

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Instituto de Física**

**Curso de Pós-Graduação em Física**

**Andrea Paesano Júnior**

**REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO  
EM MULTICAMADAS DE Fe-Zr**

**Porto Alegre, 1993.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**Instituto de Física**

**REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO**  
**EM MULTICAMADAS DE Fe-Zr\***

**Andrea Paesano Júnior**

**Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Lívio Amaral e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.**

**Porto Alegre, agosto de 1993.**

**\* Trabalho parcialmente financiado pela CAPES, CNPq, FINEP e FAPERGS.**

**ANDREA PAESANO JÚNIOR**

**REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO  
EM MULTICAMADAS DE Fe-Zr**

**Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências no Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela Comissão formada pelos professores:**

**Prof. Dr. Lívio Amaral – Instituto de Física - UFRGS**

**Prof. Dr. Wido H. Schreiner - Instituto de Física - UFRGS**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Alba G. R. de Theumann - Instituto de Física – UFRGS**

**Prof. Sérgio Machado Resende - Instituto de Física – UFPE**

**Prof. Alberto Passos Guimarães Filho - CBPF**

**Porto Alegre, 4 de agosto de 1993.**

**Dedico este trabalho aos meus queridos pais, o “gringo” Andrea e a Dona Irma (*in memoriam*).**

## Agradecimentos

Agradeço:

ao Lívio Amaral, pela orientação e amizade;

ao Sérgio Teixeira pela estimulante colaboração;

aos integrantes do Grupo de Espectroscopia Mössbauer, pesquisadores, técnico e bolsistas, pelo apoio com que sempre pude contar;

ao Prof. Wido H. Schreiner, pelo auxílio na confecção dos filmes multicamadas;

ao pessoal de apoio técnico do IF-UFRGS, em particular às bibliotecárias, aos operadores do implantador e do difratômetro de raios-X, às secretárias da Física Experimental e ao desenhista, pelo dedicado trabalho;

ao amigo Marcos Vasconcellos, pelo companheirismo e proveitosas discussões;

aos professores do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, Arlindo, Sônia, César, Wilson, Marlete e Paulo Udo, como amigos ou eventuais chefes de Departamento e Centro de Ciências Exatas da UEM, pela “força” nas horas certas;

e, aos colegas e amigos Bachir Hallouche, Cecília e Gilberto Fraga, Marta Vasconcellos, Beatriz Dorneles e Gérson Dorneles, pelo constante encorajamento e carinho demonstrados.

Marco Polo descreve uma ponte, pedra por pedra.

- Mas qual é a pedra que sustenta a ponte?

- pergunta Kublai Khan.

- A ponte não é sustentada por esta ou aquela pedra – responde Marco -, mas pela curva do arco que estas formam.

Kublai Khan permanece em silêncio, refletindo. Depois acrescenta:

- Por que falar das pedras? Só o arco me interessa.

Polo responde:

- Sem pedras o arco não existe.

Italo Calvino.

## RESUMO

Filmes finos de Fe-Zr na geometria de multicamadas foram tratados termicamente variando-se a temperatura (350°C e 500°C) e o tempo de tratamento (10min a 72h). As fases formadas por Reação de Estado Sólido (RES) em multicamadas com três composições totais diferentes ( $\text{Fe}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}$ ,  $\text{Fe}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}$ ,  $\text{Fe}_{0.33}\text{Zr}_{0.67}$ ) foram analisadas por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford, difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer. Verificou-se que a primeira fase formada é sempre uma fase amorfa de composição aproximada 50%at Fe. A fração Mössbauer desta fase, em função do tempo de tratamento térmico a 350°C, foi traçada para as três composições. Também foram identificadas as fases cristalinas  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  e  $\text{FeZr}_3$ . A seqüência de fases formadas revelou depender da composição da multicamada como-depositada e também da temperatura de tratamento. O diagrama esquemático de Energia Livre de Gibbs foi proposto de forma a comportar os resultados experimentais. Um modelo de crescimento planar de fases reagidas na interface de pares de reação foi aplicado às condições do crescimento multifásico observadas no presente trabalho.

## **ABSTRACT**

Multilayered thin films of Fe-Zr were annealed at different temperatures (350°C and 500°C) and times of annealing (10min up to 72h). The phases produced by Solid State Reaction (SSR) in these multilayers with three different overall compositions ((Fe<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub>, Fe<sub>0.50</sub>Zr<sub>0.50</sub>, Fe<sub>0.33</sub>Zr<sub>0.67</sub>) were analyzed by Rutherford Backscattering spectrometry, X-ray diffractometry and Mössbauer spectrometry. In all cases, the first formed phase is an amorphous phase with composition near to 50%at.Fe. The amorphous Mössbauer fraction was determined as a function of annealing time at 350°C, for every composition. In addition, the crystalline phases Fe<sub>2</sub>Zr and FeZr<sub>3</sub> were also identified. The sequence of reacted phases shows to depend on composition of the as-deposited multilayer and the annealing temperature. A schematic Gibbs Free Energy diagram was proposed in order to explain the experimental results. A planar growth model of phases which form at the interface of reaction was applied to the multiphase growth observed in this work.



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE FASES EM FILMES MULTICAMADAS</b> .....	4
2.1 Diagramas de Fases de Equilíbrio e de Energia Livre de Gibbs.....	5
2.2 Reação de Estado Sólido em Filmes Multicamadas.....	8
2.2.1 Regras de Formação de Fases.....	12
2.2.2 Amorfização por Reação de Estado Sólido.....	19
2.2.3 A Espessura Crítica, $X_{crit}$ , da Primeira Fase.....	23
2.3 Crescimento Planar de Camadas Reagidas na Interface de Pares de Difusão.....	29
2.3.1 O Modelo de U. Gösele e K. N. Tu.....	30
2.3.2 Extensões do Modelo para o Crescimento de Camadas.....	41
<b>3 O SISTEMA Fe-Zr</b> .....	50
3.1 O Diagrama de Fases .....	52
3.2 Reação de Estado Sólido .....	55
3.3 Mistura por Feixe Iônico .....	63
3.4 Resultados de Espectroscopia Mössbauer .....	65
<b>4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	72

<b>5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b> .....	75
5.1 A Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford.....	76
5.2 A Difratomia de Raios-X.....	83
5.3 A Espectroscopia Mössbauer.....	88
5.3.1 Amostras M1, M2 e M3 reagidas a 350 <sup>0</sup> C.....	90
5.3.2 Amostras M1, M2 e M3 reagidas a 500 <sup>0</sup> C.....	106
<b>6 DISCUSSÃO - Interpretação dos Resultados e Modelo</b> .....	116
6.1 O Diagrama de Energia Livre de Gibbs para o Sistema Fe-Zr.....	117
6.2 Amostras M1 e M2 reagidas a 350 <sup>0</sup> C.....	119
6.3 Amostra M1 reagida a 500 <sup>0</sup> C.....	129
6.4 Amostra M2 reagida a 500 <sup>0</sup> C.....	131
6.5 Amostra M3 reagida a 350 <sup>0</sup> C e 500 <sup>0</sup> C.....	132
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	142
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	146

# 1 INTRODUÇÃO

O interesse por materiais com novas características e propriedades experimenta nas últimas décadas um intenso desenvolvimento. Uma das áreas de maior volume de investigação, atualmente, é a área de filmes finos. Filmes finos são películas depositadas sobre superfícies ou substratos, com o objetivo de induzir efeitos como melhoria das qualidades tribológicas, aumento da resistência à corrosão química, vedação de gases em meios porosos, modificação de propriedades óticas, elétricas, magnéticas, etc.

Os avanços neste setor da ciência são, ao mesmo tempo, respectivos à física fundamental e à aplicação tecnológica. As áreas que concentram interesse mais aplicativo são a microeletrônica, a metalurgia e a ótica. A pesquisa básica, por seu lado, trata de investigar as relações entre as condições de deposição e as propriedades físicas (estruturais, óticas, magnéticas, elétricas, etc) dos filmes produzidos. Existem vários métodos de deposição de filmes, entre os quais cabe citar: a pulverização catódica, a evaporação por feixe eletrônico, a evaporação térmica resistiva, a deposição química, etc. Cada método, por ser um processo físico-químico peculiar, pode resultar num produto diferente. Assim, estrutura de grãos, textura, rugosidade das interfaces, cristalinidade, dureza, absorvância, refletância, comportamento magnético, resistividade elétrica (semi e supercondutividade) e outras características de filmes são estudadas em função dos parâmetros de deposição tais como: temperatura do substrato durante a deposição, taxa temporal de material depositado, o ambiente químico, etc. Entre estes ainda podemos incluir a geometria do filme como-depositado, isto é, se trata-se de uma monocamada, de uma bicamada ou multicamada.

Freqüentemente, o processo de preparação de uma superfície não termina apenas com a deposição de um filme. Requer, em adição, um tratamento

pós-deposição. Isto por que pode ser desejável a formação de reações ou ligas que não ocorrem simplesmente com a deposição. Além do mais, materiais ou superfícies com películas depositadas, enquanto constituindo dispositivos ou elementos de aplicação, são eventualmente submetidos a condições particulares de temperatura, tensão mecânica ou irradiação de partículas. Assim, além das propriedades dos filmes como-depositados, é importante compreender como ocorrem os processos de reação entre filme e substrato, ou entre as várias camadas elementares que compõem um filme, uma vez submetido o sistema a algum tipo de processamento como, por exemplo, o tratamento térmico, a irradiação com feixe de íons, processos mecânicos, etc. Em especial, é importante entender os princípios que regem as reações entre camadas depositadas sequencialmente quando, à deposição, segue-se um tratamento térmico. Para investigar e analisar tais reações, os filmes são depositados em substrato inerte pois, agora, a reação com o mesmo é indesejável. Basicamente, entre a informações mais importantes que se busca determinar – e que são os objetivos deste trabalho – estão:

- (i) as fases formadas na reação e,
- (ii) a taxa de formação destas fases.

Normalmente, para um sistema binário A-B, procura-se justificar a natureza dos produtos da reação a partir do diagrama de fases de equilíbrio do sistema ou do diagrama de Energia Livre de Gibbs. Regras para prever a seqüência de fases que se formam numa reação entre os elementos A e B de um sistema binário têm sido propostas. A questão da previsibilidade da primeira fase formada numa reação efetuada a uma temperatura **T** assume grande importância pois permitiria prever antecipadamente os produtos da reação sem necessariamente testar a “infinidade” de pares possíveis de elementos. Modelos teóricos para representar o crescimento planar de uma ou mais fases em sistemas estratificados também têm sido apresentados na literatura. A aplicação dos mesmos em casos concretos, em princípio, permite obter parâmetros

experimentais inerentes aos processos de difusão e reação que resultam no crescimento de camadas reagidas. No entanto, verifica-se igualmente na literatura, a inexistência de análise de reação em sistemas multicamadas feita, simultaneamente, à luz dos diagramas de fase e de Energia Livre, e com a aplicação de modelos de crescimento.

Então, de modo a estreitar a conexão entre a cinética de crescimento e a termodinâmica de um sistema binário, escolhemos o sistema Fe-Zr como par de reação para estudo. O sistema tem sido investigado no que diz respeito a um grande número de propriedades e, empregando-se os mais diversos métodos de preparação de amostras. Entretanto, para o caso de reação em multicamadas, inexistem estudos que envolvam um número maior de variáveis como composição total e geometria da multicamada, temperatura e tempo de tratamento térmico, etc. Desta maneira, escolhemos o sistema em questão para, a partir dele, tentar atingir os objetivos colocados anteriormente e, assim, responder a algumas questões fundamentais na área de filmes finos.

No capítulo 2, descrevemos aspectos e modelos da formação e crescimento de fases em filmes multicamadas, importantes para compreensão do trabalho. Apresentamos, igualmente, a extensão que desenvolvemos para um modelo de crescimento planar.

O sistema Fe-Zr, no que toca a resultados de interesse previamente postos na literatura, é apresentado no capítulo 3.

Os procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras e quanto às técnicas de análise são sucintamente descritos no capítulo 4.

O capítulo 5 traz os resultados experimentais obtidos, já com uma análise preliminar dos mesmos. Todavia, a discussão mais ampla destes resultados é feita no capítulo 6.

Por fim o capítulo 7, que contém as conclusões mais importantes do trabalho, colocadas de forma resumida e objetiva.

## 2 FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE FASES EM FILMES MUTICAMADAS

A descrição do processo de formação e crescimento de fases que reagem na interface de camadas dispostas estratificadamente em filmes submetidos a tratamento térmico passa, necessariamente, pelos princípios fundamentais da termodinâmica de equilíbrio. Um destes princípios diz que quando dois elementos A e B são colocados em contato eles podem reagir e formar fases. As fases formadas dependem das condições em que a reação é efetuada tais como a temperatura, a pressão e as quantidades molares relativas de A e B. Estas são informações que estão contidas nos diagramas de fases de equilíbrio e nos diagramas de energia Livre de Gibbs do sistema A-B.

No sentido de descrever como estas informações estão dispostas, inicialmente abordaremos de forma sucinta alguns aspectos pertinentes aos diagramas de fases de equilíbrio e de energia Livre para um sistema binário genérico (seção 2.1). A leitura de um tratamento mais simplificado, como o dedicado ao assunto neste capítulo, permitirá ao leitor menos familiarizado com a área em questão situar os elementos necessários à compreensão do trabalho. Com isso, concomitantemente, estabeleceremos também um referencial teórico para a posterior análise dos resultados experimentais.

Com base nos tópicos anteriores, na seção 2.2 descreveremos o processo de Reação de Estado Sólido (RES) que ocorre em multicamadas de um sistema AB, quando tratadas a uma temperatura T. Serão também apresentadas e analisadas as chamadas “Regras de Formação de Fase” (seção 2.2.1), que ditam a seqüência de fases a formar-se na interface do par de reação A e B.

Como muitas vezes a primeira fase formada é uma fase amorfa, discorreremos ainda sobre o processo de amorfização através de uma RES (seção 2.2.2). Verificaremos, na seção 2.2.3, que é comum a condição de uma

espessura mínima para a fase amorfa,  $X^{crit}$ , de maneira que uma segunda fase (cristalina) possa vir a crescer. Então, serão apresentados alguns modelos encontrados na literatura que justificam a existência de um  $X^{crit}$ .

Além dos aspectos termodinâmicos serão também abordados os aspectos cinéticos do processo de RES pelo que, entende-se, aqueles que se referem ao crescimento propriamente dito de fases reagidas na interface de um par de reação A e B.

Vários são os tratamentos teóricos que se dedicam à cinética de crescimento (multifásico) planar de camadas reagidas, adotamos o modelo de Gösele e Tu<sup>[1]</sup> para analisar os resultados experimentais deste trabalho. Em face disso, apresentamos na seção 2.3 uma versão comentada do trabalho destes autores. Este modelo, apesar de objetivo e consistente, não descreve algumas situações observadas muito freqüentemente. Assim, desenvolveremos também duas extensões do modelo (seção 2.4) que não foram contempladas entre os casos tratados originalmente por Gösele e Tu e que, como veremos posteriormente, são adequadas para descrever o crescimento de fases em pares de reação não-saturados. Estas extensões do modelo serão, mais adiante, aplicadas a resultados experimentais obtidos em nosso trabalho.

## **2.1 Diagramas de Fases de Equilíbrio e Energia Livre de Gibbs**

Uma fase pode ser definida como um sistema homogêneo sob considerações físicas e químicas<sup>[2]</sup>. Um sistema termodinâmico pode conter uma ou mais fases, que podem ou não estar em equilíbrio entre si. O estado de equilíbrio de um sistema termodinâmico é caracterizado por variáveis termodinâmicas como a temperatura **T**, a pressão **P**, o potencial químico  $\mu$  das fases, o volume **V**, a energia interna **U**, o número de moles **n** dos constituintes, etc<sup>[3]</sup>.

De acordo com a regra de fases de Gibbs<sup>1</sup>, nem todos os parâmetros intensivos do sistema são independentes entre si. Considerando um sistema binário ( $C=2$ ) de componentes A e B, a quantidade de fases  $P$  mais o número de graus de liberdade  $F$  perfaz o total de quatro. Então, considerando a existência de três graus de liberdade (temperatura, pressão e potencial químico, ou concentração) conclui-se que um sistema binário pode constituir de uma a quatro fases em equilíbrio.

Para representar num cartesiano os intervalos (ou regiões) de cada fase de equilíbrio de uma liga binária, existem os chamados diagramas de fases de equilíbrio. São diagramas traçados para uma determinada pressão  $P$  aonde os eixos  $X$  e  $Y$  representam a concentração de um dos elementos do par (A ou B) e a temperatura do sistema, respectivamente. Como a pressão deixa de ser uma variável, temos um grau de liberdade a menos e, descartando como costumeiramente a fase vapor, a regra de Gibbs para sistemas condensados (sólidos ou líquidos) pode ser reescrita como:

$$P + F = C + 1 = 3.$$

As regiões do diagrama que se caracterizam pela existência de uma só fase de equilíbrio são denominadas regiões monofásicas, e as que possuem duas fases, regiões bifásicas. No primeiro caso, podem variar a temperatura e a concentração (ou potencial químico) da fase de equilíbrio (i.e.,  $F=2$ ). E, no segundo, apenas a temperatura já que as concentrações das duas fases em equilíbrio são constantes (i.e.,  $F=1$ ). Três fases podem coexistir em equilíbrio, por exemplo, na linha de temperatura eutética do diagrama, onde  $F=0$ .

---

<sup>1</sup> A regra é:

$$P + F = C + 2,$$

onde  $P$  é a quantidade de fases,  $F$  diz quantos são os graus de liberdade e  $C$  é o número de elementos do sistema<sup>[3]</sup>.



Normalmente, a determinação experimental de um diagrama de fases de equilíbrio é feita processando os elementos de um par de reação à pressão e temperatura constantes. Assim, o potencial termodinâmico conveniente para determinação do estado de equilíbrio do sistema A-B é a energia livre de Gibbs, posto que este potencial é definido como aquele que é minimizado num processo feito a **T** e **P** constantes [3]. Entre os múltiplos estados de equilíbrio possíveis o sistema escolhe aquele em que **G** é mínima. Numa reação entre elementos, isto é, quando são retirados os vínculos que impedem a interdifusão atômica, o caminho seguido pelo sistema é aquele em direção ao equilíbrio.

Cada fase, ou composto, tem uma curva de **energia livre x composição**, em cada temperatura **T**. É possível então construir um diagrama de energia livre de um sistema AB, para cada temperatura **T**, aonde constam um conjunto de curvas de energia livre uma para cada fase própria do sistema (i.e., as soluções sólidas terminais, a fase líquida e os compostos intermetálicos). Diagramas de energia livre para um sistema AB, esboçados para duas temperaturas diferentes, são apresentados esquematicamente na figura 2.1.  $\alpha$  e  $\beta$  representam soluções sólidas, **L** é a fase líquida e  $\gamma$  um composto intermetálico.

Para um composto (amorfo ou cristalino) ou solução sólida que o sistema A-

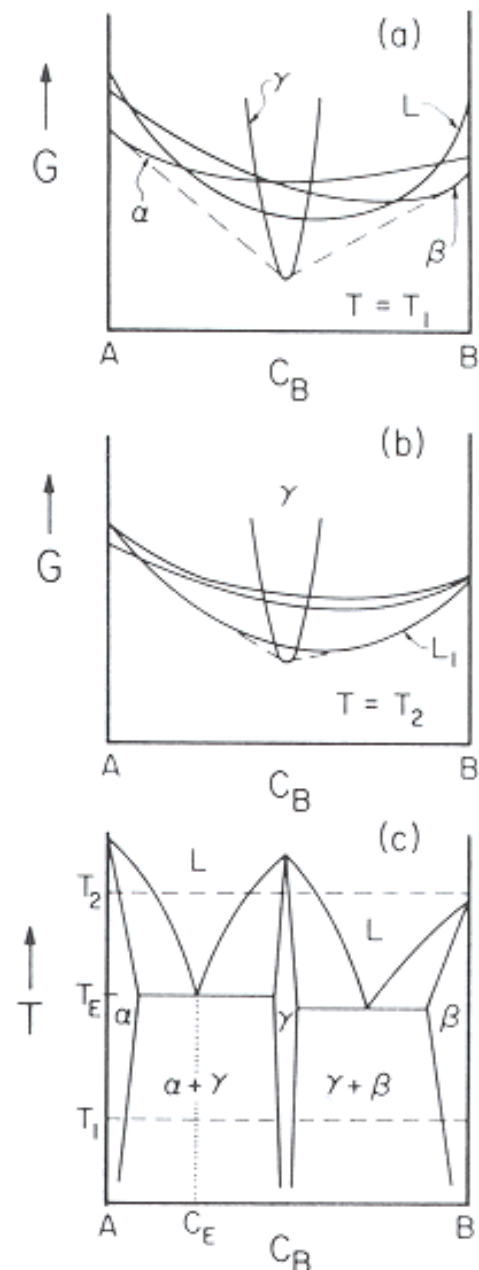


Figura 2.1 - (a) Diagrama de energia Livre esquemático de um sistema binário, para uma temperatura abaixo da linha *solidus*. (b) Idem, para uma temperatura entre as linhas *liquidus* e *solidus*. (c) O diagrama de fases correspondente<sup>[4]</sup>.

B possa formar, só eventualmente foram medidas ou calculadas a forma da curva e a posição da mesma no diagrama. Isto é, dificilmente na literatura se encontram diagramas deste tipo aonde sejam atribuídos aos eixos valores reais ou relativos da grandeza física em questão. Nos casos em que tal acontece, existem enormes incertezas dada a grande quantidade de hipóteses simplificadoras necessárias seja para um cálculo teórico, seja para obtenção de valores a partir de resultados experimentais.

O método experimental mais direto para determinação da curva de energia livre é obter  $G$  a partir do calor específico medido a pressão constante. Além deste, dois outros métodos semi-empíricos têm sido usados para obter curvas de energia livre <sup>[5]</sup>.

## 2.2 Reação de Estado Sólido em Filmes Multicamadas

No processo de preparação de uma multicamada, elementos químicos diferentes A e B, são depositados alternadamente em monocamadas sobre um substrato inerte. Durante a própria deposição do filme, se a temperatura do substrato for “suficientemente” alta, pode ocorrer interdifusão entre os elementos. Não obstante, normalmente esta mistura inicial é pequena limitando-se, na maioria dos casos, a uma camada interfacial de alguns angströms. Quando o objetivo é induzir as camadas a reagir e formar fases após a deposição, o filme é tratado térmicamente numa temperatura  $T$ , durante um certo intervalo de tempo  $t$ . A reação que ocorre entre os elementos e a conseqüente formação de fases é denominada Reação de Estado Sólido (RES ou SSR – *Solid State Reaction*). As fases formadas podem ser cristalinas (compostos intermetálicos) ou amorfas.

Sistemas de multicamadas possuem uma evolução temporal peculiar no que diz respeito à cinética da reação, a qual não depende só dos elementos

envolvidos mas, também, da geometria da amostras (espessura das camadas) e da temperatura. Isso sem falar na pressão que geralmente é aproximadamente zero pois, via de regra, o tratamento térmico é feito em vácuo. Alguma vezes, à formação de uma fase (a primeira) segue-se a formação de outra (a segunda) que cresce às expensas da primeira, terminando por esgotá-la. Noutros casos, a segunda fase regride mas uma terceira poderá surgir, crescer e posteriormente envolver. Na realidade existe uma multiplicidade de possíveis processos de crescimento multifásico observados experimentalmente.

Diagramas de fase e diagramas de energia livre de Gibbs são usualmente empregados na análise de tais reações. Todavia, no caso de filmes finos, a aplicação deve ser criteriosa, uma vez que estes diagramas são determinados para amostras massivas e podem não valer para estruturas em que a razão área/volume é “grande”. Isto é justamente o que ocorre em filmes finos multicamadas onde as espessuras das camadas elementares constituintes são da ordem de angströms e as áreas, via de regra, medem até alguns  $\mu\text{m}^2$ . Nestes casos a energia livre de superfície  $G_{\text{Sup}}$  de uma fase em reação pode participar com uma fração significativa para a energia livre total  $G$  ( $G = G_{\text{vol}} + G_{\text{Sup}}$ ). Ainda assim, os diagramas têm representado um referencial comumente utilizado na análise de RES como será exemplificado no capítulo 3 para o par Fe-Zr.

Na figura 2.2, apresentamos mais um exemplo destes diagramas para um hipotético sistema binário intermetálico AB. As curvas identificadas como  $\alpha$ -A e  $\beta$ -B representam as soluções sólidas terminais do sistema.  $A_rB_s$  e  $A_lB_m$  identificam dois compostos intermetálicos do sistema. A curva central a-AB é a curva de energia livre da fase amorfa e a reta inclinada  $G_M$  deve-se ao fato que a energia livre é um parâmetro termodinâmico extensivo e, como tal, numa mistura de componentes a energia livre do total do sistema é dada pela média das energias livres ponderadas pelas quantidades relativas.

Quando o sistema de multicamadas tem sua temperatura elevada passa a ocorrer interdifusão atômica.

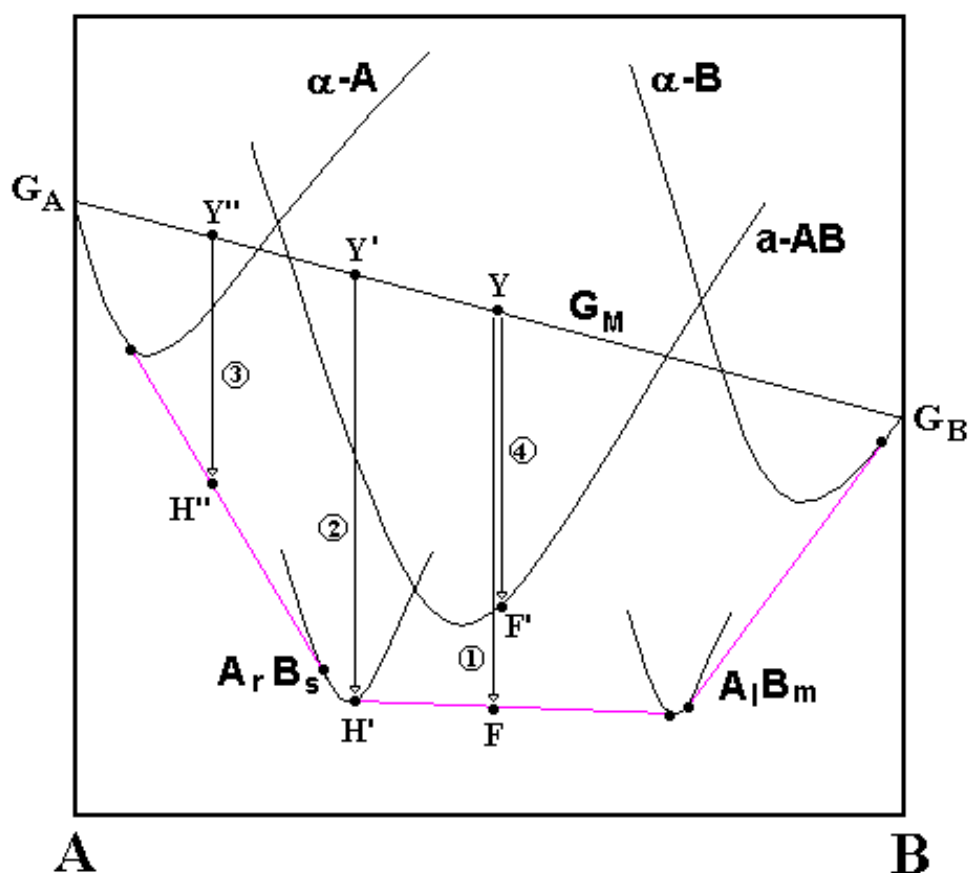


Figura 2.2 – Diagrama de energia livre de Gibbs para um sistema genérico A-B, constando as curvas das soluções sólidas terminais, dos compostos intermetálicos, da fase amorfa e da multicamada.

A interdifusão entre os átomos de espécies diferentes constitui-se propriamente, na formação de fases. E, como o sistema procura o equilíbrio, a tendência do mesmo é ir para estados de mais baixa energia livre. Suponha-se, a título de exemplo, que a multicamada tem composição total aproximada  $A_{50}B_{50}$ . O sistema parte do ponto Y da reta  $G_A - G_B$  e dirige-se para um estado de equilíbrio de menor energia livre, pela formação de novas fases. A formação de fases compostas ( $A_r B_s$  ou  $A_l B_m$ ) não impede que simultaneamente A dissolva-se em  $\alpha$ -A e/ou B dissolva-se em  $\alpha$ -A. O término da reação é caracterizado pelo fim dos fluxos atômicos quando o sistema atinge um estado de equilíbrio que pode ser, por exemplo, o representado pelo ponto F na reta tangente comum às

curvas de energia livre dos dois compostos. Neste caso, resultam ao cabo da reação (trajetória 1, na figura 2.2) dois compostos cristalinos que têm concentração determinada pela tangente comum a ambas as curvas<sup>2</sup>. O estado atingido pelo sistema é de equilíbrio estável e as quantidades relativas são obtidas pela regra da alavanca<sup>[3]</sup>. Para outros pontos de partida (i.e., outra composição total da multicamada), a RES resultaria em produtos diferentes. Uma multicamada com composição total correspondendo ao ponto Y', por exemplo, no fim da reação (trajetória 2) resultaria um filme homogêneo, contendo apenas o composto  $A_rB_s$  (ponto H'). Ou ainda, se o sistema partisse do ponto Y'' (trajetória 3), atingiria a reta que tangencia as curvas da fase  $A_rB_s$  e  $\alpha$ -A (ponto H''). Também neste caso restariam duas fases,  $A_rB_s$  e  $\alpha$ -A. Para uma dada temperatura, as fases formadas no equilíbrio estável dependem só da composição total da multicamada (*overall composition*).

Outra possibilidade é o sistema vir a atingir um estado de equilíbrio metastável, como por exemplo, o ponto F' (trajetória 4). A existência das denominadas barreiras cinéticas impede a formação de fases cristalinas<sup>[4]</sup> e permite ao sistema transformar-se completamente em uma só fase amorfa. A origem destas barreiras será discutida posteriormente.

Partindo de Y, em princípio, ainda existem outras possibilidades para o sistema alcançar um estado metastável. Basta traçar a tangente comum a outros pares de curvas do diagrama e projetar o ponto Y verticalmente para baixo. O novo ponto, contido na reta tangente, representará um outro estado metastável possível para o sistema.

Sejam quais forem os estados inicial e final do processo de RES, a diferença entre as energias livres final e inicial,  $\Delta G$ , é denominada força de potencial termodinâmico (*thermodynamical driving force*).

---

<sup>2</sup> Isto é o que diz a chamada Regra da Tangente Comum<sup>[4]</sup>. A tangente à curva é o potencial químico  $\mu (= dG/dN)$  e no equilíbrio químico entre duas fases 1 e 2,  $\mu_1 = \mu_2$ .

## 2.2.1 Regras de Formação de Fases

Quando um para de elementos é posto a reagir, isto é, colocado em contato a uma determinada temperatura  $T$ , a formação da(s) fase(s) de equilíbrio não ocorre instantaneamente. No momento em que passa a ocorrer a mistura, ou reação, na interface das fases elementares o sistema é livre para escolher a composição mais adequada. Isto, é claro, enquanto houver fontes disponíveis de material puro para participar da reação. Assim embora a composição total da multicamada seja determinada no momento da deposição<sup>3</sup>, e por extensão a(s) fase(s) de equilíbrio estável ao cabo da reação sejam conhecidas antecipadamente, nada assegura que a primeira fase formada por reação na interface seja alguma das duas fases de equilíbrio correspondentes àquela concentração resultante. Na realidade, o conjunto de resultados existente sobre RES em filmes bi- e multicamadas tem mostrado repetidas vezes que outras fases que não a(s) de equilíbrio podem formar-se antes do fim da reação. Quanto à primeira fase, esta seria determinada por algum mecanismo cinético e/ou princípio termodinâmico o qual, certamente, não leva em conta a composição total da multicamada como-depositada. Em cima disto, constituiu-se um “problema” fundamental na área de filmes finos o qual, colocado objetivamente, seria formulado da seguinte forma:

*Dado um para de reação A e B, qual a primeira fase a ser formada na interface, devido a uma RES efetuada numa determinada temperatura T?*

A partir do momento em que percebeu-se a importância de se resolver esta questão básica, muita investigação foi destinada à sua solução. Além do

---

<sup>3</sup> A composição total de um filme é determinada contabilizando-se o número total de átomos de cada espécie presentes na amostra. No caso de uma multicamada, na prática, isto é definido a partir do momento em que são especificadas as espessuras relativas das camadas elementares a serem depositadas.

mais, esta questão possui uma extensão natural, ou melhor, uma generalização que é: conhecer não só a primeira fase, mas a segunda, a terceira, etc..., que formar-se-ão também nas interfaces das camadas, enquanto procede a RES. A existência de uma seqüência de formação de fases própria de um para A-B tratado a uma temperatura T, é um fato experimental verificado inúmeras vezes.

Outra face da questão é: quando ocorre a formação da segunda (ou terceira, ou..., etc) fase? Um caso típico ocorre quando ambas as camadas elementares ainda não foram esgotadas e, simplesmente, forma-se uma segunda camada na interface da primeira fase reagida e um dos elementos (fig. 2.3-a). Outro, é representado por aquele em que uma das camadas elementares originalmente depositadas é exaurida pela formação de uma fase (a primeira) e, não tendo sido atingido ainda o equilíbrio final, a reação continua através da formação de outra fase (a segunda) mais rica no elemento remanescente (fig. 2.3-b).

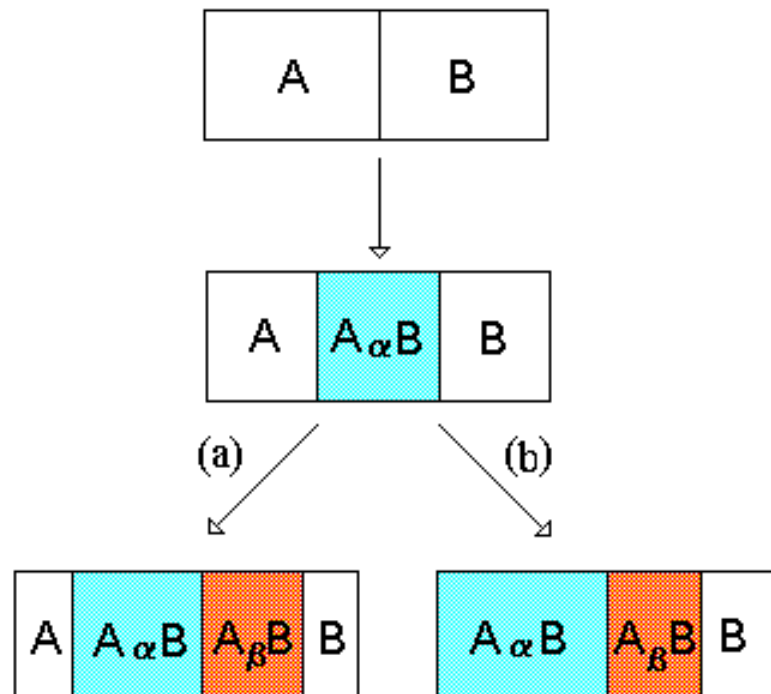


Figura 2.3 – Fluxograma esquemático representando a formação da segunda fase (composto A<sub>β</sub>B): (a) Sem a exaustão das fases elementares; (b) Induzida pela exaustão de uma das camadas elementares (elemento A).

Seja como for, formular uma regra que estabeleça não só a primeira fase mas toda a seqüência de fases que eventualmente venha a reagir torna-se uma extensão natural do problema fundamental.

Walser e Bené <sup>[6]</sup> foram, entre outros, alguns dos autores que se preocuparam com o problema da primeira fase formada numa RES em filme fino. Num histórico artigo os autores se propuseram a responder à fundamental questão sobre qual é o primeiro composto intermetálico que nucleia numa RES envolvendo silício e um elemento metálico. Postulando que a interface entre duas camadas elementares em uma amostra como-depositada consiste essencialmente em um vidro metálico de concentração próxima a do eutético de mais baixa temperatura num sistema binário, Walser e Bené responderam a questão afirmando:

*“A primeira fase cristalina a nuclear será a fase que funde congruentemente, mais próxima do eutético de mais baixa temperatura”.*

Em existindo fusões congruentes em ambos os lados do eutético, a fase que nucleará primeiro será a fase mais estável, ou seja, aquela de temperatura de fusão congruente mais alta. Ainda no mesmo artigo é apresentada uma tabela aonde são arrolados vários sistemas os quais são apontados pelos autores obedecer à regra por eles formulada. No entanto, ressalte-se novamente, todos os sistemas constantes na tabela apresentam o silício como um dos elementos do par de difusão.

Posteriormente, Bené <sup>[7]</sup> estendeu, ou melhor, reformulou a regra para sistemas metal-metal afirmando:



*“A primeira fase a nuclear numa reação de filme fino é a fase imediatamente adjacente ao eutético de mais baixa temperatura no diagrama de fase do sistema binário”.*

A diferença entre esta regra e a anterior é que o autor relaxa a condição posta anteriormente da fusão ser congruente.

Pretorius <sup>[8,9]</sup> também propôs regras para predição da primeira fase bem como da seqüência de formação de fases. Estas regras, ao contrário das anteriores que baseavam-se exclusivamente em informações do diagrama de fases tais como pontos eutéticos, pontos de fusão, congruência e etc, também fazem uso direto de valores numéricos termodinâmicos do sistema em questão. Parte-se da hipótese de que existe uma concentração efetiva na interface de um par de reação como-depositado e que, como Walser e Bené já haviam proposto, esta concentração corresponde a do eutético de mais baixa temperatura do diagrama de fase do sistema.

Definindo um calor efetivo de formação  $\Delta H'$  como:

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

onde  $\Delta H$  é o calor de formação do composto, os autores formulam uma regra dirigida para sistemas Metal-Si que estabelece:

*“O primeiro composto siliceto que se forma devido a uma reação Metal-Si é o composto congruente que possui o calor efetivo de formação  $\Delta H'$  mais negativo na concentração do eutético de mais baixa temperatura do sistema binário”.*

Uma regra para a seqüência de fases a ser formada também é formulada, e diz:

*“Depois da formação da primeira fase siliceto, a nova fase a ser formada na interface entre o composto e o elemento remanescente (Si ou metal) é a próxima fase congruente mais rica no referido elemento e que possui o mais negativo calor efetivo de formação”.*

Mais recentemente, Pretorius et al.<sup>[10]</sup>, por sua vez, também estenderam a regra de predição da primeira fase a formar na interface metal-metal. Apesar de restritos ao estudo de aluminetos, estabeleceram:

*“O primeiro composto a ser formado numa reação metal-metal é aquele que possui o mais negativo calor efetivo de formação  $\Delta H'$ , na concentração do eutético de mais baixa temperatura do sistema binário”.*

Quanto à seqüência de fases a serem formadas, os autores propuseram:

*“Depois da formação da primeira fase num sistema binário metal-metal (AB), a nova fase a ser formada na interface entre o composto e o elemento remanescente (A ou B) é a próxima fase congruente mais rica no referido elemento e que possui o mais negativo calor efetivo de formação”.*

Dando continuidade à questão da nucleação de silicetos, e com uma abordagem diversa da anterior, Bené<sup>[11]</sup> sugere que a primeira fase selecionada é aquela que no início da reação provoca a máxima taxa (temporal) de degradação

da energia livre de Gibbs ( $-d\Delta G/dt$ ) do sistema. Não só como critério de seleção de uma primeira fase que agora, admite-se, pode ser amorfa, a nova regra aplica-se também para a previsão da seqüência de fases a serem formadas. A próxima fase será aquela cujo crescimento implica em reduzir a energia livre do sistema mais rapidamente que o (continuado) crescimento da fase original.

É importante salientar que Pretorius et al. trabalham implicitamente com a possibilidade de que uma nova fase só surge quando a fase anterior parou de crescer por falta do elemento limitante do par de reação (cf. fig. 2.3-b). Todavia, na realidade observa-se com freqüência que o surgimento de uma segunda fase reagida ocorre mesmo quando ambas as fases elementares ainda estão disponíveis para reação (cf. fig. 2.3-a). Além disto, o que se percebe na literatura é a existência de inúmeros exemplos em que a primeira fase formada é uma fase amorfa a qual cresce até um certo ponto quando então um composto cristalino começa a crescer. Isto revela uma certa precariedade nas regras acima posto que nem todas incluem em suas previsões, à exceção do trabalho mais recente de Benè, a possibilidade da primeira fase ser uma fase amorfa. Assim, atende-se aqui para o fato de que a questão se a primeira fase formada numa RES efetuada a uma temperatura T será amorfa ou cristalina é também uma pergunta que ainda não pode ser absolutamente respondida. Embora seja possível ver em alguns os casos em que a primeira fase é amorfa uma característica em comum (cf. subseção 2.2.2), ainda não foi elaborada uma regra ou princípio que permita antecipar rigorosamente quando um par AB formará uma camada amorfa por RES.

Cumpra notar também que, enquanto Walser e Bené falam em nucleação de fases, Pretorius diz formação de fases. Lembremo-nos de como a metalurgia faz uso de dois conceitos distintos que são (i) a nucleação e (ii) o crescimento de cristais<sup>[12]</sup>. Isto pressupõe dois momentos distintos no processo de cristalização. No primeiro, um embrião precisa superar um tamanho crítico para constituir um núcleo. Ou seja, precisa superar uma barreira de nucleação. A superação da

barreira de nucleação constitui-se num processo de flutuação estatística que depende da temperatura. Então, numa segunda etapa, o núcleo cresce enquanto um grão. Assim, a expressão em questão – formação de fase – é reducionista pois faz pensar o processo de forma excessivamente simplificadora. Isto é, ou a fase se forma (e é observável!) ou não se forma. É claro que a situação de nucleação de fase na interface de camadas tem peculiaridades próprias quando comparada com a nucleação metalúrgica, que considera amostras massivas. Talvez por isto, nenhuma das regras acima acata a distinção entre estes dois estágios da formação de um cristal.

Mas, enfim, qual é significado que a literatura atribui à “formação de fases”? A leitura mais provável é que os autores, de uma maneira geral, entendem a expressão no sentido da fase nuclear e crescer. Uma das exceções é representada por Gösele e Tu <sup>[1]</sup>, que não propuseram nenhuma regra mas colocam em pauta outra possibilidade (ver seção 2.3). Ou seja, consideram de fato a chance de existir na interface de duas camadas em reação mais de uma fase nucleada, mas que nem todas crescem devido à **restrições de ordem cinética**. Afirmação semelhante, embora mais forte, é enunciada por Kidson<sup>[13]</sup> que diz estarem presentes todas as fases mas que algumas delas não são observadas devido à “**finita resolução experimental dos equipamentos de análise**”.

Também Schultz <sup>[14]</sup> especula a respeito, supondo que numa reação interfacial, se a princípio duas fases “são nucleáveis”, num primeiro momento formam-se as duas. Depois de alguns instantes, existem núcleos supercríticos capaz de crescer. Mas, como o crescimento de uma fase pode ser muito mais rápido que o de outra, o núcleo de uma fase retrocede, torna-se subcrítico e se dissolve.

Assim, permanece a pergunta: A primeira fase a que se referem as Regras de Formação de Fases é, estritamente, a primeira a nuclear ou a primeira a crescer e tornar-se observável ?

## 2.2.2 Amorfização por RES

Como apontado anteriormente, a primeira fase que se forma na interface de um par de reação é, freqüentemente, uma fase amorfa. Quando a reação produz uma fase amorfa, o processo denomina-se Amorfização por Reação de Estado Sólido – ARES – (ou SSAR, *Solid State Amorphization Reaction*). Este tipo de reação é efetuada em temperaturas que favorecem cineticamente a interdifusão dos átomos mas que, não sendo suficientemente altas, evitam a nucleação ou o crescimento de compostos intermetálicos. A existência de barreiras de nucleação ou de barreiras cinéticas, que atuam por mecanismos ainda não completamente compreendidos, permite que o sistema repouse num estado metastável como, por exemplo, o ponto F' da figura 2.2.

Schwarz e Johnson<sup>[15]</sup>, em 1983, segundo nosso conhecimento, foram os primeiros a amorfizar um filme fino de multicamadas como produto da RES entre Au e La. A RES entre um elemento gasoso (H<sub>2</sub>) e um metal (ligas de Rh-Zr) também foi reportada primordialmente na literatura<sup>[16]</sup>.

Até então os métodos de amorfização existentes eram aqueles em que a produção das fases metastáveis era feita por resfriamento rápido do material a ser amorfizado. Entre eles encontram-se o *melt-spinning* e o *splat-cooling*, que são processos que induzem a solidificação rápida de uma amostra fundente massiva (*liquid quenching*)<sup>[17,18]</sup>. O processo de amorfização nestes casos deve ocorrer numa escala de tempo  $t_a$  muito menor que a escala de tempo  $t_x$  necessária à nucleação e crescimento de fases cristalinas. A solidificação a partir de altas temperaturas precisa ocorrer numa escala de tempo da ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-7}$ s, o que limita geometricamente o tamanho das amostras amorfas. Já a RES é um método em que a amostra é processada isotermicamente e as taxas limitantes estão mais associadas a velocidades de crescimento da fase amorfa. Por estas diferenças, é natural que os dois métodos tenham diferentes intervalos de formação vítrea (ou de amorfizabilidade).

Desde o trabalho pioneiro de Schwarz e Johnson, além do próprio Au-La<sup>[19,20]</sup>, outros sistemas, como por exemplo, Au-Zr<sup>[21]</sup>, Au-Y<sup>[19]</sup>, Cu-Zr<sup>[22]</sup>, Cu-Er<sup>[23]</sup>, Co-Zr<sup>[24,25]</sup>, Ni-Zr<sup>[21,26-28]</sup>, Ni-Er<sup>[23]</sup>, Ni-Ti<sup>[29]</sup>, Ni-Hf<sup>[30]</sup>, Fe-Zr<sup>[31-37]</sup>, Co-Sn<sup>[38]</sup>, Si-Ni<sup>[39]</sup>, Si-Rh<sup>[40]</sup>, têm apresentado amorfização por RES. Uma questão tão freqüente quanto a própria observação de ARES é: por que acontece? Ou seja: por que não é uma fase cristalina a primeira a nuclear e crescer? Uma resposta para isso é que a nucleação da fase amorfa seria “mais fácil”<sup>[41]</sup>. Ou, mais concretamente, três requisitos têm sido propostos como condição para ARES<sup>[15]</sup>.

