

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Física

Termodinâmica e Cinética da Amorfização por Reação de Estado
Sólido em Multicamadas de Fe-Zr*

Magale Elisa Brückmann

Dissertação realizada sob orientação do Prof.
Dr. Lívio Amaral e apresentada ao Instituto
de Física da UFRGS, em preenchimento
parcial dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Física.

Porto Alegre

Janeiro, 1996

*Trabalho parcialmente financiado pelo CNPq, FINEP e FAPERGS.

“Seja o que for que você possa fazer, ou sonhe fazer, comece. A ousadia envolve talento, poder e magia”.

Goethe.

Dedico este trabalho

aos meus pais por terem me ensinado o valor da conquista,

e a todos a quem posso chamar de **A**migo!

Meus sinceros agradecimentos,

ao Lívio pela possibilidade de realização deste trabalho, pela orientação, amizade e apoio;

ao Durão pela confecção dos filmes, por estar sempre pronto para discussões e pelo incentivo;

ao Andrea pelas discussões, sugestões e amizade;

a todo pessoal do Grupo Mössbauer: professores, colegas da pós e bolsistas de iniciação científica pelo convívio (em especial a Kátia e a Marina pelo auxílio na digitação da parte final deste trabalho);

ao pessoal do Implantador pela paciência e apoio no uso do forno e medidas RBS;

ao Otelio e a Geci pela aquisição dos espectros de raio-X;

ao professor João Schmidt que possibilitou a utilização do Laboratório de Magnetismo, e ao pessoal do laboratório que me recebeu muito bem durante os tempos de medidas (em especial ao Alexandre Viegas pelo auxílio inicial com o equipamento e familiarização com a técnica);

a todo pessoal da Biblioteca pela atenção, presteza e amizade;

aos bons amigos do “Prédio H” pelo convívio em outra etapa da minha vida profissional;

aos colegas da M216 (Adriano, Cláudia H., Cláudia W., José Flávio, Marcelo e Marcos) porque, afinal, foram eles que tiveram de me “aturar” nestes 2 anos e pouco;

aos colegas da pós: Wladimir, Gabriel, Rogério M., Vando, Rosalvo e Eduardo, pelo auxílio e/ou discussões em determinadas partes do trabalho (espero não ter esquecido alguém!?!);

aos demais colegas pelo convívio;

a minha família pelo carinho e apoio sempre presentes;

a uma amiga muito especial, que desde o início da minha graduação me incentivou e acreditou em mim, e que mesmo distante fez seu apoio presente: obrigada Su.

V a l e u G E N T E !!!

RESUMO

A amorfização via reação de estado sólido foi estudada em filmes finos multicamadas de Fe-Zr na composição 50% átomos de Fe, para três diferentes modulações ($\Lambda=75 \text{ \AA}$, 150 \AA e 240 \AA), tratadas a 350°C em tempos entre 15min e 24h. A formação e crescimento de fases foi caracterizada através da difração de raios-X em baixo e alto ângulos, espectroscopia de retroespalhamento Rutherford, espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão e magnetometria. Foi verificado que apenas uma fase amorfa é formada independente da modulação. Determinou-se que a cinética de crescimento apresenta diferentes regimes em função do tempo de tratamento térmico. Foi mostrado que medidas magnéticas são complementares àquelas obtidas por espectroscopia Mössbauer, e constituem-se uma opção para a caracterização da cinética da reação, a qual pode ser quantificada adotando-se um modelo de crescimento planar das fases reagidas na interface dos pares de reação. Foi calculado um diagrama de energia livre de Gibbs para o sistema Fe-Zr, determinando o comportamento da fase amorfa, bem como o intervalo de amorfizabilidade do mesmo.

ABSTRACT

The solid state amorphization reaction was studied in multilayered thin films of Fe-Zr at the composition 50% at. Fe, for three different modulations ($\Lambda = 75 \text{ \AA}$, 150 \AA and 240 \AA), annealed at 350°C for times ranging from 15 min to 24h. The reaction and consequent phase's growth were characterized by X-ray diffraction in low and high angles, Rutherford backscattering spectroscopy, conversion electron Mössbauer spectroscopy and magnetometry. Only one amorphous phase was formed with none dependency on the modulation. It was determined that the growth kinetic has different regimes related to the annealing time. Magnetic measurements are complementary to the Mössbauer results, and are an option to the growth kinetic characterization. A Gibbs free energy diagram was calculated for the Fe-Zr system, describing the amorphous phase behavior, and the glass forming range of the system.

CAPÍTULO 1

Introdução

A Ciência e Tecnologia têm demonstrado um interesse cada vez maior por materiais com novas características e propriedades. Filmes finos (películas depositadas sobre superfícies denominadas substratos) surgiram em consequência da busca por esses novos materiais e trouxeram consigo avanços em relação à física fundamental e à aplicação tecnológica, em especial, nas áreas de microeletrônica, magnetismo, metalurgia e óptica. Efeitos como modificação de propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, bem como melhoria das qualidades tribológicas e aumento da resistência à corrosão química são algumas das possibilidades que surgiram em decorrência de estudos e pesquisas desenvolvidas nesta área.

A pesquisa básica procura, justamente, investigar as características e propriedades físicas dos filmes produzidos (estrutura de grãos, textura, cristalinidade, dureza, rugosidade das interfaces, refletância, comportamento elétrico e magnético, etc.) relacionando-as às condições e parâmetros físicos de deposição tais como temperatura do substrato durante a deposição, taxa do material depositado, ambiente químico e geometria dos mesmos, etc.

Uma vez que o objetivo final é a utilização dessas estruturas na tecnologia moderna deseja-se que elas mantenham sua integridade estrutural nas condições de fabricação e uso: efeitos de corrosão e/ou formação de óxidos, por exemplo, podem alterar propriedades limitando a vida útil desses componentes. Nesse sentido, filmes finos de ligas metálicas têm surgido como alternativa para resolver estes problemas e, em especial, filmes finos de ligas metálicas amorfas, devido ao potencial tecnológico que apresentam, têm sido objeto de muito estudo nos últimos anos. Em consequência da utilização de superfícies com filmes, enquanto dispositivos ou elementos de aplicação, tornou-se necessário compreender possíveis transformações que ocorrem nestas estruturas (p.e., processos de reação entre filme e substrato, ou entre camadas elementares) quando o sistema sofre algum tipo de processamento (p.e., tratamento térmico, processos mecânicos, irradiação, etc.).

Para o caso de ligas volumétricas (“bulk”) a reação entre os elementos e consequente formação de fases tem sido extensamente discutida e plenamente descrita

pelos diagramas de fases de equilíbrio. Em filmes finos, no entanto, a formação de fases não pode ser predita diretamente a partir desses diagramas uma vez que nestas estruturas as reações envolvem, muitas vezes, fases metaestáveis até então não previstas. Em geral, este distanciamento das fases de equilíbrio é tanto maior quanto menor é a espessura do filme, ou seja, quanto maior é a relação superfície/volume a ser considerada.

No que se refere, então, à formação de fases em filmes finos, a questão principal é descrever e justificar a natureza dos produtos da reação. Na literatura têm sido propostas algumas regras de formação e modelos de crescimento. Do ponto de vista experimental, através de várias técnicas, tem-se desenvolvido estudos sobre reações e sequência de formação de fases em função de: métodos e taxas de deposição, materiais utilizados, concentração dos constituintes, substratos, temperaturas de tratamento, geometrias, etc. Porém, muito poucos estudos sistemáticos, nos quais se proceda uma comparação entre resultados experimentais e previsões dos modelos, têm sido relatados. Em particular, no que diz respeito à dependência das reações e formação de fases em função da modulação (espessura das camadas individuais) para o caso de reações processadas via tratamentos térmicos, esta comparação inexiste, ao menos segundo nosso conhecimento.

O presente trabalho consiste pois de um estudo da formação de fases, mais especificamente a formação da fase amorfa, resultante da reação de estado sólido processada em multicamadas de filmes finos de Fe e Zr (com concentração total de $\text{Fe}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}$) e tem por objetivo observar e discutir, baseados em previsões teóricas, o comportamento cinético da reação para três diferentes modulações. Ou seja, procuramos realizar um estudo sistemático investigando a possível influência da modulação na formação das fases e na cinética de crescimento.

A escolha dessa concentração (50% átomos de Fe) deve-se ao conhecimento prévio de que multicamadas Fe-Zr nessa estequiometria, tratadas termicamente a 350°C, reagem formando uma fase amorfa entre as camadas dos materiais elementares (Paesano 1993). No entanto, alguns outros trabalhos (Krebs et al 1987), sugerem que nesta concentração total teríamos de fato a coexistência de duas fases amorfas com concentrações de Fe diferentes (uma mais rica em Fe e outra mais pobre). Esta previsão constitui-se, então, no outro objetivo deste trabalho, qual seja, determinar ou não a existência de uma segunda fase amorfa.

No Capítulo 2, fazemos, inicialmente, uma revisão sobre aspectos cinéticos e termodinâmicos concernentes à formação de fases em filmes finos. Em seguida, apresentamos considerações sobre diagramas de energia livre de Gibbs que se aplicariam para a descrição desses sistemas, sendo que no Capítulo 3 descrevemos um modelamento semi-empírico para construir tais diagramas aplicando-o para o caso do Fe-Zr.

Nos capítulos seguintes passamos, mais especificamente, para a descrição das técnicas experimentais empregadas (Capítulo 4), mostrando e discutindo os resultados obtidos (Capítulo 5) e apresentando as conclusões deste trabalho (Capítulo 6).

Basicamente, quatro técnicas de análise foram utilizadas: *difração de raios-X* em alto e baixo ângulos, que além de revelar o comportamento característico de amorfização dos filmes permite determinar suas modulações e espessuras totais; *espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS)*, que permite checar o aspecto das multicamadas em relação à qualidade das amostras, número de camadas, possível mistura e reação com o substrato; *espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS)*, que é nossa ferramenta básica e que permite observar a evolução temporal da fase amorfa formada e quantificar a evolução da fração amorfa (o que serve como base para descrever a cinética da reação); e, *magnetometria*, que além de permitir o acompanhamento evolutivo do comportamento magnético das multicamadas em função da reação ocorrida nos filmes, mostrou-se como um método alternativo adicional para quantificar a cinética da reação.

A propósito, salientamos que, neste trabalho procuramos utilizar as unidades aceitas pelo Sistema Internacional de Unidades porém, em alguns casos, demos preferência para as unidades usuais encontradas na literatura.

CAPÍTULO 2

A Reação de Estado Sólido em Filmes Finos Multicamadas

Filmes finos multicamadas são o resultado da deposição alternada de elementos químicos diferentes **A** e **B**, em monocamadas, sobre um dado substrato. Dependendo da temperatura no interior da câmara de deposição e do substrato pode ocorrer alguma interdifusão entre os elementos já durante o processo de deposição; mas, em geral, uma efetiva reação entre camadas, que leve à formação de fases após a deposição será induzida, por exemplo, através de posteriores tratamentos térmicos (*annealings*) efetuados durante um certo intervalo de tempo, ou ainda, por irradiação de íons ou trabalho mecânico. Quando o interesse é estudar reação entre camadas, sem que ocorra “mistura” com o substrato, utiliza-se um substrato inerte. Em geral, no caso de substratos inertes, o processo reativo que ocorre entre os elementos devido a interdifusão atômica é denominado Reação de Estado Sólido (RES; ou *Solid State Reaction - SSR*). A RES e consequente formação de fases ocorre porque existe uma força de potencial termodinâmica (a qual será detalhada mais adiante - seção 2.1.2) que favorece a reação.

Em multicamadas de filmes finos de elementos metálicos a RES produz fases reagidas interfaciais dependentes da temperatura de tratamento térmico e, possivelmente, da modulação/periodicidade das multicamadas, além, é claro, dos elementos envolvidos e suas respectivas concentrações.

Há, basicamente, duas questões fundamentais a serem respondidas, quais sejam: dado um par de reação A-B, ou melhor, um filme fino multicamada constituído pelos elementos A-B, o qual é submetido a um tratamento térmico após a deposição, qual(is) fase(s) é(são) formada(s) e qual é a sequência de formação dessas fases.

Na tentativa de prever a natureza dos produtos da reação faz-se uso de diagramas de fases em equilíbrio e/ou diagramas de energia livre de Gibbs, embora não estejamos tratando exclusivamente de estados de equilíbrio estáveis. A partir de princípios fundamentais da termodinâmica procura-se descrever o processo de formação e crescimento das fases que reagem nas interfaces das camadas elementares A e B quando o filme é submetido a tratamentos térmicos. A reação e, conseqüentemente, a formação das fases estão diretamente relacionadas às condições de temperatura, pressão e quantidades

molares dos elementos reagentes. Uma vez que os tratamentos térmicos são feitos à T e P constantes, o potencial termodinâmico conveniente para descrever a reação e determinar o estado do sistema é o potencial químico. Daí porque os diagramas de energia livre de Gibbs fornecem informações sobre a formação das fases. Como veremos no decorrer deste capítulo, quando procura-se descrever o comportamento de multicamadas em relação à reação e formação de fases a partir desses diagramas, é preciso observar possíveis limitações e/ou estabelecer condições para sua aplicabilidade nos referidos sistemas.

Na análise da formação das fases precisam ser considerados não só os aspectos termodinâmicos, mas também os aspectos cinéticos envolvidos no processo de RES que referem-se ao crescimento das fases reagidas nas interfaces. É necessário, pois, entender os princípios que regem as reações entre as camadas de modo a obter modelos teóricos que representem o comportamento formativo e evolutivo da reação.

Para tal, neste capítulo abordaremos: em 2.1, alguns aspectos sobre diagramas de fases de equilíbrio e diagramas de energia livre e sua aplicação para o caso de multicamadas; em 2.2, questões relacionadas à formação de fases no que diz respeito à sequência e à cinética da reação; em 2.3, mais especificamente a fase amorfa, enfocando mecanismos de amorfização e os aspectos relacionados, modelos empíricos e intervalos de amorfizabilidade, bem como, a amorfização frente aos diagramas de energia livre e a cinética da reação; e, finalmente em 2.4, alguns comentários sobre modelos de crescimento.

2.1. Os sistemas de multicamadas frente aos diagramas de fase e de energia livre

Reações em sistemas multicamadas possuem uma evolução temporal característica no que se refere à cinética da reação.

Como mencionado na introdução deste capítulo, para análise de reações em multicamadas, usualmente emprega-se diagramas de fase de equilíbrio e de energia livre de Gibbs os quais, originalmente, são conhecidos para amostras massivas. Por isso, eles devem ser usados criteriosamente quando se trata de estruturas nas quais a razão área/volume é “grande”, como acontece nos filmes finos multicamadas pois, nestes casos, a energia livre de superfície G_{SUP} de uma fase em reação pode participar com uma fração significativa para a energia livre total G ($G = G_{\text{VOL}} + G_{\text{SUP}}$).

Antes de tentar aplicar os tais diagramas na descrição de reações e formação de fases em multicamadas, vamos primeiro retomar a definição de alguns conceitos/terminologias relacionados a eles os quais, eventualmente, serão empregados no decorrer deste trabalho.

2.1.1. O diagrama de fases de equilíbrio

Diagramas de fases nada mais são do que “mapas” dos materiais a serem estudados pois fornecem informações sobre a evolução da microestrutura dos mesmos.

Esses *materiais* ou *componentes* são os metais puros ou compostos que compõem uma determinada *liga* ou *sistema*. Às porções homogêneas de um sistema, que têm características físicas e químicas uniformes, denominamos *fases*. Por exemplo, quando átomos do *soluto* (elemento, ou composto, presente em menor concentração na liga) são adicionados ao *material hospedeiro* ou *solvente* (elemento, ou composto, presente em maior quantidade) e a estrutura do solvente é conservada, forma-se uma fase *solução sólida*: os átomos do soluto ocupam posições substitucionais e/ou intersticiais na rede do solvente. Existe, no entanto, uma concentração máxima de átomos solutos que podem dissolver-se no solvente para formar uma solução sólida. Isto está vinculado ao *limite de solubilidade* da liga (ou sistema) e a adição de soluto em excesso, após esse limite, resulta na formação de outra solução sólida ou composto que tem uma composição distintamente diferente, isto é, forma-se uma nova fase.

Um sistema termodinâmico pode conter uma ou mais fases em equilíbrio ou não entre si. Mais especificamente, quando o sistema é composto por uma única fase dizemos que ele é *homogêneo*, já quando há duas ou mais fases presentes temos uma *mistura* ou um *sistema heterogêneo*. Nestes casos, quando há mais de uma fase presente no sistema cada uma delas terá propriedades próprias e distintas e em geral se observa uma “fronteira limite” separando-as. Cruzar este “limite” significa variar abruptamente, e de forma descontínua, as características físicas e químicas do material (ou seja, observamos uma mudança de fase denominada *mudança de fase de 1ª ordem*).

A *microestrutura* de uma liga está vinculada a variáveis tais como: elementos “ligantes” presentes, suas concentrações e calor de tratamento da liga (isto é, a temperatura, o tempo de recozimento e a taxa de resfriamento).

Se pensarmos num *sistema* em termos da sua energia interna, podemos dizer que ele está *em equilíbrio* se sua energia livre encontra-se num mínimo sob condições específicas de temperatura, pressão e composição. Do ponto de vista macroscópico, o *sistema é estável*, uma vez que suas características não mudam com o tempo. Para sistemas sólidos nos quais a taxa de aproximação ao equilíbrio é extremamente baixa de forma que o estado de equilíbrio nunca é completamente alcançado, definem-se *estados de não-equilíbrio* ou *estados metaestáveis*.

Os *diagramas de fases de equilíbrio* (*diagramas de equilíbrio* ou *diagramas constitucionais*) representam as relações entre temperaturas e composições e as fases de equilíbrio. Há diferentes tipos de diagramas de fases no que diz respeito ao número de elementos que compõem o sistema ocorrendo variações, também, de acordo com o limite de solubilidade das fases sólidas presentes. No caso de *ligas binárias* (ligas de dois componentes), além da pressão e temperatura é necessário especificar a composição para definir completamente o estado do sistema (Segadães 1987). Sendo assim, a representação gráfica de um tal sistema exigiria um espaço a três dimensões (uma para a composição, outra para a temperatura e outra para a pressão). No entanto, em sistemas cerâmicos ou metálicos, nos quais a tensão de vapor permanece muito baixa para grandes variações de temperatura, pode-se eliminar a variável pressão e a fase vapor e os sistemas podem ser considerados *condensados*. Desta forma, reduzem-se a duas as variáveis independentes e a representação gráfica de um sistema binário condensado pode ser feita a duas dimensões. Os diagramas de fase passam a ser, então, a representação num plano cartesiano dos intervalos (ou regiões) de cada fase de equilíbrio, traçados para uma determinada pressão. Costumeiramente utiliza-se o eixo das ordenadas para a escala de temperatura e o eixo das abcissas para a escala de composições (cada um dos extremos dessa escala representa um elemento puro). Ainda, se forem x e y as concentrações dos dois componentes, basta definir uma delas que a outra é complementar em fração $y = 1 - x$, ou em percentagem, $y = 100 - x$.

A construção de diagramas de fase, assim como as condições de equilíbrio de fases, são governadas pelas leis da termodinâmica. Sendo o *estado de equilíbrio* de um sistema caracterizado por variáveis termodinâmicas tais como temperatura, pressão, potencial químico das fases, volume, energia interna, etc., o critério para estabelecer o número de fases que poderão coexistir no equilíbrio será dado pela *regra de fases de Gibbs*

$$P + F = C + N \quad ,$$

onde

P é o número de fases presentes,

F é o número de graus de liberdade ou o número de variáveis controladas externamente (as quais precisam ser especificadas para definir o estado do sistema),

C é o número de componentes do sistema, e

N é o número de variáveis não composicionais (em geral, temperatura e pressão).

Para o caso de *sistemas condensados* como já dissemos, onde costumeiramente descarta-se a fase vapor e a pressão deixa de ser uma variável, ela pode ser reescrita como:

$$P + F = C + 1$$

e, enfim, para sistemas binários,

$$P + F = 3 \quad .$$

Uma vez que nem todos parâmetros intensivos do sistema são independentes entre si pode-se, então, estipular o número de fases de equilíbrio que poderão estar presentes num diagrama de fases. Regiões monofásicas do diagrama possuem dois graus de liberdade pois tanto a temperatura quanto a concentração (ou potencial químico) da fase em equilíbrio podem variar. Regiões bifásicas possuem somente um grau de liberdade pois as concentrações das duas fases em equilíbrio são constantes. Regiões trifásicas possuem grau de liberdade nulo o que corresponde a dizer que três fases podem coexistir em equilíbrio (isso acontece, como veremos em seguida, na linha de temperatura eutética do diagrama).

A figura 2.1 a seguir mostra um diagrama de fases de equilíbrio simples para o caso de uma liga binária isomórfica (liga que apresenta completa solubilidade líquida e sólida dos dois componentes) composta por Cu e Ni.

Na figura 2.1a podemos observar três regiões (ou campos) de fases diferentes: uma região α que representa uma fase solução sólida (em ligas metálicas as soluções sólidas são comumente designadas por letras gregas minúsculas), uma região líquida L e uma região bifásica $\alpha+L$. Os intervalos de temperaturas e composições delimitados pelas *linhas de fronteira de fases* (linha *sólidus* e linha *liquidus*) definem a(s) fase(s) presente(s) em cada região.

A intersecção das linhas *sólidus* e *liquidus*, na composição do elemento puro, define a temperatura de fusão do correspondente elemento (em qualquer outra composição a fusão ocorrerá no intervalo de temperaturas que se refere ao espaço

compreendido entre as linhas *sólidas* e *líquidas*; isto define o intervalo de fusão das misturas de dois componentes).

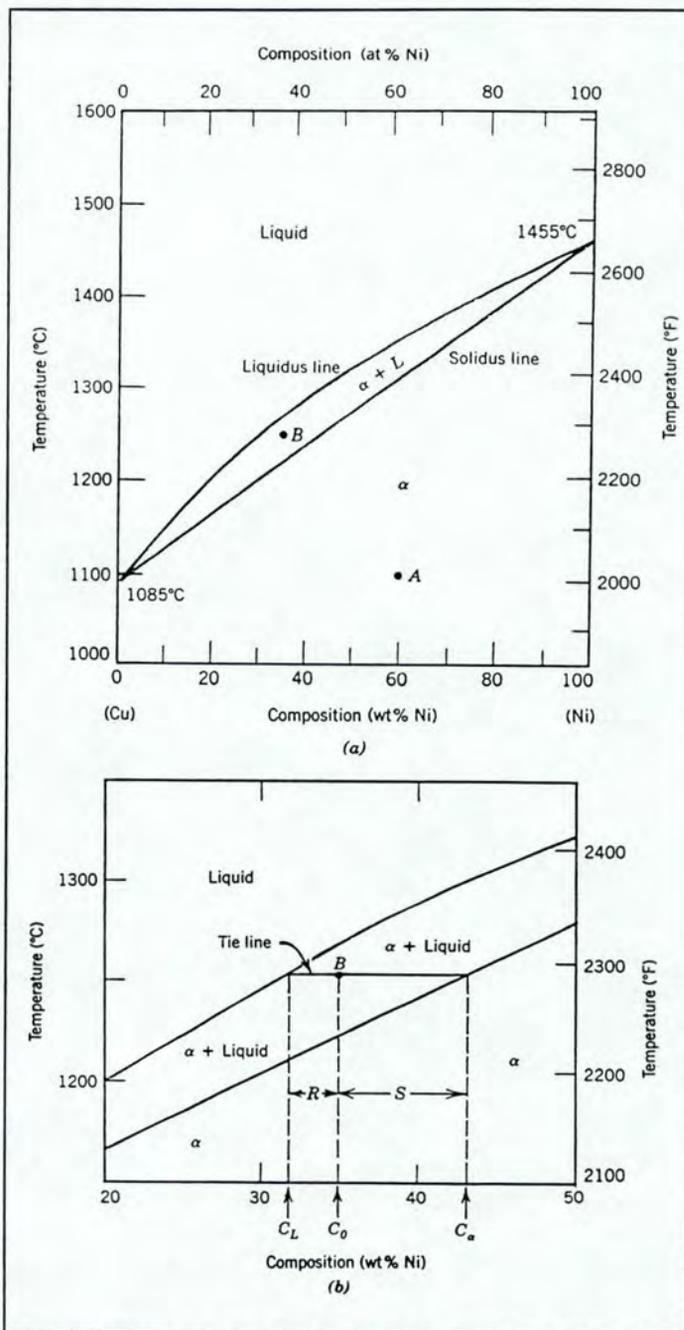


Figura 2.1: (a) Diagrama de fases Cu-Ni; (b) Uma porção deste diagrama (Adaptado de *Metals Handbook: Metallography, structure and phase diagrams*, Vol. 8, T. Lyman, Editor, 1973, p.294 - Retirado de Callister 1994).

Para um sistema binário que esteja em equilíbrio numa dada composição e temperatura, pelo menos três tipos de informações podem ser obtidas a partir do diagrama de fases: (i) as fases presentes; (ii) as composições dessas fases; e, (iii) as percentagens ou frações dessas fases.

Para definir qual(is) a(s) fase(s) presente(s) basta observarmos em qual região está localizado o ponto T-C (temperatura-composição) de interesse. Se somente uma fase está presente, ela terá a mesma composição da composição total da liga naquele ponto. Por exemplo, no ponto A da figura 2.1a temos somente a fase solução sólida α de composição 60% Ni - 40% Cu. Quando temos duas fases na mesma região (caracterizadas, por exemplo, pelo ponto B na figura 2.1a) suas composições serão obtidas a partir de linhas “isotérmicas”, também conhecidas por *linhas conjugadas*, que passam pelo ponto de referência e vão até as linhas de fronteira de fases. Os pontos onde essas linhas se tocam definem as composições das respectivas fases. Observando o ponto B nas figuras 2.1a e 2.1b, que se encontra na região $\alpha+L$ e corresponde a composição $C_o \equiv 35\% \text{ Cu} - 65\% \text{ Ni}$ da liga, vemos que há duas fases presentes: a fase α de composição $C_\alpha \equiv 43\% \text{ Ni} - 57\% \text{ Cu}$ e a fase L de composição $C_L \equiv 32\% \text{ Ni} - 68\% \text{ Cu}$ (essas composições foram obtidas na intersecção da linha isotérmica, construída através da região $\alpha+L$, com as linhas de fronteira).

Mais uma vez, no ponto A, onde há somente uma fase presente, a liga é composta inteiramente por esta fase e portanto a fração de fase é 1.0 ou, alternativamente, a percentagem é 100%.

Já no ponto B, para determinarmos as frações das fases é preciso utilizar, além da linha isotérmica, um procedimento frequentemente chamado *regra da alavanca* que diz o seguinte: “quando uma mistura com uma dada composição se divide em duas fases, a composição da mistura e as das duas fases estarão definidas sobre uma mesma linha, sendo as quantidades de cada uma delas inversamente proporcionais às respectivas distâncias entre elas e a mistura inicial”. Voltando para nossa figura, as frações das duas fases, representadas pelo ponto B, estão na razão inversa das distâncias a partir de B aos pontos extremos da linha isotérmica. Em outras palavras, a fração de uma fase é computada tomando o comprimento da linha isotérmica a partir da composição total da liga até o limite da outra fase e dividindo pelo comprimento total. Na figura 2.1b, a fração da fase líquida será

$$\frac{C_\alpha - C_o}{C_\alpha - C_L} = 0.73$$

e a fração da fase sólida,

$$\frac{C_o - C_L}{C_\alpha - C_L} = 0.27 .$$

Multiplicando essas frações por 100 tem-se os percentuais de cada fase.

Outro tipo, bastante comum e relativamente simples, de diagrama de fases para ligas binárias é o diagrama de fases eutético representado na figura 2.2 abaixo para o caso do sistema Cu-Ag.

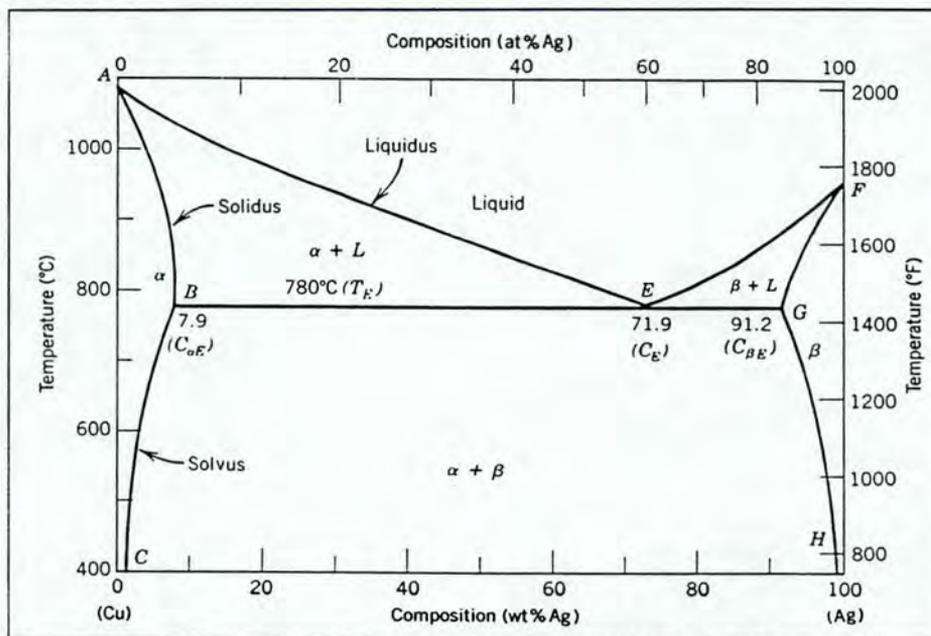


Figura 2.2: Diagrama de fase Cobre-Prata (Adaptado de *Metals Handbook: Metallography, structure and phase diagrams*, Vol. 8, T. Lyman, Editor, 1973, p. 253 - Retirado de Callister 1994)

Pode-se observar neste diagrama a presença de três regiões monofásicas (α , β e líquida L), três regiões bifásicas ($\alpha+L$, $\beta+L$ e $\alpha+\beta$) e um ponto invariante (E). A fase α é uma fase solução sólida rica em Cu e tem como elemento soluto a Ag. A fase β é uma solução sólida rica em Ag onde o elemento soluto é o Cu.

Em qualquer temperatura abaixo da linha BEG a solubilidade das duas fases sólidas, uma na outra, é limitada. Mais especificamente, o limite de solubilidade para a fase α corresponde a linha CBA, sendo que a linha limite de solubilidade sólida separando as regiões α e $\alpha+\beta$ é denominada *linha solvus* (linha CB) e a fronteira AB, entre α e $\alpha+L$, é denominada *linha sólida* - o mesmo tipo de “limites” é também observado para a fase β no outro extremo do diagrama. A linha BEG também é uma linha *sólida* e representa a menor temperatura na qual uma fase líquida pode existir para uma liga Cu-Ag que está em equilíbrio.

Para todos intervalos de composições e temperaturas dentro do campo de fase $\alpha+\beta$, as soluções sólidas α e β podem coexistir. Semelhantemente, para as regiões $\alpha+L$ e $\beta+L$ existe coexistência das suas respectivas fases. As composições e quantidades

relativas das fases que coexistem têm de ser determinadas através de linhas conjugadas e utilizando a regra da alavanca conforme mostramos anteriormente.

Observando a figura 2.2, a medida que prata é adicionada ao cobre, a temperatura na qual a liga torna-se líquida decresce ao longo da linha *liquidus* AE. Da mesma forma, quando adiciona-se cobre à prata, a temperatura de fusão reduz-se ao longo da linha *liquidus* FE. Essas duas linhas encontram-se no ponto E, pelo qual passa a linha isotérmica BEG. Este “cruzamento” define o ponto de composição C_E e temperatura T_E denominado *ponto invariante*. Uma reação que ocorra na composição C_E variando a temperatura através de T_E implica numa transformação integral da fase líquida em duas fases sólidas α e β quando no resfriamento, ou a reação contrária quando no aquecimento. Esta reação é conhecida como *reação eutética*.

