

**ESTUDO DA ESTRUTURA E ORDEM LOCAL
DE PARTÍCULAS NANOCRISTALINAS
USANDO TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO,
ABSORÇÃO E ESPALHAMENTO
DE RAIOS-X.**

Denise Ribeiro dos Santos

*Este exemplar corresponde à redação final da tese de
Doutorado defendida por Denise Ribeiro dos Santos e
aprovada pela Comissão Julgadora.*

**ESTUDO DA ESTRUTURA E ORDEM LOCAL
DE PARTÍCULAS NANOCRISTALINAS
USANDO TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO, ABSORÇÃO
E ESPALHAMENTO DE RAIOS-X.**

13 de novembro de 1996,

Denise

DENISE RIBEIRO DOS SANTOS

Orientadora: Iris C. L. Torriani

Tese apresentada ao
Instituto de Física 'Gleb Wataghin',
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
para obtenção do título de
Doutor em Ciências

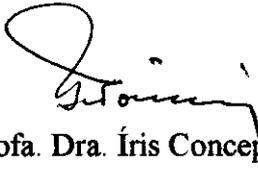
Área de Concentração:
Física da Matéria Condensada

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
1996

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
DENISE RIBEIRO DOS SANTOS

DATA: 12 / 07 / 96

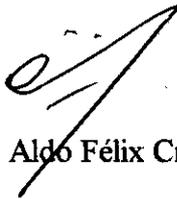
BANCA EXAMINADORA:



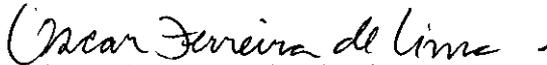
- Profa. Dra. Íris Concepcion Linares de Torriani (Orientadora)



- Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner



- Prof. Dr. Aldo Félix Craievich



- Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima



- Prof. Dr. Marcelo Knobel

ao Pedro,

com amor

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, dentre as quais algumas merecem destaque especial:

Profa. Dra. Iris Torriani, a quem dedico grande amizade e admiração, agradeço pela sugestão do tema, orientação e discussões.

Profa. Dra. Aline Ramos (CNRS - França e profa. visitante no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X - IFGW - UNICAMP) pela realização das medidas de EXAFS e parte das medidas de SAXS, e valorosa contribuição durante o período em que esteve no Brasil.

Prof. Dr. Marcelo Knobel por ter fornecido as amostras, pelo espírito de cooperação e discussões.

Prof. Dr. Oscar Lima, chefe do Grupo de Baixas Temperaturas IFGW - UNICAMP pelo uso do forno com temperatura controlada para os tratamentos térmicos. Todo o pessoal do grupo de baixas temperaturas, especialmente o Rubens e a Juliana, pelo fácil entendimento e pela ajuda na utilização do forno.

Todo o pessoal do Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X - IFGW - UNICAMP pela agradável convivência e apoio, em especial a Leide Passos Cavalcanti (minha priminha) e aos meus tios D. Janete e S. Severino, por toda a amizade, compreensão, apoio e carinho com que eles me acolheram.

Aos funcionários da Biblioteca do IFGW pela constante disposição em ajudar e competência.

Aos pessoal da Secretaria de Pós-Graduação do IFGW, pela dedicação e eficiência, sempre procurando diminuir os obstáculos para todos os alunos.

Agradeço ainda às instituições:

*Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq
FAEP-UNICAMP*

LURE -Laboratoire pour l'Utilization du Rayonnement Electromagnetique-França

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
Referências.....	6
CAPÍTULO 2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	7
(2.1) - A difração de raios-x no estudo do processo de cristalização de materiais nanocristalinos.....	7
(2.2) - Experimental.....	12
(2.2.1) - As amostras.....	12
(2.2.2) - Medidas de difração de raios-X.....	14
(2.3) - Resultados e Discussão.....	14
(2.3.1) - Tamanho médio de grão, \bar{L}.....	25
(2.3.2) - Microtensões internas, ϵ_{rms}.....	26
(2.3.3) - Fração volumétrica cristalina, V_{crf}.....	27
(2.3.4) - Parâmetro de rede, \bar{a}_θ.....	28
(2.3.5) - Posição relativa entre os máximos do pico cristalino e da banda amorfa, $\Delta(2\theta)$.....	28
(2.3.6) - Distribuição de tamanhos, $p(L)$.....	30
(2.3.7) - Porcentagem de silício, Si (% at.).....	31
Referências.....	40

CAPÍTULO 3 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X (XAS)	42
.....	
(3.1) Fundamentos, e relação com a estrutura local ao redor de um átomo.	42
.....	
(3.2) - Experimental.....	52
(3.3) Resultados e discussão.....	55
(3.3.1) - Padrão de Fe-BCC.....	58
(3.3.2) - Amostra nanocristalina.....	60
Referências.....	64
CAPÍTULO 4 - ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)	66
.....	
(4.1) - Causa e características do espalhamento a baixos ângulos.....	66
(4.1.1) - Aproximação de Guinier.....	70
(4.1.2) - Distribuição de tamanhos.....	71
(4.1.3) - Aproximação de Porod.....	72
(4.1.4) - Contraste de densidade eletrônica.....	74
(4.2) - Experimental.....	77
(4.2.1) Medidas de espalhamento para diferentes estágios de um tratamento térmico <i>in situ</i>.....	79
(4.2.2) - Medidas de espalhamento para as amostras amorfas...	80
(4.3) - Resultados e Discussão.....	85
(4.3.1) - Curvas de espalhamento em diferentes estágios de um tratamento térmico <i>in situ</i>.....	85
(4.3.2) - Espalhamento das amostras amorfas.....	89
(4.3.3) - Distribuição volumétrica de tamanhos, $D_v(R)$.....	93
Referências.....	99
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	101
APÊNDICE 1 - TRATAMENTO DE DADOS DE SAXS.....	104

RESUMO

Materiais que possuem uma microestrutura na escala dos nanômetros apresentam propriedades físicas e químicas diferentes daquelas do sólido em volume. O desenvolvimento de métodos de preparação e processamento destes materiais, visando obter nanoestruturas estáveis destinadas a estudos científicos de sistemas de baixa dimensionalidade ou sua aplicação tecnológica, é hoje um tema de grande interesse. Assim, é muito importante descobrir os métodos apropriados para estudar a evolução da microestrutura durante o processo de cristalização e crescimento, bem como a estrutura e composição final dos grãos e da componente interfacial.

Neste trabalho utilizamos as técnicas de difração de raios-x (DRX), espectroscopia de absorção de raios-x (EXAFS) e espalhamento de raios-x a baixos ângulos (SAXS) para analisar amostras amorfas e nanocristalinas em diferentes condições de preparação. O material estudado é a liga metálica de composição $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (% at.), produzida na forma de fitas amorfas através de resfriamento rápido a partir da mistura fundida. Com a aplicação conjunta destas três técnicas de análise estrutural foi possível acompanhar a evolução do material a partir do estado amorfo até o final da cristalização, para diferentes condições de preparação. A difração de raios-x foi fundamental na caracterização da estrutura nanocristalina formada após tratamento térmico, e o espalhamento a baixos ângulos veio a complementar essa análise pela comparação entre os estados amorfos iniciais. A análise do ordenamento local ao redor dos átomos de ferro (EXAFS) confirmou os resultados obtidos por DRX e SAXS.

A aplicação da técnica de SAXS no estudo de ligas metálicas não é comum devido às dificuldades de análise introduzidas por características inerentes desses materiais (sistemas bastante absorvedores, não diluídos, etc.). No caso da liga estudada esta técnica forneceu resultados importantes, pois pudemos verificar que as dimensões nanométricas e a alta fração volumétrica cristalina estão intimamente relacionadas com uma distribuição de agregados atômicos já presentes no estado amorfo inicial, que pode ser variada controlando-se a taxa de resfriamento.

A combinação de métodos de análise utilizada neste trabalho mostrou-se eficiente no estudo de parâmetros estruturais, dimensionais e composicionais desta liga metálica nanocristalina. Comprovamos que a complementaridade dos resultados obtidos destas três técnicas otimizou a caracterização estrutural do material estudado e que esta metodologia é adequada para determinar a microestrutura de sistemas de baixa dimensionalidade.

ABSTRACT

Materials with a nanometer-scale microstructure can have unusual physical and chemical properties. The development of methods to prepare and process these materials obtaining stable nanoscale structures suitable for scientific studies of low dimensional systems or technological applications, is today a major challenge. For this reason, it is very important to find the appropriate techniques to study the evolution of the microstructure during the crystallization and grain growth, as well as the structure and final composition of the crystallites and the grain boundary interface.

In this work, three techniques of structural analysis, X-Ray diffraction (XRD), X-Ray absorption spectroscopy (EXAFS) and small angle X-Ray scattering (SAXS), have been used to study amorphous and nanocrystalline samples obtained with different growth parameters. The material studied was the metallic alloy $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (at. %), grown as amorphous ribbons by rapid quenching from the melt. With the combined use of the aforementioned methods, the crystallization process was studied from the initial amorphous state up to its final nanocrystalline stage. X-Ray diffraction analysis was fundamental for the characterization of the crystalline structure obtained after thermal treatment. Small angle scattering experiments complemented these results through the investigation of amorphous samples produced with different quenching rates. The local order around the Fe atoms was studied using EXAFS and confirmed the information obtained by the previous methods. It must be mentioned that the use of transmission experiments is somewhat hindered in metallic alloys by high absorption and, in the case of SAXS, by the fact that these are dense systems of non-identical scatterers. In the case of the Fe alloy studied, this technique led to important results, since it proved that the dimensions of the nanocrystalline particles and the high crystalline volumetric fraction in the annealed samples are directly related to a distribution of atomic aggregates already present in the initial amorphous state, which can be varied by controlling the quenching rate.

The combination of analytical methods used in this work proved to be efficient in the study of structural, dimensional and compositional parameters of this nanocrystalline alloy, rendering complementary results which optimized its characterization. This is a very adequate methodology that can be successfully used to study the microstructure of low dimensional systems.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Materiais nanocristalinos são formados por pequenos cristais, de dimensões de algumas dezenas de nanômetros, e uma fração significativa de átomos entre os grãos [1]. Estas características fazem com que suas propriedades sejam diferentes, e normalmente superiores, às dos materiais policristalinos convencionais (que apresentam grãos com dimensões maiores que 100 nm)[2].

Existem diversos métodos químicos, físicos e mecânicos para a produção de materiais nanocristalinos, entre eles a síntese a partir de precursores atômicos ou moleculares (deposição química a partir do vapor; precipitação química) e a síntese a partir de precursores de volume (atrito mecânico; cristalização a partir do estado amorfo)[2].

Estruturalmente, estes materiais consistem em uma componente cristalina, formada por todos os átomos localizados na rede dos grãos cristalinos, e uma componente interfacial (ou amorfa) composta por todos os átomos localizados na interface entre os grãos. Essa estrutura é mostrada esquematicamente na figura 1.

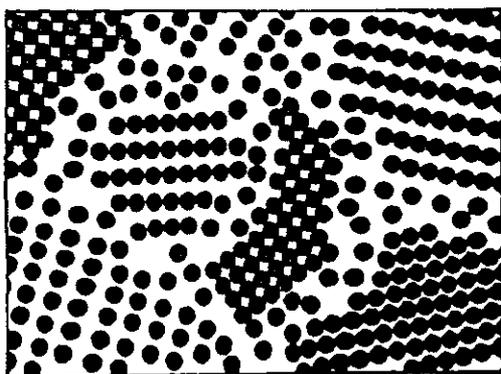


Figura 1 - Modelo da estrutura atômica de um material nanocristalino bidimensional.

Na caracterização estrutural de um material nanocristalino podemos destacar alguns fatores de grande importância:

1. O número de fases cristalinas presentes.

2. A estrutura e composição atômica da(s) fase(s) cristalina(s).
3. A ordem local em torno de cada espécie atômica.
4. A composição da fase amorfa.
5. A proporção entre as componentes cristalina e amorfa (frações volumétricas).
6. A evolução da composição e da fração volumétrica de cada componente durante a formação do estado nanocristalino.
7. A forma e o tamanho médio dos grãos cristalinos.
8. A distribuição de tamanhos de grão no material.
9. O grau de textura ou orientação preferencial na rede cristalina dos grãos.
10. A ordem de grandeza dos defeitos e distorções na rede cristalina.

Através destes fatores é possível estudar também a influência dos processos de produção no estado nanocristalino final, avaliando em detalhe o papel de cada parâmetro de controle destes processos. Na cristalização a partir do estado amorfo, por exemplo, podemos citar os seguintes parâmetros de controle:

1. Amorficidade inicial.
2. Temperatura e tempo de tratamento térmico.
3. Composição atômica do amorfo inicial.

Assim, a caracterização estrutural dos materiais nanocristalinos já conhecidos é um passo importante para a criação de novos materiais, com novas propriedades químicas, eletrônicas, magnéticas, mecânicas e ópticas, e suas correspondentes aplicações tecnológicas.

Entre as técnicas experimentais apropriadas para fazer essa caracterização estão a difração de raios-x (DRX), o espalhamento de raios-x a baixos ângulos (SAXS) e de neutrons (SANS), a espectroscopia de absorção de raios-x (XAS), e as microscopias eletrônica de transmissão (TEM) e de tunelamento (STM)^[2]. No que diz respeito à observação da forma e tamanho das partículas e a estrutura das interfaces, a microscopia eletrônica de alta resolução é bastante eficaz. Por outro lado, as técnicas de difração, espalhamento e absorção de raios-x possuem a vantagem de fornecer informações estatisticamente significativas sobre a estrutura atômica da amostra, uma vez que os

espectros resultam de uma média sobre toda a região banhada pelo feixe incidente, onde o número de partículas pode facilmente ultrapassar 10^{12} .

Neste trabalho utilizamos a combinação das técnicas de difração de raios-x, espectroscopia de absorção de raios-x, e espalhamento de raios-x a baixos ângulos para realizar uma análise completa da estrutura e do mecanismo de formação de um material nanocristalino obtido por cristalização do estado amorfo. Acompanhamos a evolução deste material desde diferentes estados amorfos até a formação em escala nanométrica de regiões cristalinas com estrutura e composição definida. O material em questão é uma liga metálica do tipo Fe-Si-B com pequenas adições de Cu e Nb, que após 1 hora de tratamento térmico a 540°C passa a apresentar excelentes propriedades magnéticas doces^[3,4].

Em termos de aplicações tecnológicas, os materiais magnéticos são divididos de acordo com a sua resposta ao estímulo de um campo externo, isto é, basicamente de acordo com a forma da sua curva de histerese. Um material magneticamente duro é caracterizado por um alto campo coercivo, baixa magnetização de saturação e altas perdas magnéticas. São os ímãs permanentes, utilizados em diversas áreas como altofalantes, motores DC e microinformática. Por outro lado, os materiais magneticamente doces ou moles são materiais de fácil magnetização, caracterizados por baixos campos coercivos e baixa dissipação, além de apresentarem alta permeabilidade magnética, alta magnetização de saturação e uma magnetostricção muito baixa (quase nula). Estas características são importantes para a confecção de núcleos de transformadores, cabeças de gravação magnética, filtros de ruído em circuitos eletrônicos, e outras aplicações onde seja necessária uma resposta rápida ao estímulo de um campo magnético externo.

As ligas amorfas do tipo metal-metal de transição, especialmente aquelas à base de Fe e Co, são a muitos anos objeto de estudos devido às propriedades magnéticas que apresentam. O estudo dessas ligas vem acompanhando o progressivo desenvolvimento de técnicas de solidificação rápida da fase líquida, que permitem manter a desordem a longo alcance. O desenvolvimento de grãos cristalinos resulta em geral na deterioração

das propriedades magnéticas doces, porém a cristalização parcial de certas ligas amorfas ricas em Fe pode dar origem a materiais cujas características correspondem a uma combinação das melhores propriedades doces das ligas amorfas ricas em Fe e em Co.

No caso da liga amorfa de composição nominal $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (% at.) o surgimento das propriedades magnéticas de interesse está diretamente relacionado com as mudanças estruturais causadas pelo tratamento térmico. Esse material foi denominado FINEMET, fazendo alusão a uma fina microestrutura metálica que, observada ao microscópio eletrônico, é composta por grãos aproximadamente esféricos de dimensões nanométricas, distribuídos em uma matriz amorfa. Vários estudos surgiram nestes últimos anos procurando esclarecer a formação desta estrutura nanocristalina e a sua correlação com as propriedades magnéticas doces observadas, gerando uma vasta bibliografia a respeito desse novo material. Diversas técnicas experimentais foram empregadas para estudar a função de cada elemento na formação da microestrutura nanocristalina. A cristalização de ligas com diferentes porcentagens atômicas foi analisada através de difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia Mössbauer, microscopia de campo iônico e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução^[5-17].

Nosso trabalho veio a esclarecer alguns pontos em aberto sobre a estrutura deste material, que ainda hoje causam controvérsia entre vários autores. Os resultados reportados na literatura concordam quanto à formação de grãos cristalinos de Fe-Si com dimensões da ordem de 10 nm, embora existam muitas discrepâncias sobre as frações volumétricas formadas e sobre a porcentagem de silício presente nos cristais. A adição combinada das pequenas quantidades de Cu e Nb é responsável pela coexistência entre a fase nanocristalina e a matriz amorfa em uma larga faixa de temperaturas^[16], embora ainda restem dúvidas sobre o papel destes elementos no mecanismo de formação do material nanocristalino. Não se sabe também ao certo como o boro participa do processo de cristalização. Alguns autores afirmam que o boro entra como elemento substitucional ou intersticial na rede cristalina de Fe-Si^[3,7]. Existe ainda

uma controvérsia relacionada com a presença ou não de compostos Fe-B no material cristalizado^[11,12,18,19]. A presença desses compostos levaria à deterioração das propriedades magnéticas doces da liga^[20].

Esta tese está dividida em capítulos correspondentes a cada uma das técnicas experimentais utilizadas, sendo que cada capítulo contém uma breve introdução teórica, uma descrição do procedimento experimental, resultados, discussões e bibliografia. A técnica de DRX permitiu caracterizar a estrutura e a composição da fase cristalina, a dimensão média e a função distribuição de tamanhos dos grãos cristalinos e ainda a extensão das microtensões internas causadas por defeitos presentes na rede. A técnica de EXAFS, por outro lado, permitiu estudar a vizinhança local em torno dos átomos de ferro. A técnica de SAXS permitiu detectar a presença de segregações atômicas nas amostras ainda no estado amorfo.