- i) Os dois metais devem ter um calor de mistura grande e negativo; Isto implica em uma grande força de potencial termodinâmico, o que assegura uma razoável interdifusividade.
- ii) Os dois elementos devem ter difusividades mútuas e na fase amorfa, bem diferentes;

Desta forma, descumpre-se o requisito para a formação de compostos intermetálicos, pois como é sabido a nucleação cristalina requer o movimento coletivo de ambas as espécies<sup>[4]</sup>. A relativa imobilidade de um átomo (normalmente o maior) atua como um vínculo de natureza cinética. Não é por outro motivo que, em grande parte dos sistemas em que se verifica ARES um dos elementos é do tipo denominado “difusor rápido”<sup>[42]</sup>. Isto é, quando um dos átomos tem difusividade anômala, o que significa uma difusividade extremamente rápida do difusor na rede cristalina do elemento “imóvel”. Verifica-se que isto ocorre freqüentemente em sistemas binários constituídos por um metal de transição posterior (LTM – *Late Transition Metal*) mais um metal de transição anterior (ETM – *Early Transition Metal*)<sup>[43, 44]</sup>. Os átomos LTM (p. ex. Fe, Co, Ni, etc), menores, têm difusividade muito mais alta (=menor energia de ativação) do que os átomos ETM (p. ex., Zr, Hf, etc) nos amorfos formados

por LTM-ETM. Em resumo, a cristalização é sobrepassada quando um, e apenas um, dos elementos do par de difusão é um difusor rápido.

- iii) O sistema não pode ter nenhuma fase cristalina intermetálica cuja subrede do átomo maior é derivada da rede deste átomo em estado puro, por uma transformação sem difusão;

De outra forma, a difusão pura e simples do átomo menor na rede do maior formaria um composto cristalino.

Outras condições têm perifericamente levantadas como requisito para a ocorrência de ARES. A necessidade de interfaces incoerentes para nucleação das fase amorfa, por exemplo, tem sido apontada freqüentemente. Neste sentido, Clemens <sup>[29]</sup> mostrou que se a espessura das camadas depositadas é menor que um certo valor, os filmes não reagem. A não ocorrência de RES abaixo de uma certa espessura de camadas é atribuída pelo autor à presença de interfaces coerentes.

Existem também evidências de que o contorno do grão atua como sítio de nucleação para a formação do amorfo. Ding et al.<sup>[21]</sup>, por exemplo, observaram a nucleação preferencial da fase vítrea em contorno de grão do Zr, em pares de difusão Au-Zr. Samwer et al.<sup>[25]</sup> mostraram que a reação entre Co e Zr, para formação do amorfo, ocorre mais rapidamente em pares Co-Zr quando os filmes são depositados a baixa temperatura (77K). Isto porque o pequeno tamanho de grão do Zr depositado oferece uma densidade de contornos maior do que quando a temperatura de deposição é a temperatura ambiente.

Algumas outras interessantes experiências foram feitas depositando-se Ni policristalino sobre um monocristal de Zr. Neste caso, Pampus et al.<sup>[45]</sup> verificam a ausência de reação em temperaturas que, em se tratando de Zr policristalino, ordinariamente ocorre a amorfização. Por outro lado, Vredenberg et al.<sup>[46]</sup> demonstra que a irradiação da interface Ni (polic.)/Zr (monoc.) com

átomos inertes e o subsequente tratamento térmico resulta em crescimento da camada amorfa. Quando, por outro lado, é usado Ni monocristalino e Zr policristalino, não se percebe nenhum obstáculo à reação.

Em resumo, seja então pela ausência de ARES quando o elemento “imóvel” é monocristal, seja pela observação direta de que o contorno de grão age positivamente como sítio de nucleação, conclui-se que a fase amorfa forma-se por nucleação heterogênea [42].

Uma vez formada, no entanto, a fase amorfa cresce até que os dois elementos se esgotem ou que, uma segunda fase (cristalina) se forme e passe a competir com a fase amorfa. Os resultados experimentais têm mostrado que, para “tempos longos” de tratamento térmico, a camada amorfa tem crescimento limitado por difusão [4,44]. A curva de crescimento obedece à uma lei assintótica tipo  $t^{1/2}$  e mostra-se deslocada no eixo do tempo. No limite de tempos “muitos longos” a curva satura revelando o virtual cessar do crescimento. Algumas vezes tem sido percebido que a interrupção no crescimento da fase amorfa é devida a buracos na camada elementar que se formam próximo à interface [28]. Estes buracos são os chamados “voids” de Kirkendall e são atribuídos à assimetria entre as difusividades atômicas na camada amorfa. Os voids diminuem a superfície de contato na interface com a camada amorfa, chegando a impedir o suprimento dos átomos mais móveis para a reação.

Para concluir, cabe ressaltar que o processo de ARES resulta ser uma técnica extremamente vantajosa para a produção de material amorfo, pois não requer a obtenção de altas temperaturas para posterior resfriamento rápido (i.e., caso do *liquid quenching*) e dispensa o uso de máquinas dispendiosas, como por exemplo, um acelerador de partículas (implantador iônico)<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup> Aqui referimo-nos ao método de amorfização por irradiações com feixe iônico (IBM – *Ion Beam Mixing*), que amorfiza regiões localizadas em superfícies ou filmes multicamadas.



### 2.2.3 A espessura crítica ( $X^{crit}$ ) da primeira fase

Num certo grupo de sistemas binários foi observado que a formação de uma segunda fase ocorre como representado na figura 2.3-a, isto é, sem a exaustão das fases elementares originais [47,48,28]. Nestes casos, via de regra, percebe-se que a formação da segunda fase obedece a uma condição específica que é:

*“a segunda fase só se forma depois que a primeira fase cresceu até atingir uma espessura crítica  $X_{crit}$ ”*

Isto significa que para cada par A-B, a primeira fase formada precisa crescer até atingir a espessura  $X^{crit}$  para que uma segunda fase possa então surgir. Assim, temos aqui um exemplo de como se manifesta uma barreira cinética contra a formação de fases cristalinas. A espessura crítica, diga-se, revela-se dependente da temperatura de tratamento térmico [47]. Esta temperatura, por outro lado, não pode ser tão baixa a ponto de constituir uma barreira termodinâmica à nucleação cristalina. É necessário que o embrião cristalino (núcleo subcrítico) supere a barreira de nucleação pois, do inverso, ela se sobrepõe à barreira cinética e, seguramente, nenhuma fase cristalina formar-se-á.

A propriedade em questão viabiliza a observação da amorfização de filmes finos, pois nem sempre a espessura mínima exigida para o surgimento de uma segunda fase é atingida. Existem alguns modelos que propõem-se a explicar este comportamento. Os modelos baseiam-se ora em argumentos “cinéticos” ora em argumentos “termodinâmicos”. Entre os primeiros está o modelo fenomenológico proposto por Meng et al. [48]. Os autores observam que a camada amorfa formada na interface Ni|Zr em multicamadas deste sistema

possui uma espessura máxima<sup>5</sup> que depende (inversamente) da temperatura de tratamento térmico.

Uma escala “natural” de tempo,  $\tau_{\text{int}}$ , é definida como:

$$\tau_{\text{int}} = L/v_{\text{int}} \quad (2.1)$$

onde  $L$  é um comprimento característico do núcleo cristalino crítico na direção do crescimento, e  $v_{\text{int}}$  é a velocidade de deslocamento da interface.

A condição que expressa a manutenção apenas da primeira fase, sem o crescimento de uma segunda, é posta como uma relação entre duas escalas de tempo:

$$\tau_{\text{int}} \leq \tau_{\text{nucl}} \quad (2.2)$$

onde  $\tau_{\text{nucl}}$  é o inverso da taxa de nucleação  $I$ , como definida pela teoria clássica de nucleação<sup>[12]</sup>.

A igualdade na equação 2.2 representa o tempo a partir do qual é possível a formação de composto. Considerando um crescimento da camada amorfa controlado por difusão (que é o caso observado para o Ni-Zr) a velocidade de deslocamento da interface é expressa como (ver seção 2.3):

$$v_{\text{int}} = K \cdot \frac{\tilde{D}_{\text{am}}}{X_{\text{am}}} \quad (2.3)$$

onde  $K$  é uma constante adimensional,  $\tilde{D}_{\text{am}}$  é a constante de interdifusividade na camada amorfa, e  $X_{\text{am}}$  é a espessura instantânea da camada.

---

<sup>5</sup> Neste caso, a 2ª. fase formada é o composto intermetálico NiZr.

Assim, a desigualdade representa na equação (2.2) pode ser rescrita como:

$$X_{am} \leq \frac{K\tau_{nucl} \tilde{D}_{am}}{L} \quad (2.4)$$

onde a igualdade representa a espessura crítica  $X^{crit}$  que deve ser atingida pela camada reagida para viabilizar cineticamente o crescimento da segunda fase.

Gösele e Tu, assumindo a hipótese de Bené<sup>[11]</sup> (ver subseção 2.2.1), escrevem:

$$-\frac{d\Delta G}{dt} = -\frac{d\Delta G}{dX} \frac{dX}{dt} = -F_g \cdot \frac{dX}{dt} \quad (2.5)$$

onde  $F_g$  é a força de potencial termodinâmico (por unidade de área) da reação interfacial e  $dX/dt$  é a velocidade de crescimento da camada reagida.

Mantendo a suposição de que a fase que se forma primeiro é a que tem  $-d\Delta G/dt$  máximo, é imediato verificar que isso pode acontecer tanto através do fator  $F_g$  como do fator taxa de crescimento  $dX/dt$ . Assim, considerando uma competição entre uma fase amorfa e outra cristalina que tenham *driving forces* aproximadas é fácil verificar que a fase amorfa, se tiver uma taxa de crescimento suficientemente maior, pode preencher o requisito de maximização<sup>6</sup>.

Highmore et al.<sup>[49]</sup>, também por uma abordagem que compara tempos característicos (ou taxas de crescimento características), afirma que acima de uma certa velocidade crítica de crescimento da fase amorfa, os embriões sub-críticos de uma segunda fase são dissolvidos. Neste modelo, denominado Modelo de Nucleação Transiente, os autores obtém uma expressão aproximada para  $X^{crit}$  acima da qual a nucleação cristalina torna-se possível<sup>7</sup>.

<sup>6</sup> Para o caso de RES em Co-Zr, verificou-se que  $V_{am} > 10^3 V_{x-tal}$ <sup>[42]</sup>.

<sup>7</sup> Por ser um longo desenvolvimento, não apresentaremos aqui os argumentos.

Desrè e Yavari <sup>[50,51]</sup>, usando argumentos termodinâmicos, mostram que a *driving force* para cristalização é reduzida, ou mesmo suprimida, quando na camada amorfa o gradiente de concentração ( $\nabla c$ ) é “grande”. Ao modo da teoria clássica de nucleação, uma expressão para a barreira de nucleação,  $\Delta G_N$ , é deduzida levando em conta a existência de variação da concentração no interior da fase amorfa. Usando dados termodinâmicos da literatura, os autores obtêm para o caso do composto intermetálico  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ , a nuclear na camada amorfa que formou-se por RES no sistema Ni-Zr, a seguinte expressão para a barreira de nucleação:

$$10^{20} \Delta G_N(r) = 7.2r^2 - 0.38r^3 + 6.55 \times 10^{-16}(\nabla C) \quad (2.6)$$

onde  $r(\text{Å})$  é o comprimento do embrião cristalino (paralelepípedo) e  $\nabla c$  é o gradiente da concentração, ambos considerados na direção do crescimento da camada amorfa.

É possível verificar que a barreira cresce com o gradiente e que, na ausência do mesmo, a expressão (2.6) reduz-se à expressão clássica para barreira de nucleação<sup>[12]</sup>. O crescimento da camada amorfa implica na diminuição de  $\nabla c$  a qual, abaixo de um valor crítico (ou seja, acima de um  $X_a^{crit}$ ), permite a cristalização.

• • •

A existência de um parâmetro como a espessura crítica  $X_a^{crit}$  leva a uma interessante análise sobre a cinética de reação e formação de fases em multicamadas pois impõe considerações sobre a geometria da multicamada como-depositada. Isto é, é imprescindível considerar as dimensões das camadas

dos elementos puros na amostra como-depositada porque isto tem implicações no desenvolvimento, ou não, das fases.

Vamos supor que a primeira fase formada na interface A|B de um par de reação (multicamada) seja uma fase amorfa. As camadas como-depositadas dos elementos A e B têm espessuras  $\phi_A$  e  $\phi_B$ , respectivamente. Então, dependendo das espessuras  $\phi_A$  e  $\phi_B$  das monocamadas elementares, três situações diferentes podem ocorrer (cf. discutido por Gösele e Tu na seção IV da Ref. 52):

i)  $\phi_A$  e  $\phi_B$  são grandes o suficiente de forma a permitir que a camada amorfa atinja a espessura crítica  $X_a^{crit}$  antes que um ou outro elemento se esgote (fig. 2.4);

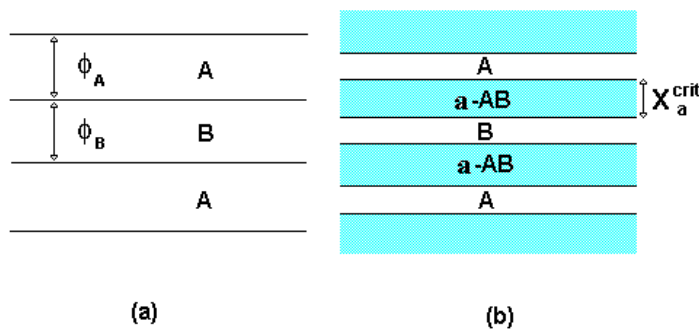


Figura 2.4

(a) Multicamada como-depositada do sistema binário A-B;

(b) O mesmo arranjo depois de um tratamento térmico que amortiza parcialmente o sistema. A camada amorfa atinge  $X_a^{crit}$ ;

ii) A razão entre  $\phi_A$  e  $\phi_B$  é tal que a composição total da multicamada corresponde à composição do amorfo. E, além do mais, as espessuras são pequenas o bastante para que os elementos A e B reajam completamente sem que a camada formada na interface atinja a espessura  $X_a^{crit}$  (figura 2.5). Quando as camadas amorfas vizinhas se tocam não resta mais elemento puro e todo filme está amorfizado. Esta é uma das formas de produzir um amorfo maciço (bulk) via RES.

iii) Uma das monocamadas elementares (B, p.ex.) tem espessura tão fina que é consumida antes da camada amorfa atingir o  $X_a^{crit}$  (figura 2.6).

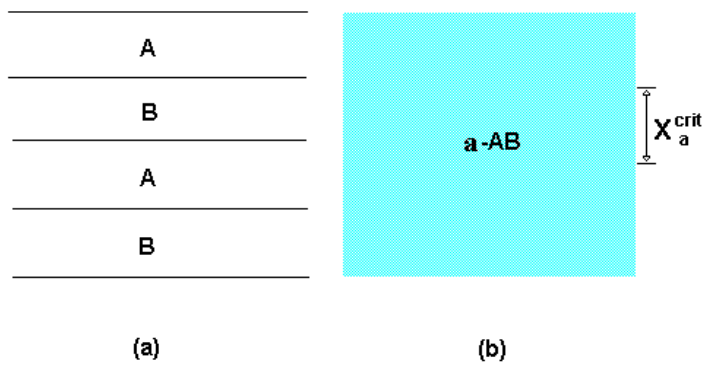


Figura 2.5

- (a) Multicamada como-depositada;
- (b) Filme completamente amorfizado com a exaustão de ambas as camadas elementares;

A camada amorfa pode ainda alterar a própria espessura através de rearranjo da composição interna, tentando buscar o equilíbrio final com a fase elementar. Neste terceiro caso, pode ocorrer a chamada formação de 2º fase (cristalina) induzida por exaustão de suprimento (elemento B), como especificado anteriormente (fig. 2.3-b).

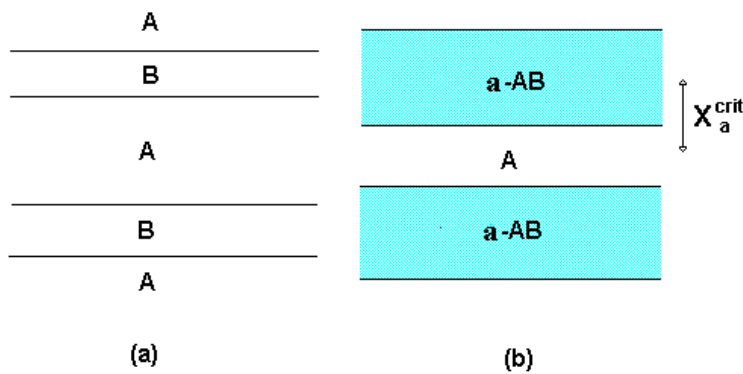


Figura 2.6

- (a) Multicamada como-depositada;
- (b) Amorfização parcial da multicamada em que um dos elementos (B) é exaurido antes da camada amorfa atingir  $X_a^{crit}$ ;

## 2.3 Crescimento Planar de Camadas Reagidas na Interface de Pares de Difusão – O modelo de U. Gösele e K. N. Tu

Quando uma fase reage na interface de um par de reação A e B, normalmente, existe fluxo de átomos em dois sentidos. Átomos do tipo A atravessam a camada para reagir com átomos B numa interface e átomos B também o fazem para reagir com os átomos A, na outra interface. O crescimento de uma camada reagida ocorre, então, através de dois processos: (i) a difusão de átomos através da camada reagida, e (ii) o rearranjo de átomos nas interfaces. A difusão, como se sabe, é quantificada pela constante de interdifusividade  $\tilde{D}$ , característica da fase em crescimento e sua concentração <sup>[53]</sup>. Já a taxa de rearranjo nas interfaces é medida pela constante de reação na interface  $k$ , que é específica de um dos elementos (A, por exemplo) e de uma interface particular. A combinação de ambas as taxas determina a velocidade de crescimento (ou espessamento) da camada reagida.

Como apontamos na introdução deste capítulo, existem vários modelos teóricos que descrevem o crescimento de camadas reagidas <sup>[1,13,54-59]</sup>. Alguns destes modelos consideram formalmente a existência de barreiras interfaciais de reação (i. e.,  $k$  finito). Deal e Grove <sup>[54]</sup>, por exemplo, num tratamento consagrado pela literatura, mostram que a espessura  $X$  da camada reagida relaciona-se com o tempo de crescimento de acordo com a expressão:

$$aX^2 + bX - t = 0 \quad (2.7)$$

onde  $l/a$  e  $l/b$  são equivalentes à constante  $\tilde{D}$  de interdifusão e à constante de reação  $k$  da(s) interface(s), respectivamente.

Para tempos curtos de reação (i. e.,  $t \ll b^2/4a$ ):

$$X = \frac{t}{b} \quad (2.8)$$

ou seja, o crescimento é linear no tempo. Neste caso, em que a reação nas interfaces é o processo determinante na velocidade de crescimento, falamos em regime de crescimento controlado por reação na interface.

Para tempos longos de reação (i. e.,  $t \gg b^2/4a$ ):

$$X = -\frac{b}{2a} + \sqrt{\frac{t}{a}} \quad (2.9)$$

ou seja, o crescimento é proporcional à raiz quadrada do tempo e retardado por uma quantidade  $b/2a$ . Agora, quando a difusão é o processo que limita a razão de crescimento referimo-nos ao regime de crescimento controlado por difusão.

Outro modelo, já mais elaborado, é o modelo de U. Gösele e K. N. Tu <sup>[1]</sup> o qual, pela clareza e amplitude de aplicação, adotamos para confrontar com os resultados quantitativos deste trabalho. Desta forma, nesta seção apresentaremos detalhadamente este modelo, primeiramente descrevendo o crescimento de uma única camada e, posteriormente, considerando duas camadas reagidas, comentando em ambos os casos os aspectos mais importantes.

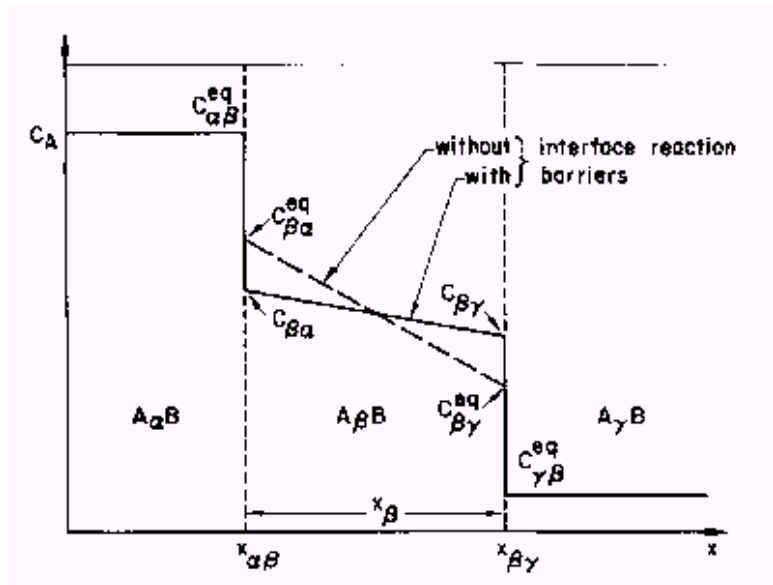
### **O Modelo de U. Gösele e K. N. Tu**

O modelo de Gösele e Tu consiste, basicamente, no cálculo da velocidade de crescimento planar de fases formadas na interface de um par de reação, seguindo o formalismo originalmente proposto por Kidson <sup>[13]</sup>. A primeira situação tratada pelos autores é ilustrada na figura 2.7. Uma única camada do composto  $A_\beta B$  cresce entre duas fases saturadas  $A_\alpha B$  e  $A_\gamma B$  ( $\alpha > \beta > \gamma$ ). As concentrações de equilíbrio entre as fases coexistentes



( $C_{\alpha\beta}^{eq}$  com  $C_{\beta\alpha}^{eq}$  e  $C_{\beta\gamma}^{eq}$  com  $C_{\gamma\beta}^{eq}$ ), são determinados pela regra da tangente comum (cf. seção 2.2). O perfil de concentração real, no entanto, é representado na figura pela linha cheia que liga  $C_{\beta\alpha}$  e  $C_{\beta\gamma}$ . A diferença entre as concentrações reais nas interfaces e as respectivas concentrações de equilíbrio da fase reagida é devida, justamente, à existência de barreiras interfaciais de reação.

Figura 2.7 - Perfil esquemático da concentração de átomos A através de camadas em reação, com (linha cheia) e sem (linha tracejada) barreiras interfaciais<sup>[1]</sup>.



Considerar a presença destas barreiras é uma característica importante do tratamento dispensado ao problema por Gösele e Tu.

De acordo com a situação descrita, a variação da posição das duas interfaces com o tempo,  $dX_{\alpha\beta} / dt$  e  $dX_{\beta\gamma} / dt$ , é dada pelas seguintes equações:

$$(C_{\alpha\beta}^{eq} - C_{\beta\alpha}) dX_{\alpha\beta} / dt = \tilde{D}_{\beta} (dC_{\beta}^A / dx)_{\beta\alpha} = -J_{\beta}^A \quad (2.10)$$

$$(C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}^{eq}) dX_{\beta\gamma} / dt = -\tilde{D}_{\beta} (dC_{\beta}^A / dx)_{\beta\gamma} = J_{\beta}^A \quad (2.11)$$

onde  $C_{\beta}^A$  é a concentração do elemento A na fase  $\beta$ ,  $\tilde{D}_{\beta}$  é a interdifusividade nesta fase (suposta aproximadamente constante dentro da camada) e  $J_{\beta}^A$  é o fluxo que atravessa a camada reagida.

Assumindo um estado estacionário para o fluxo, ou seja, tratando-o como sendo constante ao longo da camada reagida<sup>1</sup>, têm-se:

$$J_{\beta}^A = \tilde{D}_{\beta} (C_{\beta\alpha} - C_{\beta\lambda}) / X_{\beta}. \quad (2.12)$$

Mas o fluxo pode também ser expresso em termos das constantes de reação nas interfaces,  $k_{\beta\alpha}$  e  $k_{\beta\gamma}$ :

$$J_{\beta}^A = k_{\beta\alpha} (C_{\beta\alpha}^{eq} - C_{\beta\alpha}), \quad (2.13)$$

ou

$$J_{\beta}^A = k_{\beta\gamma} (C_{\beta\gamma} - C_{\beta\gamma}^{eq}), \quad (2.14)$$

Substituindo os termos  $C_{\beta\alpha}$  e  $C_{\beta\gamma}$  em (2.12) por expressões obtidas de (2.13) e (2.14), chega-se ao seguinte resultado para o fluxo:

$$J_{\beta}^A = \Delta C_{\beta}^{eq} k_{\beta}^{eff} / \left( 1 + X_{\beta} k_{\beta}^{eff} / \tilde{D}_{\beta} \right), \quad (2.15)$$

onde

---

<sup>1</sup> Para haver consistência com esta suposição, é claro que a variação da concentração com a posição tem de ser linear.

$\Delta C_{\beta}^{eq} = \Delta C_{\beta\alpha}^{eq} - \Delta C_{\beta\gamma}^{eq}$  é um parâmetro “de equilíbrio” independente do tempo

e

$1/k_{\beta}^{eff} = 1/k_{\beta\alpha} + 1/k_{\beta\gamma}$  é o valor da barreira “efetiva” de reação interfacial.

A variação na espessura da camada reagida é obtida utilizando-se as equações (2.10) e (2.11). Então,

$$dX_{\beta} / dt = \left[ 1 / (C_{\alpha\beta}^{eq} - C_{\beta\alpha}) + 1 / (C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}^{eq}) \right] J \quad (2.16)$$

ou ainda,

$$dX_{\beta} / dt = G_{\beta} \Delta C_{\beta}^{eq} k_{\beta}^{eff} / \left( 1 + X_{\beta} k_{\beta}^{eff} / \tilde{D}_{\beta} \right), \quad (2.17)$$

onde<sup>2</sup>

$$G_{\beta} = \Omega_0 (1 + \beta)^2 \left( \frac{1}{\alpha - \beta} + \frac{1}{\beta - \gamma} \right)^2 \quad (2.18)$$

Definindo uma espessura de mudança<sup>3</sup>,

$$X_{\beta}^* = \tilde{D}_{\beta} / k_{\beta}^{eff}, \quad (2.19)$$

<sup>2</sup> Este termo provém de uma aproximação feita com o termo entre colchetes na equação 2.16. O fator  $\Omega_0$  é o volume por átomo A ou B e, por simplicidade, é assumido constante.

<sup>3</sup> No original, *changeover thickness*.

os autores mostram a existência de dois comportamentos distintos, e clássicos na literatura, para a cinética de crescimento. Assim,

$$dX_{\beta} / dt \sim G_{\beta} \Delta C_{\beta}^{eq} k_{\beta}^{eff} \quad \text{quando } X_{\beta} \ll X_{\beta}^*,$$

e

$$dX_{\beta} / dt \sim G_{\beta} \Delta C_{\beta}^{eq} \tilde{D}_{\beta} / X_{\beta} \quad \text{quando } X_{\beta} \gg X_{\beta}^*.$$

Integrando-se ambas as equações chega-se a:

$$X_{\beta} \sim t \quad \text{para } X_{\beta} \ll X_{\beta}^*, \quad \text{quando ocorre o caso de regime de crescimento controlado por reação na interface;}$$

e,

$$X_{\beta} \sim t^{1/2} \quad \text{para } X_{\beta} \gg X_{\beta}^*. \quad \text{quando ocorre o caso de regime de crescimento controlado por difusão.}$$

Aqui, portanto, verificam-se igualmente os dois regimes de crescimento descritos anteriormente (ver eqs. 2.8 e 2.9).

Equacionamento análogo é desenvolvido por Gösele e Tu para investigar o comportamento de duas camadas intermediárias de composição  $A_{\beta}B$  e  $A_{\gamma}B$ , reagidas entre fases saturadas  $A_{\alpha}B$  e  $A_{\delta}B$  (ver fig. 2.8). Sem entrar em questões pertinentes à nucleação das fases, parte-se de uma situação onde estas já estão presentes.

A variação no tempo da espessura (ou velocidade de crescimento) das fases  $\beta$  e  $\gamma$  fica dada por:

$$dX_{\beta} / dt = G_{\beta} J_{\beta}^A - G_{\beta\gamma} J_{\gamma}^A, \quad (2.20)$$

e

$$dX_\gamma / dt = G_\gamma J_\gamma^A - G_{\gamma\beta} J_\beta^A, \quad (2.21)$$

onde os  $J_\beta^A$  e  $J_\gamma^A$  são os fluxos que atravessam as fases  $\beta$  e  $\gamma$ , respectivamente.

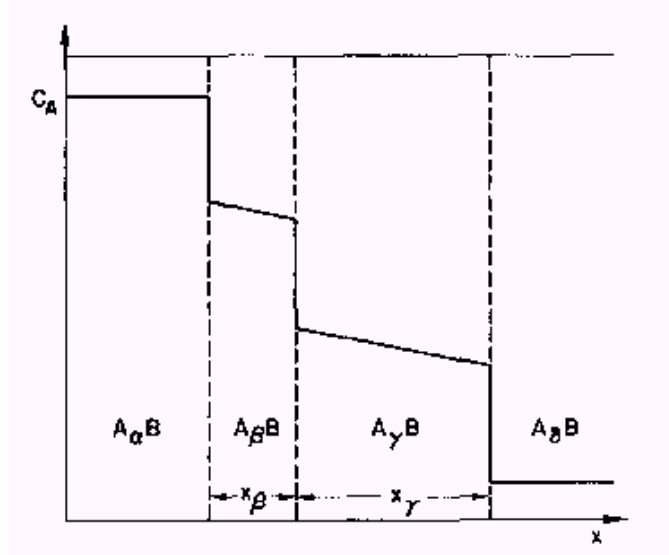


Figura 2.8 - Perfil esquemático de concentração de átomos A ao longo de fases cuja reação forma, agora, duas fases intermediárias ( $\alpha > \beta > \delta$ )<sup>[1]</sup>.

Novamente são assumidos como constantes no interior das respectivas camadas e valem:

$$J_\beta^A = \Delta C_\beta^{eq} k_\beta^{eff} / \left( 1 + X_\beta k_\beta^{eff} / \tilde{D}_\beta \right), \quad (2.22)$$

$$J_\gamma^A = \Delta C_\gamma^{eq} k_\gamma^{eff} / \left( 1 + X_\gamma k_\gamma^{eff} / \tilde{D}_\gamma \right), \quad (2.23)$$

As quantidades  $G_\beta$ ,  $G_\gamma$ ,  $G_{\beta\gamma}$  e  $G_{\gamma\beta}$ , à semelhança do  $G_\beta$  anterior (eq. 2.18), são constantes obtidas a partir de uma aproximação de expressões que envolvem concentrações dependentes do tempo, isto é:

$$G_\beta = \Omega_0 (1 + \beta)^2 \left( \frac{1}{\alpha - \beta} + \frac{1}{\beta - \gamma} \right), \quad (2.24)$$

$$G_{\gamma} = \Omega_0 (1 + \gamma)^2 \left( \frac{1}{\beta - \gamma} + \frac{1}{\beta - \delta} \right) \quad (2.25)$$

e

$$G_{\beta\gamma} = G_{\gamma\beta} = \Omega_0 (1 + \beta)(1 + \gamma) / (\beta - \gamma), \quad (2.26)$$

A condição que verifica o crescimento das fases é então expressa em termos da razão entre os fluxos  $J_{\beta}^A$  e  $J_{\gamma}^A$ . Ou seja, quando

$$r = J_{\beta}^A / J_{\gamma}^A > G_{\beta\gamma} / G_{\beta} = r_1 \rightarrow dX_{\beta} / dt > 0 \quad (2.27)$$

e, quando

$$r = J_{\beta}^A / J_{\gamma}^A < G_{\gamma} / G_{\gamma\beta} = r_2 \rightarrow dX_{\gamma} / dt > 0 \quad (2.28)$$

Como  $r_2 > r_1$  (o que pode ser verificado pelas eqs. 2.24-26), três situações diferentes podem ocorrer entre os possíveis eventos dependendo do valor de  $r$  (fig. 2.9):

- i)  $r > r_2 \rightarrow dX_{\beta} / dt > 0$  e  $dX_{\gamma} / dt < 0$ ;
- ii)  $r_1 \leq r \leq r_2 \rightarrow dX_{\beta} / dt \geq 0$  e  $dX_{\gamma} / dt \geq 0$ ;
- iii)  $r < r_1 \rightarrow dX_{\beta} / dt < 0$  e  $dX_{\gamma} / dt > 0$ ;

Mas, independente da região do diagrama da figura 2.9 em que o sistema se encontra, a evolução do processo de crescimento (*growing*), ou mesmo estreitamento (*shrinking*), vai depender radicalmente das espessuras instantâneas

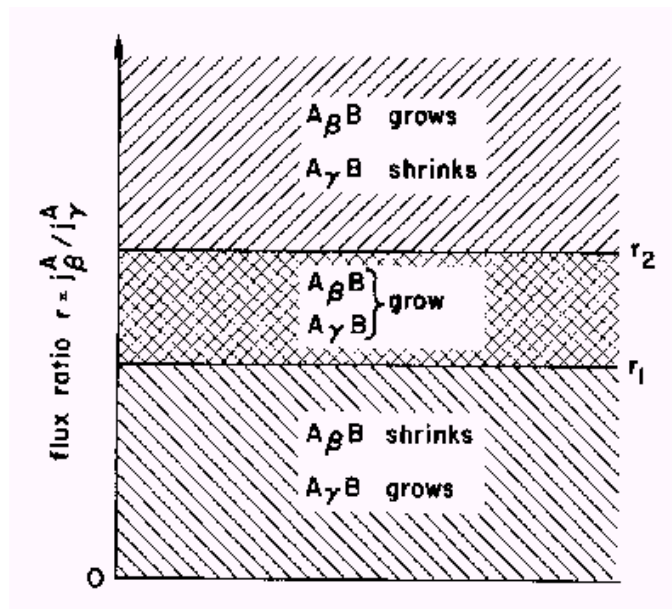
das fases,  $X_\beta$  e  $X_\gamma$ . Assim, no limite, três casos podem ser apontados como situações de partida para se analisar a evolução do sistema:

- 1) Ambas as fases têm crescimento controlado por difusão (i.e.,  $X_\beta \gg X_\beta^*$  e  $X_\gamma \gg X_\gamma^*$ );

Neste caso,

$$r = \left[ \frac{\Delta C_\beta^{eq} \tilde{D}_\beta}{\Delta C_\gamma^{eq} \tilde{D}_\gamma} \right] X_\gamma / X_\beta . \quad (2.29)$$

Figura 2.9 - Esquema dos vários regimes possíveis de crescimento / estreitamento para as fases  $\beta$  e  $\gamma$ , em função da razão  $r$  entre fluxos<sup>[1]</sup>.



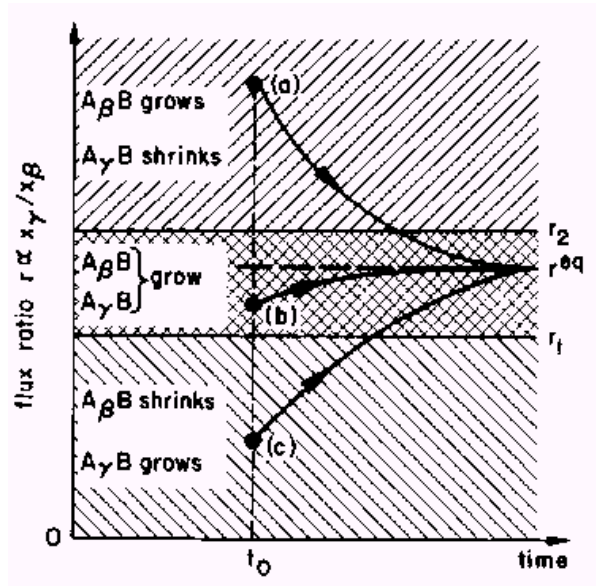
e, é direto verificar que o sistema segue uma das três trajetórias esboçadas no diagrama da figura 2.10. O processo de evolução caracteriza-se por ser auto-regulante, levando a razão  $r$  entre os fluxos a atingir assintoticamente um valor  $r_{eq}$ , quando ambas as fases crescem *ad-infinitum* numa mesma razão constante.

- 2) Ambas as fases têm crescimento controlado por reação na interface (i.e.,  $X_\beta \ll X_\beta^*$  e  $X_\gamma \ll X_\gamma^*$ );

Agora, a razão entre os fluxos é dada por

$$r = \left[ \Delta C_{\beta}^{eq} k_{\beta}^{eff} / \Delta C_{\gamma}^{eq} k_{\gamma}^{eff} \right]. \quad (2.30)$$

Figura 2.10 - Representação esquemática da evolução das fases no tempo (crescimento/estreitamento), para diferentes razões  $X_{\gamma}/X_{\beta}$  iniciais<sup>[1]</sup>.



Então, enquanto o transporte de átomos através de cada camada for controlado pelas barreiras de interface não existe alteração na situação inicial de crescimento das camadas (fig. 2.11).

- 3) As fases têm crescimento controlado por mecanismos diferentes, e.g., a fase  $A_{\gamma}B$  cresce controlada por difusão e a fase  $A_{\beta}B$  cresce controlada por reação nas interfaces (i.e.,  $X_{\beta} \ll X_{\beta}^*$  e  $X_{\gamma} \gg X_{\gamma}^*$ );

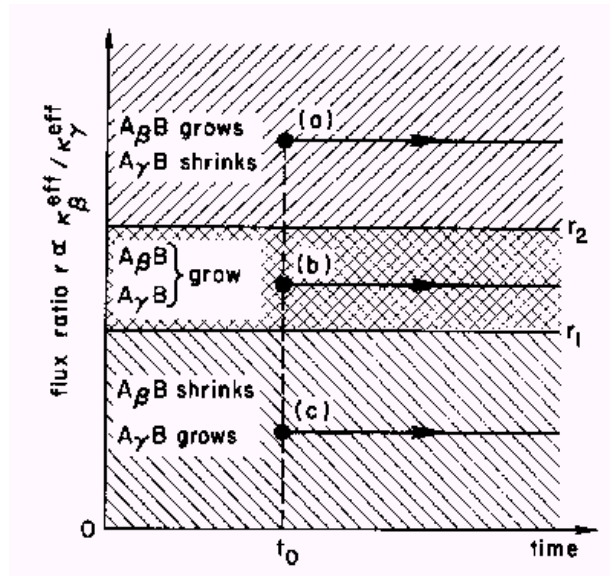
Nestas circunstâncias, a razão entre o fluxo é expressa por:

$$r = \left( \Delta C_{\beta}^{eq} k_{\beta}^{eff} / \Delta C_{\gamma}^{eq} \tilde{D}_{\gamma} \right) X_{\gamma}. \quad (2.31)$$

Observa-se na figura 2.12 que, novamente, três trajetórias são possíveis, desembocando todas numa situação em que a espessura da fase  $A_{\gamma}B$  atinge um valor constante e a fase  $A_{\beta}B$  continua a crescer ( $r = r_2$ ). Entre as trajetórias, a



Figura 2.11 - Representação esquemática da evolução no tempo das camadas. A diferença com relação à figura anterior é que, agora,  $r$  independe do tempo [1].



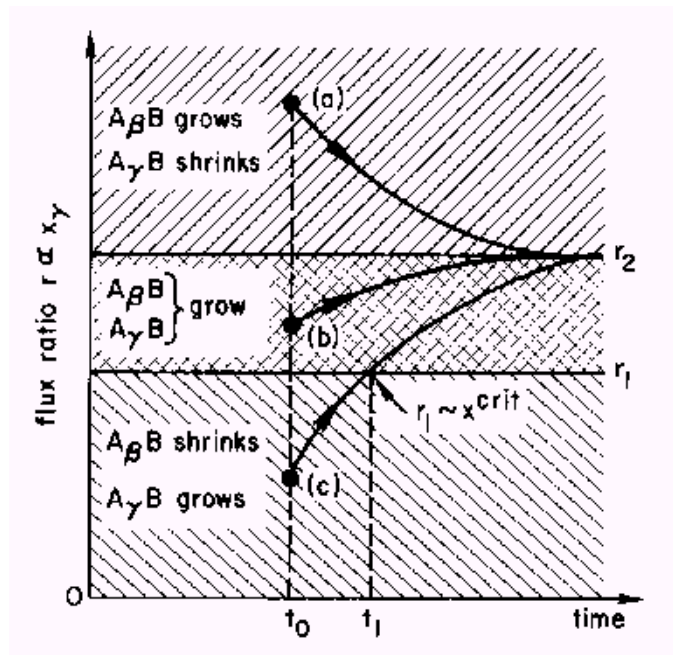
trajetória C constitui-se na mais reveladora no sentido de estabelecer a origem da diferença entre os produtos de RES levada a efeito em amostras do tipo filme fino e em amostras do tipo *bulk*, diferença esta já apresentada na seção anterior.

Como  $X_\beta \ll X_\beta^*$ , o que impõe um valor de espessura inicial “relativamente” pequeno para a fase  $A_\beta B$ , e inicialmente  $dX_\beta / dt < 0$ , verifica-se que esta fase não pode crescer até que  $(r > r_1)$ . Já que o valor de  $r$  não depende de  $X_\beta$  (ver eq. 2.31), esta condição só é atingida quando a espessura da fase  $A_\gamma B$  ultrapassa um certo valor crítico, o  $X_\gamma^{crit}$ , dado por:

$$X_\gamma^{crit} = \left( r_1 \Delta C_\gamma^{eq} \tilde{D}_\gamma / \Delta C_\beta^{eq} k_\beta^{eff} \right). \quad (2.32)$$

Entende-se então, porque freqüentemente não se observa reagir uma determinada fase que em amostras espessas, via de regra, aparece. A geometria de filme fino, às vezes não permite a superação do valor  $X_\gamma^{crit}$  e, por conseqüência, a formação da fase  $\beta$ . É importante ressaltar que esta análise continua válida mesmo, e sobretudo quando, a fase  $A_\beta B$  não tem restrições

Figura 2.12 - Representação análoga às das figuras 2.11 e 2.12. Neste caso, todavia,  $r$  só depende da espessura  $X_\gamma$ <sup>[1]</sup>.



termodinâmicas à nucleação. Isto é, a restrição a que se refere a presente análise de Gösele e Tu é de ordem puramente cinética. Também é importante apontar que, uma vez superado a espessura  $X_\gamma^{crit}$ , a fase  $A_\beta B$  cresce até que a condição  $X_\beta \ll X_\beta^*$  deixa de ser válida. Passa-se, então, à situação descrita na figura 2.10, quando ambas as fases crescem proporcionalmente a  $\sqrt{t}$ , ou seja, com uma razão de espessura  $X_\gamma / X_\beta$  constante.

É evidente que existem restrições à aplicação do modelo de Gösele e Tu para descrever o processo de interdifusão na interface de um par de reação (ver seção IV.A da Ref. 1). Entre elas, no entanto, não se encontra nenhuma que impeça a primeira fase de ser uma fase amorfa, garantidas as condições termodinâmicas para tal (ver seção III.B da ref. 52).

Outra situação de formação de uma segunda fase é aquela também levantada por Gösele e Tu (ver seção IV.C da Ref. 1), e por eles denominada de formação de fase induzida por limitação de suprimento (*supply limitation induced*). Em conformidade com o que descrevemos anteriormente (ver fig. 2.3-b), trata-se da formação de uma segunda fase (p. ex.  $A_\beta B$ ) quando um dos elementos do par de reação (p. ex., o elemento B) esgota-se antes da 1ª. fase  $A_\gamma B$

atingir a correspondente espessura crítica. Ou seja, todo componente B reagiu para a formação da camada intermediária  $A_\gamma B$  quando então passa a crescer, entre A e  $A_\gamma B$ , uma nova fase  $A_\beta B$ .

O crescimento de ambas as fases pode, depois de um “curto período de transição”<sup>4</sup>, ser descrito fazendo  $J_\gamma^A = 0$  nas equações 2.20 e 2.21, as quais reduzem-se à:

$$\frac{dX_\beta}{dt} = G_\beta J_\beta^A \quad (2.33)$$

$$\frac{dX_\gamma}{dt} = G_{\gamma\beta} J_\beta^A \quad (2.34)$$

A partir de então a fase  $\beta$  cresce e a fase  $\gamma$  só diminui. A formação de fase induzida por limitação de suprimento assume particular importância pois, conforme resultados a serem discutidos no capítulo 6, o fenômeno será apontado como responsável pelo surgimento de uma certa fase observada.

### 2.3.2 Extensões do Modelo Para o Crescimento de Camadas

Como vimos na seção anterior, o caso modelo tratado por Gösele e Tu é o de uma fase crescendo planarmente no meio de outras duas, saturadas, e que reagem para formação da primeira. A situação abordada por Gösele e Tu, se por um lado tenta “generalizar”, não restringindo as fases reagentes a elementos puros, por outro busca apresentar um tratamento mais simples.

---

<sup>4</sup> Este curto período de transição refere-se, certamente, ao tempo que transcorre entre a exaustão de B e a saturação da fase  $A_\gamma B$  em outra concentração compatível com a nova fase vizinha de  $A_\beta B$ .

Neste sentido, o modelo vincula as fases reagentes a serem fases saturadas. Isto é restritivo porque é perfeitamente possível a ocorrência de reação interfacial entre fases não saturadas.

Nesta seção estenderemos o modelo de Gösele e Tu a duas situações que relaxam a restrição acima. Ambas tratam de uma fase que cresce por reação entre uma fase saturada e outra de concentração variável.

## SITUAÇÃO 1

“Fase  $\beta - AB$ , com perfil de concentração variável, cresce na interface de um par de reação A-B e, simultaneamente, o elemento A dissolve-se em  $\gamma$ -B formando uma solução sólida  $\gamma$ -B(A)”.