Basicamente, para um sistema eutético podemos ter três fases em equilíbrio (α , β e L) em pontos ao longo da isoterma eutética (linha BEG).

Quando as fases sólidas existem em intervalos de composição próximos às extremidades de concentração do diagrama de fases, elas são chamadas soluções sólidas terminais (como acontece para as fases α e β do diagrama Cu-Ag da figura 2.2). Quando, para outros sistemas de ligas, encontram-se outras fases sólidas que não as duas de concentrações extremas, diz-se que eles contêm soluções sólidas intermediárias. Em sistemas metal-metal pode-se encontrar também compostos intermediários discretos denominados compostos intermetálicos.

Diagramas de fases eutéticos um pouco mais complicados podem conter ainda, além do ponto invariante já descrito (ponto que definia a reação eutética), outros pontos invariantes. Tomando por exemplo, uma região do diagrama do sistema Cu-Zn mostrada na figura 2.3,

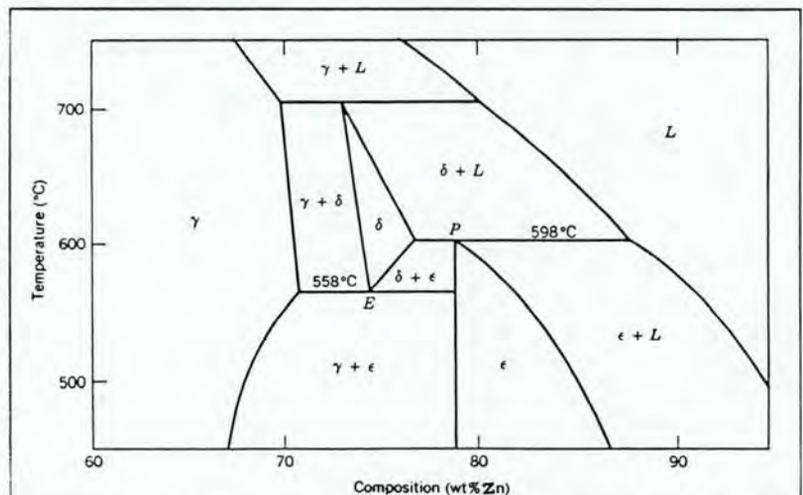


Figura 2.3: Uma região do diagrama de fases Cu-Zn aumentada para mostrar os pontos invariantes eutectóide (E) e peritectóide (P) (Retirado de Callister 1994).

podemos observar os pontos invariantes E e P que definem, respectivamente, *reações*

eutectóides e peritectóides. Ambos pontos envolvem três fases em equilíbrio sendo que no primeiro ocorre a transformação de uma fase sólida para duas outras fases sólidas ($\delta \rightarrow \gamma + \epsilon$), ou vice-versa, e no segundo, uma fase sólida transforma-se numa líquida mais outra sólida ($\epsilon \rightarrow \delta + L$), ou vice-versa.

Ainda, outro conceito útil, quanto a transformações de fases, refere-se ao fato de haver ou não variação na composição: a *transformação* será *congruente* quando o sistema muda de fase sem alterar a composição (em *transformações incongruentes*, pelo menos uma das fases sofre alteração de composição). Fases intermediárias muitas vezes são classificadas com base no fato da fusão ser congruente ou incongruente. Na figura 2.4 podemos observar um ponto de fusão congruente para a solução sólida γ que corresponde ao “ponto de encontro” (contato) das linhas *liquidus* e *sólidus* em 1312°C e 44,9% Ti.

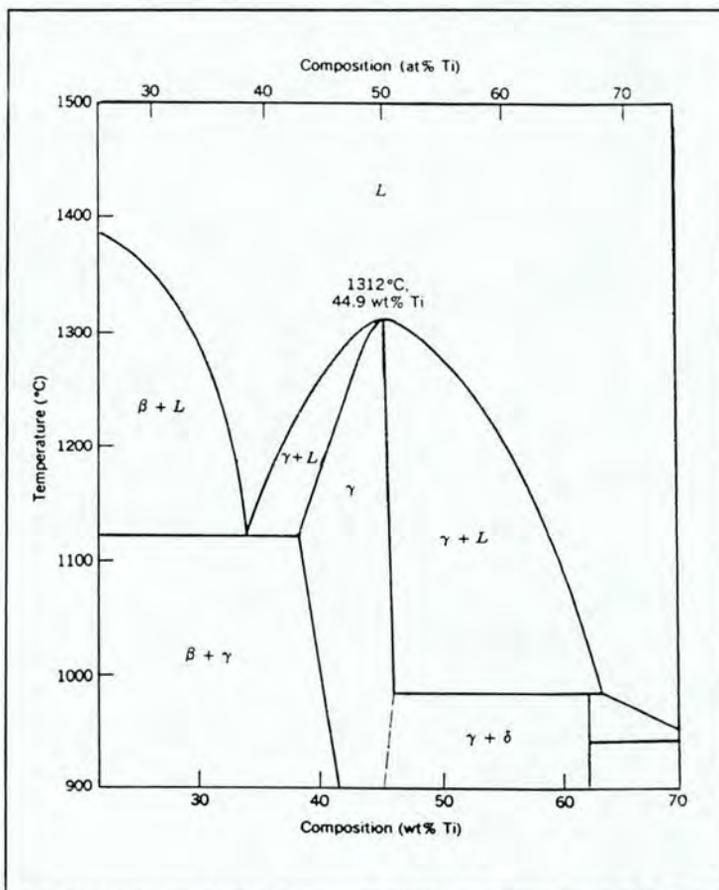


Figura 2.4: Uma porção do diagrama de fase do Ni-Ti na qual é mostrado um ponto de fusão congruente para a fase solução sólida γ . (Retirado de Callister 1994).

2.1.2. O diagrama de energia livre de Gibbs

Segundo o que vimos na subseção anterior, equilíbrio é um conceito essencial na descrição de diagramas de fase e, como mencionado, a melhor maneira de

descrevê-lo é através da quantidade termodinâmica *energia livre*. Energia livre é uma função da energia interna do sistema e também do grau de desordem (ou entropia) dos átomos ou moléculas (Callister 1994).

Um sistema em equilíbrio, sob condições específicas de temperatura, pressão e composição, apresenta um mínimo em sua energia livre. Variar uma destas grandezas implica em fazer variar a energia livre de forma que o sistema, espontaneamente, procurará um estado de energia mais baixo.

Normalmente os diagramas de fase de equilíbrio são determinados em processos feitos a pressão (P) e temperatura (T) constantes. Como a energia livre de Gibbs (G) é o potencial termodinâmico minimizado nesse tipo de processos, o sistema escolherá, entre os múltiplos estados de energia possíveis, aquele em que G é mínima. Desta forma, numa reação onde são retirados os vínculos que poderiam impedir a interdifusão atômica, o sistema “segue” em direção ao equilíbrio, sendo que cada fase ou composto terá uma curva de “energia livre X composição” característica para cada temperatura. A partir dessas diferentes curvas é possível traçar, então, os diagramas de fases.

Fundamentalmente, então, o diagrama de energia livre de um sistema genérico é a representação num plano cartesiano do conjunto de curvas de energia livre, uma para cada fase própria do sistema, em função da concentração dos componentes para uma dada temperatura.

A partir do diagrama esquemático de energia livre de Gibbs para um sistema multicamada genérico intermetálico A-B proposto por Paesano (1993), podemos observar a forma qualitativa das curvas de energia livre correspondentes às diferentes fases possivelmente presentes (veja figura 2.5).

Observemos inicialmente nesta figura, as curvas α -A e α -B que representam soluções sólidas terminais do sistema e as curvas A_rB_s e A_lB_m que identificam compostos intermetálicos.

Quando eleva-se a temperatura de um sistema de multicamadas passa a ocorrer interdifusão atômica entre os átomos de espécies diferentes ocorrendo a formação de fases. O sistema tende, então, para os estados de mais baixa energia livre procurando o equilíbrio.

Para interpretar a formação de fases suponhamos que o sistema (na figura 2.5) esteja na concentração 50% de átomos A ($A_{50}B_{50}$), ou seja, o sistema parte do ponto

hipotético Y e dirige-se, através da trajetória 1, para um estado de menor energia atingindo o ponto F na reta comum às curvas de energia livre dos compostos A_rB_s e A_lB_m (neste ponto não ocorre mais fluxo atômico de forma que o sistema atinge um estado de equilíbrio e finda a reação).

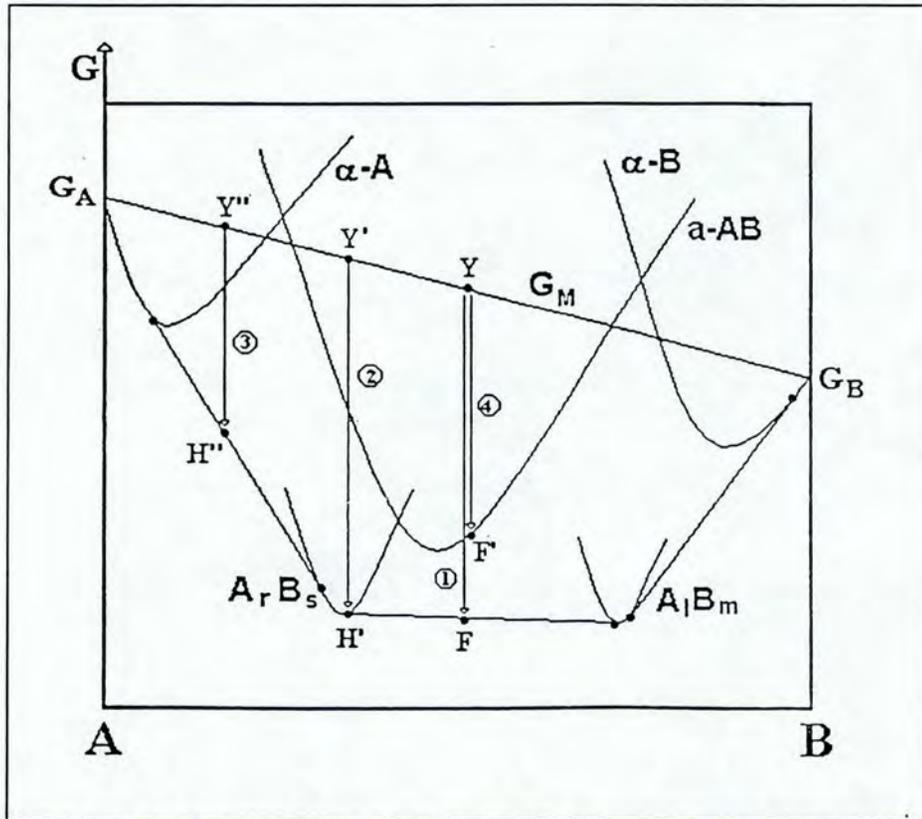


Figura 2.5: Diagrama de energia livre de Gibbs para um sistema genérico A-B

Desta forma, no final da reação teremos dois compostos cristalinos cujas concentrações são determinadas pela tangente comum¹ a ambas as curvas, sendo que as quantidades relativas de cada fase no equilíbrio estável atingido pelo sistema, são obtidas pela regra da alavanca (como descrito na seção 2.1.1).

Partindo-se do ponto Y', na figura 2.5, através da trajetória 2, o estado de menor energia corresponderá ao mínimo (ponto H') na curva que representa o composto A_rB_s cuja concentração é determinada, univocamente, pela abscissa do ponto H'.

Partindo-se do ponto Y'', na figura 2.5, através da trajetória 3, o estado de menor energia alcançado corresponde ao ponto H'' na reta comum às curvas de energia livre da fase solução sólida α -A e do composto A_rB_s . Novamente, utilizando a tangente comum

¹REGRA DA TANGENTE COMUM. A tangente à curva é o potencial químico ($\mu = dG / dN$) sendo que no equilíbrio químico entre duas fases 1 e 2, $\mu_1 = \mu_2$.

e a regra da alavanca, as concentrações e quantidades relativas de cada fase formada podem ser determinadas.

Assim, se tomarmos a reta que une os pontos G_A e G_B (identificada por G_M) como sendo a representação da “curva” de energia da multicamada como-depositada², para multicamadas de diferentes composições totais, isto é, partindo de diferentes pontos da curva da multicamada (Y, Y', Y'') e seguindo as correspondentes trajetórias, a(s) fase(s) resultante(s) será(ão) diferente(s) para cada caso. Ou seja, para uma dada temperatura a(s) fase(s) formada(s) no equilíbrio estável depende(m) da composição total da multicamada.

Admitindo-se a existência de uma fase amorfa, que é representada pela curva **a-AB**, e voltando ao ponto Y na multicamada, se existirem barreiras cinéticas³ que impeçam a formação de fases cristalinas, o sistema poderá atingir um estado de equilíbrio metaestável (ponto F' - trajetória 4) ao invés do equilíbrio estável descrito pelo ponto F - trajetória 1. Ou seja, a presença de limitações cinéticas à formação de fases interfaciais nas multicamadas justificam o aparecimento de uma fase metaestável, que apesar de ser uma fase de não-equilíbrio pode ser utilizada na descrição da formação de fases.

As transformações de fases que ocorrem via RES serão governadas pela força de potencial termodinâmica ΔG ⁴ (*thermodynamical driving force*), ou mais precisamente, pela relação entre ΔG e as possíveis barreiras de reação presentes.

Nos diagramas de energia livre a eventual intersecção de duas curvas correspondentes a fases diferentes define a região/intervalo da coexistência de fases no diagrama de fases. Ainda, um eventual ponto de contato simples entre essas duas curvas (num ponto de mínimo ou máximo das curvas) definirá um ponto congruente no respectivo diagrama de fases.

2.2. A formação de fases em filmes finos multicamadas

Segundo o que vimos na seção anterior, poderíamos dizer que uma vez conhecidos o diagrama de fases e o diagrama de energia livre de um determinado sistema,

²Uma vez que energia livre é um parâmetro termodinâmico extensivo, a “curva” de energia da multicamada é dada pela média das energias livres ponderadas pelas quantidades relativas.

³Barreiras cinéticas são limitações cinéticas à formação de fases, tipo barreiras interfaciais de reação.

⁴Força de potencial termodinâmica é a diferença entre as energias livres final e inicial (ΔG) no processo de RES sejam quais forem os estados inicial e final do processo.

as questões a respeito da formação de fases estariam respondidas.

No entanto tem-se observado, por exemplo, formação de fases não descritas, bem como reações que ocorrem em temperaturas mais baixas do que as previstas no equilíbrio. Isto nos leva a concluir que os diagramas de equilíbrio e energia livre podem ser tomados como ponto de partida necessitando-se, porém, considerar algumas modificações. Tanto isso é verdade que várias “regras” para formação e crescimento de fases, para sistemas bi ou multicamadas, têm sido propostas e encontram-se reportadas na literatura. No que segue, procuramos revisar estas “regras” que tentam responder as perguntas iniciais: (i) dado um par A-B, qual a primeira fase a ser formada na interface das camadas elementares devida a uma reação numa dada temperatura; e, (ii) quando ocorre a formação de uma segunda e/ou outras fases subsequentes.

1) *Walser e Bené(1976)* propuseram que “a primeira fase cristalina a nuclear seria a fase que funde congruentemente mais próxima do eutético de mais baixa temperatura”. Este estudo aplicava-se a RES envolvendo Si e um elemento metálico, onde postulou-se que a interface entre duas camadas elementares numa amostra como-depositada consistia, essencialmente, de um vidro metálico de concentração próxima a do eutético de mais baixa temperatura no sistema binário. Em existindo fusões congruentes em ambos os lados do eutético, a fase que nuclearia primeiro seria a fase mais estável, ou seja, aquela de temperatura de fusão congruente mais alta.

2) *Tsaur et al(1981)* encontraram uma correlação entre a sequência de formação de fase em filmes finos metal-Si e diagramas de fase volumétricos (*bulk*) de equilíbrio mostrando que após a formação da primeira fase siliceto (a qual segue a regra proposta por Walser e Bené) a próxima fase a ser formada na interface entre a primeira fase e o elemento remanescente é o composto mais rico que funde congruente ao elemento não reagido. Se não houver compostos congruentes, a próxima fase formada será a que tiver menor diferença de temperatura, ΔT , entre a curva líquida e o ponto peritético para o sistema em consideração. Ou, de uma forma mais geral, considerando que para fusão congruente ΔT é zero, a regra pode ser expressa como: “a segunda fase a ser formada é o composto com menor ΔT que existe no diagrama de fase entre a composição da primeira fase e o elemento não reagido”.

3) *Bené(1982)* reformulou a regra para sistemas de filmes finos metal-metal definindo-a de forma mais geral como “a primeira fase a nuclear é a que tem temperatura de fusão mais alta imediatamente adjacente ao eutético de mais baixa temperatura”, relaxando a condição da fusão ser congruente.

4) Pretorius (1984,1990) além de usar informações do diagrama de fases (tais como pontos eutéticos) faz uso de valores termodinâmicos para prever a primeira fase e a sequência de formação de fases em sistemas filmes finos metal-alumínio usando a regra do calor de formação efetivo⁵. Partindo da hipótese, já proposta por Walser e Bené, de que há, na interface de um par de reação como depositado, uma concentração efetiva que corresponde a do eutético de mais baixa temperatura do diagrama de fase, define-se então um calor de formação efetivo como

$$\Delta H' = \Delta H^{\circ} \times \left(\frac{\text{concentração efetiva do elemento limi tante}}{\text{concentração do elemento limi tante no composto}} \right),$$

onde ΔH° é o calor de formação do composto. Estabelece-se então que “a primeira fase-composto a ser formada durante uma reação metal-metal é a fase de calor de formação efetivo mais negativo ($\Delta H'$) na concentração do eutético de mais baixa temperatura (líquido) do sistema binário”. Ainda, “depois da formação da primeira fase em sistemas binários metal-metal, a próxima fase a ser formada na interface entre o composto e o elemento remanescente é a próxima fase mais rica no elemento não reagido a qual possui o calor de formação efetivo mais negativo”. “Como a variação de entropia durante interações de estado sólido é usualmente muito pequena, o calor de formação é uma boa medida da variação da energia livre do sistema”. Baseados nesta afirmação, num trabalho posterior, Pretorius et al (1991), fazendo uso da regra do calor de formação para prever formação de fases em sistemas aluminetos, observaram que apesar de uma certa fase prevista ter a maior variação de energia, ela poderá não ser formada se tiver dificuldades de nuclear. O trabalho conclui que “o conceito de calor de formação efetivo torna possível calcular calores de formação como função das concentrações relativas das espécies reagentes”.

5) Bené(1987) apresenta um modelo para a nucleação de silicetos na interface de um filme fino metálico, o qual supõe que a cinética, e não a termodinâmica através da minimização da energia livre, controla o processo. Nesta proposta são estabelecidas regras fenomenológicas para a seleção de fases que irão nuclear em termos de *estruturas químicas*

⁵ Como formação de fase durante RES é um processo dinâmico de não equilíbrio, uma concentração efetiva na interface crescida é definida de forma diferente das verdadeiras concentrações físicas. Isto é similar ao conceito de concentração efetiva numa solução química que está ligado à concentração verdadeira através de um coeficiente de ativação.

metaestáveis considerando a máxima taxa de degradação temporal da energia livre de Gibbs do sistema (significa que o crescimento de uma nova fase reduz a energia livre do sistema mais rapidamente que o crescimento da fase original). Este modelo admite a possibilidade de que uma fase estável ou metaestável, mas provavelmente policristalina, seja a primeira fase a crescer, pois apesar dos compostos cristalinos terem uma variação de energia livre maior que os amorfos, estes em geral têm um maior coeficiente de autodifusão. Desta forma, fases amorfas que reduzam a energia livre do sistema inicial na temperatura da reação podem ser cineticamente preferidas.

É preciso observar que estas tentativas de estabelecer regras de formação de fases foram inferidas para situações e casos (sistemas) específicos: Walser e Bené realizaram, essencialmente, suas observações em sistema silicetos enquanto que Pretorius trabalhou em sistemas aluminetos. Ainda, Pretorius, trabalhou implicitamente com a possibilidade de que uma nova fase só surge quando a anterior parou de crescer por falta do elemento limitante do par de reação, no entanto, há situações em que a segunda fase reagida surge mesmo estando ainda disponíveis ambas fases elementares. Existem também exemplos em que primeiro forma-se uma fase amorfa e depois começa a crescer um composto cristalino.

Ainda, nos sistemas filmes finos existe a possibilidade de que a primeira (e única) fase formada por reação na interface seja outra que não alguma das fases de equilíbrio a princípio previstas, sendo que a formação dessa fase seria determinada por algum mecanismo cinético que envolve processos de difusão de átomos através das camadas ou rearranjo dos mesmos nas interfaces. Além disso, tem-se observado, também, que a composição total dos filmes e a temperatura de tratamento atuarão diretamente na cinética da reação.

Outra questão que surge além de qual(is) fase(s) se forma(m), e em que sequência, é quanto ao *momento* no qual ocorre a formação de uma “nova” fase. A formação de uma nova fase pode acontecer: sem que ocorra a exaustão das fases elementares; ou, ser induzida pela exaustão de uma das camadas elementares.

Esquemáticamente, como mostra a figura 2.6, a partir da reação das camadas elementares A e B surge inicialmente uma fase $A_{\alpha}B$. Prosseguindo a reação, uma nova fase $A_{\beta}B$ pode formar-se na interface entre a fase reagida e um dos elementos (fig. 2.6a). No entanto, se a formação da primeira fase exaure uma das camadas elementares

depositadas sem atingir o equilíbrio final, a reação continua formando uma segunda fase mais rica no elemento remanescente (fig. 2.6b).

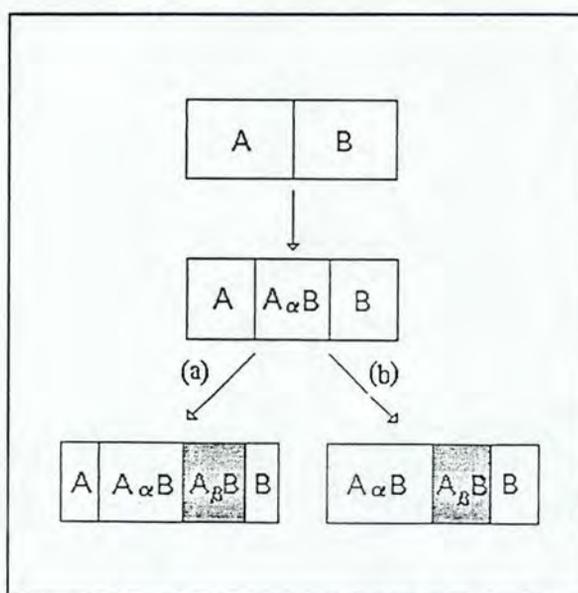


Figura 2.6: Fluxograma representando a formação de fases.

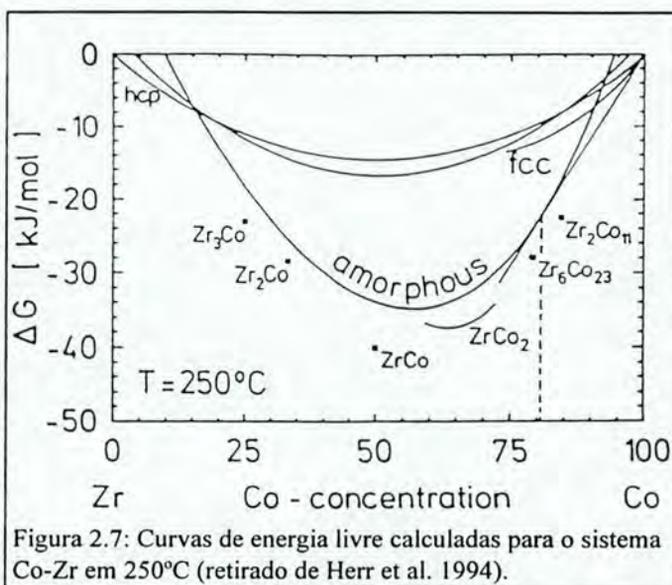
A questão da *formação de fases* analisada através de considerações que predigam a *ordem e condições* de formação das fases (cf. descrito nas regras citadas anteriormente), não consegue responder algumas das observações experimentais, inclusive no que diz respeito à ocorrência de múltiplas nucleações.

Em pares de difusão filmes finos nem todas as fases compostas previstas pelo diagrama de fases de equilíbrio têm sido observadas (Gösele e Tu 1982). Como sugeriram, respectivamente, Kidson em 1961 e Baglin et al em 1980 (citados por Gösele e Tu 1982), cada uma das fases de equilíbrio estariam presentes sendo que algumas não poderiam ser observadas devido a limitações da resolução experimental, ou algumas delas não poderiam nuclear mas certamente cresceriam se pudessem superar a barreira de nucleação. Gösele e Tu estudaram, então, a influência das barreiras de reação interfaciais no crescimento de estruturas de camadas multifásicas supondo a presença de dois tipos de processos: (i) a difusão de matéria através da camada composta e (ii) o rearranjo de átomos nas interfaces. Desta forma, apesar de certas fases compostas serem cineticamente instáveis frente a barreiras de reação interfaciais, na interface de duas camadas em reação poderia existir mais de uma fase sendo que nem todas cresceriam devido a restrições de ordem cinética.

Já Schultz, no seu trabalho (Schultz 1990) com base na teoria clássica da nucleação⁶, supõe que numa reação interfacial, a princípio, duas fases - neste caso uma amorfa e outra cristalina - podem nuclear. Num primeiro momento formar-se-iam as duas, mas como o crescimento da fase amorfa é “mais rápido” que da fase cristalina, após alguns instantes somente núcleos cristalinos supercríticos seriam capazes de crescer. Consequentemente, os núcleos inicialmente estáveis tornam-se subcríticos e dissolvem-se (a fase cristalina “retrocede”).

Ou ainda, como sugere Paesano (1993), existe uma multiplicidade de possíveis processos de crescimento multifásico e o que se pode dizer é que enquanto houver fontes disponíveis de material puro para participar da reação na interface das fases elementares o sistema é “livre” para escolher a composição mais adequada.

Vejamos o exemplo a seguir, referente à figura 2.7, que mostra as energias livres calculadas pelo método CALPHAD (*calculation of phase diagrams*) obtidas por Gaertner e Bormann (1990) para o sistema Co-Zr. Estão presentes no diagrama as curvas de energia livre das soluções sólidas, os pontos que representam as fases intermetálicas e a curva da fase amorfa. Embora a



energia livre ganha pela reação de metais puros para as fases intermetálicas possa ser a maior (o que nos levaria a uma situação de equilíbrio estável), muita energia pode, também, ser ganha através da formação da fase amorfa. Desta forma, a força de potencial (ΔG) para a formação de intermetálicos, quando há formação de amorfo, sofre uma redução frente à situação de quando não ocorre formação de amorfo. Verifica-se, nesse caso, que a energia livre da fase amorfa é maior que a en. livre para passar da fase amorfa para a fase intermetálica. Sendo assim, as fases intermetálicas seriam termodinamicamente preteridas frente a fase amorfa, estabelecendo-se um equilíbrio metaestável (Herr et al. 1994).

⁶ A teoria clássica da nucleação (Christian 1975) diz que um núcleo somente é estável e capaz de crescer a partir de um certo tamanho crítico determinado em função da variação da sua energia livre.

Outro exemplo interessante, onde é discutida a formação de fases durante RES em filmes finos metálicos, é o trabalho realizado por Michaelsen et al (1994) para o sistema Ti-Al. Eles observaram que para este sistema a primeira e única fase formada (que nuclea e cresce) enquanto há material reagente original é a fase $TiAl_3$, embora todas outras fases intermetálicas Ti-Al tenham forças de potencial similares, o que tornaria igualmente provável a nucleação dessas outras fases. Qual seria afinal, para o sistema Ti-Al, a regra seguida (segundo as citadas anteriormente)? E por que não ocorrem múltiplas nucleações?

Observando as curvas de energia livre do sistema Ti-Al, calculadas pelo método CALPHAD na temperatura de $300^\circ C$ (resultados obtidos por Lucas e Fries 1992 e Oehring et al. 1993), mostradas na figura 2.8, vemos que para esse sistema há várias fases intermetálicas presentes e, dentre todas “curvas” de fases calculadas elas apresentam a mais baixa energia livre de formação (todas próximas e em torno de $-30 kJ/g\ atm$). Por outro lado, se estes intermetálicos ordenados não fossem considerados, as fases com menor energia livre seriam uma solução sólida hcp (para concentrações abaixo de 60% átomos Al) e uma solução sólida fcc (para concentrações de Al mais altas), as quais apresentam energia livre um pouco mais altas que os compostos intermetálicos.

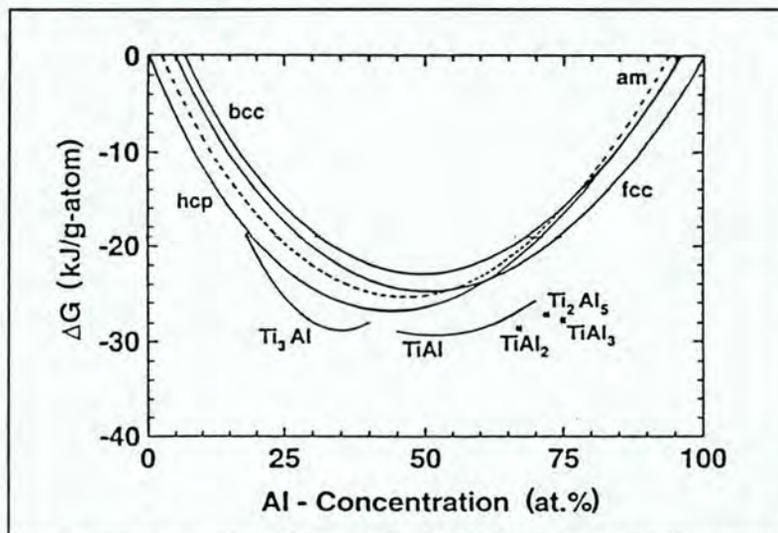


Figura 2.8: Curvas de energia livre do sistema Ti-Al em $300^\circ C$, calculadas pelo método CALPHAD (retirado de Michaelsen 1994).

Barreiras de nucleação podem ser facilmente calculadas usando teoria clássica da nucleação a partir dos valores de energia livre e energia interfacial σ . As fases que apresentarem menores valores de barreiras de nucleação serão as mais provavelmente selecionadas. Cálculos usando energias livre de cerca de $30 kJ/g\ atm$ (que corresponde à energia livre dos compostos intermetálicos) e energias interfaciais de cerca de $0.1 J/m^2$

(valor razoável para o tipo de interfaces presentes neste caso) levam aos mais baixos valores para barreiras de nucleação neste sistema. Assim, poder-se-ia esperar a nucleação espontânea de qualquer fase produto intermetálica resultando, instantaneamente, numa formação de fases em camadas. Entretanto isto não acontece pois existem ainda outras condições que precisam ser observadas. Essencialmente, o que se pode dizer é que a existência de barreiras de nucleação é responsável pela seleção de fases distintas nos dois primeiros estágios da formação de fase.

Mesmo que as diferenças entre as energias interfaciais de fases que competem sejam pequenas, como a barreira de nucleação é proporcional a σ^3 e além disso aparece no fator exponencial da taxa de nucleação (ver seção 2.3.3, equação 2.4), os valores de σ serão determinantes na seleção da(s) fase(s) formada(s). Como verificado no caso do Ti-Al, a fase $TiAl_3$ apresenta a mais baixa energia interfacial e, além disso, uma constante de crescimento três ordens de grandeza maior que todas as outras fases intermetálicas.

Fundamentalmente, neste caso, a seleção da fase dominante é feita por nucleação sendo resultado de pequenas diferenças nos valores de σ das fases concorrentes, e seu crescimento é controlado por difusão. Mesmo em estágios posteriores da reação a nucleação de $TiAl_3$ continua, indicando que condições de não-equilíbrio são mantidas, possivelmente, influenciadas por difusão em contorno de grão.

