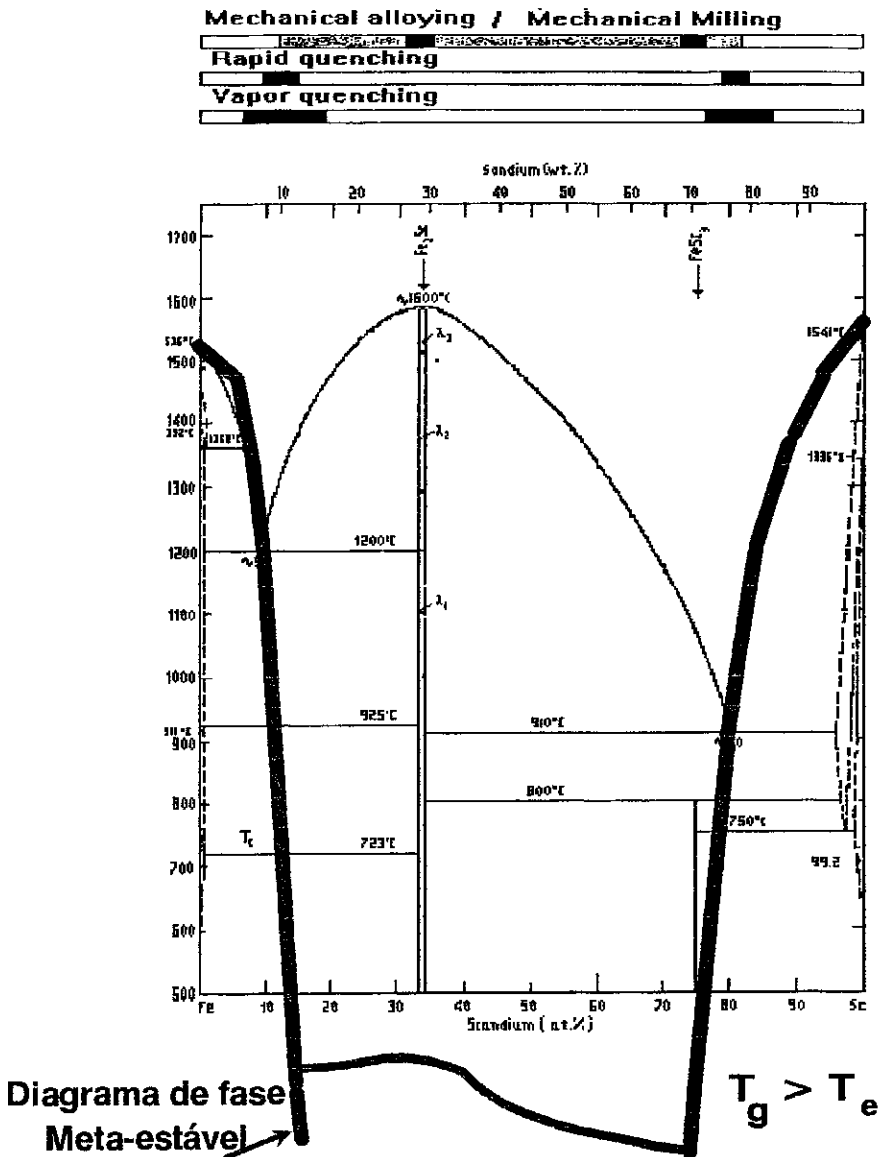
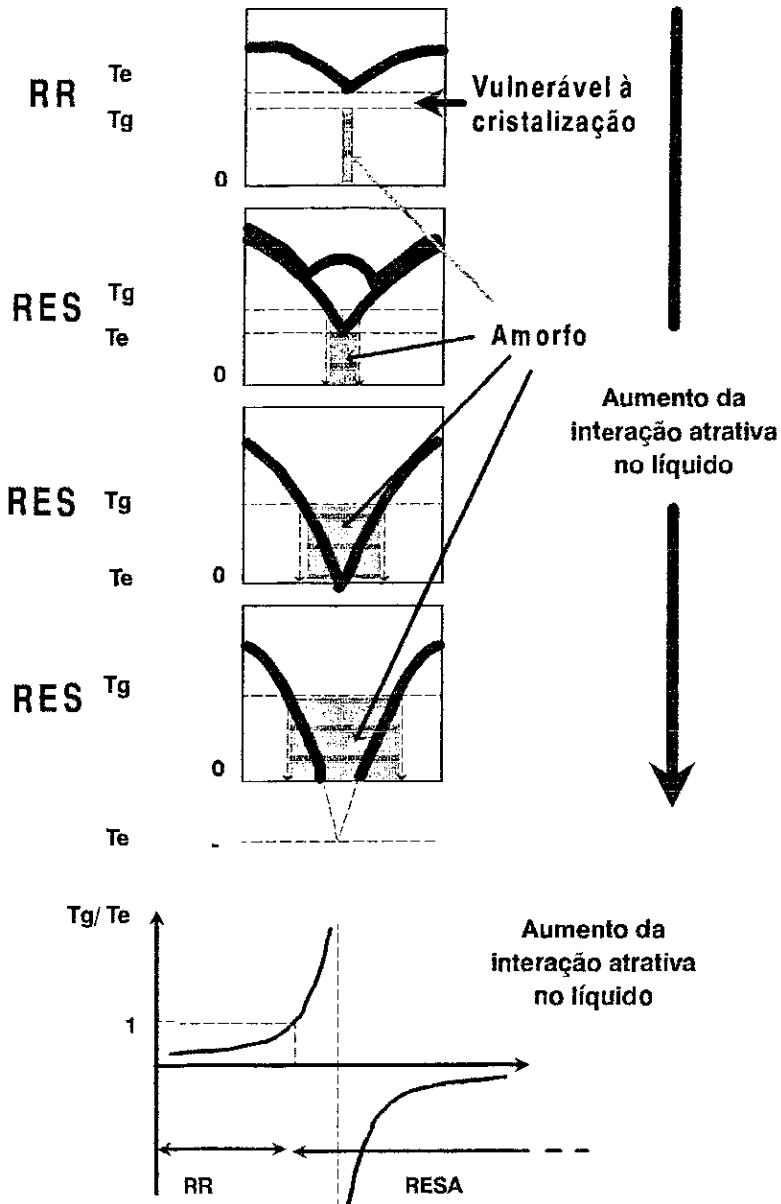


Fig. 2.6 Construção do diagrama de fase de fora de equilíbrio do sistema Fe-Sc segundo ao modelo de Highmore.



A Fig. 2.7 mostra que o aumento da razão  $T_g/T_e$ , de valores negativos a valores positivos está relacionado com o aumento da interação atrativa dos átomos no líquido.



*Fig. 2.7 Possível Evolução esperada para o diagrama de fase meta-estável quando a interação atrativa no líquido aumenta (Ref. 21).*

A região próxima a  $T_g = T_e$  poderia ser interpretada como uma fronteira entre dois regimes de nucleação heterogênea, um deles predominante nos processos de amorfização por RR -a nucleação de estado estacionário<sup>22</sup>- e o outro, predominante nos processos de amorfização por RES -a nucleação transitória [ref. 20]-.

## 2.6 Soluções Sólidas com Fe Diluído.

Sistemas binários com limite de solubilidade na faixa de baixas concentrações de Fe oferecem a possibilidade de estudar a tendência dos íons de Fe de ocupar sítios intersticiais ou substitucionais. Estudos do efeito Mössbauer do Fe se difundindo rapidamente num filme fino de Y, reportados por J.S. Carpenter e colaboradores<sup>23</sup>, permitem associar a difusão rápida a um mecanismo de difusão substitucional-intersticial combinado. Segundo o modelo, os átomos de Fe apresentam uma preferência pelos sítios substitucionais, onde eles se difundem mais lentamente, enquanto que uma pequena fração de íons de Fe em sítios intersticiais se difunde mais rapidamente. Conseqüentemente nas medidas Mössbauer predominaram as informações correspondentes aos sítios de Fe substitucionais. No presente trabalho, usando técnicas como VQD, conseguimos preparar soluções sólidas de Fe-M (M = Y, Sc, Ca, Pb) com Fe diluído (4% no mínimo). Se espera observar propriedades de difusão do Fe diferentes nas soluções sólidas diluídas, pois os íons de Fe aliás devem manter uma ordem de curto alcance, correspondente à liga de Fe-M. Adicionalmente, um outro problema que é necessário levar em consideração, é a possibilidade de precipitação devido aos limites de solubilidade sólida dos sistemas.

Uma comparação pode ser feita com resultados que provêm de outras técnicas como "In-Beam Mössbauer Spectroscopy" (IBMS), que trabalha sem levar em

consideração os limites de solubilidade. Esta técnica combina a excitação Coulombiana direta do estado Mössbauer de 14.4 Kev em  $^{57}\text{Fe}$  com implantação por recuo ("recoil implantation") no material desejado. A diferença entre a técnica de VQD e IBMS é que com esta última consegue-se implantar íons de Fe em concentrações abaixo de uma parte por milhão, independente da solubilidade do sistema, além também da possibilidade de fazer medidas, logo após a produção do sistema (ao redor de cem nanossegundos). Isto permite estudar o estado, tal como foi implantado; de maneira que não seja possível separar a implantação do elemento sonda, do processo de medição. A IBMS oferece portanto a vantagem de isolar os íons de Fe, implantados num sítio intersticial ou num sítio substitucional, dentro de um raio da ordem de  $10^{-6}$  m. Com isto elimina-se a possibilidade de precipitação do Fe, de formação de "clusters", ou de migração à superfície. Em alguns casos poderia ocorrer a presença de íons de Fe em sítios com defeitos introduzidos na matriz pela própria natureza da técnica, porém tratando-se de metais estes defeitos relaxam muito rápido e não foram observados por IBMS.

A implantação de Fe por IBMS em metais, nos quais o Fe tem um limite de solubilidade, mostra através dos espectros Mössbauer dois componentes principais. Estes componentes são diferenciados pelas densidades eletrônicas. Geralmente a componente que possui maior densidade eletrônica mostra uma marcante dependência com a temperatura de um ou mais parâmetros Mössbauer, tais como a intensidade de linha, a largura de linha, ou parâmetros hiperfinos. Esta rara dependência com a temperatura não pode ser associada ao comportamento térmico normal de uma impureza substitucional, embora reflita um estado dinâmico diferente, que somado ao valor superior da densidade eletrônica é associado aos sítios intersticiais. Conseqüentemente, a componente com menor densidade eletrônica e comportamento térmico convencional corresponde aos sítios de Fe substitucionais. Por exemplo no caso de  $^{57}\text{Fe}$  implantado numa matriz de Sc, os espectros Mössbauer mostram duas componentes: um singlete associado a um sítio substitucional e um dublete associado a um sítio intersticial de Fe. Ao aumentar a

temperatura observa-se uma rápida diminuição nas intensidades e um aumento da largura das linhas deste dubleto, o que é interpretado como uma anômala difusão rápida do Fe em sítios intersticiais. Um resultado semelhante é obtido por D. Riegel e colaboradores<sup>24</sup> para o caso de  $^{57}\text{Fe}$  implantado numa matriz de Y. Eles encontraram que a maioria de íons de Fe ocupam sítios intersticiais, de acordo com uma difusão intersticial rápida. Uma diferença pode ser observada com resultados que provêm do caso do  $^{57}\text{Fe}$  implantado em Pb onde somente é observado um sítio, que é associado a um sítio intersticial de difusão intersticial rápida. Em todos estes casos as impurezas de Fe possuem alta difusividade em comparação com a auto-difusão nesses metais, característica que pode ser estendida aos metais dos grupos: titânio ( $\alpha\text{-Ti}$ ,  $\alpha\text{-Zr}$ ), escândio (Sc, Y), metais IVB (Sn, Pb) e semicondutores (Si, Ge). Aparentemente existe uma correlação entre a baixa solubilidade dos átomos e a alta difusividade.

## CAPÍTULO 3

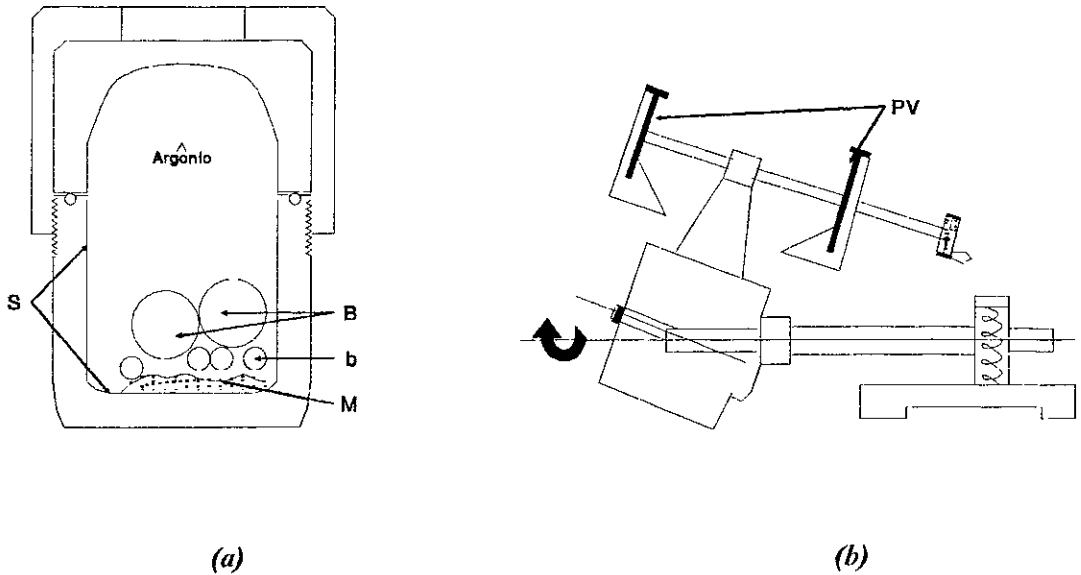
### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Técnica de Moagem.

##### 3.1.1 Introdução.

A técnica de moagem (BM - Ball Milling ) é uma técnica usada na produção de ligas metálicas amorfas, que não envolve necessariamente uma passagem pelas fases líquidas ou gasosas. Esta é uma diferença em relação às técnicas convencionais como "melt spinning", congelamento de vapor ou "sputtering". Como foi dito no capítulo anterior, a BM converte-se em MA quando se aplica a uma mistura de pós elementares e em MM quando é aplicado sobre um composto intermetálico ou uma solução sólida cristalina. A BM é uma técnica completamente diferente que geralmente usa bolas de aço endurecidas ou de W-C, no interior de um vial cilíndrico de mesmo material, montado no porta-vial (PV) de um quadro vibrante como é mostrado na Fig. 3.1. As bolas grandes (B) servem para quebrar os grãos maiores e as bolas pequenas (b) para uniformizar a moagem do material (M). Durante o processo de moagem o material fica exposto às

forças compressivas altamente energéticas, as quais geram condições particulares de pressão e temperatura na amostra, responsáveis pela amorfização do material. Pelas características das outras técnicas baseadas no congelamento rápido só é possível obter material amorfo com pequenas espessuras, entretanto usando BM é possível a produção de material amorfo em grande quantidade.



**Fig. 3.1** Desenho de uma máquina de moagem. (a) Vial cilíndrico e (b) Quadro vibrante.

### 3.1.2 Preparação de amostras.

MM foi aplicado sobre os intermetálicos  $\text{Fe}_2\text{Sc}$  e  $\text{FeSc}_3$ . O material cristalino inicial foi preparado fazendo uso de um forno à arco seguido de um recozimento a uma temperatura selecionada dentro do diagrama de fase de equilíbrio (DFE), durante 5 dias. MM foi aplicado fazendo uso de aparelhos para moer de quadro vibrante. As amostras foram colocadas no interior do vial, junto com bolas de moagem, e fechadas numa atmosfera de argônio, com a finalidade de evitar uma possível oxidação do material. A tabela 3.1 apresenta informações sobre a quantidade de material (m), a temperatura de

recozimento ( $T_a$ ), o número de dias usado na homogeneização do material (d), a proporção de pesos das bolas com respeito a do material (p), o volume do recipiente (V) e o tempo máximo de moagem usado ( $t_{máx}$ ) para cada intermetálico processado.

*Tabela 3.1*  
*Informação sobre o material inicial de moagem*

Intermetálico	m (g)	$T_a$ (°C)	d (dias)	Aparelho de moagem	p	V (cm <sup>3</sup> )	t (h)
Fe <sub>7</sub> Sc	6	900	4	RENARD	8 : 1	170	116
FeSc <sub>3</sub>	4.2	720	5	SPEX-8000	5 : 1	85	60

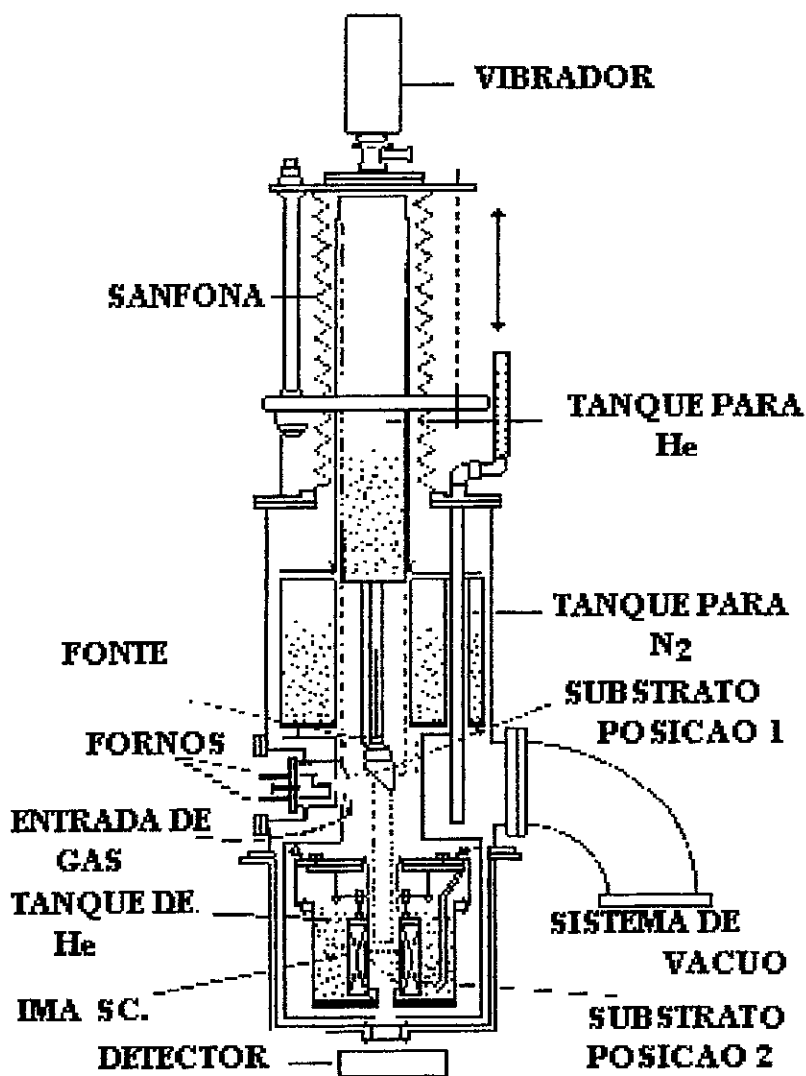
## 3.2 Congelamento do Vapor.

### 3.2.1 Introdução.

O congelamento de vapor é uma técnica baseada, como o nome sugere, no congelamento sobre um substrato frio, do vapores produzidos ao esquentar os materiais em temperaturas suficientemente altas. Esta técnica envolve geralmente elevadas taxas de resfriamento, da ordem de  $10^{10}$  K/s, comparadas com outras técnicas como "melt-spinning" na qual pequenas gotas de líquido são congeladas (quenched) à razão de  $10^6$  K/s. Com estas elevadas taxas de resfriamento é possível reduzir rapidamente a mobilidade atômica no substrato frio, limitando a difusão térmica, do mesmo modo que permite absorver o calor de condensação sem alterar significativamente a temperatura do substrato. A natureza e acabamento superficial do substrato são muito importante devido à sua grande influência nas propriedades dos filmes depositados sobre ele. Em nosso caso, usamos a Co-deposição do Vapor (CVQ) de dois metais geralmente "imiscíveis", a qual permite inibir de modo mais efetivo a mobilidade atômica no substrato; sendo por tanto

importante para produzir materiais amorfos. Esta técnica é usada no presente trabalho para preparar soluções sólidas de Fe-Sc e Fe-Y, assim como fases diluídas de Fe em Sc, Y, Ca e Pb.

### 3.2.2 Criostato-Evaporador.



*Fig. 3.2 Sistema Criostato-Evaporador para preparação e análises in situ de filmes.*

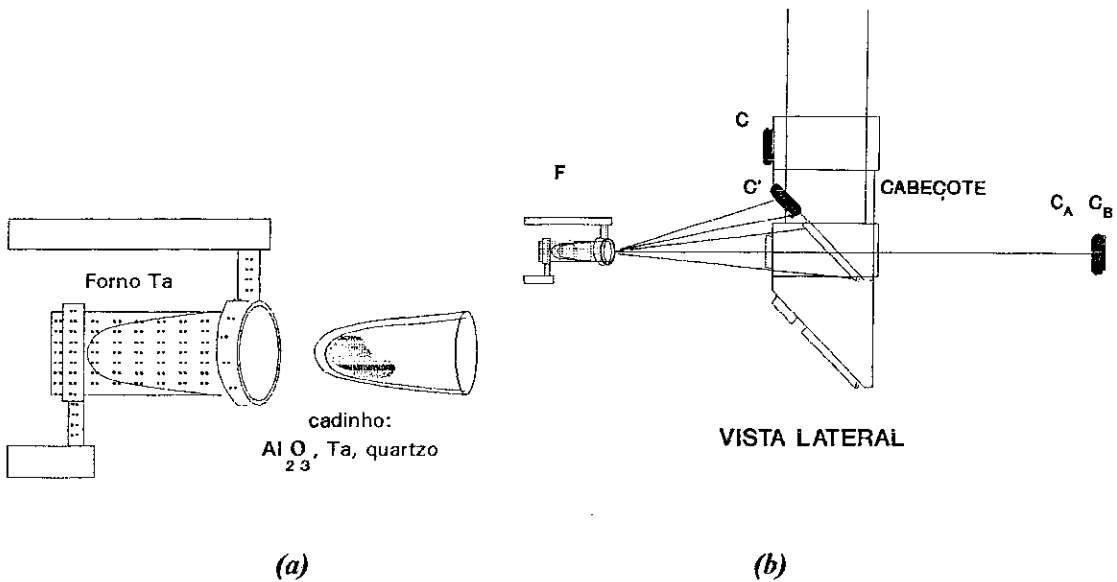


A Fig. 3.2 apresenta o esquema do criostato-evaporador utilizado em nosso trabalho, que permitiu estudar sistemas nas faixas de concentrações "imiscíveis". Este equipamento permite fazer medidas por Efeito Mössbauer, com aplicação inclusive de campo magnético externo de até 8 T, e resistividade elétrica, no intervalo de temperatura de 4 a 370 K, sem manipulação da amostra, isto é *in situ*. O criostato-evaporador é composto de 4 partes:

- 1.- Sistema de Ultra Alto Vácuo.
- 2.- Sistema Criogênico.
- 3.- Sistema Evaporador.
- 4.- Sistemas de Medidas *in situ*.

O Sistema de Ultra Alto Vácuo (UHV) usado, possui uma alta velocidade de bombeamento. O sistema consiste de uma bomba mecânica e uma difusora, com vazão de 1250 l/s, a qual utiliza uma armadilha a nitrogênio líquido. Não obstante o grande volume da câmara de vácuo, é possível atingir com facilidade vácuos de  $1 \times 10^{-7}$  Torr, mesmo quando o sistema está a temperatura ambiente, descendo até  $1 \times 10^{-8}$  Torr após abastecer o criostato com He líquido. Também usou-se um medidor de vácuo, que além de medir o vácuo na saída da câmara permite determinar as pressões parciais dos gases residuais e vapores orgânicos diversos.

O Sistema Criogênico é composto por 2 tanques de  $N_2$  líquido, um superior usado como blindagem térmica e outro na posição inferior que contém a bobina supercondutora. Além desses dois tanques, há um terceiro tanque pequeno para He líquido, disposto como um inserte no conjunto. Na extremidade se encontra o suporte para o substrato, o qual está em conexão com o tanque-reservatório de He através de um capilar.



*Fig. 3.3 (a) Esquema do forno resistivo e do cadinho usado na evaporação do material e (b) vista lateral do cabeçote na posição da câmara de evaporação.*

O Sistema Evaporador consiste de dois fornos resistivos de Ta, dispostos de modo que os vapores passam por três obturadores: um interno de Mo, que atua como refletor térmico, um segundo de Cu refrigerado à água e um terceiro também de Cu refrigerado a  $N_2$  líquido, do qual se falou anteriormente. O material de cada elemento a ser evaporado é inserido num cadinho, o qual é colocado no forno, tal como se mostra na Fig. 3.3 (a). Os cadinhos utilizados podem ser de alumina ( $Al_2O_3$ ), Ta ou quartzo, e sua escolha depende da natureza dos materiais a evaporar. Os fornos são alimentados por duas fontes de correntes, trabalhando no intervalo de 50 a 120 amp. e 1 a 2 volts. O material evaporado é condensado sobre um substrato de Kapton, o qual está disposto sobre um porta-substrato que fica no cabeçote da extremidade inferior do inserte (Fig. 3.3 (b)). O cabeçote é feito de Cu e sobre ele estão ancorados dois sensores de temperatura, um de Ge, para medidas de temperatura até 40 K, e outro de Pt para o

intervalo de 40 a 370 K. Além dos sensores térmicos o cabeçote contém um resistor de 500  $\Omega$  usado para aquecer a amostra, nas medidas em função da temperatura.

### 3.2.3 Preparação dos Filmes.

A preparação de um filme requer uma atenção especial para garantir a qualidade do mesmo evitando problemas de homogeneidade, de aderência, e de contaminação com os gases residuais do criostato. As sequências de operações seguidas na preparação de um filme no criostato-evaporador são:

1.- Focalização dos fornos, com a finalidade de obter uma boa homogeneidade ao longo do plano do substrato. A divergência dos feixes depende da pressão de vapor de cada um dos elementos e em alguns casos pode acontecer que de cada cem partes evaporadas apenas uma é condensada sobre o substrato.

2.- Controle da composição, com a finalidade de determinar previamente a composição química da fase a ser formada. Para isso utilizam-se cristais osciladores de quartzo, os quais possuem uma sensibilidade para detecção de pequenas quantidades de massa, baseados nas propriedades piezoelétricas. Estes cristais apresentam uma frequência de ressonância em 5 MHz. A variação na frequência devido à massa depositada sobre ele é dada pela expressão<sup>25</sup>:

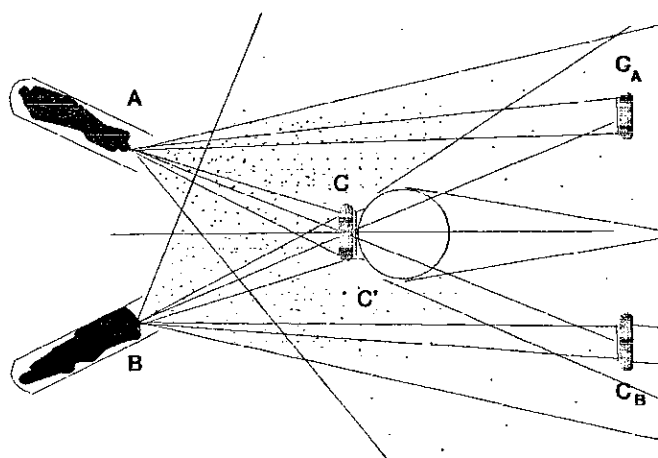
$$\Delta f = - 1.8 \times 10^{-8} (\text{g/cm}^2) m/A = - 1.8 \times 10^{-8} (\text{g/cm}^2) t \langle \rho_{\text{filme}} \rangle, \dots\dots (3.1)$$

onde: m é a massa, A é a área, t é a espessura e  $\langle \rho_{\text{filme}} \rangle$  é a densidade média do filme.

Para programar a preparação de um filme é preciso determinar as correntes necessárias para alimentar cada um dos fornos, de maneira que as taxas de deposição de cada um dos feixes do vapor metálico conservem a composição química da fase desejada. No caso do sistema  $A_x B_{(1-x)}$  a relação entre as variações de frequência é dada por:

$$\frac{\Delta f^A}{\Delta f^B} = \frac{x}{(1-x)} \frac{M^A}{M^B}, \dots\dots (3.2)$$

onde:  $M^A$  e  $M^B$  são os pesos atômicos dos elementos A e B, respectivamente. Para fazer este controlee usa-se quatro cristais de quartzo, dispostos tal como se indica na Fig. 3.4, correspondentes a uma vista superior. Nesta Figura, C corresponde ao chamado cristal central usado para determinar a composição nominal do sistema que se deseja preparar, de acordo com a relação (3.2). C' é o cristal mais perto da amostra usado para acompanhar a deposição e verificar se a taxa se mantém constante.  $C_A$  e  $C_B$  são cristais localizados na parte posterior, e usados para controlar a evaporação de cada cadinho.



### VISTA SUPERIOR

*Fig. 3.4 Corte Transversal da câmara de evaporação visto da parte superior*

Na Fig. 3.3 (b) se apresenta uma vista lateral da disposição dos fornos e dos cristais, nela pode-se observar duas posições para o cabeçote, uma usada para determinar a composição nominal do sistema a preparar (C) e a outra, para a deposição do filme (C').

3.- Limpeza do substrato, com a finalidade de garantir uma boa adesão do filme. Em nosso caso, usou-se como substrato o Kapton por ser um material que possui uma boa



condutividade térmica a baixas temperaturas. De maneira que quando o substrato está bem acoplado à fonte fria, ele transporta o calor de condensação, bem como a radiação térmica dos fornos, sem elevar significativamente a temperatura do filme que está sendo formado. Para a limpeza o Kapton é submerso no detergente "Extran MA 02", neutro da Merck por 24 horas. A seguir é lavado com água destilada e, finalmente, com acetona, até ficar limpo e seco.

4.- Deposição do filme, uma vez feito o controle da composição e atingido um bom vácuo. A espessura do filme é estimada através da relação (3.1).

Finalmente, na tabela 3.2 se registram informações referentes às temperaturas dos substratos ( $T_s$ ), as taxas de deposição, as espessuras e as temperaturas das medidas Mössbauer *in situ* de todos os filmes preparados com o criostato evaporador descrito acima.