Considerando como na figura 2.13, as interfaces de interesse estão nas posições  $X_I$  e  $X_{II}$  e as equações para a velocidade de deslocamento podem ser escritas como:

$$i) \quad (C_{\alpha}^{eq} - C_{\beta\alpha}) \frac{dX_I}{dt} = -J_{\beta}, \quad (2.35)$$

e

$$ii) \quad (C_{\beta\gamma} - C_{\gamma}) \frac{dX_{II}}{dt} = -J_{\gamma} + J_{\beta}, \quad (2.36)$$

onde os fluxos  $J_{\beta}$  e  $J_{\gamma}$  são, respectivamente, o fluxo que atravessa a fase  $\beta$  e o fluxo na interface II que entra na fase  $\gamma$ .

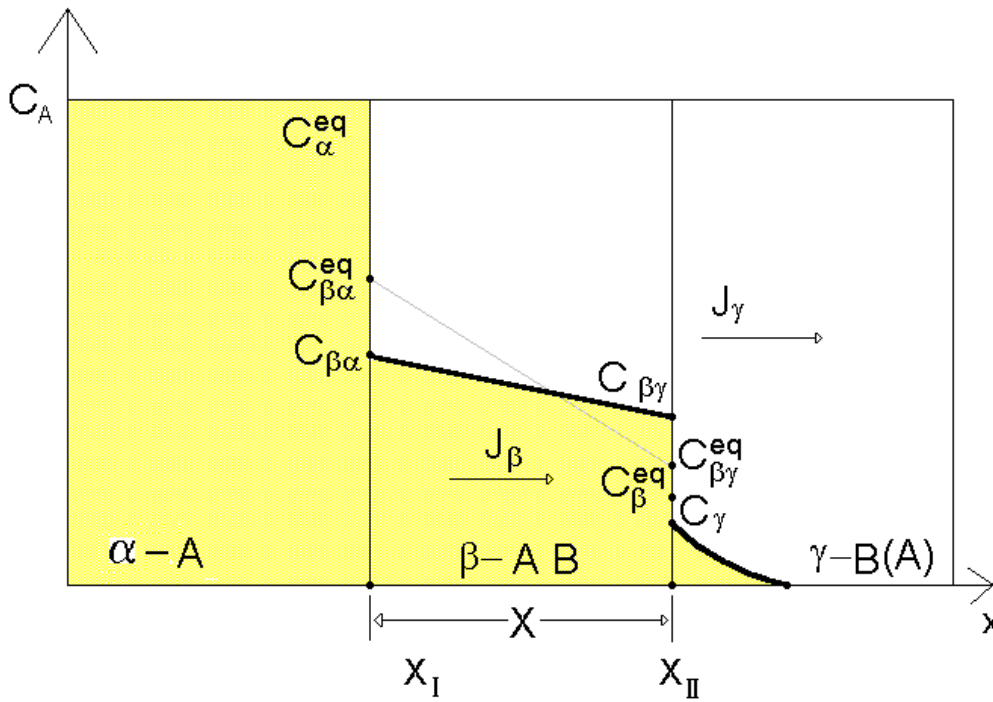


Figura 2.13 - Perfil de concentração dos átomos A ao longo de um par de reação A e B, que forma na

Os fluxos considerados podem ser escritos como:

$$J_{\beta} = -\tilde{D}_{\beta} \left( \frac{dC_{\beta}}{dx} \right) \quad (2.37)$$

$$J_{\gamma} = -\tilde{D}_{\gamma} \left( \frac{dC_{\gamma}}{dx} \right)_{II} \quad (2.38)$$

onde  $\tilde{D}_{\beta}$  e  $\tilde{D}_{\gamma}$  são os coeficientes de interdifusão das fases  $\beta$  e  $\gamma$ , respectivamente, e  $(dC_i/dx)_j$  é a derivada da concentração (do elemento A) com relação à posição, na fase  $i$  e na interface  $j$ .

Observe-se que ao supor  $J_{\beta}$  constante no interior da camada reagida, adota-se a mesma aproximação empregada no caso tratado por Gösele e Tu ou seja, supõe-se a condição de estado estacionário para a difusão.

Calculando a variação no tempo da espessura da camada intermediária através das equações (2.35) e (2.36), resulta:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX_{II}}{dt} - \frac{dX_I}{dt} = \frac{J_\beta - J_\gamma}{(C_{\beta\gamma} - C_\gamma)} + \frac{J_\beta}{(C_\alpha^{eq} - C_{\beta\alpha})}, \quad (2.39)$$

ou

$$\frac{dX}{dt} = G' J_\beta - \frac{J_\gamma}{(C_{\beta\gamma} - C_\gamma)}, \quad (2.40)$$

onde<sup>1</sup>

$$G' = \frac{1}{C_{\beta\gamma} - C_\gamma} + \frac{1}{C_\alpha^{eq} - C_{\beta\alpha}}.$$

Comparando  $J_\beta$  com  $J_\gamma$ , três casos podem ser estabelecidos via equações (2.36) e (2.39):

$$(i) \quad \frac{J_\gamma}{J_\beta} < 1,$$

quando a camada reagida cresce (i.e.,  $dX/dt > 0$ ) pela soma de duas velocidade interfaciais, pois  $dX_{II}/dt > 0$  e, sempre,  $dX_I/dt < 0$ .

$$(ii) \quad 1 \leq \frac{J_\gamma}{J_\beta} \leq G'(C_{\beta\gamma} - C_\gamma),$$

---

<sup>1</sup>  $G'$  depende da concentração instantânea nas interfaces e assim, rigorosamente falando, depende do tempo.

quando a interface II desloca-se para a esquerda (i.e.,  $dX_{II}/dt \leq 0$ ) mas a camada  $\beta$  ainda cresce devido ao fato de que a interface I desloca-se mais rapidamente que a interface II, ou seja,  $dX_I/dt \leq dX_{II}/dt$ .

$$(iii) \quad \frac{J_\gamma}{J_\beta} > G'(C_{\beta\gamma} - C_\gamma),$$

quando  $dX_{II}/dt < dX_I/dt$  e, por conseqüência, a espessura da camada intermediária diminui (i.e.,  $dX/dt < 0$ ).

Os três casos acima verificados podem ser localizados sobre um eixo que mede a razão entre fluxos  $J_\gamma/J_\beta$ , como mostrado na figura 2.14. É importante salientar que casos como os dos tipos (ii) e (iii), onde a interface II pode deslocar-se para a esquerda, não são

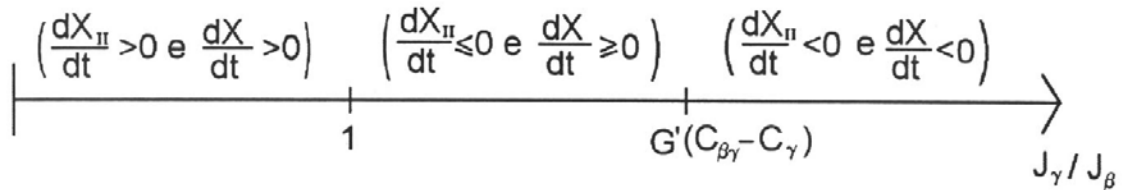


Figura 2.14 - Eixo representando razão entre os fluxos

previsto no tratamento dado por Gösele e Tu. O surgimento destas novas possibilidades justifica-se no fato de que a fase  $\gamma - B(A)$  é não-saturada. Assim sendo, existe um fluxo  $J_\gamma$  não-nulo na interface II, do lado da camada solução sólida. Isto introduz o termo  $-J_\gamma$  na equação 2.36 o que, formalmente falando, permite que  $dX_{II}/dt$  possa assumir valores negativos dependendo da razão  $J_\gamma/J_\beta$ .

## SITUAÇÃO 2

“Fase  $A_\beta B$  crescendo entre uma camada  $\alpha$ -AB, também de composição variável, e um elemento puro B”.

As interfaces consideradas (fig. 2.15) estão nas posições  $X_I$  e  $X_{II}$  e as equações para a variação na posição das mesmas podem ser escritas como:

$$\text{i) } (C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}) \frac{dX_I}{dt} = J_{\alpha\beta} - J_\beta \quad (2.41)$$

$$\text{ii) } C_{\beta\gamma} \frac{dX_{II}}{dt} = J_\beta \quad (2.42)$$

onde  $J_{\alpha\beta}$  e  $J_\beta$  são, respectivamente, o fluxo na fase  $\alpha$  que chega à interface I e o fluxo que atravessa a fase  $A_\beta B$ . Estes fluxos podem agora ser escritos como:

$$J_{\alpha\beta} = \tilde{D}_\alpha \left( \frac{dC_\alpha}{dx} \right)_I, \quad (2.43)$$

$$J_\beta = \tilde{D}_\beta \left( \frac{dC_\beta}{dx} \right)_I, \quad (2.44)$$

onde  $\tilde{D}_\alpha$  e  $\tilde{D}_\beta$  são os coeficientes de interdifusão das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, e  $(dC_i/dx)_j$  é a derivada da concentração do elemento A, na fase  $i$ , e na interface  $j$ .

A diferença fundamental das equações 2.41 e 2.42 com relação ao resultado de Gösele e Tu (eqs. 2.10 e 2.11) é o primeiro termo do lado direito da



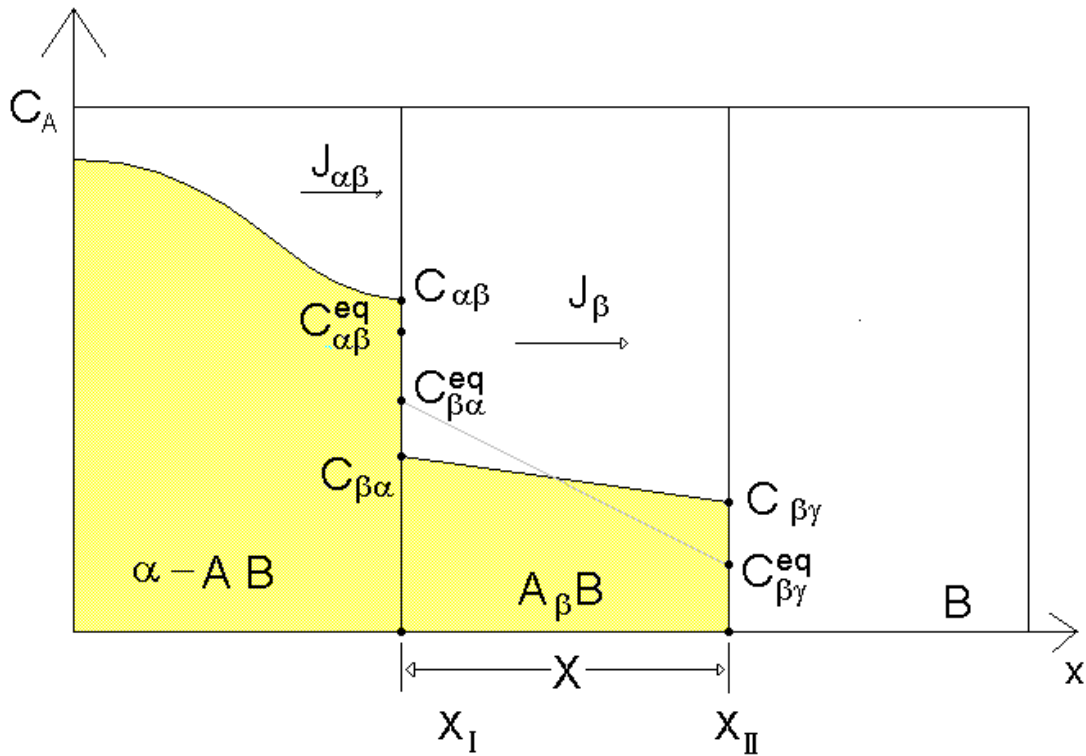


Figura 2.15 - Perfil de concentração do elemento A., ao longo de um par de fases em reação que forma na interface uma fase de composição variável.

equação 2.41, ou seja, o fluxo  $J_{\alpha\beta}$ . Ele origina-se na não-uniformidade do perfil de concentração do elemento A na fase  $\alpha$ . Não sendo uma fase saturada, a derivada à direita da concentração na interface I não é nula.

Calculando então a velocidade de crescimento da fase central com o uso das equações 2.41 e 2.42, resulta:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX_{II}}{dt} - \frac{dX_I}{dt} = \frac{J_{\beta}}{C_{\beta\gamma}} + \frac{J_{\beta} - J_{\alpha\beta}}{(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha})}, \quad (2.45)$$

ou

$$\frac{dX}{dt} = GJ_{\beta} - \frac{J_{\alpha\beta}}{(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha})}, \quad (2.46)$$

onde<sup>2</sup>

$$(i) \quad \frac{J_{\alpha\beta}}{J_{\beta}} < 1,$$

quando  $dX_l/dt < 0$  e  $dX/dt > 0$ , o que significa que a fase  $\alpha$  diminui em espessura e a fase central  $\beta$  cresce à expensas da primeira.

$$(ii) \quad 1 \leq \frac{J_{\alpha\beta}}{J_{\beta}} \leq G(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}),$$

quando ambas fases podem crescer, isto é  $dX_l/dt \geq 0$  e  $dX/dt \geq 0$ . Em cada limite da desigualdade em (ii), cada fase tem crescimento nulo.

$$(iii) \quad \frac{J_{\alpha\beta}}{J_{\beta}} = G(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}),$$

e neste caso a situação é tal que a fase  $\beta$  diminui e a fase  $\alpha$  pode crescer às suas expensas. Ou seja,  $dX_l/dt > 0$  e  $dX/dt < 0$ .

Todos os casos estão representados no eixo  $J_{\alpha\beta}/J_{\beta}$  da figura 2.16. Observe-se que estas últimas duas interessantes possibilidades não seriam possíveis se a fase  $\alpha$  estivesse restrita a ser uma fase saturada. Justamente por propor que as camadas laterais que participam da reação constituam-se em fases saturadas ( $A_{\alpha}B$  e  $A_{\delta}B$  na fig. 2.8) é que o modelo de Gösele e Tu não prevê crescimento de camada que não seja a central. Com relação aos atuais

---

<sup>2</sup> A observação feita para  $G'$  (ver nota de rodapé 1) vale também para  $G$ .

resultados, no entanto, deve ser ressaltado que tanto uma quanto outra fase podem crescer, inclusive simultaneamente.

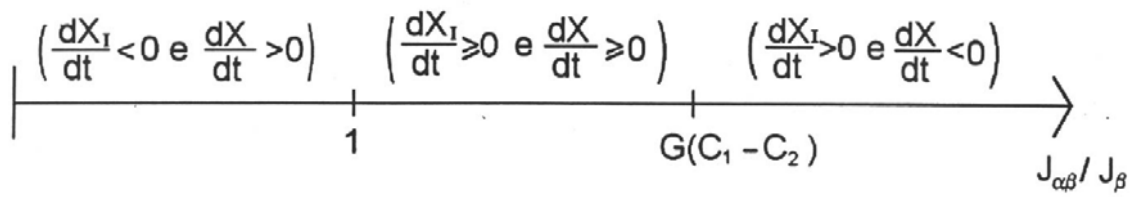


Figura 2.16 - Eixo representando razão entre fluxos.

### 3 O SISTEMA Fe-Zr

Como mencionado no capítulo 2, vários são os pares de metais nos quais, a partir da metade dos anos 80, foi observado o fenômeno de RES. Entre eles encontra-se o sistema Fe-Zr, o qual possui um metal de transição posterior, o Fe, e um metal de transição anterior, o Zr. Além disto, o sistema apresenta, reconhecidamente, o fenômeno de difusão anômala, aonde o Fe é o difusor rápido e o Zr é o elemento “imóvel”<sup>[42]</sup>.

Também no capítulo anterior, vimos que estas são características correlacionadas a sistemas binários que apresentam amorfização por RES. Isto constitui o primeiro motivo para investigarmos especificamente o sistema Fe-Zr. Adicione-se o fato do sistema possuir ao natural “a sonda Mössbauer Fe”, o que fortaleceu o interesse no sistema posto que a Instituição (IF-UFRGS) utiliza há longo tempo a técnica de espectroscopia Mössbauer. Inclusive, possuindo de algum modo, experiência acumulada sobre o sistema <sup>[61, 60]</sup>. Por outro lado, este par de reação se mostra bastante indicado para o uso da espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) (ver cap. 4) nas condições de energia-resolução que são características do implantador do IF-UFRGS. Diga-se que já no início deste trabalho, a ARES no sistema havia sido preliminarmente investigada <sup>[31,32,62]</sup>, embora, como alertamos na Introdução, sem suficiente sistematização.

Portanto, se por um lado o sistema Fe-Zr como veremos adiante ao revisar brevemente a literatura da área é bastante adequado para o estudo de RES, por outro ele também o é relativamente à facilidades experimentais de que dispomos (i.e. CEMS, RBS etc).

Com o intuito de apresentar um “estado da arte” sobre o Fe-Zr, neste capítulo abordaremos o sistema sob quatro aspectos.

- i) o diagrama de fases (sec. 3.1);

- ii) a reação de estado sólido (sec. 3.2);
- iii) a mistura por feixe iônico (sec. 3.3);
- iv) a espectroscopia Mössbauer (sec. 3.3).

Normalmente, quando do estudo de um sistema binário em particular, costuma-se simplesmente apresentar o diagrama de fases consagrado como tabelado em algum dos catálogos padrões <sup>[63-66]</sup>. No entanto, no caso do Fe-Zr, faz-se necessário comentar o diagrama de equilíbrio (seção 3.1) visto que o mesmo ainda apresenta alguns aspectos controversos.

Além disto, como dito acima, a literatura recente tem mostrado alguns estudos sobre RES no sistema Fe-Zr, os quais devem ser considerados. A segunda seção deste capítulo (seção 3.2) procura, então, apresentar alguns dos resultados obtidos com RES em Fe-Zr, induzida sob diferentes condições tais como: geometria das amostras (bi-camadas, multicamadas, etc.), métodos de deposição das amostras (feixe de elétrons, *sputtering*, co-deposição, etc), tratamento térmico (variando, por exemplo, temperatura ou tempo). Incluímos também, devido à natureza semelhante entre os processos de reação, uma abordagem resumida sobre trabalhos que investigaram a formação de fases no sistema por fusão mecânica (*mechanical alloying*). Na seção 3.3, ainda por motivos de analogia entre processos, apresentamos resultados publicados sobre irradiação de filmes. Afinal, trata-se igualmente com amostras cuja geometria é a de filmes finos multicamadas. E, além disso, freqüentemente, as fases formadas por irradiação são as mesmas formadas por tratamento térmico. A compilação destes resultados permite-nos traçar um quadro geral, mas ao mesmo tempo sucinto, sobre as seguintes questões: Para que regiões de concentração e temperatura ocorre o fenômeno de RES? Que propriedades macroscópicas (fases estruturais, magnéticas, etc.) foram observadas em amostras que apresentam RES mas que foram produzidas por métodos distintos (deposição, sinterização, fusão mecânica, etc)? Amostras de mesmas

concentrações nominais produzidas por diferentes técnicas de deposição ou com diferentes geometrias possuem a mesma microestrutura (reação parcial ou total, segregação, etc)? Tratamentos térmicos adicionais podem levar a um mesmo estado final sistemas inicialmente diferentes quanto a microestrutura? Vários dos aspectos mencionados nestas seções servirão para a discussão dos nossos resultados nos capítulos 5 e 6.

Finalmente, como a espectroscopia Mössbauer foi certamente a técnica experimental mais empregada neste trabalho, pois permitiu-nos um estudo sistemático e quantificador de RES para comparação com teorias de crescimento planar de fases, fazemos na seção 3.4 uma revisão dos parâmetros hiperfinos para o sistema Fe-Zr. Esta catalogação foi feita a partir de trabalhos constantes na literatura que não visaram necessariamente RES mas estudaram também outros aspectos das ligas e compostos deste sistema. A sistematização dos dados teve duplo objetivo. De uma parte, fornece-nos uma tabela de consulta para uso quando da discussão dos nossos resultados experimentais. De outra, torna explícito as discordâncias que existem sobre a ocorrência das várias fases.

### **3.1 O Diagrama de Fases**

O sistema Fe-Zr apresenta um diagrama de fases de equilíbrio com vários aspectos ainda hoje não definitivamente estabelecidos. Sucessivas versões para este diagrama vêm sendo propostas evidenciando profundas diferenças entre si <sup>[63-69]</sup>. Estas diferenças revelam-se não só quanto à forma e extensão das regiões monofásicas e bifásicas, e à localização dos pontos críticos, mas existem inclusive com relação à própria ocorrência de compostos intermetálicos. Em Hansen et al.<sup>[64]</sup>, por exemplo, é proposto um diagrama aonde consta apenas um composto intermetálico, o Fe<sub>2</sub>Zr. Este composto é, seguramente, entre todos que constam nos vários diagramas propostos, aquele aceito unanimemente e também

o mais estudado. É uma fase de Laves, sendo ferromagnético à temperatura ambiente ( $T_c = 630\text{K}$ ). Em Kubaschewski [65] e Shunk [63], por outro lado, pode-se verificar que o número de compostos intermetálicos propostos aumenta para cinco, passando a incluir  $\text{Fe}_3\text{Zr}$ ,  $\text{FeZr}_2$ ,  $\text{FeZr}_3$  e  $\text{FeZr}_4$ . Já o trabalho de Aubertin et al. [69]<sup>1</sup> apresenta um diagrama (fig. 3.1) em que constam apenas três entre os compostos até então sugeridos ( $\text{Fe}_2\text{Zr}$ ,  $\text{FeZr}_2$ , e  $\text{FeZr}_3$ ). Por conseguinte, a existência de algumas fases descritas como

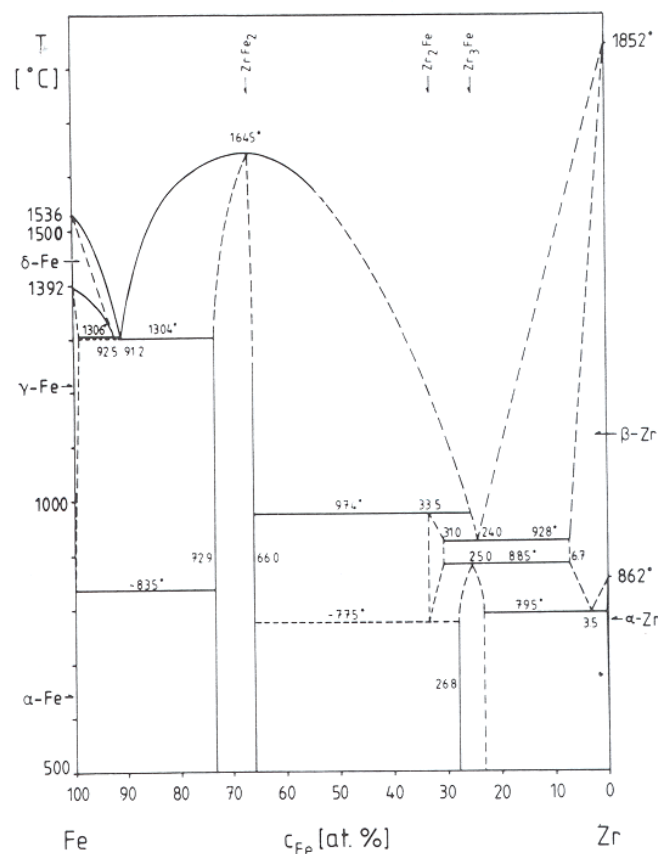


Figura 3.1 - O diagrama de fases do sistema Fe-Zr, segundo Aubertin et al. [68].

de equilíbrio não é consensual face às diversas proposições. Num âmbito geral, os trabalhos desenvolvidos<sup>2</sup> em cima da liga Fe-Zr refletem esta situação pois têm adotado sem unanimidade a validade de um ou outro diagrama. Assim, é possível encontrar autores que, trabalhando em uma determinada estequiometria, entendem estar estudando um particular composto. Trabalhando na mesma região de concentração, outro autor assegura tratar-se de outro composto ou mesmo de uma mistura de compostos (região bifásica do diagrama).

As principais técnicas empregadas na determinação dos diagramas têm sido a microscopia ótica (metalografia) e eletrônica, a análise térmica, a difratometria de raios-X, a espectroscopia Mössbauer etc. Não cabe aqui analisar

<sup>1</sup> Uma das mais recentes publicações sobre diagrama de fase do Fe-Zr.

em profundidade cada um dos procedimentos utilizados pelos vários autores na determinação do diagrama de fases de equilíbrio. Todavia, chama a atenção o trabalho de Aubertin et al.<sup>[69]</sup> não só pelo rigor empregado como por ser uma das publicações mais recentes sobre um diagrama de fase do Fe-Zr. O autor pode basear-se em um corpo de dados previamente acumulado e assim melhor identificar e analisar as regiões polêmicas do diagrama. Por isto, no decorrer deste trabalho temos assumido o diagrama de fases do Fe-Zr tal qual proposto por Aubertin et al. como o mais correto entre os existentes na literatura. Mesmo considerando que quando se trabalha com filmes finos o diagrama de fases de amostras volumétricas (*bulk*) pode não ser mais estritamente aplicado (cf. Cap. 2), o diagrama em questão nos tem servido como uma referência padrão.

Entre as características cristalográfica dos três compostos constantes no diagrama de Aubertin et al. é interessante especificar o constante na tabela 3.1. Também é importante ressaltar que apenas dois entre os três compostos apontados ( $\text{Fe}_2\text{Zr}$  e  $\text{FeZr}_3$ ) são estáveis na faixa de temperatura em que foram efetuadas as reações de estado sólido no presente trabalho ( $T \leq 500^\circ\text{C}$ ).

<b>Composto</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Parâmetro de Rede</b>	<b>REF.</b>
$\text{Fe}_2\text{Zr}$	FCC tipo $\text{MgCu}_2$ (C15)	$a = 7.1 \text{ \AA}$	69, 70
$\text{FeZr}_2$	TCC tipo $\text{Al}_2\text{Cu}$ (C16)	$a = 6.46 \text{ \AA}$ $c = 5.54 \text{ \AA}$	63, 70
$\text{FeZr}_3$	ORTORRÔMBICA tipo $\text{Re}_3\text{B}$	$a = 8.82 \text{ \AA}$ $b = 3.33 \text{ \AA}$	64, 66

TABELA 3.1 – Características cristalográficas dos compostos intermetálicos.

<sup>2</sup> Referimo-nos a trabalhos cujo objetivo principal não é estritamente a obtenção do diagrama de fase do sistema, mas sim a caracterização de algumas fases determinando as propriedades magnéticas, de transporte, estruturais, calorimétricas etc.



A leitura do diagrama proposto nos indica, ainda, uma solubilidade praticamente nula em ambos os extremos do eixo de concentração. Ou seja, tanto para Zr em  $\alpha$ -Fe como para Fe em  $\alpha$ -Zr, o limite de solubilidade é virtualmente zero.

### 3.2 Reação de Estado Sólido

A reação de estado sólido (RES) no sistema Fe-Zr tem merecido uma série de investigações [31-37, 62, 71-73]. O primeiro trabalho a estudar o sistema na geometria de filmes finos deve-se a Clemens e Suchoski [31]. Neste, foi observada a amorfização parcial de filmes depositados via evaporação por feixe de elétrons com composição aproximada  $\text{Fe}_{0.61}\text{Zr}_{0.39}$  e obtida com tratamento

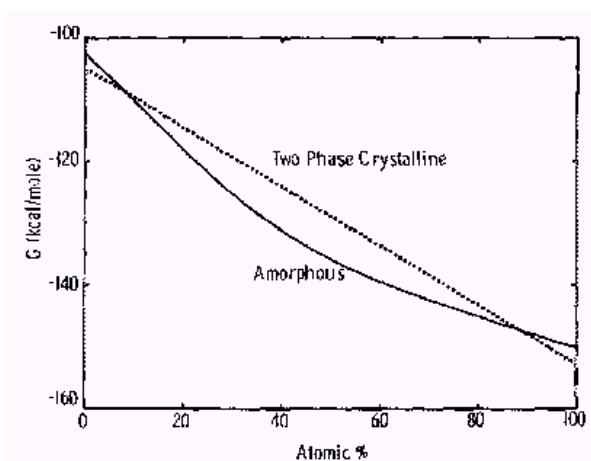


Figura 3.2 – Diagrama de **Energia Livre versus Composição** do sistema Fe-Zr, calculado para  $T = 623\text{K}$  [31].

térmico a  $350^\circ\text{C}$  durante 2h. O diagrama de **Energia Livre de Gibbs X Composição** para o sistema é apresentado (fig. 3.2), constando as curvas calculadas da mistura das duas fases elementares cristalinas  $\alpha$ -Fe e  $\alpha$ -Zr, e da fase amorfa. Aplicando a regra da tangente comum, o diagrama indica que o intervalo de composição em

que é possível atingir o equilíbrio (metastável) com a formação somente da fase amorfa situa-se entre 32% a 58% at. de Zr. Segundo os autores, a curva do estado amorfo é dita ser calculada como uma<sup>3</sup> “extensão analítica do estado líquido com entalpia de mistura obtida pelo método de Miedema” [74]. Detalhes maiores sobre o procedimento do cálculo, no entanto, não foram apresentados.

<sup>3</sup> A ref. 74 apresenta o Método de Miedema;

Filmes com concentração de 50%at. Fe, amorfizados total ou parcialmente, foram também obtidos por Krebs et al.<sup>[32-34,71]</sup>, usando processos de reação de estado sólido e co-deposição por *sputtering*. Nesta relevante série de trabalhos os autores utilizam-se de uma gama de técnicas experimentais (p. ex. difração de raios-X, difração de elétrons, magnetização, microscopia eletrônica) para estudar a amorfização de multicamadas via RES, feita a 350°C. E, também, para comparar a amorfização obtida por diferentes processos, aí incluído ainda o *melt-spinning*. A RES foi monitorada por difratometria de raios-X efetuada *in situ* e a variação da intensidade do pico do Fe pelo tempo foi traçada. Krebs et al. observaram que em cada temperatura existem duas regiões, uma de reação rápida, seguida por outra caracterizada por um processo mais lento. Este último é reconhecido como sendo característico do regime de crescimento limitado por difusão (depende linearmente de  $\sqrt{t}$ ). O mesmo tipo de comportamento, ou seja, dois regimes de crescimento, é verificado medindo-se a magnetização em função do tempo para várias temperaturas. Supondo um comportamento tipo de Arrhenius para o coeficiente de interdifusão (determinado em várias

temperaturas), foi obtida a energia de ativação para a interdifusão. Particularidade notável no trabalho de Krebs et al. fica por conta de resultados que revelam que, mesmo em caso de total amorfização por RES, permanece no filme uma estrutura de camadas. Os

autores verificaram que esta estrutura remanescente alterna camadas ricas e pobres em Fe. As ricas correspondem aproximadamente à estequiometria  $Fe_2Zr$

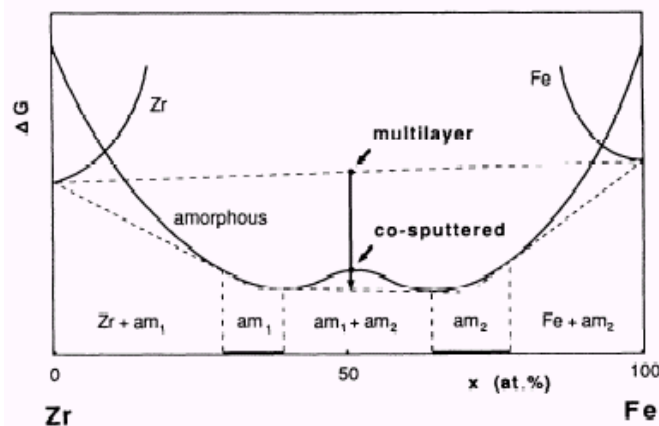


Figura 3.3 – Curvas esquemáticas de energia livre da fase amorfa e das fases elementares  $\alpha$ -Fe e  $\alpha$ -Zr, como proposto por Krebs et al.<sup>[32]</sup>.

e aquelas pobres em Fe correspondem à fórmula aproximada  $\text{FeZr}_2$ . Tratamentos térmicos mais prolongados, ou mesmo feitos à temperatura mais elevada, não mudam substancialmente os resultados. Por seu lado, um tratamento térmico feito nas amostras homogêneas (como-depositadas) revela a precipitação de fases amorfas com concentrações de Fe diferentes entre si. Assim, os autores mostram que amostras produzidas por métodos diferentes, e que portanto, estão em estados inicialmente diferentes, depois de um idêntico tratamento térmico atingem o mesmo estado contendo duas fases amorfas separadas. Esta separação de fases seria explicada como um resultado de dois *mínima* locais no diagrama de energia livre de Gibbs (ver figuras 3.3). Através do diagrama de energia livre esquemático proposto por Krebs et al. podemos verificar como ambos tipos de amostras, por redução da energia livre de Gibbs, atingem o mesmo estado final. Estado este que, pela regra das tangente comum, é constituído por duas fase

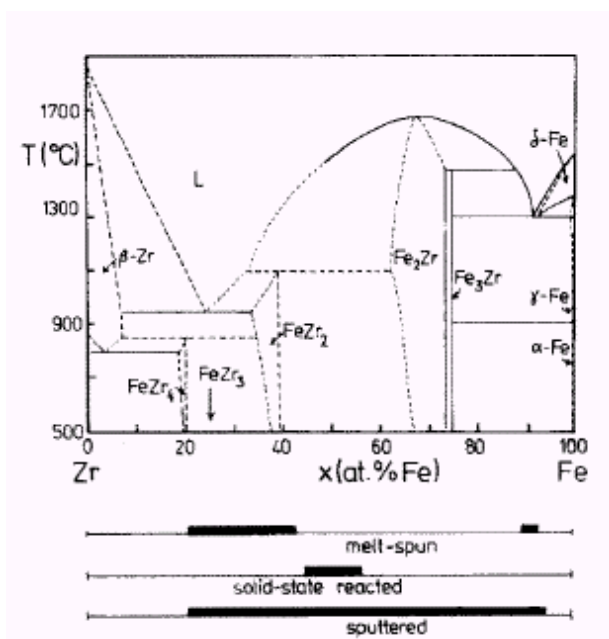


Figura 3.4 – Intervalos de amorfizabilidade do sistema Fe-Zr para diferentes métodos de amorfização [34]. É interessante comparar o diagrama de fases anexo com o de Aubertin et al. e verificar as diferenças.

realizado por Williamson e Clemens<sup>[62]</sup> em amostras depositadas tanto por *sputtering* quanto por feixe de elétrons. Utilizando espectroscopia Mössbauer

amorfas de diferentes concentrações. Cumpre ainda citar que, com o objetivo de comparar os intervalos de amorfizabilidade do sistema  $\text{Fe}_x\text{Zr}_{1-x}$ , os diferentes métodos foram confrontados. Verifica-se, conforme o mostrado na figura 3.4, que estes intervalos são diferentes, variando segundo o processo de amorfização empregado.

Outro estudo, também na concentração  $\text{Fe}_{0.61}\text{Zr}_{0.39}$ , foi

(CEMS) e difração de raios-X, os autores verificam a formação de uma fase paramagnética na interface das amostras como-depositadas, coexistindo com as fases elementares, e identificada como uma liga amorfa  $a\text{-Fe}_x\text{Zr}_{1-x}$ . E, ainda, que reduzindo gradativamente a espessura das camadas elementares, existe uma espessura crítica abaixo da qual o filme como-depositado apresenta-se totalmente paramagnético (e amorfo). Isoladamente, uma das amostras foi submetida a tratamento térmico (350°C) revelando um crescimento da fase amorfa com o tempo de tratamento.

A espectroscopia Mössbauer é mais uma vez utilizada como “técnica de resistência”, por Michaelsen et al.<sup>[73]</sup> que analisaram o produto da RES em multicamadas de Fe-Zr (50Å Fe/100Å Zr). As amostras foram depositadas por *sputtering* e tratadas em diferentes tempos e temperaturas. À semelhança dos resultados de Williamson e Clemens, já nas amostras como-depositadas é detectada uma fase paramagnética cujo subspectrum Mössbauer é um dubleto que se sobrepõe ao sexteto padrão do Fe. Esta fase, também identificada como uma fase amorfa, cresce com o tempo de tratamento térmico até produzir a completa amorfização do filme. Cite-se que os autores afirmam explicitamente não detectar a fase  $\alpha\text{-Zr(Fe)}$  em nenhum filme tratado justificando o fato através do provavelmente pequeno teor (ou concentração) de Fe da fase quando comparado com o das outras fases de equilíbrio do sistema. Amostras depositadas por *co-sputtering* foram também preparadas e medidas. A comparação entre estas amostras e aquelas amorfizadas por RES ou mesmo outros métodos de amorfização (p. ex. *melt-spinning* e *mechanical alloying*<sup>4</sup>) mostra diferentes resultados para os diferentes métodos de preparação. Isto considerando um intervalo intermediário de composição (33 a 60% at. Fe). Entretanto, um tratamento térmico de 370°C durante 1h, leva a espectros similares.

---

<sup>4</sup> Nesta seção serão ainda comentados alguns outros trabalhos que utilizam este método de amorfização)

Kiauka et al.<sup>[72]</sup>, utilizando espectroscopia Mössbauer (CEMS) e difração de raios-X, investigaram a amorfização de filmes depositados por feixe eletrônico. Variando sistematicamente ou a temperatura ou o tempo de *annealing*, duas séries de espectros Mössbauer são apresentadas para filmes de composição total aproximada Fe<sub>0.61</sub>Zr<sub>0.39</sub> (80Å Fe/103Å

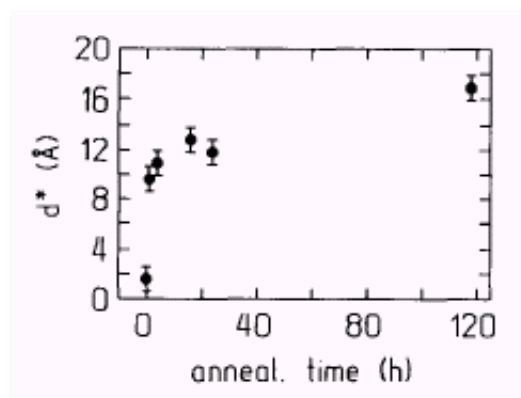


Figura 3.5 – Espessura calculada da camada de  $\alpha$ -Fe ( $d^*$ ) transformada em amorfo, em cada interface *versus* tempo de tratamento (isso)térmico ( $T=660K$ )<sup>[72]</sup>.

Zr). Uma, compõe-se de medidas feitas em amostras tratadas isotermicamente (660K) em vários tempos de tratamento. Com esta série, os autores verificam a formação de uma fase amorfa que cresce com o tempo até saturar, e a não observância de uma dependência  $t^{1/2}$  em relação consumo do  $\alpha$ -Fe (fig. 3.5). Como compostos cristalinos não são detectados, e considerando um crescimento planar para a camada reagida, é sugerida a existência de uma espessura máxima  $d_{max}$  da camada de  $\alpha$ -Fe<sup>5</sup> capaz de reagir com o Zr para a formação de a-FeZr. Tal proposta é reforçada pelos autores considerando a outra série de medidas feitas em amostras isocronicamente tratadas (20h), mas variando a temperatura. À semelhança da anterior, aonde um dubleto central característico da fase amorfa cresce com o tempo de tratamento, nesta série a contribuição paramagnética no espectro Mössbauer aumenta com a temperatura de tratamento da amostra (fig. 3.6). Novamente, o não desaparecimento do sexteto magnético de  $\alpha$ -Fe é interpretado como um indicativo de que existe um limite de espessura absoluta da camada de Fe passível de participar da amorfização por reação de estado sólido. Se a espessura original da camada de Fe,  $d^{Fe}$ , excede  $d_{max}$  o metal é apenas parcialmente consumido na reação. Para  $T = 765K$ , a espessura  $d_{max}$  é calculada valer 20Å. Outra multicamada, de composição total Fe<sub>0.56</sub>Zr<sub>0.44</sub> e com

<sup>5</sup>  $d_{max} = 17\text{Å}$ , para esta temperatura;

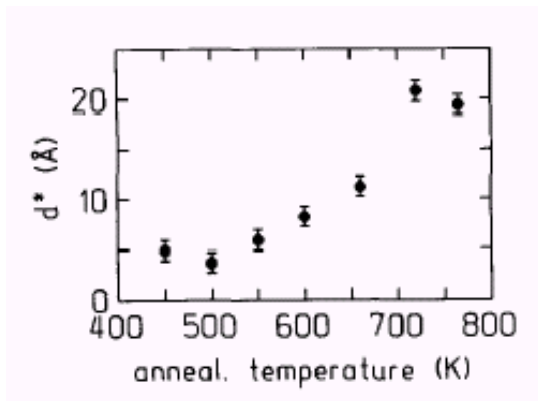


Figura 3.6 – Espessura calculada da camada de  $\alpha$ -Fe ( $d^*$ ) transformada em amorfo em cada interface vs temperatura de tratamento térmico isocrônico ( $t=20h$ )<sup>[72]</sup>.

espessuras elementares menores, é também submetida a tratamento térmico (660K). Uma amorfização “quase total” é obtida e justificada com base em que  $d^{fe} < d_{max}$ . Segundo Kiauka et al., os modelos conhecidos de RES<sup>6</sup> não explicam seus resultados. diga-se que em momento algum é feita qualquer referência ao diagrama de energia livre do sistema sendo esta

uma grande diferença de interpretação quando se compara com aquela que será levada a efeito no decorrer deste trabalho<sup>7</sup>.

Um certo número de trabalhos, ainda empregando processos de RES, investiga a formação de fases por fusão mecânica<sup>[75-81]</sup>. Algumas publicações revelam trabalhos especialmente interessados em determinar o intervalo de amorfizabilidade determinado por este método.

Hellstern e Schultz<sup>[75,76]</sup>, por exemplo, estudaram a amorfização da liga de Fe-Zr sob a forma de pó. Utilizando várias técnicas de análise, determinaram o intervalo de concentração da liga dentro do qual é possível a amorfização pelo método de *ball milling* (fig. 3.7). Este intervalo de concentração é confrontado com o diagrama de energia livre calculando pelos autores para o sistema Fe-Zr e

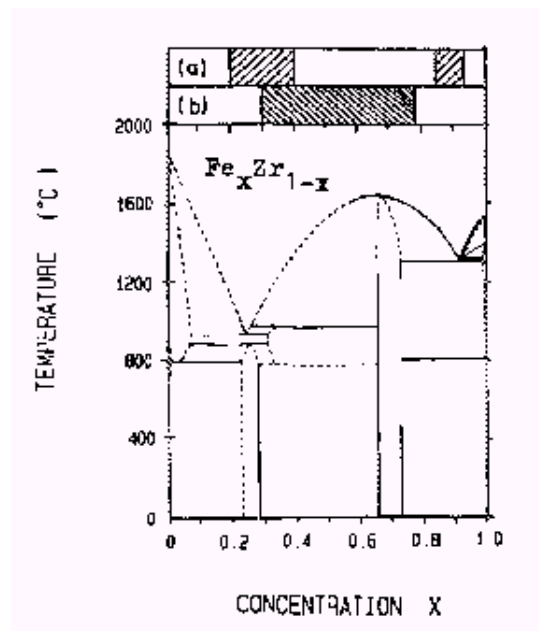


Figura 3.7 – Intervalos de amorfizabilidade do sistema Fe-Zr para os métodos (a) *melt-spun* e (b) *ball-milling*<sup>[75]</sup>.

<sup>6</sup> Aqui Kiauka et al. refere-se aos modelos constantes nos artigos da referência 1 do seu trabalho.

que, basicamente, reproduz aquele de autoria de Clemens e Suchoski<sup>[31]</sup>. Além destes resultados, em [76] é determinado a temperatura de cristalização,  $T_x$ , em função da composição da liga, conforme o gráfico da figura 3.8<sup>8</sup>.

Procurando investigar a ordem de curto alcance na liga desordenada, Michaelsen e Hellstern<sup>[77]</sup> realizaram medidas de efeito Mössbauer em amostras pulverizadas, mais uma vez amorfizadas por *ball milling*. Ao comparar os valores médios do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar, verifica-se

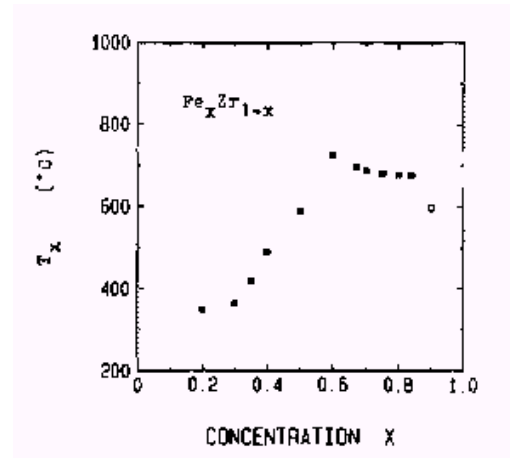


Figura 3.8 - Temperaturas de cristalização de amorfos preparados por *ball-milling* versus concentração de Fe. O símbolo aberto corresponde a fitas amorfizadas por *melt-spun* [76].

boa concordância com aqueles valores medidos em amostras preparadas por *melt-spun* e *sputtering* (figs. 3.9 e 3.10). Concluem ainda os autores que, dentro da resolução da técnica de espectroscopia Mössbauer, a estrutura de pulverizados amorfos preparados por fusão mecânica é a mesma de amorfos

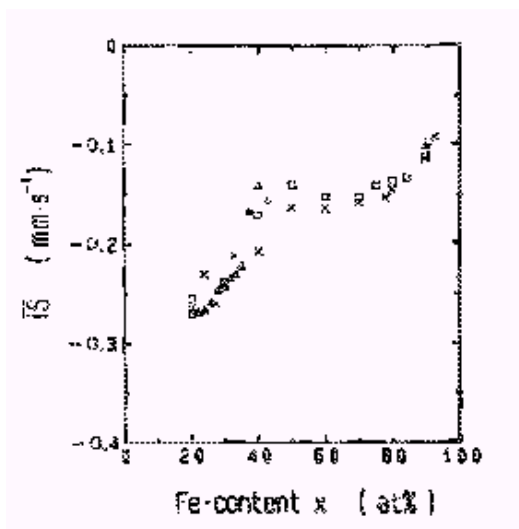


Figura 3.9 - Deslocamento isomérico médio IS versus concentração de Fe ( $\Delta$  *melt-spun*,  $\square$  fusão mecânica, X *sputtering*)<sup>[76]</sup>.

produzidos pro *melt-spun* e *sputtering*. Resultado peculiar é representado pela distribuição “artificial” de campo hiperfino obtida para amostras ricas em Zr (fig. 3.11). Enquanto os picos ao redor de 50kOe e 300kOe referem-se à contribuição paramagnética da fase amorfa e ao campo magnético do  $\alpha$ -Fe, respectivamente, as flutuações entre estes valores são atribuídas a diferentes sítios de Fe numa solução sólida de  $\alpha$ -

<sup>8</sup> Ver também os resultados de Buschow<sup>[81]</sup>, que realizou medidas similares para determinação de  $T_x$ .