Referências

- [1] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 33 (4) 223, (1989).
- [2] "Fundamental Properties of Nanostructured Materials", D. Fiorani and G. Sberveglieri Editors, World Scientific, London, 1994.
- [3] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 64 (10), 6044 (1988).
- [4] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, T. Yamane and H. Sugihara, *J. Appl. Phys.* 64 (10), 6047 (1988).
- [5] N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L1820 (1989).
- [6] Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, *IEEE Transl. J. Magn. in Japan* 5, 530 (1990).
- [7] M. Fujinami, Y. Hashiguchi and T. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L477 (1990).
- [8] M. Müller, N. Mattern, L. Ilgen, *Jour. Magn. Magn. Mater.* 112, 263 (1992).
- [9] K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue and T. Sakurai, *Surf. Sci.* 266, 385 (1992).
- [10] F. van Bouwein, J. Sietsma, C. D. de Haan and A. van den Beukel, *Appl. Phys. Lett.* 61, 2536 (1992).
- [11] J. Jiang, *J. Non-Cryst. Sol.* 135, 265 (1991).
- [12] G. Hampel, A. Pundt and J. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter* 4, 3195 (1992).
- [13] U. Köster, U. Schünemann, M. Blank Bewersdorf, S. Brauer, M. Sutton and G. B. Stephenson, *Mater. Sci. Eng.* A133, 611 (1991).
- [14] T. H. Noh, W. K. Pi, H. J. Kim and I. K. Kang, *J. Appl. Phys.* 69 (8), 5921 (1991).
- [15] M. Knobel, D. R. dos Santos, I. L. Torriani and R. S. Turtelli, *Nanostructured Materials* 2, 399 (1993).
- [16] A. Danzig and N. Mattern, *Phys. Stat. Sol. (a)* 147, 335 (1995).
- [17] N. Mattern *et al.*, *Nanostruct. Mater.* 6 (5), 625 (1995).
- [18] G. Pundt, G. Hampel and J. Hesse, *J. Phys. B - Condens. Matter* 87, 65 (1992).
- [19] Y. Z. Zhang, H. J. Jin and G. K. Xu, *Hyperfine Interactions* 69, 565 (1991).
- [20] Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, *Mat. Sci. Eng.* A133, 176 (1991).

CAPÍTULO 2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

(2.1) A difração de raios-x no estudo do processo de cristalização de materiais nanocristalinos.

O espectro de raios-x típico de materiais nanocristalinos consiste em picos de Bragg (alargados), provenientes da componente cristalina, e uma banda larga proveniente da componente amorfa. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg identificam a estrutura, a composição e o grau de textura da(s) fase(s) cristalina(s). A fração volumétrica cristalina é estimada pela razão entre a área subtendida pelos picos cristalinos e a área total, que inclui o halo amorfo. A largura dos picos está relacionada com a cristalinidade do material, isto é, com os tamanhos de grão e as distorções na rede.

Estas informações podem ser obtidas a partir dos espectros experimentais de várias maneiras, desde as mais simples até as mais elaboradas. É muito comum encontrar-se na literatura parâmetros de rede determinados a partir da posição de um único pico de Bragg, tamanhos de grão obtidos a partir da largura a meia-altura de um pico ou então a composição atômica de uma solução sólida metálica obtida aplicando-se a lei de Vegard, que não é estritamente válida nesse caso^[1]. Estes métodos diretos fornecem boas estimativas, embora sujeitas a erros que poderiam ser evitados aplicando-se métodos mais elaborados, como o método de Rietveld e o método de Warren-Averbach, conforme comentamos a seguir.

O método de Rietveld^[2,3] baseia-se na simulação teórica do espectro completo de DRX a partir de um modelo onde assume-se a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. O espectro simulado é ajustado ao espectro experimental num procedimento numérico onde são refinados vários parâmetros estruturais (parâmetro de rede; orientação preferencial; fator de temperatura) além de parâmetros que refletem as condições experimentais (geometria utilizada; posicionamento incorreto

da amostra, etc.). A confiabilidade dos parâmetros estruturais obtidos dessa maneira é muito maior, pois utiliza-se o espectro experimental completo, em vez de um único pico de Bragg.

Utilizada comumente por ser de aplicação simples, a fórmula de Scherrer^[4] relaciona a largura a meia-altura β de um pico de difração com o tamanho médio dos grãos cristalinos na direção perpendicular ao conjunto de planos difratantes, \bar{D}_{hkl} :

$$\bar{D}_{hkl} \cong \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta_{hkl})} \quad [2.1]$$

onde λ é o comprimento de onda e $2\theta_{hkl}$ é a posição do pico (hkl).

Essa fórmula não considera o efeito de possíveis distorções na rede cristalina, pois assume que o alargamento do pico é devido unicamente à pequena dimensão dos cristais. Nos casos em que essa hipótese se confirma, o tamanho médio não depende da ordem de difração. Para essa aplicação a largura B do pico experimental é corrigida quanto ao efeito instrumental medindo-se a largura b de um pico de uma amostra padrão e usando-se relações que assumem determinadas formas analíticas para os perfis de difração, os quais raramente correspondem aos perfis observados experimentalmente:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (\text{perfis gaussianos})$$

$$\beta = B - b \quad (\text{perfis lorentzianos})$$

Com relação à distribuição de tamanhos, deve-se observar que o cálculo do tamanho médio de grão a partir da largura a meia-altura do pico pode superestimar o valor real, pois os grãos maiores dão uma forte contribuição à intensidade, enquanto que os grãos menores apenas alargam a base do pico. Por outro lado, a presença de distorções em quantidade significativa causa um alargamento adicional da linha de difração. Considerando esse alargamento, o tamanho efetivo das regiões cristalinas é menor que a dimensão externa (ou "tamanho real") dos grãos.

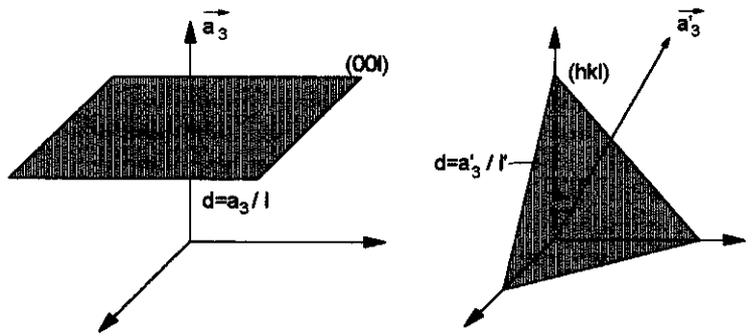
O método de Warren-Averbach (WA) ou método das Transformadas de Fourier^[5] é mais abrangente pois fornece o tamanho médio dos grãos cristalinos, as microtensões internas provocadas por distorções na rede e ainda a função distribuição de tamanhos dos nanocristais. Neste método, o perfil de um pico experimental é descrito

pelos coeficientes da sua transformada de Fourier, sendo que a análise utiliza pelo menos duas ordens de difração de uma determinada reflexão (hkl). A correção do efeito instrumental é feita por deconvolução, e para isso a função instrumental é descrita pelos picos correspondentes de uma amostra padrão, medidos sob as mesmas condições experimentais. A seguir apresentamos uma breve descrição do método WA, pois uma descrição detalhada pode ser encontrada em alguns livros fundamentais^[6,7].

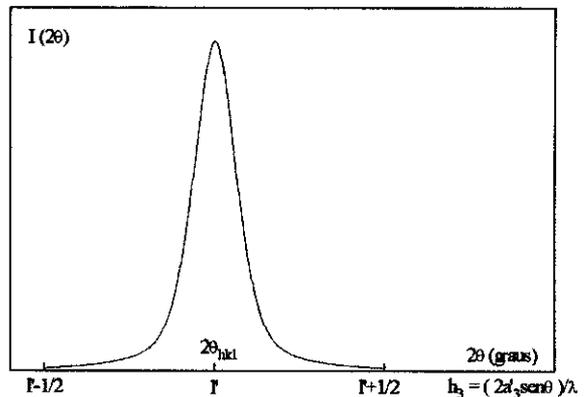
Primeiro, observamos que uma reflexão (hkl) pode ser tratada matematicamente como se fosse uma reflexão (00l'), trocando-se os vetores base da cela unitária ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) por uma base fictícia na qual o vetor \vec{a}'_3 é perpendicular aos planos de difração e com módulo $a'_3 = l' d_{hkl}$, onde d_{hkl} é a distância interplanar real (figura 2.1a). Na difração por cristais muitos pequenos, o ponto (hkl) da rede recíproca passa a ser descrito pelos valores h_1, h_2 e h_3 , variáveis contínuas em torno dos inteiros h, k e l. Assim, o índice de Miller fictício $l' = (2a'_3 \text{sen} \theta_{hkl}) / \lambda$ é substituído pela variável $h_3 = (2a'_3 \text{sen} \theta) / \lambda$ (veja figura 2.1b).

Figura 2.1

a) Correspondência entre uma reflexão (00l) real e uma reflexão (00l') fictícia.



b) Intensidade difratada $I(2\theta)$ e correspondência com as quantidades fictícias h_3, l' e a'_3 .



No tratamento teórico proposto por Warren e Averbach, cada pequeno cristal é considerado como colunas de celas unitárias empilhadas na direção perpendicular aos planos difratantes, e usando as quantidades fictícias l' e a'_3 encontra-se que a intensidade difratada é proporcional a uma série de Fourier na variável h_3 :

$$I(2\theta) \propto \sum_n A_n \cos(2\pi n h_3) + B_n \sin(2\pi n h_3) \quad [2.2]$$

Em geral, os efeitos de tamanho de grão e distorção na rede causam um alargamento simétrico no pico de difração. Assim, os coeficientes B_n se anulam e os coeficientes A_n contém toda a informação, que pode ser obtida a partir das expressões:

$$\ln(A_n) = \ln(A_n^s) - 2\pi^2 l'^2 r^2 \langle \varepsilon_n^2 \rangle \quad [2.3]$$

$$\lim_{n \rightarrow 0} A_n^s = I - \left(\frac{na'_3}{L}\right) \quad [2.4]$$

onde \bar{L} é o tamanho médio efetivo na direção \bar{a}'_3 e $\langle \varepsilon_n^2 \rangle$ é a média quadrática das microtensões internas nessa direção (definidas como $\varepsilon_n = \frac{\Delta L}{L}$), sendo essa média calculada sobre uma distância $L = na'_3$. Deste ponto em diante vamos nos referir a essa quantidade como $\varepsilon_{rms} = \sqrt{\langle \varepsilon_n^2 \rangle}$, ou seja, a raiz da tensão quadrática média. De acordo com a equação [2.3] a curva $\ln(A_n)$ em função de l'^2 é uma reta cuja inclinação fornece ε_{rms} e cuja extrapolação para $l'=0$ fornece A_n^s . Para determinar essa reta é preciso encontrar os coeficientes A_n de pelo menos duas ordens de difração, l' e $l'+1$.

Dados os coeficientes A_n^s , obtém-se \bar{L} através da tangente inicial da curva A_n^s versus $L = na'_3$ (equação [2.4]). A distribuição de tamanhos de grão é determinada a partir da derivada segunda dessa curva:

$$p(L) = \bar{L} \left(\frac{d^2 A_n^s}{dL^2} \right)_{L=na'_3} \quad [2.5a]$$

O valor $p(L)dL$ corresponde à fração de colunas de comprimento entre L e $L+dL$ na direção perpendicular aos planos difratantes, ou seja, $p(L)$ é uma função distribuição de cordas nessa direção. Uma expressão semelhante dá a distribuição volumétrica de cordas, $p_v(L)$:

$$p_v(L) = L \left(\frac{d^2 A_n^s}{dL^2} \right)_{L=na'_3} \quad [2.5b]$$

É importante notar que, já que se referem a cordas, essas quantidades dependem não apenas da distribuição real de tamanhos como também da forma dos cristalitos e dos índices da reflexão (hkl).

A determinação de $p(L)$ é normalmente muito imprecisa devido aos efeitos de superposição e/ou de terminação dos picos experimentais na transformada de Fourier numérica, mas este problema pode ser contornado fazendo-se medidas com boa precisão e ajustando aos picos experimentais funções que admitam transformada de Fourier analítica.

Neste capítulo, fazemos uma análise estrutural detalhada do material nanocristalino obtido a partir da liga metálica amorfa $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$. O método de Rietveld foi aplicado para avaliarmos o grau de orientação preferencial nos grãos cristalinos e para uma medida precisa do parâmetro de rede, o qual foi utilizado na determinação da composição atômica dos nanocristais. Após um pré-tratamento específico nos picos experimentais, a intensidade da componente cristalina foi utilizada na análise WA para a determinação do tamanho médio de grão, microtensões internas e função distribuição de tamanhos. Medidas de tamanho médio a partir da largura a meia-altura são apresentados apenas para efeito de comparação. A cinética de cristalização do material é avaliada comparando-se os resultados após diferentes tempos de tratamento térmico. Os resultados permitem ainda avaliar a influência do estado amorfo inicial no material nanocristalino formado após tratamento térmico.

(2.2) - Experimental

(2.2.1) - As amostras

As amostras utilizadas neste trabalho são ligas metálicas amorfas produzidas no Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris (Torino, Itália), e obtidas através do professor Marcelo Knobel. A técnica de preparação é denominada melt-spinning, e consiste basicamente em preparar uma mistura na proporção atômica desejada ($\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$), elevá-la à temperatura de fusão e em seguida deixá-la escorrer (com fluxo planar contínuo, e em atmosfera controlada) sobre a superfície de um cilindro giratório resfriado, onde se solidifica na forma de fitas metálicas. Através do resfriamento rápido a estrutura atômica é congelada num estado desordenado semelhante ao estado vítreo, motivo pelo qual a liga amorfa é comumente denominada "glassy metal".

Com a intenção de fazer um estudo sistemático sobre a influência da amorficidade inicial na microestrutura resultante após tratamento térmico, fitas amorfas foram produzidas com 4 taxas de resfriamento diferentes, variando-se a velocidade periférica do cilindro entre 25 e 32 m/s. As quatro fitas precursoras foram denominadas A, B, C e D em ordem decrescente de taxa de resfriamento (TR).

Vários pedaços retirados de uma mesma fita precursora foram submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera de argônio a temperaturas de 540 e 570°C por diferentes tempos (20, 40 e 60 minutos). Para evitar transientes de temperatura, cada amostra foi inserida rapidamente em um forno com temperatura pré-estabilizada e, após o tratamento térmico, retirada rapidamente e resfriada à temperatura ambiente.

Os tratamentos térmicos não foram acumulativos, isto é, cada tratamento foi realizado em um pedaço diferente da fita amorfa precursora. Considerando que as propriedades estruturais podem não ser completamente homogêneas a longo do comprimento da fita amorfa, alguns tratamentos térmicos (TT) foram repetidos para dois pedaços diferentes da mesma fita precursora (denominados L1 e L2). Pode-se esperar ainda diferenças resultantes de pequenas variações nos tratamentos térmicos repetidos.

A densidade $\rho = 7,30 \pm 0,90 \text{ g/cm}^3$ foi determinada para uma amostra da série B, de massa $m = (2,12 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ g}$. Na tabela 2.1 vemos que as amostras resfriadas mais rapidamente (série A) possuem espessura maior do que as amostras B, o que não corresponde ao que se poderia esperar. Isso pode estar ligado ao fato de que as amostras da série A possuem pequenos orifícios, visíveis a olho nu. Estes orifícios são alongados, sendo que a sua dimensão maior coincide com a direção longitudinal da fita (figura 2.a).

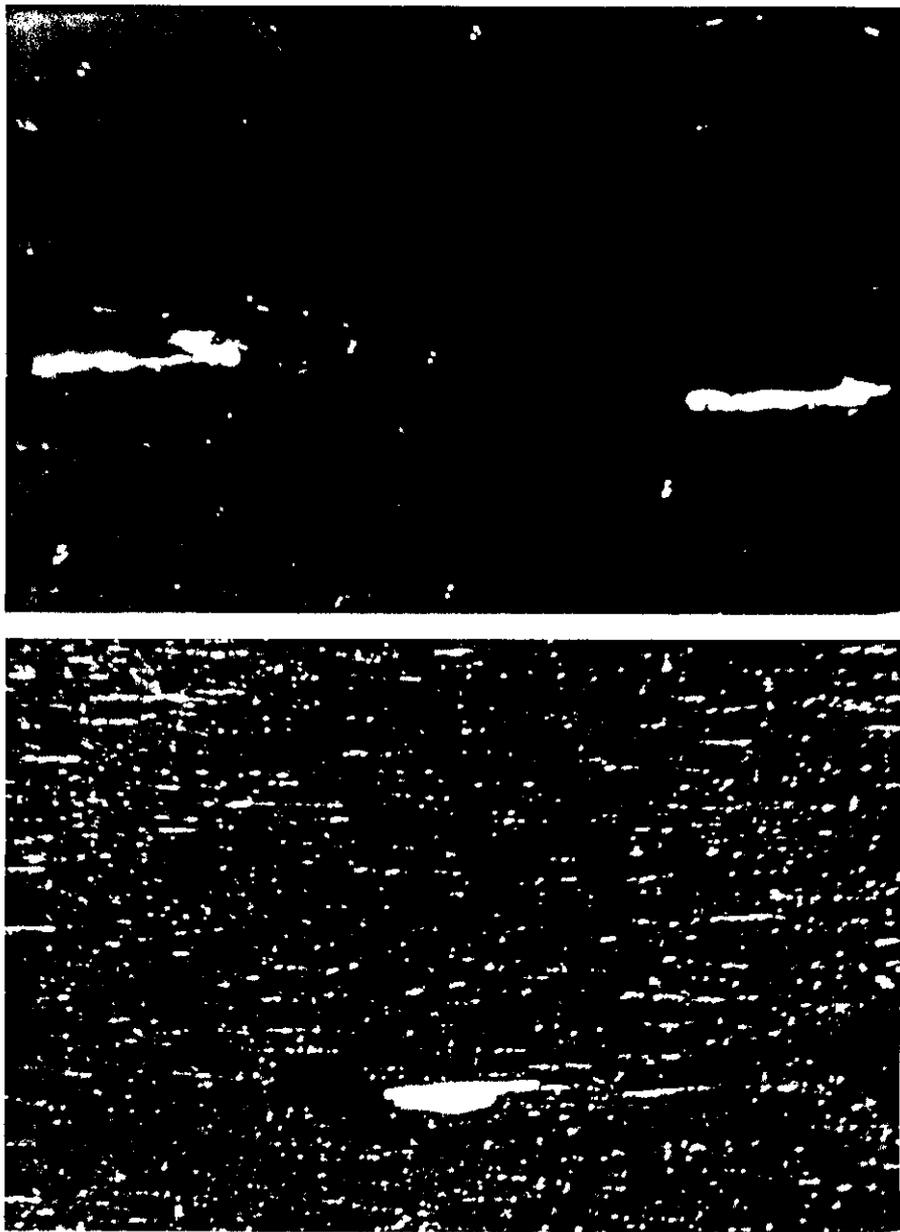


Figura 2.a - Microscopia óptica de amostras da série A, observadas com luz refletida e luz transmitida. As grandes e alongadas regiões claras são orifícios, enquanto que as manchas menores correspondem a imperfeições na superfície da fita.