*Tabela 3.2*  
*Informações relativas aos filmes preparados por CV*

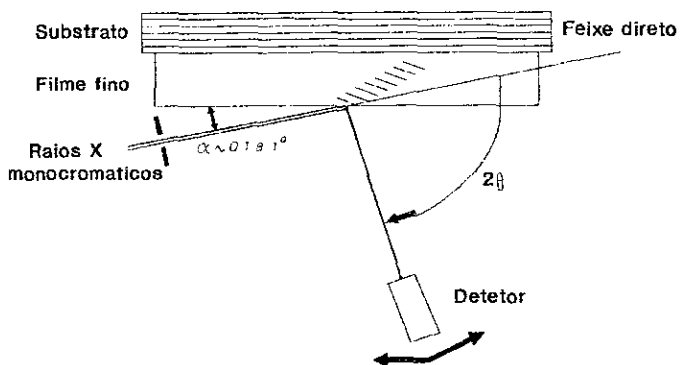
Film	$T_s$ (K)	Taxa (Å/s)	$e$ (Å)	$T_{ind}$ (K)
$Fe_{0.10}Y_{0.90}$	20	0.4	5500	12, 33, 40, 48, 56, 9, 100, 107, 113, 121, 130, 150, 173, 180, 188, 197, 210, 250, 300.
$Fe_{0.10}Y_{0.90}$	300	0.4	3900	300
$Fe_{0.08}Y_{0.92}$	300	0.4	5100	300
$Fe_{0.06}Pb_{0.94}$	20	1.6	8800	7, 14, 24, 36, 8, 50, 80, 9, 135, 150,
$Fe_{0.03}Pb_{0.97}$	20	3.8	20800	9
$Fe_{0.10}Sc_{0.90}$	300	2.2	12600	300
$Fe_{0.20}Sc_{0.80}$	300	0.5	2500	300
$Fe_{0.50}Sc_{0.50}$	300	0.3	1100	300
$Fe_{0.70}Sc_{0.30}$	300	0.3	2100	300
$Fe_{0.75}Sc_{0.25}$	300	0.2	1200	300
$Fe_{0.80}Sc_{0.20}$	300	0.3	1200	300
$Fe_{0.90}Sc_{0.10}$	300	0.3	1100	300
$Fe_{0.94}Sc_{0.06}$	300	0.4	1800	300
$Fe_{0.98}Sc_{0.02}$	300			300
$Fe_{0.03}Sc_{0.97}$	20	2.6	9200	8, 16, 90, 160, 200, 250, 270
$Fe_{0.04}Sc_{0.96}$	20	1.7	9300	4, 35, 50, 60, 75, 120, 195, 260, 300
$Fe_{0.10}Ca_{0.90}$	300	1.7	5400	300

### 3.3 Técnicas de medida.

#### 3.3.1 Difração de Raios-X.

A difração convencional de raios-X é usada para obter informação sobre a deformação estrutural das amostras em pó, durante o processo de moagem mecânica. Em geral, para sistemas com tendência a amorfizar, observa-se o desaparecimento da maioria dos picos cristalinos iniciais com o aumento do tempo de moagem, finalmente quando o estado amorfo é obtido só fica uma linha alargada ao redor do pico principal.

No caso de filmes finos, recomenda-se o uso do método de difração de raios-X em ângulo rasante uma vez que a difração convencional é inadequada em consequência da própria espessura, de modo que os padrões de difração de raios-X do substrato podem aparecer com maior nitidez. A Fig. 3.5 apresenta o esquema de um difratômetro de raios-X disposto para medidas de ângulo rasante. Neste método usa-se raios X quase-paralelos à superfície da amostra. A escolha do melhor ângulo de incidência pode ser feita calculando a penetração do raio-X incidente; de maneira que o padrão de difração de raios-X não apresente os picos que provêm do substrato.



*Fig. 3.5 Método em ângulo rasante de difração de raios-X*

Para filmes de espessuras da ordem de 1000 Å, ângulos de 1° podem ser suficientes, porém para obter informação com maior detalhe da profundidade no filme, ângulos da ordem de 0.1° são necessários. Variando o ângulo de incidência rasante é possível obter informações adicionais, como por exemplo:

- 1.- a presença de orientações preferenciais no filme fino,
- 2.- a caracterização do filme através de sua profundidade, e
- 3.- a diferenciação dos picos de raios-X que provém do substrato.

### **3.3.2 Espectroscopia Mössbauer.**

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada no efeito que leva seu nome, ou seja, a fluorescência nuclear sem perda de energia por recuo. Esta técnica foi desenvolvida com a finalidade de estudar as interações hiperfinas que tem lugar entre o núcleo e os elétrons nos átomos chamados Mössbauer. Isto permite obter informação da estrutura eletrônica do átomo de estudo, a qual pode ser relacionada com a ordem local. A espectroscopia Mössbauer é uma técnica caracterizada por sua alta resolução em energia, permitindo resolver até uma parte em um total de  $10^{12}$ .

Embora o efeito Mössbauer ocorra em aproximadamente 100 transições nucleares de alguns 40 elementos, em nosso caso, estamos particularmente interessados na transição Mössbauer de 14.4 Kev do  $^{57}\text{Fe}$ , que envolve a transição nuclear  $I=3/2 \rightarrow I=1/2$ ; além de ser uma das espectroscopias Mössbauer mais estudadas, os materiais preparados contém Fe, permitindo estudar a ordem topológica ou magnética local, caso exista.

#### **3.3.2.1 Experimental**

Medidas Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  foram feitas usando o método de transmissão convencional com uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  numa matriz de Rh, sendo possível distinguir dois tipos de medidas:



1.- Medidas *in situ*, usadas quando não se deseja alterar as condições em que as amostras foram preparadas, ou quando se deseja acompanhar diretamente alguma evolução física do sistema, sem influência de fatores externos ou ambientais.

Por exemplo, no caso dos filmes, o criostato evaporador permite realizar medidas Mössbauer *in situ* imediatamente após a preparação do filme, mantendo as condições iniciais de pressão e temperatura. Isto permite evitar os processos naturais de oxidação ou de degradação do filme. Também é possível acompanhar a evolução do sistema num amplo intervalo de temperatura, que vai de 4.2 K a 370 K, estudando possíveis transições de fase magnética ou a determinação da temperatura de Debye de cada sítio cristalográfico do Fe.

No caso de algumas amostras em pó obtidas pela MM fizeram-se medidas *in situ*, no interior de um forinho variando a temperatura desde 300K até 800K para estudar efeitos de recozimento do material.

2.- Medidas *ex situ*, usadas para obter informação em condições fora daquelas que se tinham na preparação das amostras.

Por exemplo no caso dos filmes fizeram-se medidas *ex situ* à TA e à 4.2K com a finalidade de estudar efeitos de envelhecimento.

No caso das amostras em pó obtidas pela MM foram feitas medidas *ex situ* à TA e à 4.2K com o objetivo de acompanhar a evolução dos processos de RESA envolvidos durante a MM.

### **3.3.2.2 Interações hiperfinas**

Considerando que atualmente existem excelentes livros sobre espectroscopia Mössbauer<sup>26,27,28</sup> onde se apresentam os princípios físicos desta técnica, neste trabalho não vamos rever estes conceitos, mas a seguir serão apresentadas as possibilidades de informação que se obtém do estudo das interações hiperfinas.

É conhecido que a interação eletrostática entre o núcleo Mössbauer, em nosso caso  $^{57}\text{Fe}$ , e a distribuição de carga eletrônica ao redor do mesmo produz o deslocamento isomérico (DI) e o desdobramento quadrupolar (DQ) dos níveis nucleares. O DI, na realidade é uma correção nos níveis de energia nucleares devido ao fato que as vizinhanças eletrônicas dos núcleos fontes e absorvedor são diferentes. O DQ provém do acoplamento entre os momentos quadrupolares dos níveis envolvidos do núcleo e o gradiente de campo elétrico (GCE) gerado pelas distribuições de carga eletrônica ao redor dos átomos de Fe. No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , o primeiro estado excitado  $I=3/2$  desdobra-se em dois sub-níveis, enquanto que o estado fundamental  $I=1/2$  permanece degenerado uma vez que não apresenta momento quadrupolar nesse estado. Conseqüentemente, os espectros Mössbauer apresentam duas linhas de absorção, bem definidas, de acordo com as regras de transição da mecânica quântica. Para uma fonte  $\gamma$  não polarizada a intensidade relativa destas duas linhas é dada por:

$$(5-3\cos^2\theta):(3+3\cos^2\theta), \quad \dots\dots (3.3)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo principal do GCE e a direção de incidência do raio  $\gamma$ .

O DI é um parâmetro importante, permitindo identificar os diferentes estados de valência do Fe nas amostras. A partir daí pode-se determinar a presença na liga, de possíveis estados de oxidação, precipitações de partículas pequenas de Fe, dentre outras informações importantes para caracterizar as amostras.

O DQ reflete o grau de desvio, de uma distribuição esférica de carga eletrônica ao redor de cada sítio não equivalente de Fe. Isto permite a identificação dos sítios cristalográficos. A intensidade relativa das linhas pode dar informação de orientações preferenciais ou de texturas nas amostras. A aplicação de um campo magnético externo permite a determinação da direção principal do GCE.

Quando um núcleo experimenta uma interação magnética e não elétrica, o estado excitado  $I=3/2$  se desdobra em 4 sub-níveis, já o estado base  $I=1/2$  em 2 sub-níveis. O

que dá lugar a 6 transições permitidas,  $\Delta m = 0, \pm 1$ , de maneira que no espectro aparecem 6 linhas, cujas intensidades relativas são como:

$$3 : x : 1 : 1 : x : 3, \quad \dots\dots (3.4)$$

onde  $x = 4\text{sen}^2\theta/(1+\text{cos}^2\theta)$ . Onde  $\theta$  corresponde ao ângulo entre a direção do raio  $\gamma$  e o campo hiperfino magnético (CHM), que no caso do Fe a contribuição mais importante provém do termo de contato de Fermi. Para amostras policristalinas todas as direções são possíveis de se encontrar, de maneira que em média as intensidades relativas comportam-se como 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

Os campos hiperfinos magnéticos (CHM) são importantes no estudo microscópico do magnetismo dos sistemas. Em ligas de Fe o momento magnético local é aproximadamente proporcional ao CHM e sua dependência com a temperatura é proporcional à magnetização local. Portanto, a partir da dependência da temperatura dos espectros Mössbauer é possível determinar a temperatura de ordem magnética de um sistema. Aplicando um campo magnético externo pode-se determinar a natureza da ordem magnética e estudar possíveis anisotropias magnéticas.

Quando o GCE coexiste com CHM, os estados nucleares são misturados, e neste caso podem-se apresentar até no máximo 8 linhas no espectro Mössbauer.

### 3.3.2.3 Fator $f$

É conhecido que o efeito Mössbauer está fundamentalmente relacionado aos processos de absorção e de emissão ressonante nuclear sem perda da energia no recuo. Assim sendo, o fator  $f$  mede a probabilidade de ocorrer uma transição nuclear sem alteração dos modos vibracionais do sólido. Considerando os estados vibracionais da rede inicial  $|L_i\rangle$  e final  $|L_f\rangle$ , então, para processos de absorção (ou de emissão) de fónon zero, onde os modos de vibração da rede devem permanecer inalteráveis, tem-se que  $L_i = L_f$ . Adicionalmente, se levarmos em consideração que as forças nucleares de curto alcance não perturbam os estados vibracionais da rede, então a probabilidade  $f$

pode ser expressa somente em termos dos números quânticos que descrevem os estados da rede, isto é:

$$f = \text{const} \times |\langle L_i | e^{ikx} | L_i \rangle|^2, \quad \dots\dots (3.5)$$

onde o termo exponencial corresponde à parte do hamiltoniano de interação entre a radiação  $\gamma$  e núcleo que depende da posição do núcleo, sendo  $k$  o correspondente vetor de onda do fóton  $\gamma$ , absorvido ou emitido. Esta relação, apesar de não levar em conta transições entre estados degenerados da rede e processos multi-fonônicos, constitui uma boa aproximação e é geralmente usada.

Assumindo que as forças inter-atômicas são harmônicas, numa primeira aproximação, e fazendo uma adequada expansão da relação (3.5), esta transforma-se na conhecida expressão:

$$f = e^{-ik^2 \langle x^2 \rangle} = e^{-i(E_\gamma / \hbar c)^2 \langle x^2 \rangle} = e^{-i(2\pi/\lambda)^2 \langle x^2 \rangle}, \quad \dots\dots (3.6)$$

onde:  $E_\gamma$  e  $\lambda$  correspondem à energia e ao comprimento de onda do fóton  $\gamma$ , emitido ou absorvido, respectivamente. Pode-se notar que esta relação permite estudar efeitos sobre os espectros Mössbauer resultantes do movimento dos átomos, cujas vibrações térmicas são representadas através do termo  $\langle x^2 \rangle$ , aliás este termo depende da firmeza das ligações químicas, o que permite determinar a temperatura de Debye característica do sólido. Nota-se também que o fator  $f$  depende da fração  $\langle x^2 \rangle / \lambda^2$ , porém os percursos dos átomos devem ser menores que os comprimentos de onda dos raios  $\gamma$  para que o efeito Mössbauer seja detectável.

Considerando o modelo de Debye para descrever os modos vibracionais num cristal, então a expressão (3.6) para  $f$  transforma-se em:

$$f = e^{\left[ \frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \right]}, \quad \dots\dots (3.7)$$

onde:  $E_R = (E_\gamma)^2 / Mc^2$ , sendo  $M$  a massa do átomo e  $\theta_D$  é a temperatura de Debye.

Para baixas temperaturas ( $T \ll \theta_D$ ) a equação anterior pode ser aproximada para:

$$f = e^{\left[ \frac{-E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\} \right]}$$

já para altas temperaturas ( $T \gg \theta_D/2$ ) aproxima-se por:

$$f = e^{\left[ \frac{-6E_R T}{k\theta_D^2} \right]}$$

Estas equações permitem relacionar a dependência com a temperatura do fator  $f$  obtida através da medição das áreas de absorção dos espectros Mössbauer com a correspondente temperatura de Debye,  $\theta_D$ . São conhecidas as limitações do modelo de Debye, particularmente para sistemas sólidos complicados ou para sistemas com impurezas, apesar disto, no presente trabalho este método será usado para estudar propriedades dinâmicas na rede de fases diluídas de Fe.

Outro efeito dinâmico dos átomos Mössbauer na rede pode ser estudado, através do valor quadrático médio da velocidade,  $\langle v^2 \rangle$ . Este efeito é conhecido como efeito Doppler de Segunda Ordem (DSO) e produz um deslocamento nas linhas de absorção Mössbauer com a temperatura. A origem deste efeito está na contribuição relativista ao deslocamento isomérico dependente da temperatura, o que produz uma tendência a valores do deslocamento isomérico mais negativos quando a temperatura aumenta. Maiores detalhes podem ser vistos no livro sobre deslocamentos isoméricos de G.K. Shenoy e F.E. Wagner<sup>29</sup>.

O deslocamento isomérico devido ao efeito Doppler de Segunda Ordem pode ser escrito como:

$$\delta_{DSO} = -\langle v^2 \rangle / 2c, \quad \dots\dots (3.8)$$

O valor quadrático médio da velocidade, segundo o modelo de sólidos de Debye, pode ser aproximado no limite de temperaturas baixas,  $T \ll \theta_D$ , por:

$$\langle v^2 \rangle \approx \frac{9}{8} \frac{k\theta_D}{M} + \frac{3\pi^4}{5} \frac{kT}{M} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3,$$

e para temperaturas altas,  $T \gg \theta_D/2$ , tem-se:

$$\langle v^2 \rangle \approx \frac{3kT}{M} \left\{ 1 + \frac{1}{20} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{1680} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^4 + \dots \right\},$$

de modo que nota-se um comportamento linear do  $\delta_{DSO}$  com a temperatura, ao desprezar os termos  $(\theta_D/T)^n$ , resultando:

$$\delta_{DSO} = \frac{3k_B T}{2Mc}.$$

No caso particular do  $^{57}\text{Fe}$ , esta inclinação característica, válida para o intervalo de temperaturas altas, é de  $7.7 \times 10^{-4} \text{ mm/s K}^{-1}$ . Em muitos casos o efeito DSO pode chegar a ser desprezível comparado com o deslocamento isomérico.

Finalmente outros efeitos dinâmicos relacionados à difusão atômica também poderiam ser observados através do aumento das larguras das linhas dos espectros Mössbauer.

#### 3.3.2.4 Técnicas de ajuste de espectros Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram ajustados com os Programas Normos de R.A. Brand<sup>30</sup>. Estes Programas são dois, o Programa Normos de Sítios (SITE) e o Programa Normos de Distribuições de Campo (DIST). No presente trabalho usaram-se os dois programas, a escolha de um ou de outro dependeu da natureza dos espectros analisados. O programa SITE é geralmente usado quando se conhece a existência de sítios definidos de Fe sem nenhuma correlação entre os parâmetros hiperfinos de um e outro sítio. O programa DIST é usado quando resulta evidente a existência de uma ou mais distribuições de sítios com alguma correlação entre seus parâmetros hiperfinos.

No presente trabalho estes programas foram usados para ajustar espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de amostras em forma de pó e de filmes finos, em alguns casos com presença de um campo magnético externo.

Os Programas Normos tem múltiplas possibilidades de aplicação a diversos isótopos Mössbauer, além do  $^{57}\text{Fe}$  (SITE-DIST), tais como:  $^{119}\text{Sn}$  (SITE-DIST),  $^{197}\text{Au}$  (SITE-DIST),  $^{151}\text{Eu}$  (SITE) e  $^{121}\text{Sb}$ (SITE). Os dois programas foram construídos com

estruturas semelhantes, de modo que ambos requerem duas entradas de informações para iniciar o processo de ajuste:

- a) - uma entrada (DATA - Namelist Parameters), onde se especifica os parâmetros de controle dos dados que provém do espectro experimental, tais como: o formato de dados, o ponto tentativo de "folding", velocidade máxima, forma de sinal do "driver", número de canais que foram usados, etc., e os parâmetros de controle do tipo de avaliação teórica que será executado, como por exemplo: ajuste do espectro, simulação de espectro ou comparação de um espectro teórico com o experimental, além dos parâmetros de controle da saída;
- b) - outra entrada (PARAM - Namelist Parameters), onde se indicam os parâmetros de controle das diferentes variáveis hiperfinas. De acordo com o tipo e método de ajuste escolhido, esta parte é diferente para cada programa, SITE ou DIST.

O programa SITE pode ajustar singletos, dubletos quadrupolares, sextetos ou octetos magnéticos (cálculos da primeira ordem de perturbações). Adicionalmente este programa possui outra possibilidade de ajustar os espectros por solução exata do hamiltoniano estático para qualquer transição Mössbauer (HAMILT=.TRUE.,). Esta possibilidade necessita dos valores dos spins no estado fundamental e no estado excitado, além do valor da razão do fator g nuclear entre estes estados. A versão SITE pode ser aplicada tanto para amostras mono-cristalinas (IFSC=.TRUE.,) como amostras em forma de pó (IFSC=.FALSE.,) ou com evidência de efeitos de texturas (IFGK=.TRUE.,). Este programa tem a possibilidade de considerar casos especiais de formas de linha, diferente da Lorentziana (VOIGT=.TRUE.,), e de ajustar alguns espectros que mostram casos simples de relaxação (IRELAX=.TRUE., e SRELAX=.TRUE.,).

O programa DIST permite ajustar espectros Mössbauer com distribuições de parâmetros hiperfinos, tanto quadrupolares como magnéticos, adicionalmente podem ser

considerados até 5 sítios cristalinos. O número máximo de sub-espectros é de 40, incluídos os espectros cristalinos, e o número de máximo de blocos de distribuição é 2.

No presente trabalho foram usados a distribuição de campo hiperfino magnético simples (Método 1), a distribuição de campo hiperfino magnético usando "spline interpolation" (Método 5), e a distribuição quadrupolar simple (Método 6).

O Método 1 oferece uma possibilidade de ajuste rápido basicamente de sextetos ou octetos (EXACT=.TRUE.,) considerando assimetrias muito simples. O método 6 é semelhante ao Método 1 mas é usado para ajuste de distribuição de quadrupolos.

O Método 5 permite ajustar uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos usando como entrada de dados algum espectro teórico, calculado a partir de outra sub-rotina ou programa como SIMDATA.FOR, ou simplesmente dados de outras medidas que o usuario considere necessário levar em conta para casos mais complicados. No Apêndice A são apresentados, como exemplo, os files de entrada de dados, com as especificações feitas no SIMDATAFOR para simulação, de um ajuste realizado usando este método.

Finalmente, efeitos da espessura da amostra podem ser levados em conta usando a opção da integral de transmissão (IFTRAN =.TRUE.,). Neste caso é preciso entrar com os valores da espessura do absorvedor, o fator de Debye-Waller da fonte e, a largura da linha da fonte.

### 3.3.3 Susceptibilidade A.C.

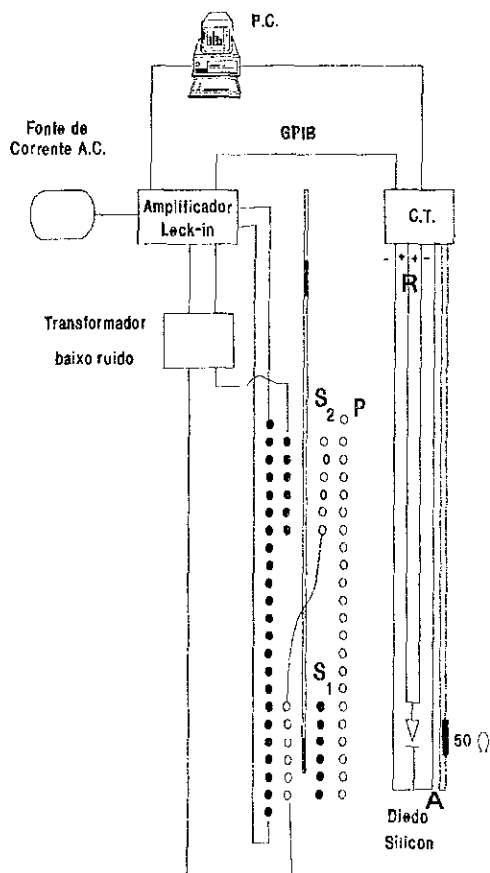
A medida da susceptibilidade A.C. consiste na determinação da susceptibilidade complexa:

$$\chi = \chi(\omega, h, T) = \chi' - i \chi'',$$

onde:  $\chi'$  e  $\chi''$  correspondem aos termos que provém da dispersão e absorção, respectivamente. Sendo  $\omega$  a freqüência do sinal A.C.,  $h$  o valor do campo magnético alternado e T a temperatura.



A Fig. 3.6 apresenta um diagrama de bloco do sistema de medida usado para determinar a dependência da temperatura de  $\chi'$  e  $\chi''$ , que está baseado no método indutivo.



*Fig. 3.6 Diagrama de bloco do sistema de medida de susceptibilidade A.C.*

Um sinal A.C. de 500 Hz é transmitido através da bobina primária P, gerando um campo magnético uniforme menor do que 1 Oe no eixo central. As bobinas secundárias  $S_1$  e  $S_2$  são usadas como sensores e encontram-se ligadas em série, com seus

enrolamentos em sentidos contrários. O sinal medido na saída de cada uma delas é proporcional à indutância ( $L$ ). As medidas em cada uma delas servem para tirar uma média mais representativa da voltagem de saída, de modo que a variação da indutância depende da susceptibilidade  $\chi$  da amostra colocada no interior, isto é:

$$V \propto L \propto \chi.$$

Para comparação usa-se uma amostra de referência (R) conhecida, tal como  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , que possui um momento efetivo  $\mu_{\text{ef}} \approx 5.89\mu_{\text{B}}$ . De maneira que, a susceptibilidade normalizada da amostra desconhecida pode ser expressa como:

$$\chi_A = \frac{V_A}{V_R} \chi_R.$$

A precisão das medidas depende da quantidade de pontos obtidos para  $V$  em cada temperatura. O sistema em conjunto fica imerso num criostato resfriado a temperatura de He líquido (4.2 K). Para ter um controle da temperatura, C.T., usa-se uma resistência de aquecimento de  $50 \Omega$  e sensores de Si, que permitem variar a temperatura de 4.2 à 300 K. Este sistema foi usado para estudar a dependência com a temperatura do magnetismo do amorfo  $\text{Fe}_2\text{Sc}$  obtido por MM.

### 3.3.4 Resistividade elétrica.

A medida de resistividade consistem da determinação da resistividade elétrica  $\rho$  em função da temperatura, que para uma amostra de geometria retangular, é dada por:

$$\rho = \frac{s}{l} R,$$

onde:  $l$  e  $s$  correspondem às dimensões longitudinal e transversal da amostra, sendo o valor da resistência elétrica obtido através da razão da voltagem e da corrente medidas. Geralmente, usa-se medidas com duas correntes circulando em sentidos inversos, tomando-se a média das mesmas. Isto com o objetivo de eliminar desvios que surgem devido à diferença de temperatura entre as duas extremidades da fiação elétrica onde se mede a diferença de potencial. As correntes envolvidas são da ordem de 1 mA a  $50 \mu\text{A}$ .

A Fig. 3.7 mostra o diagrama de bloco do sistema de medida usado para estudar a dependência com temperatura da resistividade elétrica da amostra amorfa  $\text{FeSc}_3$ . O controlador de temperatura, C.T., permite trabalhar num intervalo de temperatura de 4.2K à 300K.

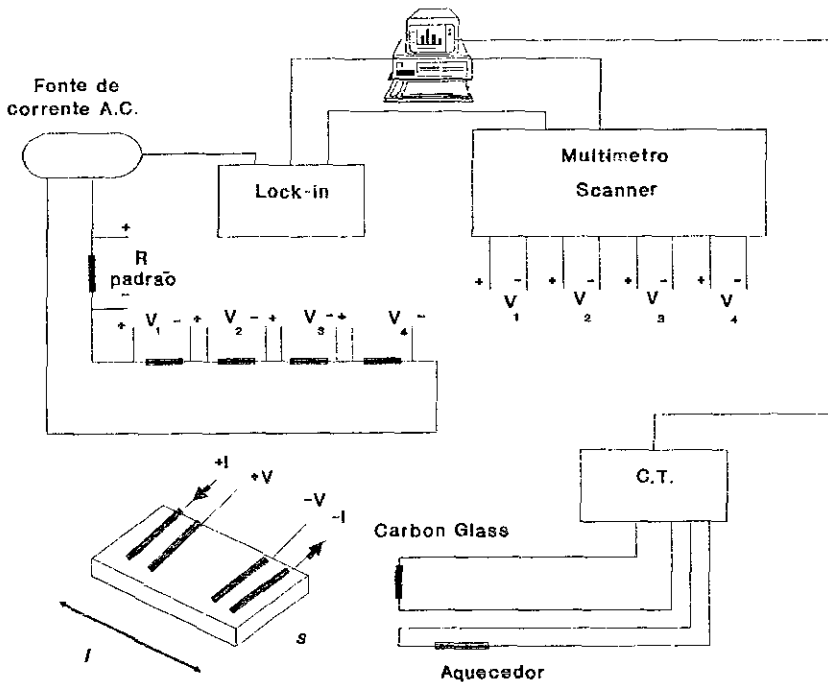
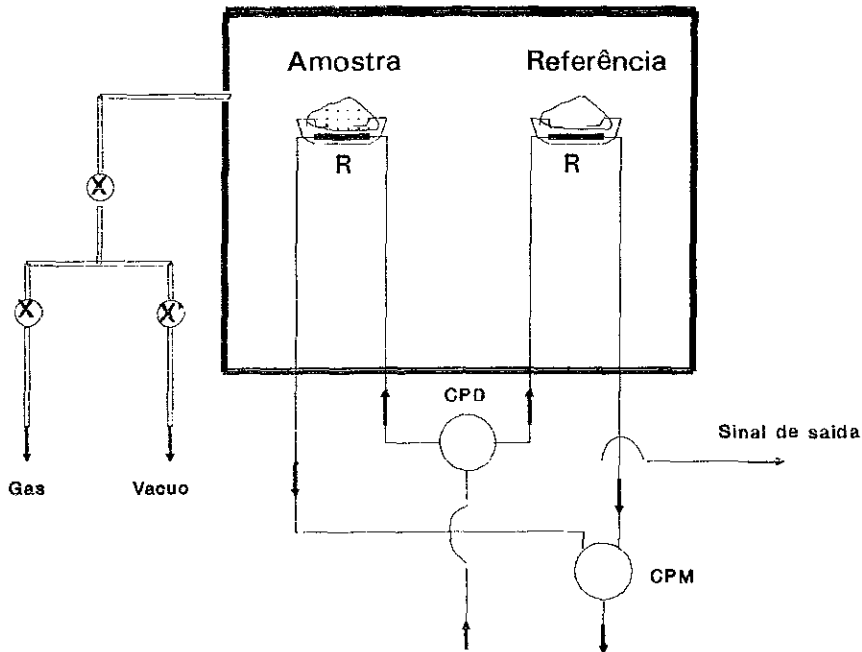


Fig. 3.7 Diagrama de bloco do sistema de medida de resistividade elétrica.

### 3.3.5 Calorimetria de varredura diferencial (DSC).

A calorimetria de varredura diferencial é também conhecida como "diferencial scanning calorimetry", (DSC). Ela é uma técnica que mede o fluxo de calor da amostra necessário para manter sua diferença de temperatura nula em relação a outra amostra referencial, ou padrão. Estas são mantidas na mesma temperatura quando são esquentadas ou resfriadas. O fluxo de calor necessário,  $dH/dt$ , para manter uma diferença

de temperatura nula entre a amostra e o material de referência, a uma temperatura  $T$  dada, é registrada na saída. A Fig. 3.8 apresenta um esquema de um dispositivo DSC típico.



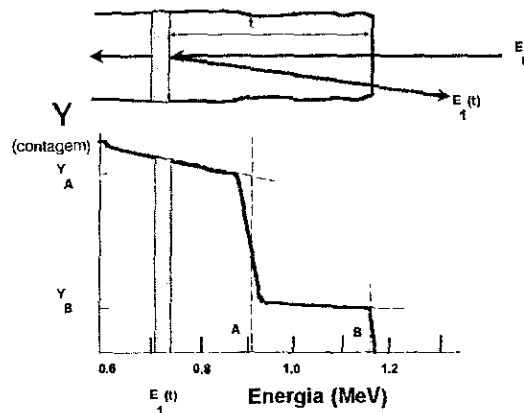
*Fig. 3.8 Diagrama de bloco do calorímetro de varredura diferencial (DSC).*

Na Fig. 3.8 pode-se apreciar dois circuitos de controle separados. Um deles, a unidade de controle de potência média (CPM), cuja função é regular a corrente dos aquecedores (R), funcionando como uma unidade de controle da temperatura média. A outra, é a unidade de controle da potência diferencial (CPD). Esta unidade é usada para corrigir qualquer diferença entre a temperatura da amostra ( $T_A$ ) e a temperatura do material de referência ( $T_R$ ).

O fluxo de calor  $dH/dt$  é igual à variação da entalpia da amostra, quando a referência é um material termicamente inerte.

### 3.3.6 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS).

O RBS é uma técnica analítica baseada no "scattering" clássico num campo de força central. Nesta técnica, um feixe de íons de He (usualmente  $^4\text{He}^+$ ), altamente energéticos ( $E_0$ ), é usado como projétil em um alvo (amostra). As colisões entre o núcleo do projétil e o átomo alvo são governadas por forças que provêm da repulsão coulombiana. A energia dos íons espalhada ( $E_1$ ) pela amostra-alvo é detectada através de detectores semicondutores.