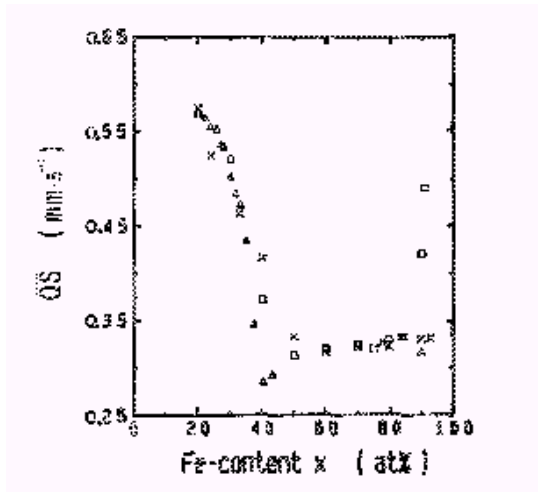


Figura 3.10 - Desdobramento quadrupolar médio  $\Delta E_Q$  versus concentração de Fe ( $\Delta$  *melt-spun*,  $\square$  fusão mecânica, X *sputtering*)<sup>[76]</sup>.

Fe(Zr).

Uma investigação comparativa entre estruturas de fitas amorfizadas por *melt-spun*, com adições de impurezas, e pulverizados de composição  $\text{Fe}_{30}\text{Zr}_{70}$  amorfizados por *fusão mecânica*, foi realizada por Biegel et al.<sup>[78]</sup>. Uma análise de resultados das medidas de função distribuição radial  $G(r)$ , de espectroscopia Mössbauer e difração

de raios-X mostra que ambos os tipos de amostras têm estrutura semelhante, apesar de diferenças no comportamento de cristalização. Verificou-se que a adição de impurezas leva à estabilização do estado amorfo das fitas e, conseqüentemente, induz a uma seqüência diferente nos produtos da cristalização quando comparado com o processo efetuado nos pulverizados.

O processo de sinterização (pó de Fe-Zr compactado e tratado termicamente) em amostras ricas em Zr também é revisitado por Stupel et al.<sup>[79]</sup> que tratam de identificar as fases formadas utilizando espectroscopia Mössbauer, XRD e microscopia eletrônica de varredura. As amostras, contendo 92,8% em peso de Zr, foram tratadas termicamente em altas temperaturas (840°C e 925°C) tendo formado o  $\text{FeZr}_3$  e, intermediariamente, o  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ .

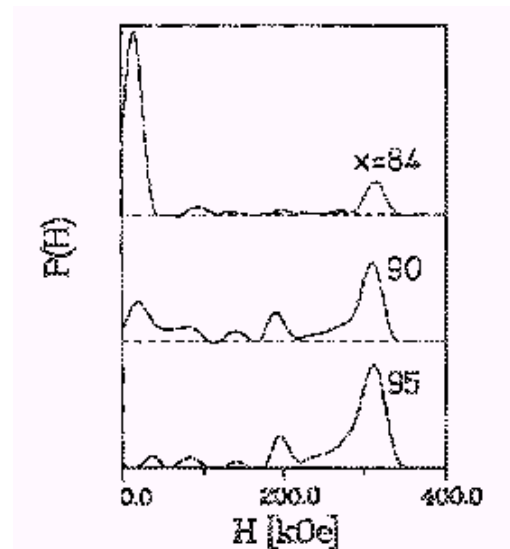


Figura 3.11 - Distribuição de campo hiperfino,  $P(H)$ , para o  $\text{Fe}_x\text{Zr}_{100-x}$  preparado por fusão mecânica<sup>[76]</sup>.



### 3.3 Mistura por Feixe Iônico

Uma importante contribuição para a área de mistura provocada por feixe iônico é representada pelo trabalho de Ding et al.<sup>[82]</sup>. O autor e seus colaboradores investigam o comportamento de uma bicamada de Fe-Zr com um *marker*, sob bombardeamento de feixe iônico. Neste trabalho é obtida a dependência da quantidade de mistura, provocada pela irradiação, com a temperatura. Verifica-se, à semelhança de outros resultados de mistura por feixe iônico, que também no caso do Fe-Zr ocorrem dois comportamentos distintos em função da região de temperatura em que é realizada a irradiação. Na região de baixas temperaturas a quantidade de mistura praticamente não depende da temperatura, mas acima de uma determinada temperatura, a temperatura de *onset*,  $T_c$ , passa a ocorrer uma forte dependência da quantidade de mistura em função da temperatura. Analisando os espectros de RBS da amostra irradiada verifica-se que o Fe difunde-se mais rápido do que o Zr, o que pode ser percebido pelo deslocamento do pico relativo ao *marker* no espectro RBS da amostra irradiada com relação ao espectro da amostra como-depositada. Ding et al. demonstram ainda que, também no caso de bicamadas de Fe-Zr, a quantidade de mistura é proporcional à energia de *mixing*  $\Delta H_{mix}$ , em conformidade com os resultados obtidos por Johnson et al.<sup>[83]</sup>.

A amorfização de filmes de  $Fe_{100-x}Zr_x$  por irradiação foi investigada também por Bottiger et al.<sup>[84]</sup>, como função da composição do filme para várias temperaturas de irradiação e diferentes massas de íons. É apresentado um diagrama **composição total do filme x temperatura de irradiação** o qual apresenta alguns limites para intervalos de composição e temperatura nos quais a amorfização é obtida. Tanto a técnica de medida de resistência elétrica quanto a espectroscopia Mössbauer são utilizadas para estudar a recristalização de filmes amorfizados. Enquanto a resistência elétrica como função da temperatura é empregada para determinar temperaturas de recristalização, a espectroscopia

Mössbauer (CEMS) é usada para analisar o produto da recristalização ou seja, identificar as fases formadas.

Igualmente, com o objetivo de explorar os limites de composição total para amorfização no sistema Fe-Zr, Fetzner et al.<sup>[85]</sup> investigam o produto da fusão superficial de lingotes de Fe-Zr a laser pulsado<sup>9</sup>. Utilizando também a espectroscopia Mössbauer (CEMS), os autores analisam amostras cristalinas cuja composição total varia de 25 a 80% at. de Zr. Para as amostras ricas em Zr (p. ex. Fe<sub>30</sub>Zr<sub>70</sub>) é obtida uma fase amorfa mais uma pequena contribuição interpretada como sendo uma fase rica em Zr, cristalina e contudo metastável. É apontada uma coincidência entre os valores hiperfinos determinados e aqueles encontrados por Yoshida et al.<sup>[86]</sup> o qual implantou átomos de Fe em uma matriz de Zr (solução sólida). Amostras não tão ricas em Zr (p. ex., Fe<sub>45</sub>Zr<sub>55</sub>), após o tratamento a laser produzem apenas uma fase amorfa a qual conforme dados da literatura possui a mesma estequiometria do lingote.

Para estudar a formação de fases por irradiação e RES, a espectroscopia Mössbauer é novamente utilizada, desta feita tanto na modalidade que mede elétrons de conversão quanto naquela que mede raios-X de conversão. Kopcewicz et al.<sup>[87]</sup> verificam a existência de uma “forte similaridade entre os processos de amorfização pela mistura por feixe de íons e a reação de estado sólido”. Concluem, ainda, que a difusão auxiliada por radiação é o mecanismo principal de mistura no caso de irradiação de prótons. Isto devido à similaridade apontada entre os dois processos de mistura (MFI e RES), similaridade esta verificada pela semelhança entre os espectros Mössbauer obtidos de amostras submetidas a um ou outro processo.

---

<sup>9</sup> Evidentemente que aqui não se trata de irradiação com feixe iônico. Mas, comentamos o trabalho por este conter resultados que posteriormente utilizaremos.

### 3.4 Resultados de Espectroscopia Mössbauer

Como bem pode ser verificado nas seções anteriores deste capítulo, a espectroscopia Mössbauer é amplamente empregada no estudo do Fe-Zr. As interações hiperfinas do sistema vêm sendo medidas já há longo tempo, sendo que o primeiro registro na literatura contendo resultados de efeito Mössbauer, deve-se a Wallace e Epstein<sup>[88]</sup> que mediram o composto Fe<sub>2</sub>Zr. Desde então, este e outros compostos cristalino vêm tendo os parâmetros hiperfinos I. S.,  $\Delta E_Q$  e  $H_{eff}$  sucessivamente determinados. A exemplo de outros sistemas, utiliza-se a técnica na identificação e quantificação de fases formadas nos mais variados processos de elaboração. A maioria dos trabalhos que aborda a liga cristalina trata de analisar as transformações de fase produzidas por hidrogenação, recristalização de amorfos, RES, irradiação por feixe iônico e, também, de estudar as propriedades magnéticas. Assim, ao investigar diferentes processos de reação estes trabalhos contribuem para a formação de um significativo, embora específico, corpo de dados de espectroscopia Mössbauer. Na tabela 3.2 apresentamos os parâmetros hiperfinos da liga cristalina, com dados obtidos em minucioso levantamento feito na literatura e abrangendo trabalhos os mais variados. Mesmo tendo presente a posição assumida anteriormente, isto é, de considerar como correto o diagrama de fases como proposto por Aubertin et al., identificamos os compostos exatamente como cada autor o tem especificado. Por conseguinte, é possível que medidas relativas a compostos diferentemente denominados digam respeito, na verdade, a um só. A falta de consensualidade mencionada na seção 3.1, quanto à existência ou não de alguns compostos, fica assim visivelmente explicitada. Os parâmetros hiperfinos da solução sólida de Fe em  $\alpha$ -Zr ( $\alpha$ -Zr(Fe)) também são sistematizados, pois como veremos no capítulo 5, serão confrontados com os parâmetros de uma fase medida que entendemos ser a própria.

COMPOSTO INTER-METÁLICO	IS <sup>a</sup> (mm/S)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	H <sub>eff</sub> (kOe)	T <sup>b</sup>	TIPO DE AMOSTRA <sup>c</sup>	REF.
<b>Fe<sub>3</sub>Zr</b>	-0.06(5)		241(3)		⌘	70 <sup>d</sup>
	-0.15(5)		224(3)		⌘	
	-0.23(5)		180(3)		⌘	
	-0.20		185	RT	⌘	89 e 90
	-0.12		222	RT	⌘	
			190	RT	⌘	91 <sup>d</sup>
		220	RT	⌘		
		245	RT	⌘		
<b>Fe<sub>2</sub>Zr</b>				RT	≡	79
	-0.02		201	RT	⌘	89 e 90
			206	300K		88
			190(10)	RT	◆	93
			200	300K	◆	94
			204(10)	300K	*	95
			185(5)	RT	⌘	96
	-0.19	0.48/-0.27	199/186	RT	⊠	97
	-0.139/-0.173	-0.374/-0.338	223(3)/207(3)	4.2K	*	61
			198	RT	*	98
	0.10(1)/0.11(1)	206/223 204/220	4K 78K -200	298K	*	99
			RT	⊠ ⊕	85	

<b>FeZr<sub>2</sub></b>	-0.12	0.25			⌘	70
	-0.151	0.24		RT	⌘	96
	-0.32	-0.72		RT	⊠	69
	0.02 a -0.28	0.3 a 1.2		4.2K	⌘ <sup>m</sup>	100
	-0.20(3)	-0.84		4.2K	⌘	
	-0.30(3)	0.72		295K	⌘	
		0.89(1)		300K	✱	95
			RT	✱	101	
	-0.318	0.739		RT	⊠ @	85
	-0.304	0.882		RT	⊕	92
<b>FeZr<sub>3</sub></b>	-0.13 a -0.14	0.39 a 0.41			⌘ <sup>m</sup>	70
	-0.32	0.89(1)			@	
				RT	=	79
	-0.319(5)	0.91(1)		RT	⌘	96
	-0.157(5) <sup>f</sup>	0.45		RT	⌘ <sup>m</sup>	
	-0.32	0.85		RT	⊠	102 e 69
	-0.21	0.91		RT	⊠	
	-0.19	0.92		RT	⊠	
	0.89			⊠	103	
	-0.32	0.91		295K		100
	-0.18	0.92		4.2K		
	0.02 a -0.28	0.3 a 1.2		4.2K	⌘ <sup>m</sup>	
<b>FeZr<sub>4</sub></b>		0.78 a 0.83		298K a 455K	⊕	104
<b>α-Zr(Fe)</b>		0.66 <sup>f</sup>		RT	✱	105
		0.65 - 0.75		4.2K a 566K	✱	
		0.73(4)		RT	⊖	106
				RT	✱	107
	-0.035(3)					92
				24K a 282K	⊖	86
	0.33	1.00(4)		RT	@	85
				RT	⊕	92

$\beta$ -Zr(Fe)	-0.135	0.252		RT	*	107
				RT	†	92

TABELA 3.2 - Parâmetros hiperfinos dos compostos intermetálicos e soluções sólidas do sistema Fe-Zr.

a - Relativo ao  $\alpha$ -Fe;

b - Temperatura da medida Mössbauer;

c - Específica a formatação ou método de confecção da amostra:

@ - *Laser Melted Surface*; ⌘ - Recristalização de Fita Amorfa; \* - Fusão Térmica em

Cadinho Cerâmico; ☒ - Forno de Feixe Eletrônico; ✕ - Superfície Mecanicamente Processada (Abrasão); - Forno de Arco; ☞ - Forno de Indução; ≡ - Sinterizado; † - Forno a arco, após laminado a frio, tratado termicamente e resfriado rapidamente (*quenched*); ⊕ - Zr implantado com Fe;

d - O autor considera mais de um sítio magneticamente diferente;

f - Valor médio da distribuição;

m- Fase considerada cristalina metastável;

Observação: Campos não preenchidos com os valores do IS,  $\Delta E_Q$  ou  $H_{eff}$  indicam que o autor da referência não explicita numericamente estas grandezas. No entanto, espectros ou gráficos podem ser encontrados nos artigos referenciados.

Quanto a ligas amorfas, é importante apontar que, indubitavelmente, o mais citado trabalho da literatura a abordar o sistema  $Fe_xZr_{1-x}$  amorfo utilizando a espectroscopia Mössbauer é aquele de Unruh e Chien<sup>[108]</sup>. Interessados em investigar as propriedades magnéticas (determinação da temperatura de Curie,  $T_c$ , e da temperatura de transição supercondutora,  $T_s$ ) e as interações hiperfinas de ligas amorfas, os autores estudaram amostras fabricadas pela técnica de *sputtering* ( $0.2 \leq x \leq 0.93$ ), tendo feito um levantamento sistemático de espectros à temperatura ambiente e também a 4.2K. Isto permitiu a obtenção de curvas de deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar em função

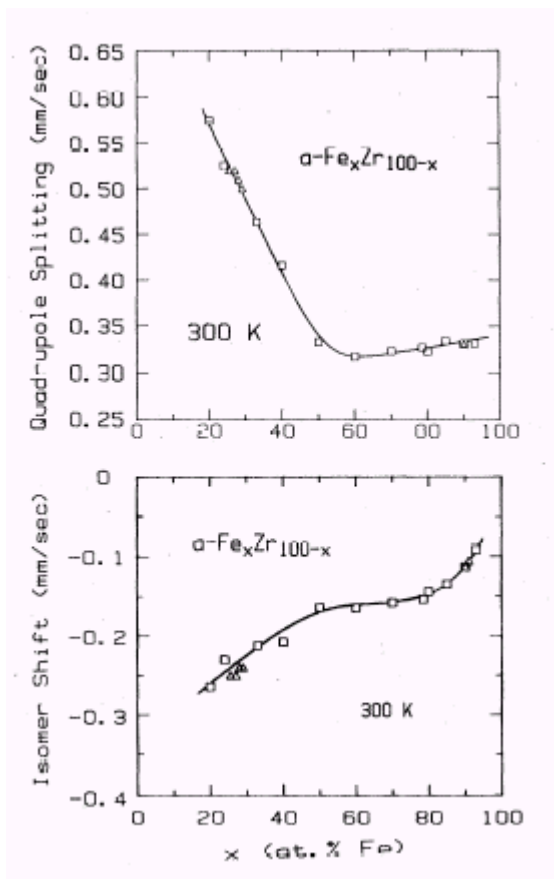


Figura 3.12 - Desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico (relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$ ) de ligas amorfas de Fe-Zr, em temperatura ambiente ( $\square$  sputtered samples;  $\Delta$  liquid quenched samples)<sup>[107]</sup>.

da concentração da amostra (fig. 3.12). Mesmo considerando que uma só técnica foi utilizada para confeccionar as amostras, o trabalho em questão tem desempenhado um papel claro de referência básica. Um grande número de autores, independentemente do método de confecção da amostra de Fe-Zr que está trabalhando, confronta seus dados com os de Unruh e Chien.

Além do *sputtering* ainda foram utilizadas por outros autores uma série de outras técnicas para amorfizar este sistema. Entre as mais frequentes (algumas são descritas no capítulo 2) estão o *melt-spinning*, a co-evaporação, a RES, a

modificação de superfície por irradiação ou abrasão etc. Em quase toda esta gama de processos de conformação de amostras amorfas é, em algum momento, aplicada a espectroscopia Mössbauer. Isto compõe um quadro de parâmetros hiperfinos medidos, o qual, para efeitos de futura comparação com resultados Mössbauer obtidos no presente trabalho é sistematizado na tabela 3.3. Os parâmetros hiperfinos do sistema Fe-Zr amorfo, IS e  $\Delta E_Q$ , como registrados na literatura, são apresentados segundo a composição da liga. São especificados ainda o método de amorfização das amostras bem como a geometria particular empregada no processo de medida Mössbauer.

COMPOSIÇÃO <sup>a</sup>	IS <sup>b</sup> (mm/S)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Geometria Mössbauer <sup>c</sup>	T <sup>d</sup>	Método de Amorfização <sup>e</sup>	REF.
0.20 a 0.43			T	RT e 4.2K	■	109
0.20 a 0.60	-0.27 a -0.18	0.58 a 0.32	C, X	RT	✘	87
0.20 a 0.80			C	5K a RT	◆	72
0.20 / 0.40	-0.256 / -0.210 <sup>f</sup>	0.570 / 0.441 <sup>f</sup>	T	RT	□	110
0.50 / 0.60	-0.181 / -0.161 <sup>f</sup>	0.370 / 0.347 <sup>f</sup>	T	RT	□	
0.70 / 0.80	-0.146 / -0.128 <sup>f</sup>	0.352 / 0.358 <sup>f</sup>	T	RT	□	
0.90	-0.096 <sup>f</sup>	0.370 <sup>f</sup>	T	RT	□	
0.20 a 0.90			T	RT	◇	77
0.20 a 0.93			T	RT	□	108 <sup>g</sup>
0.24			T	4.2K e 300K	■	111
0.24	-0.250(5)	0.56(2) <sup>f</sup>	T	RT	■	96
0.250		0.54(2) e 0.60(2) <sup>f</sup>		4.2K e 295K	■	100
0.333		0.54(2) <sup>f</sup>		4.2K	■	
0.255 / 0.27	-0.25(1) <sup>f</sup>	0.52(1) <sup>f</sup>	T	RT	■	70
0.28 / 0.29	-0.24(1) <sup>f</sup>	0.51(1) <sup>f</sup>	T	RT	■	
0.30 / 0.45	-0.15(2)	0.35(5)	C	RT	⌘	85
0.333	-0.22	0.46	C	RT	✘	
0.3 a 0.9	-0.22(3) a -0.11	0.54(5) a 0.30	C	RT	⊠	62
0.5	-0.17(1)	0.27(1)	C	RT	◆	
0.35 / 0.41			C	RT	*	72
0.50			C	RT	◆	
0.54 a 0.90			T	RT	□	112
0.55			T	5K	◆	113
0.60	-0.16	0.28	C	RT	◆	72
0.60 / 0.70			T	RT e 4.2K	■ ○	114
0.75 / 0.85			T	RT e 4.2K	■ ○	
0.82	-0.07	0.38	C	RT	✘	84



0.89	0.03(1)		T	4.2K	■	115 <sup>g</sup>
	0.08(1)		T	95K	■	
	-0.03(1)		T	140K	■	
	-0.07(1)		T	220K	■	
0.91 / 0.92			T, C	RT	■	
0.90			C	RT	■	91
0.90	-0.11	0.33	T, C	RT	■	89
0.90			T, C	RT	■	116

TABELA 3.3 - Parâmetros hiperfinos das ligas amorfas de Fe-Zr.

a. Refere-se ao valor de x para  $Fe_xZr_{1-x}$ ;

b. Em relação ao  $\alpha$ -Fe;

c. T = Transmissão, C = CEMS, X = CXMS;

d. Temperatura da medida Mössbauer;

e. □ - *Sputtering* (RF) de liga-alvo; ■ - Fitas amorfizadas por *melt-spinning*; ◆ - RES; ○ -

Co-evaporação por feixe eletrônico; ● - Co-evaporação por *sputtering*; ☒ - *Vapor-quenching*

ocorrido na deposição; ✕ - Mistura por feixe iônico em multicamadas; ⌘ - *Laser melt-*

*quenching*; ◇ - *Mechanical alloying*; ✎ - Superfície mecanicamente processada (abrasão);

f - Valor médio da distribuição;

g. As amostras medidas a baixa temperatura apresentam distribuição de campo magnético;

Observação: Campos não preenchidos com os valores do IS ou  $\Delta E_Q$  indicam que o autor da referência não explicita numericamente estas grandezas. No entanto, espectros ou gráficos podem ser encontrados nos artigos referenciados.

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os filmes multicamadas foram depositados pelo processo de feixe eletrônico (*electron-beam*), em um sistema com duplo canhão e câmara de alto vácuo (Balzers UMS 500P) com pressão de base de  $\approx 10^{-9}$  mbar. Durante a evaporação seqüencial das monocamadas elementares a pressão na câmara passou a  $\approx 10^{-7}$  mbar com uma taxa de deposição média de 2Å/seg. A temperatura do substrato, silício monocristalino (<111>) oxidado, foi mantida sempre inferior a 40°C. Os elementos utilizados, Fe e Zr, têm pureza 99.98% e 99.5%, respectivamente. Três foram as composições totais das multicamadas: Fe<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub>, Fe<sub>0.50</sub>Zr<sub>0.50</sub> e Fe<sub>0.33</sub>Zr<sub>0.67</sub>. As amostras, tratadas termicamente ou como-depositadas, foram rotuladas conforme a composição por M1, M2 e M3, de acordo com a ordem precedente.

Assim, no decorrer deste trabalho as amostras ricas em ferro serão referidas como constituindo a série M1, as amostras “meio a meio” como sendo da série M2 e, por fim, as ricas em zircônio como série M3.

As amostras das séries M1 e M3 foram depositadas tendo 5 monocamadas de cada elemento intercaladas por 5 de outro elemento (fig. 4.1). No caso da série M2, 6 (seis) foi o número de bicamadas elementares. Em todos os casos, a última camada a ser depositada (*top-layer*) foi de zircônio.

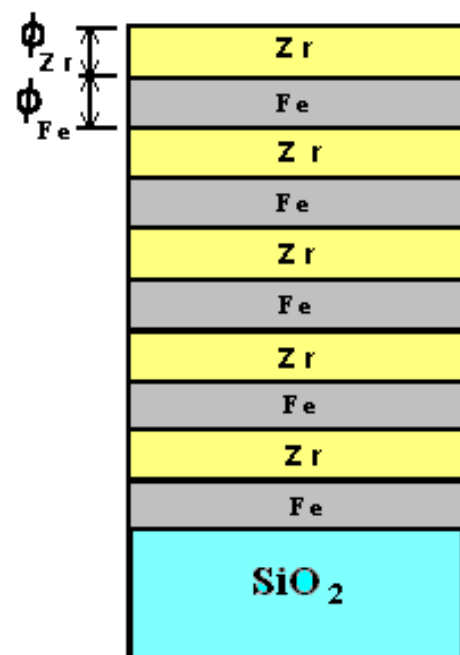


Figura 4.1 - Esquema das multicamadas como-depositadas.

As espessuras elementares e totais são especificadas por série na tabela 4.1.

MULTICAMADA	COMPOSIÇÃO TOTAL	$\phi_{\text{Fe}}(\text{Å})$	$\phi_{\text{Zr}}(\text{Å})$	ESPESSURA TOTAL (Å)
M1	$\text{Fe}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}$	100	100	1000
M2	$\text{Fe}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}$	50	100	900
M3	$\text{Fe}_{0.33}\text{Zr}_{0.67}$	50	200	1250

Tabela 4.1 - Especificação da geometria das amostras.

O tratamento térmico aplicado às amostras foi efetuado em duas temperaturas: 350°C e 500°C. Os tempos de tratamento estão indicados na tabela 4.2.

	M1	M2	M3
350°C	10min, 30min, 1h, 2h, 3h, 7h, 12h, 18h, 24h, 72h;	10min, 30min, 1h, 3h, 7h, 12h, 18h, 24h, 72h;	10min, 1h, 3h, 24h, 48h, 72h;
500°C	1h, 3h, 12h;	10min, 3h;	20min, 1h, 3h, 4h;

Tabela 4.2 - Tempos e temperaturas de tratamento térmico para cada série de multicamadas.

Durante o *annealing* as amostras foram mantidas em vácuo dinâmico produzido por uma bomba turbomolecular, a pressão sempre inferior a 10<sup>-7</sup> mbar.

As técnicas de análise, já apontadas na Introdução, foram o retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering* – RBS), a difratometria de raios-X (*X-ray Diffractometry* – XRD) e a espectroscopia Mössbauer (*Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy* – CEMS). Como os princípios físicos fundamentais e aspectos operacionais destas técnicas são de

amplo domínio no nosso meio, seja pela enorme quantidade de referências básicas da área que dispomos na biblioteca (ver p. ex., Ref. 117 para RBS, Ref. 118 para raios-X e Ref. 119 para CEMS), seja por já terem sido exaustivamente descritas em outras teses no IF-UFRGS, decidimos não apresentá-las no presente trabalho. No entanto, algumas informações que podem auxiliar quando da apresentação que se segue dos resultados experimentais, são postas a seguir.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em difratômetro Siemens, em geometria convencional ( $2\theta$ ) e usando radiação  $\text{CuK}_\alpha$ .

A análise RBS foi realizada utilizando-se um feixe de partículas de 760keV, com ângulos de incidência e de espalhamento de  $0^\circ$  e  $160^\circ$ , respectivamente. A resolução do sistema de detecção, no momento das análises, foi da ordem de 13keV.

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas na geometria de retroespalhamento de elétrons (CEMS) e usando uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh. Os espectros Mössbauer foram medidos todos a temperatura ambiente. Os ajustes da expressão teórica aos espectros experimentais foram feitos usando-se como função um hamiltoniano para as interações quadrupolar e magnética combinadas<sup>[120]</sup>. O procedimento computacional de ajuste, baseado no critério de mínimos quadrados, foi desenvolvido no grupo de Efeito Mössbauer para operar em modo interativo em microcomputadores do tipo IBM – compatível<sup>[121]</sup>.

## 5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, como apontado na Introdução, apresentamos os resultados experimentais obtidos com as três técnicas experimentais empregadas.

Na seção 5.1 são mostrados alguns dos espectros RBS mais significativos deste trabalho. Particularmente com relação a espectroscopia de retroespalhamento, é importante ressaltar que sua utilização permitiu controlar alguns aspectos quanto às multicamadas como-depositadas, como por exemplo, a qualidade das amostras, inexistência de reação durante o próprio processo de deposição, regularidade das espessuras e interface das camadas (*sharpness*), inexistência de reação com o substrato, ocorrência de oxidação durante a deposição e tratamentos térmicos e etc. Assim, aproveitando a virtude inerente à técnica de rapidamente caracterizar uma amostra, foi possível evidenciar preliminarmente, através dos espectros obtidos, as condições de RES (tempo e temperatura) nas quais os filmes deveriam ser tratados sistematicamente.

A difratometria de raios-X (seção 5.2), por seu lado, permitiu acompanhar a evolução das fases elementares  $\alpha$ -Fe e  $\alpha$ -Zr e também de, em alguns casos, corroborar a formação de fases reagidas.

Por fim, na seção 5.3, estão postos os resultados da “técnica de resistência” deste trabalho, a espectroscopia Mössbauer. Esta técnica foi intensamente empregada pois o sistema em estudo possui o mais comum isótopo sensível ao efeito de absorção nuclear ressonante (i.e., o  $^{57}\text{Fe}$ ). A espectroscopia Mössbauer serviu não só para identificar mas também para quantificar as fases formadas por RES. Os resultados obtidos foram aplicados à verificação dos modelos teóricos.

Nas primeiras seções deste capítulo (5.1 e 5.2) os resultados foram agrupados e apresentados para cada série de multicamadas tratada nas duas temperaturas, isto é, de acordo com a ordem procedente:

**M1 – 350°C e 500°C / M2 - 350°C e 500°C / M3 – 350°C e 500°C**

Tal divisão justifica-se pelo fato de que, por estas técnicas, é mais conveniente acompanhar a reação para uma dada composição total de multicamada, variando-se a temperatura de tratamento.

Na última seção (5.3), diversamente, foram dispostos de acordo com a temperatura de tratamento térmico. Ou seja:

**350°C - M1, M2 e M3 / 500°C - M1, M2 e M3**

Aqui, explique-se, a ordem de disposição permite através dos espectros Mössbauer evidenciar melhor o contraste e/ou as semelhanças entre as reações efetuadas nas três séries de multicamadas.

## **5.1 A Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford**

**M1- 350°C e 500°C**

Espectros RBS das amostras como-depositada e tratadas são apresentadas na figura 5.1. Na figura 5.1.a, pode-se ver uma bem definida estrutura de multicamadas, que corresponde ao espectro de M1 como-depositada. Contando a partir da direita (picos de maior energia) se pode enumerar 3 picos que correspondem às 3 camadas mais externas de Zr, mais 2 picos centrais e maiores que os demais, que correspondem aos 2 últimos picos do Zr (e assim perfazendo o total de cinco, um para cada camada) superpostos aos dois primeiros do Fe. e, finalmente, três picos que provém das três camadas mais internas de Fe (perfazendo novamente as cinco camadas nominalmente depositadas).

Um típico espectro tratado a 350°C (24h) é o apresentado na figura 5.1.b. O perfil RBS modificado evidencia a ocorrência de algum tipo de reação (mistura) promovida pelo tratamento térmico. As modificações mais pronunciadas encontram-se na parte anterior do espectro (baixa energia), mostrando que, como esperado, o Fe é o elemento de predominante mobilidade<sup>[82]</sup> (ver seção 2.2.2).

A figura 5.1.c mostra o espectro RBS da multicamada tratada, agora, a 500°C por 3h. Pode-se observar, relativamente à amostra anterior, um aumento no grau de mistura da amostra. Ainda assim, subsiste no filme algum tipo de estrutura periódica ou aproximadamente periódica. A uniformização da concentração na amostra resultaria num espectro resultante como aquele apresentado (simulado) figura 5.2.a.

### **M2- 350°C e 500°C**

A série de espectros relativos à multicamada M2 está disposta na figura 5.3. Desta feita é possível ver no espectro do filme como-depositado (figura 5.3.a.) não cinco, mas seis camadas de Zr intercaladas por seis de Fe. Novamente, é interessante comparar este espectro com a simulação da figura 5.2.b.

O espectro da amostra tratada a 350°C a 24h já evidencia razoável grau de homogenização na concentração no filme, conforme se pode verificar na figura 5.3.b. Não obstante, alguma estratificação ainda permanece na estrutura do filme.

A figura 5.3.c, relativa à amostra tratada à 500°C durante 10min, dispõe um perfil de concentração cuja uniformidade é virtualmente total. Por este último espectro conclui-se que alguns minutos são suficientes para homogeneizar o filme original da série M2 quando este é tratado à 500°C.

### M3- 350°C e 500°C

O espectro RBS da amostra como-depositada (figura 5.4.a.) mostra uma bem definida estrutura estratificada. Como em M1, as cinco camadas de Zr são distinguíveis na parte posterior do espectro bem como as cinco de Fe na região anterior do espectro. Evidentemente, existe uma diferença de intensidade nos picos devido as quantidades relativas de Fe e Zr não serem as mesmas em M1 e M3.

Um espectro típico de multicamada reagida a 350°C (24h) é apresentado na figura 5.4.b. Novamente, pode ser comprovado o efeito de interdifusão sem, todavia, ocorrer a homogenização plena da amostra.

A figura 5.4.c, que corresponde à amostra tratada a 500°C, durante 3h, revela uma mistura ainda mais efetiva mas que, de novo, não é completa.

Assim, é importante verificar que, em M3, o tratamento térmico seja a 350°C ou 500°C (e mesmo em tempos maiores, p. ex: 350° 72h e 500°C – 4h) altera mas não destrói completamente a estrutura de multicamadas. O espectro simulado para uma amostra M3 com concentração homogênea é apresentado (juntamente com o espectro simulado da amostra como-depositada) na figura 5.2.c.



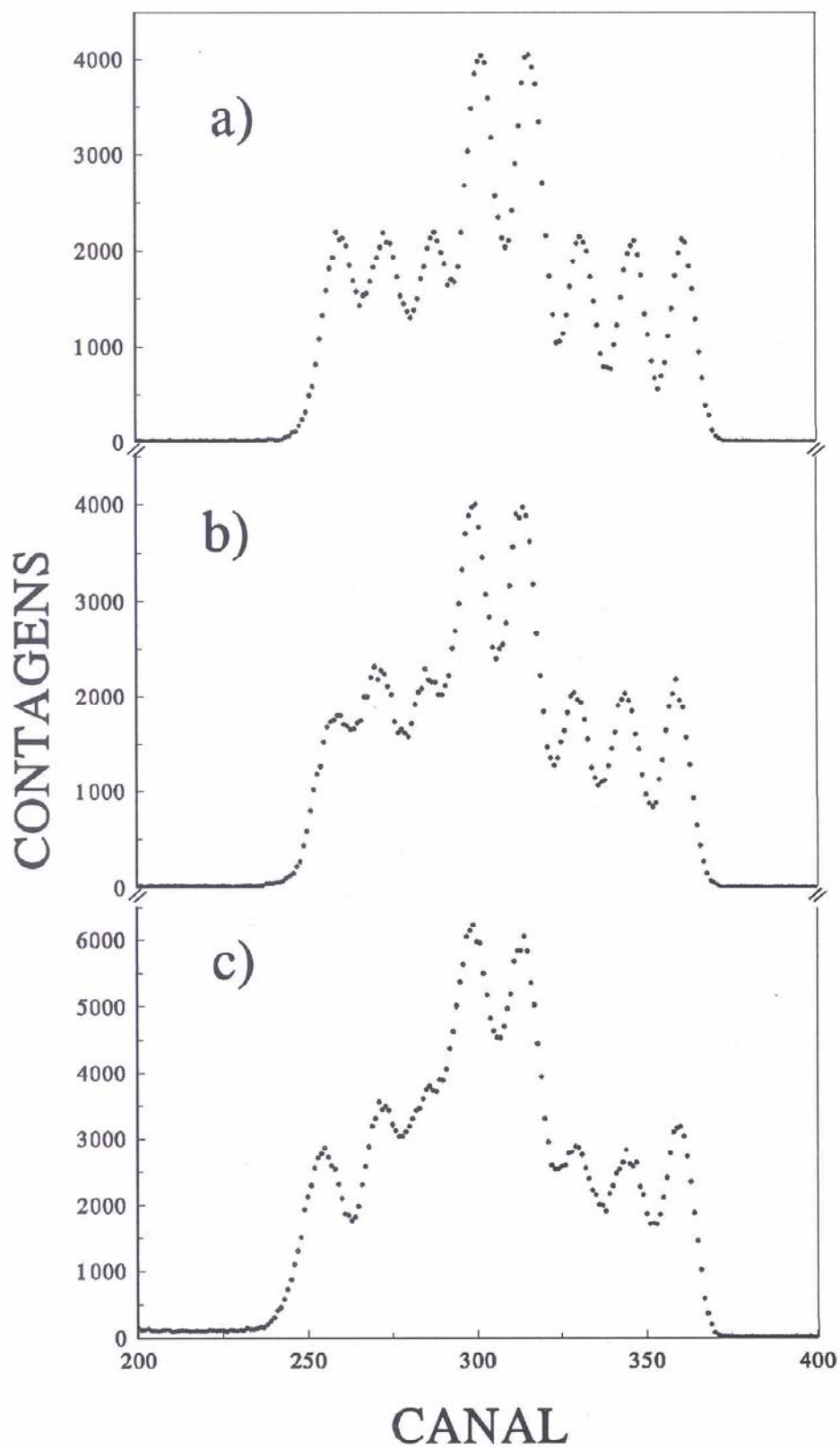


Figura 5.1 - Espectro RBS das amostras M1 como-depositada (a) e tratadas termicamente a 350°C (b) e 500°C (c).

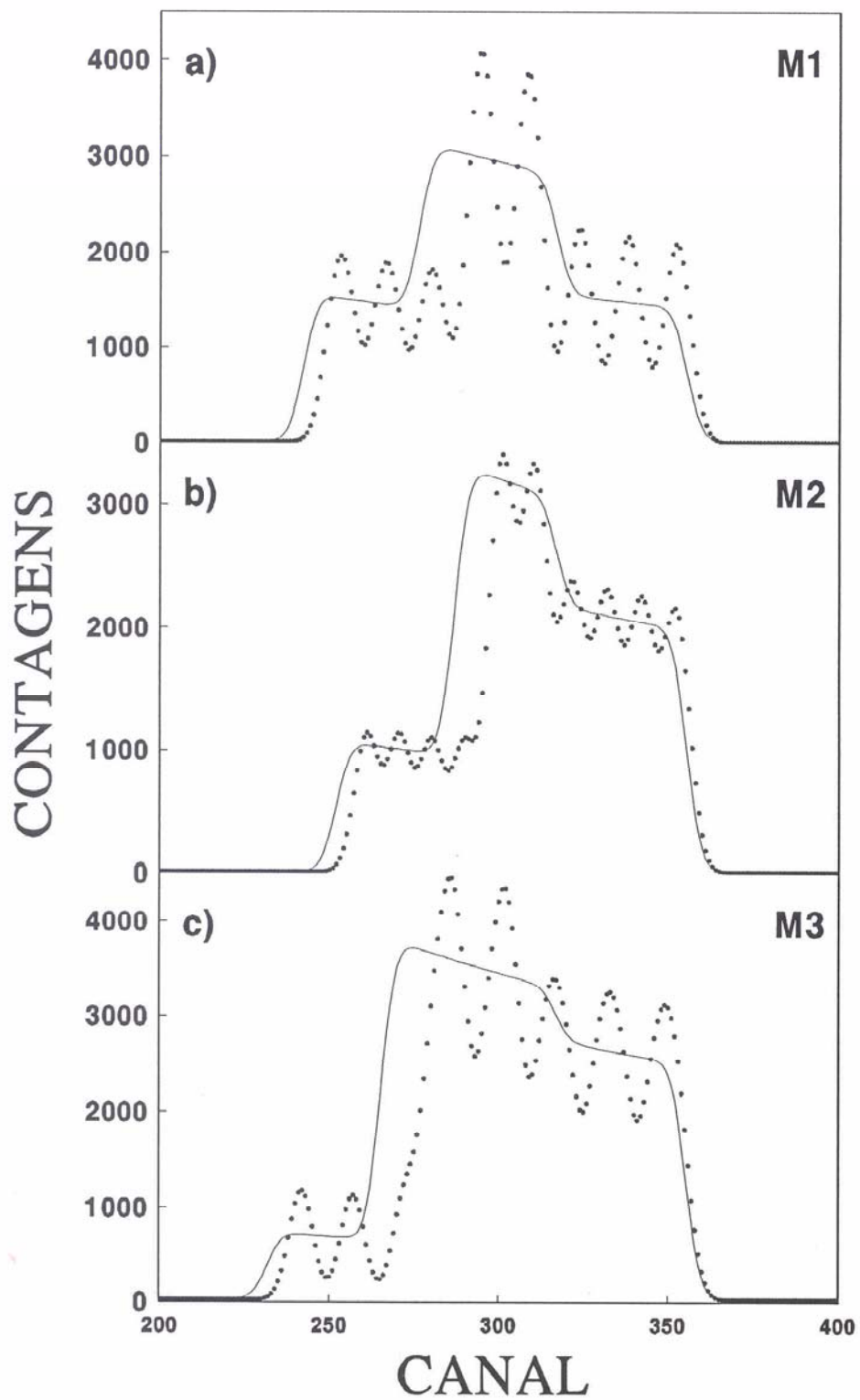


Figura 5.2 - Espectros RBS simulados para as amostras como-depositadas (espectros pontilhados) e homogêneas (espectros de linha contínua), considerando condições típicas de operação do implantador do IF-UFRGS; (a) M1, (b) M2 e (c) M3.

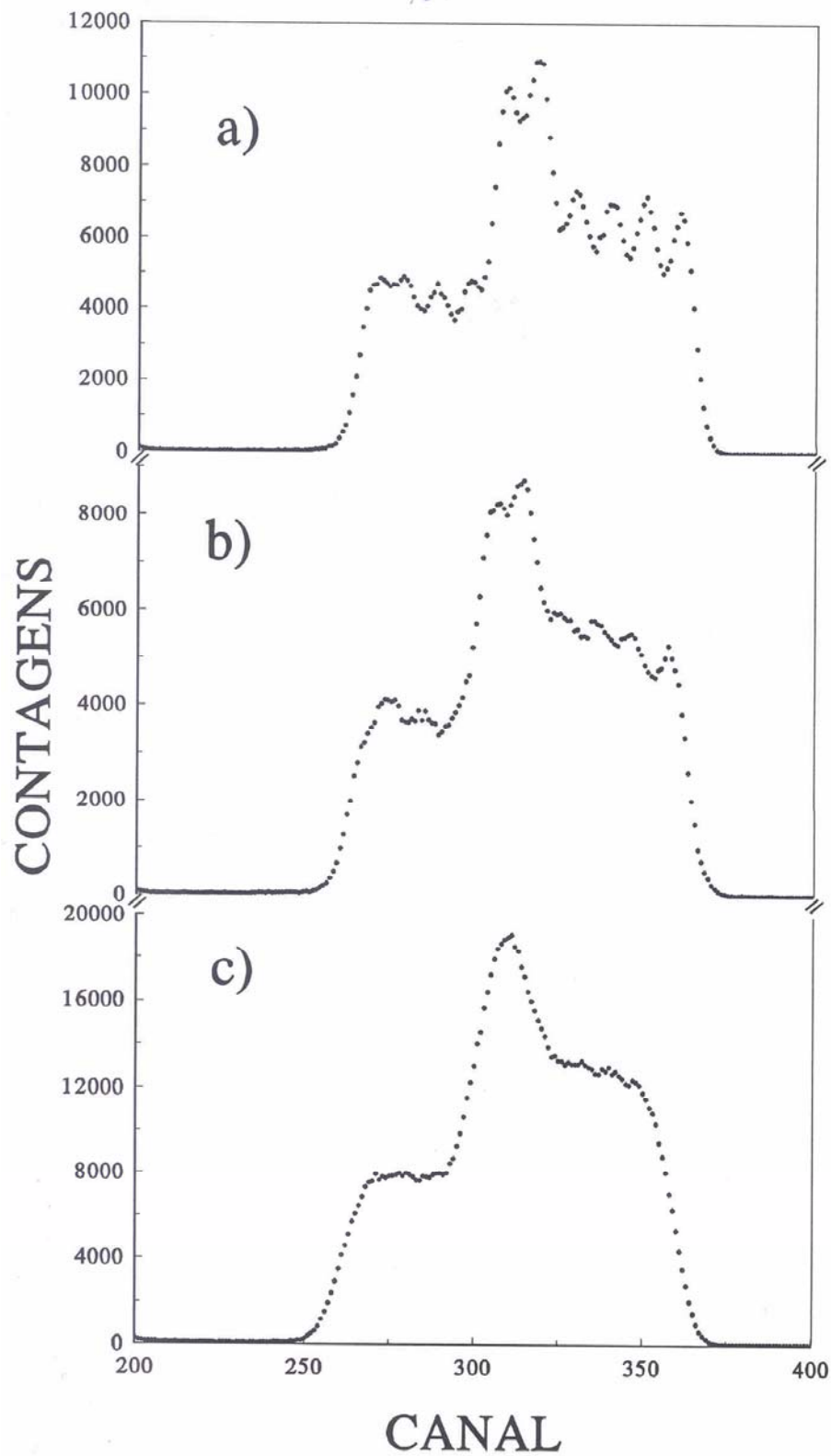


Figura 5.3 - Espectros RBS das amostras M2 como-depositada (a) e tratadas termicamente a 350°C(b) e 500°C(c).