Como pode-se observar a questão da formação das fases é difícil de ser plenamente estabelecida. Certamente o que se pode concluir é que a presença de limitações cinéticas (barreiras interfaciais de reação) e/ou questões de ordem termodinâmica (minimização da energia livre) atuarão como fatores determinantes para a seleção e formação das fases.

2.3. A amorfização

Inicialmente as regras para prever formação de fases, propostas para reações interfaciais entre camadas (citadas na seção anterior), não faziam referências à formação de fase amorfa mas, experimentalmente tem-se verificado não só a formação desta fase como também, o fato do sistema atingir e permanecer num estado de equilíbrio metaestável (cf. vimos no primeiro exemplo no final da seção anterior, onde para o sistema Co-Zr, a fase amorfa é “selecionada” e estabelece-se um equilíbrio metaestável).

Como proceder, então, se essas fases amorfas não previstas são observadas? Certamente necessitaríamos estender os modelos para comportar formação de amorfo, e isto implica em compreender os mecanismos envolvidos nos processos de amorfização.

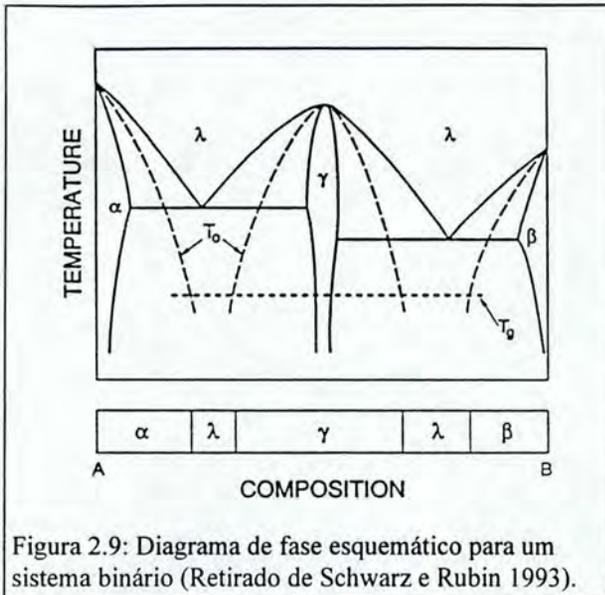
Justamente o que procuramos nesta seção é mostrar alguns aspectos da amorfização abordando: em 2.3.1, mecanismos de amorfização, modelos empíricos e intervalos de amorfizabilidade; em 2.3.2, aspectos da amorfização por reação de estado sólido; e, em 2.3.3, a amorfização frente ao diagrama de energia relacionada à cinética da reação.

2.3.1. Mecanismos de amorfização: modelos empíricos e intervalo de amorfizabilidade

Tradicionalmente os modelos desenvolvidos para prever o intervalo de composição da fase amorfa eram baseados em informações extraídas de diagramas de fases baseados em informações termodinâmicas inerentes a estados de equilíbrio (Kolk et al. 1988). No entanto, o estudo dos mecanismos de amorfização em escala atômica envolve processos complexos de não-equilíbrio. Como citam Zhang e Liu (1994) vários *modelos empíricos* (Chien 1986, Simozar e Alonso 1984, Liu et al. 1985, Ossi 1990) têm sido propostos para prever a capacidade para formação de amorfo (GFA - *glass-forming ability*) do sistema a partir das propriedades estáticas dos componentes (tais como: valência, eletronegatividade, estrutura cristalina e desigual tamanho atômico) e de características do diagrama de fases de equilíbrio. O próprio Liu em 1987 propôs um modelo considerando dois parâmetros intrínsecos: (1) o calor de formação em estequiometria equiatômica calculado a partir da definição de Miedema (Miedema et al. 1980), e (2) o intervalo de amorfizabilidade máximo possível (MPAR - *maximum possible amorphization range*) que é definido como 100% menos a solubilidade sólida máxima observada a partir do diagrama de fase correspondente (Zhang e Liu 1994).

Pode-se, então, tentar definir um intervalo para formação vítrea - ou de amorfizabilidade - (GFR - *glass forming range*) que nada mais é do que um intervalo de concentração onde a formação da fase amorfa é possível.

Rubin e Schwarz (1992) propõem que um modelamento teórico da GFR seria útil para o entendimento do mecanismo para formação de amorfo. As idéias básicas envolvidas, podem ser explicadas com o auxílio da figura 2.9 que mostra o diagrama composição-temperatura para uma liga binária hipotética A-B.



As curvas sólidas definem os limites das fases de equilíbrio (soluções terminais α e β , o composto γ que funde congruente e o líquido λ); as linhas tracejadas representam as quatro *curvas* T_0 definidas como o local de composição-temperatura no qual a energia livre do líquido é igual a da fase sólida de mesma composição (elas definem o limite de metaestabilidade); e, a linha pontilhada mostra uma linha de composição

invariante T_g (T_g é a temperatura de transição para formação de amorfo⁷).

Abaixo de cada curva T_0 existe uma força de potencial termodinâmica que favorece a cristalização em menores partições. Sob condições de **resfriamento rápido** (*rapid cooling*) este tipo de cristalização é cineticamente favorecido sobre solidificação envolvendo partilhamento de soluto. Enquanto o metal fundido é resfriado abaixo de T_g em composições que evitam a cristalização em partições menores (curvas T_0), é possível cineticamente aprisionar a liga no estado amorfo.

No caso da liga hipotética A-B da figura 2.9 o **critério** T_0 prediz que a GFR consiste de duas regiões estreitas que solidificam na fase λ enquanto nas outras composições o líquido subresfriado cristaliza em α , β ou γ . Verifica-se, no entanto, que para produzir uma taxa de nucleação observável é necessário um subresfriamento finito, logo, a GFR depende da taxa de resfriamento, o que torna necessário incluir a cinética da solidificação nos cálculos da GFR. Para tanto, tem-se usado cinética de transformação isotérmica no cálculo das curvas transformação-temperatura-tempo (*Time-Temperature-Transformation* - TTT) ou curvas transformação-resfriamento-contínuo (*Continuous-Cooling-Transformation* - CCT). Uma extensão deste método combinando-se teoria de nucleação homogênea com modelamento CALPHAD de diagramas de fase binários foi feita para derivar curvas CCT em função da taxa de resfriamento e composição da liga. A

⁷ A fase líquida, que se encontra entre as linhas T_0 , estende-se para temperaturas muito baixas, porém, a medida que diminui a temperatura do líquido sua viscosidade aumenta rapidamente e quando atinge um certo valor, o líquido subresfriado passa a ser considerado um amorfo. A temperatura na qual se processa esta transição é costumeiramente definida como temperatura de transição amorfa.

partir dos resultados que se obtém, então, pode-se calcular a temperatura, T' , para a formação de uma fração de volume de material cristalino durante o resfriamento. Definindo-se um valor crítico, abaixo do qual o sólido pode ser classificado como amorfo, determina-se a GFR para metais fundidos solidificados rapidamente, através da intersecção da curva T' com T_g . A GFR obtida pelo **critério T'** é maior que a predita a partir de argumentos puramente termodinâmicos.

Concluindo, a supressão da cristalização somente é possível quando efetua-se um resfriamento rápido do material a ser amorfizado, o que pode ser obtido através dos processos de “melt-spinning” e/ou “splat-cooling” os quais induzem a solidificação rápida (*rapid solidification* - RS) da amostra fundente massiva (“*liquid quenching*”). Para que ocorra a RS é necessário que exista um estado amorfo metaestável (linhas T_0 cruzam T_g antes de se cruzarem) - *exigência termodinâmica* - e que a taxa de resfriamento seja suficientemente alta para prevenir a cristalização do material fundido dentro do regime $T_m > T > T_g$ - *exigência cinética* - (Schwarz e Rubin 1993).

Outro critério empírico utilizado para prever o intervalo de composição da fase amorfa baseia-se nas predições referentes ao critério de Hagg relacionadas à razão dos tamanhos atômicos

$$R = \frac{r_1}{r_2}$$

onde r_1 e r_2 são os tamanhos atômicos dos metais do soluto e do solvente, respectivamente. Sugere-se que uma fase amorfa é mais estável que uma cristalina quando $0.88 \geq R \geq 0.59$. Esta aproximação tem sucesso para um grande número de ligas, porém algumas observações mostraram formação de fase amorfa para diferenças em tamanhos de metais onde não era esperada (Kolk et al. 1988).

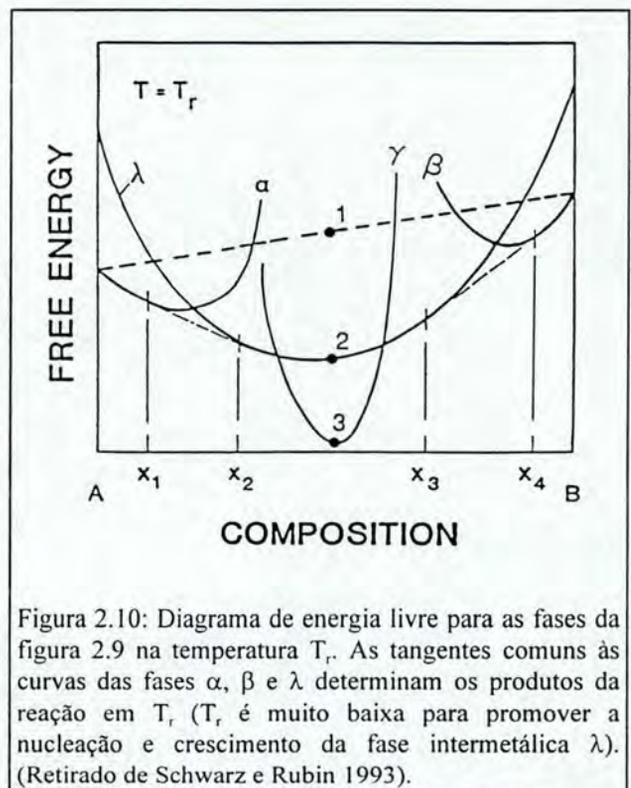
O que tem sido verificado é que o efeito do tamanho atômico sozinho não é suficiente para descrever o intervalo de formação de fases amorfas, a estrutura cristalina dos elementos constituintes também precisa ser considerada. Como veremos mais adiante, na proposta de Miedema, a posição relativa de soluções sólidas e fases amorfas na escala da entalpia exerce o papel principal na determinação da GFA. Mas, além disso, nesta aproximação o efeito do tamanho atômico dos elementos é contabilizado através de um termo de energia elástica sendo também considerada a contribuição da estabilidade estrutural, a qual está correlacionada com o número médio de elétrons de valência por

átomo (\bar{Z}). Essencialmente, a fase amorfa é caracterizada por diferenças no tamanho atômico e número médio de elétrons de valência (para aqueles valores de \bar{Z} que a estabilidade está num mínimo espera-se fácil formação de fase amorfa).

2.3.2. A amorfização por RES

Segundo se tem conhecimento a amorfização por reação de estado sólido (ARES; *solid state amorfization reaction - SSAR*) foi reportada primeiramente por Schwarz e Johnson em 1983 quando dois metais cristalinos, La e Au, reagindo isotermicamente formaram uma liga monofásica amorfa.

A figura 2.10 ilustra as energias livres das fases α , β , γ e λ (que estão presentes no diagrama de fases da figura 2.9) numa temperatura $T < T_g$. A ARES começa com uma mistura mecânica de metais A e B. Partindo de uma mistura de composição equimolar, a energia livre é dada pelo ponto 1. Se a mistura é reagida em altas temperaturas, ela pode alcançar o estado cristalino 3 de menor energia livre. Entretanto, se a reação é feita numa temperatura baixa que impossibilite a nucleação da fase γ , o sistema pode alcançar o estado amorfo metaestável 2. O tempo de reação entre estes estados envolve diferentes taxas de reação.



Para obter-se a formação de amorfo por RES numa dada temperatura de reação T_r é necessário que se tenha uma entalpia de mistura entre os dois metais, A e B, negativa grande que assegure a existência de um estado inicial de alta energia - *exigência termodinâmica* - e uma diferença grande entre as difusividades de A e B na liga amorfa AB - *exigência cinética* -. De tal forma que se caracterizássemos as taxas de reação entre os estados inicial, amorfo e cristalino através de tempos de reação τ , deveríamos ter que $\tau(i \rightarrow a) \ll \tau(i \rightarrow c)$ e $\tau(i \rightarrow a) \ll \tau(a \rightarrow c)$, o que assegura a formação preferencial da liga

amorfa a qual não irá sofrer cristalização (é claro que, segundo uma escolha apropriada da temperatura de reação).

A evolução de sistemas cristalinos metálicos e/ou ligas se dá através da difusão atômica conduzida através de gradientes de potencial químico ou descontinuidades sob condições isotérmicas. O excesso de energia química vinculado com a configuração inicial permitirá que associemos e conservemos o estado amorfo como um produto metaestável (Johnson 1986).

Como ligas metálicas amorfas são termodinamicamente metaestáveis com respeito a uma ou mais fases cristalinas, para formar uma liga amorfa por transformação de estado sólido isotérmica é necessário partir de um estado de energia livre maior que o da fase amorfa escolhendo um caminho de reação que previna o sistema de alcançar o estado cristalino de mais baixa energia livre (Schwarz e Rubin 1993).

Segundo Schwarz e Rubin (1992), *reação de amorfização de estado sólido* ocorre na interface de dois metais puros A e B que tenham *calor de mistura negativo grande* no estado amorfo (condição que fornece a força de potencial termodinâmica para a reação) e *difusividades diferentes um no outro e na liga amorfa a ser formada*. Deste modo, quando um dos elementos do par de difusão é difusor rápido a reação de amorfização é cineticamente favorecida sobre a nucleação e crescimento de fases cristalinas.

Este tipo de comportamento é observado com frequência em sistemas binários constituídos por um metal de transição posterior (LTM - *later transition metal*, como Ni, Co, Cu, Fe, etc.) mais um metal de transição anterior (ETM - *early transition metal*, como Zr, Ti, Hf, etc.). Como os LTM são menores e têm difusividade muito mais alta (menor energia de ativação) que os ETM nos amorfos formados, a cristalização é sobrepassada.

O processo de amorfização por reação de estado sólido é, então, efetuado em temperaturas que favorecem cineticamente a interdifusão dos átomos mas que evitam a nucleação ou crescimento de compostos intermetálicos (as temperaturas não são suficientemente altas): o sistema repousa num estado metaestável porque existem barreiras de nucleação ou barreiras cinéticas.

Como o processo de RES apresenta características fundamentalmente diferentes dos processos de solidificação rápida pode-se esperar, naturalmente, intervalos de amorfizabilidade diferentes dos encontrados naqueles processos.

Dentro desta proposta, em multicamadas constituídas por ETM e LTM, tem-se identificado três regimes temporais para a reação de amorfização de estado sólido (Schwarz e Rubin 1992):

(i) para pequenos tempos de recozimentos a taxa de reação é baixa. Aparentemente há um tempo de atraso para o início da reação o qual evidencia uma *barreira interfacial* e que também poderia ser explicado por mecanismos como crescimento de grãos e perda de tensão de compressão (*stress*) mecânica, os quais produziriam variações nas propriedades do filme durante o estágio inicial de recozimento;

(ii) para tempos intermediários a espessura da camada amorfa aumenta proporcionalmente com $t^{1/2}$. A taxa de amorfização é limitada por difusão do menor átomo LTM na camada amorfa já formada;

(iii) para tempos longos de reação a cinética varia novamente mostrando um decréscimo na taxa de reação. Este estágio é atribuído, possivelmente, à exaustão do material cristalino, formação de buracos na camada elementar (voids Kirkendal), alívio da tensão mecânica e/ou estabelecimento da solubilidade terminal no ETM.

De uma forma geral pode-se dizer que a fase amorfa formada cresce até que os elementos reagentes esgotem-se ou forme-se uma segunda fase (cristalina) a qual passará a competir com a fase amorfa.

No entanto, experimentalmente tem-se mostrado que nem sempre é possível verificar os três regimes, seja porque os tempos muito pequenos e muito longos não são possíveis de observação experimental, seja porque as fases nucleadas não se desenvolvem.

Outros mecanismos como os “voids” que surgem devido à assimetria entre as difusividades atômicas na camada amorfa devem, também, ser considerados pois poderão impedir o suprimento dos átomos mais móveis para a reação, uma vez que eles diminuem a superfície de contato na interface com a camada amorfa.

Ainda, a existência de interfaces incoerentes para a nucleação da fase amorfa, a influência do fator contorno de grão (o qual atuaria como sítio de nucleação para a formação do amorfo) e a cristalinidade do elemento imóvel têm sido relacionadas à ocorrência de amorfização por RES. De qualquer forma, qualquer que seja o caso, a fase amorfa forma-se através de nucleação heterogênea (Paesano 1993).

2.3.3. Amorfização e o diagrama de energia livre e a cinética da reação

Como vimos na seção 2.2 e nas subseções anteriores desta seção, existem vários fatores determinantes para a formação de fases, ainda que porém, não totalmente estabelecidos. O que se pode afirmar com certeza é que o entendimento dos aspectos cinéticos e termodinâmicos envolvidos nesses processos é de vital importância para esclarecer as transformações que ocorrem. A inclusão de fases amorfas nos diagramas de energia livre, juntamente com os respectivos diagramas de fase, servirão para descrever os sistemas de interesse. Procuramos nesta subseção enfatizar, em especial, aspectos cinéticos e termodinâmicos da transição amorfa frente aos diagramas de fase de equilíbrio e de energia livre de Gibbs, discutindo e destacando pontos relevantes, com base em trabalhos de diversos autores. A idéia é tentar detalhar e exemplificar transformações amorfas e detalhes relacionados.

Johnson, em 1986, mostrou que para materiais metálicos quando considera-se que a matéria cristalina pode existir em estados metaestáveis, nos quais uma ou mais variáveis são vinculadas a valores de não-equilíbrio, a definição normal de funções termodinâmicas (entropia, entalpia, energia livre de Gibbs, etc.) pode ser estendida a esses estados metaestáveis. Desta forma podemos construir diagramas de energia livre que descrevem a variação da entalpia e energia livre de Gibbs da fase cristalina em estados de não-equilíbrio.

A produção de cristais metaestáveis pode dar-se através de diferentes métodos de acordo com a natureza dos vínculos envolvidos. Para sistemas que evoluem sob condições isotérmicas-isobáricas (em geral pares de difusão), obtém-se uma fase metaestável devido ao excesso de energia química presente na configuração inicial, a qual é liberada isotermicamente a medida que o sistema evolui. O vínculo responsável por isso é a barreira contra nucleação de compostos intermetálicos de equilíbrio, ou seja, devido a essa barreira o sistema é forçado, numa escala de tempo relativamente longa mas finita, a liberar energia química através da formação e crescimento de uma fase metaestável amorfa.

Battezzati (1990) salientou que em ligas metálicas, devido ao comportamento das quantidades termodinâmicas (p.e., a entalpia e o excesso de entropia de mistura tornam-se mais negativos quando a temperatura é rebaixada) e à existência de um excesso positivo de calor específico, ocorre um ordenamento progressivo durante o resfriamento transformando a liga líquida em amorfo.

A transição amorfa analisada em função da composição para sistemas caracterizados por diferentes diagramas de fase utilizando vários modelos para a entropia de mistura no estado líquido, mostra uma tendência experimental que desvia-se daquela idealmente prevista para sistemas ordenados, o que está relacionado à estabilização da entropia do líquido com respeito à solução sólida.

Considerando a existência de uma temperatura ideal de transição amorfa, pode-se estabelecer um balanço entre as entropias de fusão dos constituintes, entropia de mistura no estado líquido e entropia de formação do sólido cristalino (essa temperatura é definida como a *temperatura na qual a extrapolação da curva de entropia do líquido, $S_L(T)$, cruza a curva de entropia do cristal, $S_X(T)$*).

A partir das entropias de fusão dos constituintes, utilizando um valor efetivo para a variação do calor específico de elementos puros, pode-se calcular a temperatura ideal para a transição para cada composição da liga (o intervalo de temperatura para a transição amorfa estará relacionado à dependência das quantidades termodinâmicas com a temperatura).

Battezzati observa, ainda, que do ponto de vista termodinâmico, a mistura de elementos pode apresentar uma energia livre maior que um amorfo homogêneo, a qual seria responsável pela força de potencial para a reação. Apesar de que há também uma força de potencial igualmente grande disponível para formação de fases de equilíbrio, o tempo necessário para construir suas complexas estruturas é bem maior do que para formar “vidros desordenados”. Assim, do ponto de vista cinético a formação de amorfo é favorecida.

Tu, Herd e Gösele (1991) ressaltam que: estados metaestáveis são essencialmente alcançados sem variações configuracionais (ocorrem pelo cruzamento de uma fronteira de fase de equilíbrio com variação de temperatura) ou por processos que envolvem variação de pressão; e, fases estáveis não nucleam se houver altas barreiras de ativação.

A lenta formação da fase metaestável por RES em filmes finos é explicada através de um modelo simples onde as variáveis termodinâmicas do processo são temperatura, pressão e composição, e a energia livre é descrita pela função de Gibbs. À T e P constantes, temos que $dG/dN \equiv 0$ e, portanto, a reação selecionará um mínimo na curva “energia livre versus composição”.

No caso de termos mais de um mínimo na curva (o que frequentemente ocorre e está representado esquematicamente na figura 2.11) a seleção torna-se um procedimento cinético, isto é, uma vez que a reação não pode alcançar esses mínimos através de uma variação contínua na composição é necessário que ocorra a nucleação e portanto precisam-se considerar barreiras de ativação da reação.

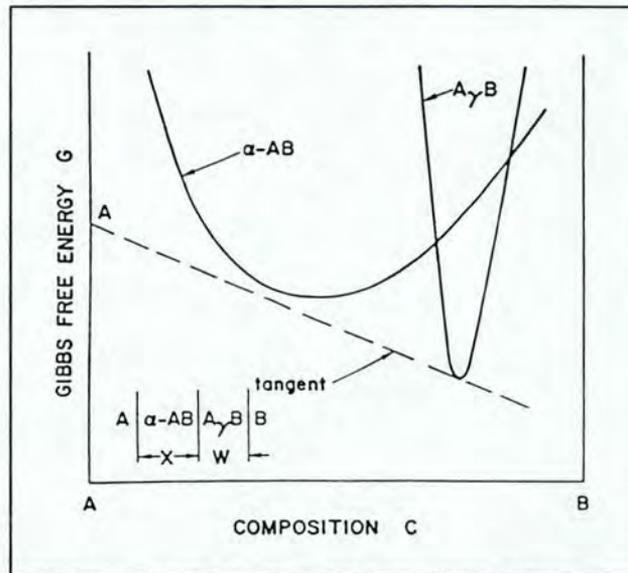


Figura 2.11: Curvas de energia livre em função da composição num sistema binário A-B que forma uma liga amorfa α -AB e um composto intermetálico $A_\gamma B$. (Retirado de Tu, Herd & Gösele 1991).

Para explicar a metaestabilidade da amorfização lenta assume-se que: a variação da energia livre da reação é negativa; e, a força de potencial para formação da fase amorfa e para a fase cristalina que compete são comparáveis, sendo a cinética quem domina o processo.

Considerando que os caminhos de reação e variação de energia de um filme fino bicamada para formar uma fase metaestável α -AB frente a um composto intermetálico de equilíbrio $A_\gamma B$ possam ser representados esquematicamente conforme mostra a figura 2.11. E supondo que a barreira de energia de ativação de nucleação do núcleo crítico da fase estável (Q_0) é maior que da fase amorfa (Q_1), segundo a teoria clássica da nucleação a razão de suas taxas de nucleação será dada por

$$\frac{N_0}{N_1} = \exp\left(-\frac{(Q_0 - Q_1)}{kT}\right), \quad (2.1)$$

sendo

$$Q_0 = A_0 (\sigma_0)^3 / (\Delta G_0)^2 \quad (2.2)$$

$$Q_1 = A_1 (\sigma_1)^3 / (\Delta G_1)^2 \quad , \quad (2.3)$$

onde

A_0, A_1 são fatores de forma geométrica, e

σ_0, σ_1 energias de superfície médias por átomo do núcleo crítico das fases estável e amorfa, respectivamente.

Assim, a expressão 2.1 passa a ser escrita como

$$\frac{N_0}{N_1} = \exp - \left\{ \frac{A_0 \sigma_0^3}{kT \Delta G_0^2} \left[1 - \frac{A_1 (\sigma_1)^3 (\Delta G_0)^2}{A_0 (\sigma_0)^3 (\Delta G_1)^2} \right] \right\} \quad (2.4)$$

Se ΔG_0 e ΔG_1 forem as energias potenciais para a reação e tiverem magnitudes próximas (é a segunda condição do modelo), a cinética dominará a reação. E, portanto, uma vez que assumimos que $Q_0 > Q_1$, segue que $\sigma_0 > \sigma_1$ e $N_1 > N_0$, isto é, temos que a taxa de nucleação da fase amorfa é maior.

Ainda, se houver uma outra barreira cinética (Q_2 na figura 2.12) tão alta quanto, ou preferivelmente maior que a variação de energia da fase amorfa, de forma a prevenir futuras transformações, o produto da reação permanecerá no estado “amorfo estável”. Ou seja, se não puderem ocorrer nucleações de fases cristalinas, a fase amorfa

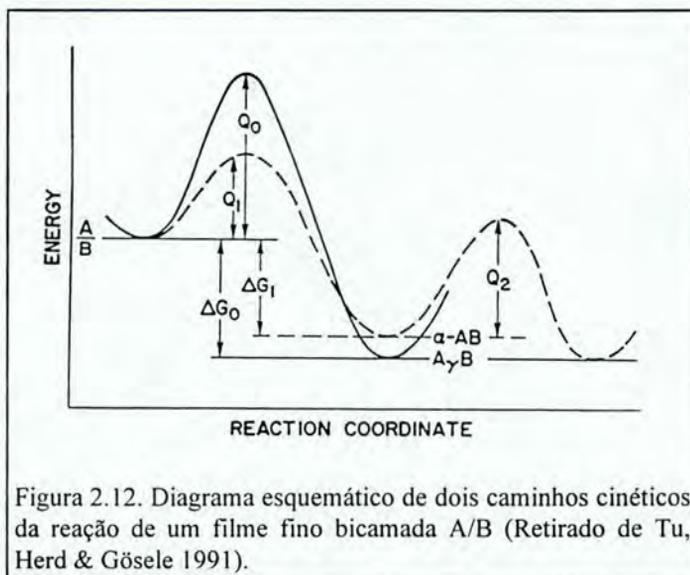


Figura 2.12. Diagrama esquemático de dois caminhos cinéticos da reação de um filme fino bicamada A/B (Retirado de Tu, Herd & Gösele 1991).

formada “estabilizará”. Se, por outro lado, a nucleação ocorrer com taxa finita assume-se que o crescimento da fase amorfa começa com uma taxa máxima de variação da energia livre de modo a sobrepassar a nucleação da fase cristalina. No entanto, à medida que a fase amorfa aumenta, seu crescimento passa a ser controlado por difusão tornando-se mais lento podendo alcançar o tempo necessário para formar a camada cristalina contínua (isto envolve tempo para nucleação e incubação, e tempo para crescimento de grão e coalescência), ou seja, começa a ocorrer a cristalização. A velocidade de crescimento da

fase amorfa é proporcional ao coeficiente de interdifusão relacionado, principalmente, à alta difusividade intrínseca de uma das espécies.

Nastasi e Mayer (1994), diferentemente de Tu, Herd & Gösele, abordaram a questão da formação de fase amorfa em filmes finos sob irradiação iônica em função dos mecanismos limitantes (estado inicial dos materiais a serem misturados, espécies irradiantes e temperatura de irradiação) discutindo a influência da cinética, nucleação e vínculos termodinâmicos na formação de fase durante a mistura.

No regime de mistura iônica assistida termicamente, a formação de fases cristalinas (metaestáveis ou de equilíbrio) é definida pela existência de uma temperatura crítica associada à entalpia de formação. Quando a mistura acontece abaixo desta temperatura, forma-se amorfo; do contrário, a formação da fase cristalina torna-se mais provável.

O calor de formação de buracos e a difusão atômica são os maiores fatores limitantes na formação de uma nova fase. A barreira à nucleação homogênea, de um modo geral, pode ser expressa em termos da energia interfacial, $\gamma_{\alpha\beta}$, entre a fase nucleante, β , e a matriz, α , e das variações nas componentes da energia potencial para nucleação (energia química, ΔG_{chem} , e energia de tensão, ΔG_e) da seguinte forma

$$\Delta G^* = \frac{16\pi (\gamma_{\alpha\beta})^3}{3(\Delta G_{chem} + \Delta G_e)^2} \quad (2.5)$$

Em geral, para sistemas que formam essas ligas, $\gamma_{\alpha\beta}$ e ΔG_e têm valores positivos e tendem a aumentar a barreira de nucleação, enquanto, ΔG_{chem} tem valor negativo e tende a reduzi-la. Valores grandes de energia interfacial e de tensão tendem a inibir a nucleação. No entanto, alguns compostos intermetálicos (que a princípio tem γ grande) quando irradiados, passam a apresentar regiões desordenadas formadas em cascatas circundadas por matrizes relativamente perfeitas do composto. Isso irá diminuir, ou até mesmo anular, a energia interfacial, de forma que a barreira desaparece permitindo a nucleação.

Apesar de argumentos cinéticos implicarem que a formação de fases é limitada somente por processos de difusão de longo alcance, argumentos termodinâmicos sugerem que mesmo que exista difusão de longo alcance, só ocorrerá formação de fase após formar-se um núcleo crítico.

A partir do diagrama de fase de equilíbrio e seus correspondentes aspectos termodinâmicos podemos obter informações qualitativas sobre formação de fase no regime de mistura independente da temperatura, para o qual, a própria temperatura ambiente, suprime difusão de longo alcance.

Saunders e Miodownik (1986) apresentam um estudo sistemático a cerca da caracterização termodinâmica de sistemas via diagramas de fases de equilíbrio, os quais são constituídos a partir de diagramas de energia livre versus composição calculados para um intervalo grande de temperaturas com auxílio de dados termodinâmicos (p.e., calor de formação) determinados experimentalmente.

O trabalho relata a formação de fase amorfa (ou mais especificamente a GFA e a GFR) dos sistemas Co, Cu, Ni-Zr obtida por “quenching” de líquido a alta temperatura, codeposição a vapor e reação de estado sólido.

A análise realizada utiliza aproximações termodinâmicas e cinéticas onde os valores termodinâmicos para as equações cinéticas são derivados dos cálculos de diagramas de fases. Pode-se, através dos cálculos cinéticos, aproximar uma taxa de resfriamento crítica para a formação de amorfo.

Os autores observaram que a caracterização termodinâmica de um diagrama de fase de equilíbrio produz curvas de energia livre e calor de formação que podem ser efetivamente utilizadas na análise da GFA de ligas metálicas através de uma variedade de caminhos de não equilíbrio. A formação de fase amorfa por “quenching” de líquido a alta temperatura resultou ser claramente dependente da taxa de “quench” e da estabilidade a baixa temperatura da fase amorfa em relação às outras estruturas cristalinas, que é o critério cinético para formação de amorfo. Esta estabilidade intrínseca a baixa temperatura da estrutura amorfa mostrou-se distintamente diferente no caso de deposição a vapor e RES. Outra observação importante é que na nucleação da fase amorfa por RES, através da análise das estabilidades de fase implícitas, tem-se a possibilidade de uma sequência de supersaturação.

Atzmon et al (1984) já haviam chamado a atenção para o fato de que numa RES em filmes o material elementar total pode não reagir formando amorfo devido a presença de barreiras de difusão (p.e., óxidos ou outros contaminantes) que se fazem presentes nas interfaces. Também a ocorrência de várias camadas adjacentes de um mesmo metal pode levar a regiões espessas que requerem um maior tempo para a reação, tão grande, que é observada a formação de compostos cristalinos impedindo a completa

formação de amorfo. A análise térmica do produto de tal reação indica que a cristalização e a temperatura de transição amorfa da fase amorfa formada, tanto por RES quanto por “rapid quenching” de uma liga de composição semelhante, são aproximadamente idênticas.