*Fig. 3.10 Espectro de energias RBS hipotético de um alvo com dois elementos diferentes irradiados com um feixe de íons altamente energéticos.*

Com RBS pode-se detectar as massas dos diferentes elementos que constituem o alvo. A Fig. 3.10 apresenta um espectro de energias RBS de uma amostra hipotética, a qual contém dois elementos A e B. A energia  $E_1(t)$  depende de  $t$ , isto é a profundidade de penetração dos íons. A taxa de contagem é proporcional a:

$$Y \propto [Z_i/E_{1i}(t)]^2 N_i,$$

onde:  $Z_i$ ,  $E_{1i}(t)$ ,  $N_i$  correspondem a número atômico, a energia de dispersão e a densidade atômica do elemento "i" detectado no alvo.

Em nosso caso, usamos esta técnica para determinar a composição das amostras a- $\text{Fe}_2\text{Sc}$  e a- $\text{FeSc}_3$ .

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Sistema Amorfo Fe<sub>2</sub>Sc.

##### 4.1.1 Desordem estrutural.

A idéia de produzir uma fase amorfa do sistema Fe-Sc, por aplicação de MM sobre o intermetálico Fe<sub>2</sub>Sc, passa na prática por diversas etapas, a primeira delas envolve o acompanhamento da desordem estrutural na medida que o tempo de moagem aumenta. Neste caso o material cristalino inicial, Fe<sub>2</sub>Sc, é um conhecido intermetálico, que possui uma estrutura cristalográfica tipo fase de Laves<sup>31</sup> MgZn<sub>2</sub> (C14), com dois sítios cristalográficos não equivalentes para os átomos de Fe.

Na Fig. 4.1 apresentam-se os padrões de difração de raios X do material cristalino inicial, e das amostras do material resultante por aplicação de MM sobre o intermetálico Fe<sub>2</sub>Sc para os tempos de moagem nela indicados.

por nenhuma fase sólida desordenada intermediária. Isto significa que a temperatura de ordem-desordem,  $T_{O-D}$ , é superior aos 1600 °C, e como já foi analisado na seção 2.3.1, sistemas como  $Fe_2Sc$  são bons candidatos a amorfizarem por MM, sendo razoável supor que o padrão de raios X da amostra de 116 horas de moagem corresponda a uma estrutura desordenada que provem de uma fase amorfa.

Com a finalidade de confirmar a composição estequiométrica do sistema  $Fe_2Sc$  e determinar o nível de contaminação durante a moagem, análises por RBS foram realizados no Technische Hochschule de Darmstadt, Alemanha, por M. Ghafari<sup>32</sup>. A Fig. 4.2 mostra o espectro de energia de ions de  $^4He^{4+}$  dispersados ao incidir sobre a amostra moída por 116 horas. O resultado desta análise (lado direito da Fig. 4.2) confirma a composição estequiométrica do sistema  $Fe_2Sc$  e uma contaminação de oxigênio que provem do fato que estas amostras foram analisadas depois de 5 meses de preparadas por MM.

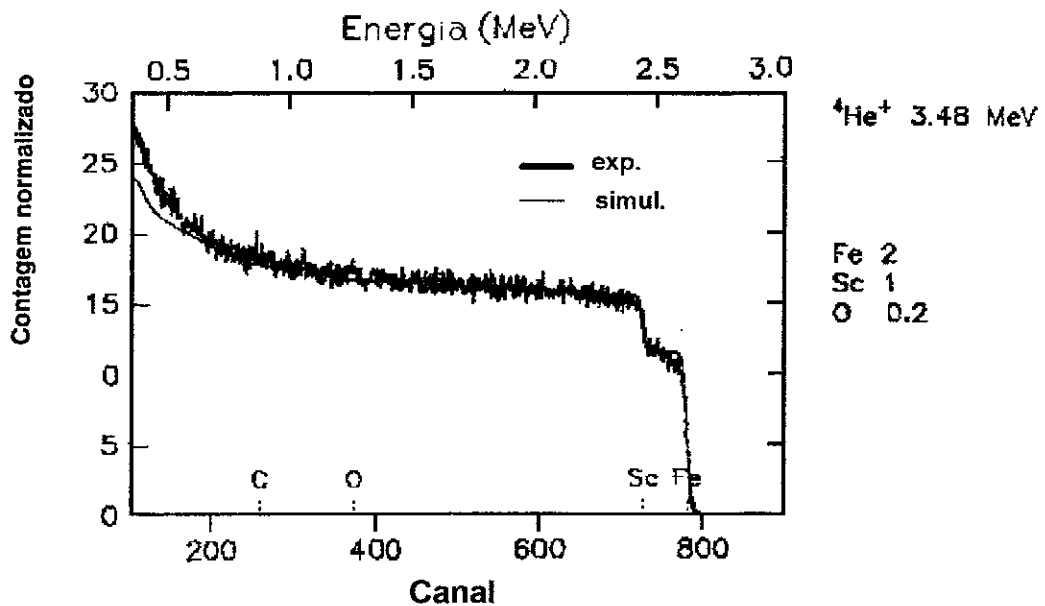


Fig. 4.2 Espectro RBS da amostra  $\alpha$ - $Fe_2Sc$ .

#### 4.1.2 Desordem local nos sítios do Fe.

A espectroscopia Mössbauer permite acompanhar a destruição da ordem local nos sítios de Fe durante o processo de amorfização. Os espectros Mössbauer à TA foram ajustados com a versão para distribuições de campo do Programa Normos (1993), usando-se dois blocos de distribuições hiperfinas: uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos e outra distribuição de interações quadrupolares. Somente os espectros da amostra inicial, tanto à TA como à 4.2 K, foram ajustados com dois sítios cristalinos magnéticos de Fe não equivalentes.

Os valores dos campos hiperfinos associados a cada um dos sítios de Fe na liga  $Fe_2Sc$ , na amostra inicial, são apresentados na Tabela 4.1 (o DI é relativo ao Fe metálico).

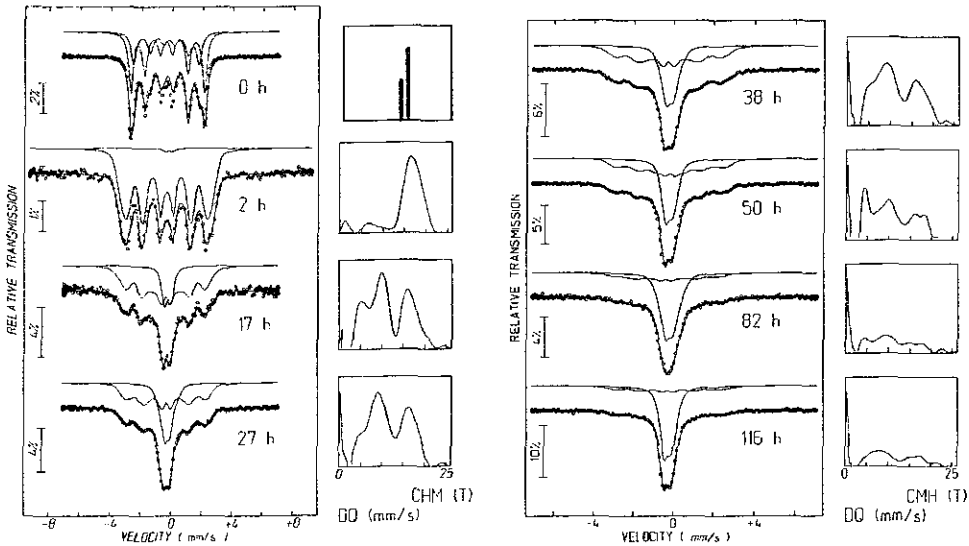
*Tabela 4.1*  
*Parâmetros hiperfinos do intermetálico  $Fe_2Sc$  (amostra inicial a 0 h. de moagem)*

Temperatura (K)	Sítio de Fe	CHM (T)	DI (mm/s)	DQ (mm/s)
300 K	1	15.05(1)	-0.214(1)	0.085(1)
300 K	2	13.25(1)	-0.170(2)	-0.187(4)
4.2 K	1	17.68(1)	-0.212(1)	0.068(2)
4.2 K	2	16.11(2)	-0.170(2)	-0.249(5)

A Fig. 4.3 apresenta os espectros Mössbauer, suas correspondentes distribuições de campo hiperfino quadrupolar (DQ), e de campo hiperfino magnético (CHM) obtidos à temperatura ambiente, para diferentes tempos de moagem. Pode-se notar que os espectros à TA apresentam uma tendência a conservar um sexteto magnético que



provém da liga cristalina durante o início da moagem. Ao aumentar o tempo de moagem, a fração magnética diminui em favor do crescimento de uma distribuição quadrupolar, na parte central dos espectros Mössbauer, a qual pode ser associada ao estabelecimento da desordem local nos sítios de Fe.



**Fig. 4.3** Espectros Mössbauer à TA do pó obtido por aplicação de MM sobre o intermetálico  $Fe_2Sc$  para diferentes tempos de moagem.

A partir dos resultados dos ajustes pode-se obter o comportamento das áreas de cada bloco ou cada componente em função do tempo de moagem. Este comportamento é ilustrado na Fig. 4.4 (a). Por exemplo, depois de 50 h. de moagem, a análise do espectro Mössbauer indica que 50 % da área da componente magnética se transforma numa distribuição de quadrupolos. Finalmente, depois de 116 h. de moagem 80% da amostra já se encontra numa fase desordenada; embora conserve ainda uma pequena parte cristalina. A Fig. 4.4 (b) apresenta o comportamento do valor do desdobramento quadrupolar médio ( $\langle DQ \rangle$ ) em função do tempo de moagem, observando-se valores dispersos na faixa de 0.4 à 0.5 mm/s. No mesmo gráfico, apresentam-se os valores do

deslocamento isomérico correspondentes aos valores médio do campo quadrupolar e do campo magnético hiperfino. Observa-se também, uma ligeira diminuição do valor médio do DI ao passar da fase magnética ordenada à fase desordenada. Isto poderia indicar uma fase desordenada menos densamente empacotada que a fase ordenada.

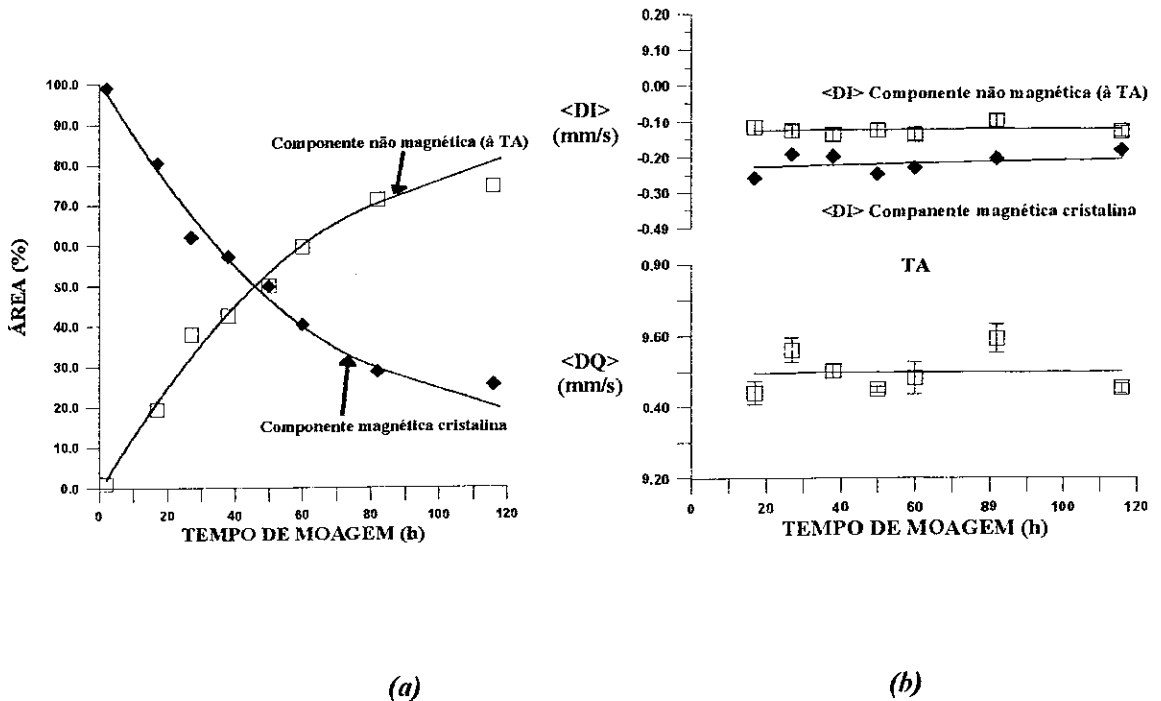


Fig. 4.4 Dependência com o tempo de moagem dos parâmetros Mössbauer obtidos à TA: (a) das áreas da parte magnética ordenada e parte desordenada, (b) do desdobramento quadrupolar médio e dos deslocamentos isoméricos médios de cada distribuição, durante o processo de MM do intermetálico  $Fe_2Sc$  (DI relativo ao Fe metálico).

Os espectros Mössbauer correspondentes às mesmas amostras obtidas à 4.2 K foram ajustados com uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos, e são mostrados juntamente com suas distribuições na Fig. 4.5 (a). Pode ser visto que os espectros apresentam uma clara anisotropia, por esta razão considerou-se conveniente fazer os ajustes usando espectros simulados. Como resultado da simulação foram fixados os seguintes valores para:

-o desdobramento quadrupolar,  $DQ = 0.36$  mm/s, valor que é um pouco menor que o valor médio de  $DQ$  (0.50 mm/s) medido à TA, esta diferença comprova a influência do ângulo  $\theta$ , formado entre o eixo principal do GCE e CHM.

-o parâmetro de assimetria,  $\eta = 0.6$ , e,

-o ângulo de CHM com a radiação  $\gamma$ ,  $\Theta = 54^\circ$ , o que é associado a uma orientação aleatória dos spins.

A Fig. 4.5 (b) apresenta o comportamento do campo hiperfino magnético médio ( $\langle CHM \rangle$ ) à TA e à 4.2 K em função do tempo de moagem. Observa-se que à 4.2 K, o  $\langle CHM \rangle$  aumenta em consequência do ordenamento magnético da parte paramagnética, possivelmente desordenada, vista à TA. Nota-se que o  $\langle CHM \rangle$  à 4.2 K é aproximadamente constante no valor de saturação. Assim temos que considerar que a ordem de curto alcance é mantida após o processo de moagem.

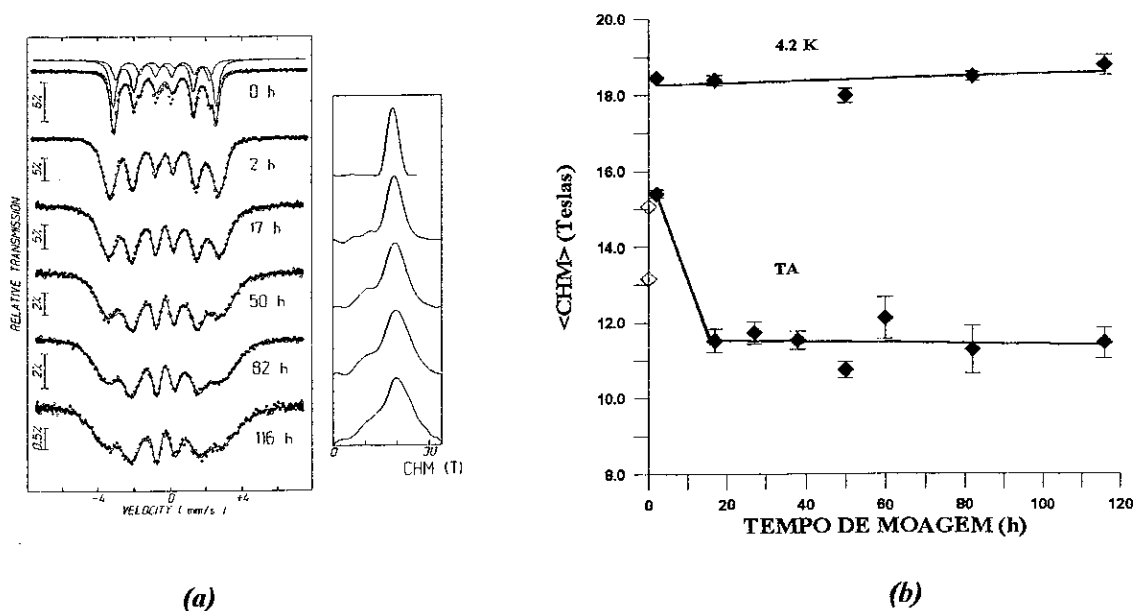


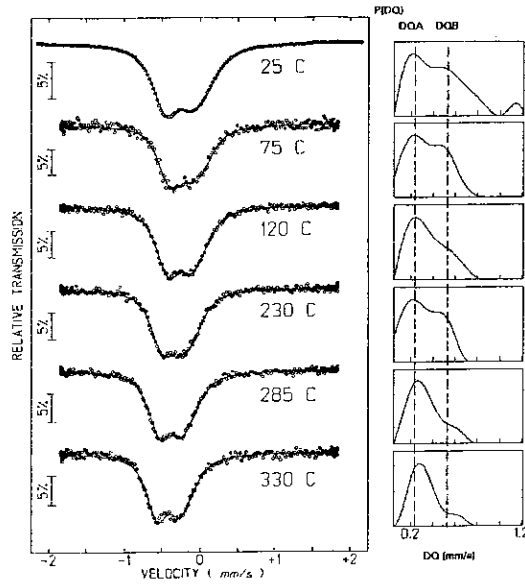
Fig. 4.5 (a) Espectros Mössbauer à 4.2 K e as correspondentes distribuições de campo hiperfino para diferentes tempos de moagem no sistema Fe<sub>2</sub>Sc. (b) Valores médios de campos hiperfinos magnéticos à TA e à 4.2 K.

Por outro lado, a redução do  $\langle \text{CHM} \rangle$  à TA é associada à variação da temperatura de ordem magnética. Isto em consequência da desordem estrutural introduzida pela moagem o que produz uma redução da temperatura de ordem magnética. Adicionalmente observa-se que, a queda do  $\langle \text{CHM} \rangle$  acontece após as primeiras duas horas de moagem, isto é após a etapa inicial onde o material é deformado plasticamente.

Resumindo, podemos dizer que a fase não magnética, que se encontra desordenada estrutural e localmente nos sítios de Fe, vista à TA, pode ser ordenada magneticamente à 4.2 K mantendo sua desordem topológica. Portanto equivale a uma redução da temperatura de ordem magnética.

#### **4.1.3 Efeitos de relaxação estrutural e determinação da temperatura de cristalização do amorfo a-Fe<sub>2</sub>Sc.**

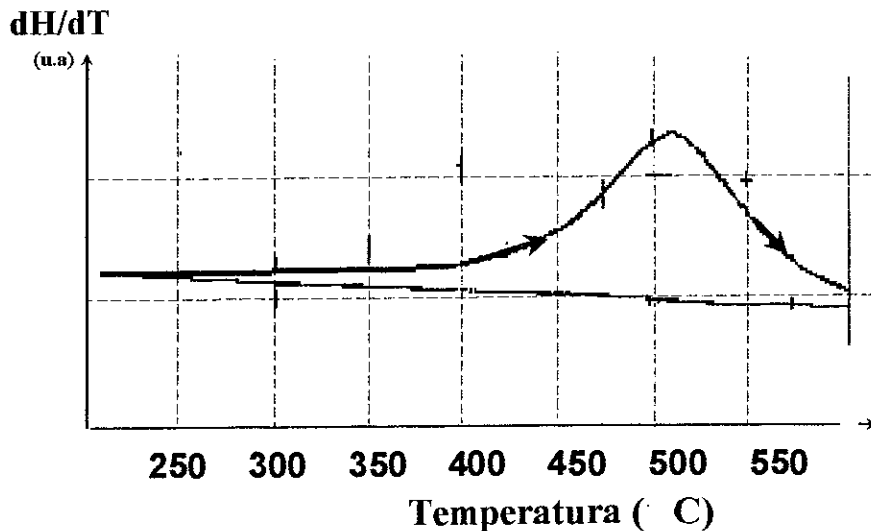
O estado amorfo é um estado meta-estável, com o aumento da temperatura o sistema tende a se transformar continuamente a estados mais estáveis através de processos por relaxação estrutural e por cristalização. A relaxação estrutural do a-Fe<sub>2</sub>Sc (amostra depois de 116 hs de moagem) é estudada através de medidas Mössbauer *in situ*, num forno a vácuo, a temperaturas elevadas. A distribuição quadrupolar se estreita a partir de 100°C, o que indica uma relaxação estrutural similar à observada no caso de Fe<sub>0.35</sub>Cr<sub>0.65</sub><sup>33</sup>. Esta relaxação pode ser explicada por uma transição estrutural a uma configuração atômica mais densamente empacotada, implicando que o a-Fe<sub>2</sub>Sc se encontra num estado não relaxado de configuração menos densamente empacotada.



**Fig. 4.6** Espectros Mössbauer obtidos por medidas *in situ* da amostra  $\alpha\text{-Fe}_2\text{Sc}$  nas temperaturas indicadas. No lado direito são mostradas as correspondentes distribuições quadrupolares.

A Fig. 4.6 mostra os espectros Mössbauer obtidos por medidas *in situ*, das amostras coletadas a cada 30 min., nas temperaturas indicadas. Estes espectros foram ajustados com uma distribuição de quadrupolos (DQ) assumindo uma correlação linear entre DQ e DI. Nota-se que ao aumentar a temperatura, os espectros sofrem um estreitamento assimétrico do lado da velocidade positiva dos espectros. Este lado pode ser atribuído aos sub-espectros com desdobramentos quadrupolares grandes e deslocamentos isoméricos mais positivos, proveniente de sítios de Fe com vizinhanças mais assimétricas e configurações atômicas menos densamente empacotadas<sup>34</sup>. De acordo com isto, a distribuição de desdobramentos quadrupolares mostradas no lado direito dos espectros indica que as componentes com valores baixos de DQ, e de valores mais negativos do DI, aumentam às custas das componentes com valores grandes de DQ, e de valores mais positivos do DI. Conseqüentemente estas características confirmam que a relaxação estrutural está associada com a passagem de uma

configuração atômica menos densamente empacotada (B) a uma mais densamente empacotada (A). Também pode ser visto que ainda a 330 °C, o pó amorfo é formado pelas duas componentes desordenadas (A e B), apesar de ter havido uma redução significativa na fração correspondente a DQB (2° pico da dist. de quadrupolos na Fig. 4.6).



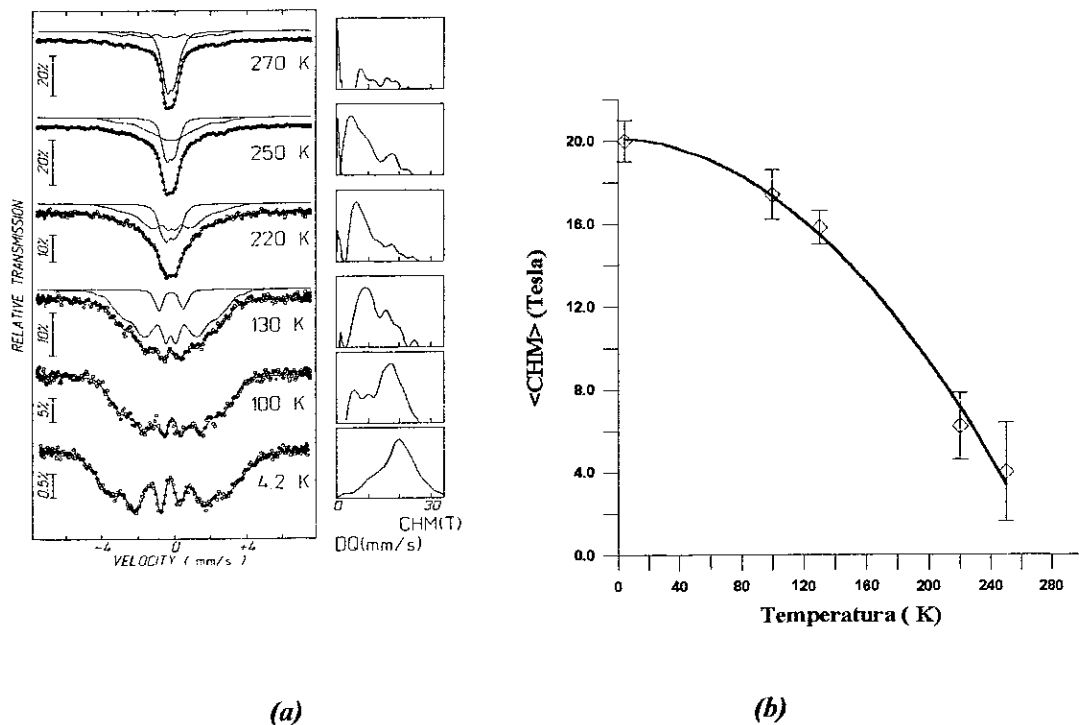
*Fig. 4.7 Diagrama de calorimetria por varredura diferencial (DSC) do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Sc usando uma razão de aquecimento de 5 °C/min. A temperatura de cristalização é de 525(10) °C.*

A Fig. 4.7 mostra a curva da análise de calorimetria de varredura diferencial feita sobre a amostra  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Sc usando uma razão de aquecimento de 5 °C/min. A linha tracejada corresponde à linha de resfriamento. Nota-se um largo pico exotérmico ao redor de 525(10) °C, que é associado à temperatura de cristalização. A parte do alargamento correspondente às temperaturas menores que a temperatura de cristalização pode ser devido ao processo de relaxação estrutural descrito anteriormente. Entanto que a outra parte do alargamento pode-se associar a um processo de cristalização mais complexo.

O valor da temperatura de cristalização medida difere do valor estimado pelo modelo de Buschow, descrito na seção 2.2.1. Segundo este modelo a temperatura de cristalização é 300 °C, mas deve-se levar em consideração a grande incerteza do modelo semi-empírico estimada em  $\pm 200$  °C .

#### 4.1.4 Propriedades magnéticas do amorfo $a\text{-Fe}_2\text{Sc}$ preparado por MM.

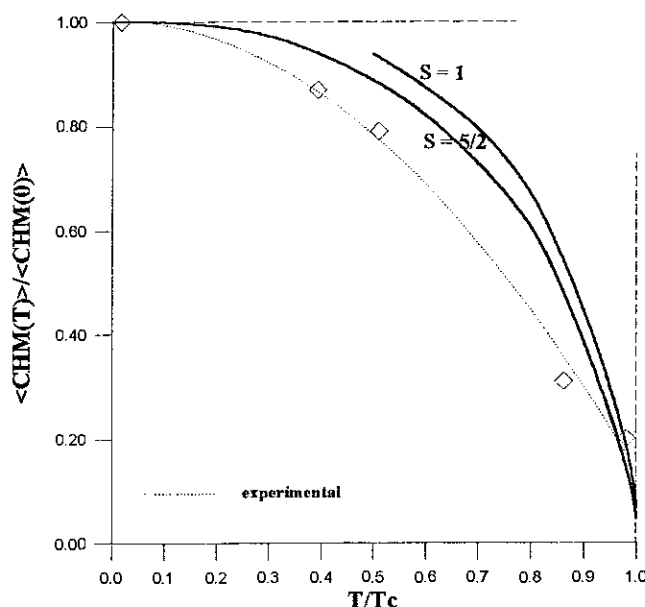
O comportamento magnético do amorfo  $a\text{-Fe}_2\text{Sc}$  preparado por MM foi estudado através da espectroscopia Mössbauer, de medidas de susceptibilidade A.C. e de magnetização.



*Fig. 4.8 Dependência da temperatura: (a) dos espectros Mössbauer e (b) do valor médio do campo hiperfino magnético do sistema  $a\text{-Fe}_2\text{Sc}$ .*

A Fig. 4.8 (a) mostra a dependência com a temperatura dos espectros Mössbauer da amostra  $a\text{-Fe}_2\text{Sc}$ . Observa-se que os espectros Mössbauer magnéticos começam a colapsar drasticamente a partir de 220 K. Estes espectros foram ajustados usando dois

blocos de distribuições de campos hiperfinos: um bloco de distribuição hiperfino magnético (CHM), e outro bloco de distribuição quadrupolar elétrico (DQ). Estes blocos se encontram representados no lado direito dos espectros Mössbauer, nota-se claramente a redução dos valores de pico do CHM quando a temperatura diminui. Da variação do valor médio do campo hiperfino magnético  $\langle \text{CHM} \rangle$  (Fig. 4.8 (b)) com a temperatura estima-se que o sistema a-Fe<sub>2</sub>Sc possui uma temperatura de ordem magnética de 255 K.

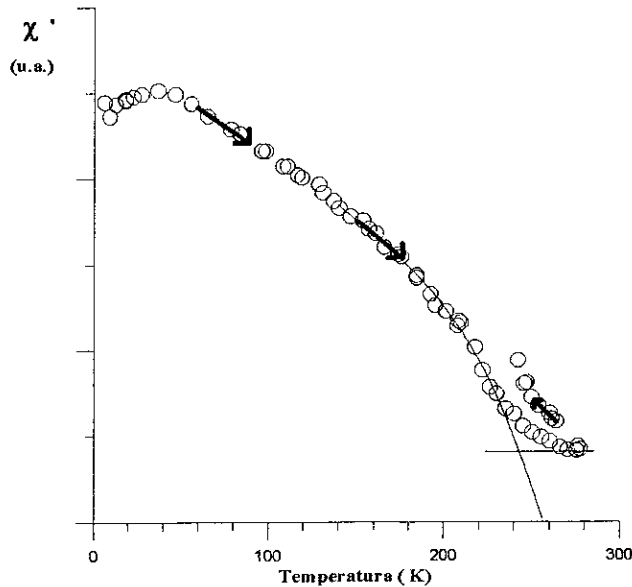


*Fig. 4.9 Variação do campo hiperfino reduzido com a temperatura reduzida ( $T/T_C$ ,  $T_C = 255$  K) comparado com as previsões teóricas para íons com  $S = 1$  e  $S = 5/2$ .*

Apesar de dispor de poucos pontos na Fig. 4.8 (b), se fez uma comparação com curvas teóricas calculadas segundo o modelo de campo molecular para íons com  $S = 1$  e  $S = 5/2$ , as quais são mostradas na Fig. 4.9. Os dados experimentais foram expressos em termos da temperatura reduzida  $T/T_C$ , com temperatura crítica ( $T_C$ ) igual a 265 K. Nota-se da comparação que, a dependência com a temperatura dos dados observados não pode ser ajustada com o modelo de um valor da integral de troca fixa, assumido no



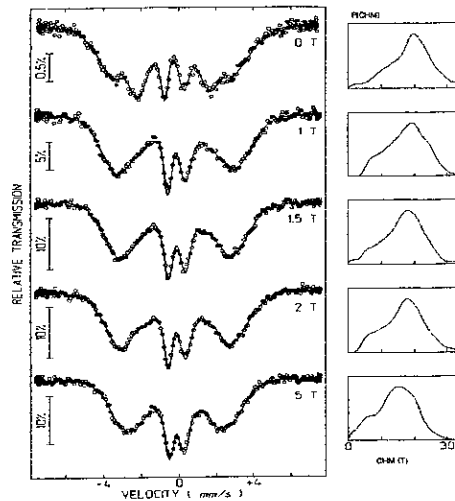
modelo teórico. Este comportamento é típico de materiais amorfos onde se apresenta uma distribuição de integrais de troca, devido a ausência de sítios equivalentes, uma vez que as distâncias e os ângulos entre os átomos interagentes tomam diversos valores.