Tabela 2.1 - Quatro séries de amostras amorfas da liga $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ foram produzidas variando-se a velocidade periférica do cilindro de resfriamento. As séries, denominadas A, B, C e D em ordem decrescente de taxa de resfriamento, apresentaram diferentes espessuras.

taxa de resfriamento	velocidade periférica	espessura média	desvio padrão	nº de amostras
TR (série)	v_p (m/s)	x (μm)	σ_x (μm)	n
A	32	21,9	0,39	13
B	29	14,0	0,12	13
C	27	25,4	0,13	7
D	25	34,5	0,69	4

(2.2.2) - Medidas de difração de raios-X

Os espectros de DRX foram medidos na geometria Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) utilizando-se um gerador de anodo rotatório Rigaku RU200 operando a 40 kV / 80 mA. A radiação $K\alpha$ do alvo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) foi selecionada por um monocromador de cristal curvo de LiF(200), posicionado na direção do feixe difratado para eliminar a fluorescência do ferro presente nas amostras. Detalhes adicionais sobre as condições de medida das duas ordens de difração utilizadas na análise WA são apresentadas especificamente na figura 2.6.

(2.3) - Resultados e Discussão

As amostras não tratadas apresentam espectros típicos de um material amorfo, com uma banda de largura a meia-altura $\beta \cong 3,9^\circ$ localizada em $2\theta \cong 44,5^\circ$. Os picos correspondentes à fase cristalina tornam-se gradualmente visíveis à medida que aumenta o tempo de tratamento térmico. A figura 2.2 mostra a evolução da intensidade observada experimentalmente ao longo de um TT a 540°C . Observa-se um aumento da intensidade e uma redução na largura do pico, o que indica o crescimento da fase cristalina. Simultaneamente ocorre um deslocamento na posição de $44,5^\circ$ (no estado amorfo) para $45,2^\circ$ (após uma hora de tratamento térmico) indicando uma mudança na composição atômica das fases cristalina e amorfa durante a formação dos nanocristais. Essas indicações são confirmadas pelos resultados quantitativos discutidos mais adiante.

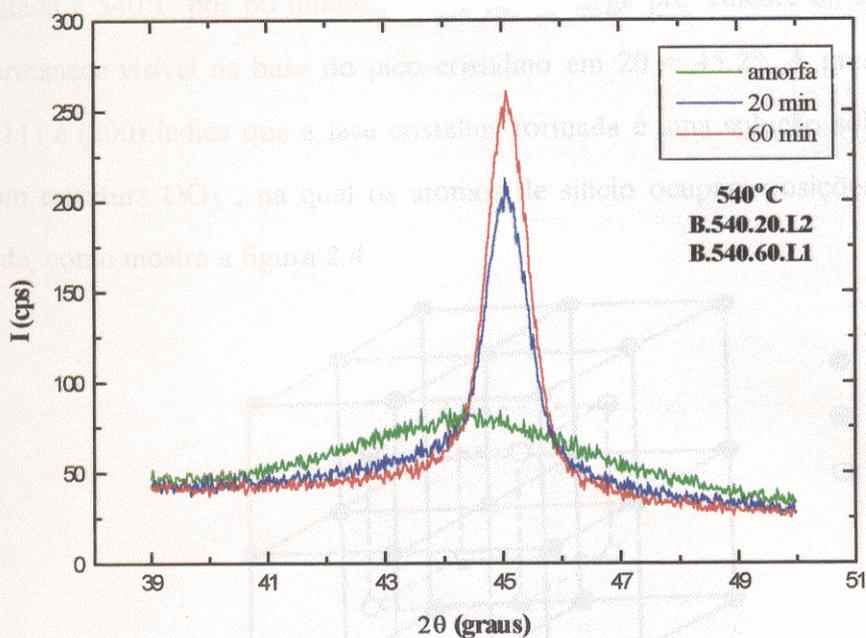


Figura 2.2 - Evolução do pico de difração para amostras da série B tratadas a 540°C por diferentes tempos.

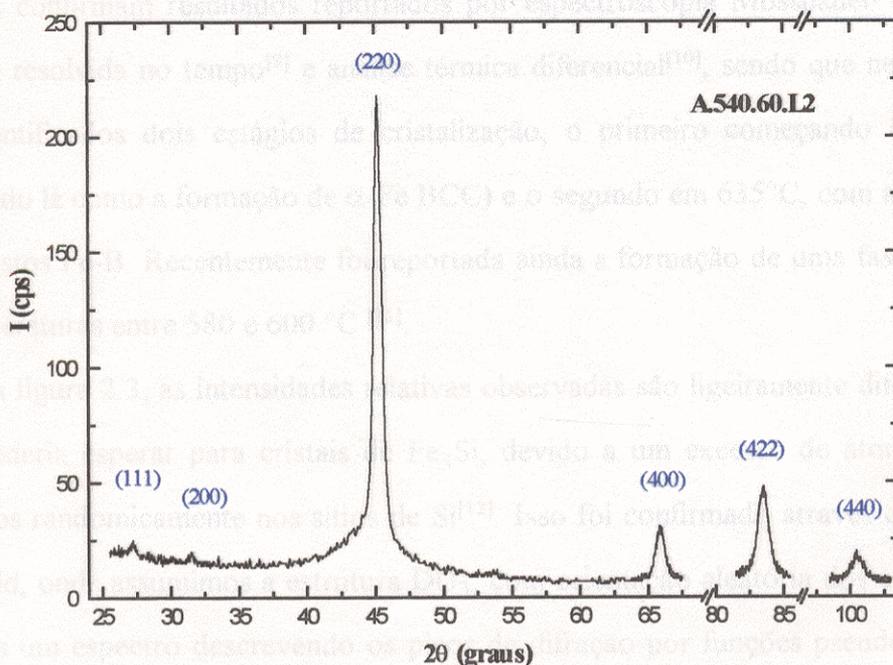


Figura 2.3 - Espectro completo de difração de uma amostra da série A tratada a 540°C por 60 minutos. A fase cristalina é uma solução sólida ordenada Fe-Si (DO_3) com parâmetro de rede $a_0 = 5,671 \pm 0,001 \text{ \AA}$ sem orientação preferencial, conforme determinamos através do método de Rietveld.

A figura 2.3 mostra um espectro de difração característico de uma amostra tratada a 540°C por 60 minutos. Uma banda larga proveniente da fase amorfa residual permanece visível na base do pico cristalino em $2\theta = 45,2^\circ$. A presença das reflexões (111) e (200) indica que a fase cristalina formada é uma solução sólida ordenada Fe-Si com estrutura DO_3 , na qual os átomos de silício ocupam posições substitucionais na rede, como mostra a figura 2.4.

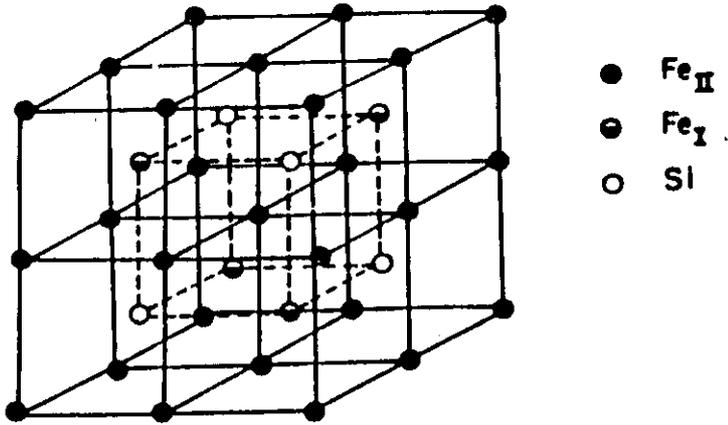


Figura 2.4 - Cella unitária e identificação dos sítios para o Fe₃Si

Em nenhuma amostra foi observada a presença de outras fases cristalinas. Nossos resultados confirmam resultados reportados por espectroscopia Mössbauer^[8], difração de raios-x resolvida no tempo^[9] e análise térmica diferencial^[10], sendo que neste último foram identificados dois estágios de cristalização, o primeiro começando em 530°C (identificado lá como a formação de α -Fe BCC) e o segundo em 635°C, com a formação de compostos Fe-B. Recentemente foi reportada ainda a formação de uma fase Cu-FCC para temperaturas entre 580 e 600 °C^[11].

Na figura 2.3, as intensidades relativas observadas são ligeiramente diferentes do que se poderia esperar para cristais de Fe₃Si, devido a um excesso de átomos de Fe distribuídos randomicamente nos sítios de Si^[12]. Isso foi confirmado através do método de Rietveld, onde assumimos a estrutura DO_3 , com orientação aleatória dos cristalitos e simulamos um espectro descrevendo os picos de difração por funções pseudo-Voigt^[13] (definidas como a combinação linear de uma gaussiana e uma lorentziana):

$$I(x) = I_0 \left[\eta e^{-(\ln 2)x^2} + (1 - \eta) \frac{1}{1 + z^2} \right] \quad \text{com} \quad z = \frac{2(x - p)}{\beta} \quad [2.6]$$

O espectro simulado foi ajustado ao espectro experimental variando-se diversos parâmetros: fator de escala; largura a meia-altura (β) e parâmetro de mistura (η) da função pseudo-Voigt; parâmetro de rede (a_0); deslocamento da amostra e fator de temperatura. Um ajuste muito bom foi obtido para $a_0 = 5,671 \pm 0,001 \text{ \AA}$, sendo que as intensidades teóricas e experimentais coincidem perfeitamente, ou seja, de fato não há uma orientação cristalográfica preferencial.

O parâmetro de rede e a composição atômica de uma solução sólida metálica estão intimamente relacionados entre si, como mostra a figura 2.5 para cristais de Fe-Si. Nesta figura temos entre 15 e 23 % at. Si uma região linear, dada pela relação:

$$\% \text{ at. Si} = 1438,8 - 250,0 a_0 \quad [2.7]$$

Utilizando o parâmetro de rede determinado através do método de Rietveld, encontramos para os cristais Fe-Si a composição $21,1 \pm 0,7 \%$ at. Si. Esse resultado concorda com valores da literatura obtidos de maneira semelhante^[12], porém discutiremos sua validade na seção seguinte à luz do comportamento sistemático da porcentagem de silício e da fração cristalina para o conjunto de amostras.

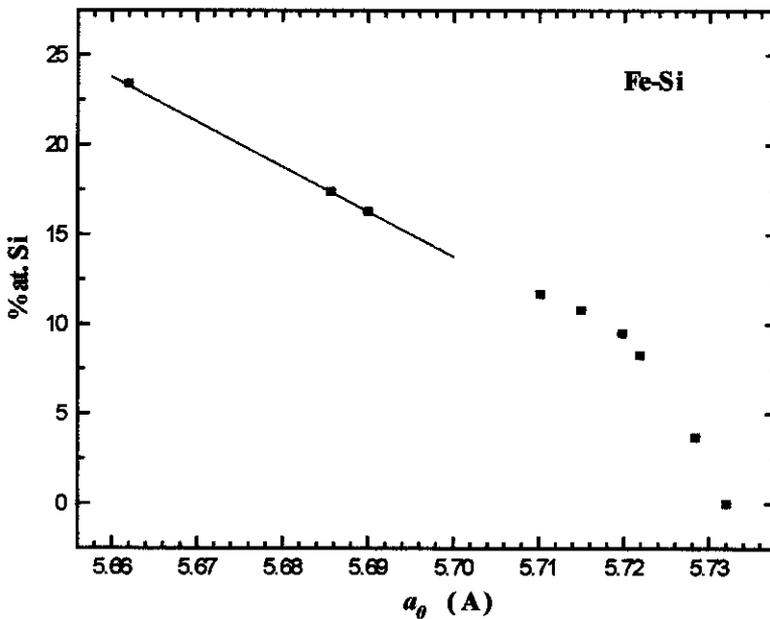


Figura 2.5 - Relação entre o parâmetro de rede (a_0) e a porcentagem atômica de silício (% at. Si) na solução sólida Fe-Si. Os pontos são valores tabelados na literatura^[14] e a linha sólida corresponde à equação [2.7].

As reflexões (220) e (440) foram medidas cuidadosamente para a análise de Transformadas de Fourier, como ilustra a figura 2.6 para uma das amostras.

Cada pico experimental foi submetido a um tratamento prévio, passando por um smoothing, subtração do background e correção de Rachinger^[6,7,15] eliminado assim a assimetria causada pela contribuição da componente $K\alpha_2$ da radiação incidente.

O pico (220) apresentava ainda uma assimetria residual devido à componente amorfa. As componentes superpostas foram separadas através de ajuste de curvas, assumindo novamente perfis pseudo-Voigt (equação 2.6), e a componente cristalina foi utilizada para a análise WA. Para a correção dos efeitos instrumentais usamos os picos mais próximos de uma amostra padrão de alumina com tamanho de grão controlado (1 μ m).

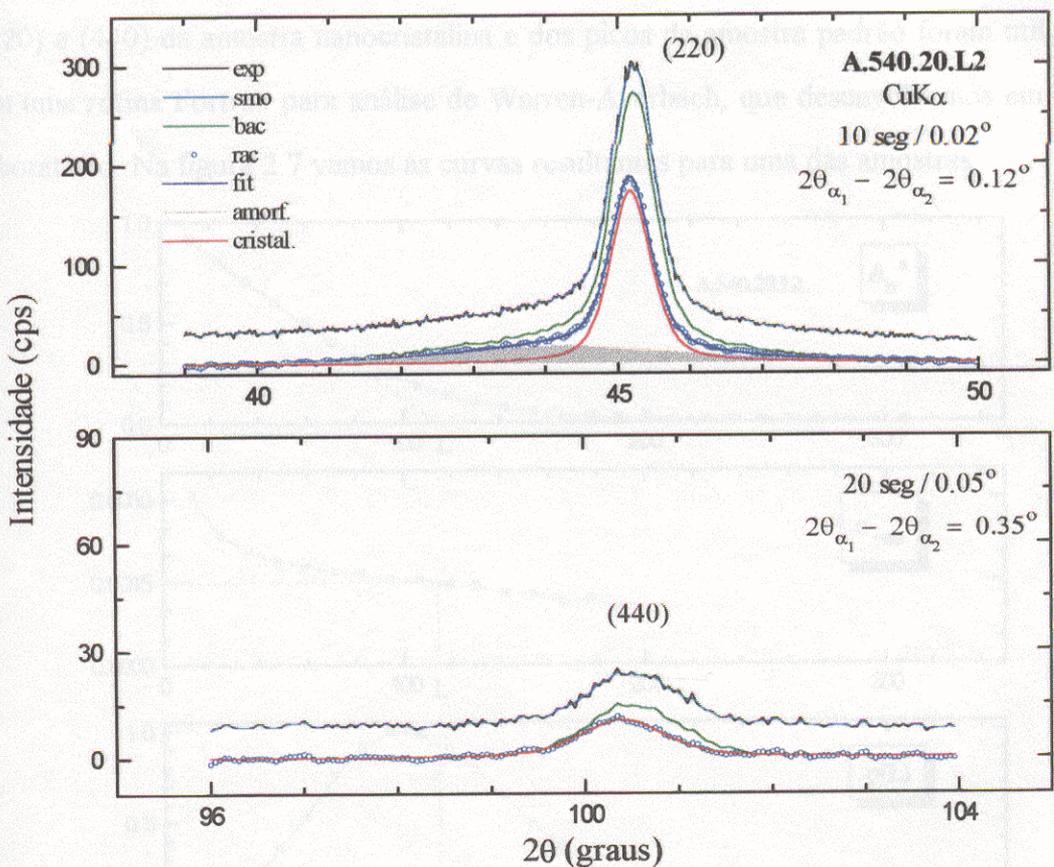


Figura 2.6 - Tratamento prévio aplicado ao par de reflexões a ser utilizado na análise de Fourier. As curvas experimentais (exp) passaram por um smoothing (smo), subtração do background (bac) e correção de Rachinger (rac). Para o pico (220) a curva resultante foi separada em componentes cristalina (cristal) e amorfa (amorf.) através do ajuste de duas funções pseudo-Voigt superpostas (fit).

Após a correção de Rachinger, a reflexão (440) e os picos experimentais da amostra padrão foram também ajustados por uma função pseudo-Voigt. Embora não fosse necessário, esse último procedimento possui uma vantagem decisiva no fato de que essas funções admitem transformada de Fourier analítica, e assim as dificuldades relacionadas ao cálculo numérico, que ocorrem principalmente na região das caudas dos picos, são contornadas. Por outro lado, os coeficientes de Fourier são levemente influenciados pela escolha da função de ajuste^[16], de modo que cada passo deve ser cuidadosamente verificado. A função escolhida já havia demonstrado ser bastante apropriada na análise de Rietveld, e os ajustes foram feitos com todos os parâmetros livres sobre as curvas simetrizadas pelo tratamento prévio.

Os parâmetros de ajuste (altura I_0 , posição p e largura a meia-altura β) dos picos (220) e (440) da amostra nanocristalina e dos picos da amostra padrão foram utilizados em uma rotina Fortran para análise de Warren-Averbach, que desenvolvemos em nosso laboratório. Na figura 2.7 vemos as curvas resultantes para uma das amostras.

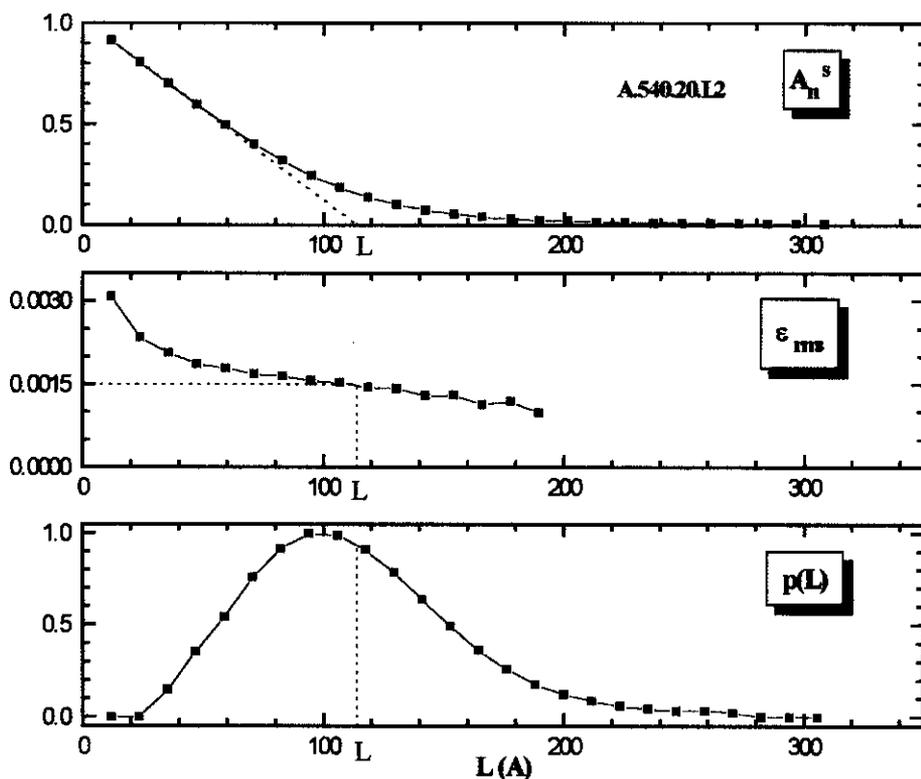


Figura 2.7 - Resultados da análise WA para a amostra da figura 2.6: a inclinação inicial da curva $A_n^s(L)$ fornece o tamanho médio \bar{L} , e a segunda derivada dessa curva dá a função distribuição de tamanhos $p(L)$. As microtensões ϵ_{rms} (ver definição na pág. 10) são calculadas para $L = \bar{L}$.