Outro fator importante no processo de formação de amorfo é a questão da nucleação heterogênea. Cahn e Johnson (1986) num artigo de revisão sobre nucleação e desordem evidenciaram a nucleação heterogênea na conversão de fases cristalinas em formas mais desordenadas tanto no processo de “melting” quanto na RES. Saris (citado nesta referência) estabeleceu experimentalmente que formação de fase amorfa não começa a acontecer a menos que se tenha um núcleo desordenado pré-existente (pode ser uma fronteira de grão ou uma interface desordenada entre dois metais) ou ele seja formado por um agente externo (p.e., bombardeamento de íons).

Num estudo sobre ARES realizado por Hahn e Averbach (1988) - ver também Hahn et al. 1988 - eles observaram que a difusão em amorfos a-MZr (onde M é um LTM) é dominada pelo tamanho atômico, sendo que a difusividade aumenta com o decréscimo do raio atômico. A respeito dos mecanismos de difusão envolvidos na difusão em α -Zr e α -Ti pode-se dizer que átomos com raio atômico pequeno difundem-se via mecanismos intersticiais, enquanto que átomos grandes, difundem-se via mecanismos de vacância.

Limites cinéticos envolvidos na nucleação e crescimento da fase amorfa serão os responsáveis pelo grau de amorfização que ocorre, isto é, para ocorrer completa amorfização é essencial que a nucleação do composto intermetálico, termodinamicamente mais estável com menor energia livre que a fase amorfa, seja suprimida durante e após o processo de crescimento (Hahn et al. 1988). Mesmo em sistemas com propriedades termodinâmicas (calores de mistura) similares, como é o caso de Ni-Zr e Au-Zr, o segundo sistema apresenta menor amorfização antes do aparecimento de fases intermetálicas, enquanto que o sistema Ni-Zr amorfiza completamente.

Das taxas de crescimento observadas, e pelo comportamento planar do crescimento, ficou claramente evidenciado que para que se proceda formação de amorfo, um dos componentes do sistema tem de apresentar maior mobilidade na liga amorfa frente ao outro: o crescimento, requer transporte atômico de um componente através da camada que está se formando.

Karpe et al (1992) observaram o crescimento de uma camada amorfa, através de um estudo de difusão, em filmes tricamadas de metais de transição (MT = Co,

Ni, Fe) e Zr dispostas da seguinte forma: MT - MT_{100-X}Zr_X - MT (com uma camada intermediária amorfa).

Apesar da cinética nestes três sistemas MT-Zr prevenir o total equilíbrio metaestável, a direção da difusão química (em direção ao mínimo da energia livre de Gibbs) pode ser usada para extrair informações termodinâmicas dos sistemas. Algumas das tendências observadas são as seguintes: a difusão química é aumentada com o aumento do número atômico do metal de transição; em ARES a reação é limitada por difusão química através da camada amorfa; quando Co e/ou Ni são os elementos que se difundem, o crescimento da camada amorfa é inicialmente proporcional a $t^{1/2}$ cessando quando atingem-se composições correspondentes ao equilíbrio metaestável.

No caso de Fe-Zr, verificou-se uma difusão lenta do ferro com um comportamento que sugere um pico positivo largo na energia livre de Gibbs na composição em torno de 50% átomos de Zr. Existem especulações a cerca da difusividade química do Fe estar diretamente relacionada a uma dependência não usual com a composição da energia livre de Gibbs para o amorfo Fe-Zr. Segundo estas considerações, o equilíbrio metaestável entre a solução bcc de Fe e o amorfo Fe-Zr seria encontrado para duas diferentes composições (uma de cada lado da composição estequiométrica) estimadas pela tangente comum. Essas “composições” estariam localizadas “junto” ao mínimo local na energia livre de Gibbs para a fase amorfa, sendo que entre os dois mínimos estaria presente um pico na curva de energia livre.

Esse tipo de comportamento foi proposto originalmente por Krebs et al. (1987) supondo evidenciar a separação de fase termodinamicamente favorável em amorfos Fe-Zr. Desta forma, mesmo quando se obtém total amorfização, permaneceria no filme uma estrutura de camadas ricas e pobres em Fe. As curvas esquemáticas de energia livre da fase amorfa e das fases elementares α -Fe e α -Zr, como propõem Krebs et al., teriam o aspecto representado na figura 2.13.

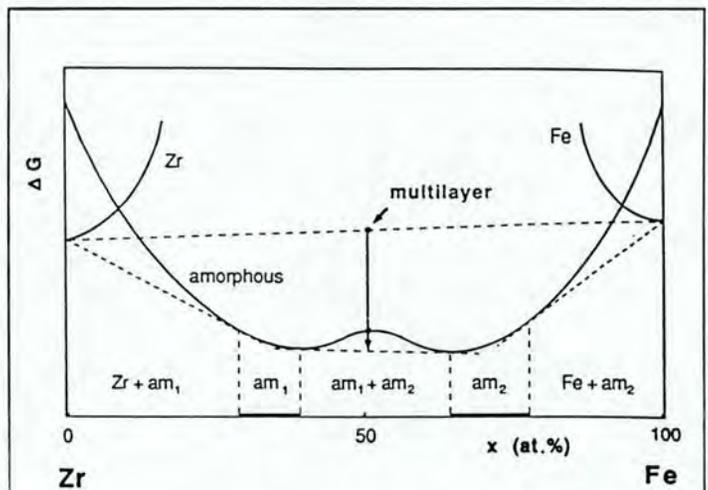


Figura 2.13: Curvas de energia livre esquemática do amorfo Fe-Zr e elementos cristalinos Fe e Zr. Os intervalos de concentração das fases amorfas am_1 e am_2 são dadas pela regra da tangente comum (retirado de Krebs et al. 1987).

Num estudo mais sistemático a cerca da ARES no sistema Co-Zr, Busch et al (1994) relatam, também, a formação de duas fases amorfas: uma rica em Co e a outra rica em Zr, separadas por uma interface “sharp”. A figura 2.14 mostra as curvas de energia livre para o sistema (e correspondentes intervalos de amorfizabilidade) por eles obtidas, a partir de cálculos das funções termodinâmicas e equilíbrio metaestável entre as fases amorfas e as soluções sólidas terminais, determinadas pelo método CALPHAD.

As concentrações encontradas na fase amorfa rica em Zr são muito mais altas que as requeridas pelo equilíbrio metaestável se a reação é iniciada por um processo de nucleação. Isto sugere que Co e Zr formam primeiro, localmente, uma solução sólida na região interfacial e desta forma a ARES seria favorecida pela presença de fronteiras de grãos e/ou defeitos de linha, sendo que a formação da fase amorfa na interface Co/Zr e nas fronteiras de grãos do Zr-hcp é precedida por uma supersaturação da solução sólida ZrCo-hcp que transforma-se polimorficamente no estado amorfo (esse tipo de comportamento também foi reportado no trabalho de Michaelsen et al - exemplo do sistema Ti-Al da seção 2.2). Após formar-se, a fase amorfa vai aumentando sua concentração de Co em direção ao equilíbrio metaestável.

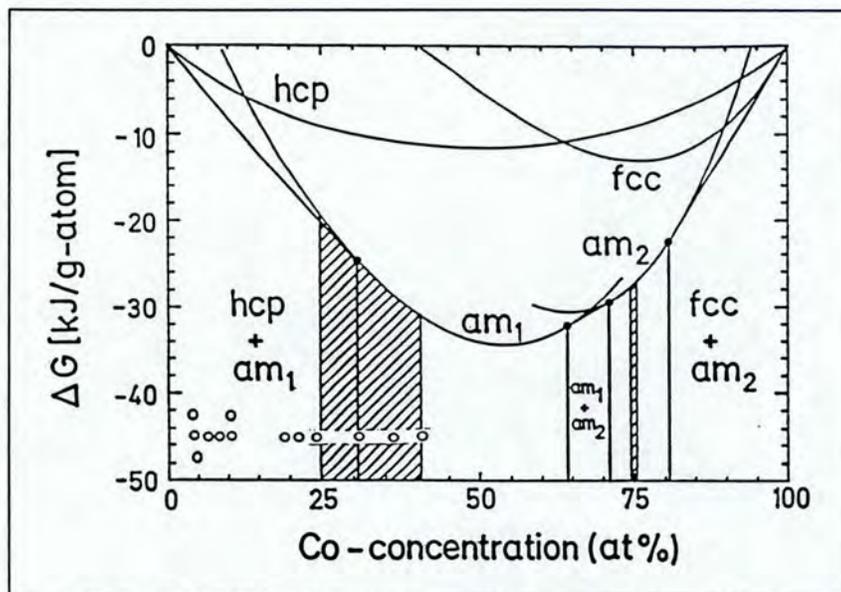


Figura 2.14. Curvas de energia livre do sistema Co-Zr em 250°C com respeito ao Co-fcc e ao Zr-hcp. (Retirado de Busch et al. 1994).

O grande intervalo de concentrações de Co observado pode ser atribuído às diferentes estruturas de fronteiras de grão, uma vez que, a formação de fase na fronteira de grãos depende fortemente do possível grau de segregação. Ainda, a partir dessas

considerações, pode-se sugerir que nas interfaces onde não se obtém a supersaturação necessária, a formação de fase amorfa não irá ocorrer.

Os cálculos termodinâmicos para esse sistema mostram que o fluxo através da interface entre as fases amorfas é relativamente pequeno, sendo que o crescimento da fase amorfa rica em Zr, após uma certa espessura torna-se controlado por difusão, enquanto que o crescimento mais lento da fase rica em Co permanece controlado pelas interfaces.

Conforme pode ser visto nesta série de trabalhos citados, existem diversos “fatores” (tais como: elementos presentes, temperatura ideal para a reação, características das interfaces, energias envolvidas, etc.) que podem influenciar a seleção de fases e consequente formação de amorfo, sendo muitos deles ainda não bem entendidos. Justamente, o que tem se buscado, é tentar, a partir dos resultados experimentais particulares, obter relações com cálculos e previsões teóricas, a fim de estabelecer “regras” mais realistas que possam vir a descrever casos gerais de formação de fases em filmes prevendo, também, a formação de fase amorfa.

2.4. Modelos de crescimento

Até agora falamos em nucleação e crescimento de fases (regras de formação que ditam a sequência de fases e possíveis fases presentes) de um modo bastante fenomenológico. Apesar de alguns argumentos cinéticos e termodinâmicos terem sido apresentados ao longo das seções anteriores, em nenhum momento nos preocupamos com um maior formalismo quanto a “forma” pela qual se processa o crescimento de uma camada reagida.

Quando uma fase reage na interface de um par de reação A-B, normalmente, existe fluxo de átomos em dois sentidos. O crescimento de uma camada reagida ocorre, basicamente, através de dois processos: (i) a difusão de átomos através da camada reagida, e (ii) o rearranjo de átomos na interface.

Quando as barreiras interfaciais controlam o processo, isto é, quando a cinética é controlada por reação a camada cresce linearmente com o tempo. Já, quando a cinética é controlada por difusão, a espessura da camada formada cresce proporcionalmente a $t^{1/2}$.

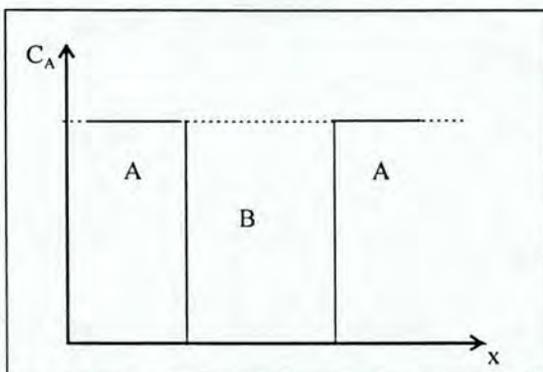
Vários são os tratamentos teóricos que se dedicam à cinética de crescimento de fases reagidas. Dentre eles, o modelo de Gösele e Tu (Gösele e Tu 1982), que essencialmente é um modelo de difusão por barreiras e que descreve o crescimento (multifásico) planar de fases que competem. Devido a sua amplitude de aplicação e elaboração, ao nosso ver, é o que melhor se aplica para o caso de filmes multicamadas. Apesar de originalmente ter sido proposto para o caso de uma camada que cresce entre duas fases saturadas que reagem para a formação da primeira, o modelo pode ser estendido, relaxando esta restrição, admitindo o crescimento de fase por reação entre uma fase saturada e outra de concentração variável (Paesano 1993) - que é o comportamento observado em nossos filmes.

No modelo de Gösele e Tu (1982) para o crescimento cinético de fases que competem, considera-se necessário que a primeira fase formada atinja uma certa espessura crítica para, então, haver crescimento de uma segunda fase cristalina nucleada.

As taxas de crescimento (variação da espessura crescida com o tempo) são função direta do fluxo de átomos nas interfaces, sendo determinadas através de parâmetros cinéticos e termodinâmicos tais como constantes de interdifusividade (\tilde{D}), constantes de reação interfaciais (K) e concentrações de equilíbrio (C), as quais são funções da temperatura.

Não temos a intenção, no presente trabalho, de descrever todo o modelo desenvolvido por Gösele e Tu (isto se encontra bastante bem descrito em: Gösele & Tu 1982 e 1989; Paesano et al. 1991; e, Paesano 1993). Entretanto, no que segue, procuramos através de um esquema pictórico esboçar a idéia da evolução temporal do perfil de concentração para uma multicamada hipotética de elementos A-B (A é um LTM e B um ETM) que é submetida a tratamentos térmicos posteriores à deposição.

(i) estado inicial (amostra como depositada):



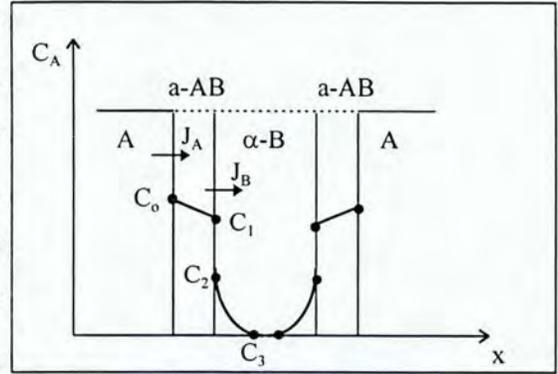
Inicialmente podemos observar a estrutura de camadas correspondentes ao perfil de concentração do filme tal como depositado.

Quando acontece o tratamento térmico, inicia o processo de difusão e forma-se a fase amorfa a-AB e a solução sólida α -B devido ao fluxo líquido J_B na interface (átomos de A são

incorporados por átomos de B).

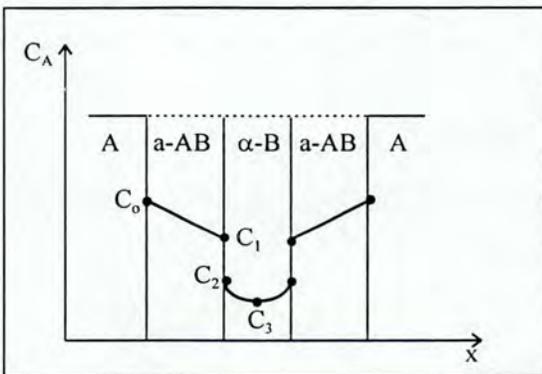
(ii) primeiros tempos de tratamento:

Admitindo-se que a formação de fase amorfa é controlada por difusão através da camada reagida, a dependência com $t^{1/2}$ é expressa adotando-se um perfil plano, ou seja, um perfil no qual a concentração varia linearmente (linha C_0-C_1). Já para a fase α -B o perfil que melhor descreve o comportamento na camada B é um perfil variável (curva C_2-C_3).



Enquanto C_3 é reduzida a zero, o sistema está sob o mesmo conjunto de condições de contorno e o amorfo a-AB cresce com uma certa taxa inicial.

(iii) tratamentos intermediários:



Após um certo tempo de tratamento os dois perfis adjacentes tocam-se e aparecem novas condições de contorno ($C_3 \neq 0$). Consequentemente têm-se um novo regime de crescimento, o qual, novamente na camada amorfa, é limitado por difusão.

Se consideramos um perfil plano de A para o lado do α -B (conforme aparece na figura), então, utilizando a aproximação analítica descrita por Gösele e Tu (1989), a taxa de crescimento da camada amorfa seria dada (neste correspondente intervalo de crescimento) por uma equação do tipo

$$\frac{dX}{dt} = \left[\frac{1}{(C_1 - C_2)} + \frac{1}{(C_A - C_0)} \right] J_A \quad , \quad (2.6)$$

onde

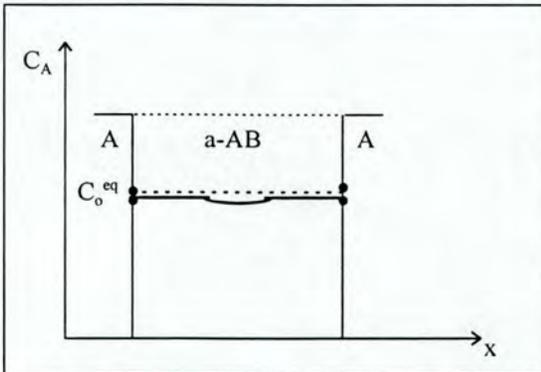
J_A representa o fluxo líquido de átomos através das interfaces A, e

C_A , C_0 , C_1 e C_2 são as concentrações de A inicial e nas interfaces entre as camadas formadas.

Como $C_A > C_0$ e $C_1 > C_2$ a fase amorfa estará sempre crescendo prosseguindo até a (quase) completa exaustão da fase α -B. Neste ponto a fase amorfa

homogenizará quase completamente com uma concentração de equilíbrio para A próxima a C_0^{eq} (não se observa mais nenhum crescimento da fase amorfa).

(iv) após tratamentos longos temos a seguinte situação:



O resultado final seria, em primeira aproximação, uma estrutura de multicamadas constituída de camadas do elemento A intercaladas com amorfo

Como mostrado por Paesano et al. (1994) as frações Mössbauer, apesar de não serem uma medida direta das espessuras crescidas, podem ser relacionadas com as taxas de crescimento de fases. E, portanto, a cinética da reação de formação de fases, ou mais especificamente a formação da fase amorfa pode ser facilmente “monitorada” a partir dos resultados Mössbauer. Assim, “taxas Mössbauer” associadas à expressão analítica deduzida para a fase amorfa (conforme indicado na descrição anterior) poderão ser utilizadas, por exemplo, para determinar fluxo através da interface e, conseqüentemente, taxas e/ou constantes de difusão.

Um método alternativo para obtenção dessas “taxas de crescimento” é através das medidas de magnetização (o qual será detalhado na discussão dos resultados).

CAPÍTULO 3

Construção de um diagrama de energia livre

Como abordamos no capítulo anterior, diagramas de energia livre representam um importante papel na interpretação de observações a cerca da formação de fases (amorfização, fases cristalinas ou soluções sólidas) obtidas experimentalmente, por exemplo, através da RES induzida por recozimentos térmicos.

A obtenção de um diagrama realista de energia livre para um dado sistema é, via de regra, obtida através de dados experimentais (p.e., obtém-se G a partir do calor específico medido a pressão constante) e de modelos teóricos construídos a partir dos mesmos. No entanto, seja devido às incertezas experimentais ou ao caráter semi-empírico dos modelos, dificilmente encontram-se na literatura diagramas completos nos quais estejam, associados aos eixos, valores reais ou mesmo relativos da grandeza física G .

Uma proposta inicial para o cálculo de entalpias de formação de ligas binárias metálicas, onde pelo menos um dos elementos é um elemento de transição, foi apresentada no modelo semi-empírico de Miedema (Miedema et al. 1980). Nesse modelo considerava-se essencialmente efeitos químicos gerados nas interfaces entre os primeiros vizinhos em função das grandezas eletronegatividade, densidade de elétrons e volume atômico. Mais tarde, algumas correções nessas grandezas foram introduzidas (Niessen et al. 1983), sendo, então, refeitos os cálculos das entalpias de formação. Associando-se a isto, o método proposto por Alonso e Simozar (1983), o qual combina a razão dos raios atômicos dos elementos e o calor de formação, pode-se prever quantitativamente a GFA, ou mais precisamente, o intervalo de formação de amorfo em ligas metálicas. Uma extensão deste modelo, que passou a incluir predições de solubilidade sólida, considerando além da contribuição química, efeitos de entalpia elástica e estrutural na formação das fases foi proposto por Niessen et al. (1988).

Neste capítulo descrevemos o método para a construção de um diagrama de energia livre com base neste modelo, comentando alguns de seus aspectos através de um exemplo, onde os cálculos foram realizados para o sistema Ni-Nb.

Por fim, aplicamos o modelo, destacando sua validade e limites, no caso do sistema Fe-Zr. O diagrama assim obtido, será utilizado na discussão final dos resultados deste trabalho.

3.1. Modelo termodinâmico e construção do diagrama de energia livre

Como enfatizaram Zhang et al. (1993) e Zhang e Liu (1994) as estabilidades relativas das fases que competem (soluções sólidas, fases amorfas e cristalinas) são avaliadas por comparação de suas energias livres de Gibbs de forma a obter-se informações sobre a GFA e sobre a evolução da fase observada.

Como vimos nas seções anteriores (capítulo 2) a formação de amorfo requer uma combinação apropriada de fatores cinéticos e termodinâmicos, sendo que o intervalo de concentração propício para formação de amorfo de um sistema de liga binária é delimitado basicamente por dois fatores: (i) composição na qual a energia livre de Gibbs da fase cristalina é mais negativa que da fase amorfa; e, (ii) composição de qualquer composto estruturalmente simples cuja formação seja favorecida pela técnica usada.

O modelamento proposto, justamente, permite a obtenção das energias livres das várias fases que competem e a comparação de suas estabilidades relativas, determinando-se, assim, os possíveis intervalos de concentrações e possíveis fases formadas.

A expressão geral para a **energia livre** da mistura é dada por

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

onde

ΔH e ΔS são, respectivamente, a entalpia e a entropia da mistura.

Em primeira aproximação, segundo Zhang et al., o efeito da **entropia** é secundário, e portanto ela pode ser tomada como sendo a de uma solução sólida ideal, sendo dada por

$$\Delta S = -R \left(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B \right) \quad (3.2)$$

onde

R é a constante dos gases ($R=8.31$ J/mol K), e X_A , X_B são as concentrações dos elementos.

Já, a expressão para a **entalpia** da mistura (ou entalpia de formação), que é o interesse principal na teoria de Miedema precisa ser analisada com mais detalhes, uma vez

que as diferentes estruturas/fases que podem ser formadas durante a reação dos elementos constituintes, podem levar a diferentes contribuições para o calor de formação. Fatores eletrônicos e estruturais, como p. e. tipos de ligações e desigual tamanho atômico, precisam ser efetivamente considerados. Isto nos leva a analisar separadamente as entalpias de formação de soluções sólidas substitucionais de metais de transição, de fases amorfas e de fases cristalinas. Este detalhamento será feito na seção que segue.

3.2. Contribuições química, elástica e estrutural para o termo de entalpia

De acordo com Niessen et al. (1988) que segue a proposta de Miedema et al. (1980), a **entalpia de formação de uma solução sólida substitucional de metais de transição** (ΔH_S) pode ser escrita como uma soma de três termos

$$\Delta H_S = \Delta H_S^c + \Delta H_S^e + \Delta H_S^s \quad . \quad (3.3)$$

O *primeiro termo* representa *uma contribuição química* (ΔH_S^c) que leva em conta a redistribuição de elétrons gerada na superfície de contato entre células atômicas não similares quando a liga é formada, e é dada por:

$$\Delta H_S^c = \Delta H^{amp} X_A V_A^{2/3} f_{AB} \quad . \quad (3.4)$$

Na expressão acima,

ΔH^{amp} representa a magnitude da interação da redistribuição eletrônica,

X_A é a concentração atômica do átomo A,

V_A é o volume atômico do átomo A, e

f_{AB} é uma função relacionada à área total de contato das células atômicas A e B (ou, em outras palavras, é o “grau” para o qual os átomos A estão circundados por átomos B).

Segundo Niessen et al. (1983) f_{AB} é dado por

$$f_{AB} = C_B^s \left[1 + \gamma \left(C_A^s C_B^s \right)^2 \right] \quad , \quad (3.5)$$

onde

C_A^s e C_B^s estão relacionados com frações de concentrações atômicas e volume atômico, e

γ é uma constante que representa o grau de ordenamento químico de curto alcance (vale 0

para soluções sólidas e 8 para compostos ordenados). Aqui, C_A^s e C_B^s são dados por:

$$C_A^s = X_A V_A^{2/3} / \{X_A V_A^{2/3} + (1 - X_A) V_B^{2/3}\} \quad , \quad e \quad (3.6)$$

$$C_B^s = (1 - X_A) V_B^{2/3} / \{X_A V_A^{2/3} + (1 - X_A) V_B^{2/3}\} \quad . \quad (3.7)$$

Valores para o termo de $V^{2/3}$ estão tabelados para alguns elementos em Miedema et al. (1980) e Niessen et al. (1983).

O termo ΔH^{amp} que aparece na eq. 3.4, apresenta valores constantes para cada sistema metálico específico e corresponde a uma amplitude referente à magnitude da interação química que pode ser escrita, em termos das eletronegatividades (ϕ) e densidades dos elétrons na superfície das células de Wigner-Seitz dos elementos constituintes (n_{WS}), como

$$\Delta H^{\text{amp}} = \left\{ -P (\Delta\phi)^2 + Q (\Delta n_{\text{WS}}^{1/3})^2 - R \right\} / \left\{ (n_{\text{WS}}^A)^{-1/3} + (n_{\text{WS}}^B)^{-1/3} \right\} \quad , \quad (3.8)$$

onde

P, Q e R são constantes para um dado grupo de metais.

Valores apropriados dessas constantes obtidos pelo procedimento descrito por Niessen et al., encontram-se na Tabela II desta referência (encontram-se aí, também, os valores de ϕ e n_{WS}). (Miedema 1975 apresenta, ainda, uma outra maneira para o cálculo de ΔH^{amp}).

Segundo Miedema (1976) a contribuição química pode, também, ser obtida a partir do *calor de solução* ΔH^{O} utilizando um fator de redução em torno de 2,5 (isto vale para o caso de A e B terem tamanhos não muito diferentes¹). Valores de ΔH^{O} são encontrados na Tabela apresentada no Apêndice do artigo de Niessen et al. (1983). Com estes valores pode-se determinar ΔH_S^c , para o caso específico em que a concentração dos componentes é de 1:1, e, então, encontrar o valor de ΔH^{amp} característico do sistema que será usado para o cálculo das contribuições químicas nas outras concentrações.

O *segundo termo* na eq. (3.3) representa *uma contribuição elástica* (ΔH_S^e) que provém da diferença em tamanho entre os átomos do soluto (elemento que se difunde mais rapidamente) e do solvente, e é dada por:

$$\Delta H_S^e = X_A X_B \left(X_B \Delta H_{(AemB)}^e + X_A \Delta H_{(BemA)}^e \right) \quad (3.9)$$

¹ Tamanhos não muito diferentes significam uma diferença, entre os raios atômicos, menor que 25%. (Nestes casos o mínimo de ΔH em função da razão das concentrações não está deslocado da composição 50/50 - ver fig. 5 em Miedema 1976).

onde

$\Delta H^e(i \text{ em } j)$ é a contribuição elástica para o calor da solução de i em j , a qual pode ser calculada a partir do módulo elástico dos dois metais como indicado em Niessen e Miedema (1983), Niessen et al. (1988) e Kolk et al. (1988). (Valores preditos para $\Delta H^e(i \text{ em } j)$ podem ser encontrados em Niessen et al. 1988).

O *terceiro termo* na eq. (3.3) representa *uma contribuição estrutural* (ΔH_S^S) e reflete a correlação entre os elétrons de valência (s+d) ou d e a estrutura cristalina dos dois metais de transição. Assume-se que o modelo de bandas rígidas se aplica a soluções sólidas binárias de metais de transição, isto é, assume-se que enquanto os dois metais estiverem formando uma banda comum de estados eletrônicos tipo d, as energias estruturais variam sistematicamente com o número médio de elétrons de valência por átomo. Ainda, dissolvendo-se metais A em B a energia varia estabilizando a estrutura cristalina de B. Esta variação na energia será proporcional à diferença em Z do solvente (Z_B) e do soluto (Z_A). O termo de contribuição estrutural é, então, dado por

$$\Delta H_S^S = E(\bar{Z}) - X_A E_A(Z_A) - X_B E_B(Z_B) \quad , \quad (3.10)$$

onde

\bar{Z} é o número médio de elétrons de valência por átomo na liga;

Z_A e Z_B são os números de elétrons de valência dos elementos A e B; e,

E , E_A , E_B são as estabilidades da liga, do componente puro A e do componente puro B, respectivamente.

Segundo Kolk et al. (1988) \bar{Z} pode ser expresso por:

$$\bar{Z} = \frac{X_A Z_A + X_B Z_B}{X_A + X_B} \quad . \quad (3.11)$$

Valores para a estabilidade da rede em função de Z foram calculados por Niessen e Miedema (1983) para metais de transição paramagnéticos nas três principais estruturas cristalinas (BCC, HCP e FCC), sendo posteriormente introduzidas correções para sistemas incluindo metais ferromagnéticos (Niessen et al. 1988). (Kolk et al. 1988, apresentam, também, valores corrigidos para as estabilidades dos componentes puros).

A **entalpia de formação da fase amorfa** ($\Delta H_{\text{amorphous}}$) será dada por:

$$\Delta H_{\text{amorphous}} = \Delta H_a^c + \alpha (X_A T_{m,A} + X_B T_{m,B}) \quad (3.12)$$

onde

α é um parâmetro empírico que vale 3,5 J/mol K , e $T_{m,i}$ é o ponto de fusão do componente i.

Como pode-se observar a entalpia da fase amorfa não apresenta termos elástico e estrutural sendo que o fator químico é calculado, como no caso anterior, pelas eqs. (3.4) e (3.5) onde utiliza-se a constante $\gamma = 5$. O segundo termo que aparece na eq. (3.12) é uma entalpia extra causada pela diferença dos estados de referência entre fases solução sólidas e amorfas (Weeber 1987).

Quanto aos **compostos intermetálicos**, somente o mínimo dessas curvas é dado pelo modelo, ou seja, as curvas de energias livres serão apenas esquematicamente representadas.

Ainda a **entalpia de formação para fases cristalinas** (ΔH_{MX}) que, eventualmente, poderiam aparecer, seria obtida por uma equação semelhante a da entalpia de formação das soluções sólidas,

$$\Delta H_{MX} = \Delta H_{MX}^c + \Delta H_{MX}^e + \Delta H_{MX}^s \quad , \quad (3.13)$$

sendo calculada com base em três suposições (Zhang e Liu 1994):

(i) as fases MX são fases cristalinas e por esta razão são consideradas compostos ordenados apresentando uma ordem química de curto alcance semelhante a de um composto intermetálico de mesma concentração (portanto usa-se $\gamma = 8$ na eq. (3.5)).

(ii) as contribuições elásticas das soluções sólidas e fases MX são positivas sendo causadas principalmente pelas distorções de rede geradas pelo desigual tamanho dos dois átomos metálicos. Elas serão calculadas usando a eq. (3.9) e os parâmetros de rede das fases MX (Zhang et al. 1993). Essa contribuição elástica da fase MX pode, no entanto, ser minimizada (chegando a zero) através do arranjo ordenado dos átomos.

(iii) o termo estrutural (que depende da estrutura cristalina e do número médio de elétrons de valência) pode ser tanto positivo quanto negativo, pois a entalpia estrutural pode tanto estabilizar quanto desestabilizar a estrutura MX.

3.3. Um exemplo: o sistema Ni-Nb

Como exemplo deste modelamento, consideremos o caso do sistema Ni-Nb, cujo digrama de energia livre calculado, está mostrado na figura 3.1.

Segundo o que se pode observar no modelo, a curva para a fase amorfa não está sujeita a variações, ao menos significativas, em função da incerteza nos valores das variáveis utilizadas para sua determinação. Já, a forma, pontos de mínimo e extensão das curvas para as soluções sólidas bcc e fcc apresentadas na figura 3.1, são fortemente dependentes da contribuição estrutural, ou melhor, dos valores utilizados no seu cálculo (eq. 3.10).