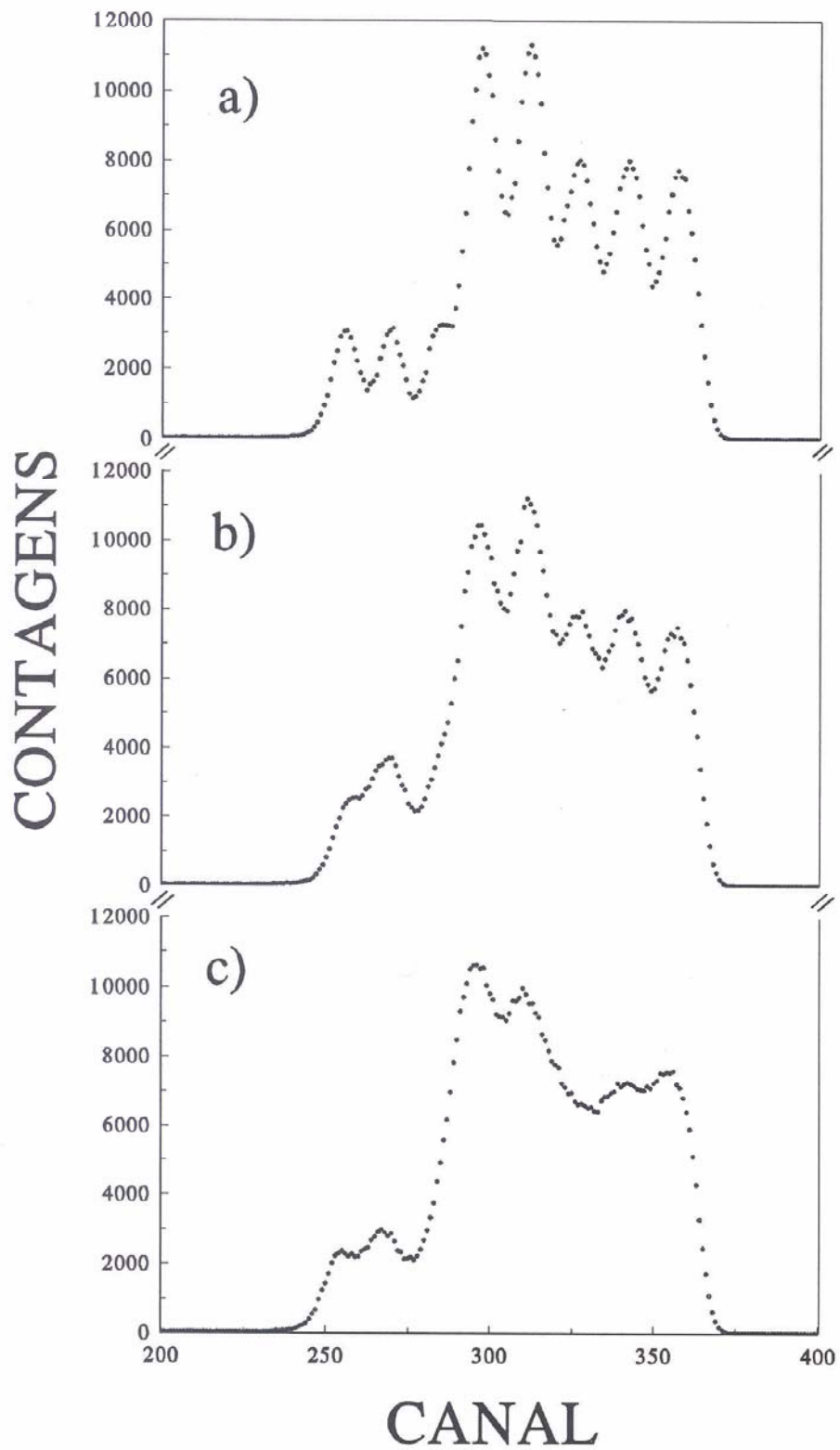


Figura 5.4 - Espectros RBS das amostra M3 como-depositada (a) e tratadas termicamente a 350°C (b) e 500°C (c).

## 5.2 A Difractometria de Raios-X

### M1- 350°C e 500°C

Os difratogramas das amostras como-depositada e tratadas a 350°C (24h) e 500°C (3h) são apresentados na figura 5.5.

No espectro da amostra como-depositada encontram-se indicados picos referentes às fases  $\alpha$ -Fe e  $\alpha$ -Zr. Como é usual em amostras do tipo filme fino, onde pode e deve existir alguma orientação preferencial, não são todas as linhas características da fase que aparecem no espectro de raios-X. Pode-se observar, por exemplo, que entre a esperada gama de picos possíveis de difração, apenas um de cada elemento Fe e Zr aparecem no difratograma (Fe<110> e Zr<002>).

O espectro da amostra tratada a 305°C, por 24h, mostra redução na intensidade dos dois picos, o que é mais claramente evidenciado no pico do Zr. Isto indica o consumo das fases elementares e a conseqüente formação de alguma fase que não aparece definidamente.

Na figura 5.5.c podemos ver uma linha que não pertence às fases elementares evidenciando, assim, o surgimento de uma nova fase reagida via RES. A linha corresponde ao composto intermetálico Fe<sub>2</sub>Zr (plano<110>) de acordo com a comparação feita com as fichas do P.D.S.F<sup>[122]</sup>.

### M2- 350°C e 500°C

À semelhança de M1, o difratograma da amostra M2 como-depositada revela um conjunto de linhas características do Fe e do Zr puros (fig. 5.6.a). Na figura 5.6.b é mostrado o resultado obtido para a amostra tratada a 350°C, por 24h. A diminuição na intensidade dos picos quando a amostra é submetida a tratamento térmico é outra vez verificada.

Na figura 5.6.c pode-se observar o que seria um dos mais significativos resultados de difratometria de raios-x do presente trabalho. Trata-se da amostra tratada a 500°C, durante 3h, que apresenta um espectro padrão-amorfo. As linhas correspondentes ao Fe e ao Zr desapareceram, dando lugar a um só pico extremamente espalhado como é característico dos sistemas desordenados. Esta medida fornece uma forte evidência de que ambos os elementos puros foram virtualmente esgotados.

### M3- 350°C e 500°C

Um difratograma de raios-x da amostra M3, como depositada, é mostrado na figura 5.7.a. Novamente, picos correspondentes aos dois elementos podem ser identificados, mas com a diferença que agora três picos do Zr podem ser identificados ( $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  e  $\langle 002 \rangle$ ). A figura 5.7.b apresenta o difratograma correspondente à amostra tratada a 350°C, por 24h. Pode-se observar o completo desaparecimento do pico do Fe, o que indica o consumo, senão total, ao menos significativo do Fe puro, o que indica o consumo, senão total, ao menos significativo do Fe puro devido à reação. Já o tratamento térmico realizado a 500°C, durante 3h, resulta num difratograma que apresenta linhas de uma nova fase sobrepostas às linhas do  $\alpha$ -Zr (fig. 5.7.c). A nova fase é identificada como sendo o composto  $\text{FeZr}_3$ , a partir do P.D.S.F. e também utilizando o trabalho de Malakhova e Alekseyeva<sup>[123]</sup>. É interessante notar que a difratometria de raios-X não evidencia este composto na amostra tratada a 350°C (24h) embora, como veremos na apresentação dos resultados de espectroscopia Mössbauer (seção 5.3), esta amostra apresente subspectro Mössbauer correspondente à fase  $\text{FeZr}_3$ . Isto pode ser explicado pela quantidade de composto formado na reação à 350°C, talvez insuficiente para ser detectada por XRD. Ou ainda, lembrando que o tamanho de grão é dependente da temperatura de nucleação, atribuído a um tamanho muito pequeno dos grãos crescidos a 350°C.

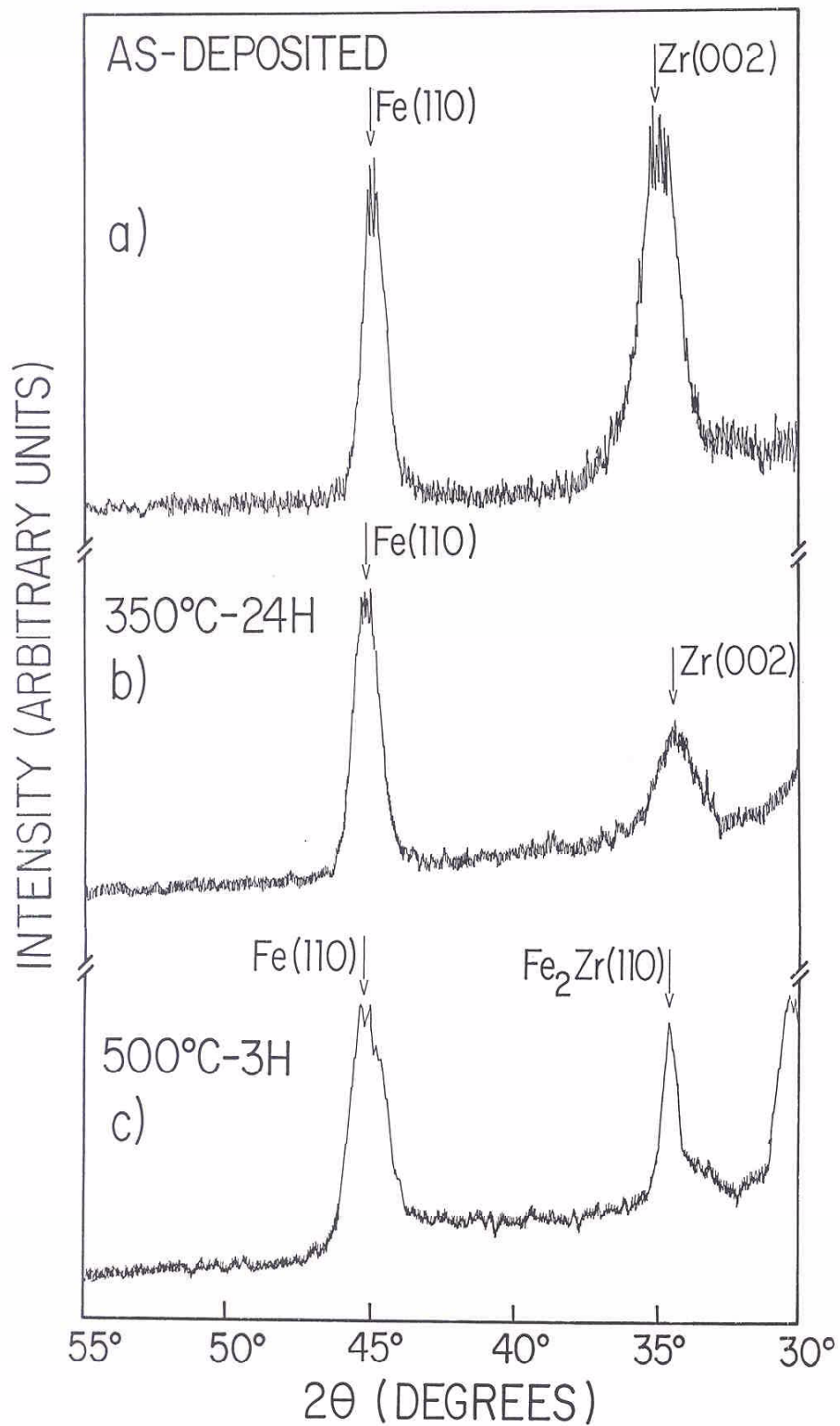


Figura 5.5 - Espectros de raios-X para amostras M1 como-depositada (a) e tratadas térmicamente a  $350^\circ\text{C}$  / 24h (b) e  $500^\circ\text{C}$  / 3h (c).

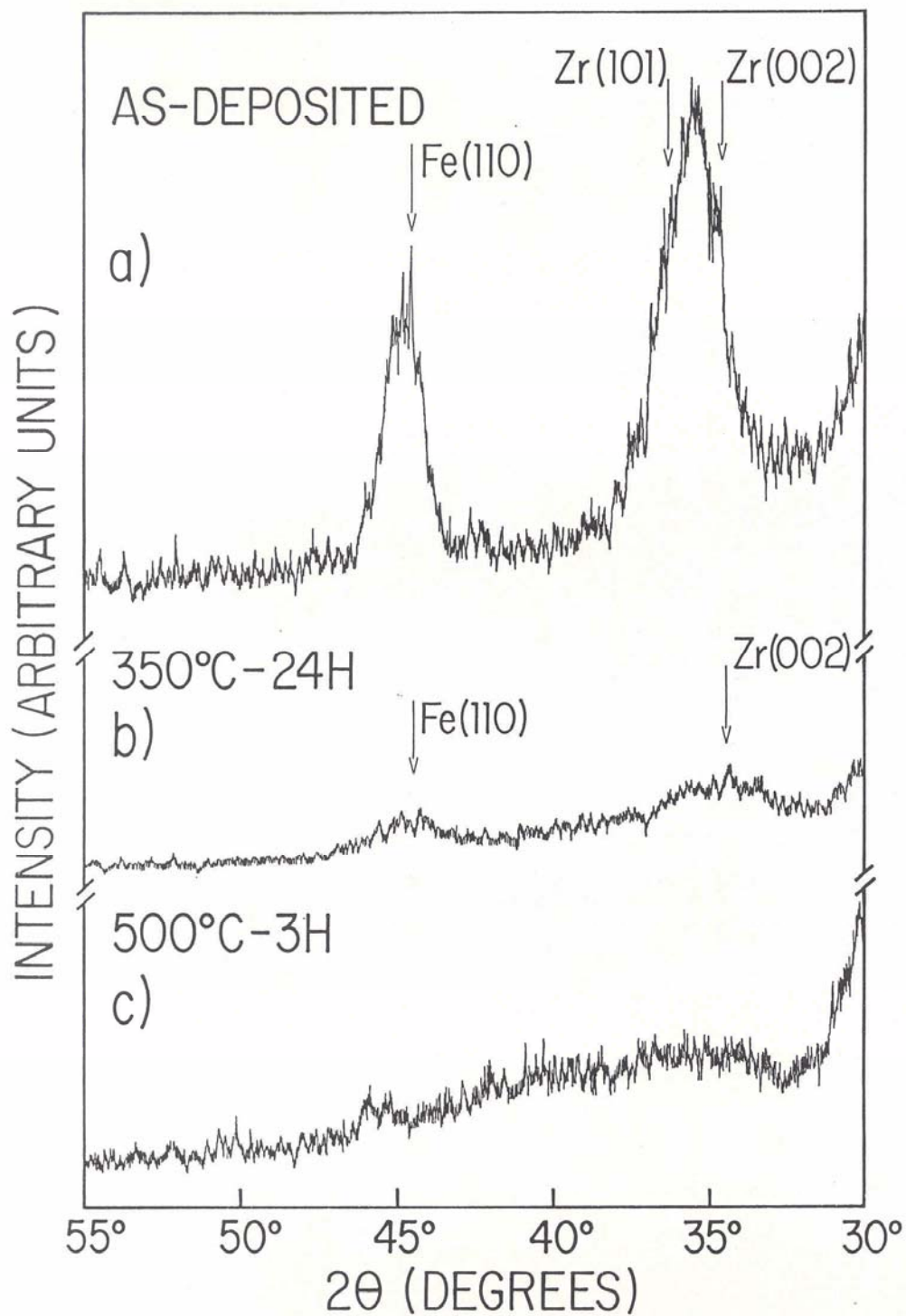


Figura 5.6 - Espectros de raios-X para amostras M2 como-depositada (a) e tratadas termicamente a  $350^\circ\text{C} / 24\text{h}$  (b) e  $500^\circ\text{C} / 3\text{h}$  (c).



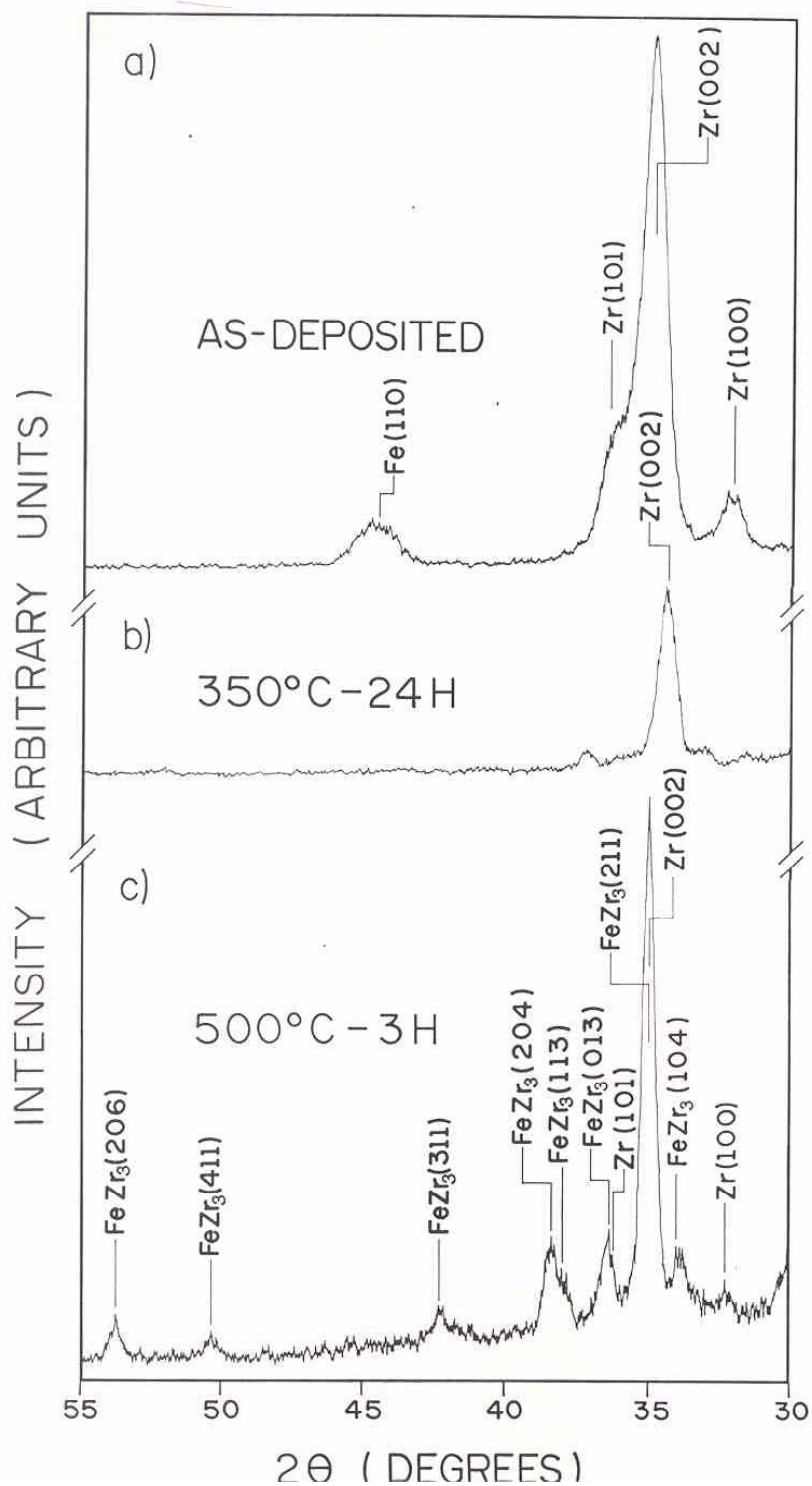


Figura 5.7 - Espectros de raios-X para amostras M3 como-depositada (a) e tratadas termicamente a 350°C / 24h (b) e 500°C / 3h.

Em resumo, este conjunto de medidas de raios-X evidencia os seguintes resultados:

### **M1**

350°C → Consumo parcial das fases  $\alpha$ -Fe e  $\alpha$ -Zr;

500°C → Consumo total da fase  $\alpha$ -Zr e formação do composto  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ ;

### **M2**

350°C → Consumo parcial das fases  $\alpha$ -Fe e  $\alpha$ -Zr;

500°C → Consumo total das fases  $\alpha$ -Fe  $\alpha$ -Zr (Amorfização completa do filme);

### **M3**

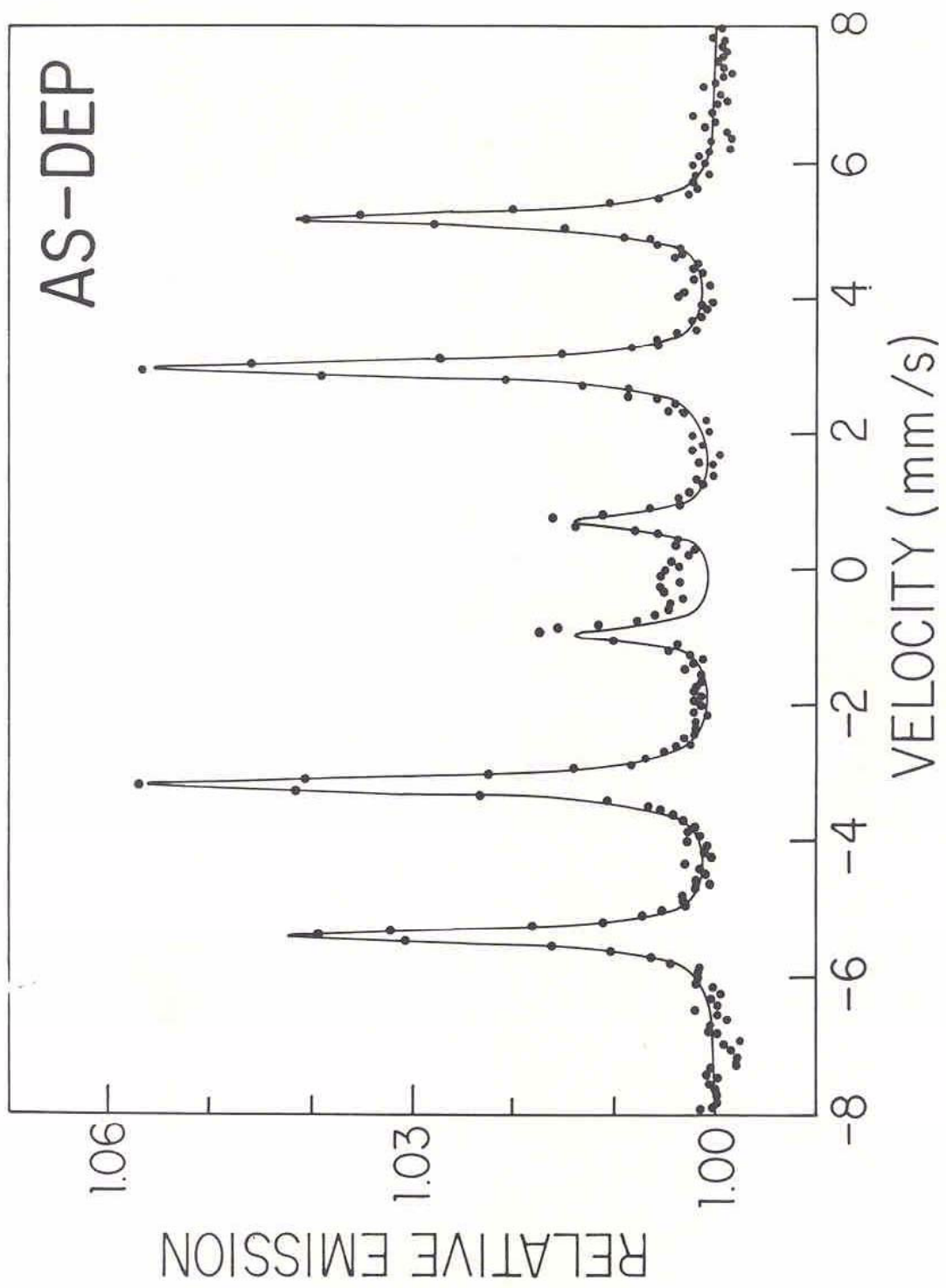
350°C → Consumo total da fase  $\alpha$ -Fe;

500°C → Consumo total da fase  $\alpha$ -Fe e formação do composto  $\text{FeZr}_3$ .

## **5.3 A Espectroscopia Mössbauer**

A primeira etapa da análise de espectroscopia Mössbauer foi dedicada à caracterização de amostras como-depositadas. O espectro Mössbauer da amostra M1 como-depositada é mostrado na figura 5.8. Este constitui-se num sexteto bem definido, correspondendo ao Fe metálico, mais uma pequena fração de outra contribuição a qual revela alguma reação interfacial ocorrida já no processo de deposição. Os espectros de M2 e M3 como-depositadas, praticamente reproduzem este resultado.

Figura 5.8 - Espectro M6ssbauer da amostra M1 como-depositada.



Nas subseções que seguem os espectros das amostras reagidas são apresentados e interpretados em dois blocos (subseções 5.3.1 e 5.3.2), um para cada temperatura de reação, conforme posto na introdução deste capítulo. De forma a permitir uma melhor resolução na parte central, alguns dos espectros foram medidos em um intervalo de velocidades (p. ex., 4mm/s e 2mm/s) menor do que aquele necessário para comportar todo o sexteto magnético do Fe. Consequentemente, as linhas mais externas do sexteto magnético do Fe (linhas 1 e 6 mais, eventualmente, as linhas 3 e 4) restam, nestas medidas, excluídas dos espectros. No entanto, sempre que necessário, foi possível verificar a inexistência de Fe metálico (i.e., Fe não reagido) através de medidas feitas em um maior intervalo de velocidades ( $\geq 8\text{mm/s}$ ). Para efeitos de rotular preliminarmente os diferentes sítios identificados pela rotina de ajuste dos espectros, além do próprio sítio do Fe, esses foram nominados sítios I, II, III, IV e V. Os parâmetros hiperfinos ajustados para estes sítios foram utilizados para identificação das fases reagidas.

### **5.3.1 Amostras M1, M2 e M3 reagidas a 350°C**

Nas figuras 5.9 e 5.10 estão, respectivamente, os espectros das amostras M1 e M2, tratadas durante 10 min e 72h. Junto com as 4 linhas internas do Fe, é possível ver subespectros superpostos que correspondem a fases reagidas.

Espectros da série M3 para amostras tratadas também a 350°C durante 10min, e 1h e 72h, podem ser vistos nas figuras 5.11 e 5.12, respectivamente. Também neste caso aparecem fases reagidas mas, todavia, com uma fundamental diferença: enquanto que no início do processo as linhas do subespectro de Fe estão presentes (fig. 5.11), para  $t > 10\text{min}$  só aparecem os sítios I e III (fig. 5.12) indicando que para esta estequiometria o elemento Fe é consumido em algum momento.

Nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 encontram-se os valores dos parâmetros hiperfinos ajustados bem como as frações Mössbauer de cada sítio para as amostras tratadas a 350°C, nos respectivos tempos de tratamento térmico. À exceção do espectro da figura 5.11 (M3 – 10min), todos os ajustes foram feitos considerando-se dois desdobramentos quadrupolares além, é claro, da eventual contribuição magnética do Fe. Como é conhecido por aqueles familiarizados com procedimentos de ajuste de curvas experimentais, espectros mal resolvidos freqüentemente exigem a fixação arbitrária de alguns dos parâmetros da função teórica. Mas aqui, a excelente resolução dos espectros experimentais, obtida à custa de um grande número de contagens, permitiu que os parâmetros hiperfinos I.S. e  $\Delta E_Q$  fossem deixados totalmente livres no procedimento de ajuste. Ressalte-se mais uma vez que em M1 e M2, contrariamente a M3, o sexteto magnético do Fe está sempre presente indicando que este elemento não se exaure, ao menos para tempos de tratamento térmico de até aproximadamente 72h.

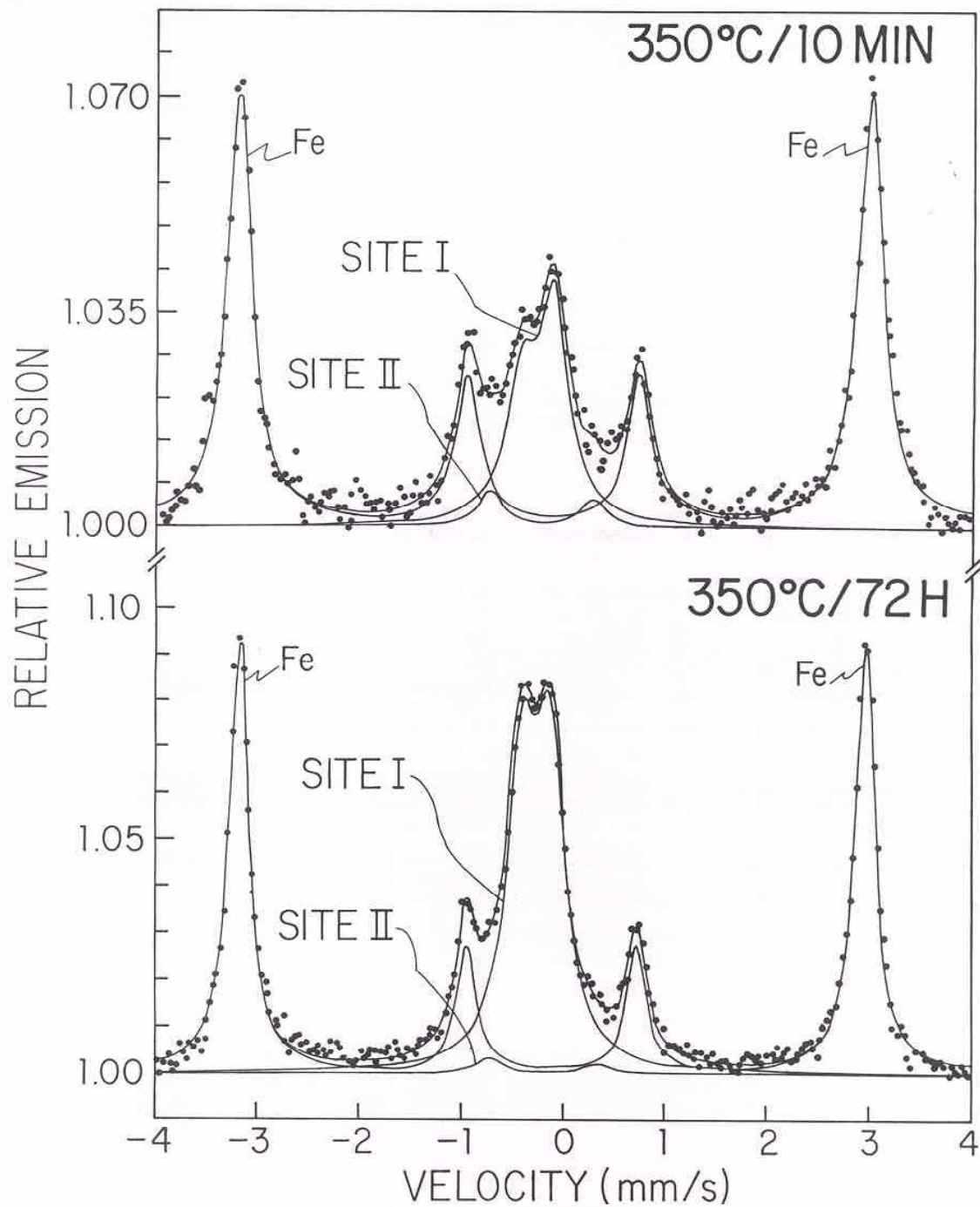


Figura 5.9 - Espectros Mössbauer das amostras M1 tratadas termicamente a 350°C por 10min (a) e 72h (b).

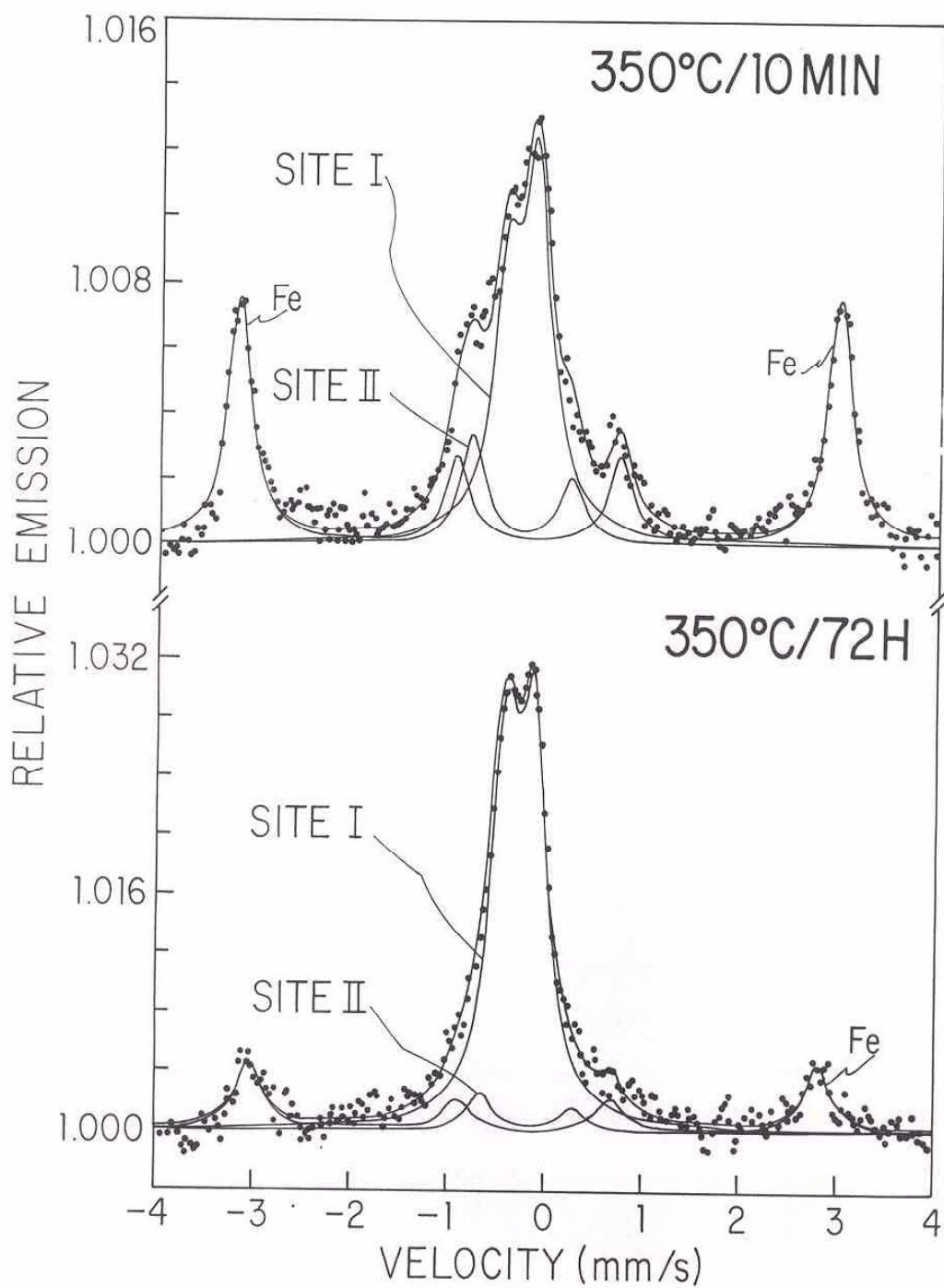
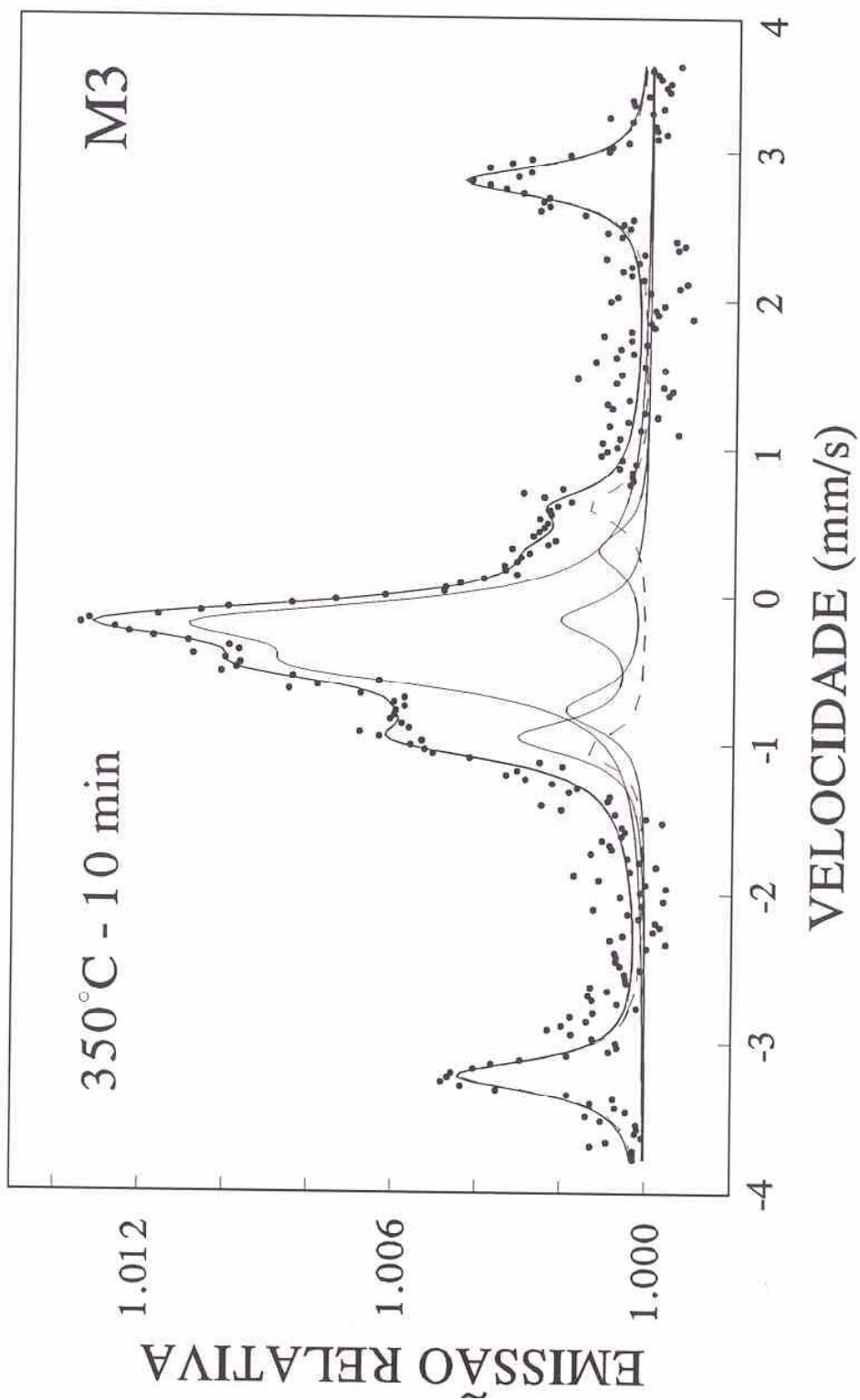


Figura 5.10 - Espectros Mössbauer das amostras M2 tratadas termicamente a 350°C por 10min (a) e 72h (b).

Figura 5.11 - Espectro Mössbauer da amostra M3 tratada termicamente a 350°C por 10min.





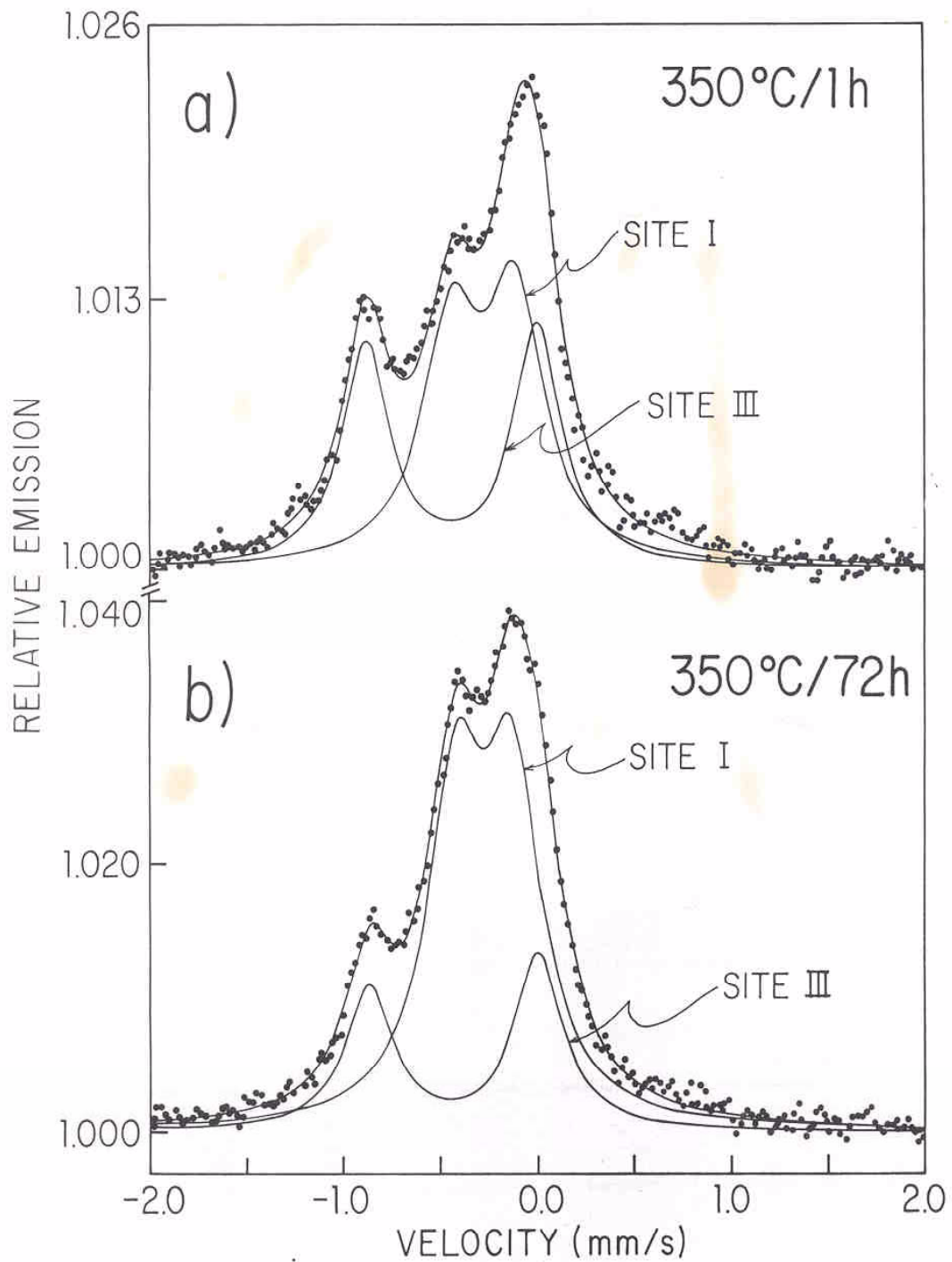


Figura 5.12 - Espectros Mössbauer das amostras M3 tratadas termicamente a 350°C por 1h (a) e 72h (b).

FASE>	$\alpha$ -Fe	SÍTIO I [a-FeZr]			SÍTIO II [ $\alpha$ -Zr(Fe)]		
TEMPO	Área (%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área(%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área (%)
10min	81.2	-0.16	0.31	16.3	-0.11	1.00	2.5
30min	76.2	-0.19	0.33	18.8	-0.16	0.99	5.0
1h	77.4	-0.16	0.29	20.5	-0.09	1.00	2.1
2h	71.4	-0.15	0.28	25.0	-0.03	1.00	3.5
3h	69.5	-0.15	0.27	26.6	-0.17	0.86	3.9
7h	67.7	-0.17	0.25	28.8	-0.11	0.87	3.5
12h	67.2	-0.16	0.27	31.2	-0.09	1.01	1.6
18h	64.2	-0.15	0.26	32.1	-0.09	0.88	3.7
24h	69.2	-0.17	0.28	28.5	-0.03	1.09	2.3
72h	67.5	-0.16	0.28	31.3	-0.07	1.06	1.2

Tabela 5.1 - Parâmetros hiperfinos dos espectros ajustados e áreas relativas dos subespectros para as amostras da série M1, tratada a 350°C.

FASE>	$\alpha$ -Fe	SÍTIO I [a-FeZr]			SÍTIO II [ $\alpha$ -Zr(Fe)]		
TEMPO	Área (%)	IS(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área(%)	IS(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área (%)
10min	57.8	-0.17	0.31	33.5	-0.17	1.03	8.7
30min	52.4	-0.16	0.29	41.4	-0.13	0.88	6.2
1h	45.4	-0.16	0.27	47.9	-0.11	0.94	6.7
3h	41.6	-0.17	0.27	52.7	-0.09	1.04	5.7
7h	37.1	-0.16	0.28	57.2	-0.08	0.97	5.7
12h	32.6	-0.15	0.28	61.1	-0.13	0.98	6.3
18h	31.6	-0.15	0.28	61.7	-0.05	1.03	6.3
24h	33.2	-0.16	0.27	62.1	-0.12	1.08	4.7
72h	32.3	-0.16	0.29	62.9	-0.07	0.95	4.8

TABELA 5.2 - Parâmetros hiperfinos dos espectros ajustados e áreas relativas dos subespectros para as amostras da série M2, tratada a 350°C.

Os valores médios dos parâmetros hiperfinos são:

### **M1**

Sítio I > I.S. = -0.17(2) mm/s e  $\Delta E_Q = 0.29(4)$  mm/s

Sítio II > I.S. = -0.10(5) mm/s e  $\Delta E_Q = 0.97(9)$  mm/s

### **M2**

Sítio I > I.S. = -0.16(1) mm/s e  $\Delta E_Q = 0.27(2)$  mm/s

Sítio II > I.S. = -0.10(3) mm/s e  $\Delta E_Q = 0.99(9)$  mm/s

### **M3**

Sítio I > I.S. = -0.16(1) mm/s e  $\Delta E_Q = 0.31(2)$  mm/s

Sítio II > I.S. = -0.02(4) mm/s e  $\Delta E_Q = 1.08(5)$  mm/s

Sítio III > I.S. = -0.30(4) mm/s e  $\Delta E_Q = 0.91(7)$  mm/s

É possível, em uma análise preliminar dos parâmetros tabelados, verificar que um dos sítios formados em M1, M2 e M3 (denominado de sítio I, nas figuras), dentro do erro experimental, é o mesmo para as três séries. Por outro lado, uma das fases encontradas em M3 (sítio III, da fig. 5.12) não encontra correspondente em M1 e M2. Enquanto os parâmetros hiperfinos dos sítios II de M1 e M2 têm excelente coincidência entre si, o deslocamento isomérico do sítio III de M3 tem valor inequivocamente diferente do deslocamento isomérico dos sítios II de M1 e M2. Além disso, o desdobramento quadrupolar do sítio II difere em, aproximadamente, 10% com relação ao valor referente ao sítio II.