Informações igualmente importantes como a fração cristalina, o parâmetro de rede e a composição dos nanocristais foram também extraídas destas medidas, como descrevemos a seguir.

A fração volumétrica cristalina (V_{cri}) foi calculada a partir da decomposição do pico (220) em contribuições cristalina e amorfa, através da área de cada componente:

$$V_{cri} = \frac{V_{cristal}}{V_{cristal} + V_{amorfa}} \cong \frac{A_{cristal}}{A_{cristal} + A_{amorfa}} \quad [2.8]$$

A partir dessa decomposição, determinamos ainda a posição relativa entre o máximo do pico (220) e da banda amorfa, $\Delta(2\theta)$:

$$\Delta(2\theta) = 2\theta_{cristal} - 2\theta_{amorfa} \quad [2.9]$$

O parâmetro de rede a_0 foi determinado com bastante precisão a partir das posições dos picos (220) e (440) e das relações:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta_{hkl} \quad \text{e} \quad d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\lambda = 1,54056 \text{ \AA})$$

$$\Rightarrow \bar{a}_0 = \lambda/2 \left(\frac{\sqrt{2}}{\text{sen } \theta_{220}} + \frac{\sqrt{8}}{\text{sen } \theta_{440}} \right) \quad [2.10]$$

O valor do parâmetro de rede foi utilizado para determinar a composição atômica dos nanocristais de Fe-Si (em porcentagem de silício) através da relação 2.7:

$$\% \text{ at. Si} = 1438,8 - 250,0 a_0 \quad [2.7]$$

A seguir apresentamos os resultados para todas as amostras estudadas (séries A, B, C e D, após tratamentos térmicos a 540°C e 570°C por diferentes tempos). Tratamentos repetidos para dois pedaços distintos da mesma fita amorfa são indicados como L_1 e L_2 .

AMOSTRAS DA SÉRIE A

Tabela 2.2.A1 - Resultados

T (°C)	t (min)	\bar{L} (Å)	ε_{rms} ($\times 10^{-3}$)	V_{ori} (%)	$\Delta(2\theta)$ (graus)	\bar{a}_0 (Å)	Si (% at.)	\bar{D}_{220} (Å)	\bar{D}_{440} (Å)
540	20 L ₁	113	1,6	71,3	0,951	5,66797	21,81	133	119
	20 L ₂	114	1,5	64,5	0,856	5,67116	21,01	134	122
	40 L ₁	117	1,3	71,5	0,928	5,67050	21,18	138	129
	40 L ₂	106	1,3	75,9	1,030	5,66420	22,75	127	119
	60 L ₁	113	1,3	73,3	0,986	5,67057	21,16	135	127
	60 L ₂	118	1,4	69,6	1,007	5,67147	20,93	138	124
570	20 L ₁	101	1,2	83,2	1,301	5,67172	20,87	124	119
	20 L ₂	107	1,4	78,8	1,186	5,67155	20,91	128	119
	40 L ₁	109	1,5	81,8	1,095	5,67000	21,30	129	117
	40 L ₂	106	0,5	77,8	0,990	5,67078	21,11	131	132
	60 L ₁	116	1,2	69,3	0,943	5,67070	21,13	139	132
	60 L ₂	104	1,4	86,4	1,229	5,67127	20,98	126	118

Tabela 2.2.A2 - Média das repetições L₁ e L₂

T (°C)	t (min)	\bar{L} (Å)	ε_{rms} ($\times 10^{-3}$)	V_{ori} (%)	$\Delta(2\theta)$ (graus)	\bar{a}_0 (Å)	Si (% at.)	\bar{D}_{220} (Å)	\bar{D}_{440} (Å)
540	20	113,5 ± 0,50	1,555 ± 0,030	67,9 ± 3,4	0,904 ± 0,048	5,6696 ± 0,0016	21,41 ± 0,40	133,50 ± 0,50	120,5 ± 1,5
	40	111,5 ± 5,5	1,300 -	73,7 ± 2,2	0,979 ± 0,051	5,6674 ± 0,0032	21,97 ± 0,79	132,5 ± 5,5	124,0 ± 5,0
	60	115,5 ± 2,5	1,350 ± 0,030	71,5 ± 1,9	0,997 ± 0,011	5,67102 ± 0,00045	21,05 ± 0,12	136,5 ± 1,5	125,5 ± 1,5
570	20	104,0 ± 3,0	1,30 ± 0,10	81,0 ± 2,2	1,244 ± 0,058	5,671635 ± 0,000087	20,890 ± 0,020	126,0 ± 2,0	119,0 -
	40	107,5 ± 1,5	1,00 ± 0,5	79,8 ± 2,0	1,043 ± 0,053	5,67039 ± 0,00055	21,205 ± 0,095	130,0 ± 1,0	124,5 ± 7,5
	60	110,0 ± 6,0	1,30 ± 0,10	77,9 ± 8,6	1,09 ± 0,14	5,67099 ± 0,00029	21,055 ± 0,075	132,5 ± 6,5	125,0 ± 7,0

AMOSTRAS DA SÉRIE B

Tabela 2.2B1 - Resultados

T (°C)	t (min)	\bar{L} (Å)	ϵ_{rms} ($\times 10^{-3}$)	V_{cri} (%)	$\Delta(2\theta)$ (graus)	\bar{a}_0 (Å)	S_i (% at.)	\bar{D}_{220} (Å)	\bar{D}_{440} (Å)
540	20 L ₁	88	1,3	67,5	0,795	5,68767	16,88	110	106
	20 L ₂	91	1,7	63,4	0,770	5,68834	16,72	111	103
	40 L ₁	84	1,5	89,8	1,637	5,67900	19,05	105	99
	40 L ₂	90	1,4	74,9	0,920	5,68684	17,09	111	104
	60 L ₁	90	2,0	86,7	1,378	5,68566	17,39	108	95
	60 L ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
570	20 L ₁	83	1,5	89,0	1,611	5,68451	17,67	104	99
	20 L ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
	40 L ₁	90	1,8	87,8	1,366	5,68581	17,35	109	98
	40 L ₂	92	1,6	85,3	1,314	5,68350	17,93	112	104
	60 L ₁	-	-	-	-	-	-	-	-
	60 L ₂	88	1,9	89,1	1,554	5,68547	17,43	107	97

Tabela 2.2B2 - Média das repetições L₁ e L₂

T (°C)	t (min)	\bar{L} (Å)	ϵ_{rms} ($\times 10^{-3}$)	V_{cri} (%)	$\Delta(2\theta)$ (graus)	\bar{a}_0 (Å)	S_i (% at.)	\bar{D}_{220} (Å)	\bar{D}_{440} (Å)
540	20	89,5 ± 1,5	1,50 ± 0,20	65,5 ± 2,1	0,783 ± 0,013	5,68801 ± 0,00034	16,800 ± 0,080	110,50 ± 0,50	104,5 ± 1,5
	40	87,0 ± 3,0	1,450 ± 0,050	82,4 ± 7,5	1,28 ± 0,36	5,6829 ± 0,0039	18,07 ± 0,98	108,0 ± 3,0	101,5 ± 2,5
	60	90 -	2,0 -	86,7 -	1,378 -	5,6857 -	17,39 -	108 -	95 -
570	20	83,0 -	1,5 -	89,0 -	1,611 -	5,6845 -	17,67 -	104 -	99 -
	40	91 ± 1,0	1,70 ± 0,10	86,6 ± 1,3	1,340 ± 0,026	5,6847 ± 0,0012	17,64 ± 0,29	110,5 ± 1,5	101,0 ± 3,0
	60	88,0 -	1,9 -	89,1 -	1,554 -	5,6855 -	17,43 -	107 -	97 -

AMOSTRAS DA SÉRIE C

Tabela 2.2C1 - Resultados

T (°C)	t (min)	\bar{L} (Å)	ε_{rms} ($\times 10^{-3}$)	V_{ori} (%)	$\Delta(2\theta)$ (graus)	\bar{a}_0 (Å)	Si (% at.)	\bar{D}_{220} (Å)	\bar{D}_{440} (Å)
540	20	92	1,8	69,2	0,791	5,68527	17,48	111	101
	40	92	1,8	74,9	0,826	5,68218	18,26	112	100
	60	86	1,7	89,6	1,613	5,68443	17,69	106	99
570	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	40	84	1,4	88,6	1,587	5,68675	17,11	105	100
	60	85	1,0	88,1	1,425	5,68405	17,79	107	107

AMOSTRAS DA SÉRIE D

Tabela 2.2D1 - Resultados

T (°C)	t (min)	\bar{L} (Å)	ε_{rms} ($\times 10^{-3}$)	V_{ori} (%)	$\Delta(2\theta)$ (graus)	\bar{a}_0 (Å)	Si (% at.)	\bar{D}_{220} (Å)	\bar{D}_{440} (Å)
540	20	113	1,2	66,2	0,925	5,67011	21,27	135	127
	40	114	1,4	75,9	1,089	5,66958	21,41	134	122
	60	109	1,8	85,3	1,291	5,67043	21,19	127	112

Como era de se esperar, para os tratamentos repetidos houve uma certa variação nos parâmetros estruturais obtidos. Assim, para cada parâmetro estrutural foi avaliada a média entre os resultados das repetições L_1 e L_2 , a fim de facilitar o estudo da evolução do parâmetro ao longo do tempo de tratamento térmico. Nas tabelas 2.2A2 e 2.2B2 apresentamos as médias das repetições, juntamente com o desvio padrão da média (quando foi possível estimá-lo).

Para as séries C e D não foi possível fazer a repetição dos TTs devido à pequena quantidade de fita amorfa disponível. Pelo mesmo motivo não realizamos os tratamentos a 570°C para a série D. Além disso, como as amostras tornam-se extremamente quebradiças ao final do TT, algumas amostras das séries B e C acabaram inutilizadas para as medidas de DRX.

Para todos os tratamentos térmicos realizados houve a formação de nanocristais Fe-Si (DO_3), com tamanhos médios em torno de 10 nm e frações cristalinas variando na faixa de 60 a 90% em volume. No entanto, diversas diferenças significativas podem ser encontradas, como veremos em detalhes a seguir.

(2.3.1) - Tamanho médio de grão, \bar{L} .

Observamos que \bar{L} não evolui ao longo do tempo de TT, ficando estável a partir dos 20 minutos de tratamento e com o mesmo valor para ambas as temperaturas estudadas. Esse valor, porém, depende da amorficidade inicial da amostra, como mostra a tabela 2.3. Os resultados mostram que o estado nanocristalino após TT é muito sensível à amorficidade inicial da amostra, mas o tamanho médio de grão não parece obedecer uma tendência clara em função da taxa de resfriamento: as séries A e D apresentam comportamento semelhante entre si, e o mesmo acontece com as séries intermediárias B e C.

Tabela 2.3 - Tamanho médio de grão obtido agrupando-se os resultados \bar{L} de todos os TT para cada série.

série	$\langle \bar{L} \rangle$ (Å)
A	$110,3 \pm 1,6$
B	$88,4 \pm 1,0$
C	$87,8 \pm 1,7$
D	$112,0 \pm 1,5$

Comparação entre \bar{L} , \bar{D}_{220} e \bar{D}_{440} .

Como já salientamos na seção 2.1, o tamanho médio dos cristalitos na direção perpendicular aos planos (hkl) pode ser estimado através da fórmula de Scherrer:

$$\bar{D}_{hkl} \cong \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta_{hkl})} \quad [2.1]$$

onde $2\theta_{hkl}$ é a posição e β largura a meia-altura corrigida do pico (hkl).

Como resultado intermediário da análise WA estimamos \bar{D}_{hkl} através dos ajustes de curvas aos picos (220) e (440) e constatamos que, para todas as amostras estudadas, \bar{D}_{hkl} depende da ordem de difração, o que indica a presença de distorções na rede cristalina em proporções significativas.

Assim como \bar{L} , os valores de \bar{D}_{220} e \bar{D}_{440} também não apresentaram evolução em função do tempo ou temperatura de TT, dependendo apenas da amorficidade inicial da amostra (tabela 2.4). Por outro lado, as estimativas de tamanho de grão a partir da largura dos picos são sistematicamente maiores do que o resultado da análise WA, como pode ser visto através das razões apresentadas na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Valores médios obtidos agrupando-se os resultados \bar{L} , \bar{D}_{220} e \bar{D}_{440} de todos os TT para cada série.

	$\langle \bar{L} \rangle$ (Å)	$\langle \bar{D}_{220} \rangle$ (Å)	$\langle \bar{D}_{440} \rangle$ (Å)	$\langle \frac{\bar{D}_{220}}{\bar{L}} \rangle$	$\langle \frac{\bar{D}_{440}}{\bar{L}} \rangle$	$\langle \frac{\bar{D}_{220}}{\bar{D}_{440}} \rangle$
A	110,3 ± 1,6	131,8 ± 1,5	123,1 ± 1,6	1,1956 ± 0,0060	1,117 ± 0,016	1,072 ± 0,010
B	88,4 ± 1,0	108,6 ± 0,9	100,6 ± 1,3	1,2278 ± 0,0065	1,138 ± 0,017	1,080 ± 0,011
C	87,8 ± 1,7	108,2 ± 1,4	101,4 ± 1,4	1,2331 ± 0,0097	1,157 ± 0,032	1,068 ± 0,021
D	112,0 ± 1,5	132,0 ± 2,5	120,3 ± 4,4	1,1784 ± 0,0087	1,074 ± 0,028	1,098 ± 0,020

Essa superestimativa deve-se a dois aspectos básicos das amostras que não são levados em conta pela fórmula de Scherrer: a existência de uma distribuição de tamanhos e a presença de distorções na rede cristalina dos grãos. A análise WA, além de fornecer o tamanho médio dos grãos (\bar{L}) permite ainda avaliar quantitativamente as microtensões geradas pela distorção da rede (ϵ_{rms}) e a própria distribuição de tamanhos $p(L)$, que veremos mais adiante.

(2.3.2) - Microtensões internas, ϵ_{rms} .

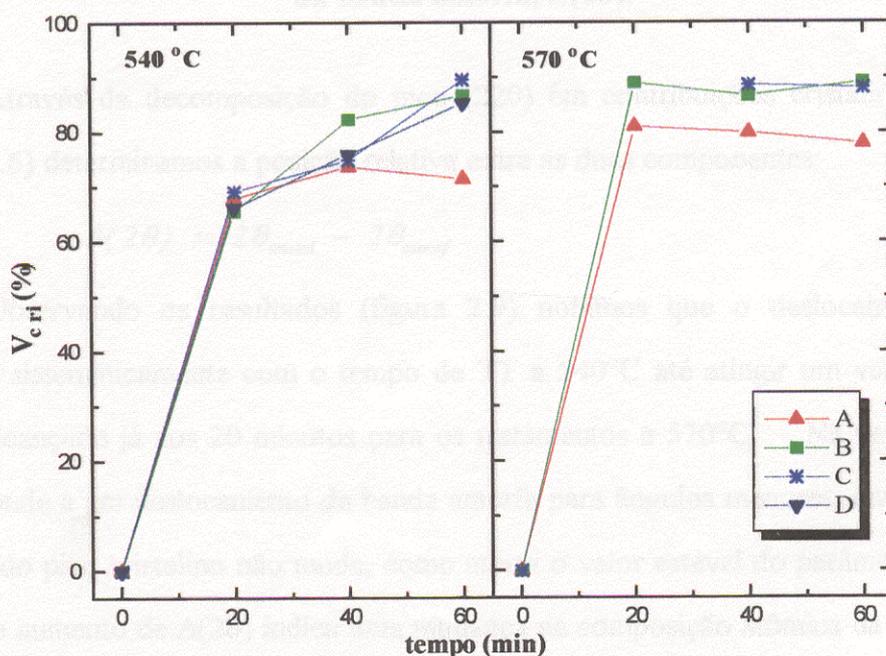
As microtensões ϵ_{rms} também não apresentaram evolução com o tempo nem dependência com a temperatura de tratamento térmico. Por outro lado, variam ligeiramente com a amorficidade inicial, como podemos notar comparando o valor médio (e correspondente desvio padrão da média) para cada série, apresentados na tabela 2.5. Devido ao maior número de amostras analisadas, a estimativa do desvio padrão da média é mais confiável para as séries A e B, onde coincidentemente temos erros bem menores. Assim, desconsiderando os erros maiores vemos que as séries B e C tem distorções ligeiramente maiores do que as séries A e D.

Tabela 2.5 - Valor médio obtido agrupando-se os resultados ϵ_{rms} de todos os TT para cada série.

série	$\langle \epsilon_{rms} \rangle (\times 10^{-3})$
A	$1,300 \pm 0,081$
B	$1,633 \pm 0,078$
C	$1,54 \pm 0,15$
D	$1,47 \pm 0,18$

(2.3.3) - Fração volumétrica cristalina, V_{cri}

Observando a figura 2.8 e as tabelas 2.2, vemos que para os tratamentos a 540°C a fração cristalina evolui com o tempo de TT até atingir um valor limite, o qual depende da amorficidade inicial da amostra. Para os tratamentos a 570°C , o valor limite é atingido já nos primeiros 20 minutos de TT, sendo que para B e C este valor é igual ao limite atingido a 540°C . As amostras da série A desviam desta tendência, pois a 570°C atingem uma fração cristalina maior do que o valor máximo alcançado a 540°C .

Figura 2.8 - Evolução da fração volumétrica cristalina V_{cri} ao longo do tempo de TT.

(2.3.4) - Parâmetro de rede, \bar{a}_0 .