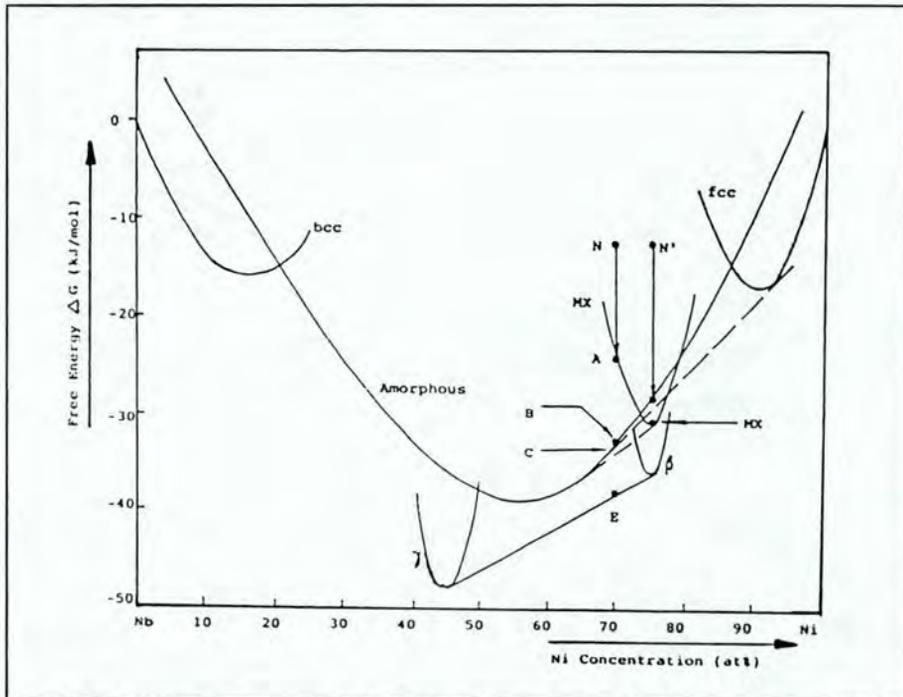


Figura 3.1: Diagrama de energia livre calculado por Zhang et al. para o sistema Ni-Nb.

Mais especificamente, o problema reside na determinação dos valores das estabilidades estruturais, os quais são obtidos a partir de curvas de *estabilidade em função da valência*, traçadas para as três principais estruturas cristalográficas. As curvas para $E(\bar{Z})$, $E_A(Z_A)$ e $E_B(Z_B)$ mais usadas na literatura atualmente foram propostas por Niessen et al. (1988), e diferem um pouco das originalmente determinadas por Niessen e Miedema (1983) pois incluem correções para metais ferromagnéticos, no entanto, como pode ser observado nessas referências, em ambos os casos elas apresentam fortes descontinuidades para algumas regiões de valores de Z . Sendo Z (o número de elétrons de valência) uma variável de difícil precisão em sistemas metálicos, pequenas variações nestes valores afetam drasticamente as curvas para a energia livre das soluções sólidas. Esta é, no nosso entender, a principal deficiência do modelo e fonte de discrepância que se observa entre resultados publicados na literatura nesta área.

Considerando as limitações acima mencionadas, a partir do resultado obtido por Zhang et al. para o sistema Ni-Nb (figura 3.1), vemos que o sistema será amorfo na região de 20 - 85% átomos de Ni, que é o *intervalo de composição no qual a energia livre da fase amorfa é mais negativa que a solução sólida* (isso define o GFR - intervalo de formação de amorfo). Fora do intervalo de composição amorfa, a energia livre da solução sólida rica em Nb é mais negativa que da fase amorfa sendo, porém, menos estável que uma mistura da fase amorfa e solução sólida rica em Nb. Ou seja, a mistura, de composição obtida pela regra da tangente comum, é favorecida em relação à solução sólida uniforme. Já, na vizinhança da composição equiatômica, a fase amorfa apresenta a energia livre mais negativa implicando em sua maior estabilidade.

No gráfico da figura ainda são apresentadas as curvas para compostos intermetálicos β e γ , bem como de uma fase metaestável MX deste sistema. As curvas para β , γ e MX, como bem menciona o autor, são meramente representações esquemáticas, pois apenas os seus pontos de mínimo foram calculados no trabalho em questão.

Os pontos N, N', A, B, C e E que aparecem na figura, referem-se a possíveis rotas de formação e sequência de fases, nas respectivas concentrações. A discussão detalhada destes aspectos não será feita aqui pois está fora do nosso propósito.

3.4 O diagrama para o sistema Fe-Zr

A figura 3.2 mostra o diagrama de energia livre para o sistema Fe-Zr calculado com base no modelo proposto, através de um algoritmo por nós desenvolvido.

Na figura aparecem a curva da fase amorfa e as curvas, ou melhor, parte das curvas das soluções sólidas bcc rica em Fe e hep rica em Zr.

Como salientado no exemplo anterior, a determinação da curva para a fase amorfa é bastante precisa e não apresenta maiores incertezas com os parâmetros envolvidos nos cálculos. Podemos, portanto, considerá-la como a correta representação do comportamento da energia livre para esta fase.

No entanto, a determinação das curvas das soluções sólidas precisam ser observadas com mais critério. Como o termo de contribuição estrutural exerce grande influência no comportamento dessas curvas, os valores de estabilidade introduzidos em seu cálculo precisam estar muito bem definidos. Esses valores, porém, como salientado na

seção anterior, são obtidos a partir de gráficos encontrados na literatura os quais não permitem boa precisão na determinação dos valores de $E(Z)$ (o que se utiliza, na verdade, são aproximações provenientes de arredondamentos dessas curvas). Uma vez que a própria “definição” de Z em sistemas metálicos é de difícil precisão, o que por si só já acarretaria erros no cálculo de ΔH^S , associado às imprecisões na determinação de $E(Z)$, podemos ser levados a incorreções, talvez até, bastante significativas na forma dessas curvas ou na posição de seus mínimos.

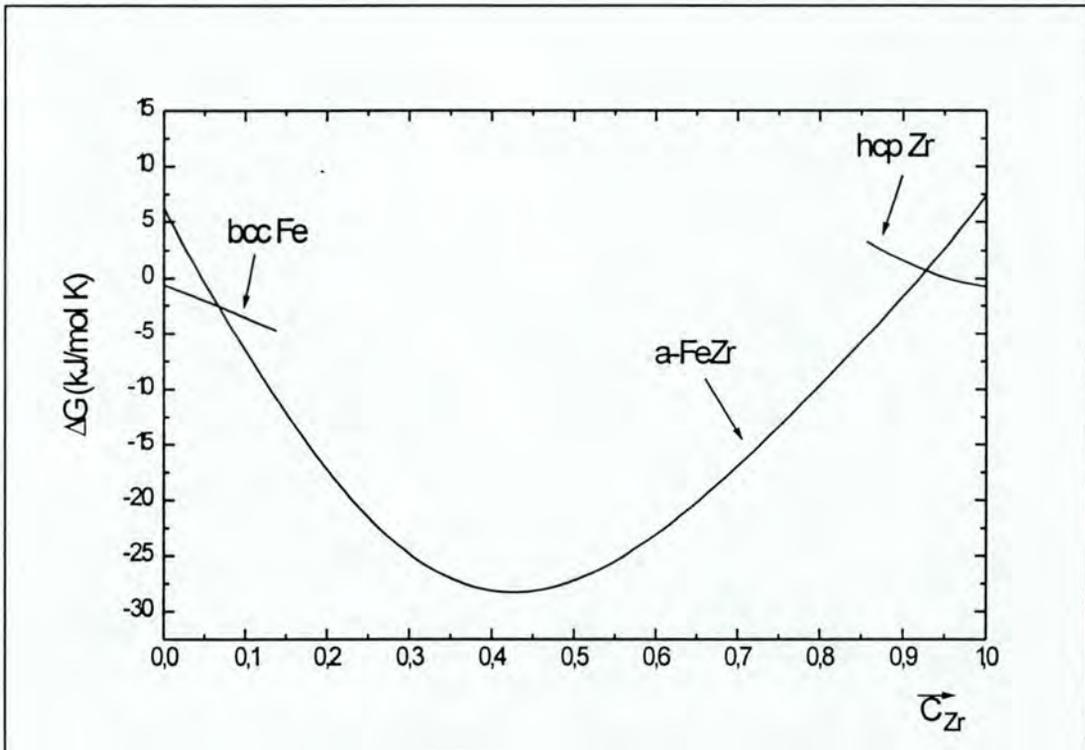


Figura 3.2: Diagrama de energia livre calculado para o sistema Fe-Zr

Todavia, os “intervalos” das curvas das soluções sólidas traçadas para nosso sistema (fig. 3.2) podem ser interpretados como indicativos do comportamento em energia dessas soluções.

Além da quantificação da grandeza G , podemos, a partir do diagrama, inferir o intervalo de composição para formação de amorfo no sistema Fe-Zr como sendo de aproximadamente 10 a 90% átomos de Fe.

Segundo o que tem sido reportado na literatura (veja por exemplo Krebs 1988), o “tamanho” do intervalo de amorfizabilidade, ou das “possíveis” regiões de amorfização, está diretamente relacionado à técnica utilizada para a obtenção do amorfo. Unruh e Chien (1984) reportam ligas amorfas de FeZr obtidas por “sputtering” no intervalo

de aproximadamente 20 a 93% átomos de Fe. Isto indica que nosso resultado, obtido a partir do modelo teórico apresentado, é bastante satisfatório.

Ainda, como o enfoque principal do nosso trabalho é o estudo da fase amorfa, não nos preocupamos (no presente momento) em determinar as posições de mínimo para compostos intermetálicos previstos para este sistema.

Assim, mesmo com as mencionadas incertezas no cálculo das entalpias de formação das soluções sólidas, o diagrama obtido (figura 3.2) traz grandes avanços em relação ao que se tem, até agora, segundo nosso conhecimento, reportado na literatura sobre o sistema Fe-Zr.

Podemos observar, também, através da curva amorfa obtida, que a separação em duas fases amorfas de concentrações distintas (\cong 30 e 60% átomos Fe) em equilíbrio na concentração equiatômica, como sugerido por Krebs (ver seção 2.3.3, figura 2.13), não é verificada, pois não ocorre nenhum pico na nossa curva de energia livre entre essas duas concentrações.

Finalizando, podemos concluir este capítulo dizendo que, o desenvolvimento sistemático dos cálculos através deste modelo pode oferecer possibilidades, até então não exploradas, e apesar de alguns aspectos ainda necessitarem melhor esclarecimento, os resultados obtidos, ao nosso ver, são bastante satisfatórios ao menos no que diz respeito a fase amorfa, tanto para determinação da grandeza física G , quanto do intervalo de amorfização, contribuindo fortemente na indicação de existir apenas uma fase amorfa na região de concentração equiatômica.

CAPÍTULO 4

Procedimentos Experimentais

A proposta inicial para este capítulo era descrever as técnicas experimentais empregadas na realização deste trabalho. No entanto, levando em conta o fato de que os princípios físicos fundamentais e os aspectos operacionais destas técnicas são de amplo domínio em nosso meio, seja em virtude de terem sido exaustivamente descritos em outras teses no IF-UFRGS, ou, pela enorme quantidade de referências básicas da área aqui disponíveis (ver p.e., Cullity 1967 para RX; Chu 1978 para RBS; Greenwood & Gibb 1971 para Mössbauer; e, Morrish 1983 para Magnetismo), vamos apresentar de forma resumida somente alguns detalhes das técnicas, buscando fornecer algumas informações que poderão auxiliar na apresentação, discussão e entendimento dos resultados experimentais.

Assim, procederemos, inicialmente em 4.1, à apresentação das amostras e em 4.2, a uma rápida descrição das técnicas de caracterização empregadas.

4.1 Preparação das amostras

Nossas amostras (filmes multicamadas) foram preparadas por evaporação sequencial de monocamadas elementares através de um sistema de feixe duplo de elétrons (máquinas BALZERS modelo UMS 500P disponíveis no Laboratório de Filmes Finos do IF-UFRGS) em câmara de ultra alto vácuo (pressão de base de $\cong 10^{-9}$ mbar) sobre substratos de Si (111) oxidados. A temperatura do substrato no início da deposição era de cerca de 25°C (temperatura ambiente) não ultrapassando os 55°C no término da deposição, tendo sido utilizada uma taxa de deposição média de 2 Å/s. O controle da espessura do material depositado foi feito manualmente auxiliado por um cristal de quartzo oscilante, o qual monitora a espessura depositada através de alterações da frequência de oscilação e se encontra colocado próximo ao suporte do(s) substrato(s). O grau de pureza dos elementos utilizados foi de 99.98% para o Fe e 99.5% para o Zr. Uma ilustração esquemática, onde se observa a sequência de empilhamento das monocamadas individuais para formar as multicamadas, é mostrada na figura 4.1.

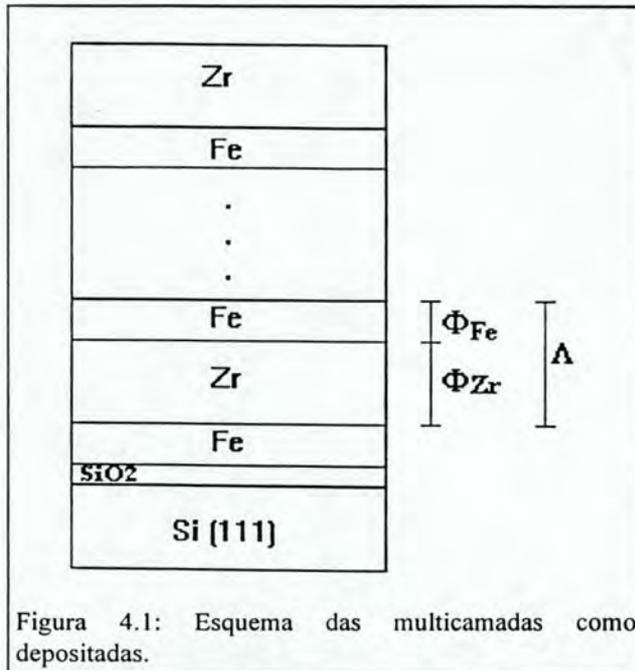


Figura 4.1: Esquema das multicamadas como depositadas.

Uma vez que o trabalho tinha por objetivo observar o comportamento de formação de fases para multicamadas de Fe-Zr na concentração específica de 50% átomos de Fe, efetuamos um cálculo considerando as densidades e massas atômicas dos elementos para determinar a razão entre suas espessuras. Assim pudemos estabelecer as modulações¹ e, também, o número de repetições ou períodos (número de bicamadas) que seriam empregadas em

cada amostra a fim de manter a espessura total proposta, qual seja, 1200Å.

Nossas amostras foram rotuladas, segundo a ordem crescente das modulações, por:

$$\text{SÉRIE 1} \Rightarrow 16 \times [25\text{Å Fe} / 50\text{Å Zr}]$$

$$\text{SÉRIE 2} \Rightarrow 8 \times [50\text{Å Fe} / 100\text{Å Zr}]$$

$$\text{SÉRIE 3} \Rightarrow 5 \times [80\text{Å Fe} / 160\text{Å Zr}],$$

sendo suas modulações Λ de 75 Å, 150 Å e 240 Å, respectivamente.

Em todas as séries, a última camada depositada (“top-layer”) foi de Zr (como existe a possibilidade de formação de óxidos na superfície dos filmes, é preferível que se forme uma camada de óxido de Zr de pequena espessura do que óxidos de Fe, pois, os primeiros, são bastante estáveis e muito pouco reagentes).

Os tratamentos térmicos posteriores à deposição foram efetuados na temperatura de 350°C sob vácuo dinâmico ($< 2 \times 10^{-7}$ mbar) obtido por uma bomba turbomolecular, em intervalos de tempo que variaram entre 15 minutos e 24 horas.

¹Entenda-se por modulação a soma das espessuras de duas camadas individuais dos diferentes materiais que compõem o filme ($\Lambda = \Phi_{\text{Fe}} + \Phi_{\text{Zr}}$).

4.2 Descrição das técnicas de caracterização

Como dito na Introdução, no decorrer deste trabalho foram empregadas quatro das técnicas experimentais disponíveis aqui em nosso Instituto as quais foram por nós separadas, segundo a finalidade de suas aplicações, em dois grupos: (i) Raios-X e RBS, utilizadas na caracterização das amostras quanto a modulação, espessura total, comportamento característico de amorfização e aspecto das multicamadas; e, (ii) CEMS e Magnetometria, utilizados para acompanhar a RES, ou, mais especificamente, a cinética de crescimento de fases. Tanto a descrição das técnicas quanto a apresentação e discussão dos resultados (capítulo 5), seguirá esta ordem de apresentação.

4.2.1 Difração de raios-X

A difratometria de raio-X tem sido amplamente utilizada na caracterização estrutural de materiais em escala atômica pois fornece informações sobre composição e estrutura desses materiais, tais como, elementos ou fases presentes e tamanhos de grãos dessas fases. Em particular, para sistemas multicamadas de filmes finos que apresentam uma certa periodicidade, pode-se obter informações peculiares referentes ao período da modulação e amplitude (espessura total) destas estruturas.

Quando os raios-X interagem com a matéria, o fazem diretamente com os elétrons dos átomos que a compõem. Assim, ondas monocromáticas de raios-X ao incidirem sobre um material cristalino qualquer, sofrerão difração nos planos atômicos que compõem a rede cristalina do mesmo. Os raios difratados interagirão entre si gerando os padrões de interferência construtiva e destrutiva típicos de um difratograma. Segundo a lei de Bragg (Cullity 1967), a condição para interferência construtiva entre ondas difratadas em estruturas periódicas é expressa através da equação

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad , \quad (4.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de incidência em relação ao plano da amostra, d corresponde à distância entre dois planos atômicos, e n corresponde à ordem do pico de difração (é o número de comprimentos de onda existentes na diferença de caminho óptico entre as ondas refletidas por dois planos diferentes).

Nos difratogramas estarão, então, registrados picos (ou linhas) de difração

característicos das estruturas cristalinas investigadas. A partir das posições, intensidades e largura desses picos, juntamente com a equação de Bragg, pode-se obter informações, por exemplo, sobre: composição das amostras, parâmetros de rede e estrutura cristalina dos componentes, tamanho de grãos e grau de cristalinidade.

Usualmente, as fases são determinadas utilizando a “Powder Diffraction File” (JCPDS 1978) que, como revela o próprio nome, vale para identificação de amostras em pó. No caso de filmes finos no entanto, muitas vezes se observa a intensificação de algumas linhas devido a orientações cristalinas preferenciais (texturas), que não necessariamente são as mais intensas no difratograma da amostra em pó (diz-se, em geral, que o efeito de orientação preferencial pode mascarar o aparecimento de muitas reflexões importantes). Isto, de certa forma, dificulta a utilização destas tabelas para identificação dos elementos ou fases presentes nos filmes.

A difração é, essencialmente, um fenômeno que se deve à existência de uma certa relação de fases entre duas ou mais ondas espalhadas pela estrutura periódica de um material. Ondas em fase satisfazem a relação de Bragg, ou seja, apresentam uma diferença de caminho ($2d \sin\theta$) igual a um número inteiro de comprimentos de onda ($n\lambda$). Assim, se para um dado comprimento de onda, ocorrerem aumentos gradativos no espaçamento d , ou seja, na estrutura periódica do material em análise, isto acarretará ângulos de difração cada vez menores (Klug&Alexander 1954).

Podemos, portanto, utilizar esta característica da reflexão para investigar estruturas periódicas maiores, que não mais as distâncias interatômicas. Por exemplo, no caso de filmes multicamadas, usando a difração em baixo ângulo (refletividade em ângulos que vão de 0° até no máximo 15°) podemos obter informações sobre a periodicidade das camadas. A diferença básica entre difratogramas em baixo ângulo, e os normalmente utilizados em alto ângulo (ângulos de incidência maiores que 15°) nesses sistemas, reside no fato de que nestes os picos de Bragg resultam do espalhamento proveniente da modulação química das camadas e não das contribuições dos planos cristalinos de camadas específicas. Ao invés de termos a distância interplanar d na relação de Bragg, temos o período/modulação Λ , que satisfaz a relação

$$n\lambda = 2\Lambda \sin\theta \quad . \quad (4.2)$$

O que se obtém, então, é o registro da periodicidade do sistema de multicamadas.

Assim, a posição angular dos picos de Bragg aplicados na equação anterior, permite-nos saber o período/modulação dos filmes. Outra informação que podemos obter a

partir da observação direta dos picos de Bragg é que quanto maior o número de picos e melhor definidos eles forem, mais abruptas são as interfaces entre as camadas.

Nos difratogramas em baixo ângulo podemos observar uma faixa angular inicial, que vai até um ângulo crítico θ_c , na qual ocorre reflexão total (veja figura 4.2). Nesta região não se encontram picos, e a partir de θ_c observa-se uma queda brusca na intensidade do feixe refletido pois parte do feixe incidente penetra na amostra.

Quando o ângulo crítico é superado a parte do feixe que penetra na amostra é refletida tanto nas interfaces das camadas (pois os materiais que compõem a multicamada possuem índices de refração diferentes) quanto no substrato. O restante do feixe incidente é refletido na superfície.

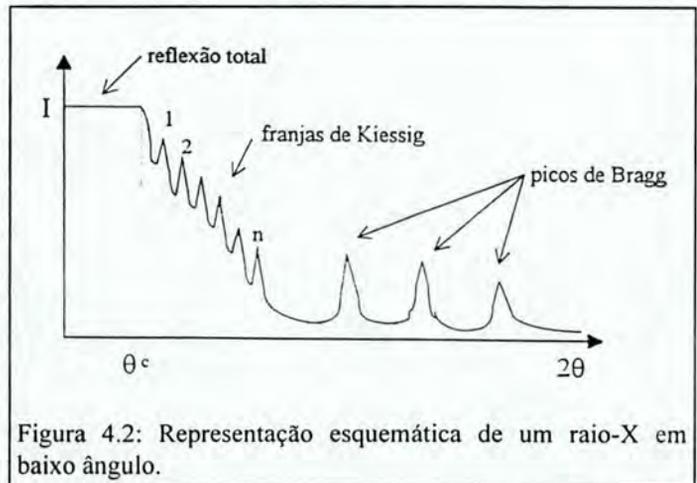


Figura 4.2: Representação esquemática de um raio-X em baixo ângulo.

Essas várias reflexões formarão diversos picos conhecidos como franjas de Kiessig (Kiessig 1931), os quais geralmente aparecerão na região entre o ângulo crítico e os primeiros picos de Bragg, muitas vezes podendo aparecer sobrepostos.

Através das posições angulares das franjas de Kiessig podemos determinar a espessura das multicamadas, efetuando a interpolação de uma reta sobre pontos que têm como abcissa, um número correspondente à posição da franja na sequência de seu aparecimento, da esquerda para direita, e como ordenada, a posição angular da mesma. A inclinação desta reta indica o ângulo (o qual denominamos α) que introduzido na equação correspondente à lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\alpha \quad (4.3)$$

fornece o valor de d correspondente à espessura total da multicamada (Φ_T) (Saul 1994).

Na difração de raios-X em baixo ângulo o índice de refração é levemente menor que um, em virtude disso, para ângulos de incidência pequenos ($\theta < 3^\circ$), é necessário considerar-se uma correção na lei de Bragg, a qual passa a ser escrita como

$$n\lambda = 2d \left(1 - \frac{\delta}{\operatorname{sen}^2\theta} \right) \operatorname{sen}\theta \quad (4.4)$$

Para a radiação K_α do Cu, que é utilizada em nossas medidas, o valor de δ , determinado

experimentalmente, é da ordem de 3×10^{-5} rad.

Os espectros utilizados neste trabalho foram obtidos em um espectrômetro Siemens Kristalloflex 810 com goniômetro D500 e cintilador de NaI existente no IF-UFRGS, utilizando a linha $K\alpha_1$ do Cu ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$), na geometria θ - 2θ .

4.2.2 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (“RBS”)

RBS é uma técnica de análise de superfícies amplamente utilizada em muitos ramos da Ciência dos Materiais. Nesta técnica um feixe de íons energéticos é direcionado para o material em investigação, os quais colidindo elasticamente com os átomos da rede cristalina da amostra são retroespalhados.

A espectroscopia de Rutherford leva em conta que a ocorrência de um evento de espalhamento deste tipo é um efeito probabilístico, que considera a grandeza *seção de choque de espalhamento* “ $d\sigma/d\Omega$ ” (Chu 1978), fornecendo o número de átomos espalhados num certo ângulo a partir da direção de incidência, após um determinado número de projéteis terem incidido sobre a amostra.

Para que as interações entre os átomos possam ser descritas por colisões elásticas é necessário que se verifiquem duas condições essenciais: a energia do átomo incidente deve ser muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo, e reações nucleares não podem estar presentes (a colisão elástica deve-se, essencialmente, ao potencial coulombiano que a partícula incidente encontra na proximidade de um átomo da amostra).

Outro fator importante associado à colisão é o *Fator Cinemático* “ K ”, o qual expressa a razão da energia da partícula após a colisão em relação à sua energia antes da colisão. Fundamentalmente este fator está associado à massa da partícula incidente, à massa da partícula da amostra que gerou o espalhamento e à geometria do sistema.

É preciso lembrar que, o feixe de partículas incidente será retroespalhado tanto na superfície quanto por átomos no interior da amostra. A medida que o projétil passa através do meio espalhador ele sofre uma perda de energia (dE/dx). Assim, as partículas retroespalhadas terão uma energia característica de acordo com a “profundidade” na qual são espalhadas no interior da amostra. O perfil de concentração de um dado elemento poderá então ser obtido a partir do espectro “contagens x energia”. A energia perdida pode

ser calculada através da *seção de choque de freamento* “ ε ” ou, equivalentemente, fazendo uso do *fator de perda de energia* “ S ”.

Ainda, é importante ressaltar que a perda de energia de um projétil que penetra num sólido está sujeito a flutuações estatísticas. Observa-se que partículas que penetram com energias idênticas poderão não apresentar mesmas energias após percorrerem uma certa distância. Este fenômeno é conhecido como “*energy straggling*”.

Estes são os quatro conceitos físicos básicos presentes na espectroscopia de retroespalhamento: o fator cinemático, que possibilita a análise em massa; a seção de choque de espalhamento, que fornece a capacidade quantitativa da técnica; o fator de perda de energia, que resulta na capacidade de análise em profundidade; e, a “*energy straggling*”, que adequa limites na resolução em massa e profundidade (Walls 1989).

Podemos dizer que a essência do RBS é medir a energia do feixe retroespalhado e obter, dentro da resolução experimental, a partir dessas energias, a profundidade e massa a partir da qual o espalhamento ocorre. Em multicamadas de filmes finos a técnica tem se revelado, também, de grande utilidade para observação direta do “perfil” das multicamadas, evidenciando modificações ocorridas em virtude de algum tipo de reação.

A análise RBS realizada em nosso trabalho foi feita utilizando-se um feixe monoenergético de partículas ^4He (partículas α) de 760 keV no implantador de íons HVEE (High Voltage Engineering Europe) de 400 kV disponível no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. O detetor utilizado encontrava-se numa posição fixa em relação à direção de incidência das partículas (com ângulos de incidência e de espalhamento de, respectivamente, 0° e 165°), sendo a resolução do sistema eletrônico de detecção, tipicamente, de 13 keV.

4.2.3 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer, que tem por base o efeito Mössbauer (ou Ressonância Nuclear Gama), é uma técnica não destrutiva de análise das interações hiperfinas bem estabelecida e amplamente utilizada no estudo de sólidos. Sua essência reside na emissão sem recuo e na absorção ressonante de Raios- γ , efeito descoberto por Rudolf L. Mössbauer em 1957 (maiores detalhes podem ser encontrados nos trabalhos Cunha 1976 e Silva 1977).

Na ressonância atômica fluorescente um átomo num estado eletrônico excitado pode decair para seu estado fundamental através da emissão de um fóton, o qual pode ser absorvido por um segundo átomo do mesmo tipo através de excitação eletrônica. Este fóton poderá ser reemitido por subseqüentes desexcitações não necessariamente na direção inicial, ocorrendo assim espalhamento ou fluorescência ressonante.

Como dissemos o efeito Mössbauer está relacionado ao fenômeno da absorção ressonante da radiação γ . Para um átomo livre o processo de emissão de um fóton de radiação γ implica, por conservação de momentum, numa redução de velocidade do átomo emissor na direção do fóton emitido. A velocidade de recuo do átomo emissor é dada por $v = E_\gamma / M_a c^2$, e a partir dela a energia de recuo do mesmo será

$$E_R = \frac{1}{2} \frac{E_\gamma}{M_a c^2} \quad , \quad (4.5)$$

onde E_γ é energia do fóton emitido, e E_0 a energia de transição ($E_\gamma = E_0 - E_R$).

Considerando-se larguras de linha de radiação γ pequenas quando comparadas à E_R do átomo, somente ocorrerá absorção ressonante quando ocorrer sobreposição entre as linhas de emissão e absorção (conforme mostra a figura 4.3).

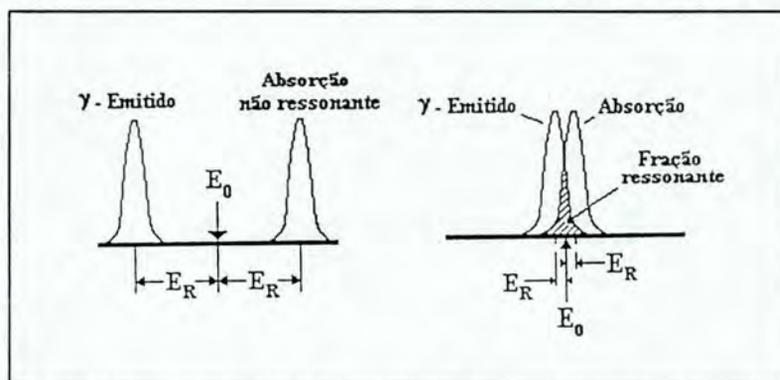


Figura 4.3: Diagrama esquemático mostrando absorção sem e com ressonância.

No caso da excitação atômica, a energia de recuo é suficientemente pequena para permitir a sobreposição das linhas de emissão e absorção, no entanto no caso nuclear, a ressonância só poderá ocorrer se for possível compensar a energia de recuo.

Duas maneiras normalmente utilizadas para sobrepor este problema consistiam em: (i) movimentar o núcleo excitado em direção ao absorvedor, fazendo com que o fóton tivesse sua energia aumentada via efeito Doppler; (ii) a agitação térmica dos núcleos excitados geraria um alargamento Doppler responsável pelo aumento da área de superposição das curvas de emissão e absorção.

Com a descoberta de Mössbauer, qual seja, de que existe uma fração da radiação γ que é emitida sem recuo por um átomo “preso” a uma rede cristalina, o problema foi resolvido.

Levando em conta que o núcleo seja uma distribuição de cargas que interage com os campos elétricos e magnéticos gerados pelas cargas da sua vizinhança, fenômenos de interações hiperfinas elétricas (interação de monopolo e quadrupolo elétrico) e hiperfinas magnéticas (interação de dipolo magnético) são observados. Como a largura da linha da fração sem recuo é menor que as larguras de linha características destes fenômenos, isto possibilita o estudo dessas interações através dessa técnica.

Interações dos núcleos com suas vizinhanças originam deslocamentos nos níveis nucleares provocando deslocamentos nas linhas de emissão e absorção. Assim, a utilização de um modulador Doppler associado ao efeito Mössbauer (o qual tem por função provocar um deslocamento da energia dos fótons γ de modo a sintonizar suas energias com as energias de transição dos níveis hiperfinos existentes no isótopo ressonante da amostra) possibilita o estudo das interações hiperfinas no material.