FASE>	$\alpha$ -Fe	SÍTIO I [ $\alpha$ -FeZr]			SÍTIO II [ $\alpha$ -Zr(Fe)]			SÍTIO III [ $\text{Fe}_3\text{Zr}$ ]		
TEMPO	Área(%)	I.S.(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área(%)	I.S.(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área(%)	I.S.(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área(%)
10min	40.2	-0.13	0.29	40.8	-0.02	0.29	40.8	-0.35	0.80	11.3
1h	-	-0.16	0.32	55	-	-	-	-0.32	0.88	45
3h	-	-0.15	0.30	55	-	-	-	-0.31	0.90	45
24h	-	-0.16	0.28	62	-	-	-	-0.32	0.86	38
48h	-	-0.15	0.32	70	-	-	-	-0.28	1.06	30
72h	-	-0.16	0.30	71	-	-	-	-0.32	0.88	29

TABELA 5.3 - Parâmetros hiperfinos dos espectros ajustados e áreas relativas dos subspectros para as amostras da série M3, tratada a 350°C.

Procurando identificar os sítios medidos entre os compostos cristalinos do sistema Fe-Zr fizemos uso da tabela 3.2, para efeito de comparação dos parâmetros hiperfinos medidos.

Começando pelo sítio I, constata-se que não existe correspondência com algum par de valores I.S. e  $\Delta E_Q$ . Isso nos leva a considerar a hipótese de ser o sítio I pertencente a uma fase amorfa posto que a amorfização por RES é, na verdade, um evento esperado. Confrontando os valores do par de parâmetros hiperfinos junto à tabela 3.3, identificamos a fase detectada como uma fase amorfa. Se nos baseamos nos resultados do trabalho de Unruh e Chien <sup>[108]</sup>, os valores dos parâmetros hiperfinos deste sítio indicam que a fase amorfa possui uma concentração de aproximadamente 50% at. de Fe. Evidentemente, que um pequeno afastamento com relação a este valor pode ser admitido já que os métodos de amorfização são distintos e os estados amorfos atingidos por diferentes processos não são necessariamente idênticos entre si. Comparação interessante pode ser feita com os resultados de Williamson e Clemens <sup>[62]</sup> e Kiauka e Keune <sup>[113]</sup> tabelados na seção 3.4, que foram obtidos em amostras preparadas por RES e mostram-se equivalentes.

Mas se a identificação do sítio I pode ser feita diretamente sobre os resultados tabelados obtidos da literatura, o mesmo já não ocorre com o sítio II. Não é possível identificá-lo inequivocamente entre os compostos cristalinos ou mesmo com uma fase amorfa (em todo intervalo medido existente na literatura) ou, ainda, com uma solução sólida de Fe em  $\alpha$ -Zr.

Então, lembrando que temos o diagrama de Aubertin como premissa e, aceitando que a fase amorfa tem concentração de Fe ao redor de 50% at., esta fase deve ser uma fase rica em Zr. De outra forma estaríamos diante do  $Fe_2Zr$  que é magnético e algum tipo de distribuição de campo deveria aparecer no espectro Mössbauer. Por outro lado, descartamos as possibilidades de ser  $FeZr_3$  e  $FeZr_2$  pois os parâmetros hiperfinos de ambos os compostos, apesar do relativo

espalhamento apresentado pelos dados da literatura (cf. tab. 3.2), não são iguais ao do par de parâmetros do sítio II.

Somos então levados a considerar as seguintes possibilidades alternativas:

- (i) formou-se uma nova fase cristalina, não constante no diagrama de fases de equilíbrio do sistema;
- (ii) o sítio observado é uma solução sólida  $\alpha$ -Zr(Fe);

No que toca à primeira hipótese, isto é bastante improvável pois o sistema já foi exaustivamente investigado quanto à formação de compostos. Não obstante, a segunda possibilidade encontra mais espaço para consideração pois, mesmo que o diagrama de fases de equilíbrio do sistema aponte para um limite de solubilidade de Fe em  $\alpha$ -Zr muito baixo (ver fig. 3.1), este limite pode ser metastavelmente aumentado em razão do tipo de processo que se está empregando na preparação da amostra. É sabido (cf. Cap. 2) que RES pode resultar na formação de solução sólida com concentração de soluto bem maior que o limite de solubilidade da fase de equilíbrio. Esta possibilidade, de formação de solução sólida estendida no sistema em questão via RES foi, até então, unicamente levantada por Michaelsen et al.<sup>[72]</sup> mas, curiosamente, não foi verificada experimentalmente pelos autores. Isto retém a possibilidade pois, se até agora não houve solução sólida preparada por RES, é claro que se desconhecem os parâmetros hiperfinos da mesma e, por conseguinte, os resultados da Tabela 3.2 não são definitivos. No capítulo da Discussão veremos mais detalhadamente como, à luz do diagrama de energia livre de Gibbs de sistema Fe-Zr, este aumento na concentração de soluto na solução sólida pode ocorrer por RES.

Continuando com a identificação dos sítios medidos a 350°C, com relação ao terceiro dubleto ajustado (sítio III), verifique-se que este possui deslocamento isomérico bastante diferente para ser confundido com a fase solução sólida (sítio

II). Além do mais, não é razoável que uma fase que poderá ter, digamos, no máximo alguns %at. de Fe, venha a constituir uma fração do espectro Mössbauer tão significativa quanto, por exemplo, aquela da figura 5.12a. Quanto a ser uma outra fase amorfa, parece improvável, visto que os parâmetros hiperfinos não encontram correspondentes entre os levantados por Unruh e Chien (fig. 3.12). Se o IS com um pouco de desvio pode ser atribuído à uma fase rica em Zr, o valor do desdobramento quadrupolar absolutamente não é verificado para nenhuma composição de amostra, ao menos dentro do intervalo medido ( $0.20 < x < 0.93$ ). Resta então voltar a procurar dentre os compostos cristalinos a identificação desta fase. Saliente-se que, entre os três intermetálicos a considerar segundo o diagrama de fases de Aubertin apenas dois são estáveis nas temperaturas em que os tratamentos térmicos foram efetuados ( $\text{FeZr}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ ). A inexistência de campo magnético hiperfino nas amostras medidas nos deixa então com apenas dois compostos, que vêm a ser o  $\text{FeZr}_3$  e o  $\text{FeZr}_{1+2}$ . Mas, comparando cuidadosamente os parâmetros medidos no presente trabalho com os constantes na tabela 3.2 é possível reconhecer o par como sendo característico do composto cristalino  $\text{FeZr}_3$ . É notável como em alguns autores os valores apontados para o  $\text{FeZr}_2$  aproximam-se bastante e, até casam com os valores ajustados em nossos espectros. Todavia, isso deve ser atribuído à errônea identificação, por parte desses autores, no que tange ao composto por eles medido. Assim, entendemos que o par de parâmetros hiperfinos determinado corresponde satisfatoriamente ao encontrado na literatura e atribuído ao  $\text{FeZr}_3$ .

### ***A Evolução da Fração Amorfa***

Examinando as tabelas 5.1-3 verifica-se que para cada sítio identificado nas três multicamadas existe uma coluna aonde consta a fração subspectral associada ao tempo de tratamento térmico. Esta fração representa a área relativa do subspectro do sítio ( $\text{Área do Subespectro}/\text{Área Total do Espectro}$ ) e é proporcional ao

número de átomos de Fe ou, antes, à densidade areal  $N$  da fase correspondente, e também ao fator  $f$  da fase<sup>1</sup>.

Ou seja:

$$F \sim f.N \quad (5.1)$$

As séries M1 e M2, tratadas termicamente, possuem espectros compostos por 3 frações espectrais (3 sítios diferentes de Fe), a saber<sup>2</sup>:

$$F_a = \text{fração da fase amorfa } \alpha\text{-FeZr} = \frac{\text{Área do Subespectro I}}{\text{Área Total do Espectro}}$$

$$F_s = \text{fração da fase sol. sol. } \alpha\text{-Zr(Fe)} = \frac{\text{Área do Subespectro II}}{\text{Área Total do Espectro}}$$

$$F_{Fe} = \text{fração da fase elementar } \alpha\text{-Fe} = \frac{\text{Área do Subespectro do Fe}}{\text{Área Total do Espectro}}$$

Evidentemente que:

$$F_a + F_s + F_{Fe} = 1 \quad (5.2)$$

Quanto à M3, considerando as duas fases presentes para  $t > 10\text{min}$  (fase amorfa e fase cristalina), temos:

$$F_a + F_c = 1 \quad (5.3)$$

---

<sup>1</sup> O fator  $f$  de um determinado sítio da amostra (átomo absorvente da radiação  $\gamma$ ) é a probabilidade estatística de absorções sem recuo que este sítio é capaz de realizar. Simplificadamente, é um parâmetro associado com a rigidez da rede. Para maiores detalhes ver o cap. I da Ref. 119.

<sup>2</sup> Os termos sítio e fase são usados indistintamente no decorrer deste trabalho, embora se saiba que uma fase possa conter mais de um sítio.



onde

$$F_c = \text{fração da fase cristalina FeZr}_3 = \frac{\text{Área do Subespectro III}}{\text{Área Total do Espectro}}$$

Atente-se para o fato de que todas as frações podem variar no tempo enquanto a RES não termina.

Por ser a fase que ocorre em todas as amostras tratadas a fração espectral da fase amorfa foi escolhida para graficarmos a evolução das reações no tempo. Usando os dados obtidos a partir dos ajustes dos espectros (áreas relativas) foi montada a “curva” da **fração da fase amorfa**  $\times \sqrt{\text{tempo}}$  (de tratamento térmico) para M1 e M2 (fig. 5.13), e M3 (fig. 5.14).

Observando a figura 5.13, verifica-se a existência de 3 “regimes” de crescimento (da fração  $F_a$ ), para cada série de multicamadas, representados por 3 segmentos de retas. Inicialmente, a fração Mössbauer cresce linearmente com  $\sqrt{t}$  até aproximadamente 1.5h. Então, passa a crescer com outra taxa, embora ainda linearmente, até 15h. Finalmente, uma tendência à saturação é evidenciada pois a fração amorfa não muda ( $F_a \cong 32\%$  para M1 e  $F_a \cong 63\%$  para M2), ao menos até tempos de tratamento térmico da ordem de 100h. As taxas de crescimento não são significativamente diferentes para ambas as séries bem como os tempos de transição de regimes. Isto mostra que as diferenças para ambas as séries bem como os tempos de transição de regimes. Isto mostra que as diferenças de geometria entre as amostras de séries diferentes (diferentes espessuras elementares) não implicam em grandes diferenças entre taxas de reação. É interessante verificar que a fração amorfa de M2 é, o tempo todo, aproximadamente o dobro da fração amorfa de M1. Obviamente, isto não é coincidência mas deve-se ao fato de, em termos de composição, M1 possuir o dobro de Fe puro originalmente depositado na multicamada (ver detalhes experimentais).

De maneira análoga, está traçada na figura 5.14 a evolução no tempo da fração Mössbauer da fase amorfa,  $F_a$ , para série M3. Mais uma vez, constata-se graficamente que a fração do subspectro amorfo também aumenta no tempo e que existe uma fração de saturação que é de  $\cong 70\%$  atingida em  $\sim 60h$ .

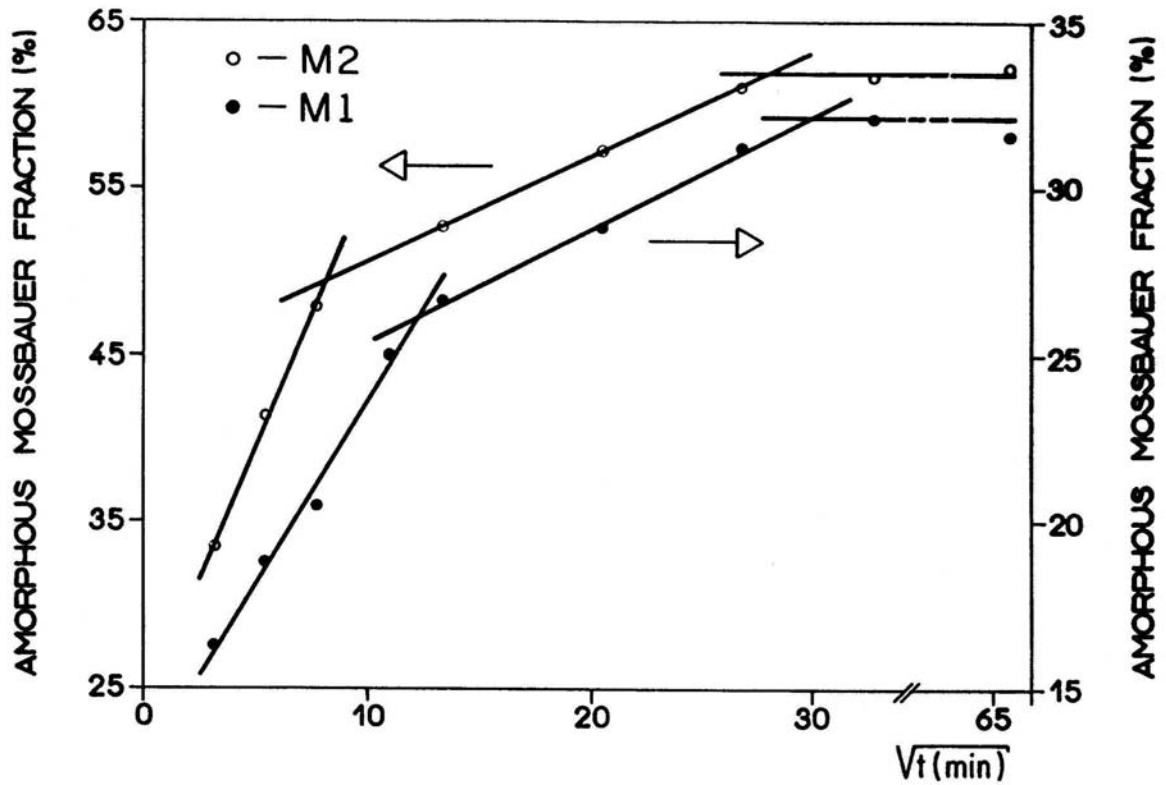


Figura 5.13 - Evolução da fração espectral da fase amorfa em M1 e M2.

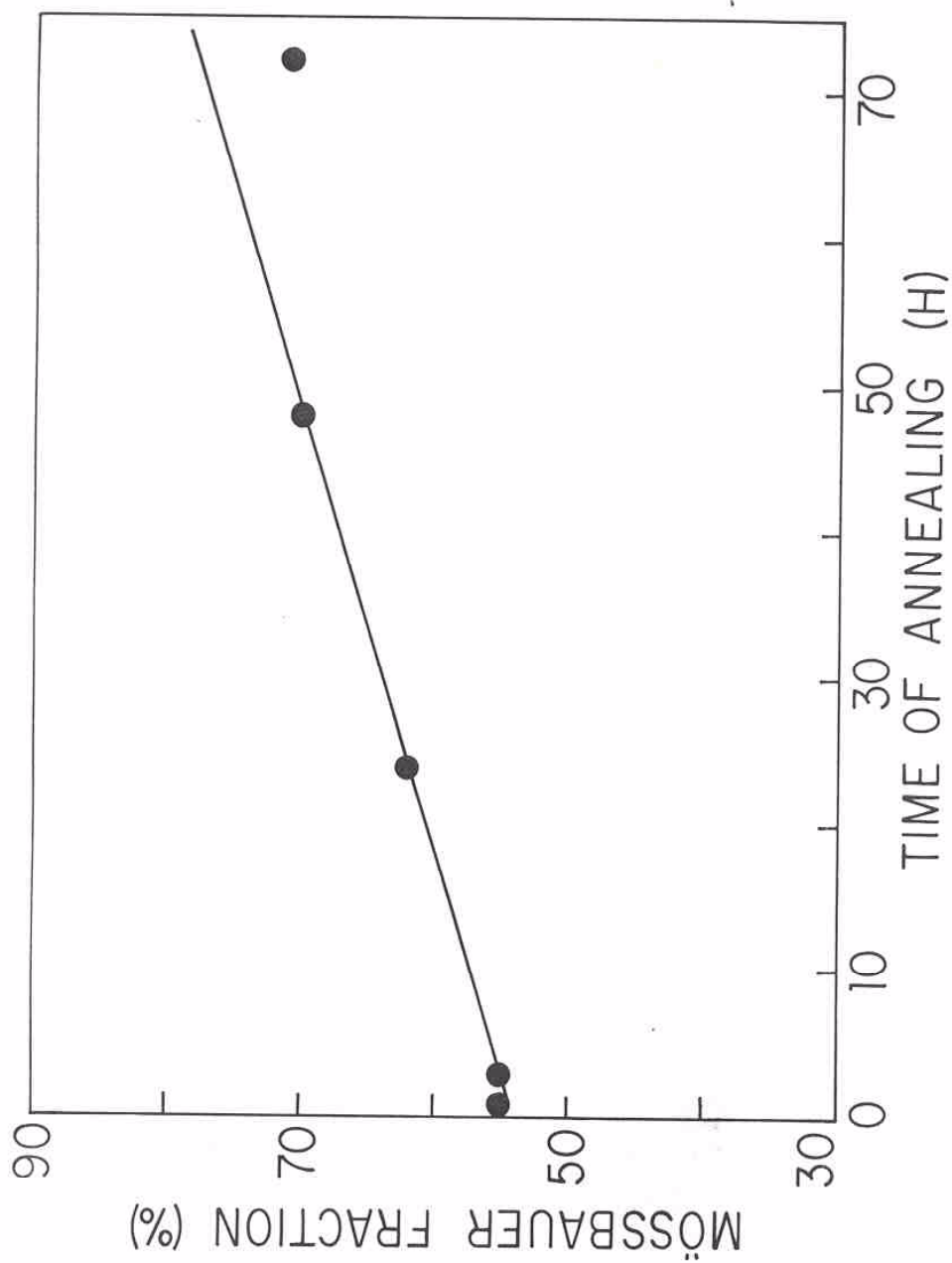


Figura 5.14 - Evolução da fração espectral da fase amorfa em M3.

### 5.3.2 Amostras M1, M2 e M3 reagidas a 500 °C

Os espectros M6ssbauer ajustados para as amostras da s6rie M1 tratadas a 500 °C s6o mostrados na figura 5.15. 6É significativa a diferen7a com rela76o aos espectros obtidos com as amostras desta s6rie tratadas a 350 °C pois os ajustes requerem a considera76o de quatro s6tios. Os par6metros hiperfinos bem como as 6reas relativas para os v6rios tempos de tratamento s6o apresentados na tabela 5.4. Al6m da 6bvvia presen7a do Fe (linha tracejada, na figura), verifica-se novamente a fase amorfa  $\alpha$ -FeZr (6nica fase sempre presente em todas as amostras produzidas) e mais duas contribui76es, com campos magn6ticos hiperfinos. Com base nos valores tabelados, uma delas (s6tio IV) pode ser imediatamente identificada com a fase cristalina Fe<sub>2</sub>Zr. Este composto intermet6lico, quando bem ordenado magneticamente, possui na realidade dois s6tios magneticamente diferentes, conforme pode ser verificado pelas refer6ncias mais recentes (ver tabela 3.2). N6o obstante, com o prop6sito de viabilizar o procedimento de ajuste apenas um valor “m6dio” entre ambos os campos magn6ticos hiperfinos foi considerado. A outra contribui76o magn6tica, entretanto, tamb6m 6 atribu6da 6 fase Fe<sub>2</sub>Zr, enquanto esta apresenta-se na forma de gr6os (ou camadas) de pequeno tamanho mal ordenados magneticamente. A conseq66ncia da exist6ncia de pequenos gr6os 6 que 6tomos de Fe ficam submetidos 6 uma distribui76o de campo magn6tico, distribui76o esta j6 observada em amorfos de FeZr, ricos em Fe, e produzidos por fus6o mec6nica<sup>[77]</sup>. Podemos perceber, pela 6reas relativas constantes na tabela 5.3.4, como as fra76es M6ssbauer dos compostos c-Fe<sub>2</sub>Zr e m-Fe<sub>2</sub>Z crescem em detrimento das fra76es do  $\alpha$ -FeZr.

Ainda na temperatura de 500 °C, pode-se verificar que uma multicamada da s6rie M2, tratada por 10min, j6 n6o evidencia a presen7a da fase elementar  $\alpha$ -Fe, conforme podemos perceber na figura 5.16.a. Apenas um dubleto 6

suficiente para ajustar este espectro que caracteriza inequívocamente a fase amorfa.

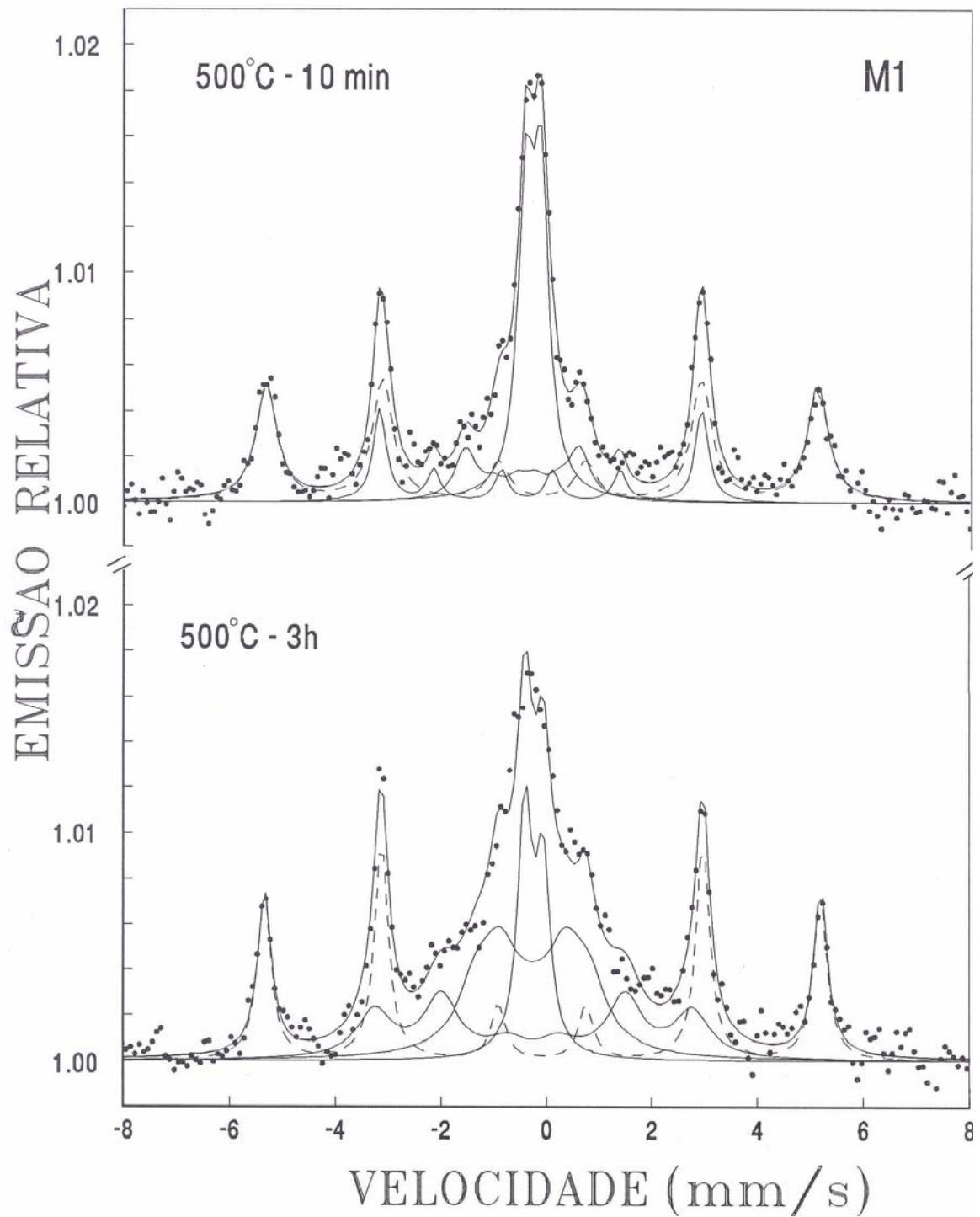


Figura 5.15 - Espectros Mössbauer das amostras M1 tratadas termicamente a 500°C por 10 min (a) e 3h (b).

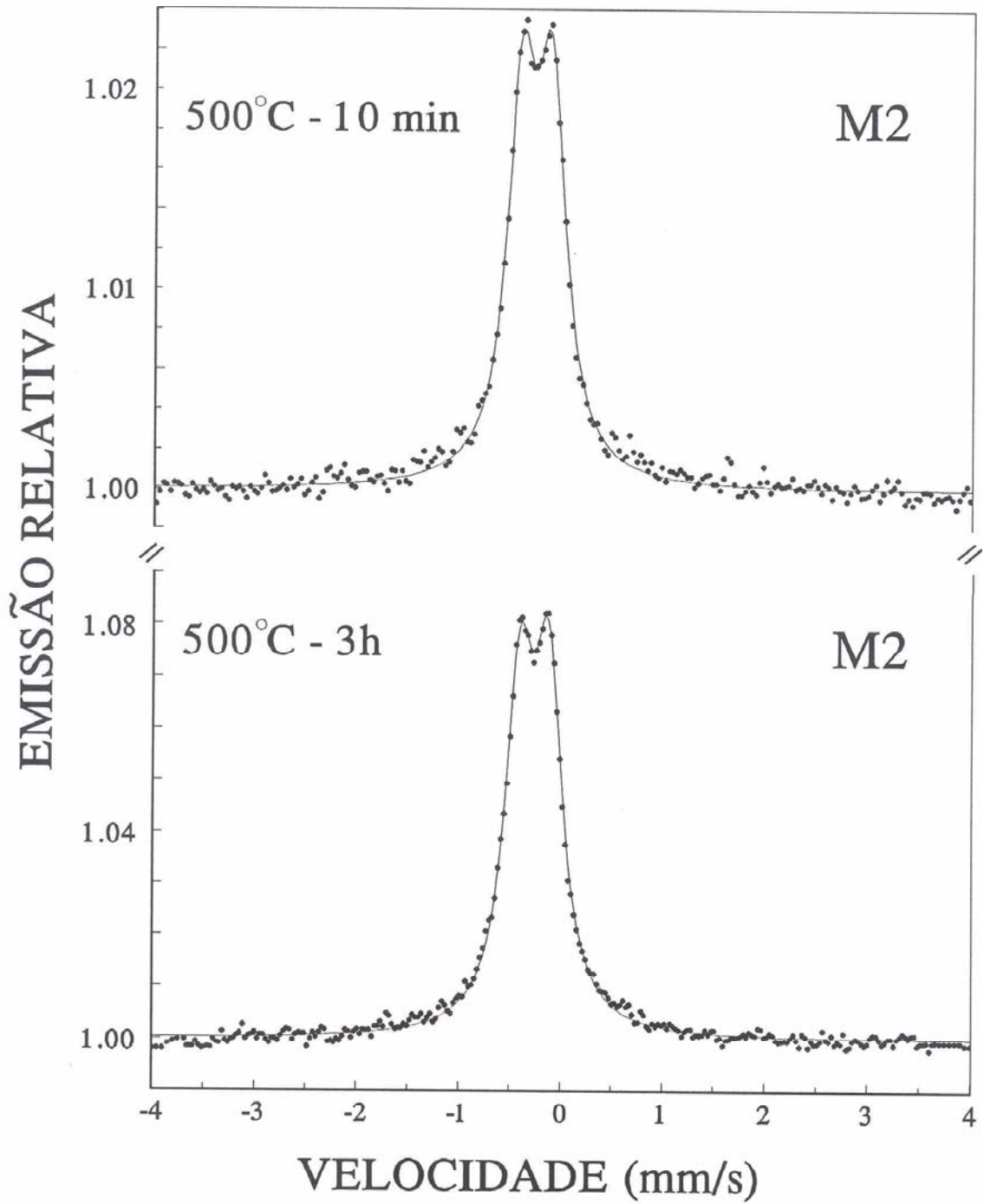


Figura 5.16 - Espectros Mössbauer das amostras M2 tratadas termicamente a 500°C por 10 min (a) e 3h (b).

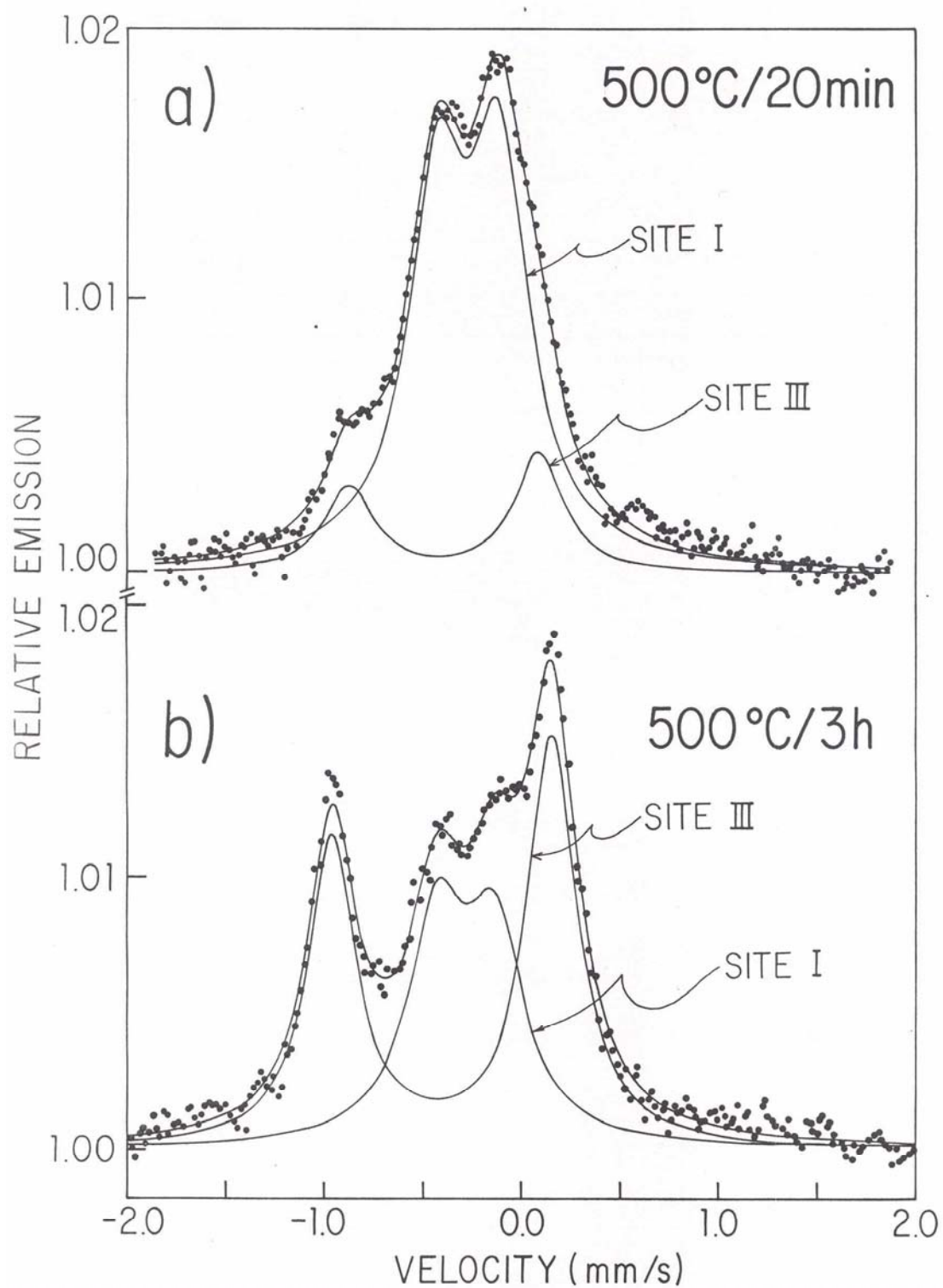


Figura 5.17 - Espectros Mössbauer das amostras M3 tratadas termicamente a 500°C por 20min (a) e 3h (b).



FASE >	$\alpha$ -Fe	SÍTIO I [a-FeZr]			SÍTIO IV [c-Fe <sub>2</sub> Zr]				SÍTIO V[m-Fe <sub>2</sub> Zr]			
TEMPO	Área (%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área(%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	H <sub>eff</sub> (mm.s)	Área(%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	H <sub>eff</sub> (mm.s)	Área(%)
10min	40.9	-0.15	0.29	32.2	-0.14	0.26	189.8	14.6	-0.32	-0.07	67.10	12.3
1h	23.7	-0.15	0.34	13.6	-0.13	0.02	167.2	5.3	-0.13	-0.08	45.9	57.4
3h	31.1	-0.13	0.34	15.9	-01.4	0.01	187.00	22.8	-0.16	0.00	66.00	30.2

TABELA 5.4 - Parâmetros hiperfinos dos espectros ajustados e áreas relativas dos subspectros para as amostras da série M1, tratada a 500°C.

Um tratamento térmico mais longo, mantendo a mesma temperatura de 500°C, não muda significativamente o espectro resultante (fig. 5.16.b). Na tabela 5.5 constam os parâmetros hiperfinos ajustados para estas amostras.

FASE >	SÍTIO II [a-FeZr]	
TEMPO	I.S.(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)
10min	-0.16	0.29
3h	-0.16	0.29

TABELA 5.5 - Parâmetros hiperfinos dos espectros ajustados e áreas relativas dos subspectros para as amostras da série M3, tratada a 500°C.

Resultados de espectroscopia Mössbauer das amostras da série M3 são apresentados na figura 5.17, a qual mostra os espectros das amostras tratadas a 500°C durante 20 min (fig. 5.17.a) e 3h (fig. 5.17.b). Como apontado, um bom ajuste para as medidas desta série quando tratada a 350°C foi obtido considerando-se dois desdobramentos quadrupolares. Repetindo-se este procedimento de ajuste para 500°C, ou seja, admitindo-se a existência de dois sítios paramagnéticos compondo o espectro total chega-se aos valores expressos na tabela 5.6 que apresenta os parâmetros hiperfinos para os espectros ajustados. É visível que as fases reagidas a 500°C são as mesmas que as reagidas a 350°C mas que as frações subspectrais variam no tempo, diversamente para cada temperatura. Enquanto na temperatura mais baixa a fração aumenta, na temperatura de 500°C ela diminui, conforme a figura 5.18. Todavia, também para 500°C existe uma fração de saturação que é de ~30%.

A saturação, é claro, é atingida em tempos diferentes (~4h para 500°C).

FASE>	$\alpha$ -Fe	SÍTIO I [a-FeZr]			SÍTIO III [Fe <sub>3</sub> Zr]		
TEMPO	Área (%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área(%)	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área (%)
20min	-	-0.16	0.32	81	-0.29	0.96	19
1h	-	-0.17	0.32	68	-0.28	0.98	32
3h	-	-0.17	0.30	40	1.12	1.12	60
4h	-	-0.19	0.28	31	1.12	1.12	69

TABELA 5.6 - Parâmetros hiperfinos dos espectros ajustados e áreas relativas dos subspectros para as amostras da série M3, tratada a 500°C.

Os valores médios dos parâmetros hiperfinos dos sítios para as amostras tratadas a 500°C são:

### M1

Sítio I > IS = -0.14(1) mm/s e  $\Delta E_Q = 0.32(2)$  mm/s

Sítio IV > IS = -0.14(1) mm/s e  $\Delta E_Q = 0.1(1)$  mm/s

$$H_{\text{eff}} = 189(8) \text{ mm/s}$$

Sítio V > IS = -0.2(1) mm/s e  $\Delta E_Q = -0.05(3)$  mm/s

$$H_{\text{eff}} = 65(4) \text{ mm/s}$$

### M2

Sítio I > I.S = -0.16(1) mm/s e  $\Delta E_Q = 0.29(1)$  mm/s

### M3

Sítio I > IS = -0.17(1) mm/s e  $\Delta E_Q = 0.31(2)$  mm/s

Sítio III > IS = -0.29(1) mm/s e  $\Delta E_Q = 1.05(9)$  mm/s

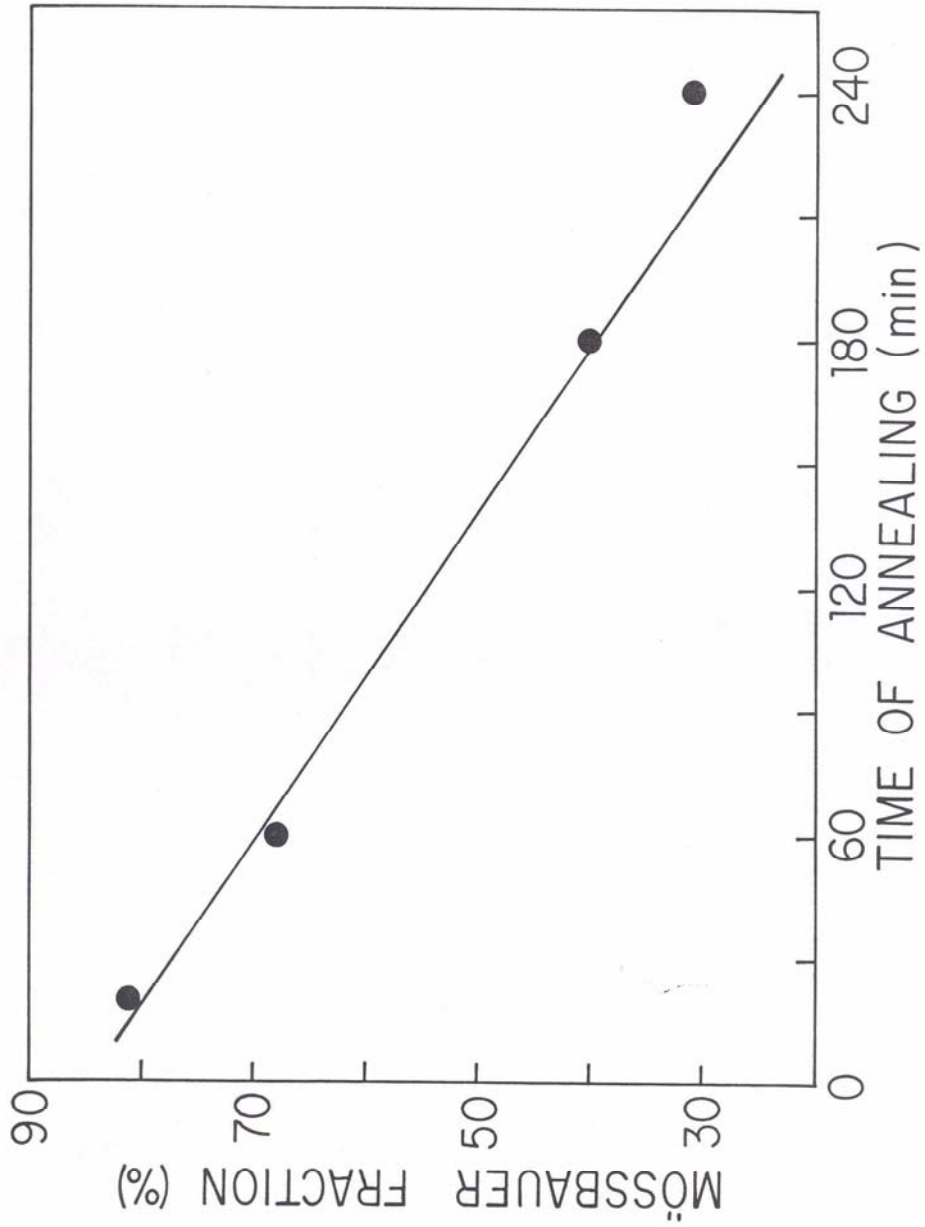


Figura 5.18 - Evolução da fração espectral da fase amorfa em M3, quando tratada a 500°C.

Se compararmos estes valores ajustados médios com os valores constantes no esquema da página 97 verificamos que os parâmetros hiperfinos não mudam significativamente em função da temperatura de tratamento. E, novamente, conferem de forma bastante satisfatória para séries de multicamadas diferentes.

Resumindo esquematicamente, os resultados de espectroscopia Mössbauer apresentados nas duas seções anteriores mostram a seguinte relação de correspondência entre sítios medidos e fases reagidas:

**Sítio I > fase amorfa a-FeZr;**

**Sítio II > fase solução sólida  $\alpha$ -Zr(Fe);**

**Sítio III > fase cristalina c-FeZr<sub>3</sub>;**

**Sítio IV > fase cristalina c-Fe<sub>2</sub>Zr;**

**Sítio V > idem, mas com um ordenamento magnético menor (m-Fe<sub>2</sub>Zr).**

A tabela 5.7 mostra para cada temperatura e série particular de multicamadas, as fases formadas (não incluindo a eventual presença do  $\alpha$ -Fe).

	M1	M2	M3
350°C	a-FeZr $\alpha$ -Zr(Fe)	a-FeZr $\alpha$ -Zr(Fe)	a-FeZr $\alpha$ -Zr(Fe) <sup>a</sup> c-FeZr <sub>3</sub>
500°C	a-FeZr c- Fe <sub>2</sub> Zr m- Fe <sub>2</sub> Zr	a-FeZr	a-FeZr c-FeZr <sub>3</sub>

TABELA 5.7

a- Fase medida nesta série somente para t = 10 min;

## 6 DISCUSSÃO

A discussão dos resultados experimentais apresentados no capítulo anterior bem como a interpretação dos mesmos será feita neste capítulo à luz de considerações termodinâmicas e do modelo cinético desenvolvido no Capítulo 2. Para tal, inicialmente (seção 6.1) apresentaremos o diagrama de **energia livre de Gibbs x composição** para o sistema FeZr. Este diagrama básico pretende representar o conjunto dos resultados experimentais no que toca à natureza das fases reagidas por RES. Na continuidade (seção 6.2), daremos seguimento à discussão de uma forma mais específica, discutindo conjuntamente os resultados para as duas primeiras séries de multicamadas tratadas a 350<sup>0</sup>C. O diagrama de energia livre acima referido será então retomado, acrescido de detalhes pertinentes à análise das reações que ocorrem nestas multicamadas com composição total rica em Fe. Logo após (seção 6.3), os resultados obtidos para as amostras M1 e M2, tratadas na temperatura de 500<sup>0</sup>C, serão analisados por série em particular. Por fim (seção 6.4), serão discutidos conjuntamente os resultados de M3 obtidos em ambas temperaturas e lançando mão, mais uma vez, do diagrama de energia livre, agora mais detalhado, para concentrações ricas em Zr. Em cada uma das seções, procuraremos sempre que possível proceder da seguinte maneira:

- i) Analisar os resultados da RES, em conformidade com o diagrama de energia livre proposto;
- ii) Propor uma seqüência de “momentos” para um elemento representativo do perfil de concentração no filme, e que descreva a evolução das camadas em reação;
- iii) Interpretar a evolução da fração Mössbauer da fase amorfa, aplicando a extensão que desenvolvemos do modelo de Gösele e Tu.

## 6.1 O Diagrama de Energia Livre de Gibbs para o Sistema Fe-Zr

A natureza dos produtos das RES efetuadas nas três multicamadas permite compor um diagrama de energia livre de Gibbs **esquemático** para o sistema Fe-Zr. O diagrama, desenhado na figura 6.1, contém as curvas de energia livre para as fases de equilíbrio consideradas segundo o diagrama de fases de Aubertin et al. (fig. 3.1), mais a curva da fase amorfa. Além disto, está traçada a reta que indica a energia livre de uma multicamada de Fe-Zr como-depositada, em função da concentração total ( $G_M$ ) e, sobre ela, marcados os pontos que representam as energias livres das multicamadas M1, M2 e M3 (O', O'' e O, respectivamente).

Partindo de algum destes pontos, o sistema busca reduzir a energia livre (cf. seção 2.2) através da formação de novas fases ou por dissolução de um elemento no outro nas fases terminais  $\alpha$ -Fe e  $\alpha$ -Zr, originalmente puras nas multicamadas como-depositadas.

Várias são as possibilidades para formação da primeira fase na temperatura de 350<sup>0</sup>C (i.e., Fe<sub>2</sub>Zr, FeZr<sub>3</sub>, ou amorfo). Os resultados indicam, no entanto, que a primeira fase formada é a fase amorfa a-FeZr, a qual deve possuir um intervalo de homogeneidade delimitado por concentrações de equilíbrio que dependem das fases topologicamente vizinhas.

Ressalte-se, novamente, que este diagrama foi proposto de forma a comportar os resultados experimentais e deve ser entendido apenas em seus aspectos qualitativos. Alguns detalhes, no entanto, serão justificados no decorrer das próximas seções.