O parâmetro de rede \bar{a}_0 não mostrou dependência com a temperatura nem evolução ao longo do tempo de TT, ficando estável em valores que dependem apenas da amorficidade inicial das amostras, como mostra a tabela 2.6.

Também aqui observamos que as séries A e D apresentam comportamentos semelhantes entre si, o mesmo acontecendo para as séries intermediárias B e C.

Tabela 2.6 - Parâmetro de rede médio obtido agrupando-se os resultados \bar{a}_0 de todos os TT para cada série.

série	$\langle \bar{a}_0 \rangle$ (Å)
A	5,67016 ± 0,00061
B	5,68520 ± 0,00092
C	5,68454 ± 0,00075
D	5,67004 ± 0,00025

(2.3.5) - Posição relativa entre os máximos do pico cristalino e da banda amorfa, $\Delta(2\theta)$.

Através da decomposição do pico (220) em contribuições cristalina e amorfa (figura 2.6) determinamos a posição relativa entre as duas componentes:

$$\Delta(2\theta) = 2\theta_{\text{cristal}} - 2\theta_{\text{amorfa}} \quad [2.9]$$

Observando os resultados (figura 2.9) notamos que o deslocamento $\Delta(2\theta)$ aumenta sistematicamente com o tempo de TT a 540°C até atingir um valor limite, o qual é alcançado já aos 20 minutos para os tratamentos a 570°C. Na verdade $\Delta(2\theta)$ corresponde a um deslocamento da banda amorfa para ângulos menores, uma vez que a posição do pico cristalino não muda, como atesta o valor estável do parâmetro de rede. Assim, o aumento de $\Delta(2\theta)$ indica uma mudança na composição atômica da fase amorfa tal que a distância interatômica média aumenta com o tempo de TT.

Essa mudança na composição do amorfo ocorre simultaneamente ao crescimento da fração volumétrica cristalina V_{crist} ao passo que \bar{L} e \bar{a}_0 não evoluem, ou seja, a composição muda com o aumento do número de cristais que se formam e não do tamanho (volume) médio dos cristais.

Esse quadro indica que o processo de cristalização se dá através de difusão atômica, com a migração de átomos pequenos (Si, B) para a região que está se organizando e/ou átomos maiores (Cu, Nb) para a componente amorfa residual.

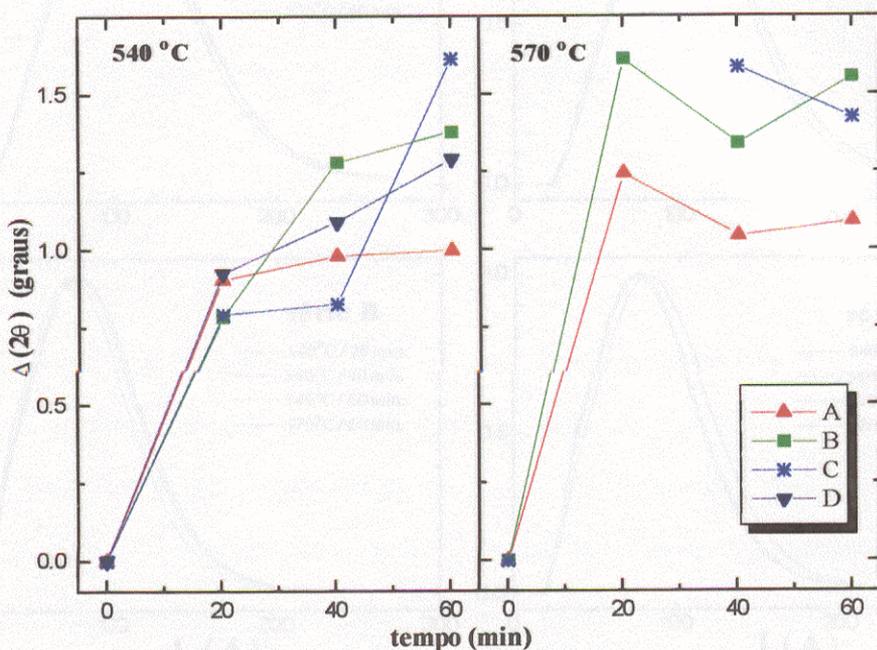


Figura 2.9 - Evolução do deslocamento da posição da banda amorfa, $\Delta(2\theta)$, ao longo do tempo de TT.

A mais disso, uma outra característica interessante deve ser mencionada: a grande semelhança entre as curvas de evolução de V_{crist} e $\Delta(2\theta)$, indicando que os sistemas que conseguem realizar essa difusão com maior eficiência atingem conseqüentemente uma maior fração cristalina (séries B e C). A dificuldade no processo de difusão para as séries A e D pode estar justamente no tamanho das regiões que vão cristalizar, como indica o maior tamanho \bar{L} apresentado por estas séries de amostras.

(2.3.6) - Distribuição de tamanhos, $p(L)$.

As curvas $p(L)$ determinadas para todas as amostras mostraram formas muito semelhantes, e assim como \bar{L} não apresentaram variações em função do tempo ou temperatura de TT, conforme podemos ver na figura 2.10. No entanto as curvas dependem da amorficidade inicial das amostras, como vemos na figura 2.11.

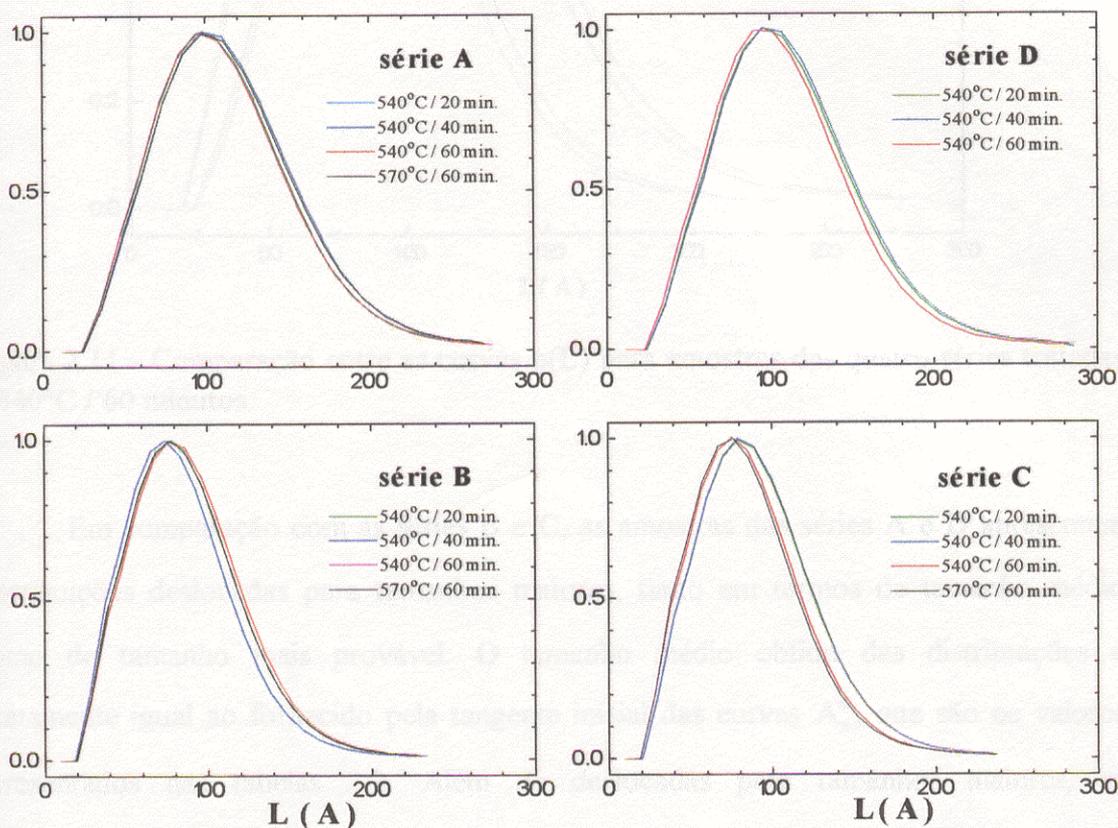


Figura 2.10 - Curvas de distribuição de tamanhos para amostras das quatro séries submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

As distribuições $p(L)$ experimentais, apresentadas nas figuras 2.10 e 2.11, são curvas assimétricas muito semelhantes a uma distribuição log-normal, definida por:

$$G(L) = \frac{1}{L\sqrt{2\pi\ln\sigma}} e^{-\frac{(\ln L - \ln\mu)^2}{2\ln^2\sigma}} \quad \text{com} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} G(L)dL = 1 \quad [2.11]$$

onde μ é a média geométrica, $\bar{L} = \mu e^{(\ln^2\sigma)/2}$ é o valor médio e σ o desvio padrão da distribuição. Devido à assimetria, essa distribuição apresenta um valor mais provável inferior ao valor médio, dado por

$$L_{pico} = \mu e^{-\ln^2\sigma} \quad [2.12]$$

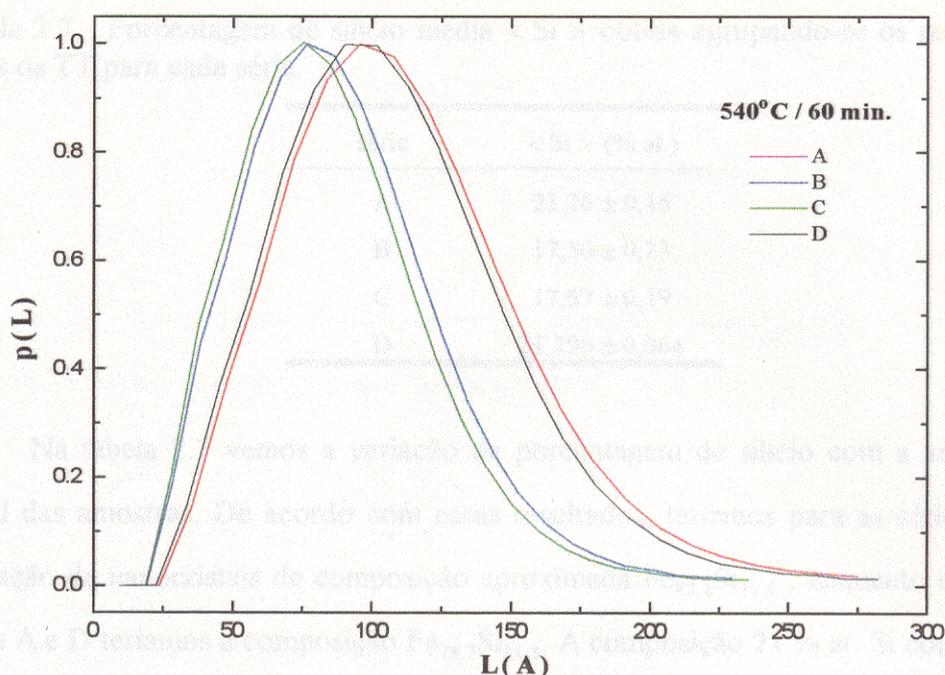


Figura 2.11 - Comparação entre as curvas $p(L)$ para amostras das quatro séries tratadas a 540°C / 60 minutos.

Em comparação com as séries B e C, as amostras das séries A e D apresentam distribuições deslocadas para tamanhos maiores, tanto em termos de tamanho médio como de tamanho mais provável. O tamanho médio obtido das distribuições é exatamente igual ao fornecido pela tangente inicial das curvas A_n^s , que são os valores apresentados nas tabelas 2.2. Além de deslocadas para tamanhos maiores, as distribuições das séries A e D são mais largas e se estendem até tamanhos de aproximadamente 25 nm, enquanto que para as séries B e C o tamanho máximo atingido é de aproximadamente 20 nm.

(2.3.7) - Porcentagem de silício, Si (% at.).

Considerando nanocristais de Fe-Si puro, utilizamos a relação [2.7] para determinar a porcentagem atômica de silício na rede cristalina. Sendo esta uma relação linear, naturalmente os resultados apresentaram um comportamento semelhante ao do parâmetro de rede, sem variação com a temperatura nem evolução com o tempo de TT.

Tabela 2.7 - Porcentagem de silício média < Si > obtida agrupando-se os resultados de todos os TT para cada série.

série	< Si > (% at.)
A	21,26 ± 0,15
B	17,50 ± 0,23
C	17,67 ± 0,19
D	21,290 ± 0,064

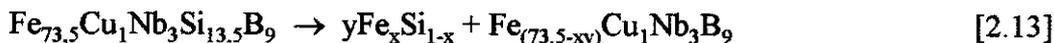
Na tabela 2.7 vemos a variação da porcentagem de silício com a amorficidade inicial das amostras. De acordo com esses resultados, teríamos para as séries B e C a formação de nanocristais de composição aproximada $\text{Fe}_{82,4}\text{Si}_{17,6}$, enquanto que para as séries A e D teríamos a composição $\text{Fe}_{78,7}\text{Si}_{21,3}$. A composição 21 % at. Si concorda com resultados encontrados na literatura^[11,12], porém mais adiante discutiremos sua validade.

Nas quatro séries a porcentagem de silício é maior do que o valor médio na liga amorfa ($\frac{\text{Si}}{\text{Si} + \text{Fe}} = 15,5\%$) indicando que todos os átomos de silício podem estar localizados na fase cristalina, sendo que uma parcela dos átomos de ferro deve permanecer na componente amorfa. Por outro lado a proporção de silício é menor do que 25%, portanto não poderá ocorrer um ordenamento completo como o ilustrado na figura 2.4. Talvez por esta razão as tensões observadas para as amostras B e C sejam ligeiramente maiores do que os valores encontrados para A e D, visto que estas últimas se aproximam mais da rede cristalina DO_3 ideal.

Pelo método de Rietveld, simulamos o espectro de difração e comparamos com o espectro experimental de uma amostra da série A (figura 2.3). Encontramos uma boa concordância em termos de posições e intensidades relativas dos picos quando consideramos que o excesso de átomos de ferro está distribuído aleatoriamente em sítios da sub-rede do silício, isto é: $\text{Fe}_{78,7}\text{Si}_{21,3}$ é equivalente a $\text{Fe}_{75}(\text{Si}_{21,3}\text{Fe}_{3,7})$.

Uma complicação interessante surge quando calculamos a máxima fração volumétrica de nanocristais $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ que se pode obter a partir da composição amorfa inicial.

No caso limite em que todo o silício é consumido na formação da fase cristalina, o processo de cristalização pode ser expresso como



com $y = 13,5/(1-x)$.

Utilizando o peso atômico de cada elemento podemos agora determinar a máxima fração em peso da componente cristalina:

$$\%M_{\max}^{\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}} = \frac{(x)yA_{\text{Fe}} + (1-x)yA_{\text{Si}}}{73,5A_{\text{Fe}} + A_{\text{Cu}} + 3A_{\text{Nb}} + 13,5A_{\text{Si}} + 9A_{\text{B}}}$$

que resulta em

$$\%M_{\max}^{\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}} = \left(\frac{x}{1-x}\right)0,153 + 0,077 \quad [2.14]$$

A fração em peso (%M) e a fração volumétrica (%V) estão relacionadas por:

$$\frac{\%M_{\text{cri}}}{\%V_{\text{cri}}} = \left(\frac{M_{\text{cri}}}{M_{\text{cri}} + M_{\text{am}}}\right) / \left(\frac{V_{\text{cri}}}{V_{\text{cri}} + V_{\text{am}}}\right) = \frac{M_{\text{cri}}}{V_{\text{cri}}} \left(\frac{V_{\text{cri}} + V_{\text{am}}}{M_{\text{cri}} + M_{\text{am}}}\right) = \frac{\rho_{\text{cri}}}{\rho} \quad [2.15]$$

onde $\rho = \rho_{\text{cri}}(\%V_{\text{cri}}) + \rho_{\text{am}}(1 - \%V_{\text{cri}})$ é a densidade total do material, e ρ_{cri} é a densidade da componente cristalina. Assumindo que a densidade da componente cristalina seja igual à densidade do material (determinada experimentalmente como sendo $7,3 \text{ g/cm}^3$), então podemos utilizar a equação [2.14] para estimar a fração cristalina máxima para várias composições. Os resultados são apresentados na tabela 2.8, juntamente com estimativas da densidade da componente cristalina, realizadas levando em conta o parâmetro de rede e o peso atômico total dos 16 átomos contidos em uma cela unitária.

Porém, como vemos a seguir na tabela 2.9, a fração volumétrica cristalina determinada experimentalmente alcança valores limites de 80 % (série A), 88 % (séries B e C) e 85 % (série D), em todos os casos superiores ao respectivo valor máximo estimado através do cálculo acima. Se todo o ferro e todo o silício tivessem sido consumidos ao final do processo de cristalização teríamos como limite para a fração

cristalina o valor 91%, que é compatível com os valores obtidos experimentalmente; essa hipótese, no entanto, é inconsistente com o comportamento magnético do material.

Tabela 2.8 - Estimativa da máxima fração volumétrica e da densidade da componente cristalina para várias composições.

composição dos nanocristais		1-x (% at. Si)	$V_{\text{cri,max}}$ (%)	a_0 (Å)	ρ_{cri} (g/cm ³)
Fe ₃ Si	rede perfeita	25,0	54	5,65	7,22
Fe _{78,7} Si _{21,3}	séries A e D	21,3	64	5,67	7,29
Fe ₄ Si	-	20,0	69	5,67	7,34
Fe _{82,4} Si _{17,6}	séries B e C	17,6	79	5,68	7,40
Fe _{73,5} Si _{13,5}	todo Fe e Si	15,5	91	5,69	7,44

Tabela 2.9 - Parâmetros estruturais médios obtidos agrupando-se os resultados de todos os TT para cada série: tamanho médio de grão (\bar{L}), parâmetro de rede (\bar{a}_0) e porcentagem de silício. A fração cristalina máxima ($V_{\text{cri,max}}$) foi obtida a partir da média dos TT a 570°C, com exceção da série D.

série	$\langle \bar{L} \rangle$ (Å)	$\langle \bar{a}_0 \rangle$ (Å)	$\langle \text{Si} \rangle$ (%at.)	$V_{\text{cri,max}}$ (%)
A	110,3 ± 1,6	5,67016 ± 0,00061	21,26 ± 0,15	80
B	88,4 ± 1,0	5,68520 ± 0,00092	17,50 ± 0,23	88
C	87,8 ± 1,7	5,68454 ± 0,00075	17,67 ± 0,19	88
D	112,0 ± 1,5	5,67004 ± 0,00025	21,290 ± 0,064	85

A suposição de que os cristais são compostos apenas de ferro e silício parece nos levar a resultados incoerentes. De fato, tanto 21,3 % quanto 17,6 % at. Si nos levariam a frações cristalinas bem menores do que os resultados experimentais. Os resultados indicam que para as quatro séries (A, B, C e D) existe uma porcentagem de silício menor do que 17,6 %, e portanto torna-se necessário considerar a presença de outros elementos diminuindo o parâmetro de rede e simultaneamente aumentando a fração cristalina. Os pequenos átomos de boro são os candidatos naturais para esse papel^[17]. Ingressando na rede como átomo intersticial, o boro causaria um aumento no parâmetro de rede, mas, se ingressar como elemento substitucional, o boro diminuirá o parâmetro de rede^[1].