O isótopo mais utilizado na espectroscopia Mössbauer é o ^{57}Fe . A figura 4.4 apresenta o esquema do decaimento do ^{57}Co em ^{57}Fe . Como se pode observar, ^{57}Fe no estado excitado 5/2 é obtido por captura de elétrons. Este estado decai para o estado 3/2 (probabilidade 91%) ou diretamente para o estado fundamental 1/2, sendo que a desexcitação do estado 3/2 para 1/2, após a absorção ressonante de fótons γ pela amostra, está associada à emissão de: fótons γ , raios-X (K), elétrons de conversão (K, L, M) e elétrons Auger (KLL, LMM) com diferentes energias e probabilidades. Os espectros Mössbauer poderão ser obtidos pela detecção de qualquer um destes três tipos de radiação: raios γ , raios-X ou elétrons.

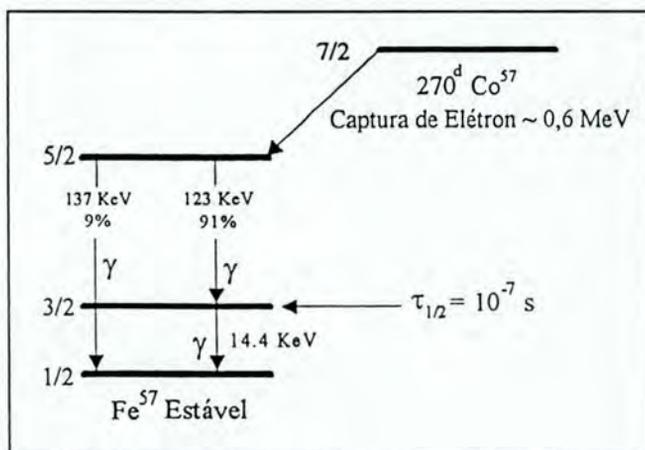


Figura 4.4: Diagrama esquemático do decaimento do ^{57}Co em ^{57}Fe .

As reduzidas energias dos elétrons de conversão emitidos pela amostra associadas à forte interação entre os elétrons e a matéria, restringem essa técnica ao estudo de profundidades de no máximo 3000Å a partir da superfície (Tricker 1981).

As principais interações hiperfinas que manifestam-se no efeito Mössbauer para o isótopo ^{57}Fe estão representadas na figura 4.5 e suas interpretações encontram-se explicadas a seguir.

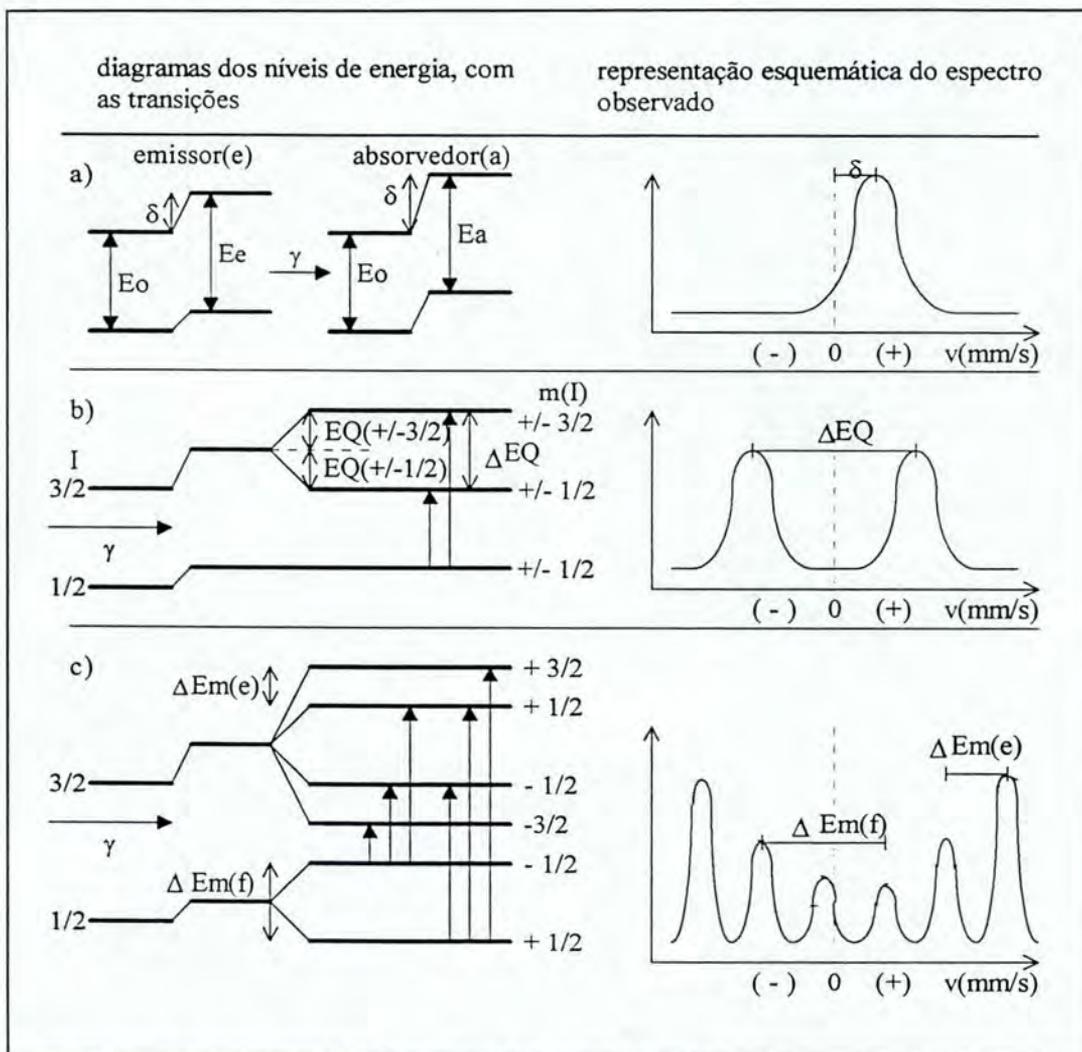


Figura 4.5: Representação dos parâmetros Mössbauer e efeitos do deslocamento isomérico (a), desdobramento quadrupolar (b) e desdobramento hiperfino magnético (c), referentes ao ^{57}Fe .

(i) Interação de monopolo elétrico ou deslocamento químico, ou como é conhecido, Deslocamento Isomérico δ (“*isomer shift*”) é uma manifestação do tamanho finito do núcleo e de sua interação eletrostática com os elétrons que possuem uma probabilidade não nula de serem encontrados na região ocupada pelo núcleo.

No espectro Mössbauer o deslocamento isomérico manifesta-se como um deslocamento do pico de absorção em relação ao zero de velocidade (figura 4.5a).

(ii) A distribuição de carga nuclear não é necessariamente esférica, em certos estados nucleares pode haver um desvio dessa simetria sendo este fato caracterizado por uma quantidade denominada *momento de quadrupolo nuclear* Q . A interação entre Q e o gradiente de campo elétrico existente no interior do cristal, dá origem ao Desdobramento Quadrupolar ΔE_Q (“*quadrupole splitting*”).

Se a simetria dos átomos vizinhos apresentar um gradiente de campo elétrico que agirá no sítio atômico em que o átomo em análise se encontra, a distribuição de carga não esférica interagirá através do momento de quadrupolo nuclear originando o acoplamento quadrupolar. No espectro Mössbauer o desdobramento quadrupolar se apresenta como dois picos afastados de ΔE_Q e cujo centro pode, ou não, estar deslocado em relação ao centro do espectro, no caso de existir um valor não nulo de deslocamento isomérico (figura 4.5b).

(iii) O Desdobramento Hiperfino Magnético H surge da interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e o campo magnético gerado pelos elétrons que compõem o átomo.

Os níveis nucleares (caracterizados pelos números quânticos de spin nuclear I), em presença de um campo magnético H , desdobram-se em $2I+1$ subníveis correspondentes às distintas orientações do spin nuclear em relação ao campo magnético (ou seja, diferentes valores de m_I). Os níveis de energia desta estrutura são dados pela equação

$$E_m = -g \mu_n H m_I \quad , \quad (4.6)$$

onde

g é a razão giromagnética,

μ_n o magneton nuclear,

H o campo magnético devido aos elétrons do átomo, e

m_I o número quântico magnético que pode assumir valores entre $I, I-1, \dots, -I$ (as transições permitidas, obedecem a regra de seleção quântica $\Delta m_I = 0, \pm 1$).

As seis únicas transições permitidas estão mostradas na figura 4.5c e o efeito dessa interação no espectro Mössbauer é aparecimento de seis picos de diferentes alturas simetricamente dispostos em relação ao centro do mesmo (a intensidade das linhas no espectro Mössbauer é determinada pela probabilidade de transição entre os vários subestados de energia).

Quando um núcleo absorve ressonantemente a radiação, a desexcitação subsequente pode ocorrer por dois processos concorrentes: pela reemissão de um raio γ ou via conversão interna de um elétron. No processo de conversão interna, a energia do núcleo excitado é entregue a um dos elétrons de uma das camadas eletrônicas do próprio átomo, resultando em ejeção. Na maioria das vezes os processos de conversão interna são seguidos da emissão de elétrons Auger e de raios-X decorrentes do rearranjo da camada eletrônica.

Na espectroscopia Mössbauer as ressonâncias podem ser observadas mediante dois tipos de arranjos geométricos: através de espectros de transmissão, onde a absorção é refletida numa redução da intensidade da radiação gama que passa através da amostra; ou, por meio de espectros de re-emissão (ou espalhamento), onde, justamente, são coletados os fótons ou elétrons decorrentes da desexcitação. Este último processo é conhecido como espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS).

A transferência de energia do núcleo excitado para os elétrons da camada atômica na conversão interna, é um processo complicado e existem diversas possibilidades para que as transições aconteçam (detalhes e revisões sobre esses processos podem ser encontrados em Sawicki&Sawicka 1983 e Santos 1984).

A diferença básica entre um espectrômetro CEMS e um espectrômetro para obtenção de espectros de transmissão reside no detector utilizado. Os elétrons de conversão oriundos do decaimento da absorção ressonante são detectados por um contador proporcional, através do qual flui continuamente uma mistura de gás He com 5% de metano. Elétrons ao saírem da superfície da amostra, são acelerados pelo campo elétrico provocado pelo potencial aplicado ao seu filamento. Esses elétrons colidem, então, com átomos de He do gás provocando ionização e consequente liberação de outros elétrons, os quais também serão acelerados provocando novas ionizações (reação em cadeia). O metano presente na mistura gasosa tem por função eliminar os fótons de radiação ultravioleta gerados na desexcitação do He no interior da câmara (o que poderia gerar novas ionizações aumentando o ruído de fundo). A razão de necessitarmos fluxo contínuo de gás no interior da câmara é porque o metano ao absorver os tais fótons sofre dissociação irreversível.

No espectrômetro CEMS (veja representação em blocos na figura 4.6) a fonte radioativa (o isótopo Mössbauer) é adaptada a um transdutor eletromecânico (“acionador doppler” ou “drive”) que gera o movimento necessário à variação da energia dos fótons γ , a qual proporcionará a absorção ressonante compensando as energias das interações. O transdutor recebe um sinal periódico de um gerador de onda através de um

servo-amplificador. Cada evento de absorção ressonante na amostra gera um pulso elétrico que, após processado eletronicamente, é contado por um analisador multicanal que opera no modo MCS (“multi-channel scaling”). O multicanal tem sua varredura sincronizada com o movimento da fonte de modo que cada sinal recebido é endereçado e contabilizado em um canal correspondente à velocidade relativa entre a fonte e a amostra. Este procedimento resultará num espectro de “contagens x canal”, o qual é convertido para “contagens x velocidade relativa” através de uma calibração do sistema.

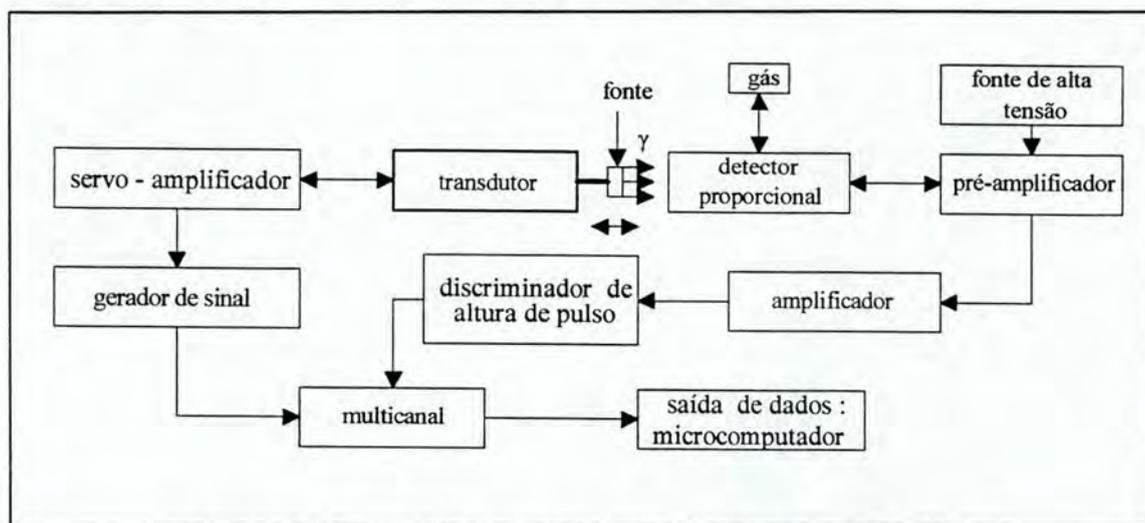


Figura 4.6: Diagrama de blocos do sistema utilizado na geometria CEMS

As medidas de espectroscopia Mössbauer de nosso trabalho foram realizadas na geometria de retroespalhamento de elétrons (CEMS), em equipamento disponível no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do IF-UFRGS. Foi usada uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, sendo que todos espectros foram medidos a temperatura ambiente e com velocidade reduzida, para uma melhor resolução na parte central do espectro que é a nossa região de interesse (como veremos no próximo capítulo).

Os ajustes da expressão teórica aos espectros experimentais, foram feitos usando-se como função um hamiltoniano para as interações quadrupolar e magnética combinadas (Wertheim et al. 1964).

O procedimento computacional de ajuste, baseado no critério de mínimos quadrados, foi desenvolvido no grupo de Efeito Mössbauer do IF-UFRGS para operar em modo interativo, em microcomputadores do tipo IBM-compatível (Amaral e Vasquez 1984).

4.2.4. Magnetometria

Momentos magnéticos são usualmente medidos através de métodos que englobam: (i) medidas da força que um material sofre na presença de um campo magnético não uniforme; (ii) medidas da indução magnética na vizinhança da amostra; e, (iii) medidas indiretas de fenômenos que envolvem propriedades magnéticas (Foner 1959). Técnicas de medidas indiretas (tais como efeito Faraday e efeito Hall ferromagnético) apesar de possuir certas limitações, apresentam alta sensibilidade.

As técnicas de medida de indução magnética têm por base a observação de uma voltagem induzida numa bobina de detecção (bobina sensora) através de uma variação de fluxo que é gerado pelo campo magnético aplicado.

Diferentes arranjos experimentais têm sido empregados, adaptados a investigações particulares. Em geral, utilizam-se técnicas de *bobina* ou *amostra oscilatória (vibrante)*, sendo que em todas essas técnicas emprega-se um arranjo no qual a bobina sensora está colocada simetricamente “em torno” da amostra e tem seu eixo de detecção paralelo ao campo magnético aplicado. O magnetômetro de amostra vibrante, mais conhecido por VSM - “*vibrating sample magnetometer*”, foi desenvolvido por Foner em 1959.

O VSM é um instrumento de indução no qual o sinal de saída é obtido periodicamente enquanto a amostra oscila num campo uniforme, e a voltagem resultante produzida é detectada em uma ou mais bobinas sensoras fixas (Flanders e Grahan 1993). Um mecanismo vibrante comumente utilizado para o VSM é o do alto-falante (Foner 1959).

A variação do fluxo através das bobinas sensoras gera uma voltagem proporcional ao momento magnético da amostra, a qual pode ser relacionada à alteração total na indução magnética, permitindo a determinação da magnetização, que pode ser calculada através da expressão:

$$\mathbf{B} = \mu (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad , \quad (4.7)$$

onde

\mathbf{B} é a indução magnética, \mathbf{H} é o campo magnético presente, \mathbf{M} é a magnetização e μ a permeabilidade magnética (observe que, adotamos, nesta seção, a convenção de representar grandezas vetoriais em negrito).

Essencialmente, num equipamento VSM, propriedades magnéticas estáticas podem ser medidas em função do campo, tempo e temperatura. A frequência e amplitude do movimento da amostra precisa ser mantida constante durante uma medida, e a posição da amostra com relação às bobinas precisa ser “reproduzível” para obter resultados consistentes (Flanders e Grahan 1993).

No equipamento VSM as bobinas precisam estar mecanicamente isoladas da fonte vibrante, pois vibrações das bobinas em relação ao campo podem gerar um erro adicional de voltagem na frequência da medida. Uma alta sensibilidade no equipamento pode ser obtida usando um amplificador “lock-in”. Através da variação de tamanho da amostra e do ganho do amplificador, o VSM poderá cobrir um grande intervalo de momentos magnéticos (de 10^{-5} a 10^{-1} emu - *eletromagnetic units*).

A sensibilidade de um VSM pode ser substancialmente melhorada (cerca de 100 vezes sob condições favoráveis) usando um elemento de efeito Hall (sensor Hall) associado ao sistema. O sensor Hall é posicionado próximo a amostra de forma que o campo magnético produzido pela magnetização da amostra tenha uma componente normal à superfície do sensor (veja figura 4.7).

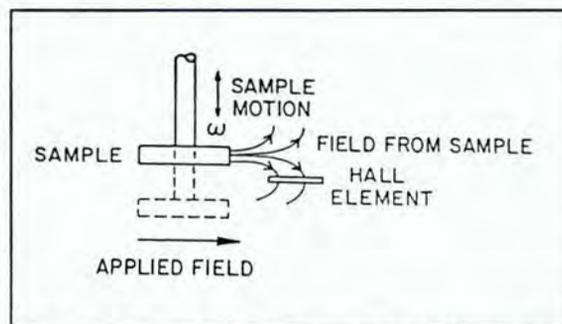


Figura 4.7: Posições relativas da amostra e do sensor Hall num campo aplicado para um VSM (Retirado de Flanders e Grahan 1993).

O movimento da amostra em relação ao sensor gerará um fluxo magnético diretamente relacionado à magnetização da amostra e à amplitude e frequência da oscilação. À *fem* produzida no sensor estará associada uma corrente, a qual será medida pelo sistema eletrônico. Sendo a voltagem Hall expressa pela seguinte equação (Flanders e Grahan 1993)

$$V_H = M \left(\gamma I_c \frac{d}{2} \right) \text{sen}(\omega t) \quad , \quad (4.8)$$

onde V_H é a voltagem Hall, M a magnetização, γ a sensibilidade Hall, I_c a corrente através do sensor, d a amplitude do movimento da amostra e ω sua frequência. Como todas

grandezas são controladas diretamente na experiência (exceto γ que é uma propriedade do sensor), M poderá facilmente ser determinada.

Através da magnetometria podemos, então, levantar a curva de magnetização da amostra, que nada mais é do que uma medida da dependência da orientação dos momentos magnéticos do material com o campo externo aplicado. A principal característica dessas curvas é a mudança irreversível da magnetização com o campo, sendo comumente chamadas de *curvas de histerese magnética*.

Os materiais ferromagnéticos, abaixo da temperatura de Curie T_C , possuem uma magnetização espontânea $M_S(T)$, isto é, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado existe um momento magnético. Isto resulta de uma interação de troca quantomecânica para a qual a energia magnética é mais baixa se os momentos magnéticos iônicos estão acoplados paralelamente. Acima desta temperatura crítica a magnetização desaparece e os materiais passam a comportar-se como paramagnetos, com orientação randômica de seus momentos magnéticos iônicos e com susceptibilidade χ dada pela lei de Curie-Weis (Morrish 1983).

Materiais ferromagnéticos podem muitas vezes, mesmo abaixo de T_C , não apresentar magnetização macroscópica observável. Isto se deve à presença de domínios magnéticos no material, isto é, regiões cujos momentos magnéticos têm valores diferentes. Como o momento magnético total de cada material é a soma dos momentos magnéticos de cada domínio, a magnetização (ou momento magnético médio por unidade de volume) poderá assumir qualquer valor entre 0 e a magnetização de saturação através da aplicação de um campo (McCurrie 1994).

O campo necessário para atingir a saturação depende intrinsecamente do material, pois afinal é resultante da sua interação com a estrutura de domínios característica de cada amostra, dependendo do seu formato e fase cristalográfica e também da temperatura na qual ela se encontra. Apesar disso, as curvas da magnetização M em função do campo magnético aplicado H apresentam, em geral,

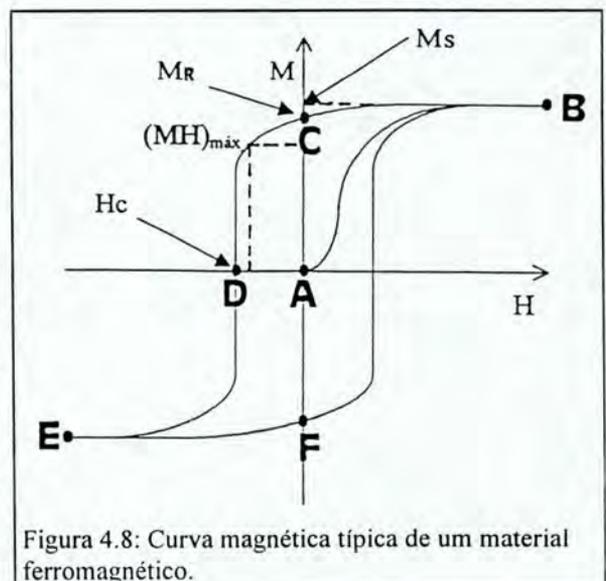


Figura 4.8: Curva magnética típica de um material ferromagnético.

uma mesma aparência para qualquer material ferromagnético, a qual pode ser observada na representação da figura 4.8. Assumindo que o material está inicialmente num estado desmagnetizado, indicado por A, quando aplica-se campo a magnetização aumenta até atingir o valor de saturação M_s . Neste valor a magnetização permanece constante mesmo aumentando o campo aplicado, pois todos os momentos magnéticos já estão apontando na mesma direção. A curva AB é conhecida como *curva de magnetização*, enquanto que a curva BCDEFB é denominada *laço de histerese*. Esta curva é obtida através da execução de uma sequência de operações de redução do campo a zero, e seu aumento na direção oposta (Morrish 1983).

A magnetização na ausência de campo é denominada *magnetização remanescente* M_R . Ao aplicar-se um campo externo na direção inversa, a magnetização remanescente é eliminada efetuando-se a desmagnetização. O valor do campo desmagnetizante que reduz a zero a magnetização é denominado *campo coercitivo* H_c . Os materiais podem ser classificados, segundo o campo coercitivo, em materiais duros (H_c altos) e materiais macios (H_c baixo).

Um material magnético permanente ideal possui alta magnetização remanescente M_R e alto campo coercitivo H_c . O produto $(MH)_{\text{máx}}$, obtido no segundo quadrante, é uma caracterização da qualidade do material magnético permanente, os quais são de grande utilidade quando requer-se campos estáveis relativamente pequenos (como para um padrão de calibração).

Quanto à questão dos domínios, há ainda um outro aspecto a ser mencionado. Domínios, em geral, “nucleam espontaneamente” em todos materiais ferromagnéticos na tentativa de reduzir sua energia magnetostática. Apesar de que dentro das regiões de domínios existe uniformidade completa, nas fronteiras entre domínios apresentam-se regiões um pouco diferenciadas em seus contornos (identificadas como paredes dos domínios). A ocorrência dessas configurações será determinada pela condição de escolha de um estado de menor energia. Em amostras massivas (bulk) a minimização da energia produz um grande número de domínios nos quais os spins estão alinhados por intensas forças de troca. Ao longo das paredes (paredes de Bloch) a orientação dos spins de um domínio muda para o domínio vizinho girando em torno de um eixo perpendicular ao plano da parede. Em filmes, devido a geometria bidimensional, outros tipos de paredes são formadas (a mais comum é a parede de Neel que ocorre, geralmente em filmes muito finos)

nesta configuração os spins giram continuamente em torno de um eixo no plano da parede, na direção de um dado domínio para a do domínio vizinho.

A magnetização, nos materiais magnéticos, ocorre ao longo de direções cristalográficas preferencias denominadas *direções fáceis* (ou *eixos fáceis*) de magnetização. Tentar modificar essa direção, ou seja, magnetizar o material ao longo de outra direção (*direção difícil*) requer uma energia extra por unidade de volume denominada *energia de anisotropia* (Soohoo 1965). Desta forma, as curvas de magnetização estarão diretamente relacionadas à dependência das constantes de anisotropia dos materiais em relação a suas estruturas cristalinas.

Neste trabalho utilizamos um VSM com sensor Hall que se encontra disponível no Laboratório de Magnetismo do IF-UFRGS, para obter as curvas de histerese das nossas amostras. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente procurando observar a constância da frequência e, dentro do possível, o tamanho e posição das amostras utilizadas.

Uma representação esquemática do equipamento (sem o sensor Hall) pode ser observada na figura 4.9 a seguir, onde estão salientados os principais componentes do magnetômetro.

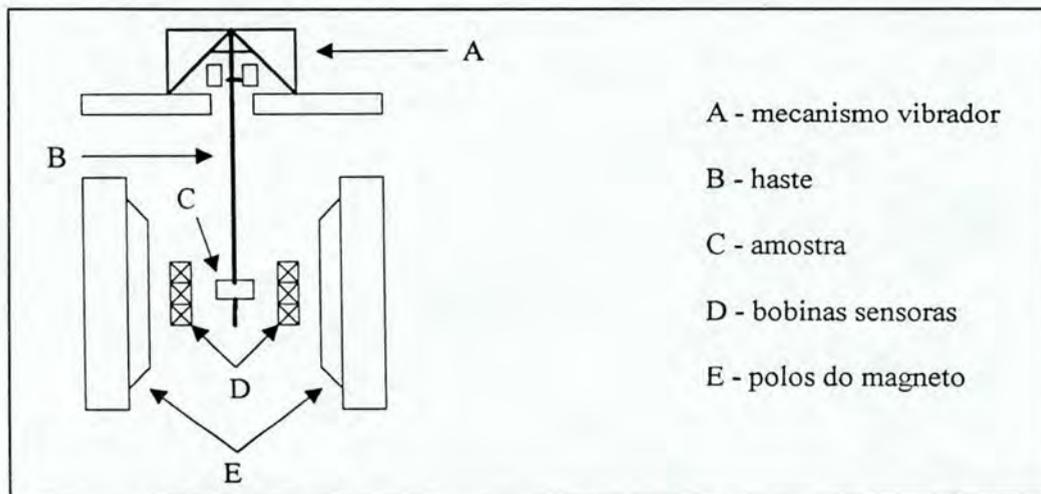


Figura 4.9: Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

A calibração do equipamento é feita usando uma amostra onde os valores para a magnetização de saturação, massa e volume são bem conhecidos. Assim, obtemos o fator de calibração, relacionando magnetização de saturação e sinal medido.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos com as quatro técnicas empregadas, seguidos de suas análises e discussões, bem como comparações entre estes e teorias e previsões apresentadas em capítulos anteriores.

Na seção 5.1 são mostrados, inicialmente, os resultados de raios-X em baixo ângulo das amostras como depositadas. Estes resultados permitem determinar as modulações e espessuras totais dos filmes confeccionados possibilitando o confronto com os valores nominais projetados. Além disso, a observação da quantidade e “qualidade” dos picos presentes, fornece indicações sobre o perfil e características das interfaces dos filmes.

Em seguida, ainda dentro desta seção, apresentamos difratogramas de raios-X em alto ângulo. Com estes resultados foi possível acompanhar o comportamento evolutivo das fases elementares de Fe e Zr presentes nos filmes com o tempo de tratamento térmico e, sobretudo, caracterizar a esperada formação da fase amorfa.

Em 5.2 apresentamos alguns dos espectros RBS obtidos para nossas amostras. Isto permite observar o aspecto das nossas multicamadas quanto aos elementos presentes, número de camadas e possível mistura, antes e após ter sido processado algum tratamento térmico.

Em 5.3 apresentamos os espectros Mössbauer. Com os resultados obtidos através da espectroscopia Mössbauer podemos, fundamentalmente, observar a formação e evolução das fases presentes. Ainda, através desses resultados é possível obter as frações das fases formadas (suas quantidades em relação ao espectro total), as quais podem ser empregadas para quantificar taxas de crescimento utilizadas na descrição da cinemática da reação segundo os modelos conhecidos.

Em 5.4 apresentamos os resultados obtidos através da magnetometria. Podem ser observadas aí curvas de histerese, das amostras como depositadas e para alguns tempos de tratamentos, para as três séries. Apesar dos diferentes comportamentos apresentados por essas curvas em cada série, neste trabalho analisamos somente a grandeza magnetização de saturação (M_s , descrita na seção 4.2.4 - ver fig.4.8), da qual obtemos

informações sobre a cinética das reações (semelhantemente à espectroscopia Mössbauer, como será explicado em seguida).

Dentre as medidas realizadas selecionamos, para cada uma das técnicas, o conjunto de espectros, em cada série, que julgamos mais significativo para observação e confronto dos resultados.

5.1 A difratometria de raios-X

Raios-X em baixo ângulo

Como descrito em 4.2.1, na difração em baixo ângulo de filmes finos multicamadas os picos de Bragg que surgem devem-se ao espalhamento na estrutura periódica dos mesmos. Portanto, identificar os picos presentes num difratograma em baixo ângulo, tomando suas posições angulares e aplicando-as na equação da lei de Bragg, fornece-nos o valor da correspondente modulação característica do filme.

A utilização de difração de raios-X em baixo ângulo a fim de verificar as modulações e espessuras totais dos filmes só será possível enquanto não houver sido processada ainda nenhuma reação entre camadas. Portanto ela deve ser feita em amostras como depositadas. Baixo ângulo em amostras tratadas termicamente perderia essa função, pois a reação e mistura dos elementos acabam com a estrutura de camadas como dispostas inicialmente.

Os resultados de raios-X em baixo ângulo para as amostras como depositadas para as três séries estão mostrados na figura 5.1 (por questões de visualização os difratogramas são apresentados com o eixo das ordenadas em escala logarítmica).