*Fig. 4.10 Dependência com a temperatura da susceptibilidade A.C. ( $\chi'$ ) do sistema  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Sc.*

Entretanto, a partir de medidas da dependência da temperatura da susceptibilidade A.C. (Fig. 4.10) nota-se uma transição magnética alargada ao redor de 250 K. A diferença entre as duas temperaturas de ordem medidas com cada técnica é função dos diferentes tempos característicos de medida envolvidos<sup>35</sup>. Sendo que, os efeitos remanescentes da fase magnética podem ser observados por espectroscopia Mössbauer tendo em vista que seu tempo de medida (da ordem  $10^{-8}$  segundos) é muito menor que o tempo de uma medida de susceptibilidade A. C. (da ordem de segundos). Observa-se também que ao diminuir a temperatura, a susceptibilidade apresenta uma histerese, indicando a presença de efeitos de remanência magnética ligados à anisotropia magnética da fase amorfa.

Com o objetivo de obter informação em relação ao tipo da ordem magnética no sistema  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Sc foram feitas medidas Mössbauer com campo magnético externo aplicado paralelo à direção da radiação  $\gamma$ . Na fig. 4.11 mostra-se os espectros Mössbauer, e as correspondentes distribuições de campo magnético.



*Fig. 4.11 Espectros Mössbauer do amorfo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Sc num campo magnético externo paralelo ao raio  $\gamma$  de: 0, 1.0, 2.0 e 5.0 T.*

Nota-se na distribuição uma redução do  $\langle CHM \rangle$ , a qual é consistente com uma ordem tipo ferromagnética. Isto é explicado, se levarmos em consideração que a principal contribuição do CHM provém do termo de contato de Fermi, e este termo depende da densidade de spins no núcleo:

$$CHM \approx H_C = -\frac{8\pi}{3} \mu_B (|\chi_{s\uparrow}(0)|^2 - |\chi_{s\downarrow}(0)|^2),$$

A diferença de spins "up" e "down" depende da interação de troca entre os elétrons "s" e os elétrons da banda de valência "d", parcialmente cheia, conhecida como polarização do caroço. Quando se aplica um campo magnético externo, a densidade de spins "down" dos elétrons "d" aumenta e a diferença no termo de contato de Fermi também aumenta. Isto ocorre, em consequência da interação de troca atrativa entre spins

"down", e repulsiva entre spins "down" e spins "up", que diminuem a função radial dos spins "down" no núcleo ( $\chi_{S\downarrow}(0)$ ) e aumentam a função radial dos spins "up" no núcleo ( $\chi_{S\uparrow}(0)$ ).

Por outro lado, observa-se uma diminuição das intensidades das linhas 2 e 5 dos sextetos magnéticos para um campo magnético aplicado de 1 Tesla, indicando uma orientação de magnetização pelo campo aplicado que o sistema tem.

Finalmente, análises por Superconducting Quantum Interference Device (SQUID), feitos por M. Ghafari<sup>36</sup>, na amostra  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Sc confirmam que se trata de um ferromagneto normal com uma temperatura de Curie acima de 250 °C, ver Fig. 4.12, (o que também foi comprovado com medidas Mössbauer com campo externo e de susceptibilidade A.C.). A diferença entre a curva resfriada a campo zero e resfriada a campo de 10 G é devido à dependência com a temperatura da anisotropia magnética, também detectada por nossas medidas Mössbauer.

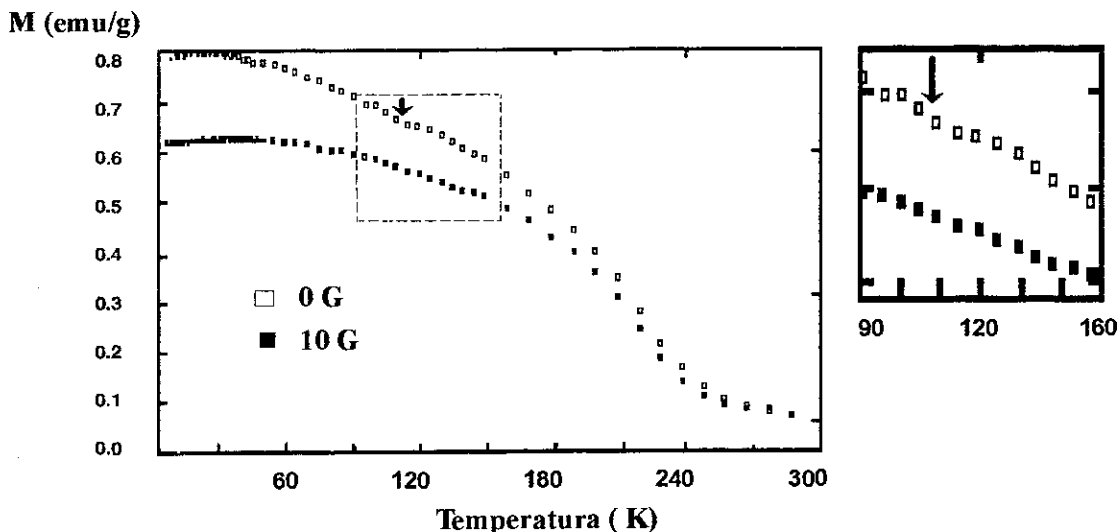


Fig. 4.12 Medidas por SQUID do sistema  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Sc a campo resfriado de 0 e 10 G.

Adicionalmente pode ser observado no quadro menor uma ampliação do detalhe marcado da curva de magnetização, onde uma segunda etapa do ordenamento magnético do sistema amorfo poderia acontecer entre 100 K e 120 K. Este ordenamento também pode ser visto nos espectros Mössbauer da Fig. 4.8 (a), onde ocorre uma mudança grande da posição do pico da distribuição ao passar de 100 K a 130 K.

Estas medidas, juntamente com as nossas medidas Mössbauer e de susceptibilidade A.C. confirmam uma redução na temperatura de Curie do sistema  $\text{Fe}_2\text{Sc}$ , desde 542(2) K na fase cristalina<sup>37</sup> até 250(10) K na fase amorfa obtida por MM. As medidas Mössbauer e as medidas SQUID mostram que este ordenamento poderia ocorrer em duas etapas, a primeira à 250 K e a segunda à 110 K, aproximadamente.

## 4.2 Sistema Amorfo FeSc<sub>3</sub>.

### 4.2.1 Desordem estrutural.

Na Fig. 4.13 apresentam-se os padrões de difração de raios X do material cristalino inicial (intermetálico FeSc<sub>3</sub>), do pó moído para os tempos de moagem indicados e do pó re-cristalizado. O padrão de difração de raios X do material inicial é atribuído principalmente ao intermetálico FeSc<sub>3</sub>, o qual é formado periteticamente em torno 800 °C desde as fases  $\beta$ -Sc e Fe<sub>2</sub>Sc. É possível também observar a presença de uma pequena precipitação de Fe<sub>2</sub>Sc ao acompanhar as linhas pontilhadas que marcam as posições dos seus picos de difração.

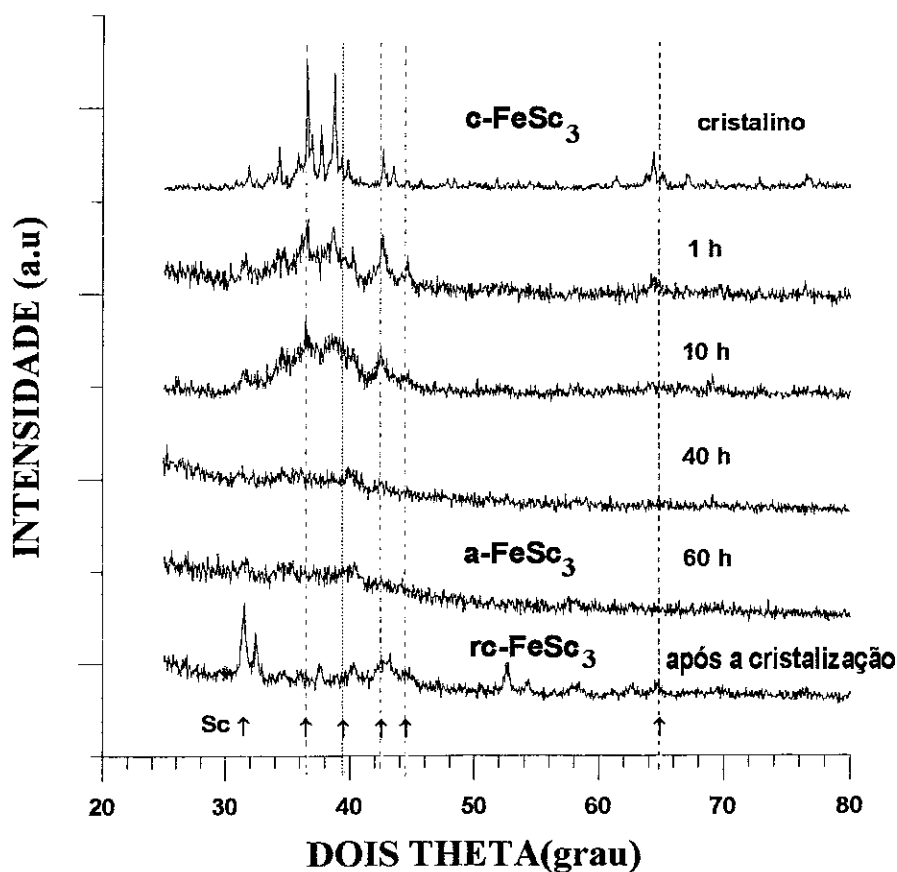
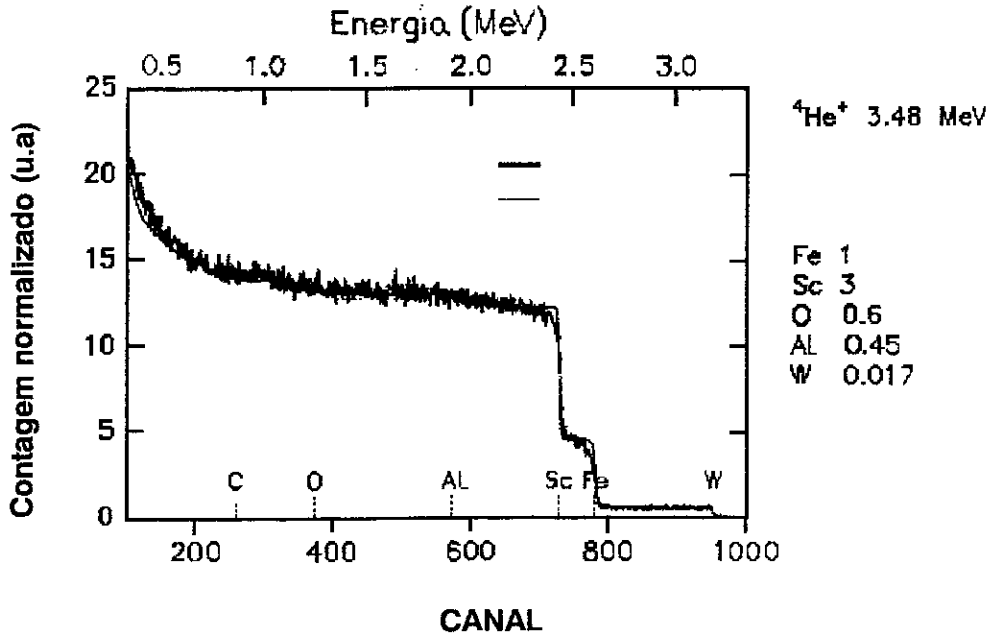


Fig. 4.13 Padrão de difração de raios X do pó cristalino inicial c-FeSc<sub>3</sub>, dos pós moídos para os tempos indicados e do material re-cristalizado.

Os padrões de difração do material moído revelam um alargamento das linhas de difração correspondentes ao intermetálico  $\text{FeSc}_3$  ao aumentar o tempo de moagem até permanecer as linhas mais intensas. Depois de 60 horas de moagem todos os picos desapareceram, isto é uma característica da formação de estruturas desordenadas. Esta amostra será etiquetada como  $\alpha\text{-FeSc}_3$ .



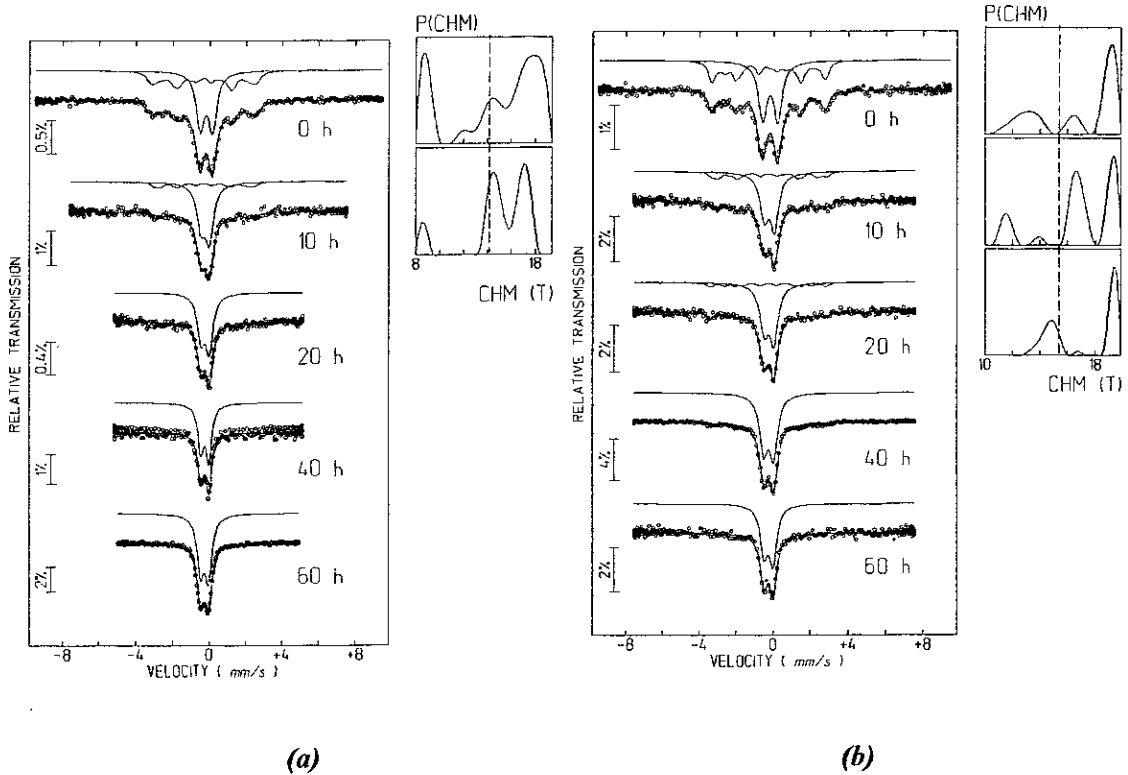
*Fig. 4.14 Espectro RBS da amostra  $\alpha\text{-FeSc}_3$ .*

Análises por RBS foram realizados, no Technische Hochschule da Universidade de Darmstadt, Alemanha, por M. Ghafari [Ref. 32], com a finalidade de confirmar a composição estequiométrica do sistema  $\text{FeSc}_3$  e determinar o nível de contaminação durante a moagem. A Fig. 4.14 mostra o espectro de energia de ions de  $^4\text{He}^{4+}$  dispersados ao incidir sobre a amostra moída à 60 horas. O resultado desta análise (no lado direito da Fig. 4.14) confirma a composição estequiométrica do sistema  $\text{FeSc}_3$ , e a presença de uma contaminação de Alumínio e Tungstenio que provém das ferramentas

de moagem, além da contaminação de Oxigênio devido ao fato que estas amostras foram analisadas por RBS após de 5 meses de preparação das mesmas por MM.

#### 4.2.2 Desordem local nos sítios do Fe.

A destruição da ordem local nos sítios de Fe durante o processo de amorfização foi seguida através de medidas Mössbauer à TA e à 4.2 K (ver Figs. 4.15 (a) e (b), respectivamente). Os espectros Mössbauer do material cristalino inicial, tanto à TA como à 4.2 K, foram ajustados usando uma distribuição de campo hiperfino magnético e um dubleto simétrico.



**Fig. 4.15** Espectros Mössbauer e as correspondentes distribuições de campo hiperfino magnético: (a) à TA e (b) à 4.2 K do pó obtido por aplicação de MM sobre o intermetálico  $FeSc_3$  para diferentes tempos de moagem.

A dependência com o tempo de moagem dos espectros Mössbauer, vista nas Figs 4.15 (a) e (b), mostram duas características importantes relativas ao processo de amorfização:

- 1.- durante as primeiras 10 horas de moagem, o dubleto simétrico inicial começa a se transformar num dubleto assimétrico alargado (à 4.2 K com  $DI = -0.111(10)$  mm/s,  $DQ = 0.56(2)$  mm/s e  $LL = 0.45$  mm/s), e,
- 2.- ao aumentar o tempo de moagem, a parte magnética diminui em favor do crescimento do dubleto assimétrico. A tendência em aumentar a assimetria do dubleto bem como da largura da linha, pode ser associada à introdução da desordem local nos sítios de Fe. Nota-se finalmente, que após 60 h. de moagem a ordem estrutural do intermetálico  $FeSc_3$  e a ordem magnética local nos sítios de Fe desapareceram, do mesmo modo que a periodicidade da rede é destruída, como pode ser vista nos padrões de raios X. Esta amostra é chamada de  $\alpha$ - $FeSc_3$ .

Os valores dos correspondentes parâmetros hiperfinos são apresentados na tabela 4.2. Se tomamos como referência os espectros à 4.2 K, o intermetálico  $FeSc_3$  é associado principalmente a um dubleto simétrico ( $DI = -0.072(7)$  mm/s e  $DQ = 0.83(1)$  mm/s), no espectro a 0 h da Fig. 4.15 (b). Também pode-se confirmar a presença do intermetálico  $Fe_2Sc$  na parte correspondente ao campo alto, acima de 14 T, e cujos DI concordam com os especificados na Tabela 4.1. As linhas pontilhadas nas distribuições de CHM das Figs. 4.15 (a) e (b) servem para separar esta contribuição dos valores a campo baixo. Porém, a partir de uma avaliação das áreas das componentes, e assumindo similares fatores  $f$ , encontra-se que a proporção inicial de  $FeSc_3$  a  $Fe_2Sc$  é de 3 : 1.



Tabela 4.2

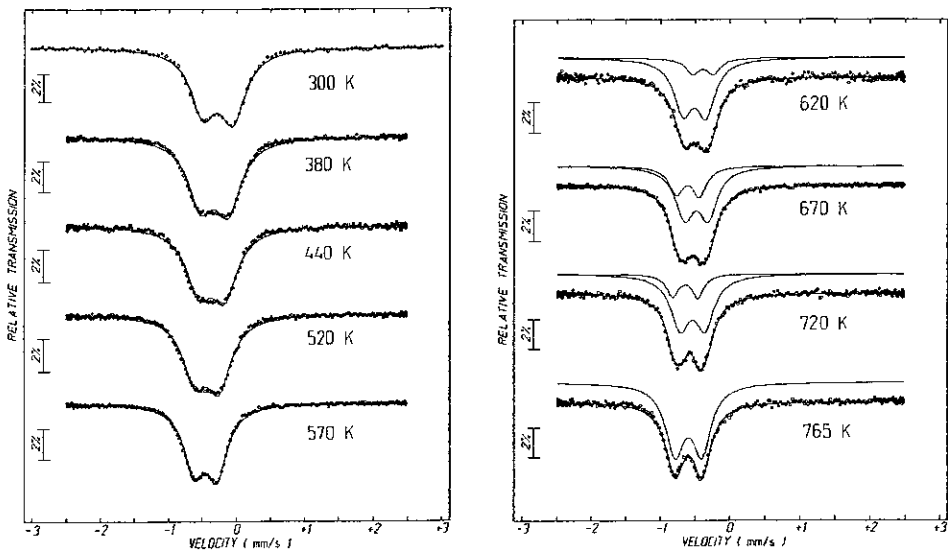
*Parâmetros hiperfinos associados aos dubletos dos espectros Mössbauer das amostras obtidas por MM do intermetálico FeSc<sub>3</sub> para diferentes tempos de moagem.*

Tempo de moagem (h)	Dubleto	DI	DI	DQ	DQ
		TA	4.2 K	TA	4.2 K
0	simétrico	-0.071(7)	-0.072(6)	0.67(1)	0.83(1)
10	assimétrico	-0.123(9)	-0.111(10)	0.47(1)	0.56(2)
20	assimétrico	-0.115(6)	-0.117(6)	0.46(1)	0.53(1)
40	assimétrico	-0.119(2)	-0.128(1)	0.45(1)	0.54(1)
60	assimétrico	-0.138(2)	-0.137(10)	0.44(1)	0.50(1)

Matematicamente existe outra possibilidade de ajuste dos espectros Mössbauer que permite a reconstrução da parte assimétrica do espectro. Esta possibilidade se baseia no uso, além da distribuição campo hiperfino magnética usada, de outra distribuição de quadrupolos. De maneira que a assimetria é construída através de uma relação linear entre o DI e o DQ da distribuição. Esta possibilidade matemática é também mais razoável fisicamente, isto é supor uma distribuição de sítios ao redor do sítio cristalino inicial, que aparecem em consequência da moagem. Além do mais leva a resultados bastante próximos aos obtidos com modelo de dubletos alargados. Entretanto se optou pela primeira possibilidade porque permite um acompanhamento mais simples das diferentes componentes durante o processo de amorfização e posteriormente durante o processo de re-cristalização.

### 4.2.3 Efeitos de relaxação estrutural e determinação da temperatura de cristalização do amorfo a-FeSc<sub>3</sub>.

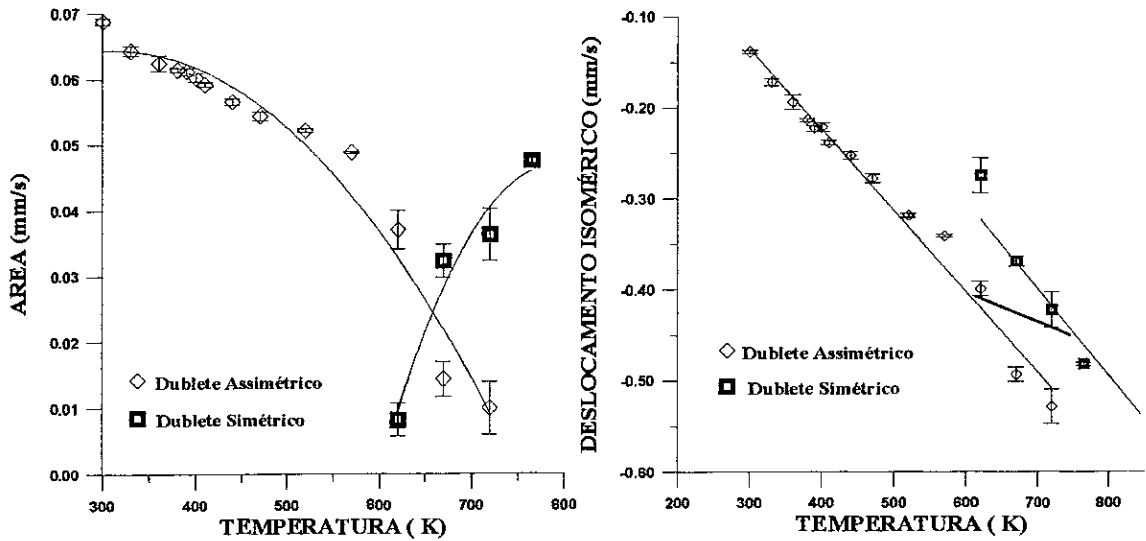
O estudo da dependência da temperatura das medidas Mössbauer *in situ*, acima de 300 K, da amostra a-FeSc<sub>3</sub> permite acompanhar os processos de relaxação estrutural e de re-cristalização, a Fig. 4.16 mostra estes espectros Mössbauer.



**Fig. 4.16** Dependência com a temperatura dos espectros Mössbauer *in situ* para as temperaturas que se indicadas.

Nota-se que no intervalo de temperaturas compreendido entre 300 K e 570 K só foi necessário usar o dubleto assimétrico, o qual provém da fase amorfa. Embora entre 620 K e 720 K começa a aparecer um novo dubleto simétrico favorecido pela diminuição da área do dubleto assimétrico (ver Fig. 4.17 (a)). Isto é uma indicação de uma relaxação estrutural a outra fase metaestável, anterior à re-cristalização. T. Zingg e colaboradores<sup>38</sup> reportaram 5 diferentes transições entre 600 K e 850 K durante a cristalização do amorfo FeSc<sub>3</sub> preparado pela técnica de "splat-cooling with levitation melting". A Fig. 4.17 (b) mostra a dependência com a temperatura do DI (sempre relativo ao Fe metálico) de cada

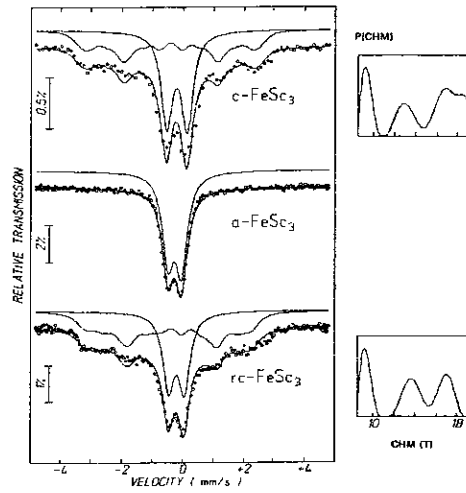
dublete, que estão de acordo com a dependência linear da contribuição do efeito Doppler de segunda ordem ao deslocamento isomérico em altas temperaturas. Verifica-se em cada caso a inclinação da reta de  $-0.0077 \text{ (mm/s) K}^{-1}$  correspondente ao valor de  $3k_B N_A / 2mc$  (ver capítulo 3), sendo  $m$  a massa atômica do átomo Mössbauer ou seja do átomo de Fe.



*Fig. 4.17 Dependência com a temperatura: (a) das áreas e (b) do DI de cada dublete nos espectros Mössbauer in situ da amostra *a*-FeSc<sub>3</sub> submetida à recozimento térmico.*

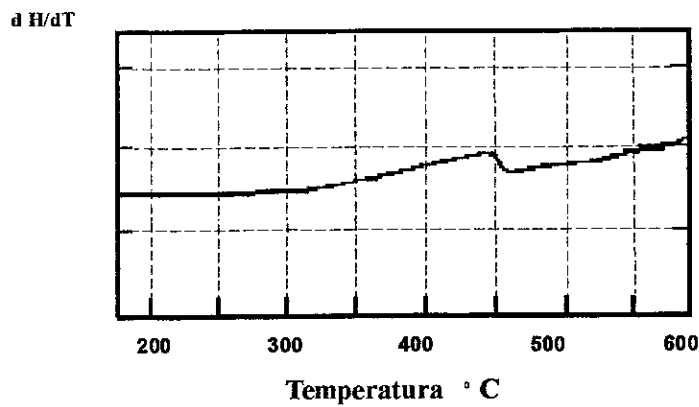
Finalmente a amostra recozida a 765 K durante 6 horas foi resfriada até TA. Tal como pode ser visto na Fig. 4.13, o padrão de difração de raios X da amostra recristalizada, *rc*-FeSc<sub>3</sub>, mostra a presença de várias fases, entre elas uma forte precipitação de Sc hexagonal puro, além dos intermetálicos FeSc<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>Sc. Na Fig. 4.18 se compara os espectros Mössbauer da amostra cristalina inicial *c*-FeSc<sub>3</sub>, com a amostra amorfa *a*-FeSc<sub>3</sub> e com a amostra re-cristalizada *rc*-FeSc<sub>3</sub>. Após a re-cristalização, supondo que a proporção inicial de três átomos de Fe por um de Sc se conserva, e considerando a informação que provém das áreas dos sub-espectros Mössbauer, calcula-

se em 50 % de precipitação de Sc puro, e uma proporção relativa de  $\text{FeSc}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{Sc}$  de 3 : 1.



*Fig. 4.18 Comparação entre os espectros Mössbauer obtidos à TA da amostra cristalina, da mostra amorfa e da amostra re-cristalizada.*

Gaphari e colaboradores<sup>39</sup> estudaram o processo de cristalização do amorfo  $\text{FeSc}_3$  preparado pela técnica de "splat-cooling with levitation melting", encontrando também uma forte precipitação de Sc e do intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Sc}$ .

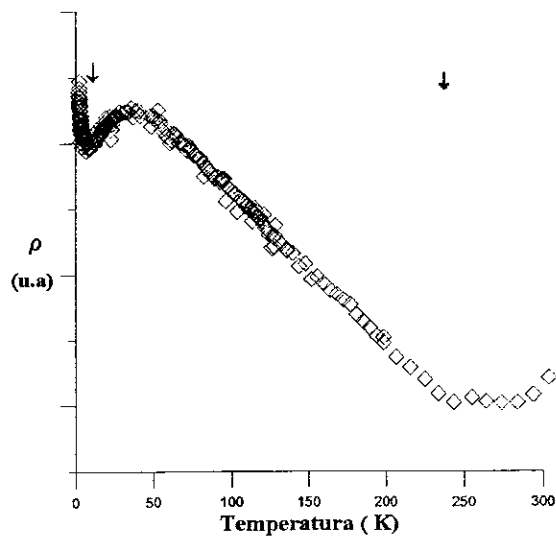


*Fig. 4.19 Diagrama de calorimetria por varredura diferencial (DSC) do  $\alpha\text{-FeSc}_3$  usando uma razão de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . A temperatura de cristalização é de  $450(10)\text{ }^\circ\text{C}$ .*

A Fig. 4.19 mostra a curva da análise de calorimetria de varredura diferencial feito sobre a amostra  $a\text{-FeSc}_3$  usando uma razão de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Nota-se um largo pico exotérmico ao redor de  $450(10)\text{ }^\circ\text{C}$ , que é associado à temperatura de cristalização. O alargamento pode ser devido ao processo de relaxação estrutural descrito anteriormente.

#### 4.2.4 Propriedades de transporte eletrônico no amorfo $a\text{-FeSc}_3$ .

A Fig. 4.20 apresenta a variação da resistividade ( $\rho$ ) com a temperatura da amostra  $a\text{-FeSc}_3$  medida através do método dos quatro eletrodos descritos na seção 3.3.2.

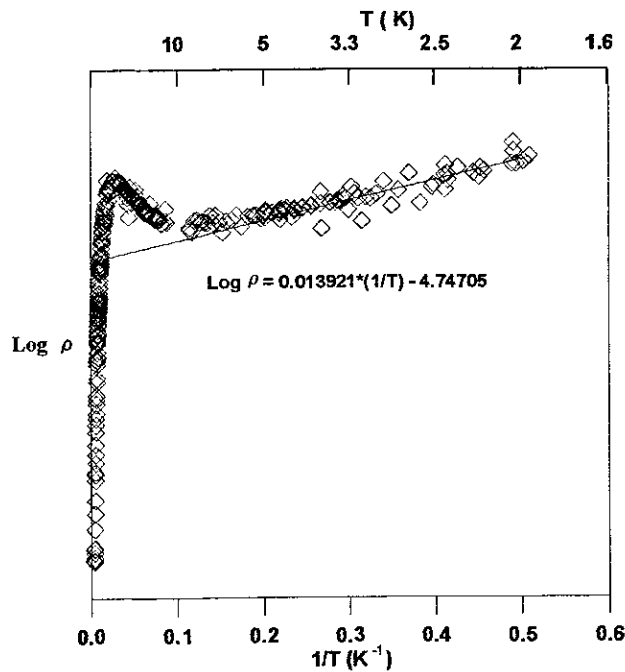


*Fig. 4.20 Resistividade elétrica em função da temperatura para o amorfo  $a\text{-FeSc}_3$ .*

Nota-se que o comportamento de  $\rho$  com a temperatura apresenta duas características importantes:

- 1.- um valor mínimo de  $\rho$  para temperaturas baixas em  $8,7\text{ K}$ ,
- 2.- um aumento anômalo de  $\rho$  ao diminuir a temperatura abaixo de  $240\text{ K}$ , até  $50\text{ K}$ .