Assumindo que, juntamente com todo o silício, existe um adicional de átomos de boro causando diminuição do parâmetro de rede, passamos agora a considerar nanocristais de composição $Fe_xSi_{1-x-a}B_a$, e retornando ao cálculo anterior temos para a máxima fração em peso o resultado

$$\%M_{\max}^{Fe_xSi_{1-x-a}B_a} = \left(\frac{x}{1-x-a}\right)0,153 + 0,077 + \left(\frac{a}{1-x-a}\right)0,02964 \quad [2.16]$$

Comparando as equações [2.16] e [2.14] vemos que uma pequena parcela de átomos de boro daria uma grande contribuição no sentido de aumentar a máxima fração em peso. Para a composição das séries B e C, por exemplo, a substituição de 10% dos átomos de silício por átomos de boro elevaria de 0,79 para 0,88 a máxima fração em peso possível. Além disso, os átomos de boro diminuem a densidade da componente cristalina, e portanto contribuem ainda mais para aumentar a máxima fração volumétrica que se pode atingir no material (ver equação 2.15).

Vamos agora comparar as quatro séries (A, B, C e D) supondo que além de silício existem átomos de boro diminuindo o parâmetro de rede. As séries B e C têm maior parâmetro de rede (ver tabela 2.9) e portanto devem conter menos átomos de boro do que as séries A e D. Tendo menos boro, as séries B e C deveriam apresentar menor fração cristalina, mas os resultados experimentais mostram justamente o contrário.

Um outro fator capaz de aumentar a fração cristalina seria a presença de vacâncias na rede. Para explicar os resultados deveríamos ter, então, maior quantidade de vacâncias em B e C do que em A e D. Essa conclusão é compatível com estudos teóricos indicando que, na faixa de dimensões nanométricas, quanto menores os grãos cristalinos maior a concentração de vacâncias na solução sólida^[18]. Segundo alguns autores o aumento da concentração de vacâncias causaria uma expansão na rede cristalina, correspondendo a um aumento do parâmetro de rede^[19]. Esse é justamente o caso das séries intermediárias B e C, que possuem menor tamanho de grão e maior parâmetro a_0 do que as séries A e D.

Outro fato importante a ser considerado é que a composição atômica em ligas metálicas é determinado através da sua relação com o parâmetro de rede em ligas mássicas, porém não se sabe ao certo qual a dependência dessa relação com o tamanho de grão. O parâmetro de rede encontrado para os nanocristais difere do parâmetro esperado para o Fe_3Si por um fator da ordem de apenas 0,5%, o que poderia ser causado por um "efeito de tamanho" e não por variações na composição atômica. O efeito de tamanho, no entanto, não explica o problema quanto à máxima fração cristalina que se poderia obter, pois indica que a porcentagem de silício nos nanocristais deveria ser ainda maior do que os valores obtidos. Por outro lado, o tamanho reduzido tem também influência sobre a fração cristalina, pois quanto menor for o grão maior será a razão entre o número de átomos pertencentes à interface cristal-amorfo e o número de átomos pertencentes à componente cristalina. Considerando cristais esféricos de raio 5 nm onde a última camada atômica (de largura $a_0/4$) pertence à componente interfacial, encontramos que a razão interface/volume é de 8%. O efeito de uma variação de até 8% na fração cristalina, porém, seria basicamente o mesmo para todas as amostras e portanto não explicaria a diferença de fração cristalina observada entre as séries A,D e B,C.

Resumindo, após tratamento térmico as quatro séries A, B, C e D possuem nanocristais compostos basicamente de Fe-Si (DO_3), porém a estimativa da porcentagem de silício nos nanocristais baseada na variação do parâmetro de rede é pouco precisa, devido à possível presença de átomos de boro e/ou vacâncias na rede cristalina, além do efeito do próprio tamanho de grão sobre o parâmetro de rede. A presença de vacâncias na sub-rede do silício poderia explicar a alta fração cristalina e o comportamento diferenciado entre as séries A,D e B,C: tendo menor tamanho de grão e maior parâmetro de rede, as séries B e C possuiriam maior concentração de vacâncias, podendo assim atingir maiores frações cristalinas do que as séries A e D.

Fazemos a seguir alguns comentários de caráter mais amplo a respeito de nossos resultados.

A quase totalidade dos trabalhos encontrados na literatura utilizou a largura a meia-altura de um pico para estimar o tamanho de grão cristalino. Como vimos na seção (2.3.1), por não levar em conta a existência de uma distribuição de tamanhos e a presença de distorções na rede cristalina, estas estimativas são sistematicamente maiores do que o resultado da análise de transformadas de Fourier. A diferença entre os dois métodos é relevante no caso desse material, pois as propriedades magnéticas doces são fortemente influenciadas pela dimensão média dos grãos: segundo os cálculos de Herzer^[20], a permeabilidade magnética inicial é proporcional a $1/\bar{L}^6$.

Com relação às microtensões, devemos ressaltar que os valores encontrados não são desprezíveis, sendo semelhantes às distorções produzidas em limalhas metálicas^[7,21,22]. Por outro lado, as microtensões encontradas são menores que os valores reportados para ferro nanocristalino produzido por atrito mecânico^[23]. Este é um resultado importante, pois as tensões a nível atômico podem produzir anisotropias localizadas, que são a principal causa da supressão quase total do fenômeno de relaxação da permeabilidade magnética inicial (magnetic after-effect^[24]).

Existe uma certa controvérsia na literatura com respeito à fração volumétrica cristalina e à porcentagem de silício. Tomemos como exemplo os trabalhos citados anteriormente, de He *et al*^[11] e Müller *et al*^[12]. Ambos encontraram a composição de 21% at. de silício para grãos de 11 nm, em total concordância com os resultados que encontramos para as séries A e D. Por outro lado, através de um cálculo semelhante ao apresentado o primeiro argumenta que incorreram em erro os trabalhos que obtiveram fração cristalina acima de 70% para composição Fe₄Si, mas não apresenta resultado experimental sobre esta quantidade. O segundo trabalho não se depara com esse problema, pois obteve em sua estimativa experimental apenas 54% de fração cristalina. Esse valor, no entanto, foi obtido desconsiderando a evolução da componente amorfa ao longo do tempo de tratamento térmico, e utilizando a banda gaussiana medida para a amostra antes do TT para determinar a fração cristalina pós TT.

A mais disso, ambos os trabalhos ressaltam que a porcentagem de silício obtida é confirmada através da medida independente de uma propriedade magnética, a temperatura de Curie. É conhecido, no entanto, que a temperatura de Curie é uma propriedade intrinsecamente ligada ao parâmetro de rede, pelo menos no caso das ligas ferromagnéticas Fe-Si^[25]. Assim sendo, o fato de estimativas da porcentagem de silício através da temperatura de Curie coincidirem com resultados através do parâmetro de rede revela a auto-consistência destes resultados, porém não chega a ser conclusivo sobre a acurácia do valor obtido.

Um outro ponto levantado em alguns trabalhos (e.g. Liu *et al*^[19]) é a "não solubilidade de átomos de boro na rede cristalina do α -Fe". A baixa solubilidade citada no caso foi determinada para a rede do ferro puro, em condições bem distintas das que se apresentam no nosso material, onde a baixa dimensionalidade dos cristais favorece a presença de vacâncias na rede, e estas por sua vez podem agir no sentido de facilitar a fixação de átomos de boro na rede cristalina.

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que o processo de cristalização é muito sensível à amorficidade inicial das amostras, pois diversos parâmetros estruturais (como tamanho médio de grão, microtensões internas e parâmetro de rede) permaneceram estáveis após 20min/TT, em um certo valor o qual não depende da temperatura ou tempo de tratamento, mas sim da taxa de resfriamento. Além dos parâmetros estruturais estáveis, entre os quais podemos incluir a própria distribuição de tamanhos $p(L)$, também os parâmetros que evoluíram no tempo mostraram-se sensíveis à amorficidade inicial (é o caso da fração cristalina, como vimos na tabela 2.9).

Observamos também que as séries A e D apresentam sempre resultados semelhantes entre si, o mesmo acontecendo com as séries intermediárias B e C. Essa semelhança entre os resultados das amostras produzidas com maior taxa de resfriamento (série A) e das amostras resfriadas mais lentamente (série D) parece indicar que o controle da velocidade periférica do cilindro de resfriamento não foi suficiente para garantir controle total sobre a amorficidade inicial das amostras.

Apesar disso, resta ainda esclarecer como a taxa de resfriamento foi capaz de influenciar tão marcadamente o resultado após tratamento térmico nas amostras: relativamente às séries A e D, as amostras das séries intermediárias B e C apresentaram menor tamanho de grão, maior parâmetro de rede e maior fração cristalina, além de distribuições de tamanho mais estreitas e deslocadas para tamanhos menores. Para esclarecer isso é necessário um estudo comparativo das amostras não tratadas das quatro séries. Estas são amorfas do ponto de vista da técnica de difração de raios-x. Através da técnica de SAXS, no entanto, poderemos estudar a possível presença de agrupamentos atômicos ainda na fase amorfa, e assim aprofundar a nossa visão das "diferentes amorficidades" causadas pela variação da taxa de resfriamento, como veremos no capítulo 4.

Referências

- [1] "Elements of X-ray Diffraction", B. D. Cullity, Addison Wesley, New York, 1967.
- [2] H. M. Rietveld, *Jour. Appl. Cryst.* 2, 65 (1969).
- [3] D. B. Wiles and R. Young, *Jour. Appl. Cryst.* 14, 149 (1981).
- [4] P. Scherrer, *Gött. Nachr.* 2, 98 (1918).
- [5] B. E. Warren and B. L. Averbach, *Jour. Appl. Phys.* 21, 595 (1950).
- [6] "X-Ray Diffraction", B. E. Warren, Addison Wesley, Massachusetts, 1969.
- [7] "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", H. P. Klug and L. E. Alexander, Wiley, New York, 1974.
- [8] M. Knobel, R. Sato Turtelli and H. R. Rechenberg, *Jour. Appl. Phys.* 71, 6088 (1992).
- [9] U. Köster, U. Schünemann, M. Blank-Bewersdorff, S. Brauer, M. Sutton and G. B. Stephenson, *Mater. Sci. Eng.* A133, 611 (1991).
- [10] T. H. Noh, W. K. Pi, H. J. Kim and I. K. Kang, *Jour. Appl. Phys.* 69 (8), 5921 (1991).
- [11] K. Y. He, M. L. Sui, Y. Liu and B. F. Zhao, *Jour. Appl. Phys.* 75 (7), 3684 (1994).
- [12] M. Müller, N. Mattern and L. Ilgen, *Z. Metallkde.* Bd. 82, H. 9, 698 (1991).
- [13] S. Enzo, S. Polizzi and A. Benedetti, *Z. Kristallogr.* 170, 275 (1985).
- [14] "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", W. B. Pearson, 2, 936, Pergamon Press, New York, 1967.
- [15] W. A. Rachinger, *Jour. Sci. Instrum.* 25, 254 (1948).
- [16] "Fundamental Properties of Nanostructured Materials", D. Fiorani and G. Sberveglieri Editors, World Scientific, London, 1994.
- [17] Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, *Mater. Trans., JIM*, v. 31, nº 4, 307 (1990).
- [18] K. Lu and M. Sui, *Jour. Mater. Sci. Tech.* 9, 419 (1993).
- [19] X. D. Liu, K. Lu, Z. Q. Hu and B. Z. Ding, *Jour. Appl. Phys.* 75 (7), 3365 (1994).
- [20] G. Herzer, *IEEE Trans. Mag.* 26, 1397 (1990).
- [21] B. E. Warren, *Prog. Met. Phys* VIII, 147 (1959).

[22] C. N. J. Wagner (p. 219); D. E. Mikkola and J. B. Cohen (p. 290) in "Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction" 36, J. B. Cohen and J. E. Hilliard Editors, Gordon and Breach, New York, 1966.

[23] C. N. J. Wagner, E. Yang and M. S. Boldrick in "Advances in X-Ray Analysis" 35, C. S Barret *et al.* Editors, Plenum Press, New York, 1992.

[24] P. Allia, C. Beatrice, F. Vinai, M. Knobel and R. S. Turtelli, Appl. Phys. Lett. 59, 2454 (1991).

[25] M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", 2nd. ed., McGraw-Hill, New York, 1958.

CAPÍTULO 3 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X (XAS)

(3.1) Fundamentos, e relação com a estrutura local ao redor de um átomo.

Nesta seção, descreveremos as idéias básicas e alguns resultados da teoria atualmente aceita para os processos envolvidos em XAS. Para uma descrição mais detalhada da teoria, dos métodos experimentais e da análise dos dados, podem ser consultadas algumas publicações originais^[1,2,3,4] ou revisões conceituadas^[5,6,7,8].

O termo EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) refere-se a oscilações no coeficiente de absorção de raios-x na região de energias acima de uma borda de absorção. Como um exemplo, vemos na figura 3.1.a o espectro de absorção na borda K do selênio cristalino.

Para esclarecer a origem dessas oscilações, consideremos o espectro de absorção por um átomo isolado (figura 3.1.b) e por uma molécula diatômica AB (figura 3.1.c). Em ambos os casos A é considerado o átomo central ou absorvedor, cujos níveis eletrônicos são mostrados esquematicamente na figura 3.1.a.

O processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis de caroço atômico (níveis 1s ou 2p) através da absorção de raios-x.

Transições eletrônicas causadas pela absorção de energias menores que a energia de ligação E_F só ocorrerão quando o átomo absorvedor possuir estados localizados não ocupados. Essa faixa de energias caracteriza a região de baixa absorção, denominada pré-borda ($E < 12,65$ keV, na figura 3.1.a).

Observa-se um aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para arrancar elétrons do átomo absorvedor. Esse aumento é denominado borda de absorção ($E \approx 12,65$ keV, na figura 3.1.a).

Pela absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrem transições para estados do contínuo, não localizados no átomo absorvedor, e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética, E_c .

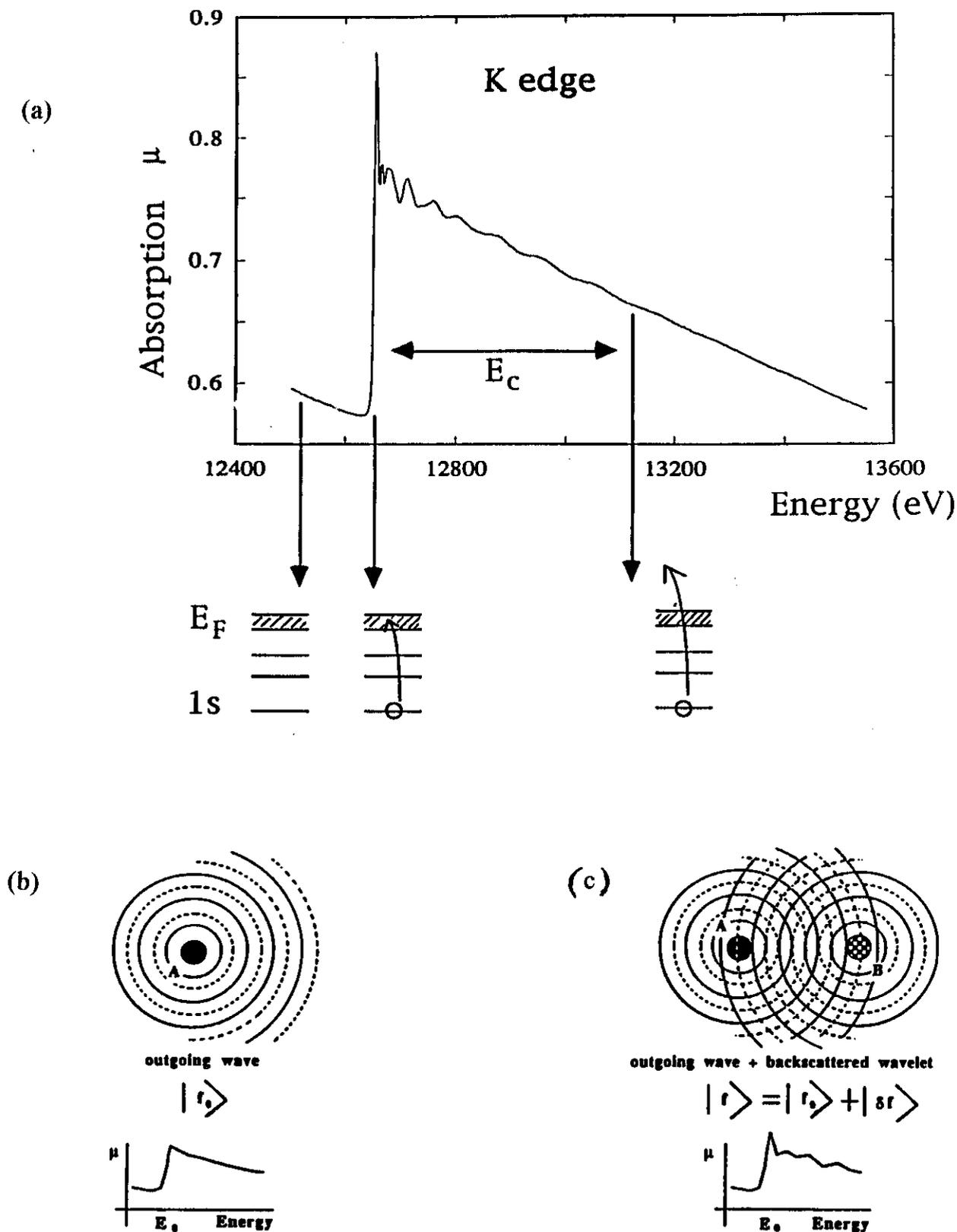


Figura 3.1

a) Espectro de absorção de raios-x de selênio cristalino, à temperatura ambiente, e representação esquemática das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro.

b) Espectro de absorção de um átomo isolado A.

c) Espectro de absorção de uma molécula diatômica AB.

Se o átomo absorvedor não possuir nenhum vizinho suficientemente próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção e, acima da borda, uma queda suave como a ilustrada na figura 3.1.b.