A partir da figura, indexando picos de Bragg de ordens diferentes (os quais encontram-se identificados), determinamos os valores (os quais passamos a denominar valores “reais”) para as modulações das nossas multicamadas. Os valores reais encontrados são:

$$\Lambda = 84 \text{ \AA} \text{ para a série 1,}$$

$$\Lambda = 158 \text{ \AA} \text{ para a série 2, e}$$

$$\Lambda = 252 \text{ \AA} \text{ para a série 3.}$$

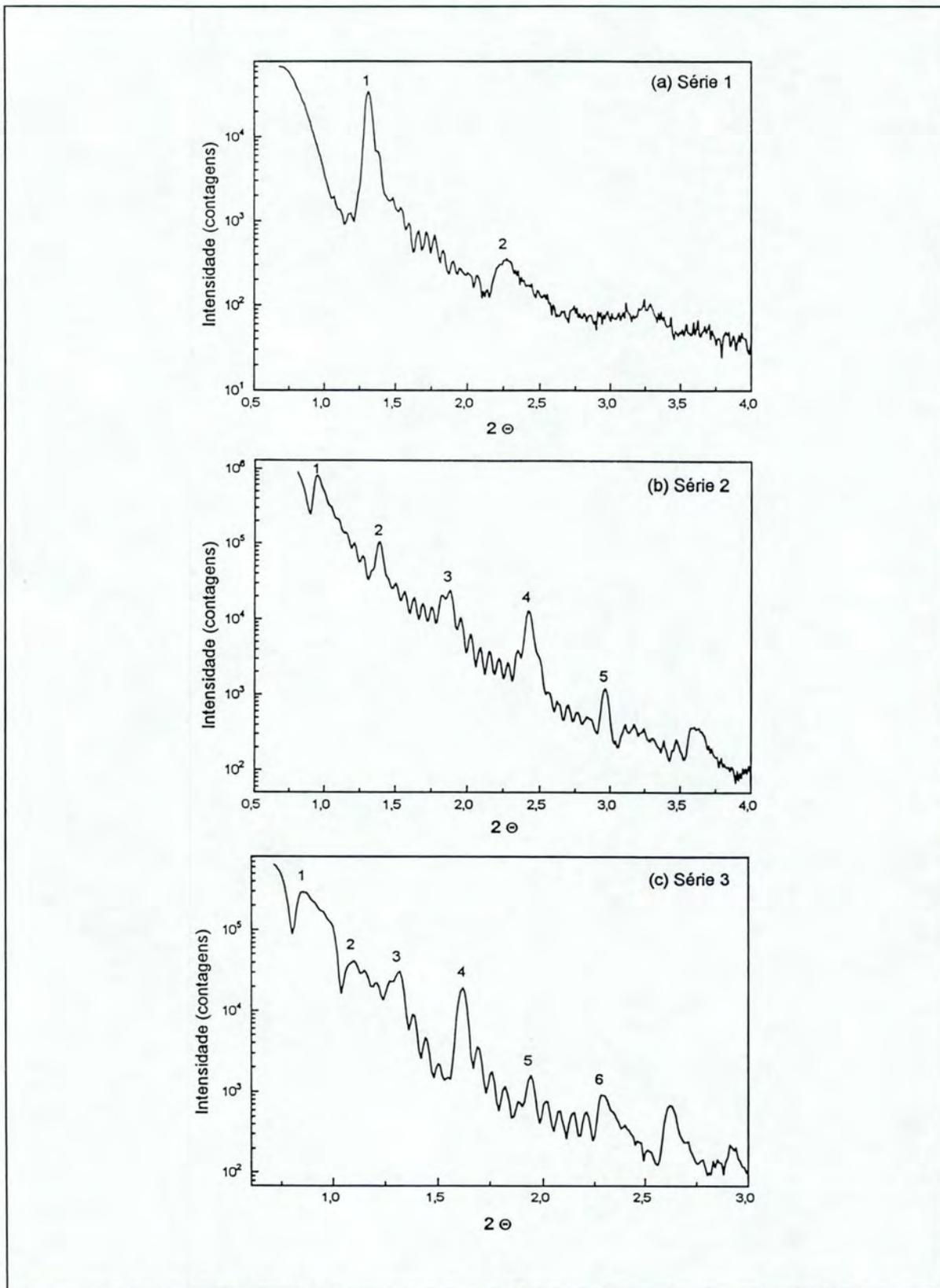


Figura 5.1: Difratogramas de raios-X em baixo ângulo para as amostras como depositadas (a) série 1, (b) série 2 e (c) série 3.

Os quais, comparados aos valores nominais projetados (75 Å, 150 Å, 240 Å, respectivamente) revelam uma boa aproximação. As diferenças observadas entre os dois conjuntos de valores podem ser devidas, essencialmente, a erros (pequenos desvios) nas espessuras nominais das camadas depositadas, e também, a algum eventual deslocamento das interfaces em decorrência de alguma difusão (mistura) já durante a deposição (o que efetivamente ocorre, segundo veremos adiante nos resultados da espectroscopia Mössbauer). Deposição de filmes a baixa temperatura, poderia provavelmente, resolver esse problema, no entanto tal procedimento ainda não está disponível em nosso Instituto.

Indexando as franjas de Kiessig que aparecem entre os picos de Bragg para cada uma das séries e utilizando o procedimento descrito na seção 4.2.1 (ver equação 4.3), determinamos as espessuras totais das nossas multicamadas:

$$\Phi_T = 1500 \text{ \AA} \quad \text{para a série 1,}$$

$$\Phi_T = 1337 \text{ \AA} \quad \text{para a série 2, e}$$

$$\Phi_T = 1370 \text{ \AA} \quad \text{para a série 3.}$$

Comparando aos valores projetados (que eram de 1200 Å para todas as séries) verificamos um maior desvio no valor da série 1, o que nos leva a inferir que o controle de pequenas espessuras de deposição é bem mais crítico e sujeito a erros. Ainda, outro fator que pode contribuir para os desvios observados, é a possível presença de rugosidades¹ entre as interfaces das multicamadas, as quais surgem durante a deposição dos filmes em função, essencialmente, das características do equipamento e condições de deposição (novamente, deposição a baixa temperatura poderia resolver este problema). A influência da presença de rugosidades na determinação das modulações dos filmes será tanto mais crítica quanto menor forem as espessuras dos mesmos (este poderia ser o caso da nossa série 1).

Assim, a qualidade dos filmes em função da “definição” das interfaces é outra análise permitida pela difração de raios-X em baixo ângulo. Essencialmente podemos dizer que: (i) quanto menos picos de Bragg aparecerem pior são as definições das interfaces entre os períodos que compõem a estrutura multicamada; (ii) quanto menos franjas de Kiessig aparecerem pior é a definição da interface entre o filme e substrato; e, (iii) redução rápida na intensidade dos picos de Bragg indicam que as interfaces não são abruptas entre períodos consecutivos da multicamada (quanto menos abruptas as interfaces, mais rápida é a queda nas intensidades e mais largos os picos).

¹Rugosidades podem ser entendidas como pequenas “indefinições” nas interfaces: interfaces perfeitas (e abruptas) não apresentariam rugosidades.

Segundo estas três considerações podemos inferir que nossas amostras (com uma pequena ressalva para a série 1, onde vemos somente dois picos de Bragg com rápida redução na intensidade, e poucas franjas de Kiessig) apresentam interfaces entre períodos e entre filme e substrato bastante bem definidas com, provavelmente, pouca rugosidade.

E, de uma forma geral, segundo os valores reais encontrados para as modulações e espessuras totais, nossos filmes correspondem aos valores projetados. Finalmente, cabe mencionar que dentre as várias séries de amostras produzidas, estas, aqui mostradas, foram as que apresentaram melhor comportamento em relação a valores projetados e definição das interfaces, sendo então escolhidas para dar prosseguimento ao trabalho.

Raios-X em alto ângulo

Os difratogramas em alto ângulo foram todos medidos de 20° a 85° na geometria Bragg-Brentano (θ -2 θ), sendo que os resultados para as amostras como depositadas e para alguns tempos de tratamento, para as três séries, encontram-se na figura 5.2.

Na figura o intervalo angular vai de 25° a 55°, pois fora dessa região não há presença de picos de difração. Da esperada gama de picos possíveis de difração apenas um de cada elemento Fe e Zr aparece no difratograma, o que é comum em amostras do tipo filme fino (como havíamos salientado em 4.2.1) onde usualmente existe alguma orientação preferencial, de modo que não serão identificadas (não irão aparecer) todas as linhas características dos elementos e/ou fases presentes.

Nos espectros das amostras como depositadas e nos primeiros tempos de tratamento (veja Série 1 / como depositada, Série 2 / 15 min e Série 3 / 15 min, na figura 5.2) encontram-se os picos referentes aos elementos puros Fe e Zr.

Para tratamentos térmicos posteriores observa-se, nas três séries, uma redução na intensidade dos picos, o que indica o consumo das fases elementares (devido a reação). Observa-se também em todas as séries, o surgimento de um espectro padrão amorfo: as linhas correspondentes ao Fe e ao Zr vão desaparecendo dando lugar a um só pico extremamente largo (“espalhado”) como é característico dos sistemas desordenados.

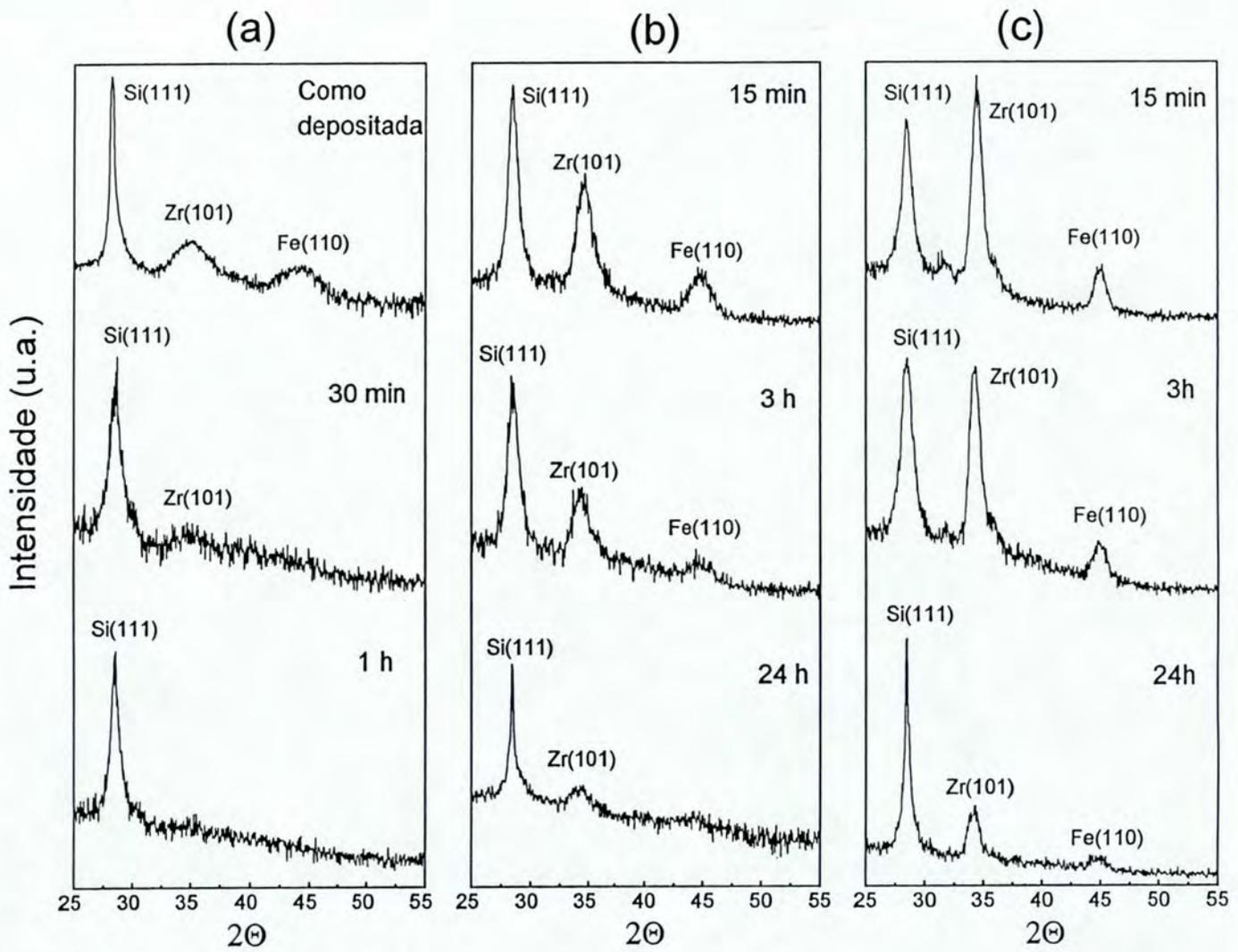


Figura 5.2: Difratoogramas de raio-X em alto ângulo para (a) série 1, (b) série 2 e (c) série 3, evidenciando o comportamento evolutivo dos filmes com os tratamentos térmicos.

Os resultados indicam que nossos filmes, constituídos de Fe e Zr, devido aos tratamentos térmicos, reagirão formando fase amorfa.

5.2. A espectroscopia de retroespalhamento Rutherford

A figura 5.3 mostra espectros RBS obtidos para nossas multicamadas. Procuramos através dos espectros mostrados estabelecer a comparação entre os espectros de amostras tratadas termicamente em tempos nos quais a amorfização, ao menos parcialmente, já ocorreu (como mostrado por Paesano 1993).

A partir dos espectros das amostras como depositadas, no lado de maior energia, que corresponde ao elemento Zr, tomando, por exemplo, o espectro da série 2, enumerando os picos da direita para esquerda contamos inicialmente 4 picos que correspondem às 4 camadas mais externas de Zr. Depois temos 4 picos centrais, maiores que os demais, que correspondem aos quatro últimos picos de Zr superpostos aos quatro primeiros do Fe (de fato, o último pico na região central é um pouco mais alto que os demais, porque há uma ligeira sobreposição também do 5º pico do Fe). Finalmente, os três últimos picos, na região de menor energia correspondem às três camadas mais internas do Fe. Perfazem-se assim as 8 camadas de Zr e as 8 de Fe nominalmente depositadas.

Da mesma forma, observando o espectro da série 3 como depositado, observamos os 5 picos de Zr e os 5 do Fe (com a superposição de dois picos no centro do espectro), os quais correspondem as cinco camadas nominalmente depositadas de cada elemento. Uma vez que as espessuras das camadas individuais são maiores nesta série, e portanto temos um menor número de camadas, a resolução em energia do equipamento possibilita uma melhor definição dos picos.

Na série 1, no entanto, como temos camadas muito finas e conseqüentemente um número grande das mesmas, a observação da estrutura de camadas não é possível.

Voltando para a série 2, agora para o espectro da amostra tratada por 1 hora, observa-se claramente um perfil RBS modificado (perdeu-se a estrutura de camadas) o qual evidência a ocorrência de reação (mistura) promovido pelo tratamento térmico (no caso, formação de fase amorfa). As modificações mais pronunciadas encontram-se na parte anterior do espectro (região de baixa energia), mostrando que o Fe é o elemento de

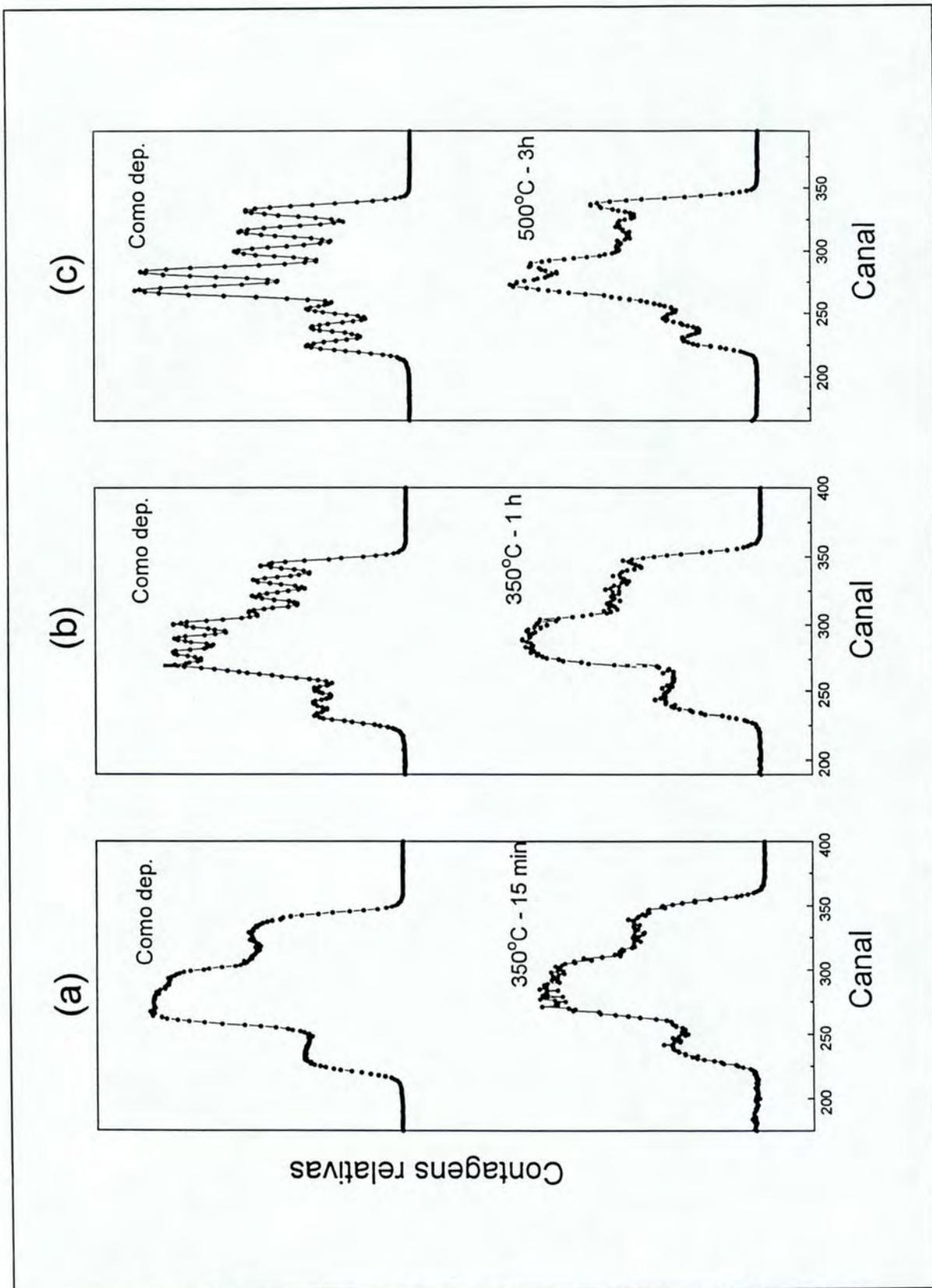


Figura 5.3: Espectros RBS para amostras como depositadas e com tratamentos térmicos na (a) série 1, (b) série 2 e (c) série 3.

mobilidade predominante na reação. O filme começa a apresentar um padrão mais homogêneo “perdendo” a estrutura de camadas (começa a haver uma “uniformização” da concentração).

O mesmo comportamento é verificado para a série 3 tratada, agora, a 500°C por 3 horas². Ou seja, fica claramente evidenciada a modificação devido a reação, que tende a uma homogenização da amostra.

Para série 1, uma vez que já não podíamos observar qualquer caráter estrutural na amostra como depositada, também não será possível em outros espectros.

Finalmente, pode-se observar também a partir dos espectros da figura 5.3, que mesmo no caso de tratamentos a temperaturas maiores que 350°C (veja série 3 espectro tratado 500°C/3 h) não ocorre reação com o substrato, somente há reação (mistura) entre as camadas (o sinal correspondente à camada de Fe mais interna não sofre alteração/deslocamento nas amostras tratadas termicamente em relação as como depositadas).

5.3. A espectroscopia Mössbauer

Como ressaltado no final da seção 4.2.3, os espectros Mössbauer de nossas amostras foram obtidos com uma velocidade reduzida (cerca de 4mm/s), suficiente para conter as 4 linhas mais internas do Fe (linhas 2,3,4,5) e importante para a melhor resolução da parte central do espectro, onde localizam-se os sítios referentes às fases formadas em nossos filmes.

As figuras 5.4, 5.5 e 5.6 mostram alguns espectros que correspondem, respectivamente, às séries 1, 2 e 3. Todos espectros experimentais, com exceção dos referentes às amostras como depositadas, foram ajustados utilizando dois desdobramentos quadrupolares, além do campo de Fe: um que corresponde a uma fase amorfa, e outro a uma fase solução sólida de Fe em Zr. Ambas fases foram previamente identificadas, através de seus parâmetros hiperfinos, por Paesano (1991), com base em dados coletados na literatura. Nas amostras como depositadas, adicionado à contribuição preponderante do

²Apesar de todas medidas terem sido realizadas em amostras tratadas a 350°C, como proposto no início do trabalho, resolvemos apresentar este resultado de um tratamento a 500°C pois, uma vez que nesta temperatura tem-se verificado total amorfização de filmes Fe-Zr mesmo com espessuras maiores, a homogenização fica mais evidenciada.

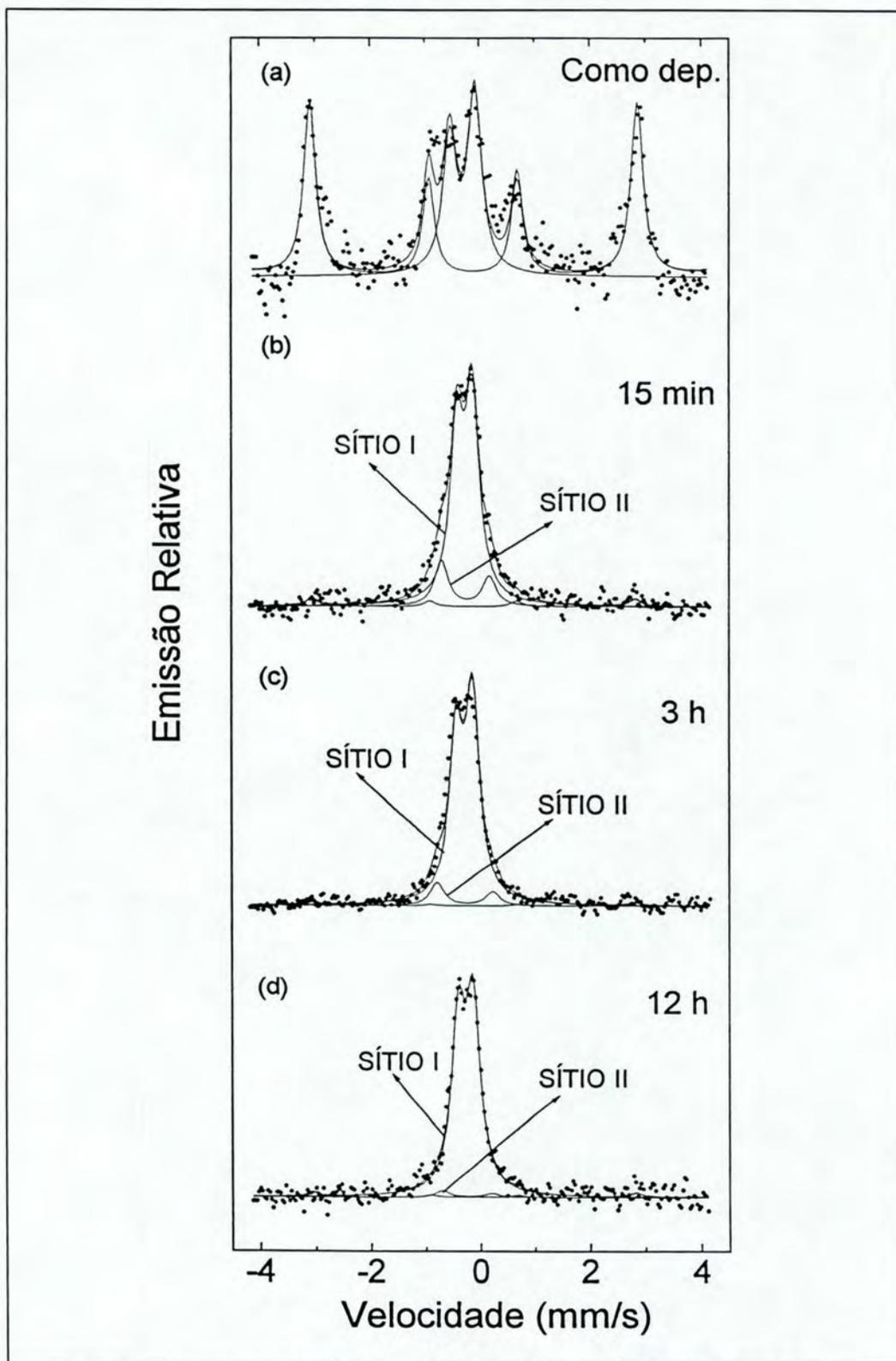


Figura 5.4: Espectros Mössbauer para amostras da série 1 (a) como depositada, (b) 350°C/15 min, (c) 350°C/3h e (d) 350°C/12h.

Emissão Relativa

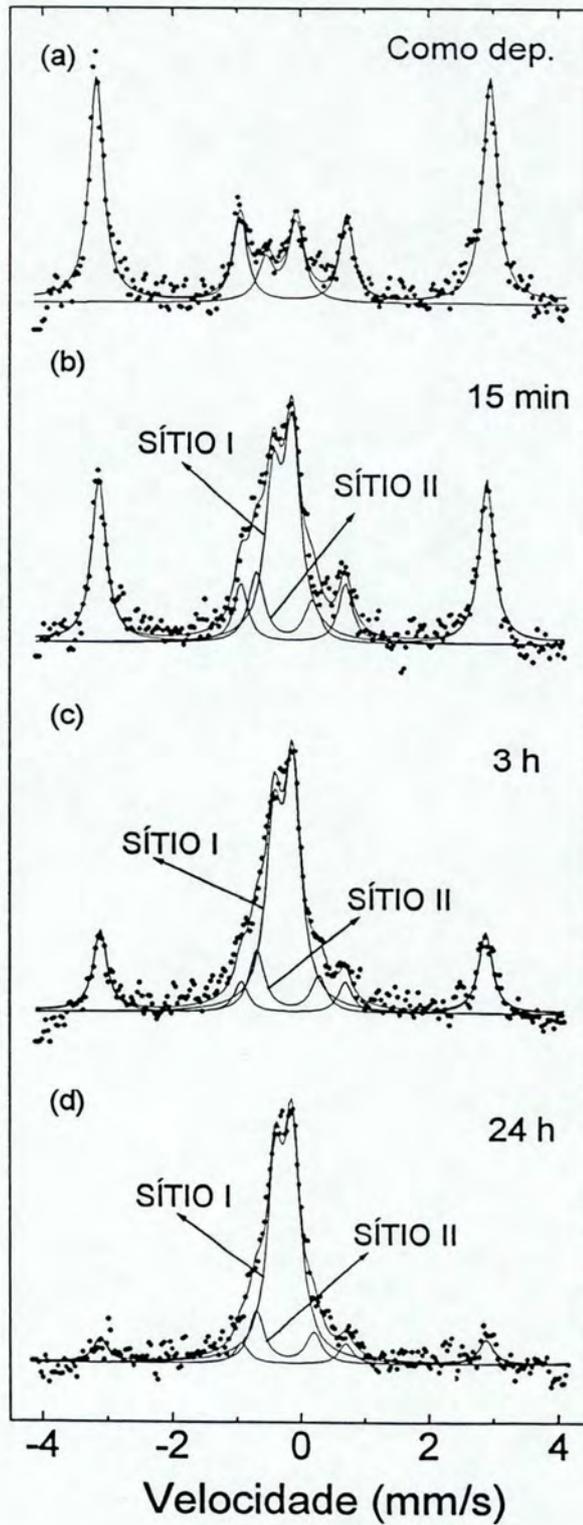


Figura 5.5: Espectros Mössbauer para amostras da série 2 (a) como depositadas, (b) 350°C/15min, (c) 350°C/3h e (d) 350°C/24h.

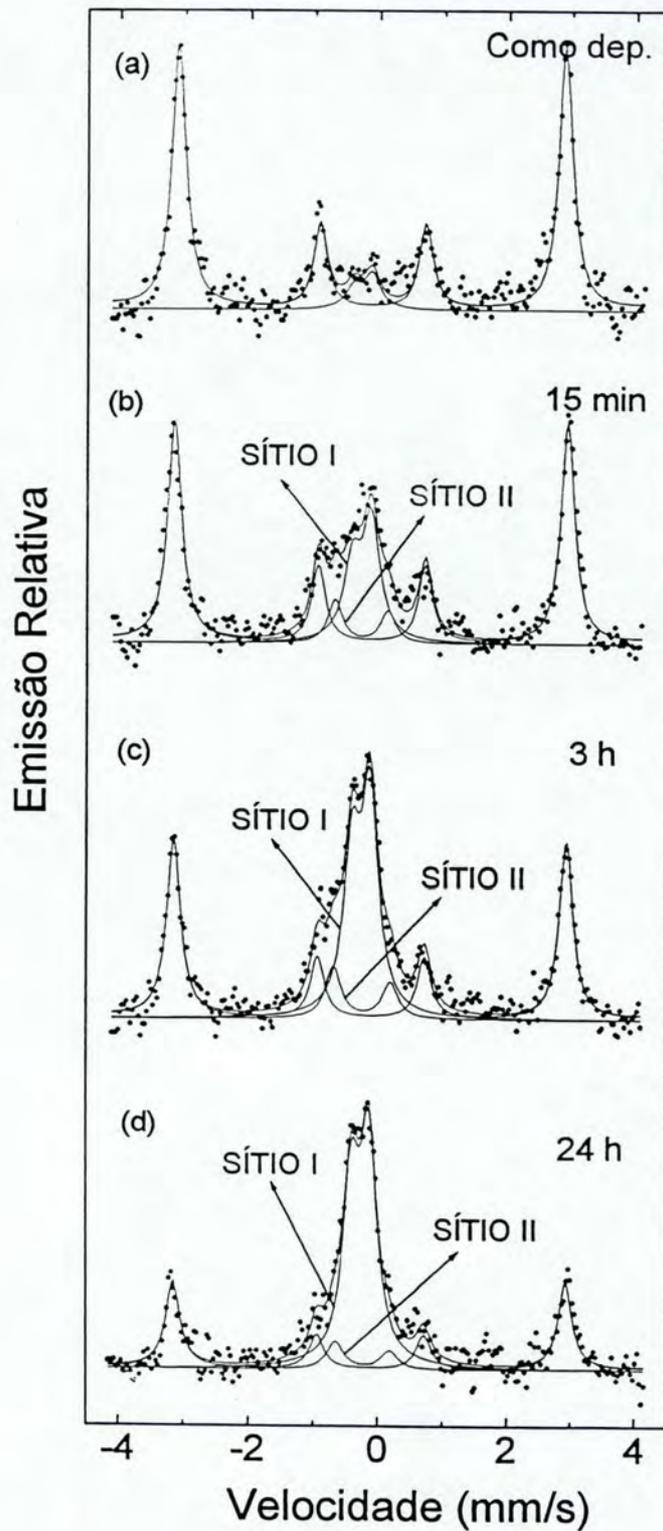


Figura 5.6: Espectros Mössbauer para amostras da série 3 (a) como depositada, (b) 350°C/15min, (c) 350°C/3h e (d) 350°C/24h.

campo do Fe, já temos um quadrupolo pouco definido, que se deve a uma pequena mistura ocorrida já na deposição.

Essa mistura, como pode ser vista nas figuras 5.4a, 5.5a e 5.6a, é mais acentuada na série 1 (fig. 5.4a), onde temos as camadas mais finas. Isto já pode ser interpretado como um indicativo de que a “velocidade” da reação estaria relacionada à espessura das camadas, ou melhor, à modulação dos filmes.

Esse comportamento fica bem evidenciado quando observamos e comparamos a evolução dos espectros com o tempo de tratamento térmico nas três séries:

(i) partindo das amostras como depositadas (onde o sítio do Fe é predominante), com os tratamentos térmicos surgem dois sítios que correspondem à fase amorfa de Fe-Zr (a-FeZr), a qual identificamos por SÍTIO I, e à solução sólida de Fe em Zr (α -Zr(Fe)), a qual identificamos por SÍTIO II;

(ii) o comportamento evolutivo da reação pode ser claramente observado nos espectros através do aumento do SÍTIO I (que corresponde à formação crescente da fase amorfa) e correspondente diminuição do sítio do Fe (veja a sequência de espectros para cada série nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6).

Verifica-se deste modo que a “velocidade” da reação, no que se refere a “quantidades” de fases formadas, está realmente associada às modulações dos filmes.

Em todos espectros, nas três séries, a contribuição da fase solução sólida para o espectro total não é muito significativa. Na série 1 ela parte de aproximadamente 15% no primeiro tempo de tratamento, ficando em torno de 3% no final da reação. Já nas séries 2 e 3, a contribuição dessa fase mantém-se aproximadamente constante, em torno de 11% para a série 2 e 6% para a série 3.

Na tabela 5.1, a seguir, encontram-se os parâmetros hiperfinos utilizados nos ajustes dos espectros referentes aos SÍTIOS I e II, juntamente com as respectivas áreas dos três subespectros em relação aos espectros totais (essa relação define o que chamamos *fração de fase*), estando também identificados, os valores médios desses parâmetros com os seus erros dentro da resolução experimental. Relativamente as áreas expressas em porcentagem, estima-se um erro $< 3\%$ nos valores encontrados.