O comportamento em baixas temperaturas poderia ser atribuído ao Efeito Kondo, ou a um comportamento tipo semiconductor do material. Para ocorrência do Efeito Kondo é necessário a presença de impurezas magnéticas, como os espectros Mössbauer a 4.2 K não mostram ordem magnética significativa nos sítios de Fe, então vamos supor a segunda alternativa. Neste caso, levaremos em conta que amostra usada na medida da resistividade foi uma pequena amostra sólida parcialmente sinterizada durante a moagem, pelo qual é razoável supor que por efeitos da temperatura baixa as tensões internas entre as partículas diminuem, fazendo com que o contato entre elas também diminuam, aumentando assim a resistividade, de maneira semelhante a um semiconductor. A Fig. 4.21 apresenta um ajuste linear de  $\text{Log } \rho$  em função de  $1/T$ , baseado num modelo semiconductor, pode-se notar que o ajuste é válido só para temperaturas abaixo de 9 K aproximadamente, como era de se esperar.



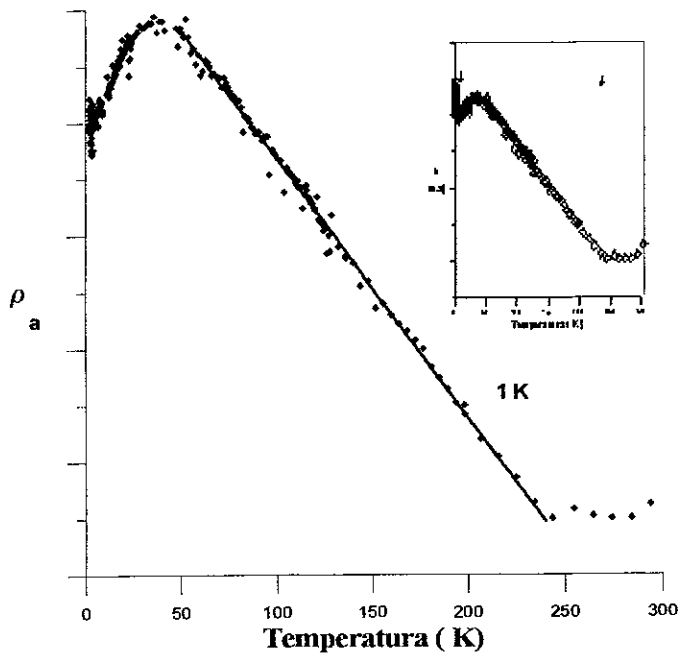
*Fig. 4.21 Ajuste de  $\text{Log } \rho$  em função de  $1/T$  para amostra  $\alpha\text{-FeSc}_3$  baseado num modelo semiconductor.*

Resumindo, a resistividade por ser descomposta em:

$$\rho = \rho' + \rho_a,$$

onde:  $\rho'$  corresponde à parte que provém do modelo tipo semiconductor e  $\rho_a$  corresponde ao restante.

A Fig. 4.22 apresenta o comportamento da resistividade residual  $\rho_a$  em função da temperatura com a tendência de aumentar quando a temperatura diminui. Este aumento da resistividade elétrica é observado em muitos materiais amorfos<sup>40</sup>. Portanto, é razoável supor que a estrutura desordenada cumpre um papel importante. Existem teorias baseadas fundamentalmente em dois modelos: um deles preservando as bases magnéticas do efeito e envolvendo a estrutura do sistema de uma maneira indireta<sup>41,42</sup>, e outros que atribuem uma origem de natureza só estrutural.



*Fig. 4.22 Resistividade residual,  $\rho_a$ , em função da temperatura.*

Um modelo de "scattering" de elétrons para uma estrutura por sistemas de dois níveis (SDN) foi proposto por Cochrane e colaboradores<sup>43</sup>. Este modelo foi construído por analogia ao Efeito Kondo. As duas orientações do spin no Efeito Kondo são substituídas por um sistema de dois níveis segundo o modelo de Anderson e colaboradores<sup>44</sup>, usado para explicar a capacidade específica anômala em baixas temperaturas dos vidros. A idéia central é que em qualquer sistema amorfo poderia haver um certo número de átomos ou conjunto de átomos, os quais podem estar em duas posições de equilíbrio, de maneira que estes se convertem em fonte de "scattering" dos elétrons. Embora este modelo não pode ser considerado por quanto é observado só em baixas temperaturas.

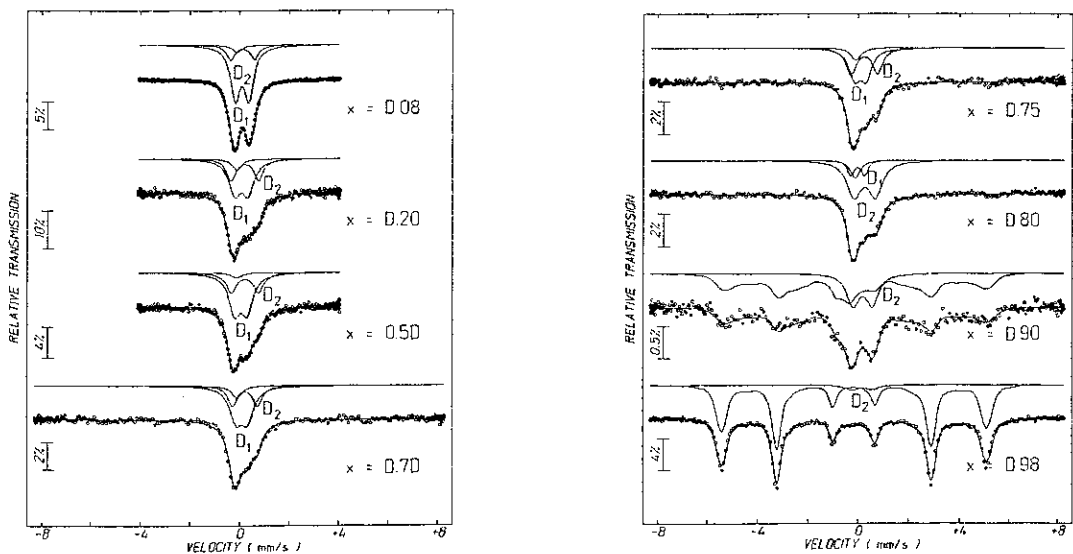
A Fig. 4.22 mostra um ajuste linear observado como já foi dito em muitos materiais amorfos e porém ligado a uma desordem estrutural.



### 4.3 Soluções Sólidas de Fe-Sc.

#### 4.3.1 Caracterização da liga Fe-Sc.

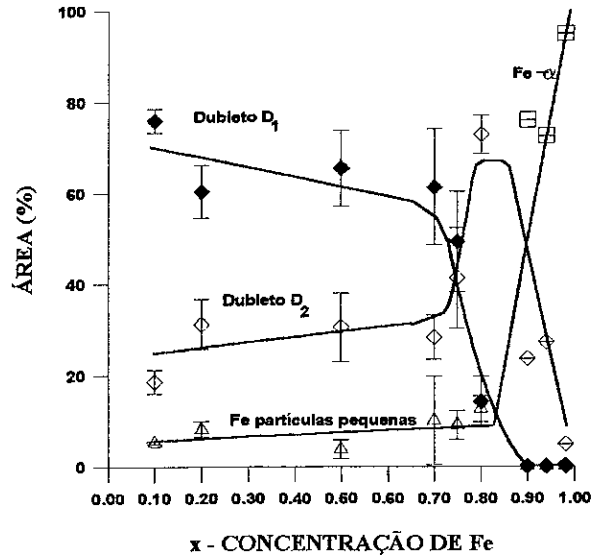
Filmes de Fe-Sc foram preparados pela técnica de congelamento do vapor (CV), descrita na seção 3.2.3. Na tabela 3.2 também são indicadas as composições e as condições de preparação das amostras. A idéia nesta seção será demonstrar que as amostras obtidas correspondem a soluções sólidas cristalinas, quer dizer sistemas que são congelados em estados fora do equilíbrio que não correspondem a um estado metaestável amorfo.



**Fig. 4.23** Espectros Mössbauer *in situ* dos filmes  $Fe_xSc_{1-x}$  preparados pela técnica de CV sobre um substrato a TA.

A Fig. 4.23 apresenta os espectros Mössbauer obtidos *in situ* dos filmes  $Fe_xSc_{1-x}$  (para  $x = 0.08, 0.20, 0.50, 0.70, 0.75, 0.80, 0.90, 0.98$ ) preparados por CV sobre um substrato mantido à TA. Para concentrações em Fe menores que 0.75, os espectros foram ajustados com dois dubletos ( $D_1, D_2$ ) e um singleto (S). O singleto é associado a

partículas pequenas de Fe uma vez que o DI, relativo ao Fe metálico, é zero. A partir de uma avaliação das áreas das componentes estimou-se a precipitação média de Fe- $\alpha$  em 5%, para  $x < 0.75$ . O duplete menor  $D_1$  será associado à liga Fe-Sc, tal como será demonstrado a partir das observações feitas nos filmes preparados sobre um substrato a 20 K. O duplete maior  $D_2$ , com exceção daquele correspondente ao filme com  $x = 0.08$ , é associado aos sítios de Fe sensíveis às condições internas de pressão no interior do criostato, tal como será mostrado ao comparar com as medições *ex situ*. Os espectros correspondentes às amostras com  $x > 0.75$  foram ajustados além dos dois dubletos com uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos (CHM) em torno do campo hiperfino do Fe- $\alpha$ , que é associado com uma solução sólida terminal abundante em Fe.



**Fig. 4.24** Dependência das áreas das diferentes componentes com a concentração  $x$  nos espectros Mössbauer *in situ* dos filmes  $Fe_xSc_{1-x}$  preparados por CV sobre um substrato a TA.

Na Fig. 4.24 se apresentam as variações das áreas em função da concentração  $x$  de Fe. De acordo com a Fig. 4.24, a densidade destes sítios ( $D_1$  e  $D_2$ ) depende da concentração  $x$  e da precipitação de Fe na forma de partículas pequenas. Observa-se que a área do duplete maior,  $D_2$ , aumenta a expensas da área do duplete menor,  $D_1$ , quando

a concentração de Fe aumenta até  $x = 0.80$ , o limite da solução sólida cristalina. Depois dessa concentração, o dubleto  $D_1$  desaparece totalmente e a área do dubleto  $D_2$  começa a diminuir em favor da área da solução terminal abundante em Fe.

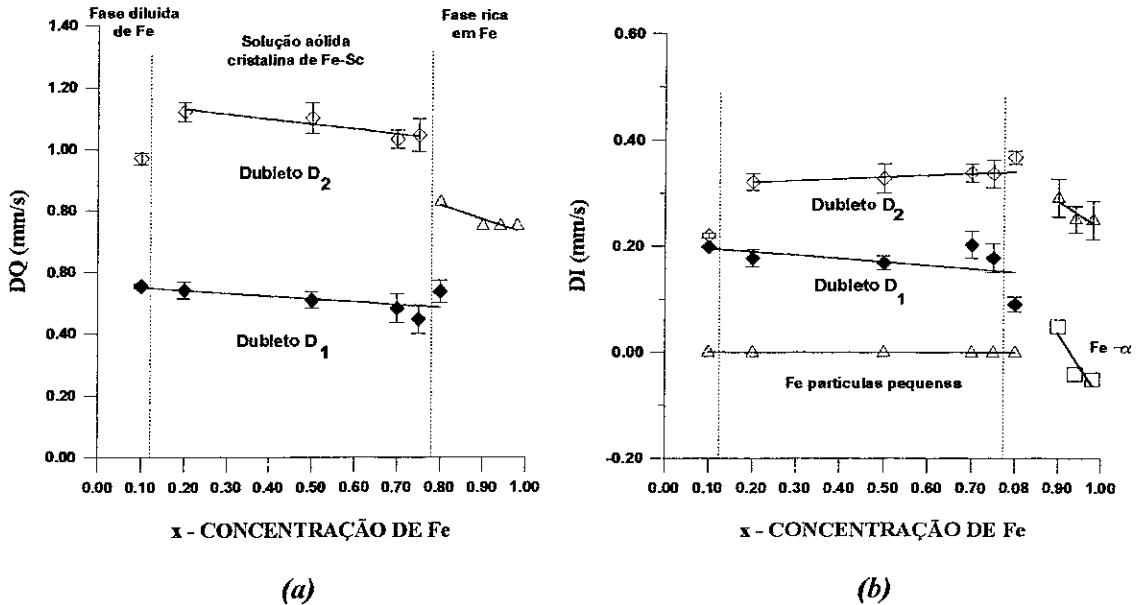
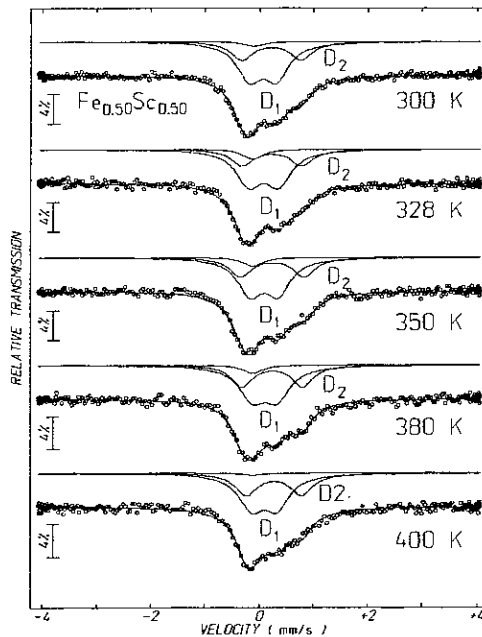


Fig. 4.25 Dependência dos  $DI$  (a) e  $DQ$  (b) das diferentes componentes com a concentração  $x$  nos espectros Mössbauer *in situ* dos filmes  $Fe_xSc_{1-x}$  preparados por CV sobre um substrato a TA.

A Fig. 4.25 (a) e (b) apresenta os desdobramentos quadrupolares ( $DQ$ ) e deslocamentos isoméricos ( $DI$ ) em função da concentração  $x$  de Fe, obtidos a partir dos ajustes dos espectros Mössbauer. Pode-se notar por exemplo, que para  $x = 0.08$  o dubleto  $D_1$  possui  $DI = 0.203(1)$  mm/s,  $DQ = 0.555(7)$  mm/s e  $LL = 0.462(6)$  mm/s; entretanto para o dubleto maior  $D_2$  tem-se  $DI = 0.225(4)$  mm/s,  $DQ = 0.97(1)$  mm/s e  $LL = 0.39(2)$  mm/s. A grande largura de linha  $LL$  de  $D_1$  pode ser atribuída a uma certa distribuição de vizinhos para os sítios de Fe. Nota-se também uma variação do  $DQ$  e  $DI$  do dubleto  $D_2$  ao passar de  $x = 0.08$  a  $x = 0.20$ . Isto será interpretado como um limite de concentração que separa a fase diluída de Fe das soluções sólidas de Fe-Sc, tal como será mostrado ao comparar com as medições *ex situ*. Em geral, como pode ser visto na

Fig. 4.25 (a) e (b), que o comportamento dos DI e DQ dos dubletos  $D_1$  e  $D_2$  em função da concentração de Fe, entre  $x = 0.20$  e  $x = 0.80$ , é aproximadamente constante. Isto indica que, a coordenação e simetria local nos sítios de Fe, ao variar a concentração  $x$  nesse intervalo de concentrações, não é alterada. Em consequência isto também define um intervalo de concentrações  $x$  de Fe, onde o sistema se encontra num estado diferente tal como uma solução sólida (entre as linhas pontilhadas na Fig. 4.25). Outra observação que pode ser feita se refere aos valores positivos dos DI dos dubletos totalmente opostos aos valores negativos das fases amorfas e intermetálicas conhecidas no sistema Fe-Sc.

No próximo ponto apresentam-se resultados sobre a estabilidade de um destes filmes em função da temperatura, sem alterar as condições internas de pressão do criostato.



*Fig. 4.26 Dependência com a temperatura dos espectros Mössbauer do filme  $Fe_{0.50}Sc_{0.50}$*

Na Fig. 4.26 apresentam-se os espectros Mössbauer *in situ* do filme  $\text{Fe}_{0.50}\text{Sc}_{0.50}$ , depositado sobre um substrato mantido à TA, tomados no intervalo de temperaturas de 300 K e 400 K. Nota-se em todos eles, a presença das três componentes já comentadas anteriormente: o dubleto  $D_1$  (liga Fe-Sc), o dubleto  $D_2$  (sítios de Fe sensíveis às condições internas do criostato) e um singlete associado a partículas pequenas de Fe.

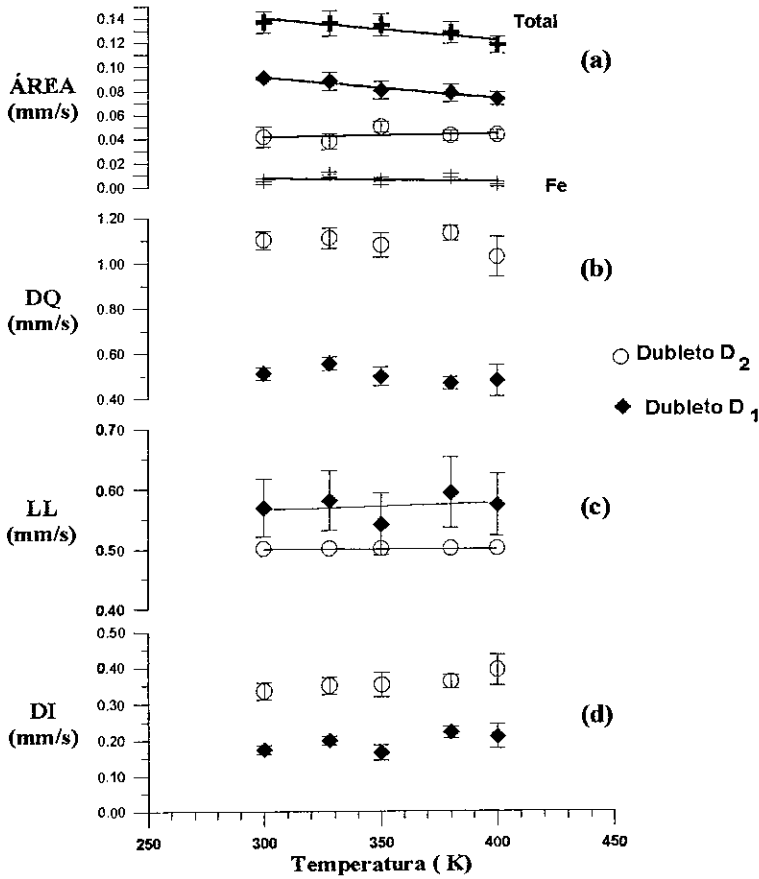
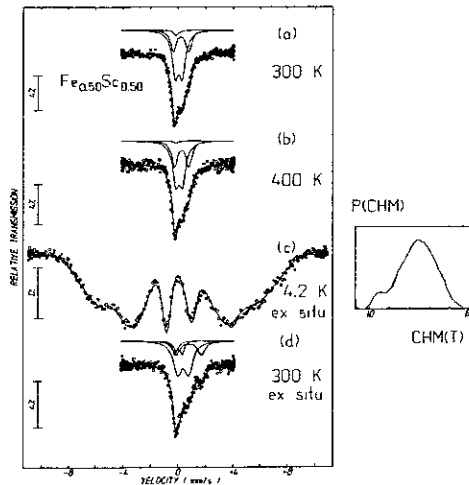


Fig. 4.27 Dependência com a temperatura: (a) das áreas, (b) das larguras das linhas (LL), (c) dos desdobramentos quadrupolares (DQ) e (d) dos deslocamentos isoméricos (DI) das componentes dos espectros Mössbauer do filme  $\text{Fe}_{0.50}\text{Sc}_{0.50}$

A Fig. 4.27 mostra o comportamento dos parâmetros hiperfinos, assim como as áreas em mm/s, das diferentes componentes dos espectros Mössbauer do filme de  $\text{Fe}_{0.50}\text{Sc}_{0.50}$  em função da temperatura. Nota-se uma pequena tendência em diminuir a

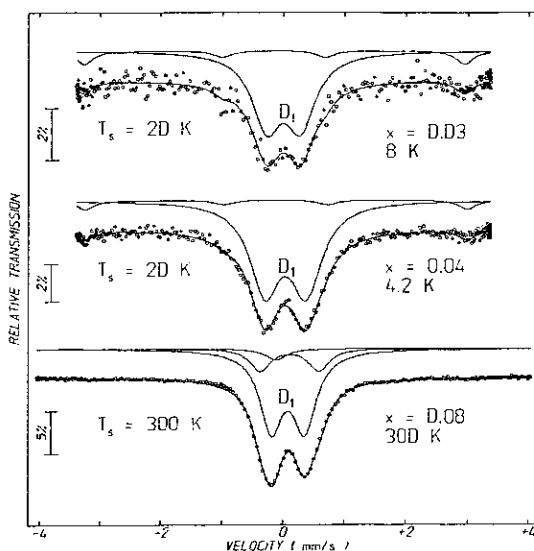
área de  $D_1$  (Fig. 4.27(a)), aquele que será associado à liga Fe-Sc. Esta ligeira diminuição pode estar relacionada ao aumento da difusividade atômica do Fe nestes sítios, o qual se manifesta também com um pequeno aumento na LL deste dubleto (Fig. 4.27(c)). Nota-se que os comportamentos aproximadamente constantes de DQ e DI são devidos a que não existe efeito Doppler porque tanto fonte e absorvedor estão a uma mesma temperatura.



**Fig. 4.28** Comparação entre os espectros Mössbauer *in situ* (a e b) e *ex situ* (c e d) do filme  $Fe_{0.50}Sc_{0.50}$  obtidos nas temperaturas indicadas.

Na Fig. 4.28, comparam-se os espectros Mössbauer *in situ* com os correspondentes *ex situ* do filme  $Fe_{0.50}Sc_{0.50}$ , tanto à TA como à 4.2 K. A finalidade foi analisar o comportamento das diferentes componentes quando o filme é exposto às condições ambientais. Nota-se, a partir do espectro Mössbauer *ex situ* à 300 K, a formação de outro dubleto  $D_3$  (DQ = 1.84 mm/s, DI = 0.914 mm/s) quando é exposto ao ar. Este dubleto deve ser associado a algum composto de  $Fe^{2+}$ , pois o DI é característico daquele estado de carga do ferro. Finalmente, à 4.2 K todas as componentes se ordenam magneticamente.

A seguir, para confirmar a formação da liga Fe-Sc foram preparados dois filmes com concentrações baixas de Fe ( $x = 0.03$  e  $0.04$ ) depositados sobre um substrato resfriado a 20 K. A Fig. 4.29 mostra os espectros Mössbauer *in situ* à baixa temperatura destes dois filmes. Para comparação, colocou-se na parte inferior o espectro Mössbauer *in situ* do filme  $\text{Fe}_{0.08}\text{Sc}_{0.92}$  preparado sobre um substrato à TA.



**Fig. 4.29** Espectros Mössbauer *in situ* dos filmes  $\text{Fe}_{0.03}\text{Sc}_{0.97}$  e  $\text{Fe}_{0.04}\text{Sc}_{0.96}$  preparados sobre um substrato resfriado à 20 K. Para comparação colocou-se na parte inferior o espectro Mössbauer *in situ* do filme  $\text{Fe}_{0.08}\text{Sc}_{0.92}$  preparado sobre um substrato à TA.

O dupletto  $D_1$  corresponde à fração dominante nos espectros apresentados na Fig. 4.29, indicando que deve estar associado à liga Fe-Sc na solução diluída Sc/Fe. Na deposição à 20 K este dupletto coexiste com um sexteto magnético, enquanto que na deposição à TA coexiste com outro dupletto  $D_2$  e um singleto.

Na próxima seção se apresentará um estudo detalhado da estabilidade térmica dos filmes Fe-Sc na fase diluída em Fe. O comportamento dinâmico na rede do Fe é

estudado através da dependência da temperatura do fator de Debye-Waller entre 4.2 K e 300 K.

Na tabela 4.3 se apresenta um resumo dos parâmetros hiperfinos e das áreas dos dubletos nos filmes de Fe-Sc diluídos em Fe preparados tanto sobre o substrato resfriado à 20 K quanto à TA. A grande largura da linha está associada com nosso modelo de ajuste sendo atribuída a uma distribuição de vizinhos para os sítios de Fe.

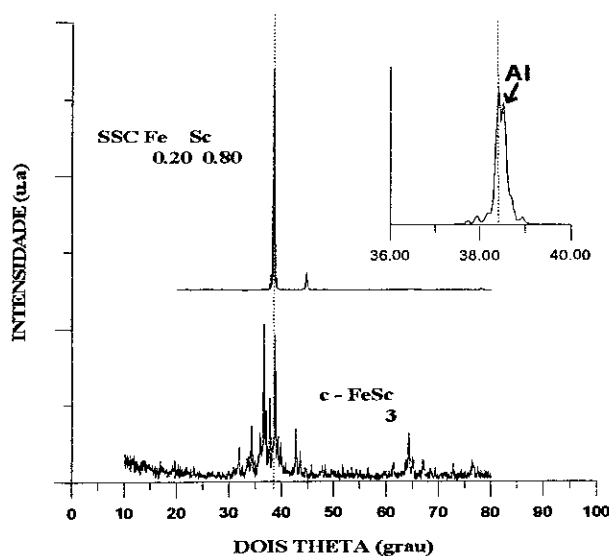
*Tabela 4.3*  
*Resumo dos parâmetros hiperfinos dos filmes de Fe-Sc mais diluídos em Fe.*

Filme	$T_s$	Dublete	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	LL (mm/s)	ÁREA (%)
$Fe_{0.03}Sc_{0.97}$	20 K	$D_1$	0.117(9)	0.57(1)	0.59(2)	75.1
$Fe_{0.04}Sc_{0.96}$	20 K	$D_1$	0.159(4)	0.689(5)	0.61(1)	84.3
$Fe_{0.08}Sc_{0.92}$	300 K	$D_1$	0.203(1)	0.555(7)	0.462(6)	76.0
		$D_2$	0.225(4)	0.97(1)	0.39(2)	18.7

Com a finalidade de determinar a estrutura dos filmes, preparou-se um filme mais espesso (4000 Å) com uma concentração de 0.20 de Fe, e se fez análise por difração de raios X em ângulo rasante. O correspondente padrão de difração se apresenta na Fig. 4.30, onde se mostra também o padrão de difração de raios X convencional do composto  $FeSc_3$ , que resulta ser o intermetálico mais próximo da composição estequiométrica do filme. Nota-se a existência de poucos picos de difração do filme devido a uma desordem atômica. Uma análise mais detalhada não foi possível de fazer devido à superposição entre os picos de difração do filme (Fe-Sc) e os picos do Al proveniente do suporte de medida. No detalhe ampliado (37° à 40°) nota-se alguns picos que refletem a

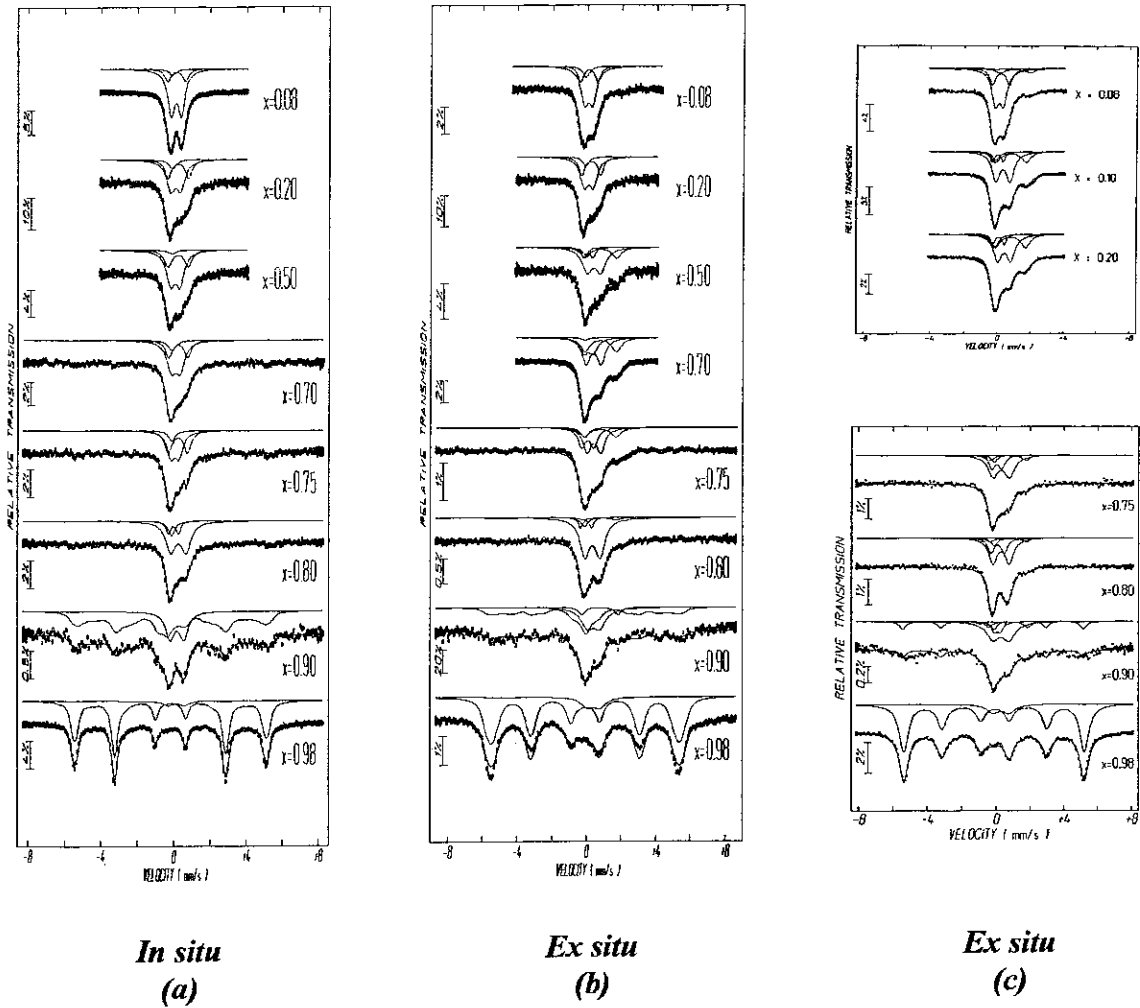


cristalinidade do filme. Estes resultados nos sugerem que o filme tem uma estrutura cristalina diferente da estrutura do intermetálico mais próximo  $\text{FeSc}_3$ . Se além disto levarmos em consideração nossa discussão das análises Mössbauer *in situ* relativas ao comportamento do duplete  $D_1$  nos filmes, então resulta razoável supor que a estrutura destes filmes corresponde a uma estrutura congelada de uma solução sólida cristalina de Fe-Sc.