As modulações no coeficiente de absorção aparecem ao considerarmos a molécula diatômica (figura 3.1.c). O fotoelétron emitido por A é suficientemente rápido para ser tratado como um elétron livre, e sua função de onda pode ser considerada como uma onda quase plana. Ao atingir o potencial do átomo vizinho B, a onda é espalhada em todas as direções, com uma amplitude $f(\alpha, k)$, que depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retro-espalhada ($\alpha = \pi$) retorna ao átomo absorvedor A com uma diferença de fase total dada pelo caminho óptico percorrido até B (ida e volta) mais uma diferença de fase causada por atravessar duas vezes o potencial do átomo central A.

As oscilações observadas no espectro de absorção resultam da interferência entre a onda emitida e a onda retro-espalhada medida na posição do átomo emissor, representada esquematicamente na figura 3.1.c. De acordo com a aproximação de ondas planas, as modulações no coeficiente de absorção da molécula diatômica AB são descritas por:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = -\frac{|f_B(\pi, k)|}{k r_B^2} \text{sen}(2kr_B + 2\delta'_A + \theta_B)$$

onde:

- ♦ μ_0 é a curva de absorção do átomo A isolado (curva suave ilustrada na figura 3.1.b);
- ♦ k é o momento do fotoelétron, dado por $k^2 = 2m(E - E_0)/\hbar^2$. O valor E_0 corresponde à origem da energia cinética do elétron, a qual é próxima à energia da borda de absorção mas não necessariamente coincide com esse valor.
- ♦ δ'_A é a mudança de fase sofrida pelo fotoelétron cada vez que atravessa o potencial atômico de A. Usa-se a linha para indicar o potencial atômico perturbado pela emissão de um elétron.
- ♦ r_B é a distância do átomo central A ao átomo retro-espalhador B.
- ♦ $|f_B(\pi, k)|$ e θ_B são respectivamente o módulo e o argumento da amplitude de retro-espalhamento pelo átomo B.

A amplitude $f_B(\pi, k)$ é característica de cada átomo e permite a identificação química do vizinho retro-espalhador.

No caso de cristais, as oscilações $\chi_i(k)$ produzidas por diferentes camadas atômicas em torno do átomo absorvedor somam-se para produzir o sinal total de EXAFS. A expressão geral, válida para a excitação de estados de simetria s (isto é, bordas K de absorção) e para sistemas orientados randomicamente no espaço, é a seguinte:

$$\chi(k) = \frac{\Delta\mu}{\mu_0} = -\sum_i \frac{N_i}{k r_i^2} |f_i(\pi, k)| \sin(2kr_i + 2\delta'(k) + \theta_i(k)) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2r_i}{\lambda_i(k)}} \quad [3.1]$$

onde N_i é o número de vizinhos do tipo i na camada a uma distância radial r_i , o fator λ_i é o livre caminho médio do fotoelétron (o qual depende da energia cinética pois leva em conta perdas por colisões inelásticas) e a exponencial $e^{-2\sigma_i^2 k^2}$ é um fator tipo Debye-Waller, no qual σ_i^2 é a variação quadrática média da posição relativa entre o átomo central e o retro-espalhador. Essa variação pode ser estática (desordem estrutural) ou dinâmica (vibrações térmicas).

Como vimos, as oscilações $\chi(k)$ carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo absorvedor, como o número de coordenação e distância aos vizinhos nas camadas atômicas mais próximas. A derivação da equação [3.1] baseia-se em duas hipóteses principais:

- i) O raio atômico do átomo central é pequeno o suficiente para que a curvatura da onda emitida seja desprezível, e assim tenha validade a aproximação por ondas planas.
- ii) O fotoelétron sofre um único retro-espalhamento por átomos vizinhos, isto é, o efeito de espalhamentos múltiplos pode ser desconsiderado.

Essa aproximação descreve bem a região de EXAFS (que se estende de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção) onde o livre caminho médio do fotoelétron é curto, e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis.

O sinal de EXAFS $\chi(k)$, ao ser transformado para o espaço real através de transformadas de Fourier, dá lugar a uma função de distribuição radial (RDF). A transformada de Fourier de $\chi(k)$ corresponde na verdade a uma pseudo RDF, pois apresenta picos que estão associados às camadas atômicas ao redor do átomo absorvedor, porém a posição de cada pico não corresponde exatamente à distância interatômica (devido à dependência em energia da mudança de fase), e a altura do pico não é diretamente proporcional ao número de átomos naquela camada.

Como ilustração, vemos na figura 3.2 o espectro de absorção de um padrão de ferro cristalino, as oscilações de EXAFS extraídas dessa curva e a RDF resultante.

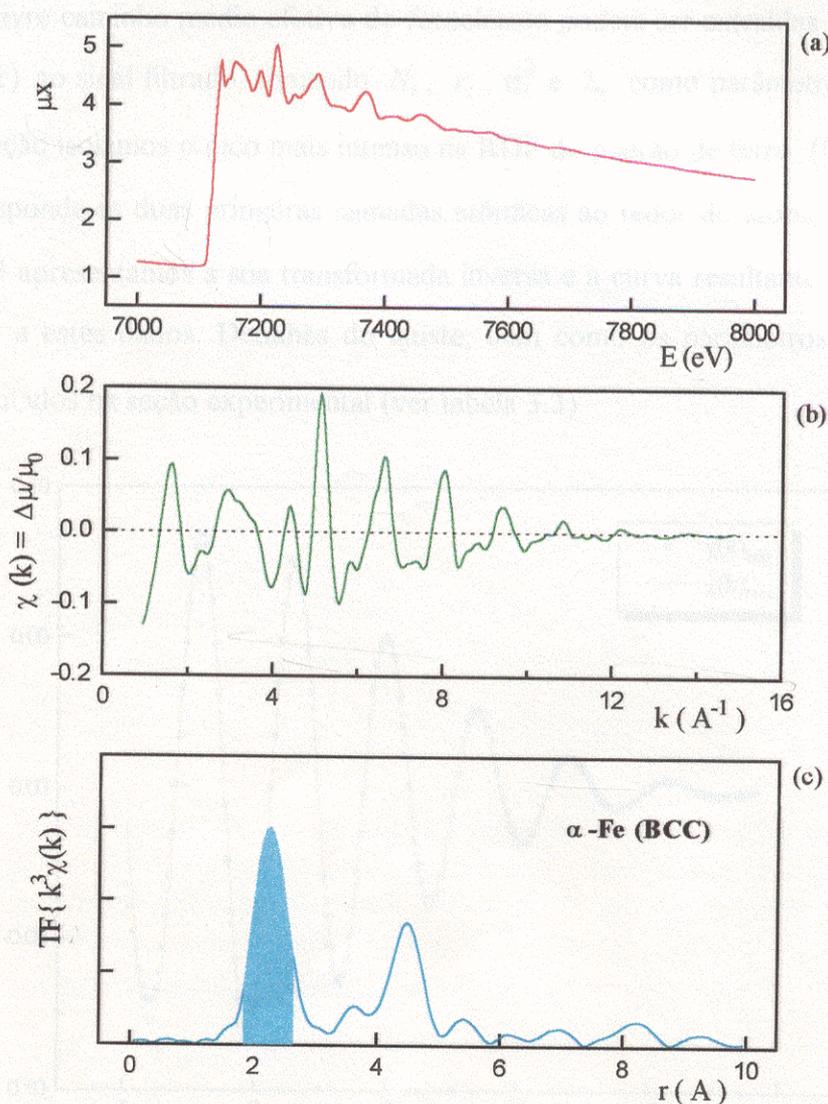


Figura 3.2 a) Espectro de absorção de raios-x de um padrão de Fe cristalino.
 b) Sinal de EXAFS $\chi(k)$ obtido a partir da curva de absorção.
 c) Transformada de Fourier da curva $k^3\chi(k)$.

Muitos estudos utilizaram a técnica de EXAFS para obter informações qualitativas, comparando a função RDF experimental com determinados padrões de estrutura conhecida, ou mesmo com modelos teóricos^[9,10,11,12,13,14]. A seguir descrevemos como a análise de EXAFS pode ir mais longe, fornecendo resultados quantitativos importantes, os quais muitas vezes passam despercebidos numa análise comparativa^[15,16]. A contribuição de uma determinada camada atômica ao sinal total de EXAFS pode ser "filtrada" isolando-se o pico correspondente na RDF e calculando-se a transformada inversa de Fourier deste pico. Informações como número de vizinhos na camada, comprimento da ligação atômica, tipos de átomos envolvidos, quantidade de desordem e livre caminho médio efetivo do fotoelétron podem ser extraídas ajustando-se a função $\chi(k)$ ao sinal filtrado, tomando N_i , r_i , σ_i^2 e λ_i como parâmetros de ajuste. Como ilustração isolamos o pico mais intenso na RDF do padrão de ferro (figura 3.2.c), o qual corresponde às duas primeiras camadas atômicas ao redor do átomo absorvedor. Na figura 3.3 apresentamos a sua transformada inversa e a curva resultante do ajuste da função $\chi(k)$ a estes dados. Detalhes do ajuste, bem como os parâmetros resultantes, serão apresentados na seção experimental (ver tabela 3.3).

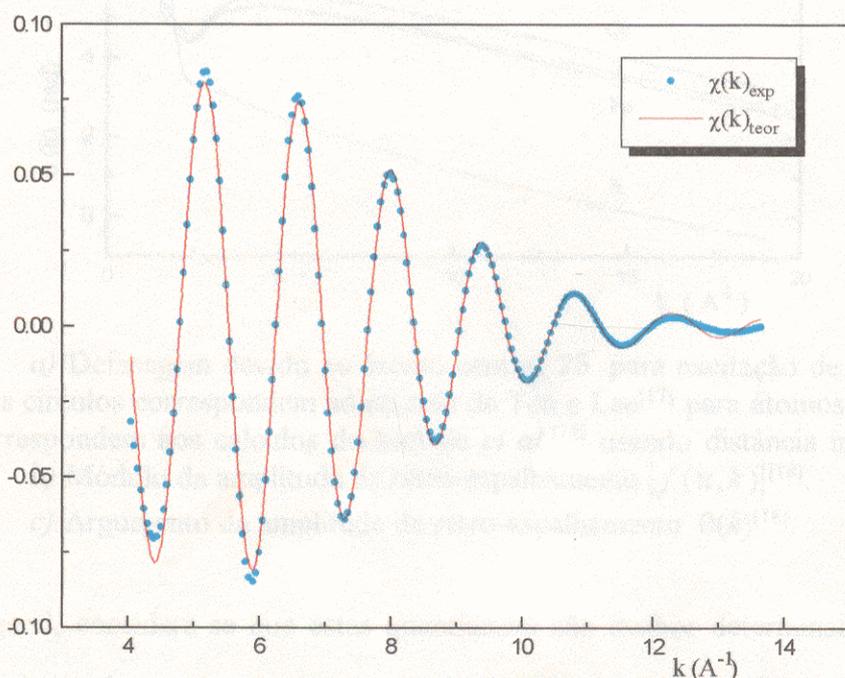


Figura 3.3 - A curva $\chi(k)_{\text{exp}}$ é a Transformada inversa do pico principal na RDF do padrão de ferro (figura 3.2.c), e $\chi(k)_{\text{teor}}$ resulta do ajuste da equação [3.1] a estes dados.

A amplitude de retro-espalhamento e as mudanças de fase, necessárias para o ajuste, podem ser encontradas em cálculos tabelados na literatura^[17,18]. A figura 3.4 mostra as curvas teóricas para alguns elementos químicos de interesse neste trabalho.

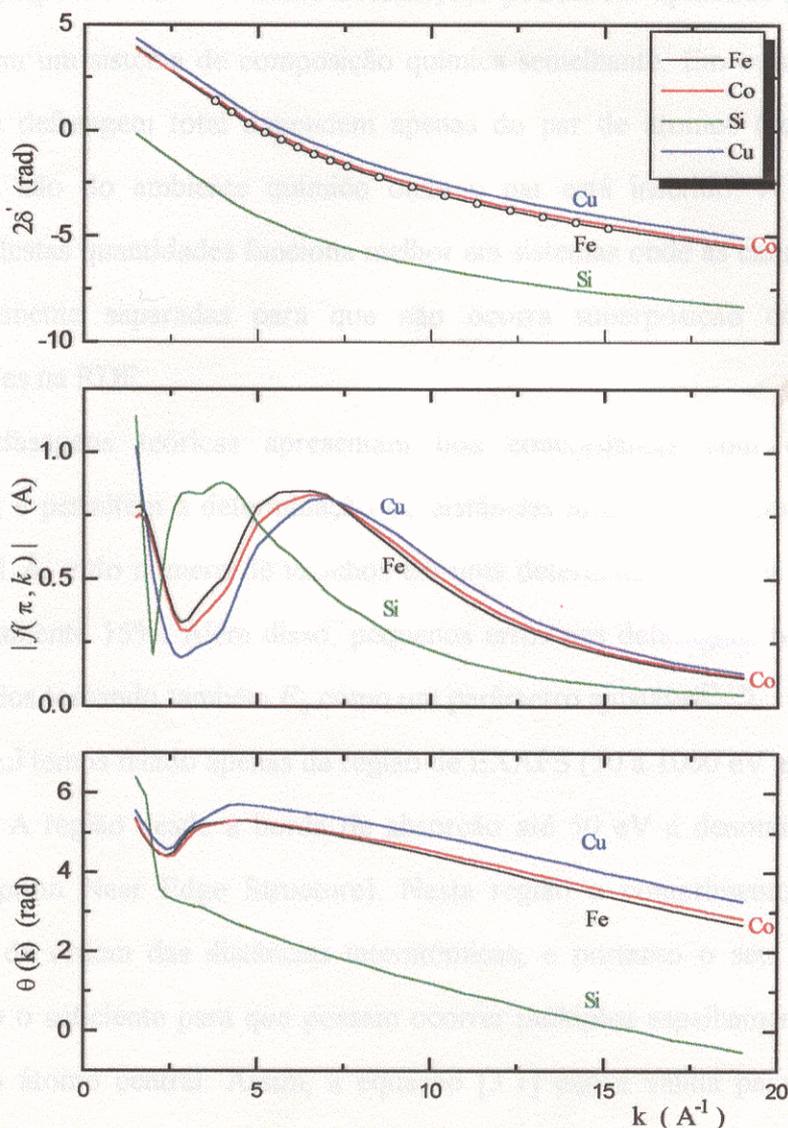


Figura 3.4 - a) Defasagem devido ao átomo central $2\delta'$ para excitação de estados de simetria s . Os círculos correspondem ao cálculo de Teo e Lee^[17] para átomos de ferro, e as linhas correspondem aos cálculos de Mckale *et al.*^[18] usando distância interatômica 2,5 \AA . b) Módulo da amplitude de retro-espalhamento $|f(\pi, k)|$ ^[18]. c) Argumento da amplitude de retro-espalhamento $\theta(k)$ ^[18].

Em geral, considera-se que estas quantidades são melhor determinadas quando obtidas experimentalmente a partir de um composto padrão, medido nas mesmas condições experimentais. Aplica-se neste caso o conceito de transmissividade química de

amplitudes e defasagens^[5]. A partir de um sistema para o qual N_i e r_i são conhecidos cristalograficamente, gera-se um conjunto de parâmetros de espalhamento auto-consistentes: a defasagem total $\Phi_{\text{total}} = 2\delta'(k) + \theta(k)$, e a amplitude total, dada pelo produto $|f(\pi, k)| e^{-2\sigma^2 k^2} e^{\frac{2r}{\lambda(k)}}$. Estas informações podem ser aplicadas para o mesmo par atômico em um sistema de composição química semelhante. Em outras palavras, a amplitude e a defasagem total dependem apenas do par de átomos (central e retro-espalhador) e não do ambiente químico onde o par está inserido. A determinação experimental destas quantidades funciona melhor em sistemas onde as camadas atômicas são suficientemente separadas para que não ocorra superposição entre os picos correspondentes na RDF.

As defasagens teóricas apresentam boa concordância com os resultados experimentais, e permitem a determinação de distâncias interatômicas com exatidão da ordem de 0,01 Å, e do número de vizinhos em uma determinada camada com exatidão de aproximadamente 15%. Além disso, pequenos erros nas defasagens teóricas podem ser compensados tomando também E_0 como um parâmetro ajustável^[5,19].

Até aqui temos falado apenas da região de EXAFS (50 a 1000 eV acima da borda de absorção). A região desde a borda de absorção até 50 eV é denominada XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Nesta região o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas, e portanto o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer múltiplos espalhamentos antes que ele retorne ao átomo central. Assim, a equação [3.1] não é válida para descrever as estruturas que aparecem na região de XANES, sendo que a análise quantitativa dessa região do espectro é consideravelmente mais complicada.

O espectro de XANES, que envolve processos físicos como espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados próximos ao nível de Fermi, é rico em informações cristalóquímicas do átomo absorvedor que não são acessíveis por EXAFS, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor. Como apenas dois átomos estão envolvidos no processo de EXAFS (um absorvedor e um retro-espalhador), este não contém

informação sobre correlações entre três ou mais átomos, como por exemplo os ângulos entre as ligações. Assim, a partir do espectro de EXAFS não é possível diferenciar, por exemplo, um arranjo tetraédrico de um quadrado plano (a menos que haja uma diferença significativa nas distâncias das ligações). O espectro de XANES, em contrapartida, pode fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor através da comparação direta com espectros de referência (padrões de simetria conhecida). Nesse sentido, o espectro de XANES é considerado uma impressão digital da estrutura tridimensional local^[20].

É importante notar que a ocorrência de múltiplos espalhamentos não influencia as distâncias determinadas a partir da região de EXAFS, pois o caminho total percorrido pelo fotoelétron nos espalhamentos múltiplos é bem maior do que as distâncias das primeiras camadas atômicas. Em EXAFS, o espalhamento múltiplo torna-se importante apenas quando átomos de uma camada interna estão alinhados com átomos de uma camada mais externa, gerando o chamado efeito de focalização. Esse efeito foi observado pela primeira vez para a 4ª camada atômica do cobre, que apresentava amplitudes de retro-espalhamento excepcionalmente altas. Ocorre que na estrutura FCC um átomo na camada de coordenação está na mesma linha que um átomo na 4ª camada. O fotoelétron é espalhado para a frente pelos átomos da camada de coordenação, aumentando a amplitude incidente na 4ª camada e causando um efeito de amplificação^[4].

As oscilações no coeficiente de absorção são da ordem de 5 a 10 % em amplitude relativa, e portanto correspondem a uma estrutura fina, que necessita de medidas com boa razão sinal ruído. A razão sinal-ruído depende da espessura x da amostra, e para medidas feitas em geometria de transmissão é dada por

$$S/R = \sqrt{I_0} f(\mu x) \frac{(\Delta\mu)_{\text{abs}}}{\mu}$$

onde I_0 é a intensidade incidente e a função $f(\mu x)$ é máxima para espessuras tais que $\mu x = 2,55$ ^[5]. O valor $(\Delta\mu)_{\text{abs}}$ refere-se à descontinuidade da absorção do material, na borda de absorção de um determinado tipo de átomo.