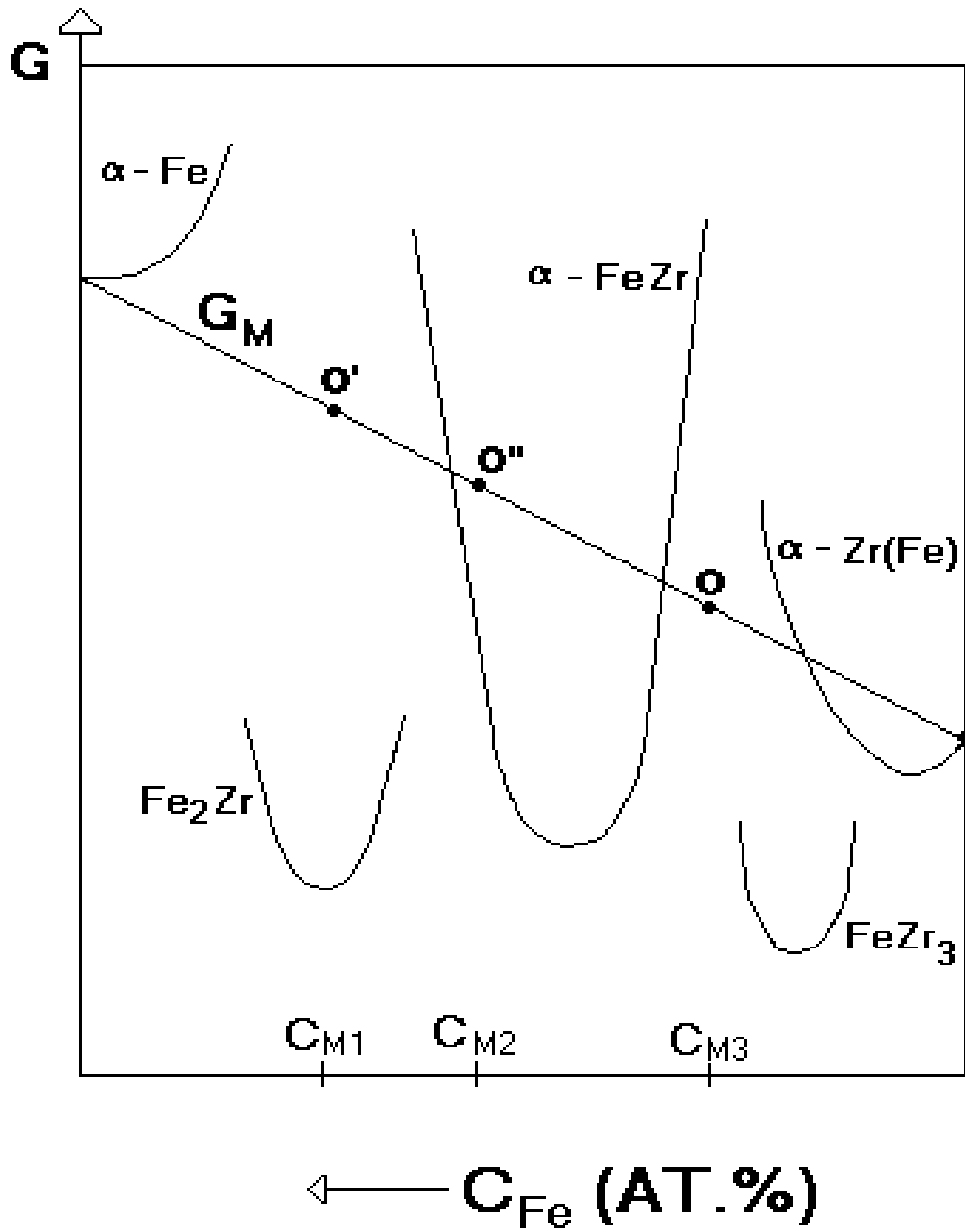


Figura 6.1 - O diagrama de energia livre proposto para o sistema Fe-Zr. As concentrações  $C_{M1}$ ,  $C_{M2}$  e  $C_{M3}$  representam as concentrações totais de M1, M2 e M3, respectivamente.



## 6.2 As amostras M1 e M2 reagidas a 350°C

De acordo com os resultados experimentais apresentados no capítulo 5, a fase amorfa é a primeira e única a reagir em M1 e M2 tratadas a 350°C. Como descrito na seção 2.2, as concentrações de equilíbrio são determinadas pela aplicação da Regra da Tangente Comum. Assim, como as fases laterais da camada amorfa durante a reação são o tempo todo as fases elementares, as concentrações de equilíbrio dessa fase mantêm-se as mesmas durante a reação. Como representado na figura 6.2, denominamos estas concentrações  $C_0^{eq}$  a  $C_1^{eq}$ . Admitindo a existência de barreiras de reação tal qual o modelo de Gösele e Tu propõe (seção 2.3), enquanto a fase a-FeZr reagida não satura, ou enquanto existe fluxo de átomos de Fe, ocorre um estreitamento relativo no intervalo de composição. Nesta condição, a fase amorfa que medimos possui concentração variável no intervalo  $[C_0, C_1]$  o qual está contido em  $[C_0^{eq}, C_1^{eq}]$ .

A concentração  $C_0^{eq}$  é determinada pela abcissa do ponto pertencente à curva do amorfo cuja tangente é comum à curva da fase  $\alpha$ -Fe. Note-se que esta última curva não cruza a reta de energia livre da multicamada como-depositada. Isto significa que não é possível através de RES obter uma solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zr). Esta constatação encontra comprovação experimental em nossos resultados, pois uma diluição de Fe por átomos não magnéticos (Zr) resulta num campo hiperfino próximo do Fe puro porém menor e normalmente identificável num espectro Mössbauer. A existência de tal campo nunca foi detectado em nossas multicamadas reagidas.

Ao contrário, a formação de solução sólida  $\alpha$ -Zr(Fe) foi seguramente detectada pela espectroscopia Mössbauer (cf. seção 5.3). Isto mostra que simultaneamente à formação da camada amorfa ocorre difusão de Fe no interior da camada de  $\alpha$ -Zr. Com base na mesma regra citada anteriormente, admite-se a existência de concentrações de equilíbrio entre as fases amorfa a-FeZr e solução-sólida  $\alpha$ -Zr(Fe), representadas na figura 6.2 por  $C_1^{eq}$  e  $C_2^{eq}$ ,

respectivamente. Aqui é importante verificar que a concentração de Fe em  $\alpha$ -Zr(Fe), significativa como o sugerido por  $C_2^{eq}$  (ou  $C_2$ ), não é verificada em nenhuma temperatura no diagrama de fases de equilíbrio do sistema. Acontece que no dito diagrama a fase (de equilíbrio) que convive com a solução sólida  $\alpha$ -Zr(Fe), é a fase cristalina  $FeZr_3$ . Não obstante, no processo de RES a fase topologicamente vizinha é a fase amorfa. Um arranjo das curvas de energia como esboçado na figura 6.2 justifica a superação do limite de solubilidade, normalmente tido como sendo de ordem de  $\sim 10^{-3}$ . O detalhe mais importante reside na curva da fase  $\alpha$ -Zr(Fe) que, ao contrário da fase  $\alpha$ -Fe(Zr), cruza necessariamente a reta da multicamada como-depositada. Analisando-se tangente comum às curvas de energia livre de  $\alpha$ -Zr(Fe) e a-FeZr entende-se o aumento na solubilidade sólida do Fe em  $\alpha$ -Zr(Fe).

Ainda como os resultados sugerem, no fim da reação a fase  $\alpha$ -Zr(Fe) deve ser exaurida. Sobram, compondo o filme neste momento, o  $\alpha$ -Fe e a fase a-FeZr com concentração  $\sim 50\%$ at. O intervalo de concentrações da fase amorfa a

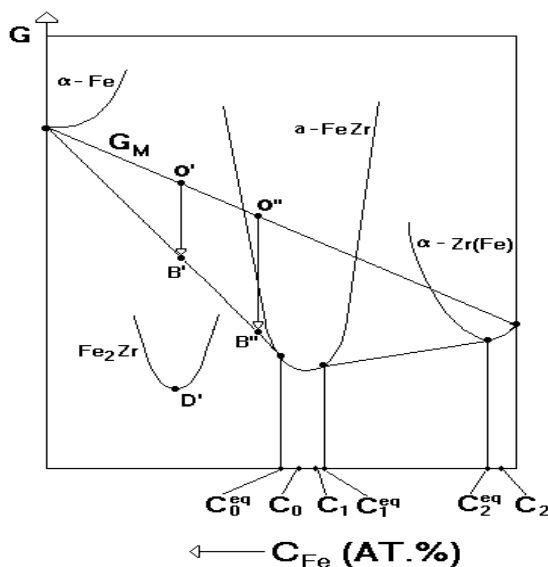


Figura 6.2 - O diagrama de energia livre de Gibbs do sistema Fe-Zr, detalhado para a análise da evolução da reação em M1 e M2.

partir de então vai estreitando-se e tendendo o valor  $C_0^{eq}$ . A figura 5.13 sugere que a completa saturação desta fase é representada pelo fim do segundo regime de crescimento. Aqui cabe salientar o não surgimento da fase  $Fe_2Zr$ , a qual seria a fase de formação induzível pela exaustão do Zr. A fase cristalina  $Fe_2Zr$  deveria nuclear e crescer na interface  $\alpha$ -Fe|a-FeZr. No caso de M1, uma reação completa implicaria na

transformação total da amostra neste composto (ponto D', no diagrama da fig.

6.2), quando o sistema atingiria o equilíbrio. Para M2, a reação completa poderia resultar neste composto e mais o  $\alpha$ -FeZr ou, ainda, no  $c$ -Fe<sub>2</sub>Zr mais  $c$ -FeZr<sub>3</sub>, como podemos verificar traçando tangentes no diagrama da figura 6.1. Entretanto, em nenhum dos casos a nucleação de fases cristalina é detectada e o fim da reação a 350°C, tanto para M1 como para M2, fica mesmo representado por um ponto (B' e B'', respectivamente) na reta tangente comum às fases  $\alpha$ -Fe e a  $\alpha$ -FeZr. Mesmo levando em consideração o caráter esquemático do diagrama da figura 6.2, é possível afirmar que numa multicamada com alguns %at. de Zr a mais do que 50% seria necessária para a RES resultar num filme completamente amorfizado. Isto, desconsiderando a possível formação de *voids* (ver seção 2.2.2) entre a camada amorfa e o Fe. Do contrário, significaria que a fase amorfa parou de reagir devido à falta de fornecimento de Fe e a posição do mínimo absoluto da curva de energia livre da fase amorfa seria deslocada para a esquerda.

A abordagem feita até aqui, valendo-se do diagrama de energia livre, se por um lado justifica termodinamicamente a ocorrência das fases observadas experimentalmente, por outro nada nos diz sobre a evolução das camadas individuais presentes no filme enquanto processa-se a RES. Faz-se necessária então uma descrição cinética do processo de RES. Para tanto, vamos primeiramente representar a evolução temporal das camadas em reação apresentando esquematicamente na figura 6.3 uma seqüência de “momentos” (tempos diferentes de tratamento térmico) do perfil de concentração do Fe em uma fatia representativa da multicamada. Esta seqüência, *mutatis mutandis*, vale tanto para M1 como para M2. Começando pela situação inicial, ou seja, a partir do filme como-depositado (fig. 6.3.a), formam-se já nos primeiros instantes de tratamento a camada amorfa e a solução sólida (fig. 6.3.b). Como no modelo do Gösele e Tu, propõe-se aqui também um perfil linear para a concentração de Fe na camada reagida (amorfa). Assim sendo, o fluxo que atravessa a fase amorfa ( $J_a$ ) é o mesmo em qualquer ponto da camada, embora varie no tempo. Por seu

lado, a solução sólida possui perfil de concentração de Fe que satisfaz as equações de Fick e cai virtualmente a zero enquanto os perfis adjacentes em uma camada de  $\alpha$ -Zr(Fe) não se tocam. Esta situação é o que entendemos constituir o primeiro regime de crescimento (ver fig. 5.13). É claro que a difusão de átomos de Fe para o interior da camada de Zr continua e chega o momento em que os perfis vizinhos de solução sólida se tocam. A partir de então, passa vigorar um novo conjunto de condições de contorno que rege o processo de difusão. Neste momento o sistema transita para o segundo regime de crescimento e a forma da curva de concentração na fase solução sólida passa a obedecer a uma nova função. A figura 6.3c representa este estágio da RES.

Ainda de acordo com o indicado pelos resultados de raios-X e de CEMS, a fase  $\alpha$ -Zr(Fe) deve ser consumida dando origem a uma camada amorfa única que resulta da junção de duas camadas amorfas vizinhas (fig. 6.3.d). O perfil de concentração do Fe é novamente simétrico com relação ao centro da camada de forma que neste ponto também é zero a derivada da função concentração. Como a reação ainda não terminou, a fase amorfa ainda incorpora mais átomos de Fe até ficar plenamente saturada com concentração  $C_0^{eq}$ , de acordo com o diagrama da figura 6.2. Daí para frente a fração Mössbauer da fase não cresce mais (3º regime) uma vez que o sistema alcançou o equilíbrio termodinâmico metastável (ponto B' ou B'', na fig. 6.2). Ao cabo da reação, as camadas amorfas, que alternam-se com camadas de Fe, deverão ter a mesma espessura tanto na série M1 quanto na série M2. Todavia, as camadas restantes de Fe, evidentemente, serão diferentes: menores em M2 ( $\phi_{Fe} \cong 18 \text{ \AA}$ ) e maiores em M1 ( $\phi_{Fe} \cong 68 \text{ \AA}$ ).

A interpretação dos resultados para M1 e M2 tratadas a  $350^\circ\text{C}$  até aqui discutidos, em primeira instância numa abordagem termodinâmica e, posteriormente, em termos da evolução das camadas reagidas, atente-se, ainda

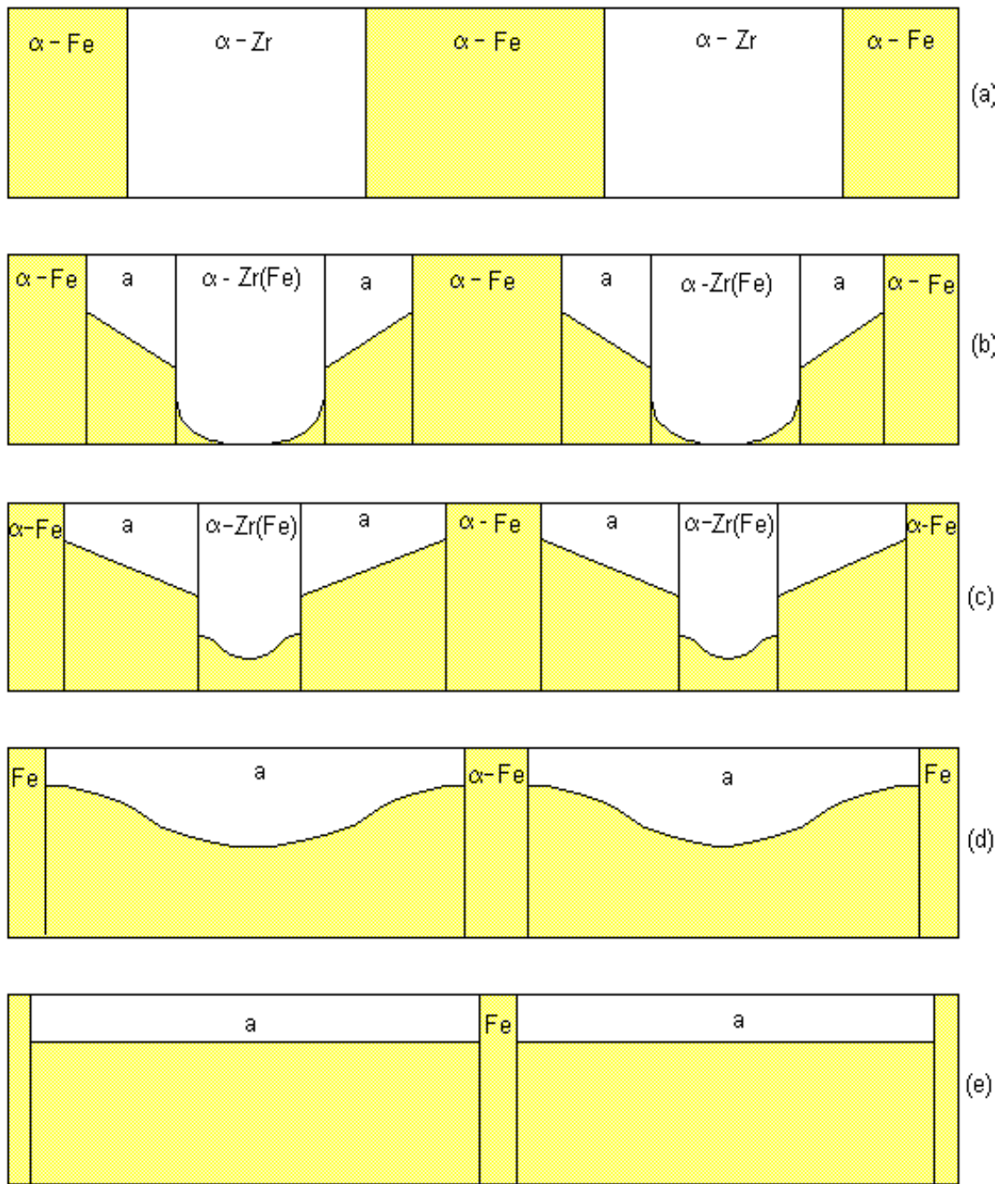


Figura 6.3 - Sequência de "momentos" da RES efetuada em M1 e M2, começando da multicamada como-depositada (a), até o fim da reação (e). Na figura é mostrado apenas uma porção representativa da multicamada

não incorporou os resultados de variação da fração Mössbauer da fase amorfa contidos no gráfico da figura 5.13. A questão que então se coloca é: é lícito entender o aumento da fração Mössbauer representado na figura como significando estritamente o crescimento geométrico da fase amorfa? Esta questão deve ser tratada com critério, pois de acordo com o referencial teórico de efeito Mössbauer <sup>[119]</sup>, a medida Mössbauer não afere diretamente a espessura (ou variação da), quando a camada em questão tem perfil de concentração variável. Este, seguramente, é o caso da camada amorfa tanto no primeiro regime de crescimento como no segundo regime de crescimento. Por conseguinte, até o momento, devemos entender os resultados da figura 5.13 como um indicativo de crescimento da espessura da camada amorfa, mais do que um definitivo aumento real na espessura da mesma.

A interpretação das informações contidas na figura 5.13 quanto ao crescimento real (ou geométrico) da camada reagida de uma forma mais rigorosa passa, como veremos, por uma análise formal da situação “a la Gösele e Tu”. Esta análise permite, em conexão com as definições de fração Mössbauer, estabelecer mais rigorosamente o significado das retas de crescimento da fração amorfa. Aqui, algumas considerações devem ser feitas sobre a aplicabilidade do modelo de crescimento planar de camadas reagidas. Primeiramente, é importante apontar que são inúmeros os exemplos encontráveis nas literaturas em que a camada amorfa cresce planarmente, na interface de um par de reação. Newcomb e Tu <sup>[28]</sup>, por exemplo, trabalhando no sistema Ni-Zr medem uma bem definida e plana camada amorfa reagindo na interface. Clemens et al. <sup>[124]</sup>, usando espectroscopia Auger, verificam, também para o Ni-Zr, que a fase amorfa cresce planarmente. Samwer et al. <sup>[25]</sup>, através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão de secção transversal (CS-TEM, *Cross Sectional Transmission Electron Micrograph*) visualizam uma camada amorfa e plana em multicamadas de Co-Zr reagidas. Em alguns destes trabalhos a camada amorfa plana chega a atingir espessuras da ordem de  $\approx 1000\text{\AA}$ . Assim, dado os vários casos em que

isto acontece e, principalmente por tratarem-se de sistemas semelhantes ao Fe-Zr (p. ex., Ni-Zr e Co-Zr) é razoável propor que a camada amorfa para o presente sistema também cresce planarmente. Ou seja, em M1, M2 ou M3 tratadas, toda a interface com a fase amorfa a-FeZr é plana.

Começando pelo primeiro regime, primeiramente é necessário reconhecer que a representação proposta (fig. 6.3.b) corresponde à primeira situação tratada na seção 2.3.2. Aliás, é interessante acrescentar que Samwer<sup>[44]</sup> também propõe um perfil de concentração semelhante para representar a reação entre o Co e o Zr<sup>1</sup>. Assim, faremos uso dos resultados teóricos obtidos daquela seção (Situação 1) para, na continuidade, escrever a fração espectral  $F_a$  ou, antes, sua derivada temporal,  $dF_a/dt$  em termos dos fluxos. O objetivo é localizar num eixo análogo ao da figura 2.14 o caso específico de M1 e M2. Ou, mais exatamente, conhecendo-se  $dF_a/dt$  para M1 e M2 determinar se a fase amorfa realmente cresce do ponto de vista geométrico.

Relembremos então que existem três fases em M1 e M2, tratadas, que contém átomos de Fe. Em face disto, é preciso considerar três componentes espectrais na linha Mössbauer resultante,  $F_a$ ,  $F_s$  e  $F_{Fe}$ , e que conforme definido na seção 5.3 são as áreas relativas dos subespectros. Além disso, considerando que os fatores  $f$  de cada fase são considerados aproximadamente iguais,  $F_a$ ,  $F_s$  e  $F_{Fe}$  são, então, as frações instantâneas de átomos de Fe nas fases a-FeZr,  $\alpha$ -Zr(Fe) e  $\alpha$ -Fe, respectivamente. Ou seja, de acordo com a equação 5.1:

$$F_a = \frac{N_a}{N_0}, F_s = \frac{N_s}{N_0} \text{ e } F_{Fe} = \frac{N_{Fe}}{N_0}$$

onde  $N_{Fe}$ ,  $N_a$  e  $N_s$  são, respectivamente, a densidade areal de átomos de Fe presentes nas fases a-FeZr,  $\alpha$ -Zr(Fe) e  $\alpha$ -Fe, e  $N_0$  é a densidade areal total de átomos de Fe presentes na amostra.

Como estamos interessados em relacionar a taxa de crescimento da fração amorfa  $dF_a/dt$  com os fluxos ou mesmo com as equações de velocidade de deslocamento das interfaces deve ser verificado que  $dF_a/dt$  é a soma de duas contribuições. Isto é, em ambas as interfaces que delimitam a camada amorfa,  $\alpha$ -Fe|a-FeZr (interface A) e a-FeZr| $\alpha$ -Zr(Fe) (interface B), existe troca de átomos de Fe. Assim sendo, a taxa de variação na fração espectral da fase amorfa é dada por:

$$\frac{dF_a}{dt} = \frac{1}{N_0} \frac{dN_a}{dt} = \frac{dF_a^A}{dt} + \frac{dF_a^B}{dt}, \quad (6.1)$$

onde os índices superiores à direita, A e B, designam a contribuição de cada interface. É claro que:

$$\frac{dF_a^A}{dt} = \frac{dF_{FE}}{dt} \quad (6.2)$$

e,

$$\frac{dF_a^B}{dt} = \frac{dF_S}{dt} \quad (6.3)$$

pois na interface A a troca ocorre com a camada de Fe e na interface B a troca dá-se com a camada de solução sólida.

Reescrevendo as equações 2.35 e 2.36, mas usando as denominações para concentrações e fluxos conforme a figura 6.4, as subfrações da variação total podem ser expressas como:

$$N_0 \frac{dF_a^A}{dt} = -C_0 \left( \frac{dX_A}{dt} \right) + J_a = -C_{Fe}^{eq} \left( \frac{dX_A}{dt} \right) = -N_0 \frac{dFe}{dt}, \quad (6.4)$$

e

---

<sup>1</sup> Ver figura da referência 24, onde a única diferença é que o autor indica formação de solução sólida  $\alpha$ -Co(Zr).



$$N_0 \frac{dF_a^B}{dt} = -C_1 \left( \frac{dX_B}{dt} \right) - J_a = -C_2 \left( \frac{dX_B}{dt} \right) - J_z = -N_0 \frac{dF_s}{dt}, \quad (6.5)$$

Substituindo as equações 6.4 e 6.5 (primeiras igualdades) na equação 6.1, resulta:

$$\frac{dF_a}{dt} = \frac{1}{N_0} \left[ -C_0 \left( \frac{dX_A}{dt} \right) + C_1 \left( \frac{dX_B}{dt} \right) \right]. \quad (6.6)$$

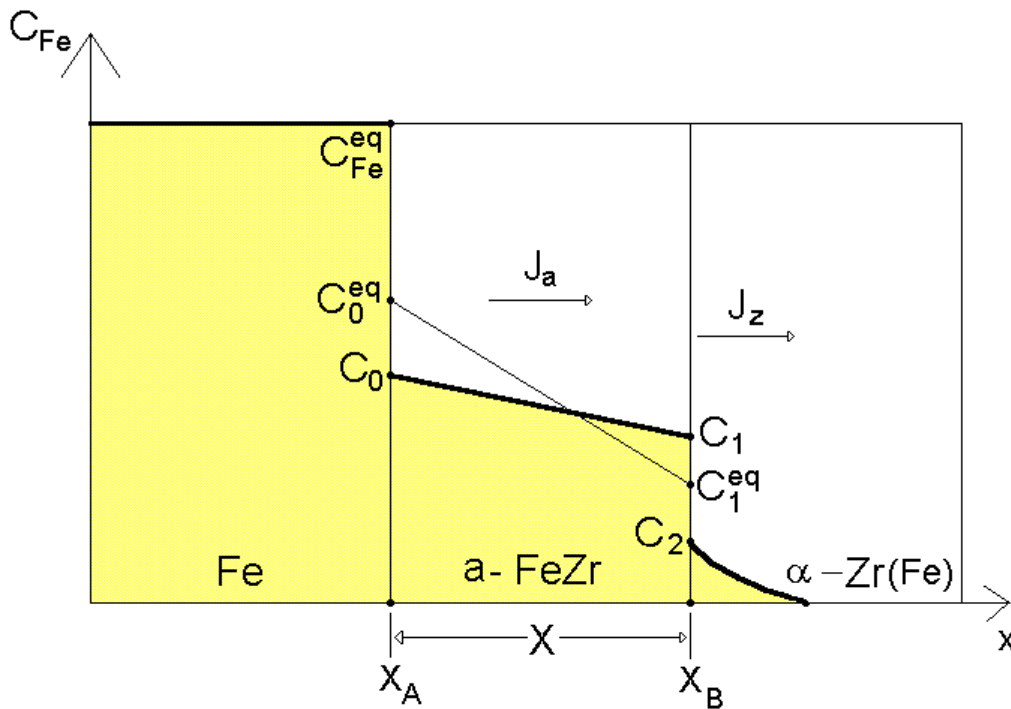


Figura 6.4 - Perfil de concentração dos átomos de Fe ao longo de um par de reação Fe-Zr, que forma na interface uma fase amorfa de concentração variável.

Agora, com o objetivo de determinar a região do eixo  $J_z/J_a$  (análogo ao eixo  $J_\gamma/J_\beta$ , da seção 2.4) à qual corresponde uma taxa positiva da fração Mössbauer da fase amorfa (ou a negativa, alternativamente), igualamos a equação a zero.

Usando as equações 6.4 e 6.5 (igualdades centrais), e 6.6, mostra-se diretamente que, quando  $dF_a / dt \geq 0$ , então:

$$\frac{J_z}{J_a} \leq 1 + \left( \frac{C_0}{C_1} \right) \left( \frac{C_1 - C_2}{C_{Fe} - C_0} \right). \quad (6.7)$$

Lembrando que

$$G'(C_1 - C_2) = 1 + \left( \frac{C_1 - C_2}{C_{Fe}^{eq} - C_0} \right),$$

e que

$$\frac{C_0}{C_1} \geq 1,$$

a razão procurada, i.e.  $J_z / J_a$  tal que  $dF_a / dt = 0$ , pode ser representada por um ponto P, como indicado no eixo da figura 6.5. À esquerda do ponto P, a razão entre fluxos é tal que, naquele momento, a fração  $F_a$  cresce. À direita do ponto, significa que  $F_a$  decresce, ou seja, a fase amorfa possui uma incorporação resultante de átomos de Fe negativa. O mais surpreendente resultado é revelado pela existência de um intervalo  $[G'(C_1 - C_2), P]$  onde, apesar de  $dF_a / dt > 0$ , a fase amorfa tem sua espessura diminuída. Deste modo, de crescimento altamente provável, não se pode no entanto assegurar de forma absolutamente rigorosa que nas amostras M1 e M2 tratadas termicamente a  $350^\circ\text{C}$ , a fase amorfa aumenta de espessura o tempo todo. Observe-se que o equacionamento anterior é válido também para o segundo regime de crescimento, como se pode verificar a partir da figura 6.3.c. Portanto, até aqui devemos falar em regimes “aparentes” de crescimento geométrico quando utilizamos os resultados da figura 5.13. A real determinação sobre o sinal de  $dX / dt$  deve, seguramente, depender do valor de

$dF_a / dt$ . Na figura 5.13 isto significa, tanto para M1 como para M2, depender da inclinação da reta correspondente ao primeiro regime.

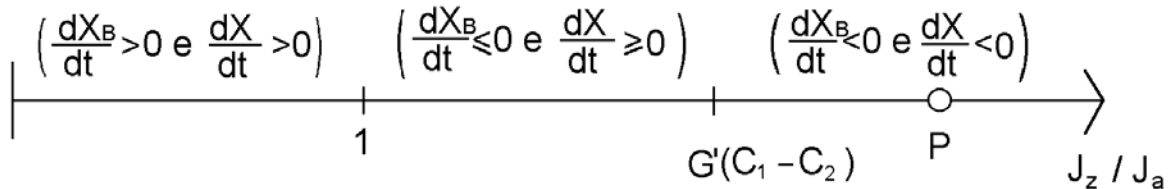


Figura 6.5 - Eixo representando a razão entre os fluxos.

### 6.3 Amostra M1 reagida a 500 °C

Os resultados de difratometria de raios-x (fig. 5.5.c) e de espectroscopia Mössbauer (fig. 5.15) mostram que as multicamadas da série M1 tratadas na temperatura de 500 °C apresentam como resultado da RES, além da fase amorfa a-FeZr, a formação do composto intermetálico Fe<sub>2</sub>Zr. Esta série de multicamadas tratada nessa temperatura oferece um resultado peculiar no sentido de que só ela reage o Fe<sub>2</sub>Zr. Seguramente, os primeiros momentos da reação devem repetir o comportamento seguido por M1 a 350 °C, embora com previsíveis diferenças entre as taxas de reação e também nas concentração de equilíbrio. Tal qual a 350 °C, é esperado ainda que no decorrer da reação o Zr seja exaurido. Mas, a partir de um determinado momento, ocorre o que vem a ser a diferença fundamental com relação a RES efetuada a 350 °C e que é a nucleação do composto na interface α-Fe|a-FeZr. A formação do Fe<sub>2</sub>Zr possibilita que o sistema obtenha uma redução ainda maior no que tange a

energia livre. Portanto, verifica-se que neste caso a exaustão de uma fase elementar, a fase  $\alpha$ -Zr, induz à formação de composto. A diferença nas temperaturas em que as reações são efetuadas é, forçosamente, fundamental no sentido de explicar porque, em um caso a fase  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  tem crescimento induzido e em outro não. De um lado, não é difícil especular-se que a temperatura a partir da qual uma fase pode ser induzida por exaustão de um dos elementos está correlacionada com a temperatura de cristalização da liga amorfa. Observando os resultados de Hellstern e Schultz <sup>[76]</sup>, apresentados na figura 3.8, verificamos que a temperatura de cristalização,  $T_x$ , atinge o máximo justamente próximo da concentração  $\text{Fe}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}$ . De outro lado, não é imediato estabelecer a relação entre  $T_x$  e a temperatura em que é possível induzir o crescimento de uma nova fase,  $T_I$  (representemos assim esta temperatura), pois é plausível que esta seja influenciada pela existência de uma interface. Isto porque não se trata simplesmente de um amorfo cristalizando mas de um amorfo cristalizando numa interface. Ou seja, temos nucleação heterogênea e não homogênea.

Como dito anteriormente, pelo diagrama proposto (fig. 6.2), o equilíbrio estável para esta multicamada será obtido quando toda a amostra tiver sido transformada em  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ . Percebe-se pela evolução das frações Mössbauer a tendência do sistema em transformar as fases  $\alpha$ -Fe e amorfa em fase  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ . No entanto, esta mesma evolução permite concluir que um número maior de horas de tratamento térmico seria necessário para a total transformação do filme.

A existência de dois sítios diferentes, o sítio IV (c- $\text{Fe}_2\text{Zr}$ ) e o sítio V (m- $\text{Fe}_2\text{Zr}$ ), mas que correspondem à uma mesma fase ilustra o fato de haverem grãos de diferentes tamanhos nas camadas do composto cristalino e também, por que não evidencia o “crescer dos grãos” durante a RES.

## 6.4 Amostra M2 reagida a 500°C

As multicamadas da série M2, tratadas termicamente a 500°C, representam um resultado peculiar entre aqueles obtidos neste trabalho por serem as únicas a reagir em uma única fase final. Os espectros Mössbauer mostrados nas figuras 5.16 expressam claramente o fato de que a RES chega ao fim produzindo apenas uma fase que contém Fe, que é a fase amorfa a-FeZr. Ao revelar unicamente esta fase paramagnética as medidas evidenciam que o Fe puro é exaurido ao cabo da reação. Por outro lado, o Zr também pode ser considerado virtualmente esgotado uma vez que a difração de raios-x mostra um difratograma típico do padrão amorfo, sem a presença da(s) linha(s) características do elemento (ver fig. 5.6.c). A homogeneização da amostra é percebida ainda nos espectros de RBS (figs. 5.3.c) que, ao contrário de todos os outros casos, dentro da resolução da técnica, mostra a inexistência de qualquer estrutura estratificada. É interessante perceber como a mudança de temperatura (i.e., 350°C → 500°C) acarreta em alteração no esquema de curvas do diagrama de energia livre de Gibbs. Independente da forma e posição exatas da curva de energia livre específica da fase amorfa a 500°C, é evidente que, a esta temperatura, o ponto equivalente ao ponto B'' do diagrama de figura 6.2 está contido na curva em questão (fig. 6.6). Desta forma, é termodinamicamente possível o sistema atingir o equilíbrio metastável reagindo exclusivamente em uma fase amorfa (homogênea).

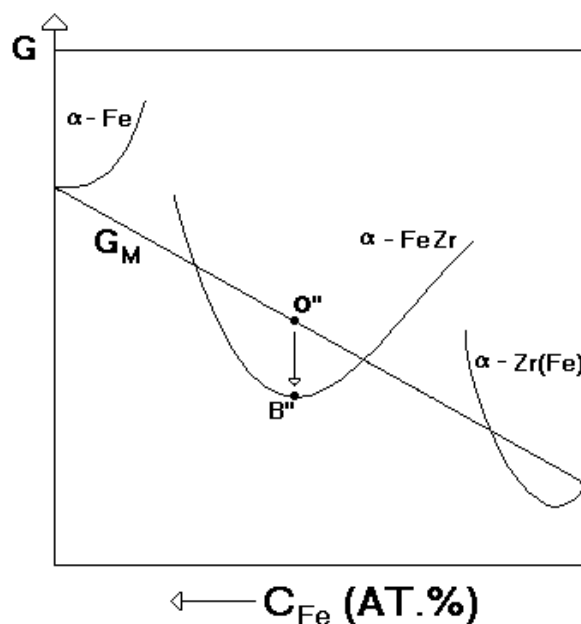


Figura 6.6 - O diagrama de energia livre (parcial) do Fe-Zr, para 500°C.

Ou seja, na temperatura de 500°C a composição  $x = 0.50$  (para  $\text{Fe}_x\text{Zr}_{1-x}$ ) está incluída no intervalo de composições para o qual o filme é passível de amorfização total. A reação em questão pode ser tipificada como o caso (ii) da seção IV da Ref. 15 e descrito no capítulo 2 do presente trabalho. Atente-se aqui para a importância deste tipo de reação que permite a amorfização de um filme multicamadas espesso e, assim, a confecção de uma amostra amorfa massiva.

### 6.5 Amostra M3 reagida a 350°C e 500°C

Como feito anteriormente para M1 e M2 começaremos a discussão do processo de RES em M3 lançando mão do diagrama de **energia livre de Gibbs x composição** do sistema FeZr (fig. 6.7), detalhado agora para a região de concentração rica em Zr.

Na temperatura de 350°C e ao menor tempo de tratamento térmico (10min) verifica-se já a formação da fase amorfa bem como da solução sólida (ver fig. 5.11), de forma idêntica ao que ocorre nas outras multicamadas (M1 e M2). Assim, para alguns poucos minutos verifica-se que o sistema reduz a energia livre de forma semelhante às outras multicamadas, ou seja, reagindo uma fase na interface e dissolvendo Fe em Zr. Embora este tipo de situação só tenha sido verificado de fato para M3 a 350°C,

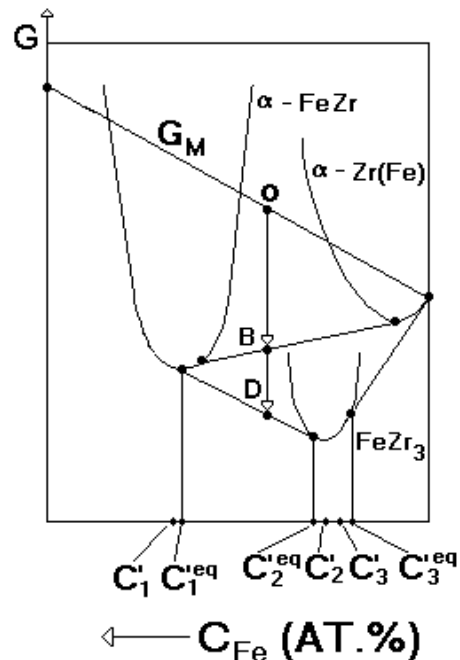


Figura 6.7 - O diagrama de energia livre de Gibbs para o sistema Fe-Zr, detalhado para a faixa de concentrações ricas em Zr.

podemos esperar reação semelhante no tratamento feito a 500°C mas, é claro, em tempos ainda menores.

Se poderia prever que partindo do ponto 0 do diagrama da figura 6.7, ponto este que caracteriza a energia livre de M3 como-depositada, ao cabo da reação o sistema repousaria na reta tangente comum às curvas de a-FeZr e  $\alpha$ -Zr(Fe) (ponto B). Este seria, *mutatis mutandis*, um resultado equivalente ao de M1 e M2 no sentido da RES terminar originando um filme composto de camadas da fase amorfa e camadas da fase terminal ( $\alpha$ -Zr(Fe) para M3). Não obstante, o espectro de M3 tratada durante 1h a 350°C (fig. 5.12.a) revela uma situação diversa evidenciando que, além da (i) exaustão da fase elementar  $\alpha$ -Fe, (ii) formou-se o composto intermetálico FeZr<sub>3</sub> e (iii) desapareceu a fase  $\alpha$ -Zr(Fe).

A formação do composto significa certamente que a reação não terminou em algum ponto da reta tangente acima citada, mas continua em direção ao ponto D pertencente a outra reta tangente. Esta última tangencia as curvas de energia livre das fases amorfa e cristalina. Alcançar o ponto D significa atingir o equilíbrio metastável entre uma fase amorfa (homogênea) de concentração  $C_1^{eq}$  e uma fase cristalina FeZr<sub>3</sub> (homogênea) de concentração  $C_2^{eq}$ . As figuras 5.14 e 5.18 mostram que, de fato, o sistema atinge este estado de metaequilíbrio após ~50h e ~6h de tratamento térmico realizado a 350°C e 500°C, respectivamente. Já o equilíbrio estável, seria atingido com a formação da também fase cristalina Fe<sub>2</sub>Zr que, em substituição à fase amorfa, deveria constituir o par de fases de equilíbrio com o FeZr<sub>3</sub>. Fosse este o caso, o sistema restaria em uma região bifásica do diagrama de fases de equilíbrio. Tratamentos térmicos preliminares mostram que quando realizados a temperaturas de  $\approx 700^\circ\text{C}$ , isso vem a acontecer<sup>[37]</sup>.

Com relação à evolução das camadas durante a RES, propomos, com base nos resultados experimentais, a seqüência desenhada na figura 6.8. Em termos de cinética da reação, a situação que se apresenta nos primeiros instantes

(fig. 6.8.b) é semelhante a que ocorre com M1 e M2 (fig. 6.3.b): uma camada amorfa cresce planarmente devido à RES entre Fe e Zr. Todavia, após um certo intervalo de tempo, durante o qual formou-se apenas a fase amorfa, um evento determinante vem a diferenciar as histórias das multicamadas tratadas. Este evento, a que já nos referimos, é justamente a exaustão do Fe, que ocorre em M3 mas não em M1 e M2. Esta exaustão é devida à maior quantidade relativa de Zr presente em M3 (2 átomos de Zr/átomo de Fe), o que faz esgotar o Fe antes de terminar a reação. No instante em que o Fe é consumido, duas camadas amorfas adjacentes se encontram passando a formar uma só. A partir deste momento, transcorre um período de “transição” durante o qual forma-se a fase cristalina, a solubilidade da solução sólida cai a zero e o perfil de Fe na fase amorfa modifica-se de modo a atender uma outra condição de contorno<sup>2</sup>. Têm-se, então, um arranjo aonde camadas de c-FeZr<sub>3</sub> evoluem entre camadas de a-FeZr e de α-Zr (fig. 6.8.c).

Neste ponto é importante analisar e entender o esgotamento da fase solução sólida estendida quando da formação do FeZr<sub>3</sub>. Novamente, nos voltamos ao diagrama de energia livre onde podemos verificar que a convivência entre as fases cristalina e solução sólida exige uma alteração drástica na concentração de Fe desta última. Como vimos, enquanto a fase amorfa cresce ao lado da solução sólida, a obediência à regra da tangente comum implica na extensão do limite de solubilidade do Fe no Zr. Mas, a partir do momento em que a fase vizinha de α-Zr(Fe) muda para o composto FeZr<sub>3</sub> a mesma regra dita a mudança do limite de concentração de Fe para um valor bem inferior, como pode ser percebido pela reta tangente comum às fases consideradas. Na realidade, a nova interface reflete uma situação comum nos estados de equilíbrio do para de reação. Não é por outra razão que, independentemente da autoria do diagrama de fases de equilíbrio, o limite de solubilidade sólida do Fe no Zr é sempre mínimo (~ 0.1%at.).

<sup>2</sup>

A derivada da curva no meio da “nova” camada amorfa resultante da junção de duas



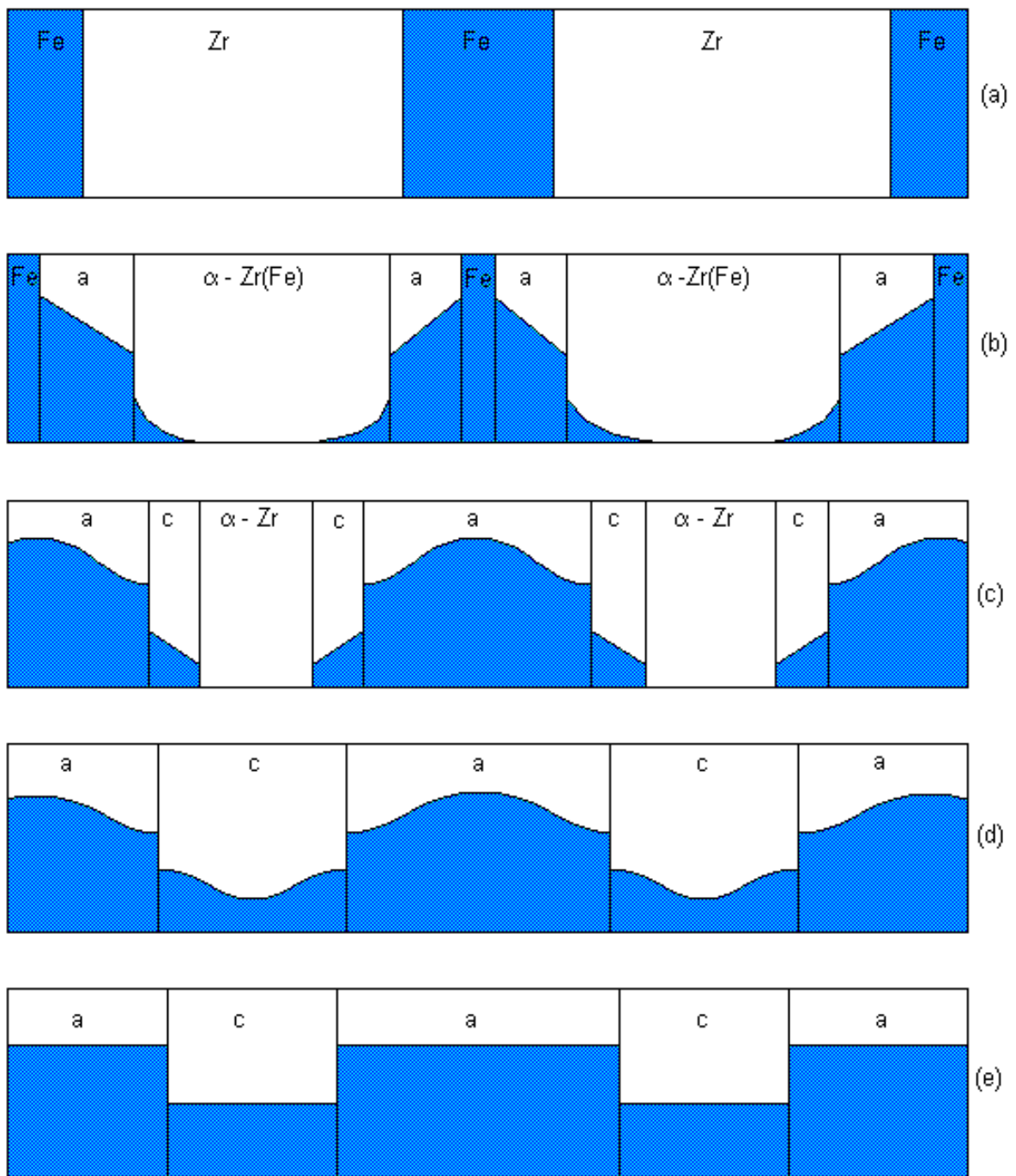


Figura 6.8 - Seqüência de "momentos" da RES efetuada em M3, começando pela multicamada como-depositada (a) até o final da reação, quando o sistema tinge o equilíbrio metastável (e).

previamente existentes é, evidentemente, zero.

Toda esta análise é válida para as duas temperaturas apesar das diferenças reveladas nas taxas temporais de reação e nas quantidades relativas entre as fases no metaequilíbrio. Além dessas diferenças é esperado que os próprios valores das concentrações de equilíbrio entre as várias fases mudem com a temperatura [4].

Resumindo, entendemos que a formação da fase  $\text{FeZr}_3$  é consequência da exaustão do Fe. Ocorre aqui um caso de "formação da fase induzida por exaustão de um dos elementos", no caso o Fe, como previsto por Gösele e Tu (Ref. 1). Sem que a fase amorfa (seguramente a primeira a ser formada) atinja uma espessura crítica  $X_\alpha^{crit}$ , reage na interface entre esta e a fase  $\alpha\text{-Zr(Fe)}$  uma fase cristalina. Uma questão que neste exato ponto se impõe é: por que neste caso a exaustão da fase  $\alpha\text{-Fe}$  induz à formação de  $\text{FeZr}_3$ , enquanto que no caso da exaustão da fase  $\alpha\text{-FeZr}$  (em M1 e M2) não implica na formação de  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ ? Esta questão, formulada em cima de uma situação em cima de uma situação específica, é apenas um exemplo de um problema que pode ser posto em uma formulação mais ampla e que ainda espera resposta, como podemos verificar na literatura. A saber: Qual, ou quais, são as condições que permitem a indução de uma nova fase por exaustão de uma outra pré-existente?