*Fig. 4.30 Padrão de difração de raios X a ângulo rasante do filme  $\text{Fe}_{0.20}\text{Sc}_{0.80}$ . Na parte superior, para efeitos de comparação se tem o padrão do intermetálico mais próximo.*

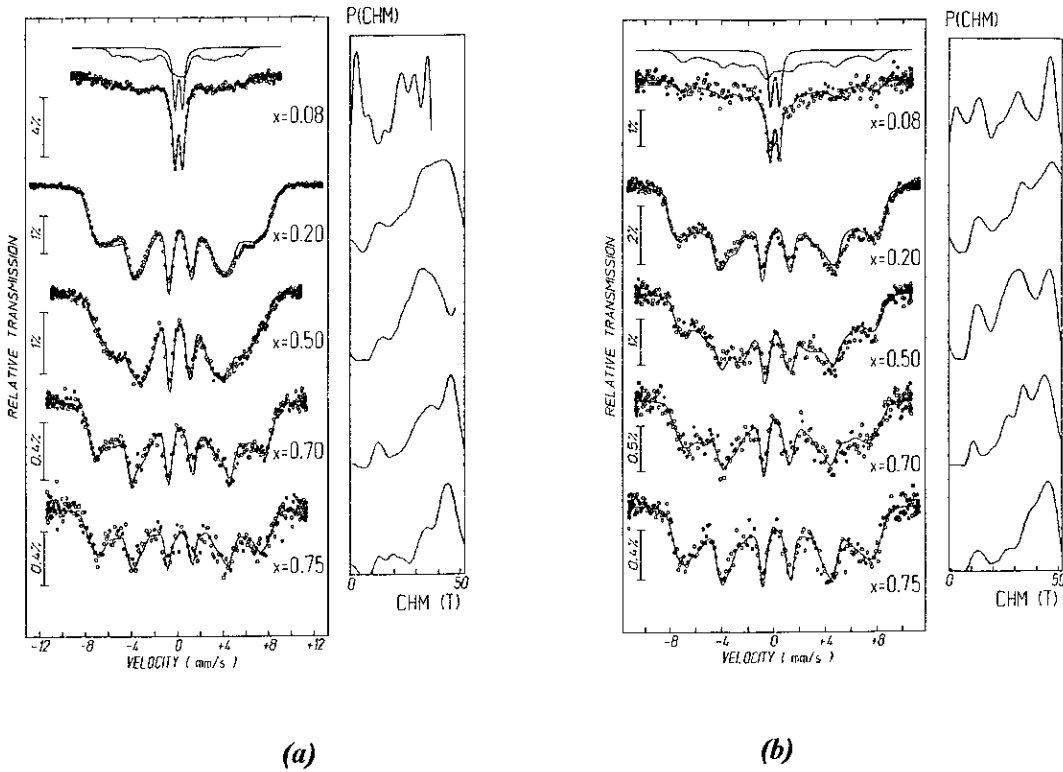
Com a finalidade de determinar a estabilidade das componentes de Fe-Sc no filme e a formação de outros compostos quando as amostras são expostas às condições ambientais, fizeram-se medidas Mössbauer *ex situ* nos primeiros cinco dias seguintes à preparação da amostra (ver Fig. 4.31 (b)). Para estudar os efeitos de envelhecimento das amostras foram feitas medidas após um mês (Ver Fig. 4.31 (c)). Na Fig. 4.31, comparam-se estes espectros *ex situ* com os espectros Mössbauer *in situ* (Fig. 4.31 (a)).



**Fig. 4.31** Espectros Mössbauer à TA: (a) *in situ*, (b) *ex situ* nos primeiros cinco dias e (c) após um mês seguintes à preparação dos filmes  $Fe_xSc_{1-x}$  sobre substratos à TA.

Da comparação dos espectros 4.31 (a) e (b) pode-se notar que a área do dubleto  $D_2$  aumenta quando as amostras são expostas às condições ambientais, fora do criostato. Isto significa que esta componente é mais sensível à presença, principalmente, de elementos como oxigênio. Se levamos em conta os valores do DI e o fato que à 4.2 K este dubleto se ordena magneticamente, tal como pode ser visto na Fig. 4.32 (a) e (b),

podemos associa-lo a um óxido de  $\text{Fe}^{3+}$ . Também pode-se notar a presença de outro duplete de  $\text{DI} = 0.8 \text{ mm/s}$  e  $\text{DQ} = 1.9 \text{ mm/s}$ , parâmetros típicos de  $\text{Fe}^{2+}$ , cuja origem não está clara, nos espectros tomados após um mês da preparação dos filmes (Fig. 4.31 (c)).



**Fig. 4.32** Espectros Mössbauer *ex situ* à 4.2 K: (a) após os primeiros cinco dias e (b) após um mês da preparação dos filmes  $\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}$  sobre substratos à TA.

Os espectros *ex situ* à 4.2 K mostram outro aspecto importante a destacar que se refere aos limites da fase diluída em Fe e a fase que corresponde à solução sólida cristalina. Pode-se notar que o duplete  $\text{D}_1$  para  $x = 0.08$  ao descer a temperatura até 4.2 K permanece inalterado, enquanto que o duplete  $\text{D}_2$ , como já foi mencionado, ordena-se magneticamente. Este é um fato particularmente diferente do que acontece com as amostras com  $x = 0.20$ , para as quais o duplete  $\text{D}_1$  se ordena magneticamente à 4.2 K.

Assim fica evidente a dependência da temperatura de ordem magnética na concentração de fe no sistema  $Fe_xSc_{1-x}$ .

Resumindo, no caso dos filmes de  $Fe_xSc_{1-x}$ , a partir da informação apresentada anteriormente, pode-se distinguir três fases fora de equilíbrio, que são as seguintes:

- 1.- solução sólida diluída em Fe, não magnética à 4.2 K, para  $x \leq 0.10$ ,
- 2.- solução sólida cristalina Fe-Sc, magnética à 4.2 K com ordenamento de curto alcance que independe da concentração, para  $0.10 < x < 0.80$ ,
- 3.- solução sólida rica em Fe, magnética à TA, para  $x > 0.80$ .

Finalmente da comparação dos espectros Mössbauer *in situ* e *ex situ* obtidos com as amostras recém preparadas com aqueles que foram tomados após um mês, pode-se dizer, que o efeito de envelhecimento sobre as amostras manifesta-se em favor de certos estados de oxidação  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ .

#### 4.4 Comparação entre as fases amorfas e as soluções sólidas cristalinas no sistema Fe-Sc.

Dos resultados expostos até agora neste trabalho, podemos dizer que duas classes diferentes de fases fora do equilíbrio foram encontradas no sistema Fe-Sc. A primeira corresponde a uma fase amorfa obtida a partir da aplicação de MM sobre os intermetálicos conhecidos do sistema Fe-Sc, resultando nos produtos amorfos:  $a\text{-Fe}_2\text{Sc}$  e  $a\text{-FeSc}_3$  na forma de pó. A segunda se obtém como resultado da CV de Fe e Sc sobre substratos resfriados à TA, resultando na formação de soluções sólidas cristalinas  $\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}$  para  $x$  entre 0.10 e 0.80, aproximadamente.

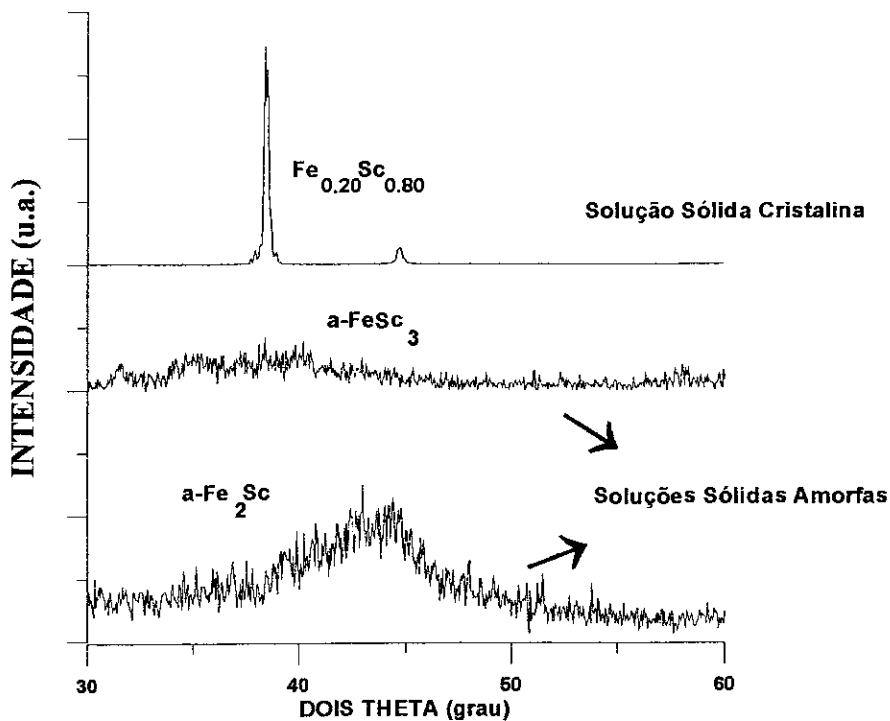
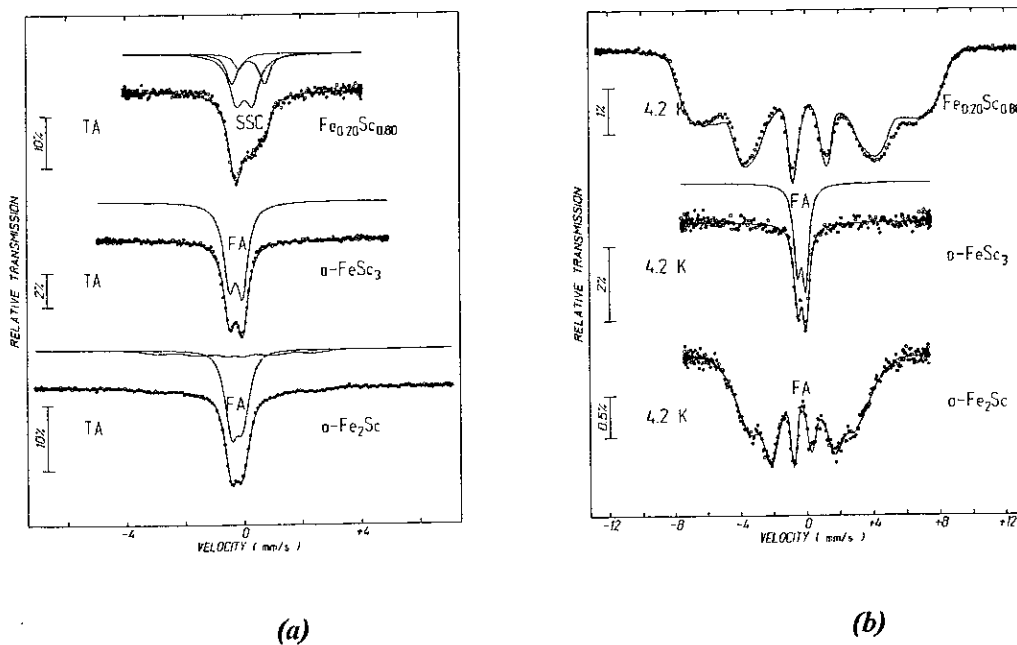


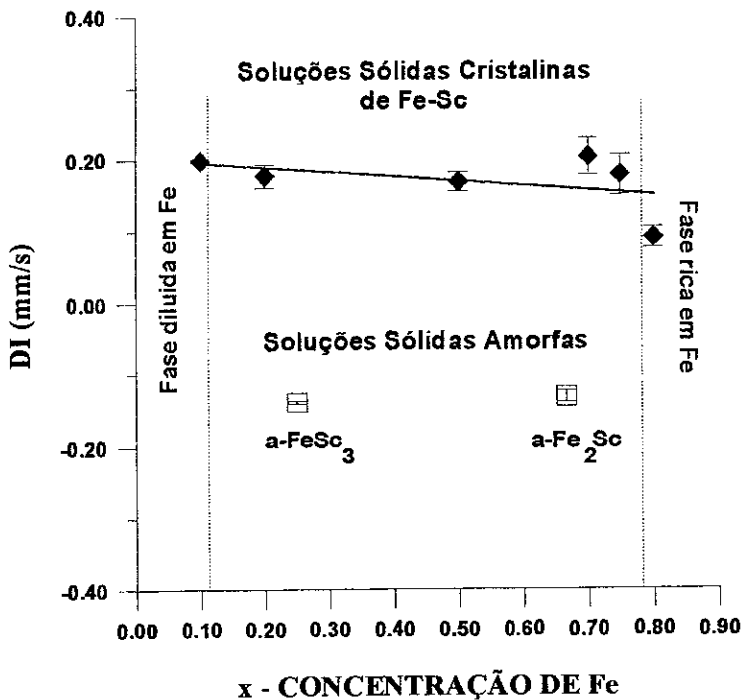
Fig. 4.33 Comparação entre os padrões de difração de raios X das soluções sólidas cristalinas e amorfas do sistema Fe-Sc obtidas por CV e MM, respectivamente.

A Fig. 4.33 apresenta os padrões de difração de raios X das amostras rotuladas como:  $\text{Fe}_{0.20}\text{Sc}_{0.80}$  (em filme),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{Sc}$  (em pó amorfo), e  $\alpha\text{-FeSc}_3$  (em pó amorfo) preparadas neste trabalho. Nota-se uma marcante diferença entre os padrões de difração correspondentes à solução sólida cristalina ( $\text{Fe}_{0.20}\text{Sc}_{0.80}$ ), e as soluções sólidas amorfas, porém os padrões de difração de raios X das soluções sólidas cristalinas mostram alguns picos de difração. Já para as amostras amorfas observa-se somente um pico alargado, típico de estruturas altamente desordenadas. Observa-se que a solução sólida cristalina  $\text{Fe}_{0.20}\text{Sc}_{0.80}$ , apesar de possuir um certo grau de desordem, este não chega a atingir o nível de desordem observado no padrão de raio X da solução sólida amorfa  $\alpha\text{-FeSc}_3$ , estequiometricamente mais próxima.



**Fig. 4.34** Comparação dos espectros Mössbauer das soluções sólidas cristalinas e amorfas do sistema Fe-Sc obtidas por CV e MM, respectivamente: (a) à TA e (b) à 4.2 K.

Do mesmo modo, uma comparação pode ser feita sobre a estrutura local ao redor dos sítios de Fe a partir de análises dos espectros Mössbauer, tomados à TA e à 4.2 K (ver Fig. 4.34 (a) e (b) respectivamente), das mesmas amostras. Nota-se aqui também uma marcante diferença entre estes espectros Mössbauer. No caso do filme de  $\text{Fe}_{0.20}\text{Sc}_{0.80}$  observa-se que as 3 componentes (identificadas na seção 4.3.2) se ordenam magneticamente à 4.2 K. Isto inclui o dubleto  $D_1$  associado à liga Fe-Sc nesta solução sólida cristalina (SSC). Em contraposição, os espectros Mössbauer do amorfo  $\text{a-FeSc}_3$ , composto estequiometricamente mais próximo à SSC, mostram uma fase amorfa (FA) não-magnética, não conseguindo se ordenar nem à 4.2 K. Por outro lado os espectros Mössbauer do amorfo  $\text{a-Fe}_2\text{Sc}$  mostram uma fase magnética associada à liga Fe-Sc.



*Fig. 4.35 Comparação dos deslocamentos isoméricos dos espectros Mössbauer das soluções sólidas cristalinas e amorfas do sistema Fe-Sc obtidas por CV e MM, respectivamente.*

Outras comparações podem ser feitas a partir da informação proveniente dos deslocamentos isoméricos DI. A Fig. 4.35 mostra os DI, relativos ao Fe metálico, tanto das soluções sólidas cristalinas (SSC) como das fases amorfas (FA) ou soluções sólidas amorfas. Se observa claramente uma marcante tendência do DI das SSC a valores positivos (DI  $\sim$  0.2 mm/s) em comparação com os valores negativos das FA (DI  $\sim$  -0.13 mm/s). Isto pode ser associado as diferentes coordenações locais nos sítios de Fe.

Finalmente podemos notar que nossos resultados são compatíveis com as predições teóricas feitas no capítulo 2. Por exemplo, os produtos amorfos obtidos por MM já eram previstos pelo modelo de Miedema, segundo o qual uma transição cristalina-amorfa acontece através da introdução prévia de desordem antes que a RESA aconteça (ver Fig. 2.1 e 2.4). Além do mais, as composições estequiométricas dos amorfos a-Fe<sub>2</sub>Sc e a-FeSc<sub>3</sub> se encontram dentro do poço eutético do diagrama de fase fora do equilíbrio construído segundo o critério Highmore (ver seção 2.5), onde este modelo prevê a formação de fases amorfas através de RES. Por outro lado seria interessante preparar, do pó, alguns composições da liga amorfa ( $0.15 \leq x \leq 0.80$ ) por MA, onde o modelo de Miedema tem previsto a amorfização deste sistema. No caso dos filmes obtidos por CV, a formação de soluções sólidas cristalinas também era esperada, já que, segundo o critério conhecido do poço eutético nos diagramas de fase de equilíbrio do sistema Fe-Sc, somente era previsível a formação de amorfos por resfriamento rápido ao redor de concentrações de Fe,  $x = 0.80$  e  $x = 0.10$ . A não formação destes amorfos pode ser atribuída ao de ser usado um substrato à TA, o que permite congelar outras fases fora de equilíbrio como são as soluções sólidas cristalinas do sistema Fe-Sc.



## 4.5 Soluções Diluídas de Fe.

Nesta seção se apresentam resultados relacionados ao comportamento do Fe diluído em vários metais tais como Ca/Fe(10 %), Sc/Fe(4 %), Y/Fe(8 %) e Pb/Fe(4% e 6%), onde o Fe apresenta uma baixa solubilidade. Estes sistemas preparados na forma de filmes oferecem a possibilidade de estudar a tendência dos íons de Fe de ocupar sítios intersticiais ou substitucionais. Estes resultados serão comparados com estudos de implantação de Fe nestes metais realizados por R. Sielemann e colaboradores<sup>45</sup> e D. Riegel<sup>24</sup>.

### 4.5.1 Fases diluídas de Fe em filmes de Ca/Fe.

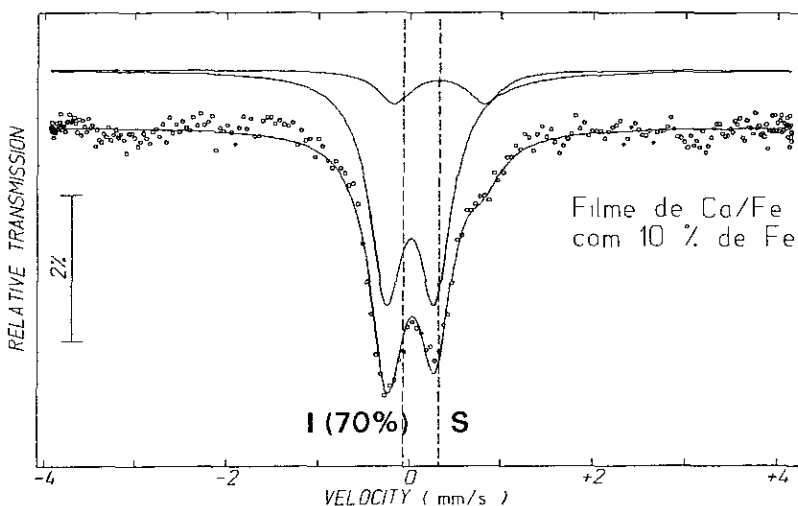
Estudos por IBMS de alguns sistemas exóticos tais como Fe implantado em Li, Na, K e Ca foram reportados por B. Yerk e colaboradores<sup>46</sup>. Devido às diferenças no volume atômico, eletronegatividade e densidade eletrônica entre o Fe e cada um destes elementos, nenhuma solubilidade é esperada. O padrão geral dos espectros Mössbauer reportados mostra dois componentes principais (singletos), os quais são associados aos sítios intersticiais e substitucionais. Estas componentes são diferenciadas pelas densidades eletrônicas no núcleo. De modo que, a componente de maior densidade corresponde ao sítio intersticial, e a componente de menor densidade eletrônica corresponde ao sítio substitucional. No caso particular do Fe implantado em Ca, eles encontraram os valores seguintes do DI:

para Fe substitucional em matriz de Ca,  $DI = +0.40(2)$  mm/s, e

para Fe intersticial em matriz de Ca,  $DI = -0.11(2)$  mm/s. Os valores dos DI medidos no emissor (fonte) foram convertidos aos deslocamentos do absorvedor relativos a fonte de Fe- $\alpha$ .

Nesta parte do trabalho reportamos uma tentativa de estudar a solubilidade do Fe em filmes de Ca/Fe. Na realidade somente foi possível preparar um filme com 10% de Fe

(valor nominal) mediante a técnica de CV sobre um substrato mantido à TA. Se fizeram várias tentativas posteriores mas não se conseguiu preparar outros filmes devido aos efeitos destrutivos do Ca sobre os diferentes elementos no interior do criostato evaporador, principalmente com os fornos resistivos de Ta.



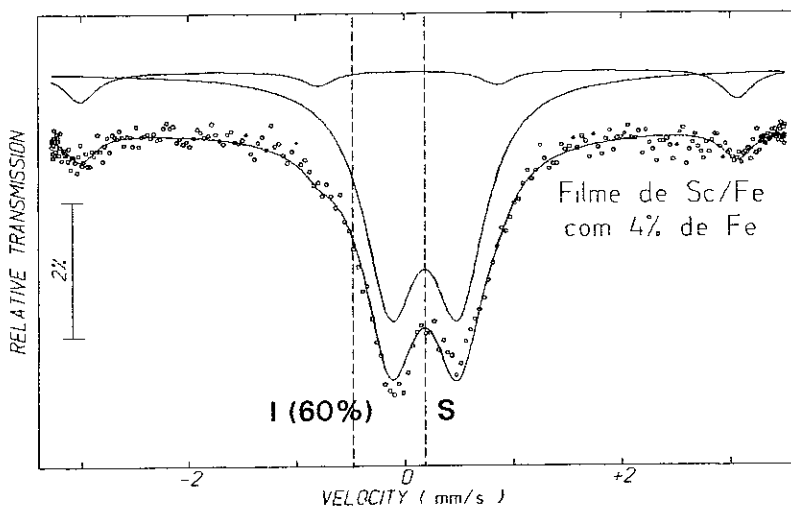
**Fig. 4.36** Espectro Mössbauer do filme de Ca/Fe com 10 % de Fe tomado à TA. As linhas pontilhadas representam as posições dos singletos correspondentes aos sítios: substitucional (S) e intersticial (I) obtidos a partir da ref. 47 para Fe implantado em Ca por IBMS. A escala de velocidades contém a correção devido ao DI da fonte.

A Fig. 4.36 apresenta o espectro Mössbauer tomado à TA do filme de Ca/Fe com 10 % de Fe. Para efeitos de comparação, foi colocado na figura, como referência, umas linhas pontilhadas que representam as posições correspondentes aos sítios substitucional (S) e intersticial (I) do espectro Mössbauer da amostra de Fe implantadas em Ca através da técnica de IBMS. Nota-se com clareza a identificação de um dubleto simétrico com  $DI = -0.015(32)$  mm/s e  $DQ = 0.54(6)$  mm/s. Porém pode-se apreciar a proximidade do valor do DI do dubleto ao valor correspondente ao sítio intersticial da amostra implantada. A escolha do dubleto como opção de ajuste do espectro Mössbauer de nosso

filme à TA está baseada no fato que não obstante a concentração de Fe ser baixa ( $x < 0.10$ ), esta pode ser ainda grande como para gerar uma distorsão nos campos elétricos locais nos sítios de Fe, em princípio não esperada se levarmos em consideração a estrutura FCC do Ca. Adicionalmente, se observa a formação de um dubleto maior, com  $DI = 0.438(0)$  mm/s e  $DQ = 1.0(3)$  mm/s, ao qual poderia ser atribuído a formação de um óxido.

#### 4.5.2 Fases diluídas de Fe em filmes de Sc/Fe.

A Fig. 4.37 mostra o espectro Mössbauer tomado à TA do filme de Sc/Fe com 4% de Fe, preparado por CV sobre um substrato resfriado à 20 K. Este espectro foi ajustado com um dubleto e um sexteto. Neste caso, o dubleto é associado à liga Fe-Sc na fase diluída, enquanto que o sexteto representa uma precipitação de Fe metálico.



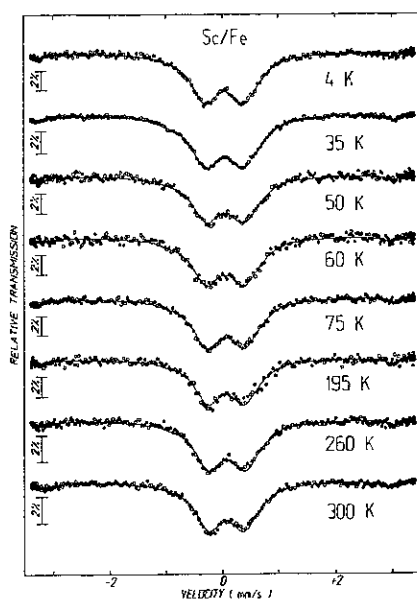
*Fig. 4.37 Espectro Mössbauer do filme de Sc/Fe com 4 % de Fe tomado à TA. As linhas pontilhadas representam as posições dos singletes correspondentes aos sítios: substitucional (S) e intersticial (I) obtidos a partir da ref. 48 para Fe implantado em Sc por IBMS. A escala de velocidades contém a correção devido ao DI da fonte.*

Os parâmetros hiperfinos do dubleto obtidos do ajuste são  $DI = +0.182(4)$  mm/s e  $DQ = 0.631(7)$  mm/s. Entretanto no caso do Fe implantado numa matriz de Sc estudado por D. Riegel e colaboradores<sup>24</sup> reportaram-se os seguintes valores do DI:

para Fe substitucional em matriz de Sc,  $DI = +0.20(1)$  mm/s, e

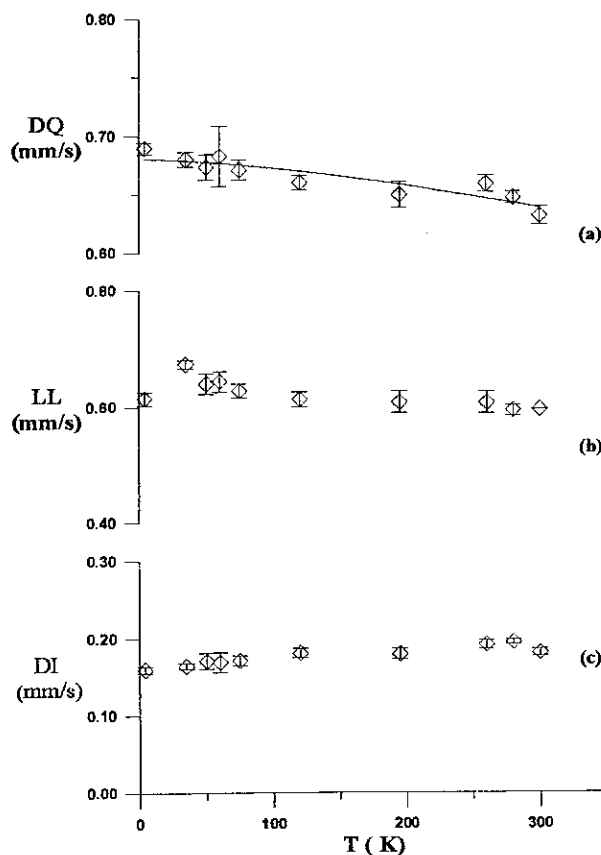
para Fe intersticial em matriz de Sc,  $DI = -0.52(2)$  mm/s.

Para efeitos de comparação, foram colocadas como referência linhas pontilhadas para estes dois sítios de Fe: substitucional (*S*) e intersticial (*I*). Nota-se que o valor do DI do nosso dubleto está mais próximo do valor correspondente ao sítio *S*. Neste ponto é necessário apontar que a escolha do dubleto no ajuste do espectro Mössbauer de nosso filme está baseada em dois fatos: o primeiro se refere à estrutura HCP do Sc e o segundo a que a ordem da concentração de Fe em Sc sendo pequena no limite de solubilidade, ainda grande (10,000 vezes maiores às concentrações de Fe implantadas em Sc por IBMS) para gerar um GCE nos sítios de Fe no filme Sc/Fe.



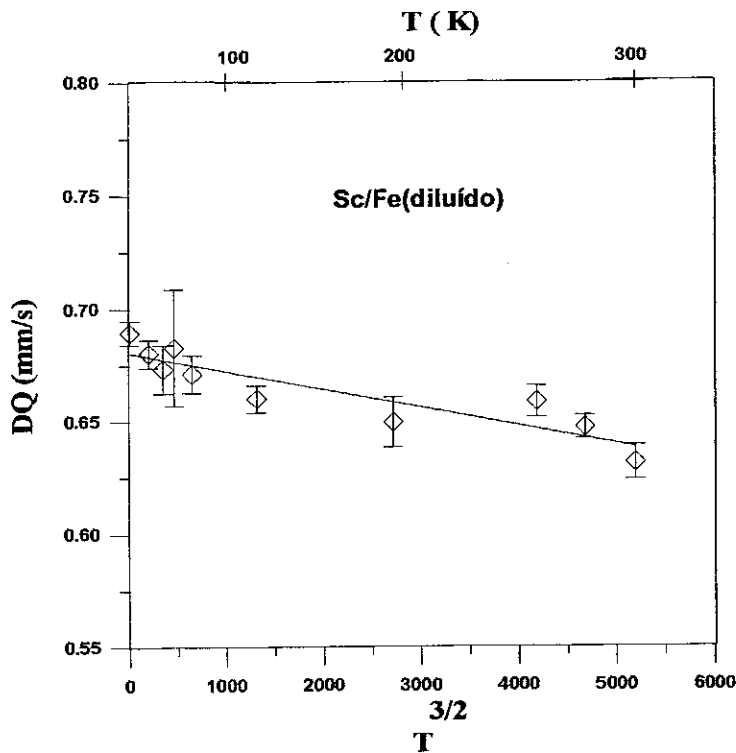
**Fig. 4.38** Dependência com a temperatura dos espectros Mössbauer do Fe diluído ao 4% em filmes de Sc/Fe preparados por CV sobre um substrato resfriado à 20 K.

Na Fig. 4.38 observa-se poucas mudanças nos espectros Mössbauer, o que significa que nos sítios de Fe há uma estabilidade térmica neste intervalo de temperatura. Os espectros foram ajustados com um dubleto alargado mas, adicionou-se um sexteto para levar em consideração a pequena precipitação de Fe. Embora um ajuste com distribuição de quadropolos seja adequado para descrever uma distribuição de sítios de Fe semelhantes, se optou por um dubleto alargado porque permite um acompanhamento das mudanças no sítio principal de Fe, livre de efeitos que aparecem nos ajustes por distribuições de campo e que em alguns casos são mais matemáticos que físicos.