Pode-se observar da tabela que:

(i) os valores médios dos parâmetros hiperfinos do SÍTIO I, referentes à fase amorfa, mantém-se aproximadamente constantes nas três séries, donde se conclui que eles correspondem todos à uma única e mesma fase amorfa;

Tabela 5.1: Parâmetros hiperfinos dos espectros e correspondentes áreas relativas para as amostras da (a) série 1, (b) série 2 e (c) série 3.

(a) SÉRIE 1

FASE ⇒	α - Fe	SÍTIO I [a - FeZr]			SÍTIO II		
TEMPO	ÁREA	δ(mm/s)	ΔEQ(mm/s)	ÁREA	δ(mm/s)	ΔEQ(mm/s)	ÁREA
15 min	10%	-0.15	0.28	75%	-0.14	0.88	15%
30 min	6%	-0.16	0.29	83%	-0.14	0.88	11%
1 h	4%	-0.15	0.29	89%	-0.06	0.83	7%
3 h	4%	-0.17	0.30	87%	-0.16	1.02	9%
12 h	6%	-0.15	0.27	91%	-0.14	0.90	3%
Valores médios⇒		-0.16±0.02	0.29±0.02		-0.13±0.04	0.90±0.07	

(b) SÉRIE 2

FASE ⇒	α - Fe	SÍTIO I [a - FeZr]			SÍTIO II		
TEMPO	ÁREA	δ(mm/s)	ΔEQ(mm/s)	ÁREA	δ(mm/s)	ΔEQ(mm/s)	ÁREA
15 min	59%	-0.16	0.29	31%	-0.14	0.88	10%
30 min	51%	-0.17	0.30	38%	-0.13	0.85	11%
1 h	47%	-0.16	0.27	41%	-0.16	0.86	12%
3 h	41%	-0.16	0.29	48%	-0.09	0.97	11%
12 h	29%	-0.16	0.27	57%	-0.14	0.96	14%
18 h	32%	-0.15	0.29	60%	-0.12	1.01	8%
24 h	28%	-0.16	0.27	60%	-0.13	0.99	12%
Valores médios⇒		-0.16±0.02	0.28±0.02		-0.13±0.02	0.93±0.07	

(c) SÉRIE 3

FASE ⇒	α - Fe	SÍTIO I [a - FeZr]			SÍTIO II		
TEMPO	ÁREA	δ(mm/s)	ΔEQ(mm/s)	ÁREA	δ(mm/s)	ΔEQ(mm/s)	ÁREA
15 min	75%	-0.16	0.29	19%	-0.16	0.82	6%
30 min	69%	-0.17	0.29	22%	-0.15	0.84	9%
1 h	68%	-0.17	0.28	25%	-0.15	0.85	7%
3 h	61%	-0.15	0.27	32%	-0.14	0.88	7%
6 h	58%	-0.16	0.30	36%	-0.14	0.88	6%
12 h	53%	-0.16	0.28	42%	-0.16	0.88	5%
18 h	50%	-0.15	0.27	44%	-0.09	0.94	6%
24 h	46%	-0.16	0.27	49%	-0.12	0.84	5%
Valores médios⇒		-0.16±0.02	0.28±0.02		-0.14±0.02	0.87±0.04	

(ii) os valores médios dos parâmetros hiperfinos do SÍTIO II, apesar das pequenas variações (as quais estão relacionadas a pequenas variações na concentração de Fe presente na solução) definem a existência da solução sólida α -Zr(Fe) nas três séries.

Como nosso principal interesse neste trabalho é o estudo da cinética de formação da fase amorfa, vamos tomar os valores das áreas relativas dessa fase, obtidos a partir dos ajustes (5ª coluna da tabela 5.1), e montar o gráfico **fração de fase amorfa** x $\sqrt{\text{tempo}}$ (tempo de tratamento térmico) para cada uma das séries (veja figura 5.7). Nessa figura, os pontos correspondem aos valores da tabela, enquanto que as retas desenhadas foram colocadas somente como auxílio para visualização (elas não representam um “fitting” dos pontos).

Observando a figura 5.7 verificamos, para as séries 2 e 3, a existência de três intervalos distintos de crescimento da fração amorfa (que passamos a chamar “regimes”), os quais estão representados pelos três segmentos de reta traçados e que correspondem aos intervalos de tempo: até cerca de 2h, até 15h e tempos a partir de 15h. Nos dois primeiros regimes o crescimento é linear com $t^{1/2}$ apresentando apenas, dentro de cada uma das séries, “taxas” um pouco diferentes, mas de comportamentos semelhantes de uma série para outra. O terceiro regime mostra, para a série 2 uma saturação no crescimento da fase amorfa em torno de 60%, e para a série 3 uma tendência à saturação. Essa saturação, em ambos os casos, indica o final da reação de modo que mesmo para tratamentos maiores não ocorrerá mais formação de amorfo.

Para a série 1, conforme vemos na figura 5.7, o comportamento evolutivo da fração amorfa é um pouco diferente. Identificamos aqui, basicamente, dois regimes de crescimento: o primeiro linear com $t^{1/2}$, até cerca de 1 h; e, o segundo a partir daí, já apresentando uma tendência à saturação. A formação de fase amorfa nesta série além de acontecer de forma mais “rápida”, atinge um valor de saturação mais alto (ela parte de 75% em área já no primeiro tratamento, chegando a cerca de 90% no final da reação).

Como sugerem Gösele e Tu (1982), Paesano et al. (1991) e Herr et al. (1994), o crescimento da camada amorfa é controlado por difusão (varia linearmente com $t^{1/2}$) possuindo um perfil de crescimento planar que pode ser descrito conforme o modelo pictórico apresentado na seção 2.4, o qual descreve bem, em nosso caso, o comportamento das séries 2 e 3.

Assim, os valores de taxas de crescimento da fase amorfa obtidos através

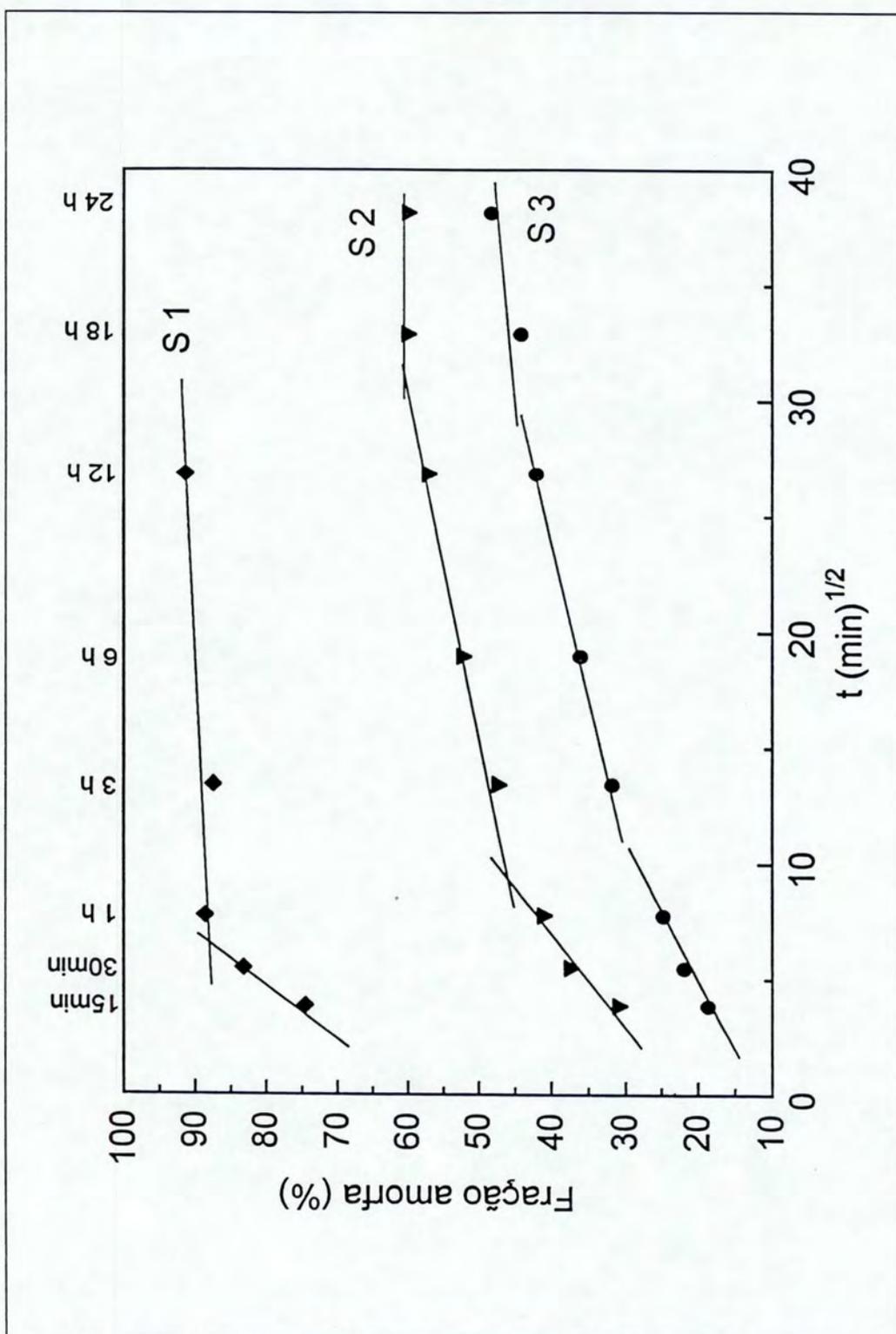


Figura 5.7: Evolução da fração espectral da fase amorfa nas três séries de amostras em função do tempo de tratamento.

dos resultados expressos na figura 5.7, apesar de não serem uma medida direta da camada crescida (eles estão relacionadas a frações em área), podem ser empregados para determinar, por exemplo, a constante de difusão na fase em questão, a qual está diretamente relacionada ao fluxo de átomos através das interfaces (veja equação 2.6 na seção 2.4 sobre modelos de crescimento), quando conhecidas as concentrações de equilíbrio envolvidas.

Basicamente, através dos resultados da espectroscopia Mössbauer, pudemos verificar que diferentes modulações terão diferentes valores de taxas de crescimento, porém de comportamentos semelhantes, conforme observado, em especial, para as séries 2 e 3. Modulações muito pequenas, no entanto, apresentam algumas modificações na cinética da reação.

Além disso, dentro da resolução da técnica, podemos dizer que ocorre a formação de somente uma fase amorfa. A separação da fase amorfa em duas fases de concentrações distintas, como sugerido por Krebbs et al. (1987), não foi por nós evidenciada em nenhuma das séries.

5.4. A magnetometria

Uma amostra qualquer atinge a magnetização de saturação quando, em virtude do campo aplicado, seus momentos magnéticos estiverem todos alinhados. Em nossos filmes como depositados, toda e qualquer contribuição para a magnetização das amostras provém do Fe (Zr não é um elemento magnético). Com os tratamentos térmicos, conforme vimos através da difração de raios-X em alto ângulo e dos resultados de CEMS, a reação se processa com o consumo dos materiais elementares e formação em “grande” escala de fase amorfa. Essa fase amorfa é uma fase paramagnética, e como o Fe (o material magnético) está sendo consumido, a magnetização de saturação irá diminuir.

Assim, o comportamento da magnetização de saturação para as amostras tratadas em diversos tempos, poderá ser apreciado como um meio de informação sobre a evolução da reação nos filmes.

Na figura 5.8 encontram-se as curvas de histerese referentes as três séries, plotadas em função da magnetização de saturação e do campo aplicado. Apesar das curvas apresentarem diferentes comportamentos, por exemplo, frente a intensidade do campo coercitivo H_c , neste trabalho, pelos motivos expostos acima, nos ocupamos somente com a

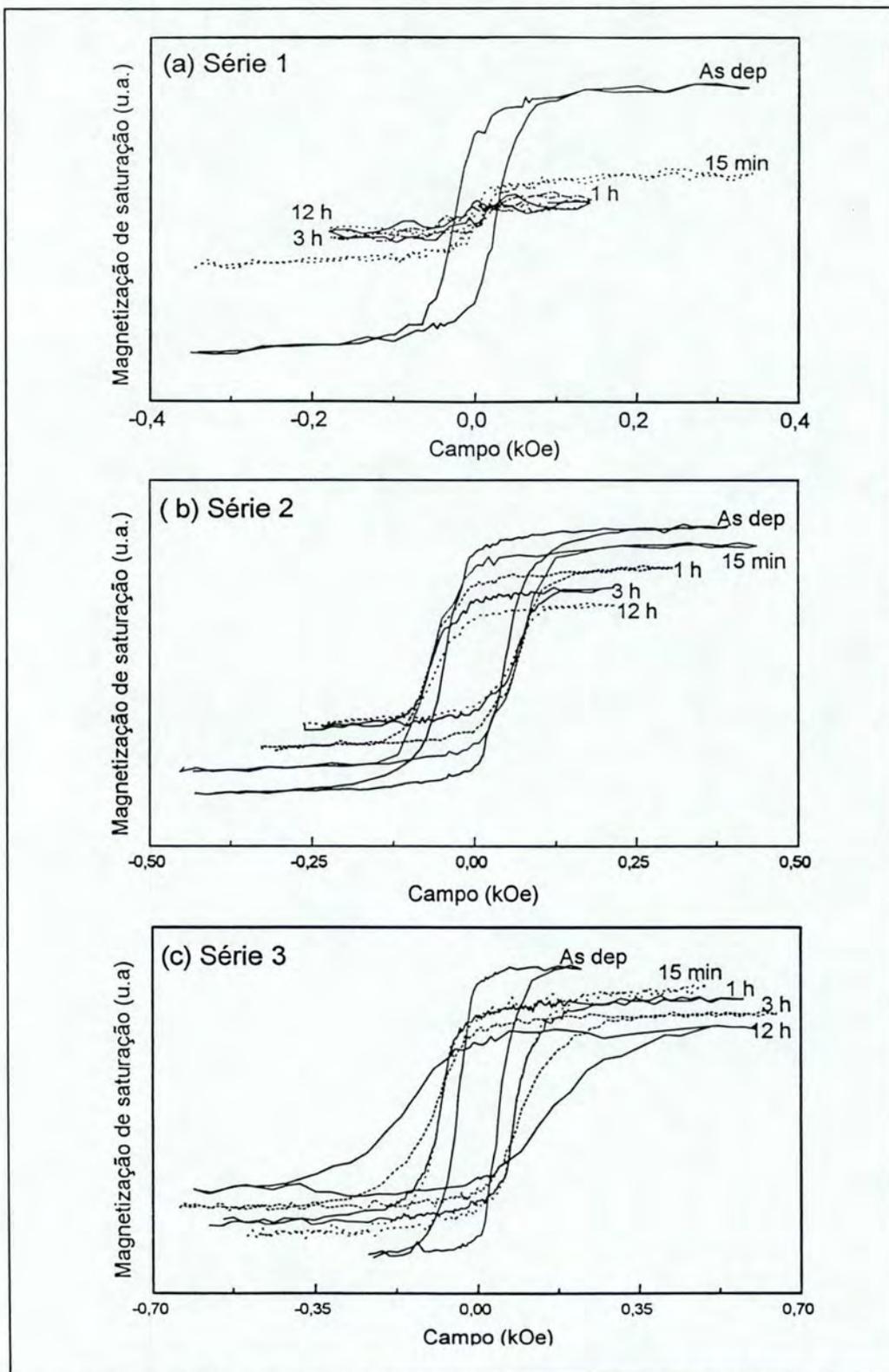


Figura 5.8: Curvas de histerese para diversas amostras da (a) série 1, (b) série 2 e (c) série 3.

análise da grandeza magnetização de saturação, a qual pode ser usada para quantificar a cinética da reação. É interessante comentar aqui que Stobiecki et al. (1989), utiliza, também, medidas de momento magnético para obter constantes de difusão em multicamadas Co-Zr que amorfizam via reação de estado sólido.

A figura 5.8 revela, para as três séries, um mesmo tipo de comportamento: com o aumento do tempo de tratamento, a magnetização de saturação vai diminuindo. Plotando a magnetização de saturação em função de $t^{1/2}$, semelhantemente ao que foi feito com as frações amorfas na espectroscopia Mössbauer, podemos observar o comportamento evolutivo da grandeza magnetização de saturação (veja a figura 5.9). Novamente, as retas aqui desenhadas, foram colocadas apenas para servir de auxílio na visualização.

Observando a figura, verificamos a presença de “regimes” semelhantes, frente aos intervalos de tempo e comportamentos, aos observados na figura 5.7 obtida a partir dos resultados Mössbauer (estes resultados foram parcialmente publicados em Brückmann et al. 1995). Aqui “aparentemente” o comportamento é inverso, isto é, as “curvas” estão decrescendo, no entanto, devemos lembrar que o crescimento da fase amorfa implica justamente em diminuição da magnetização de saturação. Portanto não há nenhuma incongruência dos resultados. Ainda, comparando os “regimes”, nas três séries, obtidos por CEMS e magnetometria observamos exatamente o mesmo tipo de comportamento em todos intervalos, o que demonstra a equivalência dos resultados.

Portanto as medidas de magnetometria também podem ser utilizadas para quantificar taxas de crescimento da fase amorfa e obter informações, tal como na espectrometria Mössbauer.

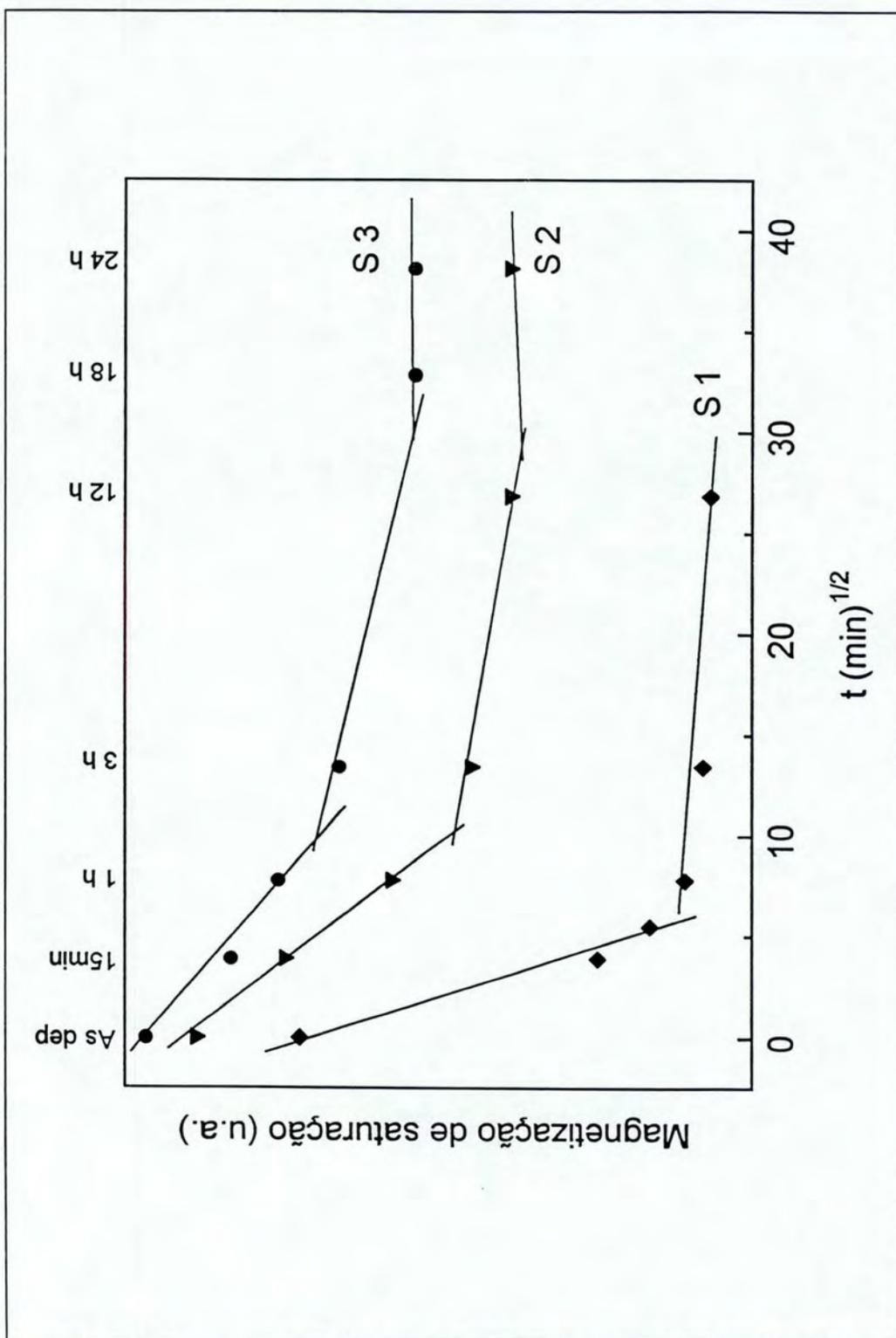


Figura 5.9: Evolução da magnetização de saturação nas três séries em função do tempo de tratamento.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Os resultados deste trabalho podem ser resumidos na seguinte conclusão geral: a RES, em filmes finos multicamadas de Fe-Zr com diferentes modulações, processada via tratamentos térmicos a 350⁰C em tempos que variam entre 15min e 24h, leva à formação de somente uma fase amorfa independente da modulação. Não obtivemos nenhum indicativo experimental, ou através de cálculos para a energia livre G, da coexistência de duas fases amorfas tal como sugerida por Krebs et al. (1987).

Em nosso sistema o Fe é a “espécie” que se move predominantemente (como pudemos observar, há maior alteração nos espectros RBS no lado de menor energia que corresponde às camadas do Fe). A consequente formação de fases, ou melhor, a cinética de crescimento pode ser descrita pelo modelo apresentado por Paesano et al. (1991), que considera, para a camada amorfa, um perfil de crescimento planar (o crescimento é controlado por difusão variando linearmente com $t^{1/2}$). A evolução temporal da reação foi acompanhada tanto por CEMS quanto por magnetometria.

Especificamente, quanto à cinética da reação, observamos que a modulação não provoca muitas alterações:

- (i) nas séries 2 e 3 identificamos três regimes de crescimento, os dois primeiros controlados por difusão, com diferentes taxas, e o último, mostrando uma fração amorfa praticamente constante (indicando o final da reação);
- (ii) na série 1 apenas dois regimes são identificados, o primeiro, como no caso anterior, controlado por difusão e o segundo indicando a saturação (o “final” da reação se dá num menor intervalo de tempo atingindo frações de concentração amorfa mais altas do que para as séries 2 e 3). Basicamente, podemos dizer que diferentes modulações levam a regimes com “taxas” diferentes, mas de comportamentos (em relação aos intervalos de tempo) semelhantes.

Assim como os resultados experimentais não evidenciam “separação” de fase amorfa, o diagrama de energia livre, obtido através do modelo teórico aplicado, também não fornece nenhuma indicação a esse respeito.

Podemos dizer que, apesar das incertezas associadas aos valores dos parâmetros inerentes ao modelo, o diagrama de energia obtido pode ser usado para definir o intervalo de amorfizabilidade para o sistema Fe-Zr.

Consideramos, portanto, que com este estudo experimental sistemático e comparativo da *cinética da reação* em função da *modulação das multicamadas*, e com o cálculo da energia livre para a fase amorfa, conseguimos um avanço na descrição cinética e termodinâmica da formação de fases em filmes finos multicamadas para o sistema Fe-Zr. Em particular, no que diz respeito à concentração equiatômica, as questões de qual(is) fase(s) é(são) formada(s) e qual a sequência de formação estão respondidas, bem como a dependência da modulação no crescimento das mesmas.

Ainda, como conclusão, podemos mencionar que o uso da magnetometria para quantificação de taxas de crescimento, mostra-se como alternativa a ser usada, não só no caso do Fe-Zr, mas também no estudo de formação de fases de outros sistemas.

Como perspectivas de continuidade do presente trabalho podemos mencionar:

- (i) melhorar o diagrama de energia livre, incluindo compostos intermetálicos;
- (ii) fazer multicamadas com espessuras de Fe menores que 20 Å ($\Phi_{Fe} < 20 \text{ \AA}$) para observar possíveis alterações na cinética de formação de fases (abaixo de 20Å o sistema já é amorfo na deposição);
- (iii) fazer tratamentos térmicos com campo aplicado tentando verificar possíveis alterações no comportamento cinético de crescimento de fases e posterior comportamento magnético das mesmas;
- (iii) estudar as medidas magnéticas na sua totalidade (não apenas, como foi feita, em relação à magnetização de saturação) comparando-as com medidas existentes para o sistema Fe-Zr cujas amostras foram obtidas por outras técnicas de preparação.

BIBLIOGRAFIA

- Alonso, J. A. e Simozar, S. 1983, Solid State Commun. 48 (9), 765.
- Amaral, L. e Vasquez, A. 1984, Notas do Laboratório Mössbauer, IF-UFRGS, Porto Alegre.
- Atzmon, M. et al. 1984, Appl. Phys. Lett. 45 (10), 1052.
- Battezzati, L. 1990, Phil. Mag. B 61 (4), 511.
- Bené, R. W. 1982, Appl Phys. Lett. 41 (6), 529.
- Bené, R. W. 1987, J. Appl. Phys 61 (5), 1826.
- Brückmann, M. E. et al. 1995, "*Growth kinetics and magnetic behavior of solid state reacted Fe-Zr multilayer films*" Em: Proc. da Conferência Internacional de Aplicações do Efeito Mössbauer, Rimini 1995, ed. I. Ortalli (Italian Physical Society vol. 50, Bologna 1996).
- Busch, R. et al. 1994, (preprint).
- Cahn, R. W. e Johnson, W. L. 1986, J.Mater. Res. 1 (5), 724.
- Callister Jr., W. D. 1994, Materials science and engineering: an introduction, John Wiley&Sons, Inc., Nova York.
- Christian, J. W. 1975, The theory of transformations in metals and alloys- Parte I, Pergamon Press, Oxford.
- Chu, Mayer, J. e Nicolet, M-A. 1978, Backscattering spectrometry, Academic Press, Nova York.
- Cullity, B. D. 1967, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts.
- Cunha, J. B. M. da 1976, Estudo da interação hiperfina nos compostos $(Co_{1-x}Fe_x)CO_3$ por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe (Dissertação de Mestrado), IF-UFRGS, Porto Alegre.
- Flanders, P. J. e Grahan Jr., C. D. 1993, Rep. Prog. Phys. 56, 431.
- Foner, S. 1959, Rev. Sci. Instrum. 30, 548.
- Gaertner, F. e Bormann, R. 1990, Colloque de Physique C4 51, 95.
- Gösele, U. e Tu, K. N. 1982, J. Appl. Phys. 53 (4), 3252.
- Gösele, U. e Tu, K. N. 1989, J. Appl. Phys. 66 (6), 2619.
- Greenwood, N. N. e Gibb, T. C. 1971, Mössbauer spectroscopy, Chapman and Hall, Londres.

- Hahn, H. e Averback, R. S. 1988, Phys. Rev. B 37 (11), 6533.
- Hahn, H. et al. 1988, J. Less-Com. Met. 140, 345.
- Herr, U. et al. 1994, Mat. Science Forum 155-156, 447.
- JCPDS 1978, International Centre of Diffraction Data-Powder Diffraction File.
- Johnson, W. 1986, Prog. Mat. Science 30, 81.
- Karpe, N. et al. 1992, J. Mater. Res. 7 (4), 926.
- Krebs, H. U. et al. 1987, Phys. Rev. B 35 (10), 5392.
- Krebs, H. U. 1988, J. Less-Common Metals 145, 97.
- Kiessig, H. 1931, Ann. Phys. 10, 769.
- Klug, H. P. e Alexander, L. E. 1954, X-ray diffraction procedures, John Wiley&Sons Inc., Nova York.
- Kolk, G. J. et al. 1988, J. Less-Common Metals 145,1.
- Lucas, H. L. e Fries, S. G. 1992, J. Phase Equilibria 13, 532.
- McCurrie, R. A. 1994, Ferromagnetic materials: structure and properties, Academic Press, Londres.
- Michaelsen, C.; Wöhlert, S. e Bormann, R. 1994 (pré-print).
- Miedema, A. R. 1975, J. Less Common Metals 41, 283.
- Miedema, A. R. 1976, Philips Technical Rev. 36 (8), 217.
- Miedema, A. R. et al. 1980, Physica B 100, 1.
- Morrish, A. H. 1983, The physical principles of magnetism, John Wiley&Sons, Inc., Florida.
- Nastasi, M. e Mayer, J. W. 1994, Mat. Science Eng. R12 (1), 1.
- Niessen, A. K. et al. 1983, CALPHAD 7 (1), 51.
- Niessen, A. K. et al. 1988, Physica B 151, 401.
- Niessen, A. K. e Miedema, A. R. 1983, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 717.
- Oehring, M. et al. 1993, J. Mater. Res. 8, 2819.
- Paesano, A. Jr. et al. 1991, J. Appl. Phys. 70 (9), 4870.
- Paesano, A. Jr. 1993, Tese de Doutorado, IF-UFRGS.
- Paesano, A. Jr. 1994, "*Phase growth kinetics between non-saturated layers in thin solid films*", The 1994 International Conference on Eletronic Materials (ICEM'94), Taiwan, Dezembro, 1994.
- Pretorius, R. 1984, Mater. Res. Soc. Proc. 25, 15.

- Pretorius, R. 1990, Vacuum 41, 1038.
- Pretorius, R. et al. 1991, J. Appl. Phys. 70 (7), 3636.
- Rubin, J. B. e Schwarz, R. B. 1992, Mater. Res. Soc. Proc. 230, 21.
- Santos, C. A. dos 1984, Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aço-carbono implantados com nitrogênio (Tese de Doutorado), IF-UFRGS, Porto Alegre.
- Saul, C. K. 1994, Síntese de β -FeSi₂ a partir de multicamadas de Fe/Si (Dissertação de Mestrado), IF-UFRGS, Porto Alegre.
- Saunders, N. e Miodownik, A. P. 1986, J. Mater. Res. 1 (1), 38.
- Sawicki, J. A. & Sawicka, B. D. 1983, Hyperfine Interac. 13, 199.
- Segadães, A. M. 1987, Diagramas de fases, teoria e aplicação em cerâmica, Edgard Blücher Ltda, São Paulo.
- Schultz, L. 1990, Phil. Mag. B 61 (4), 453.
- Schwarz, R. B. e Johnson, W. L. 1983, Phys. Rev. Lett. 51 (5), 415.
- Schwarz, R. B. e Rubin, J. B. 1992, Mater. Res. Soc. Proc. 230, 15.
- Schwarz, R. B. e Rubin, J. B. 1993, J. Alloys and Coump. 194, 189.
- Silva, M. T. X. 1977, Aplicação do efeito Mössbauer à análise de amostras de basalto (Dissertação de Mestrado), IF-UFRGS, Porto Alegre.
- Soohee, R. F. 1965, Magnetic thin films, Harper&Row, Nova York.
- Stobiecki, F. et al. 1989, Acta Phys. Polonica A 76, 325.
- Tricker, M. J. In: Stevens, J. G. & Shenoy, G. K. (eds) 1981, Mössbauer spectroscopy and its chemical applications - Adv. Chem. Ser. 194, 63.
- Tsaur, B. Y. et al. 1981, Appl. Phys. Lett. 38 (11), 922.
- Tu, K. N. ; Herd, S. R. e Gösele, U. 1991, Phys. Rev. 43 (1), 1198.
- Unruh, K. M. e Chien, C. L. 1984, Phys. Rev. B 30, 4968.
- Walls, J. M. (ed) 1989, Methods of surface analysis: techiques and applications, Cambridge University Press, Nova York.
- Walser, R. M. e Bené, R. W. 1976, Appl. Phys. Lett. 28 (10), 624.
- Weeber, A. W. 1987, J. Phys. F: Met. Phys. 17, 809.
- Wertheim, G. K. et al. 1964, Phys. Rev. A 135, 135.
- Zhang, Z. J. et al. 1993, J. Appl. Phys. 73 (4), 1702.
- Zhang, Z. J. e Liu, B. X. 1994, J. Phys.: Condens. Matter. 6, 2647.