Continuando na descrição do processo de evolução das multicamadas e, considerando que a fase  $\alpha\text{-Zr}$  também deve necessariamente ser esgotada (pois o sistema caminha para o equilíbrio) chega-se à situação representada na figura 6.8.d. Neste estágio, quando o filme compõe-se de camadas amorfas alternadas por camadas cristalinas, pode-se verificar que todas as interfaces são iguais e deslocam-se com a mesma velocidade, para esquerda ou para a direita.

Finalmente, quando a RES termina, ambas as fases ainda presentes no filme estão saturadas (fig. 6.8.e) e possuem concentrações de equilíbrio que, de acordo com o diagrama da figura 6.7, valem  $C_1^{ieq}$  e  $C_2^{ieq}$ .

A questão que neste momento novamente se coloca então é: é lícito identificar o crescimento da fração Mössbauer da fase amorfa (fig. 5.14) com o

seu crescimento geométrico, ou seja, com o crescimento da espessura da camada amorfa? E ainda, o crescimento geométrico desta fase implica na diminuição da espessura da camada cristalina, considerando a situação presentemente posta (momento  $\underline{c}$  da fig. 6.8)? Ora, lembre-se aqui que a relação  $dF_i/dt \sim d\phi_i/dt$ , considerada uma fase genérica  $i$ , só é realmente válida quando a fase está saturada. Assim, como as duas fases envolvidas no processo não possuem perfil de composição homogêneo são guindadas oportunamente as perguntas anteriores. Para discuti-las apresentaremos um perfil de concentração de átomos de Fe de uma fatia do filme que, esquematicamente, mostre esta situação, como apresentado na figura 6.9. Nesta figura pode-se verificar que, novamente, a situação é diferente daquela proposta por Gösele e Tu segundo a qual uma fase de composição variável cresce ladeada por duas fases saturadas. No processo agora proposto, uma das fases laterais (a-FeZr) não está saturada. Assim sendo, o vínculo intrínscico ao caso-modelo tratado por Gösele e Tu ( $J_a = 0$ ), e devido ao qual a fase central só pode crescer e as camadas laterais só podem diminuir,

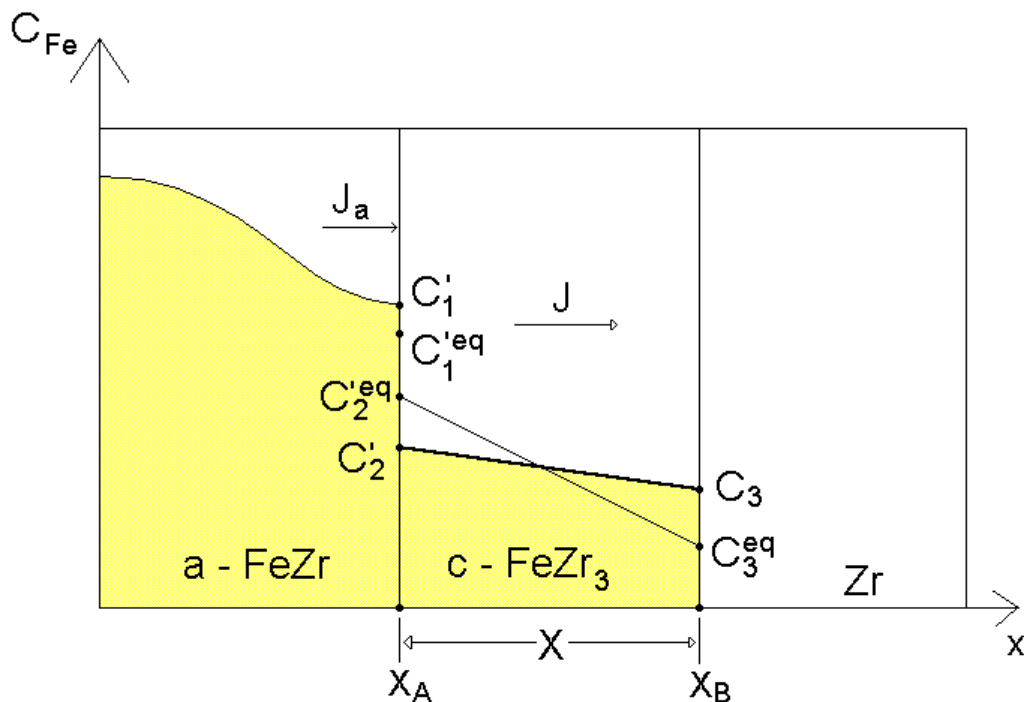


Figura 6.9 - Perfil de concentração de Fe ao longo de um par de fases em reação, que forma na interface uma fase cristalina  $Fe_3Zr$ .

sentido invertido na fig. 6.9) com simultâneo retraimento da interface A, deduzimos que a interface A desloca-se para a direita, aumentando a espessura da camada amorfa. Se por um lado é certo que a interface A avança sobre a camada cristalina ( $dX_A/dt > 0$  por outro verifica-se que, sempre,  $dX_B/dt > 0$ . Ai advém a questão se a camada cristalina reduz ou aumenta a própria espessura. É claro que isto dependerá da relação entre as velocidades  $dX_A/dt$  e  $dX_B/dt$ . O que ocorre a 350°C constitui um comportamento definitivamente não previsto pelo caso modelo tratado por Gösele e Tu. Contrariamente, o “crescimento” da fração cristalina observado a 500°C (fig. 5.18) é, numa leitura *a priori*, aparentemente comportado pelos resultados de Gösele e Tu, pois sugere o crescimento da camada intermediária. De qualquer forma, basta voltar aos argumentos acima arrolados para verificar que existe uma pergunta simetricamente colocada. Quando a fase cristalina tem uma taxa positiva de incorporação de átomos de Fe, a fase amorfa tem sua espessura necessariamente diminuída?

Então, com o propósito de analisar formalmente o crescimento das camadas conforme o proposto para o processo ocorrido em M3 e tentar responder às questões acima formuladas, utilizaremos mais uma vez o modelo de Gösele e Tu que adaptamos à situação em questão (i.e., pós-exaustão do Fe e pré-exaustão do Zr). Aqui valem os mesmos argumentos utilizados na seção 6.2, para aplicação do modelo de crescimento planar.

Por inspeção, verificamos que esta situação corresponde à Situação 2, tratada na seção 2.3.2. Considerando as mudanças na denominação das fases, dos fluxos e concentrações, todas as conclusões tiradas valem agora igualmente. No entanto, para dar continuidade a essa investigação formal é necessário conectar os resultados teóricos acima referidos com a espectroscopia Mössbauer de maneira a se “ler” as medidas de fração espectral (fig. 5.14 e 5.18) em termos de espessuras de camadas, como aliás foi feito para M1 e M2. Afinal,

estas são as medidas quantitativas obtidas neste trabalho que podem ser relacionadas com os fluxos de átomos de Fe.

Começemos lembrando que agora estamos tratando com duas frações espectrais,  $F_a$  e  $F_c$  (ver eq. 5.3), que também podem ser expressas como:

$$F_a = \frac{N_a}{N_0} \text{ e } F_c = \frac{N_c}{N_0},$$

onde  $N_a$  e  $N_0$  já foram definidos anteriormente e  $N_c$  é a densidade areal de átomos de Fe na fase cristalina c-FeZr.

Então, é possível escrever:

$$N_0 = \frac{dF_a}{dt} = \left( \frac{dN_a}{dt} \right) = - \left( \frac{dN_c}{dt} \right) = -N_0 \frac{dF_c}{dt}. \quad (6.8)$$

Inspecionando a equação 2.41, que descreve a velocidade de deslocamento da interface I na Situação 2, e transcrevendo-a para M3 (i. e., considerando a figura 6.9), verifica-se que:

$$N_0 \left( \frac{dF_a}{dt} \right) = C'_2 \left( \frac{dX_A}{dt} \right) - J = C'_1 \left( \frac{dX_A}{dt} \right) - J_a \quad (6.9)$$

A equação acima justifica-se no fato de que a equação de origem (2.41) é, na realidade, uma equação de conservação de massa (mais uma vez!). Assim, as expressões central e à direita da equação 6.9 são o fluxo total de átomos de ferro que está sendo incorporado pela fase amorfa e, (menos) o fluxo total de átomos de ferro que está ingressando na fase cristalina, respectivamente.

Aqui é conveniente ressaltar que, diferentemente da situação de M1 e M2 (350°C), só existe uma particular interface aonde ocorre troca de átomos de

Fe (interface A). Logo, a fase amorfa só cede ou recebe átomos de Fe da fase composto intermetálico.

Se admitimos a particular situação em que a incorporação líquida ou resultante de átomos de Fe na fase amorfa (ou na cristalina, que dá no mesmo) é nula, então:

$$\frac{dF_a}{dt} = 0, \quad (6.11)$$

ou

$$J = C'_2 \left( \frac{dX_A}{dt} \right) \quad (6.12)$$

e

$$J_a = C'_1 \left( \frac{dX_A}{dt} \right) \quad (6.13)$$

Calculando a razão entre os fluxos, obtém-se:

$$\frac{J_a}{J} = \frac{C'_1}{C'_2} = \frac{C'_1 - C'_2}{C'_2} + 1 \quad (6.14)$$

Como  $1 \leq C'_1 / C'_2 \leq G(C'_1 - C'_2)$ , a razão  $J_a/J$  nesta situação pode ser representada por um ponto (ponto P) no interior do intervalo  $[1, G(C'_1 - C'_2)]$ . Acima deste ponto a razão entre os fluxos implica num aumento de fração espectral Mössbauer da fase amorfa (i.e.,  $dF_a / dt > 0$ ), enquanto que abaixo ocorre o crescimento da fração relativa à fase cristalina (i.e.,  $dF_c / dt > 0$ ). É claro que o primeiro caso corresponde, evidentemente, ao gráfico ( $F_a \times t$ ) obtido a 350°C. Neste, o tempo todo  $dF_a / dt \geq 0$  e, além disso,  $F_a(t)$  é aproximadamente linear até saturar. O mínimo que podemos então concluir baseados na análise anterior é que, de fato, a fase amorfa cresce geometricamente, isto é, a espessura da mesma aumenta até  $\sim 60h$ .

Até aqui nada se pode dizer sobre o espessamento da camada cristalina, a qual pode estar crescendo ou diminuindo. Por outro lado, o segundo caso pode ser identificado com a curva  $F_a(t)$  obtida a  $500^\circ\text{C}$ . Similarmente a  $350^\circ\text{C}$ , o gráfico é aproximadamente linear, até começar a saturar em  $\sim 200\text{min}$ . Todavia, agora  $dF_a(t)/dt \leq 0$  para qualquer tempo  $t$  de tratamento térmico da amostra. A camada cristalina certamente tem sua espessura aumentada com o decorrer do tempo e a camada amorfa pode estar também crescendo, ou diminuindo.

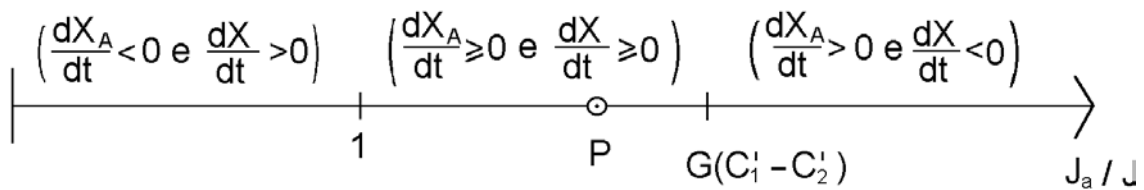


Figura 6.10 - Eixo representando a razão entre fluxos

Por fim, lembrando que em qualquer caso uma das fases sempre cresce, seguramente, a resposta para o crescimento ou não da outra camada deve ser buscada na forma da  $F_a(t)$ . Mais propriamente, no valor de  $dF_a(t)/dt$ . Se assumirmos em ambos os casos que  $F_a(t)$  é linear com  $t$ , então o parâmetro que deve decidir sobre o crescimento, ou não, da outra fase será, simplesmente, a inclinação da reta.

## 7 CONCLUSÕES

Inicialmente, constatou-se que nas temperaturas em que as amostras M1, M2 e M3 foram termicamente tratadas, 350°C e 500°C, ocorre RES em tempos que variam entre 10min e 72h. Todas as técnicas de análise empregadas na determinação do produto da RES indicam claramente a ocorrência de interdifusão entre o Fe e o Zr, com a conseqüente formação de fases de equilíbrio ou metastável. A seqüência de formação destas fases e o estado de (meta)equilíbrio atingido ao cabo das reações mostraram-se dependentes da composição total do filme multicamadas e da temperatura de tratamento térmico.

Com relação a M1 e M2, a fase amorfa é a única fase que reage a 350°C. Embora a reação torne detectável através da espectroscopia Mössbauer a dissolução do Fe no Zr puro, não se pode falar na formação de uma nova fase posto que  $\alpha$ -Zr existe desde a deposição do filme, embora sem Fe dissolvido.

Estas duas séries de multicamadas apresentam três regimes “aparentes” de crescimento da fase amorfa. O primeiro ocorre até, aproximadamente, 2h para M1 e 1h para M2. O segundo existe até 15h, para ambas multicamadas. E, finalmente, um terceiro regime, de saturação, o qual indica que o sistema atingiu um equilíbrio metastável onde estão presentes as fases amorfas a-FeZr e  $\alpha$ -Fe.

A natureza das fases encontradas após a RES não é exatamente a mesma quando o tratamento térmico é realizado a 500°C. A série M2, por exemplo, após um breve tratamento, já evidencia a existência de tão somente uma fase, a fase amorfa a-FeZr. A obtenção de um filme da série M2 completamente amorfizado demonstra a possibilidade de obtenção de um amorfo espesso.

Por seu lado, a série M1 tratada a 500°C também evidenciou que o sistema dirige-se para um estado de equilíbrio estável, que é diferente daquele (metastável) atingido em 350°C. Aqui, a diferença de temperaturas tem



implicações mais profundas posto que as fases detectadas são diferentes. Em M1 forma-se, além da fase amorfa a-FeZr, o composto intermetálico Fe<sub>2</sub>Zr, mostrando que nesta temperatura este é capaz de nuclear e crescer. Esta fase apresenta-se com dois sítios de Fe magneticamente distintos (ver tabela 3.2), onde um corresponde à fase magneticamente ordenada e o outro possui uma vizinhança desordenada (i.e., com distribuição de campo magnético hiperfino).

Já no caso de RES levada a efeito em M3, à formação da fase amorfa segue-se a formação da fase cristalina FeZr<sub>3</sub>. A temperatura de 350°C não é um parâmetro restritivo à nucleação do composto, cujo crescimento não ocorre inicialmente devido à barreiras cinéticas. Esta fase tem formação induzida pela exaustão do Fe e a partir deste momento o seu crescimento compete com o da camada amorfa. A análise formal através do modelo de crescimento mostra que a fase amorfa seguramente cresce, mas quanto à fase cristalina FeZr<sub>3</sub>, mais de uma possibilidade existe sobre a evolução de sua espessura.

Processo simétrico ocorre quando a RES em M3 é efetuada a 500°C. A situação agora inverte-se e, baseados mais uma vez em nosso modelo de crescimento, afirmamos que a fase cristalina está aumentando a espessura enquanto que, novamente para o espessamento da fase amorfa, temos como possibilidade tanto o crescimento como a diminuição.

Não obstante o desdobramento seqüencial de fases depender da composição total e, por conseqüência, da geometria, a primeira fase formada na RES efetuada nas temperaturas de 350°C e 500°C é a fase amorfa a-FeZr. Seguramente esta conclusão mantém-se válida para qualquer temperatura no intervalo [350°C, 500°C]. A extensão do intervalo de temperatura em que a fase amorfa é a primeira a ser formada é, possivelmente, bem maior. O limite superior é dado por alguma temperatura acima de 500°C, a partir da qual uma das fases cristalina será a primeira a ser formada, independentemente da composição total do filme.

A diferença nas quantidades relativas entre as fases presentes em M3 em cada tempo de tratamento térmico e, inclusive, no metaequilíbrio, mais o fato de obter-se um filme M2 completamente amorfo, demonstra que ocorre uma alteração considerável quanto às curvas de energia livre das fases de equilíbrio e da fase metaestável nestas condições. Isto quer dizer que a 500°C o diagrama de energia livre de Gibbs é significativamente diferente daquele a 350°C.

Em resumo, dado que inexistem valores experimentais ou, mesmo, cálculos de modelos teóricos para a energia livre para o sistema Fe-Zr na forma de filmes finos, temos que os nossos dados de RES para as três composições (M1, M2 e M3) das multicamadas e duas temperaturas (350°C e 500°C) contribuem na análise em questão. Ou seja, fornecem intervalos de temperatura e concentração, possibilitando a construção de um diagrama de *energia livre de Gibbs versus composição total da multicamada* plausível qualitativamente falando.

A aplicação do modelo de Gösele e Tu e a extensão do mesmo para o crescimento de fases reagidas, considerando-se as situações propostas, revelou-se extremamente produtiva. A análise das equações de deslocamento das interfaces torna explícita as várias situações possíveis de ocorrer no que toca à evolução das camadas individuais. A conexão deste formalismo com a espectroscopia Mössbauer permite, como ficou evidenciado no capítulo 6, interpretar criteriosamente a evolução do sistema em diferentes composições com o tempo de tratamento térmico da amostra.

Segundo nosso conhecimento, os resultados obtidos neste trabalho constituem uma das primeiras tentativas de cotejar modelos de crescimento planar de fases em filmes finos – entre eles o de Gösele e Tu, um dos mais abrangentes – com resultados experimentais.

Cabe mencionar como perspectivas de continuidade do presente trabalho os seguintes aspectos:

- (i) estabelecimento de critérios para avaliar o crescimento da fase amorfa em M1 e M2, e analogamente o crescimento geométrico da segunda fase em M3, quando a primeira (amorfa ou cristalina) tem crescimento verificado;
- (ii) aplicação do modelo no mesmo sistema Fe-Zr para resultados obtidos por síntese mecânica, mistura por feixe de íons, coevaporação, etc., uma vez que, como mencionado no capítulo 2, na quase totalidade a comparação entre teoria e experiência tem se limitado às previsões sobre a primeira fase a ser formada;
- (iii) comparação quantitativa do modelo de crescimento de fases quando eventualmente forem medidos ou calculados coeficientes de interdifusão, concentrações de equilíbrio nas interfaces, etc.;
- (iv) representação do sistema binário em termos de um diagrama teórico-empírico quando as energias livres de Gibbs puderem ser calculadas ou mesmo medidas indiretamente.

Finalmente, pode-se esperar que a utilização do modelo na análise de resultados experimentais de outros sistemas que não o Fe-Zr, se o mesmo se revelar abrangente, venha eventualmente a servir na prescrição do crescimento de determinada fase em filmes multicamadas, pelo controle de condições como a concentração, geometria, temperatura, etc. Isto será particularmente útil quando houver interesse em estudar as propriedades físicas de uma fase específica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GÖSELE, U., TU, K. N. Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "thin-film case" *versus* "bulk cases". **Journal of Applied Physics**, New York, v. 53, n. 4, p. 3252-3260, Apr. 1982.
2. BECKER, R. **Theorie der warme**. Berlin: Springer-Verlag, 1966.
3. CALLEN, H. B. **Thermodynamics**. New York: John Wiley, 1960.
4. JOHNSON, W. L. Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials. **Progress in Materials Science**, Amsterdam, v. 30, p. 81-135, 1986.
5. SCHWARZ, R. B. Formation of amorphous alloys by solid state reactions. **Materials Science and Engineering**, Bristol, v. 97, p. 71-77, 1988.
6. WALSER, R. M., BENÉ, R. W. First phase nucleation in silicon-transition-metal planar interfaces. **Applied Physics Letters**, New York, v. 28, n. 10, p. 624-525, May 1976.
7. BENÉ, R. W. First nucleation rule for solid-state nucleation in metal-metal thin-film systems. **Applied Physics Letters**, New York, v. 41, n. 6, p. 529-531, Sept. 1982.
8. PRETORIUS, R. Prediction of silicide first phase and sequence from heats of formation. In: SYMPOSIUM ON THIN FILMS AND INTERFACES, 1983., Boston. Proceedings of the... New York: North-Holland, 1984. p.15-20. (Materials Research Society Meeting; v. 25).
9. PRETORIUS, R. Phase sequence of silicide formation at metal-silicon interfaces. **Vacuum**, Oxford, v. 41, n. 4-6, p.1038-1042, 1990.
10. PRETORIUS, R., VREDENBER, A. M., SARIS, F. W., REUS, R. de. Prediction of phase formation sequence and phase stability in binary metal-aluminum thin-film systems using the effective heat of formation rule. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v.70, n. 7, p. 3636-3646, Oct. 1991.
11. BENÉ, R. W. A kinetic model for solid-state silicide nucleation. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 61, n. 5, p.1826-1833, Mar. 1987.

12. CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys.** Oxford: Pergamon, 1975.
13. KIDSON, G. V. Some aspects of diffusion layers in binary systems. **Journal of Nuclear Materials**, Amsterdam, v. 3, n.1, p. 21-29, 1961.
14. SCHULTZ, L. Formation of amorphous metals by solid-state reactions. **Philosophical Magazine B**, London, v. 61, n. 4, p. 453-471, Apr. 1990.
15. SCHWARZ, R. B., JOHNSON, W. L. Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals. **Physical Review Letters**, New York, v. 51, n. 5, p. 415-418, Aug. 1983.
16. YEH, X. L., SAMWER, K., JOHNSON, W. L. Formation of an amorphous metallic hydride by reaction of hydrogen with crystalline intermetallic compounds: a new method of synthesizing metallic glasses. **Applied Physics Letters**, New York, v. 42, n. 3, p. 242-244, Feb. 1983.
17. von ALLMEN, M. (Ed.) **Amorphous metals and non-equilibrium processing.** Conteabeouf: Les Edition de Physique, 1984.
18. LUBORSKY, F. (Ed.) **Amorphous metallic alloys.** London: Butherworths, 1983.
19. SCHWARZ, R. B., WONG, K. L., JOHNSON, W. L. A study of amorphous alloys of Au with group III a elements (Y and La) formed by a solid-state diffusion reaction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 61/62, p. 129-134, Jan. 1984.
20. B. Dolgin, Ph. D. Thesis, CALTEC (June 1984)
21. DING, F.-R., OKAMOTO, P. R., REHN, L. E. Solid-state amorphization, interdiffusion, and ion-beam mixing in Au/Zr and Ni/Zr. **Journal of Materials Research**, Pittsburgh, v. 4, n. 6, p. 1444-1449, Nov./Dec. 1989.
22. ATZMON, M., VERHOEVEN, J. D., GIBSON, E. D., JOHNSON, W. L. Formation and growth of amorphous phases by solid-state reaction in elemental composites prepared by cold working. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 45, n. 10, p. 1052-1053, Nov. 1984.
23. ATZMON, M., UNRUH, K. M., JOHNSON, W. L. Formation and characterization of amorphous erbium-based alloys prepared by near-isothermal

cold-rolling of elemental composites. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 58, n. 10, p. 3865-3870, Nov. 1985.

24. SCHRÖDER, H., SAMWER, K., KÖSTER, U. Micromechanism for metallic-glass formation by solid-state reactions. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 54, n. 3, p. 197-200, Jan. 1985.

25. SAMWER, K., SCHRÖDER, H., MOSKE, M. Kinetics of metallic glass formation by solid state reactions. In: SYMPOSIUM ON PHASE TRANSITIONS IN CONDENSED SYSTEMS - EXPERIMENTS AND THEORY, 1983, Boston. **Proceedings of the Materials Research Society**. New York: North-Holland, 1985. p.405-417. (Materials Research Society Meeting; v. 57).

26. BARBOUR, J. C. Diffusivity of Ni in an amorphous Ni-Zr alloy. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 55, n. 26, p. 2872-2875, Dec. 1985.

27. BARBOUR, J. C., SARIS, F. W., NASTASI, M., MAYER, J. W. Amorphous Ni-Zr alloys as barriers for self-diffusion. **Physical Review B**, Woodbury, v. 32, n. 2, p. 1363-1365, July 1985.

28. NEWCOMB, S. B., TU, K. N. Transmission electron microscopic observations of amorphous NiZr alloy formation by solid-state reaction. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 48, n. 21, p. 1436-1438, May 1986.

29. CLEMENS, B. M. Solid-state reaction and structure in compositionally modulated zirconium-nickel and titanium-nickel films. **Physical Review B**, Woodbury, v. 33, n.11, p. 7615-7624, June 1986.

30. van ROSSUM, M., NICOLET, M-A., JOHNSON, W. L. Amorphization of Hf-Ni films by solid-state reaction. **Physical Review B**, Woodbury, v. 29, n.10, p. 5498-5503, May 1984.

31. CLEMENS, B. M., SUCHOSKI, M. J. Amorphous iron zirconium formed by solid state reaction. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 47, n. 9, p. 943-944, Nov. 1985.

32. KREBS, H. U., WEBB, D. J., MARSHALL, A. F. Phase separation in amorphous Fe-Zr: comparison of sputtered and solid-state-reacted films. **Physical Review B**, Woodbury, v. 35, n. 10, p. 5392-5395, Apr. 1987.

33. KREBS, H. U., WEBB, D. J., MARSHALL, A. F. Amorphization of Zr-Fe multilayers observed by *in situ* x-ray and magnetization measurements. **Journal**

**of the Less-Common Metals**, Lausanne, v. 140, p. 17-24, June 1988.

34. KREBS, H. U. Comparison of sputtered, solid-state-reacted and melt-spun Zr-Fe alloys. **Journal of the Less-Common Metals**, Lausanne, v. 145, p. 97-103, Dec. 1988.

35. PAESANO JR., A., TEIXEIRA, S. R., AMARAL, L. Growth kinetics of solid-state-reacted multilayer films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 70, n. 9, p. 4870-4876, Nov. 1991.

36. PAESANO JR., A., TEIXEIRA, S. R., AMARAL, L. Solid state amorphization reaction in Fe-Zr multilayers. **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 67, n. 1/4, p. 665-670, Nov. 1991.

37. PAESANO JR., A., TEIXEIRA, S. R., AMARAL, L. Solid state reaction crystallization and amorphization on thin-film Fe-Zr multilayers. **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 83, n. 1/4, p. 333-339, Feb. 1994.

38. GUILMIN, P., GUYOT, P., MARCHAL, G. Amorphization of crystalline Co and Sn multilayers by solid state reaction. **Physics Letters A**, Amsterdam, v. 109, n. 4, p. 174-178, Mar. 1985.

39. VANDERWALLER, D. M. Amorphous transition phase of NiSi<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 48, n. 11, p. 707-708, Mar. 1986.

40. HERD, S., TU, K. N., AHN, K. Y. Formation of an amorphous Rh-Si alloy by interfacial reaction between amorphous Si and crystalline Rh thin films. **Applied Physics Letters**, New York, v. 42, n. 7, p. 597-599, Apr. 1983.

41. SAMWER, K., SCHRÖDER, H., PAMPUS, K. Early stages of the solid state amorphization of crystalline layers. **Materials Science and Engineering**, Bethesda, v. 97, p. 63-69, 1988.

42. LE CLAIRE, A. D. Solute diffusion in dilute alloys. **Journal of Nuclear Materials**, Amsterdam, v. 69/70, n. 1/2, p. 70-96, Feb. 1978.

43. SAMWER, K. Amorphization in solid metallic systems. **Physics Reports**, Amsterdam, v. 161, n. 1, p. 1-41, Apr. 1986.

44. HAZELTON, L., JOHNSON, W. L. Distribution of activation energies in amorphous Zr<sub>2</sub>PdH<sub>x</sub>. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 61/62, p. 667-672, Jan. 1984.

45. PAMPUS, K., BOTTIGER, J., TORP, B., SCHRÖDER, H., SAMWER, K. Metastable phase equilibrium during solid-state amorphization reaction of Zr-Co layers. **Physical Review B**, Woodbury, v. 35, n. 13, p. 7010-7014, May 1987.
46. VREDENBERG, A. M., WESTENDORP, J. F. M., SARIS, F. W., van der PERS, N. M., de KEIJSER, Th. Evidence for a nucleation barrier in the amorphous phase formation by solid-state reaction of Ni and single-crystal Zr. **Journal of Materials Research**, Pittsburgh, v. 1, n. 6, p. 774-780, Nov/Dec. 1986.
47. MENG, W. J., NIEH, C. W., FULTZ, B., MA, E., JOHNSON, W. L. Solid state interdiffusion reactions of Ni/Zr diffusion couples. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 97, p. 87-91, 1988.
48. MENG, W. J., NIEH, C. W., JOHNSON, W. L. Maximum thickness of amorphous NiZr interlayers formed by a solid-state reaction technique. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 51, n. 21, p. 1693-1695, Nov. 1987.
49. HIGHMORE, R. J., GREER, A. L. LEAKE, J. A., EVETTS, J. E. A transient nucleation model for solid state amorphization. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 6, n. 11/12, p. 401-405, July 1988.
50. DESRÉ, P. J. and YAVARI, A. R. Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 64, n. 13, p. 1533-1536, Mar. 1990.
51. YAVARI, A. R., DESRÉ, P. J. Thermodynamic and kinetic justification of amorphization by mechanical alloying of A-B metal couples with zero heat of mixing  $\Delta H_{\text{mix}}$ . **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 65, n. 20, p. 2571-2574, Nov. 1990.
52. GÖSELE, U., TU, K. N. "Critical thickness" of amorphous phase formation in binary diffusion couples. **Journal Applied Physics**, Woodbury, v. 66, n. 6, p. 2619-2626, Sept. 1989.
53. SHEWMON, P. G. **Diffusion in solids**. New York: McGraw-Hill, 1983.
54. DEAL, B. E., GROVE, A. S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 36, n. 12, p. 3770-3778, Dec. 1965.
55. WAGNER, C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. **Acta Metallurgica**, Elmsford, v.



17, p. 99-106, Feb. 1969.

56. GEGUZIN, YA. YE., KAGANOVSKIY, YU. S. On the formation of a diffusion zone, allowing for boundary kinetics. **Physics of Metals and Metallography**, Elmsford, v. 39, n. 3, p. 94-99, May 1976.

57. FARREL, H. H., GILMER, G. H., SUENAGA, M. Diffusion mechanisms for the growth of Nb<sub>3</sub>Sn intermetallic layers. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 25, p. 253-264, 1975.

58. SHATYNSKI, S. R., HIRTH, J. P., RAPP, R. A. A theory of multiphase binary diffusion. **Acta Metallurgica**, Elmsford, v. 24, n. 12, p. 1071-1078, Dez. 1976.

59. GEGUZIN, YA. YE., KAGANOVSKIY, YU. S., PARITSKAYA, L. M., SOLUNSKIY, V. I. Kinetics of the motion of the interface during mutual diffusion in a two-component system. **Physics of Metals and Metallography**, Elmsford, v. 47, n. 4, p. 127-138, June 1980.

60. PAESANO JR., A., TEIXEIRA, S. R., AMARAL, L., A Mössbauer Analysis of Planar Growth in Reacted Thin Solid Films. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID FILMS AND SURFACES, 6., 1992, Paris. **Abstracts**. [S. l.: s.n.,1992].

61. AMARAL, L., LIVI, F. P., GOMES, A. A., Mössbauer study of pseudobinary (Zr<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub> compounds. **Journal of Physics F**, Bristol, v. 12, n. 9, p. 2091-2096, Sept. 1982.

62. WILLIAMSON, D. E., CLEMENS, B. M. Interfaces and solid state reactions of Zr/Fe multilayers. **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 42, n. 1/4, p. 967-970, Feb. 1988.

63. SHUNK, F. A. **Constitution of binary alloys**: second supplement. New York: McGraw-Hill, 1969.

64. HANSEN, M. **Constitution of binary alloys**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1958.

65. KUBASCHEWSKI, O. **Iron binary phase diagrams**. Berlin: Springer-Verlag, 1982.

66. ELLIOT, R. P. **Constitution of binary alloys**: first supplement. New York: McGraw-Hill, 1965.

67. HAYES, E. T., ROBERTSON, A. H., O'BRIEN, W. L. The iron-zirconium binary phase diagram. **Transactions of American Society for Metals**, Metals Park, v. 43, p. 888-904, 1951.
68. RHINES, F. N., GOULD, R. W. The zirconium-iron system. **Advances in X-ray Analyzes**, Newton Square, v. 6, p. 62-73, 1963.
69. AUBERTIN, F., GONSER, U., CAMPBELL, S. J., WAGNER, H.-G. An appraisal of the phases of the zirconium-iron system. **Zeitschrift für Metallkunde**, Stuttgart, v. 76, p. 237-243, 1985.
70. GHAFARI, M., GONSER, U., WAGNER, H.-G., NAKA, M. Mössbauer study of the amorphous alloy  $Zr_{100-x}Fe_x$ . **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, Amsterdam, v. 199, n. 1/2, p. 197-201, Aug. 1982.
71. KREBS, H. U., BIEGEL, W., BIENENSTOCK, A., WEBB, D. J., GEBALLE, T. H. Phase separation in amorphous Zr-Fe alloys determined by anomalous X-ray scattering and magnetization measurements. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 97, p. 163-167, 1998.
72. KIAUKA, W., KEUNE, W., SHINJO, T., HOSOITO, N. Mössbauer investigation of the magnetic properties of amorphous Fe-Zr interface layers formed by solid state reaction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 93, p. 494-498, Feb. 1991.
73. MICHAELSEN, C., PIEPENBRING, M., KREBS, H. U. Solid-state reaction of Zr-Fe multilayered films investigated by Mössbauer spectroscopy. **Journal de Physique: Colloque**, Les Ulis, v. 51, n. 14, p. C4/157-C4/162, July 1990.
74. MIEDEMA, A. R., CHÂTEL, P. F. de, de BOER, F. R. Cohesion in alloys - fundamentals of a semi-empirical model. **Physica B+C**, Amsterdam, v. 100, n. 1, p. 1-28, Apr. 1980.
75. HELLSTERN, E., SCHULTZ, L. Amorphization of transition metal Zr alloys by mechanical alloying. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 48, n. 2, p. 124-126, Jan. 1986.
76. HELLSTERN, E., SCHULTZ, L. Glass forming ability in mechanically alloyed Fe-Zr. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 49, n. 18, p. 1163-1165, Nov. 1986.

77. MICHAELSEN, C., HELLSTERN, E. Mössbauer effect on mechanically alloyed Fe-Zr glasses. **Journal Applied Physics**, Woodbury, v. 62, n.1, p. 117-119, July 1987.
78. BIEGEL, W., KREBS, H. U., MICHAELSEN, C., FREYBARDT, H. C., HELLSTERN, E. Structure analyses of amorphous melt-spun Fe-Zr-(B, Si) alloys and mechanically alloyed Fe-Zr powders. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 97, p. 59-62, 1988.
79. STUPEL, M. M., WEISS, B. Z., BAMBERGER, M. Formation of intermetallic compounds during the sintering of zirconium-iron powders compact. **Journal of Materials Research**, Pittsburgh, v. 3, n. 2, p. 219-225, Mar/Apr. 1988.
80. ECKERT, J., SCHULTZ, L., URBAN, K. Glass-forming ranges in transition metal-Zr alloys prepared by mechanical alloying. **Journal of the Less-Common Metals**, Lausanne, v. 145, p. 283-291, Dec. 1988.
81. BUSCHOW, K. H. J. Short-range order and thermal stability in amorphous alloys. **Journal of Physics F**, Woodbury, v. 14, n. 3, p. 593-607, Mar. 1984.
82. DING, F.-R., OKAMOTO, P. R., REHN, L. E. Temperature dependence of ion-beam mixing in Fe/Zr bilayers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 39, n. 1/4, p. 122-125, Mar. 1989.
83. JOHNSON, W. L., CHENG, Y. T., Van ROSSUM, M. , NICOLET, M.-A. When is thermodynamics relevant to ion-induced atomic rearrangements in metals? **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 7/8, p. 657-665, Mar. 1985.
84. BOTTIGER, J., PAMPUS, K., TORP, B. Amorphization of Fe-Zr and Co-Zr by ion beam mixing and other techniques. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 19/20, p. 696-699, Feb. 1987.
85. FETZER, Cs., FAIGEL, Gy., GRÁNÁSY, L., KEMÉNY, T., TEGZE, M., VINCZE, I. Cems investigation of laser melted Fe-Zr alloys. **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 59, 1/4, p. 481-484, Aug. 1990.
86. YOSHIDA, Y., MENNINGEN, M., SIELEMANN, R., VOGL, G., WEYER, G., SCHRÖDER, K. Local atomic-jump process of iron in  $\alpha$ -Zr. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 61, n. 2, p. 195-198, July 1988.
87. KOPCEWICZ, M., WILLIAMSON, D. L., CECIL, F. E. Proton irradiation

and solid state reaction of Fe-Zr multilayers. **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 56, 1/4, p. 1599-1604, July 1990.

88. WALLACE, W. E., EPSTEIN, L. M.  $Fe^{57}$  Mössbauer effect in Laves phases containing Fe combined with Y, Ce, Ho, Ti, Zr, and Hf. **Journal of Chemical Physics**, New York, v.35, n. 6, p. 2238-2240, Dec. 1961.

89. FUJINAMI, M., UJIHIRA, Y. Mössbauer study on surface crystallization behavior of amorphous  $Fe_{90}Zr_{10}$  alloy ribbon. **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 27, 1/4, p. 301-304, Feb. 1986.

90. FUJINAMI, M., UJIHIRA, Y. Mössbauer study on crystallization transformation in amorphous  $Fe_{90}Zr_{10}$  alloy ribbon. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 59, n. 7, p. 2387-2391, Apr. 1986.

91. WRONSKI, Z. S., ZHOU, X. Z., MORRISH, A. H., STEWART, A. M. Magnetic microcrystals and surface layers in as-quenched and hydrogenized  $Fe_{90}Zr_{10}$  glass. **Journal Applied Physics**, Woodbury, v. 57, n. 8, p. 3548-3550, Apr. 1985.

92. WEISS, B. Z., BRAMBERGER, M., STUPEL, M. M. Phase transformations in the Zr-rich part of the Zr-Fe system resulting from heat treatment and plastic deformation. **Metallurgical Transactions A**, Metals Park, v. 18, n. 1, p. 27-33, Jan. 1987.

93. KOCHER, C. W., BROWN, P. J. The atomic moments and hyperfine fields in  $Fe_2Ti$  and  $Fe_2Zr$ . **Journal of Applied Physics**, New York, v. 33, n. 3, p. 1091-1092, Mar. 1962. Supplement.

94. WALLACE, W. E. Mössbauer effect measurements of hyperfine interactions in Laves phases containing Fe combined with Ti, Zr, Y, and the lanthanide metals. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 41, n. 12, p. 3857-3863, Dec. 1964.

95. BABIKOVA, Yu. F., FILIPPOV, V. I., SHTAN, I. I. A new intermetallic compound in a zirconium- iron system. **Soviet Atomic Energy**, New York, v. 32, n. 6, p. 570-572, June 1972.

96. VINCZE, I. van der WOUDE, F., SCOTT, M. G. Local structure of amorphous  $Zr_3Fe$ . **Solid State Communications**, Elmsford, v. 37, n. 7, p. 567-570, Feb. 1981.

97. AUBERTIN, F., GONSER, U., CAMPBELL, S. J. Hydrogen in Zr-Fe

alloys: a Mössbauer effect study. **Journal Less-Common Metals**, Lausanne, v. 101, p. 437-441, Aug. 1984.

98. RUDNEV, I. I., BYKOV, V. N., SHCHERBAK, V. I. Nuclear  $\gamma$  resonance investigation of the influence of hydrogen on the electronic structure of iron atoms in the laves phase  $ZrFe_2$ . **Physics of Metals and Metallography**, Elmsford, v. 34, n. 4, p. 856-858, 1972.

99. WERTHEIM, G. K., JACCARINO, V., WERNICK, J. H. Anisotropic hfs interactions in ferromagnets from Mössbauer effect studies. **Physical Review**, New York, v. 135, n. 1A, p. 151-154, July 1964.

100. MAURER, M., FRIEDT, J. M., SANCHEZ, J. P. Local structure of amorphous and crystalline  $FeZr_x$  ( $x=2,3$ ) phases: Mössbauer spectroscopy and EXAFS investigations. **Journal of Physics F**, Bristol, v. 15, n. 7, p. 1449-1463, July 1985.

101. BABIKOVA, Yu. F., BURCHENKOV, V. N., GRUZIN, P. L., IVANOV, A. V., FILIPPOV, V. P. Investigation of the temperature dependence of the nuclear gamma resonance spectral parameters of intermetallic  $Zr_2Fe$  particles in zirconium alloys. **Physics of Metals and Metallography**, Elmsford, v. 48, n.5, p. 12-16, Feb.1981.

102. AUBERTIN, F., WHITTLE, G. L., CAMPBELL, S. J., GONSER, U. Hydrogen-induced magnetism in  $Zr_3Fe$  hydrides. **Physica Status Solidi**, Berlin, v. 104, n.1, p. 397-402, Nov. 1987.

103. BALOGH, J., BOTTYÁN, L., DÉZSI, I., PAPP, K., AUBERTIN, F., FRIES, S. M., GONSER, U. Hydrogen desorption in  $Zr_3FeH_{5.5}$ . **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 28, n. 1/4, p. 803-806, Feb. 1986.

104. GUPTA, S. N., VERMA, H. C. Studies of  $Zr_{0.8}Fe_{0.2}$  alloys using Mössbauer spectroscopy. **Physica Status Solidi (a)**, Berlin, v. 105, n. 1, p. 275-280, Jan. 1988.

105. VERMA, H. C., CHAPPERT, J., RAO, G. N. Quadrupole interaction at  $^{57}Fe$  in zirconium metal. **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 11, n.1, p. 45-57, July 1981.

106. SAWICKA, B., SAWICKI, J., MAYDELL-ONDRUSZ, E., LAZARSKI, S. Mössbauer spectroscopy of  $^{57}Fe$  implanted into metals. **Physica Status Solidi**, Berlin, v. 18, n. 2, p. K85-K89, Aug. 1973.

107. SILVA, E. G. da, COELHO, J. S., MANSUR, R. A. The effect of titanium on the stabilization of the  $\beta$ -Zr(Fe) phase. **Acta Metallurgica**, Elmsford, v. 30, n. 9, p. 1829-1833, Sept. 1982.
108. UNRUH, K. M., CHIEN, C. L. Magnetic properties and hyperfine interactions in amorphous Fe-Zr alloys. **Physical Review B**, Woodbury, v. 30, n. 9, p. 4968-4974, Nov. 1984.
109. MICHAELSEN, C., WAGNER, H. A., FREYHARDT, H. C. Mössbauer study of amorphous  $Zr_{100-x}Fe_x$  alloys. **Journal of Physics F**, Bristol, v. 16, n.1, p. 109-120, Jan. 1986.
110. FRIES, S. M., CHIEN, C. L., CRUMMENAUER, J., WAGNER, H.-G., GONSER, U. Mixed hyperfine interaction in amorphous Fe-Zr sputtered films in external magnetic field a  $^{57}Fe$  Mössbauer study. **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 27, n.1/4, p. 405-408, Feb. 1986.
111. Le CAËR, G., CADOGAN, J. M., BRAND, R. A., DUBOIS, J. M., GÜNTHERODT, H. J. Sign determination of the  $^{57}Fe$  quadrupole splitting in an amorphous  $Fe_{24}Zr_{76}$  alloy. **Journal of Physics F**, Bristol, v. 14, n. 5, p. L73-L78, May 1984.
112. PRZYBYLSKI, M., KROP, K., STOBIECKI, T., DARGEL-SULIR, L. Short range order in sputtered Fe-B and Fe-Zr films. **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 27, n. 1/4, p. 425-428, Feb. 1986.
113. KIAUKA, W., KEUNE, W. Mössbauer effect investigation of amorphous FeZr interlayers formed by solid state reaction. **Hyperfine Interactions**, Basel, v. 57, n.1/4, p. 1901-1905, July 1990.
114. BUSCHOW, K. H. J., SMIT, P. H. Magnetic and electrical transport properties of amorphous Zr-Fe alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 23, n. 1, p. 85-91, Mar. 1981.
115. FRIES, S. M., WAGNER, H.-G., GONSER, U., SCHLAPBACH, L., MONTIEL-MONTOYA, R. Mössbauer investigations of the changes in the magnetic properties of amorphous iron rich Fe-Zr alloys with hydrogenation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 45, n.2/3, p. 331-338, Nov. 1984.
116. YAMASHITA, H., YOSHIKAWA, M., FUNABIKI, T., YOSHIDA, S., ISOZUMI, Y. Surface structural rearrangement of amorphous  $Fe_{90}Zr_{10}$  and  $Fe_{83}B_{17}$  alloy powder by pulverization. **Journal of Materials Science Letters**,

London, v. 5, p. 1163-1165, 1986.

117. CHU, W. K., MAYER, J. W., NICOLET, M. A. **Backscattering spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.

118. CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Reading: Addison-Wesley, 1967.

119. GOLDANSKII, V. I., HERBER, R. H. (Eds)., **Chemical applications of Mössbauer spectroscopy**. New York: Academic Press, 1968.

120. AMARAL, L., VASQUEZ, A. **Notas do Laboratório Mössbauer**. Porto Alegre: Instituto de Física - UFRGS, 1984.

121. POWDER DIFFRACTION FILE. Pennsylvania: International Center for Diffraction Data, v. 1-45, 1985-1995.

122. MALAKHOVA, T. O., ALEKSEYEVA, Z. M. The Zr-Fe phase diagram in the range 20-40 at.% Fe and the crystalline structure of the intermetallic compound  $Zr_3Fe$ . **Journal of the Less-Common Metals**, Lausanne, v. 81, n. 2, p. 293-300, Oct. 1981.

123. CLEMENS, B. M., SCHAWARZ, R. B., JOHNSON, W. L. Amorphous zirconium-nickel films formed by solid state reactions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 61/62, p. 817-822, 1984.