**Fig. 4.39** Dependência com a temperatura dos parâmetros hiperfinos do Fe diluído nos filmes de Sc/Fe: (a) desdobramento quadrupolar, (b) largura de linha e (c) deslocamento isomérico.

A Fig. 4.39 mostra a dependência com a temperatura dos parâmetros hiperfinos do Fe diluído no filme de Sc/Fe. No caso dos desdobramentos quadrupolares (DQ na Fig. 4.39(a)), como será discutido no próximo ponto, observa-se uma dependência com  $T^{3/2}$  que pode ser relacionada à dependência com a temperatura do gradiente de campo elétrico (GCE), determinado pelo fator de Debye-Waller. As curvas de traço contínuo correspondem aos ajustes segundo este modelo. Observa-se que os valores das larguras de linha (LL na Fig. 4.39(b)) permanecem aproximadamente constantes ao redor de  $0.64 \pm 0.03$  mm/s. Finalmente na Fig. 4.39 (c) não observa-se mudanças importantes na dependência do DI com a temperatura, uma vez que no criostato tanto a amostra como a fonte encontram-se à mesma temperatura.



*Fig. 4.40 Dependência com  $T^{3/2}$  do desdobramento quadrupolar DQ do Fe diluído nos filmes de Sc/Fe.*

A Fig. 4.40 mostra a dependência linear com  $T^{3/2}$  do DQ. Esta relação empírica foi sugerida por J. Christiansen e colaboradores<sup>47</sup> para o gradiente de campo elétrico (GCE) no núcleo sonda, sendo válida para um amplo intervalo de temperatura, que podem ir de baixas temperaturas até o ponto de fusão. Estes comportamentos foram observados por aplicação de diversas técnicas, tais como, ressonância magnética nuclear, correlação angular e espectroscopia Mössbauer, em diferentes estruturas não-cúbicas de sistemas metálicos puros, e também para sistemas com impurezas.

A seguir apresenta-se o resultado do ajuste da gráfica da Fig. 4.39 baseado nesta dependência com  $T^{3/2}$ , sendo que:

$$\frac{DQ(T)}{DQ(0)} = (1 - 1.19 \times 10^{-5} T^{3/2}), DQ(0) = 0.68 \text{ mm/s},$$

É conhecido que DQ depende do gradiente de campo elétrico (GCE) gerado pelas distribuições de carga elétrica na vizinhança do átomo sonda, em nosso caso o átomo Mössbauer  $\text{Fe}^{57}$ , sendo este sensível às estruturas eletrônicas. Portanto esta regra "universal" da dependência com  $T^{3/2}$  é independente das diferentes estruturas eletrônicas, e sugere a existência de um mecanismo comum para todos os metais. D. Riegel e colaboradores<sup>48</sup> propõem que a dependência com a temperatura do GCE pode ser explicada assumindo que os átomos vibrem, assim o GCE pode ser relacionado ao fator de Debye-Waller do metal. Convencionalmente a componente  $V_{ZZ}$  pode ser escrita como:

$$V_{zz} = eq = eq_{rede}(1 - \gamma_{\infty}) + eq_{el}(1 - R),$$

onde  $eq_{rede}$  é o GCE devido ao arranjo de átomos ou íons na rede e  $(1 - \gamma_{\infty})$  é o fator de anti-blindagem de Sternheimer. O termo  $eq_{el}$  é devido aos elétrons de valência e  $(1 - R)$  corresponde ao fator de blindagem do núcleo pelos elétrons do caroço. Entretanto, a variação dos parâmetros da rede é muito pequena para interferir de maneira significativa na dependência de  $eq_{rede}$  com a temperatura. P. Jena<sup>49</sup> usando aproximações semelhantes às de Nishiyama e colaboradores, citado na referência anterior, baseado em

complicados cálculos de estruturas de bandas que dependem da estrutura da rede, e de parâmetros que descrevem o pseudo-potencial da rede e do fator de Debye-Waller, encontrou a seguinte expressão:

$$eq_{el}(T) = eq_{el}(0)(1 - \beta \varphi(T/\theta_D)),$$

onde:  $\beta$  é uma constante que não depende da temperatura, mas sim dos parâmetros citados anteriormente. A função  $\varphi(T/\theta_D)$  é conhecida como a integral de Debye, a qual pode ser aproximada por  $(T/\theta_D)^{3/2}$ . Caso não se leve conjuntamente, em consideração a influência da estrutura de bandas na determinação de  $\beta$ , obter-se-a finalmente uma expressão que aproxima-se da empírica:

$$eq(T) = eq(0)(1 - \alpha T^{3/2}),$$

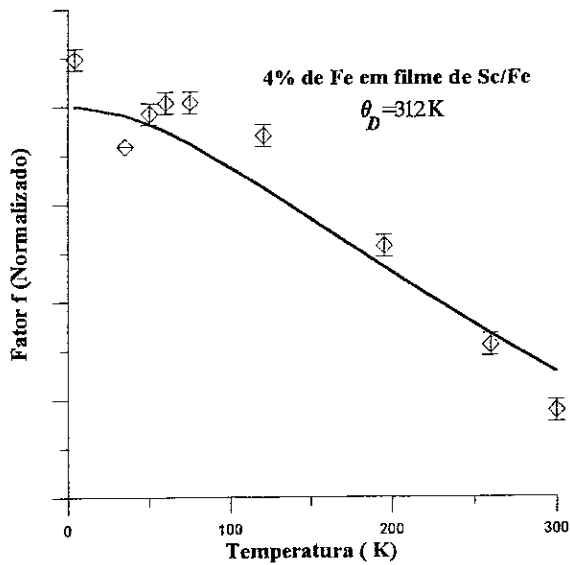
onde,  $\alpha \propto 1/M\theta_D^{5/2}$ , sendo  $M$  a massa do íon.

As aproximações feitas permitem fazer algumas comparações, mas com muito cuidado, de preferência entre elementos do mesmo grupo na tabela periódica de elementos. É possível obter-se uma correlação entre a temperatura de Debye,  $\theta_D$ , e a dependência com a temperatura do GCE a partir do conhecimento de  $\alpha$ . De modo que, uma forte dependência com  $T$  está correlacionada a uma pequena temperatura de Debye e vice-versa.

Estes modelos são válidos somente para sistemas puros, para os quais os parâmetros necessários são conhecidos, entretanto para sistemas com impurezas estes parâmetros poderiam estar localmente influenciados pelo diferente tamanho, massa e carga do átomo impureza, de modo que nestes casos deve ser considerado apenas como uma primeira aproximação.

A seguir se determina a temperatura de Debye a partir da informação que provém dos espectros Mössbauer do Fe diluído nos filmes de Sc/Fe, o qual permitirá fazer uma correlação entre eles e os valores dos metais puros. Tal como pode ser visto, a Fig. 4.41 apresenta a dependência do fator  $f$ , ou o que seria o mesmo das áreas de absorção, do Fe em função da temperatura do filme de Sc/Fe.





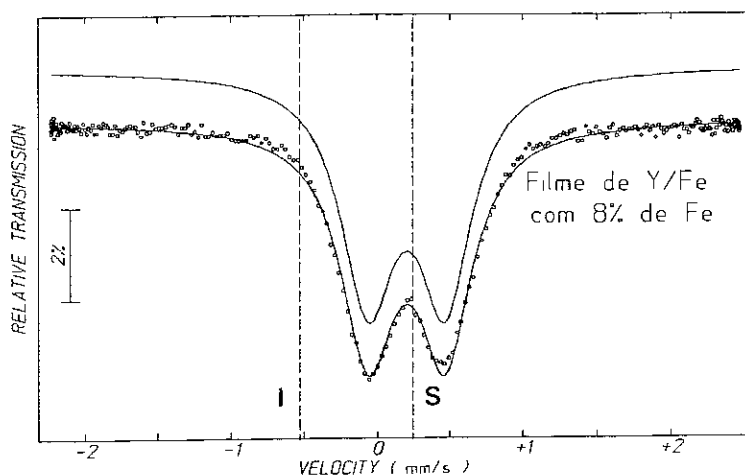
*Fig. 4.41 Dependência da temperatura com o fator  $f$  do Fe diluídos em filmes Sc/Fe.*

O ajuste foi feito através do programa em linguagem C, citado anteriormente, e descrito brevemente no apêndice B. Este programa está baseado no modelo de sólidos de Debye, e a partir dele consegue-se determinar a temperatura de Debye com informação Mössbauer que provém dos sítios de Fe. Assim sendo esta temperatura de Debye-Mössbauer obtida para o filme de Sc/Fe foi  $\theta_{D-M} = 312(7)$  K. Este valor é menor que a temperatura de Debye dos sistemas puros de Sc (360 K), diferença que é possível de entender devido a que nossa medida é local.

#### 4.5.3 Fases diluídas de Fe em filmes de Y/Fe.

A Fig. 4.42 apresenta o espectro Mössbauer tomado à TA do filme de Y/Fe com 8% de Fe, preparado por CV sobre um substrato resfriado à 20 K. Este espectro foi ajustado com um dubleto alargado e simétrico. De modo semelhante às soluções diluídas discutidas anteriormente, temos que o dubleto pode ser associado à liga Fe-Y na fase

diluída. Os parâmetros hiperfinos correspondentes deste dubleto, obtidos a partir do ajuste, são  $DI = +0.203(1)$  mm/s e  $DQ = 0.531(2)$  mm/s.



*Fig. 4.42 Espectro Mössbauer do filme de Y/Fe com 8 % de Fe tomado à TA. As linhas pontilhadas representam as posições dos singletos correspondentes aos sítios: substitucional (S) e intersticial (I) obtidos a partir da ref. 24 para Fe implantado em Y por IBMS. A escala de velocidades contem a correção devida ao DI da fonte.*

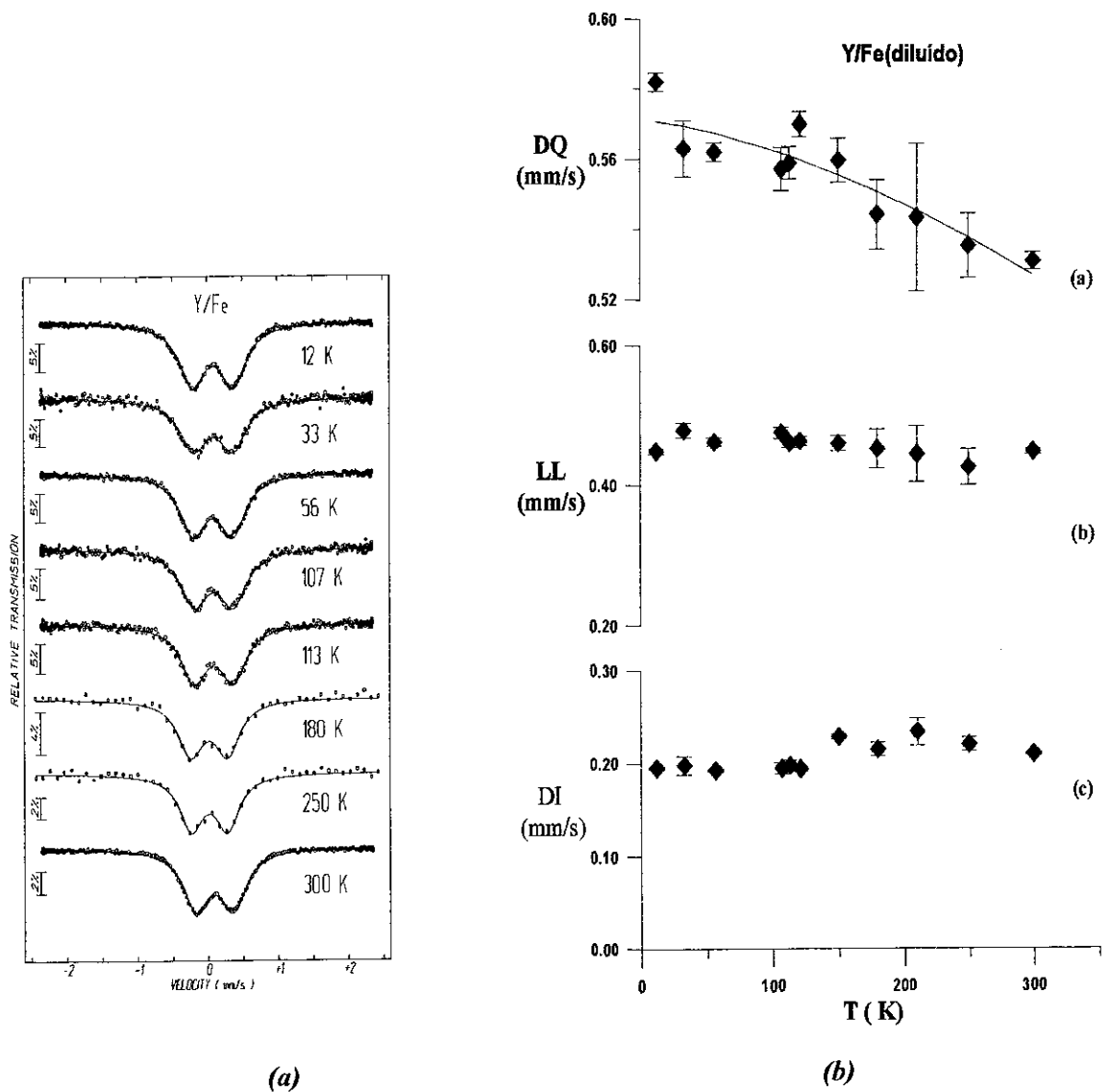
Para efeitos de comparação, de maneira semelhante às fases diluídas discutidas anteriormente, foram colocadas no mesma figura como referência, linhas pontilhadas para indicar os sítios de Fe: substitucional (S) e intersticial (I) reportados por D. Riegel e colaboradores<sup>24</sup> no caso do Fe implantado numa matriz de Y. Segundo eles os valores do DI foram os seguintes:

para Fe substitucional em matriz de Y,  $DI = +0.25(4)$  mm/s, e

para Fe intersticial em matriz de Y,  $DI = -0.52(4)$  mm/s.

Nota-se que neste caso também o valor do DI de nosso dubleto está mais próximo do valor correspondente ao sítio S. De fato pode-se apreciar a marcante diferença entre a posição do dubleto associado à liga Fe-Y no filme de Y/Fe com 8% de

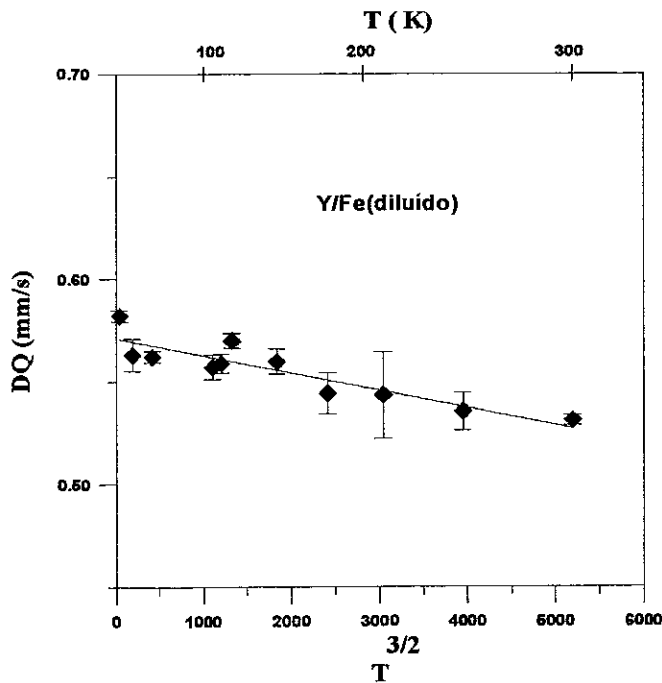
Fe e os singletes  $S$  e  $I$  reportados para o sistema de Fe implantado numa matriz de Y por IMBS.



*Fig. 4.43 Dependência com a temperatura (a) dos espectros Mössbauer do Fe e (b) dos parâmetros hiperfinos do Fe diluído ao 8% em filmes de Y/Fe preparados por CV sobre um substrato resfriado à 20 K.*

A Fig. 4.43 (a) mostra os espectros Mössbauer a diferentes temperaturas do Fe diluído a 4% em filmes de Sc/Fe. Nota-se poucas mudanças no intervalo de temperatura

considerado, o que significa que nos sítios de Fe há uma estabilidade com a temperatura. Os espectros foram ajustados somente com um dubleto alargado. Aquí novamente em razão da simplicidade se optou por este tipo de ajuste em vez de uma distribuição de quadruolos. A Fig. 4.43 (b) mostra a dependência com a temperatura dos parâmetros hiperfinos do Fe diluído no filme de Y/Fe. No caso dos desdobramentos quadruolares (DQ), como será demonstrado no próximo ponto, observa-se uma dependência com  $T^{3/2}$  que pode ser relacionada à dependência com a temperatura do gradiente de campo elétrico (GCE), de modo que este está relacionada ao fator de Debye-Waller. As curvas de traço contínuo correspondem aos ajustes segundo este modelo. Observa-se também que os valores das larguras de linha (LL) permanecem aproximadamente constantes ao redor de  $0.45 \pm 0.03$  mm/s. Finalmente pode-se notar que não existem mudanças importantes na dependência do DI com a temperatura, uma vez que no criostato tanto a amostra como a fonte encontram-se à mesma temperatura.



*Fig. 4.44 Dependência com  $T^{3/2}$  do desdobramento quadruolar DQ do Fe diluído nos filmes de Y/Fe.*

A Fig. 4.44 apresenta a dependência linear com  $T^{3/2}$  do DQ, o qual significa que está de acordo com o modelo de D. Riegel discutido na seção anterior. Como resultado do ajuste temos a seguinte dependência:

$$\frac{DQ(T)}{DQ(0)} = (1 - 1.49 \times 10^{-5} T^{3/2}), DQ(0) = 0.57 \text{ mm/s}$$

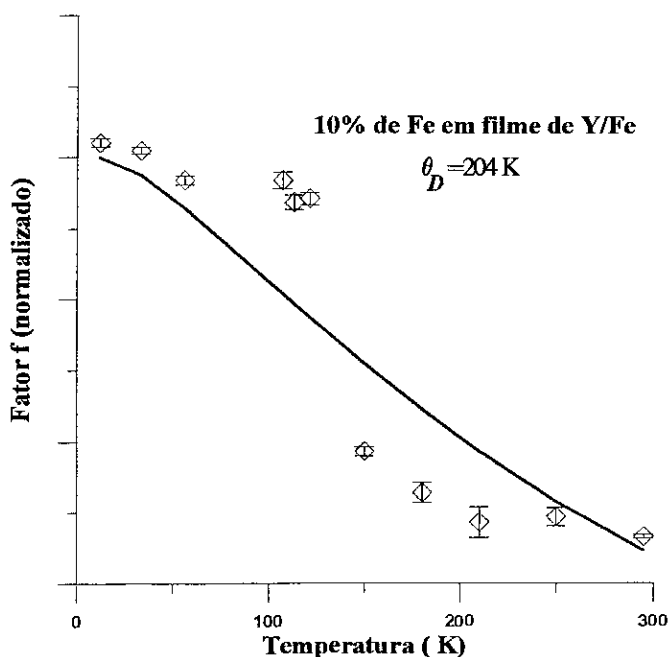


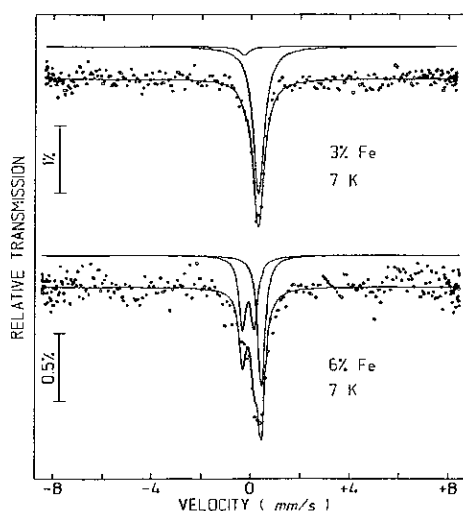
Fig. 4.45 Dependência da temperatura com o fator  $f$  do Fe diluídos em filmes Y/Fe.

Tal como pode ser visto, a Fig. 4.45 mostra a dependência do fator  $f$  em função da temperatura do filme Y/Fe. O ajuste foi feito através do programa usado anteriormente, e descrito brevemente no apêndice B. A temperatura de Debye-Mössbauer obtida foi de  $\theta_{D-M} = 204(6) \text{ K}$  para nosso filme de Y/Fe, o qual resulta ser maior que a temperatura de Debye do sistema puro de Y (280 K).

#### 4.5.4 Fases diluídas de Fe em filmes de Pb/Fe.

A partir do diagrama de fase de equilíbrio do sistema Fe-Pb sabe-se que o Fe e o Pb são imiscíveis no intervalo total de concentrações abaixo de 1600 °C. R. Sielemann e colaboradores<sup>50</sup> estudaram o comportamento do Fe implantado em Pb pela técnica de implantação iônica concluindo que o Fe tende a ocupar sítios intersticiais. E.C. Passamani e colaboradores<sup>51</sup> estimaram uma solubilidade de 3% de Fe em Pb para filmes  $\text{Fe}_{0.10}\text{Pb}_{0.90}$  preparados por CV sobre um substrato resfriado à 20 K.

No presente trabalho filmes de  $\text{Fe}_x\text{Pb}_{1-x}$  com  $x = 0.03$  e  $0.06$  foram preparados por CV sobre um substrato resfriado à 20 K, de acordo com os detalhes indicados no Capítulo 3.

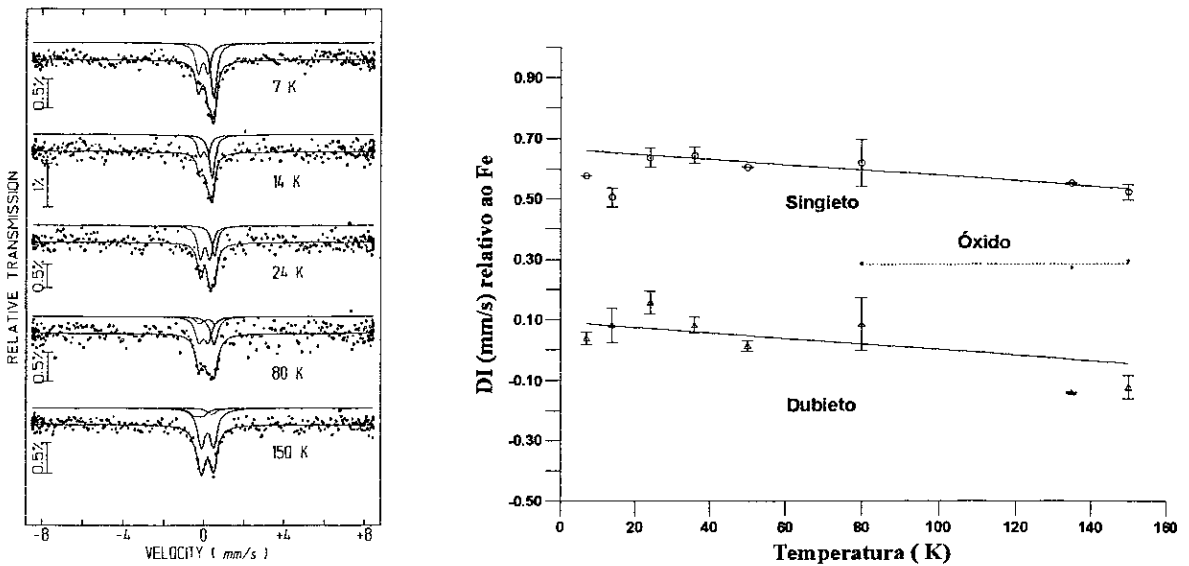


**Fig. 4.46** Espectros Mössbauer *in situ* para os filmes  $\text{Fe}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}$  e  $\text{Fe}_{0.06}\text{Pb}_{0.94}$  medidos à 7 K.

A Fig. 4.46 apresenta os espectros Mössbauer *in situ* dos filmes  $\text{Fe}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}$  e  $\text{Fe}_{0.06}\text{Pb}_{0.94}$  medidos à 7 K. Nota-se que o espectro do filme  $\text{Fe}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}$  possui duas componentes: uma que provém de sítios de Fe vistos através de um singlete  $S_1$  com  $\text{DI} = 0.51(3)$  mm/s, e outra componente que aparece através de outro singlete  $S_2$  mais alargado com  $\text{DI} = -0.08$  mm/s, todos relativos ao Fe metálico. Entretanto, o espectro do

filme  $\text{Fe}_{0.06}\text{Pb}_{0.94}$  apresenta também duas componentes: uma delas, um singlete  $S_1$  com  $DI = 0.57(3)$  mm/s e a outra um dubleto D com  $DI = -0.04(3)$  mm/s e  $DQ = 0.49(2)$  mm/s. Estes valores são próximos aos encontrados por E.C. Passamani<sup>52</sup> em filmes  $\text{Fe}_x\text{Pb}_{1-x}$  com  $0.10 < x < 0.20$  e por R. Sieleman para Fe implantado numa matriz de Pb. Logo, pode ser assumido que o singlete  $S_1$  em nossos filmes corresponde a sítios de Fe isolados numa matriz de Pb.

Íons de Fe numa matriz de Pb (fcc) podem ocupar a três sítios possíveis da rede: substitucional (*S*), intersticial octaedral (*O*) e intersticial tetraedral (*T*). Não obstante, a partir de nossas medidas Mössbauer não é possível associar os parâmetros hiperfinos obtidos a algum destes sítios. Entretanto, a partir de comparações com resultados obtidos por implantação iônica é possível associar o singlete aos sítios intersticiais. O dubleto poderia ser associado a alguns pequenos "clusters" de Fe numa matriz de Pb, por exemplo  $\text{Fe}_3$ , os quais aparecem por características próprias da técnica de CV.



*Fig. 4.47 (a) Espectros Mössbauer in situ para diferentes temperaturas e (b) dependência com a temperatura do DI de cada sub-espectro no filme  $\text{Fe}_{0.06}\text{Pb}_{0.94}$*

Medidas da dependência com a temperatura dos espectros Mössbauer *in situ* foram realizados no filme  $\text{Fe}_{0,06}\text{Pb}_{0,94}$ , com a finalidade de estudar os efeitos da relaxação dinâmica na rede para cada sítio não equivalente de Fe. Na Fig. 4.47 (a) são mostrados os correspondentes espectros nas temperaturas indicadas.

Estes espectros mostram duas características principais:

- 1.- de 7 K até 80 K nota-se a presença do singlete  $S_3$  e do dubleto D, citados anteriormente, e,
- 2.- acima de 80 K começa a aparecer um dubleto maior com  $DI = +0.29(3)$  mm/s e  $DQ = 0.62(2)$  mm/s formado a partir do singlete e do dubleto inicial, ao qual é atribuído a formação de óxido.

A Fig. 4.47 (b) apresenta a dependência de DI com a temperatura para cada um dos dois tipos diferentes de sítios de Fe no filme de  $\text{Fe}_{0,06}\text{Pb}_{0,94}$ , que foram associados ao singlete  $S_3$  e ao dubleto D. Também pode ser visto uma tendência do DI para valores mais negativos, quando a temperatura aumenta; este comportamento está em concordância com o efeito Doppler de segunda ordem.

Visto que, a fração sem recuo  $f$  é proporcional à área de absorção do espectro Mössbauer, então é possível calcular a temperatura de Debye  $\theta_D$  associada à cada sítio de Fe a partir do ajuste da área de absorção em função da temperatura. Embora o modelo de Debye tenha algumas limitações, este pode dar uma visão aproximada das propriedades da rede. Para o ajuste usou-se um cálculo numérico em linguagem C (Ver apêndice B)<sup>53</sup>. A Fig. 4.48 mostra a dependência do fator  $f$ , ou o que seria o mesmo das áreas de absorção, para cada sítio de Fe em função da temperatura.



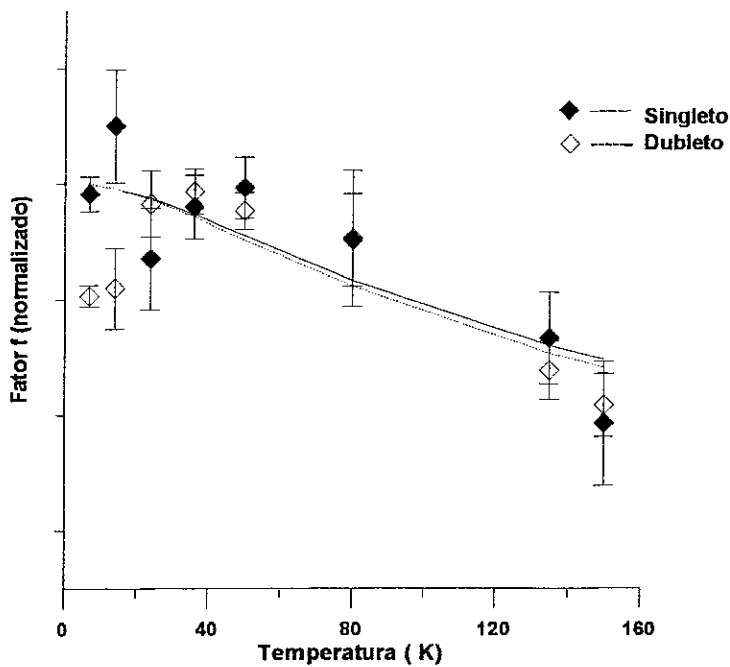


Fig. 4.48 Dependência da temperatura com o fator  $f$  no filme  $Fe_{0.06}Pb_{0.94}$

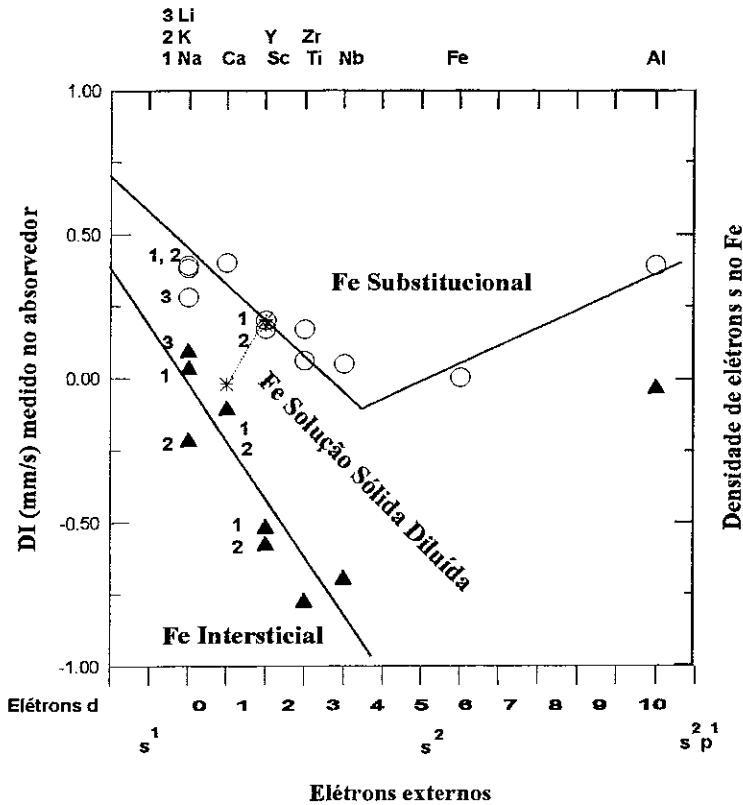
As linhas contínua e pontilhada correspondem aos ajustes numéricos do singleto e do dubleto, respectivamente. A partir destes ajustes se obtém  $\theta_{D-M} = 128(25)$  K, para o singleto, e  $\theta_{D-M} = 133(15)$  K, para o dubleto. Os valores relativamente pequenos de ambas temperaturas de Debye mostram que as forças elásticas em cada um dos sítios de Fe são pequenas refletindo a matriz de Pb que tem  $\theta_D = 105$  K.

## 4.6 Comparação entre as fases diluídas de Fe em Ca, Sc, Y e Pb.

Neste ponto tentaremos fazer um resumo comparativo de nossos resultados com aqueles que provém do estudo da competição do Fe para ocupar sítios substitucionais ou intersticiais em amostras preparadas por técnicas de implantação, como IBMS. In-Beam Mössbauer Spectroscopy". Esta técnica combina a excitação Coulombiana direta do estado Mössbauer de 14.4 Kev em  $^{57}\text{Fe}$  com implantação por recuo "recoil implantation" no material desejado. A implantação pode ser usada em qualquer material sem consideração dos limites de solubilidade. Os tempos característicos das medições (da ordem de alguns centos de ns) asseguram que os elementos implantados não podem formar "clusters", nem precipitados na amostra. Normalmente se consegue implantar íons de Fe em concentrações abaixo de uma parte por milhão. Isto permite estudar o estado, tal como foi implantado; de maneira que não é possível separar a implantação do elemento sonda e o processo de medição.

Em nosso caso, a partir das análises das fases diluídas de Fe em filmes de Ca/Fe, Sc/Fe, Y/Fe, feitos nas seções anteriores pode-se notar um comportamento semelhante de seus parâmetros hiperfinos, o qual está relacionado principalmente com a configuração de elétrons externos que possuem,  $4s^2$ ,  $4s^23d$  e  $5s^24d$ , respectivamente. Nestes 3 sistemas nota-se a presença de um dubleto claramente diferenciável dos dois singletos: substitucional (*S*) e intersticial (*I*) obtidos em amostras implantadas por IBMS. Embora, no caso dos filmes de Sc/Fe e Y/Fe, os DI estejam mais próximos dos DI correspondentes aos sítios substitucionais (*S*) nas amostras implantadas por IBMS, de outro lado, este dubleto, como já foi citado, pode ser associado à diferença nas ordens dos graus de concentração de Fe envolvidas em cada técnica. No caso do Fe diluído em filmes de Pb/Fe a presença de sítios intersticiais torna-se mais evidente após a comparação com os resultados obtidos por implantação. Também resulta claro que a

definição do singlete está relacionada com o limite de solubilidade, de 3% de Fe em Pb, claramente atingido na preparação do filme de Pb/Fe com 3% de Fe.



*Fig. 4.49 Comparação dos DI, à TA, nos sítios de Fe em amostras implantadas por IBMS (círculos e triângulos) e em filmes preparados por CV (estrelas). Os DI estão medidos em relação ao absorvedor e relativo ao Fe metálico (ref. 45).*

Na Fig. 4.49 apresenta-se o comportamento sistemático do deslocamento isomérico (DI) ou a densidade elétrons  $s$  do  $^{57}\text{Fe}$  implantado por IBMS em função do número elétrons  $s$ ,  $sd$  e  $sp$  das matrizes para os sítios intersticiais e substitucionais [Ref. R.Sielemann]. Pode-se destacar as seguintes observações:

1.- o DI correspondente ao Fe diluído no filme de Ca/Fe preparado por CV se encontra entre os correspondentes aos sítios intersticiais e substitucionais das amostras de Ca com

Fe. Entretanto que os valores do DI correspondentes ao Fe diluído nos filmes de Sc/Fe e Y/Fe correspondem aos valores do DI dos sítios substitucionais das amostras implantadas. O aparecimento de DQ pode ser atribuído ao fato que nas amostras implantadas os sítios de Fe se encontram isolados num volume grande da matriz, seja Ca, Sc ou Y. Em comparação com o caso dos filmes diluídos de Fe, a possibilidade de se ter íons de Fe mais próximos é muito maior, mesmo alterando as vizinhanças do sítio ocupado pelo ferro,

2.- a correlação entre os DI com o número de elétrons externos, no caso dos filmes, está de acordo com a transferência de carga para os íons de Fe governados pela diferença de eletronegatividades.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

#### 5.1 Amorfização do sistema $\text{Fe}_2\text{Sc}$

Apresentamos um estudo do processo de amorfização do intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Sc}$  produzido por MM, seguido de análises de raios X, espectroscopia Mössbauer e DSC. Nota-se que nesta composição estequiométrica, não se espera a amorfização do sistema através das técnicas convencionais de resfriamento rápido, mas foi possível de conseguir através das reações de estado sólido envolvidas no processo de MM.

As análises de raios X mostram uma destruição da ordem estrutural no sistema cristalino inicial ao aumentar o tempo de moagem. Após 116 horas de moagem o sistema é desordenado estruturalmente.

As análises por espectroscopia Mössbauer à TA mostram que a parte magnética, associada à componente cristalina inicial, diminui em favor do crescimento de uma distribuição quadrupolar nos sítios de Fe ao aumentar o tempo de moagem. Isto é associado ao estabelecimento da desordem local nos sítios de Fe. As medidas Mössbauer

à 4.2 K mostram que a fase não magnética, que se encontra desordenada estrutural e localmente nos sítios de Fe, vista à TA, pode ser ordenada magneticamente à 4.2 K mantendo sua desordem topológica. Implicando uma diminuição da  $T_C$  com a moagem.

A ligeira diminuição do valor médio do DI, ao passar da fase magnética ordenada à fase desordenada, poderia estar associado a uma fase desordenada menos densamente empacotada que a fase ordenada.

A relaxação estrutural do a-Fe<sub>2</sub>Sc (amostra depois de 116 hs de moagem) a partir de 100°C pode ser explicada por uma transição estrutural a uma configuração atômica densamente empacotada, implicando que o a-Fe<sub>2</sub>Sc se encontra num estado não relaxado de configuração menos densamente empacotada.

O resultado da análise de calorimetria de varredura diferencial DSC feita sobre a amostra a-Fe<sub>2</sub>Sc mostra um largo pico exotérmico ao redor de 525(10) °C, que é associado à temperatura de cristalização. O alargamento pode ser devido ao processo de relaxação estrutural descrito anteriormente.

As medidas Mössbauer, de susceptibilidade A.C. e as medidas de magnetização (SQUID) confirmam uma redução na temperatura de Curie do sistema Fe<sub>2</sub>Sc, desde 542(2) K na fase cristalina até 250(10) K na fase amorfa obtida por MM. As medidas Mössbauer e as medidas SQUID mostram que este ordenamento ocorre em duas etapas, a primeira à 250 K e a segunda à 110 K, aproximadamente.

## 5.2 Amorfização do sistema FeSc<sub>3</sub>

Apresentamos um estudo do processo de amorfização do intermetálico FeSc<sub>3</sub> produzido por MM, seguido por análises de raios X, espectroscopia Mössbauer e DSC. Nota-se que nesta composição estequiométrica, perto do ponto eutético no diagrama de fase de equilíbrio, consegue-se a amorfização do sistema através das técnicas

convencionais de resfriamento rápido como a técnica de CV, embora o mecanismo seja totalmente diferente.

Os padrões de difração do material moído revelam um alargamento das linhas de difração correspondentes ao intermetálico  $\text{FeSc}_3$  ao aumentar o tempo de moagem até permanecer as linhas mais intensas. Depois de 60 horas de moagem todos os picos desapareceram, o que é associado à destruição da ordem estrutural que provém do material inicial cristalino.

As análises Mössbauer das amostras de material moído revelam uma destruição da ordem local nos sítios de Fe após 60 h. de moagem do mesmo modo que a periodicidade da rede é destruída. As componentes cristalinas iniciais representadas por um dubleto simétrico e uma componente magnética diminuem em favor do crescimento do dubleto assimétrico associado à desordem local introduzida pela moagem.

Os espectros Mössbauer do  $\alpha\text{-FeSc}_3$  tomados acima de 620 K mostram uma relaxação estrutural a outra fase metaestável anterior à re-cristalização, que está de acordo com observações semelhantes em amorfos da mesma composição estequiométrica obtidos por resfriamento rápido. Quando a amostra é recozida a 765 K e resfriada à TA, os espectros Mössbauer mostram a presença de várias fases: Sc hexagonal puro, além dos intermetálicos  $\text{FeSc}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{Sc}$ , na proporção de 4:3:1, respectivamente.

O resultado da análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) feito sobre a amostra  $\alpha\text{-FeSc}_3$  mostra um largo pico exotérmico ao redor de 450(10) °C, que é associado à temperatura de cristalização. O alargamento pode ser devido ao processo de relaxação estrutural descrito anteriormente.

A resistividade elétrica do amorfo  $\alpha\text{-FeSc}_3$  aumenta ao diminuir a temperatura, este comportamento é observado também em muitos materiais amorfos. Portanto, é razoável supor que a estrutura desordenada cumpre um papel importante.

### 5.3 Filmes de Fe-Sc

Apresentamos um estudo Mössbauer da formação da liga Fe-Sc nos filmes de  $\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}$  produzidos pelo congelamento rápido do vapor. Resumindo, pode-se distinguir três fases fora de equilíbrio, que são as seguintes:

- 1.- solução sólida diluída em Fe, não magnética à 4.2 K, para  $x \leq 0.10$ ,
- 2.- solução sólida cristalina Fe-Sc, magnética à 4.2 K com ordenamento de curto alcance que independe da concentração, para  $0.10 < x < 0.80$ ,
- 3.- solução sólida rica em Fe, magnética à TA, para  $x > 0.80$ .

### 5.4 Comparação entre as fases amorfas e as soluções sólidas cristalinas no sistema Fe-Sc.

Duas classes diferentes de fases fora do equilíbrio foram encontradas no sistema Fe-Sc. A primeira corresponde a uma fase amorfa obtida a partir da aplicação de MM sobre os intermetálicos conhecidos do sistema Fe-Sc, resultando nos produtos amorfos: a- $\text{Fe}_2\text{Sc}$  e a- $\text{FeSc}_3$  na forma de pó. A segunda se obtém como resultado da CV de Fe e Sc sobre substratos resfriados à TA, resultando na formação de soluções sólidas cristalinas  $\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x}$  para x entre 0.10 e 0.80, aproximadamente.

Diferentes coordenações locais nos sítios de Fe são observadas, tanto para as soluções sólidas cristalinas (SSC) como para as fases amorfas (FA) ou soluções sólidas amorfas. Isto é evidenciado pela marcante tendência do DI das SSC a valores positivos (DI  $\sim 0.2$  mm/s) em comparação com os valores negativos das FA (DI  $\sim -0.13$  mm/s).

Nossos resultados sobre as FA estão de acordo com as previsões teóricas, referidas ao intervalo de amorfização, estimadas segundo o modelo de Miedema, e o modelo do poço eutético do diagrama de fase fora do equilíbrio de Highmore.



No caso dos filmes obtidos por CV, a formação de soluções sólidas cristalinas também era esperada, já que, segundo o critério conhecido do poço eutético nos diagramas de fase de equilíbrio do sistema Fe-Sc, somente era previsível a formação de amorfos por resfriamento rápido ao redor de concentrações de Fe,  $x = 0.80$  e  $x = 0.10$ . A não formação destes amorfos pode ser atribuída ao de ser usado um substrato à TA, o que permite congelar outras fases fora de equilíbrio como são as soluções sólidas cristalinas do sistema Fe-Sc.

## 5.5 Fases diluídas de Fe

### 5.5.1 Filmes de Ca/Fe, Sc/Fe e Y/Fe

Apresentamos resultados relacionados ao comportamento do Fe diluído em filmes de Ca/Fe(10 %), Sc/Fe(4 %) e Y/Fe(8 %), onde em razão dos elétrons externos que possuem,  $4s^2$ ,  $4s^23d$  e  $5s^24d$  respectivamente, observa-se um comportamento semelhante de seus parâmetros hiperfinos, por exemplo, a correlação com os DI dos filmes está de acordo com a transferência de carga para os íons de Fe governada pela diferença de eletronegatividade.

Da comparação com estudos semelhantes através da técnica de implantação iônica observa-se que o DI correspondentes ao Fe diluído no filme de Ca/Fe se encontra entre os correspondentes aos sítios intersticiais e substitucionais das amostras implantadas de Ca com Fe. Entretanto, os valores do DI correspondentes ao Fe diluído nos filmes de Sc/Fe e Y/Fe correspondem aos DI dos sítios substitucionais das amostras implantadas. O aparecimento de DQ pode ser atribuída ao fato de que, nas amostras implantadas os sítios de Fe se encontram isolados num volume grande da matriz, seja Ca, Sc ou Y. Em comparação com o caso dos filmes diluídos de Fe, a possibilidade de se ter

íons de Fe mais próximos é muito maior, mesmo alterando as vizinhanças do sítio ocupado pelo ferro,

As temperaturas de Debye-Mössbauer obtidas a partir da dependência com temperatura das áreas dos espectros Mössbauer foram de  $\theta_{D-M} = 312(7)$  K para o filme de Sc/Fe, e de  $\theta_{D-M} = 204(6)$  K para o filme de Y/Fe. Estes valores são diferentes às temperaturas de Debye dos sistemas puros de Sc (360 K) e Y (280 K) devido a que nossas medidas provém de uma informação local nos sítios de Fe.

A dependência linear com  $T^{3/2}$  do DQ observada para cada uma das amostras diluídas de Fe em filmes de Sc/Fe e Y/Fe pode ser associada a uma relação entre o gradiente de campo elétrico (GCE) e o fator de Debye Waller. Estes comportamentos são semelhantes aos observados por aplicação de diversas técnicas, tais como, ressonância magnética nuclear, correlação angular e espectroscopia Mössbauer, em diferentes estruturas não-cúbicas de sistemas metálicos puros, e também para sistemas com impurezas.

### 5.5.2 Filmes de Pb/Fe

Filmes de Pb/Fe em fases diluídas em Fe foram estudados através de medidas Mössbauer *in situ*. Estes estudos mostram a presença de um singleto e um dubleto. A partir de comparações com resultados obtidos por implantação iônica é possível associar o singleto aos sítios intersticiais. O dubleto poderia ser associado a alguns pequenos "clusters" de Fe numa matriz de Pb, por exemplo Fe<sub>3</sub>, os quais aparecem por características próprias da técnica de CV. As temperaturas de Debye obtidas a partir das medidas Mössbauer foram de  $\theta_{D-M} = 128(25)$  K, para o singleto, enquanto que para o dubleto foi de  $\theta_{D-M} = 133(15)$  K. Os valores relativamente pequenos de ambas temperaturas de Debye mostram que as forças elásticas em cada um dos sítios de Fe são pequenas refletindo a matriz de Pb que tem  $\theta_D = 105$  K.

## APÊNDICE A

### SIMULAÇÃO DE ESPECTROS MÖSSBAUER (SPLINES INTERPOLATION)

Os Métodos 5 e 7 do programa Normos Distribution permitem ajustar distribuições hiperfinas magnéticas e quadrupolares, respectivamente, usando como dados de entrada informação de espectros teóricos fixados e obtidos por simulação através do programa SIMDATA.FOR. Este programa além de simular produz os coeficientes de interpolação "spline" (cúbico ou simple) necessários para que o programa DIST possa lê-os. Os sub-espectros fixados podem ser mudados tanto em área como em deslocamento isomérico durante o processo de ajuste.

A seguir, apresentam-se os valores usados na simulação dos espectros Mössbauer a 4.2 K das amostras  $\text{Fe}_2\text{Sc}$  durante o processo de moagem:

NSIM	40	número de espectros
NPSIM	256	número de canais
VSIM	7.263	velocidade máxima
ISO	0.0	deslocamento isomérico
WID	0.3	largura da linha
ETA	0.6	parâmetro de assimetria assumido
QPSIM	0.36	interação quadrupolar mantida constante

DQSIM	0.0	passo para QDSIM
BHSIM	0.0	campo magnético do primeiro sub-espectro
DBSIM	1.0	passo para BHSIM
THETA	54.	ângulo entre BH e a radiação
BKG	50000.	background

O motivo de introduzir estes valores foi a presença de uma marcante assimetria magnética nos espectros, de modo que estes valores podem reproduzir um padrão de comportamento observado, permitindo que, o programa DIST através do Método 5, mude a proporção das áreas e do deslocamento isomérico, a procura do melhor ajuste.

O resultado da simulação é introduzido pelo file SPLINES.DAT gerado pelo programa SIMDATA.FOR através do parâmetro NAME. A continuação se apresenta um file de entrada de parâmetros característico:

```

fs116h.sin
fs116h.job
fs116h.res
fs116h.plt
&DATA
VMAX=7.40, MXCFUN=1000, NLTEXT=2, TRIANG=.FALSE,
REMOTE=.TRUE., PLTDAT=.TRUE., PLTSUB=.TRUE.,
VORMAT='(4X,10F7.0)', PFO=261.0,
&END
Fe2Sc, milling time 116 h
T=4.2 K, 29.12.93
&PARAM
METHOD=5, DISTRI=1,
NSUB=35, NAME=SPLINES.DAT
LAMDA=2., BETA1=10., BETA2=10., EXACT=.TRUE.,

```

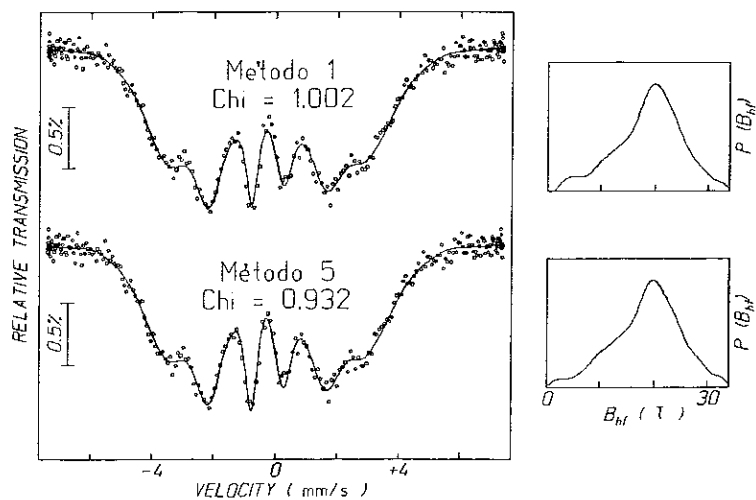
```

QUP=0.36., BHF=0., DTB=1.0, ETA=0.6,
ISO=0.02, ISOFIT=.TRUE., DTIFIT=.TRUE.,
&END

```

Nota-se que não há necessidade de que as velocidades máxima de simulação (VSIM) e máxima experimental (VMAX) sejam iguais. O valor de BHF deve ser igual a um dos valores no file de simulação e o passo na distribuição DTB deve ser um múltiplo do passo usado na simulação DSIM. Geralmente no file de parâmetros são listados aqueles parâmetros cujos valores diferem dos valores "default". Abaixo é dada uma breve descrição dos parâmetros indicados:

DISTR1=1	Método do histograma com "smoothing"
NSUB	número de sub-espectros da distribuição
NAME	nome usado para os dados "spline"
LAMDA	parâmetro "smoothing"
BETA1	minimiza a área do primeiro sub-espectro
BETA2	minimiza a área do último sub-espectro
EXACT	interações combinadas
QUP	$e^2Qq_{zz}/2$
BHF	campo hiperfino magnético do primeiro sub-espectro
DTB	passo para BHF
ETA	parâmetro de assimetria



**Fig. A.1** Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra FeSc depois 116 horas de moagem, ajustado com o Método 1 e o Método 2.

A Fig. A.1 mostra para uma comparação de um mesmo espectro experimental ajustado com métodos diferentes. Nota-se que o Método 1 permite a presença de um campo baixo que não é real, mas que é corrigido ao usar o Método 5.

## APÊNDICE B

### DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE DEBYE

A dependência com a temperatura das áreas dos espectros Mössbauer foram ajustadas usando um programa de cálculo numérico em linguagem C. Este programa foi construído assumindo o modelo de Debye e está baseado, no fato, de que as áreas dos espectros Mössbauer estão relacionadas ao *fator f*. De modo que:

$$\text{Área} \propto f = e^{\left[ \frac{-6E_R}{k\theta_R} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \left( \frac{x dx}{e^x - 1} \right) \right\} \right]} \dots\dots\dots (b.1)$$

Nota-se que neste caso, a temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) pode ser usada como um parâmetro de ajuste, de modo que ele é escolhido fazendo uso do método dos mínimos quadrados, por exemplo. A Fig. B.1 mostra o diagrama de fluxo do programa principal, ele foi dividido em três partes:

-*A primeira parte*, onde a informação das áreas e as correspondentes temperaturas são lidas desde o arquivo de entrada. Nesta parte, para rodar o programa necessita-se de um valor inicial para a temperatura de Debye ( $\theta_D^0$ ) e de outro valor para o passo ( $\Delta\theta$ ) que permita mudar a temperatura de Debye dentro de um intervalo assumido. As áreas são normalizadas tomando como referência um valor médio a baixas temperaturas.

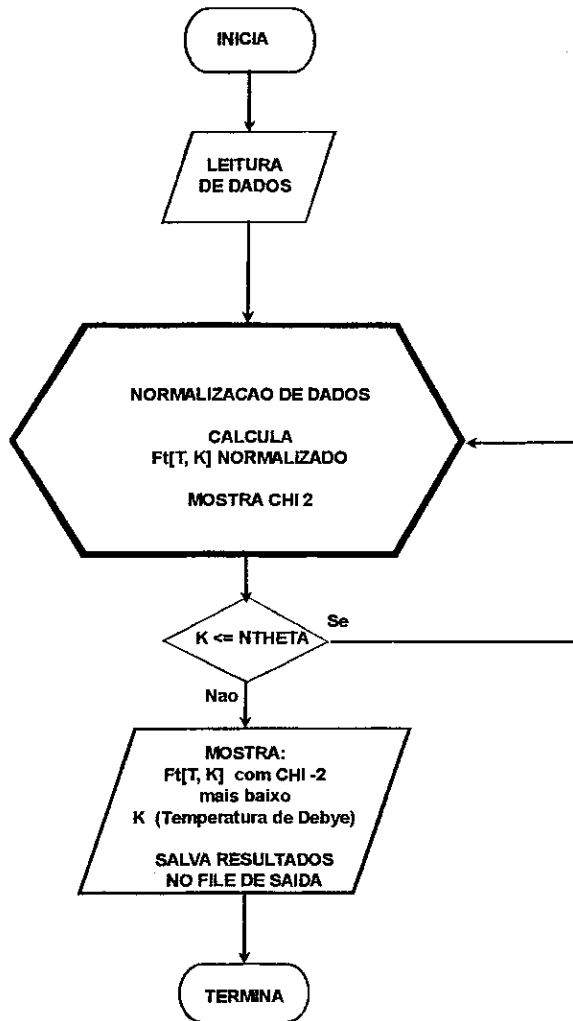


Fig. B.1 Diagrama de fluxo do programa principal

-A segunda etapa do programa, envolve o cálculo do valor normalizado da expressão (a.1), a qual chamamos  $F_t[T, K]$ , onde  $T$  é a temperatura de medição e  $K$  é um valor tentativo introduzido para a temperatura de Debye. Nesta forma  $K$  converte-se num parâmetro de ajuste ao comparar os diferentes  $F_t[T, K]$  com os  $F_e[T]$  experimentais. Assim sendo,  $K$  é um parâmetro, tal que:

$$\theta_D[K] = \theta_D^0 + (K - 1) * \Delta\theta, \quad K \leq NTHETA,$$

onde,  $NTHETA$  é um valor máximo fixado.



Pode-se notar que a expressão (b.1) usada para calcular  $F_t[T, K]$  possui um problema de divergência em  $T = 0$ . Este problema é resolvido mediante uma sub-rotina feita<sup>53</sup> também em linguagem-C, baseada no método do trapezio.

- *A terceira etapa*, envolve os controles na saída para o gráfico teórico, os dados experimentais e os parâmetros numéricos do ajuste para as diferentes temperaturas de Debye.

## Referências

- 1** J.S Benjamin. Materials Science Forum **88-90** (1992) 1-18. Copyright Trans. Tech. Publications. Switzerland.
- 2** R.B. Schwarz and W.L. Johnson. Phys. Rev. Lett., **51** (1983) 415.
- 3** F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen. Cohesion in Metals. Transition Metal Alloys. North-Holland Press, Amsterdam. (1988).
- 4** A.K. Niessen, F.R. de Boer, R. Boom, P.F. de Châtel, W.C.M. Mattens and A.R. Miedema. CALPHAD, **7** (1983) 51.
- 5** A. R. Miedema e A.K. Niessen. Proceedings of JIMIS-5: Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys. Supplement to Trans. JIM, **29** (1988) 209-216.
- 6** A.W. Weeber. J. Phys. F: Met. Phys., **17** (1987) 809-813.
- 7** K.H.J. Buschow and N.M. Beekmans. Solid State Commun. **35** (1980) 233.
- 8** C.C. Koch. Materials Science Forum **88-90** (1992) 243-262. Copyright Trans. Tech. Publications, Switzerland.
- 9** P.I. Loeff. Atomic Disorder and Amorphization of Intermetallic Compounds. Doctoral Thesis Degree. Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam. The Netherlands (1990).
- 10** D. L. Beke, H. Bakker and P.I. Loeff. Colloque de Physique. Colloque C4, **14**, 51, (1990) 63-69.
- 11** J.S.C. Jang,, C.C. Koch. J. Matter. Res., **5** (1990) 498.
- 12** L.E. Rehn, P.R. Okamoto, J. Pearson, R. Bhada and M. Grimsditch. Phys. Rev. Lett., **59**, 26 (1987) 2987.
- 13** A. Serevryakov Materials Science Forum. **88-90** (1992) 133-138.
- 14** T. Hamada and F.E. Fujita Jap. J. Appl. Phys., **21** (1982) 981.
- 15** A.R. Miedema, P.F. de Châtel and F.R. de Boer. Physica **100B** (1980) 1-28

- 16** D.A. Porter and K.E. Easterling. Phase Transformations in Metals and Alloys. Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd. (1984).
- 17** W.A. Miller and G.A. Chadwick. *Acta Metallurgica* (1967) 15:607.
- 18** A.K. Niessen, F.R. de Boer, R. Boom, P.F. de Châtel, W.C.M. Mattens and A.R. Miedema. *CALPHAD*, 7, 1 (1983) 51-70.
- 19** R.W. Cahn and W.L. Johnson. *J. Mater. Res.* 1 (1986) 724.
- 20** R.J. Highmore and A.L. Greer. *Lecture to Nature.* 339, 1june (1989) 363-365.
- 21** R.J. Highmore. *Colloque de Physique. Colloque C4*, 14, 51 (1990) 37-45.
- 22** U. Gösele and K.N. Tu. *J. Appl. Phys.* 53(4) (1982) 3252-3260.
- 23** J.S. Carpenter and W.N. Cathey. *Phys. Lett.* 64A (1977) 3, 313.
- 24** D. Riegel, A. Metz, J. Kapoor, R. Zeller, K.D. Gross, P. Schwalbach, M. Hartick, E. Kankeleit and W.D. Brewer. Submitted to *Physics Review Letters* 1993.
- 25** K. Chopra. *Thin Film Phenomena.* Chapter III, pag. 92. Mc. Graw-Hill Book Company. (1969).
- 26** N.N. Greenwood and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy.* Chapman and Hall. (1971).
- 27** G. K. Shenoy and F.E. Wagner, editores, *Mössbauer Isomer Shifts.* North-Holland. (1978).
- 28** S. Mørup, *Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena studied by Mössbauer Spectroscopy.* Laboratory of Applied Physics II Technical University of Denmark Lyngby, Denmark. (1981).
- 29** G.K. Shenoy and F.E. Wagner. *Mössbauer Isomer Shifts.* North-Holland (1978).
- 30** R.A. Brand. *Normos Mössbauer Fitting Program.* Laboratorium für Angewandte Physik. Universität Duisburg. (1992).
- 31** O. Kubaschewski. *Iron - Binary Phase Diagrams.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. New York, (1982).

- 32** M. Ghafari. Technische Hochschule, Darmstadt, Germany. Comunicação pessoal.(1994).
- 33** S.K. Xia, E. Baggio-Saitovitch and F.C. Rizzo Assunção. *J. Alloys Compound*, **196** (1993) 177.
- 34** S.K. Xia, E. Baggio-Saitovitch, F.C. R. Assunção and V. A. Peña Rodríguez. *J. Phys.: Condens. Matter* **5** (1993) 2729-2738.
- 35** V. Drago. Tese de Doutorado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (1986).
- 36** M. Ghafari. Technische Hochschule Darmstadt. Germany. Comunicação pessoal (1994).
- 37** K. Ikeda, T. Nakamichi, T. Yamada and M. Yamamoto. *J. Phys. Soc. Japan* **36** (1974) 611.
- 38** T. Zingg, T. Richmond, G. Leemann, H. Jeny, H. Jenny, H. Bretscher and H.J. Güntherodt. *Materials Science and Engineering* **99** (1988) 179-182.
- 39** M. Ghafari, R.A. Brand and W. Keune. *Hyp. Int.* **42** (1988) 931-934.
- 40** R. Harris and J.O. Strom-Olsen. *Topics in Applied Physics. Glassy Metals II*. Ed. Springer-Verlag (1983).
- 41** T.E. Sharon and C.C. Tsuei. *Phys. Rev.* **B5** (1972) 1047.
- 42** G.S. Grest and S.R. Nagel. *Phys. Rev.* **B19** (1978) 3571.
- 43** R.W. Cochrane, R. Harris, J.O. Strom-Olsen M.J. Zuckerman. *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 676.
- 44** P.W. Anderson, B.L. Halperin and C.M. Varma. *Philosophical Mag.* **25** (1972) 1.
- 45** R. Sielemann. Invited paper presented at the IXth International Conference on Hyperfine Interactions. August 17-21, (1992), Osaka, Japan.
- 46** B. Keck, R. Sielemann and Y. Yoshida. IXth International Conference on Hyperfine Interactions. August 17-21, (1992), Osaka, Japan.
- 47** J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger, W. Loeffler, W. Sandner and W. Witthuhn. *Z. Physik B* **24** (1976) 177.

- 48** K. Nishiyama, F. Dimmling, Th. Kornrumpf and D. Rieguel. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 6 (1976) 357.
- 49** P. Jena. *Phys. Rev. Lett.* **36**, 8 (1976) 418.
- 50** R. Sielemann. IXth International Conference on Hyperfine Interactions, Osaka, Japan - August 17-21, (1992).
- 51** E.C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, C. Larica e S.K. Xia. Latin-American Conference of Applications of Mössbauer Effect, Buenos Aires, Argentina, (1992). Publicado em *Hyperfine Interactions*.
- 52** E.C. Passamani, E. Baggio-Saitovitch, C. Larica e S.K. Xia, será publicado em *J. Phys. F*.
- 53** N. Alves Junior, E.C. Passamani, V.A. Peña Rodríguez e Elisa Baggio-Saitovitch. *Notas de Física*, CBPF-NF-021/95 (1995).