A espessura da amostra deve ser tal que a razão sinal-ruído seja otimizada, mas também o efeito de espessura deve ser minimizado. O efeito de espessura é a fonte mais comum de imprecisão em medidas de absorção de raios-x. Ele é causado pela detecção de fótons que não foram absorvidos no material por terem sofrido algum processo de fuga, juntamente com a detecção de fótons transmitidos. Os processos de fuga através ou ao redor da amostra podem ocorrer por problemas como rachaduras ou pequenos buracos, amostra menor que o feixe incidente, espalhamento da radiação incidente ou emissão de fluorescência pela amostra. Mesmo no caso de uma amostra ideal, pode ocorrer um efeito semelhante devido à contaminação do feixe incidente por outras energias, como por exemplo harmônicos em um monocromador do tipo channel cut. Em qualquer destes casos, o sinal de fuga não é afetado pelas mudanças na absorção, e portanto reduz as estruturas observadas nos espectros de EXAFS e XANES. Este efeito produz erros não desprezíveis mesmo para a espessura estatisticamente ótima ($\mu x = 2,55$), sendo que o efeito diminui com a espessura da amostra até tornar-se desprezível em $\mu x \leq 1,5$ ^[21,22].

Por fim, podemos enumerar algumas características da espectroscopia de absorção de raios-x que a tornam uma ferramenta única para estudos estruturais:

- ♦ a energia de ligação dos elétrons mais internos é característica de cada átomo, e portanto XAS é uma técnica que possui seletividade atômica, desde que se disponha de uma fonte de raios-x sintonizável em energia. Em geral, tempos de aquisição razoáveis são possíveis com fontes de luz síncrotron.
- ♦ XAS testa apenas a estrutura na vizinhança local em torno do átomo excitado, isto é, o ordenamento a curto alcance.
- ♦ é possível estudar a estrutura local em torno de átomos em uma liga, mesmo em concentrações muito baixas.
- ♦ devido ao seu caráter local, o formalismo de retro-espalhamento é aplicável tanto para materiais no estado gasoso quanto para matéria condensada, esteja ela no estado líquido, vítreo ou cristalino.

Neste capítulo utilizamos a espectroscopia de absorção de raios-x para estudar a ordem local em torno dos átomos de ferro na liga nanocristalina Fe-Cu-Nb-Si-B. Procuramos com isso determinar a distância média das ligações Fe-Fe e Fe-Si, o número de vizinhos Fe e Si nas primeiras camadas atômicas e a possível presença de outros elementos na rede dos nanocristais, em proporções insuficientes para que fossem detectadas por DRX.

(3.2) - Experimental

As medidas de absorção de raios-x foram realizadas no LURE - Laboratoire pour l'Utilization du Rayonnement Electromagnetique, Orsay, França - na linha de luz D44, com a colaboração da professora Aline Ramos (LMCP/CNRS - Universités Paris VI).

Um esquema da montagem experimental (atualizada até 1995) é mostrado na figura 3.5, sendo que as principais características da instrumentação associada a essa linha de luz são:

- ♦ Monocromador de duplo cristal com movimento de translação acoplado ao movimento de rotação para manter fixa a posição de saída do feixe monocromático; energias disponíveis na faixa de 2 a 50 keV e resolução em energia $\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-4}$ a 10^{-5} dependendo do cristal e das reflexões utilizadas. Opcionalmente pode ser usado um monocromador do tipo channel cut.
- ♦ Par de espelhos paralelos para rejeição de harmônicos.
- ♦ Suporte para amostras sólidas, líquidas, ou gasosas, com possibilidade de tratamentos especiais utilizando forno ou criostato.
- ♦ Três modos possíveis de detecção: câmaras de ionização, detecção de elétrons ou detecção de fluorescência.

Estas medidas foram feitas à temperatura ambiente, utilizando geometria de transmissão. As intensidades incidente (I_0) e transmitida (I_T) foram medidas através de duas câmaras de ionização posicionadas no caminho do feixe direto, antes e depois da amostra. A energia dos raios-x incidentes foi selecionada por um monocromador de

crystal duplo de silício, sendo que a reflexão do monocromador foi escolhida em função da faixa de energias a ser estudada e da resolução experimental desejada. A resolução em energia $\Delta E/E$ é melhor para as reflexões com índices de Miller mais altos, embora a intensidade resultante seja mais fraca.

Para estudar a borda K dos átomos de ferro ($E_0 \cong 7120 \text{ eV}$) optamos por utilizar a reflexão (111) do monocromador de silício, escolhida em função do deslocamento do feixe sobre a amostra ao longo de uma varredura de toda a região de EXAFS (de 7000 a 8000 eV), que no caso da reflexão (311) teria sido maior, de tal modo que o feixe atingiria as extremidades da amostra.

Nessas condições, foram medidos os espectros de absorção para uma amostra amorfa, para amostras nanocristalinas tratadas a 540°C por 20, 40 e 60 minutos, e para um padrão cristalino de Fe-BCC. As amostras estudadas pertencem à série B, e foram previamente estudadas por difração de raios-x (capítulo 2).

As amostras, de composição atômica $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$, possuem espessura $x = 14 \mu\text{m}$ e densidade $\rho_v = 7,3 \text{ g/cm}^3$. Com esses dados, o coeficiente de absorção pode ser calculado a partir dos coeficientes μ/ρ tabelados para cada elemento químico em função do comprimento de onda incidente^[23]. Na tabela 3.1 vemos o resultado desse cálculo, antes e depois da borda de absorção dos átomos de ferro.

Tabela 3.1 - Coeficiente de absorção μx para a liga metálica $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ antes e depois da borda de absorção dos átomos de ferro.

λ (Å)	$(\mu/\rho)^{\text{liga}}$ (cm^2/g)	μx
1.75	61,2	0,6
1.70	345,3	3,5

D.C.I.

D 44

SCHEMA OPTIQUE - MONO 2 CRISTAUX

Poste à droite de la ligne

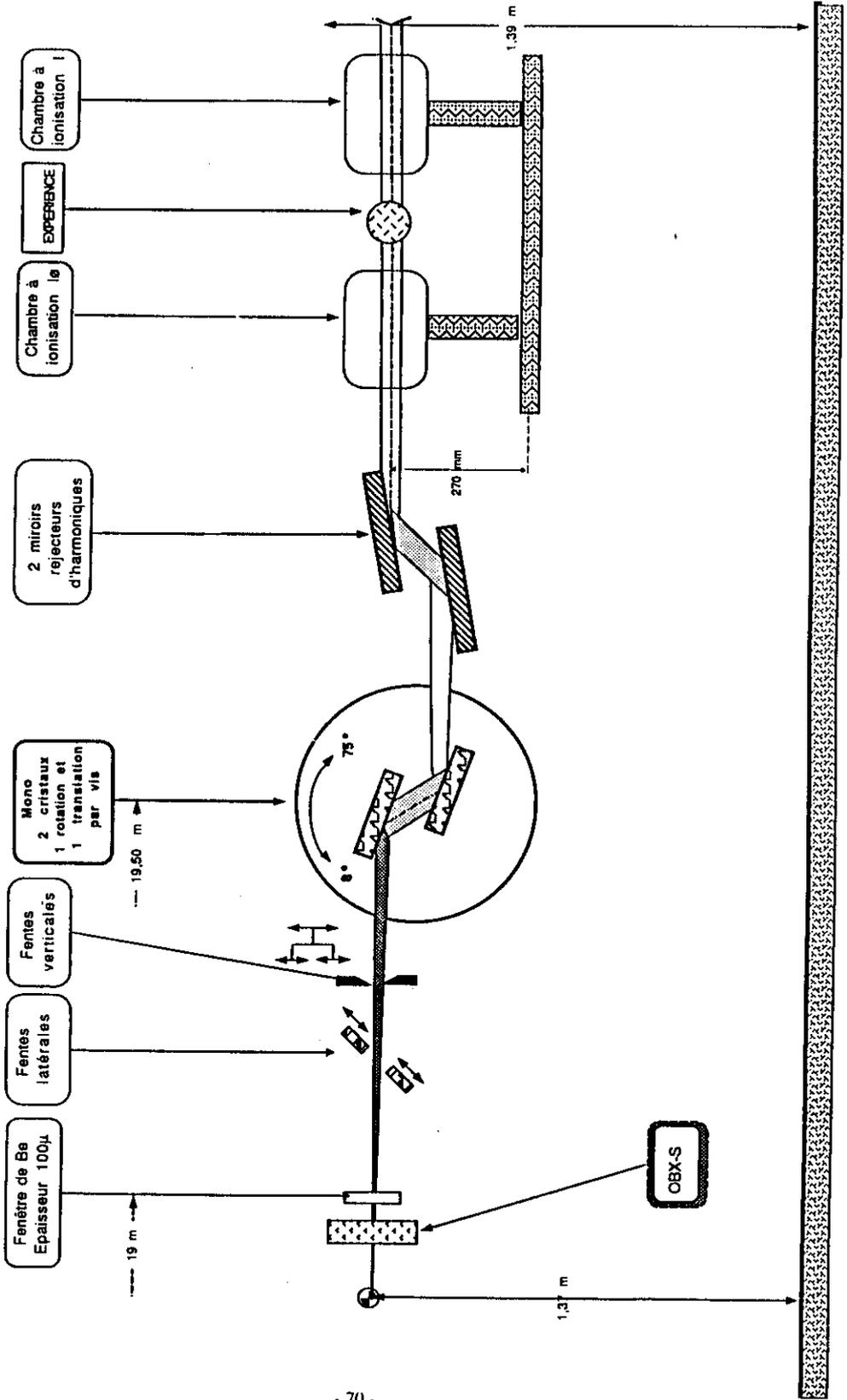


Figura 3.5 - Linha de luz D44.

(3.3) Resultados e discussão.

Os resultados experimentais (figura 3.6) mostram uma mudança drástica da estrutura local em torno dos átomos de ferro do estado amorfo inicial para o estado nanocristalino aos 20 minutos de tratamento. Os resultados também indicam uma semelhança muito grande da estrutura a curto e médio alcance a partir de 20 minutos de tratamento a 540°C.

As curvas de EXAFS foram tratadas com um procedimento padrão, através de um programa desenvolvido e colocado à disposição por pesquisadores franceses*. Este procedimento consiste em:

- 1) Interpolação da curva $\mu x(E)$ antes da borda de absorção. A curva pré-borda é extrapolada e subtraída, eliminando-se assim a sua contribuição aos dados experimentais.
- 2) Determinação da posição da borda de absorção E_0 , para transformar as energias em vetores de onda através da relação $k^2 = 2m(E-E_0)/\hbar^2$.
- 3) Determinação de $\mu_0(k)$ ajustando a $\mu(k)$ uma função do tipo "spline polinomial ponderado"^[5,17,24]. Dessa forma determina-se uma curva que passa suavemente por entre as oscilações de $\mu(k)$.

4) As oscilações de EXAFS $\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}$ são multiplicadas por uma potência de k . Para elementos com $Z \leq 36$ utiliza-se em geral um fator k^3 , que tem o efeito de ponderar as oscilações de EXAFS mais uniformemente na faixa $4 \leq k \leq 20 \text{ \AA}^{-1}$, evitando que as oscilações de maior amplitude prevaleçam sobre as menores na determinação das distâncias^[17]. Em seguida é calculada a transformada de Fourier de $k^n \chi(k)$ que resulta na função de distribuição radial, RDF.

Na figura 3.7 apresentamos as curvas de distribuição radial resultantes.

* Programa "EXAF"

B. Bonnin, P. Kaiser e J. Desbarres (1988).
 Laboratoire de Physique Quantique UA CNRS 421
 Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris
 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05

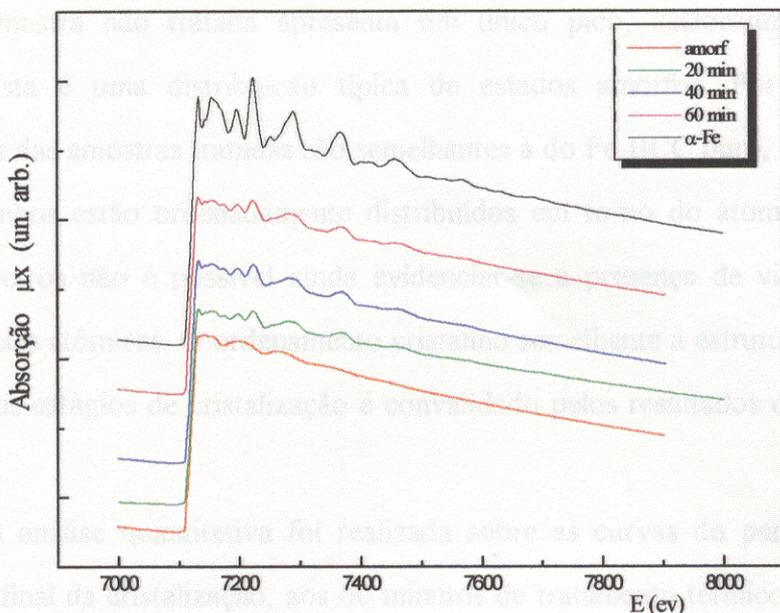


Figura 3.6 - Espectro de absorção na borda K dos átomos de Fe para a amostra amorfa, para as amostras tratadas a 540°C por 20, 40 e 60 minutos e para um padrão de Fe-BCC. As intensidades incidente e transmitida foram medidas a intervalos de 2 eV, e as curvas de absorção $\mu x = \log(I_0/I_T)$ resultantes estão deslocadas verticalmente para melhor visualização.

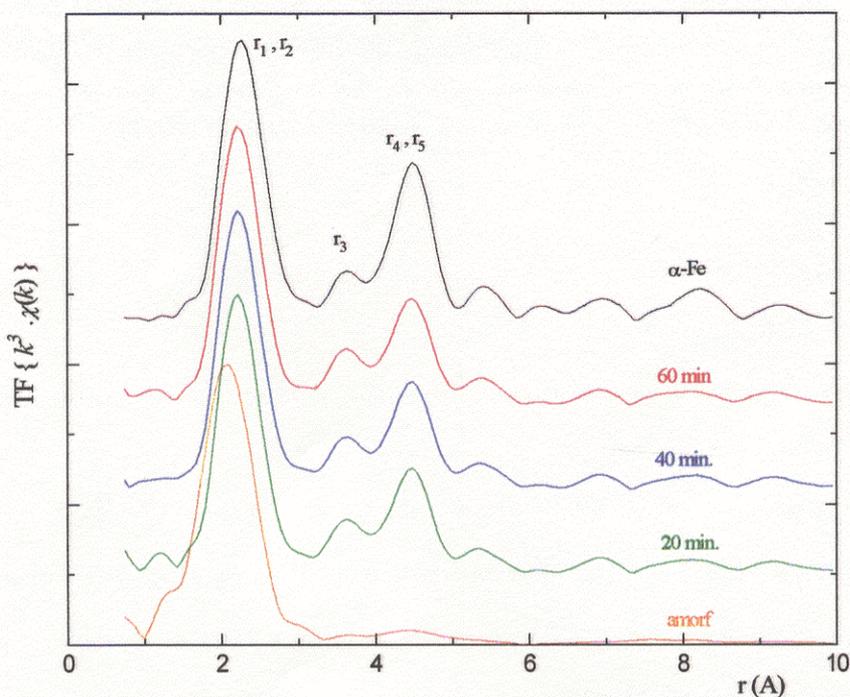


Figura 3.7 - Funções RDF da amostra amorfa e das amostras tratadas termicamente a 540°C por diferentes tempos, e a curva correspondente para uma amostra padrão de Fe-BCC. Todas as curvas $\chi(k)$ foram multiplicadas por k^3 e as transformadas de Fourier foram calculadas para a região de vetores de onda entre 4,2 e 13,6 \AA^{-1} . As curvas estão normalizadas e deslocadas verticalmente para melhor visualização.

(3.3.1) - Padrão de Fe-BCC.

Considerando a cela unitária de uma estrutura cristalina BCC (figura 3.8) determinamos a constituição das primeiras camadas atômicas em torno de um átomo de ferro, apresentada na tabela 3.2.

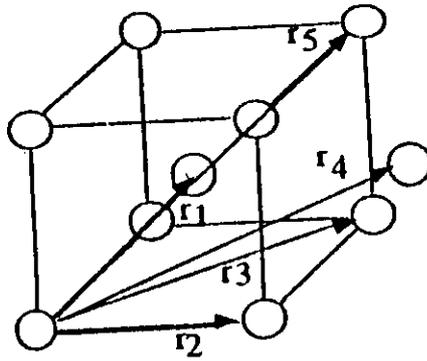


Figura 3.8 - Cela unitária de uma estrutura BCC, indicando as distâncias das primeiras 5 camadas atômicas.

Tabela 3.2

Camadas de atômicas em torno de um átomo central de Fe numa estrutura de Fe-BCC ($a_0 = 2,8664 \text{ \AA}$)

camada i	tipo do átomo	número de átomos N_i	distância ao Fe central $r_i (\text{Å})$
1	Fe	8	2,4824
2	Fe	6	2,8664
3	Fe	12	4,0537
4	Fe	24	4,7534
5	Fe	8	4,9648

Na RDF do padrão de ferro (figura 3.7) estão indicadas as camadas r_i correspondentes a cada pico. O pico mais intenso, em $r \cong 2,5 \text{ \AA}$ contém a contribuição das duas primeiras camadas atômicas, r_1 e r_2 . O segundo pico mais intenso, além de apresentar também a contribuição de mais de uma camada, está ainda sujeito ao efeito de focalização devido ao alinhamento entre as camadas r_1 e r_5 (ver figura 3.8 e discussão na página 50, seção 3.1). De fato esse efeito foi observado na análise quantitativa posterior.

Selecionamos o pico principal na RDF do padrão de ferro ($1,595 \leq r \leq 2,823 \text{ \AA}$) e calculamos a sua transformada inversa de Fourier. A curva resultante, denominada $\chi(k)_{\text{exp}}$, corresponde à contribuição das camadas r_1 e r_2 ao sinal total de EXAFS. A função [3.1] foi ajustada à curva $\chi(k)_{\text{exp}}$, e os resultados são apresentados na figura 3.3 e na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros correspondentes à curva $\chi(k)_{\text{teor}}$ (figura 3.3). $E_0 = 7123,870 \text{ eV}$ e defasagens teóricas (Mckale *et al*^[18]).

camada i	tipo do átomo	N_i	$r_i (\text{Å})$	$\sigma_i (\text{Å})$	$\lambda_i (\text{Å})$	$\Delta E_0 (\text{eV})$
1	Fe	8	2,482	0,059	6,83	-0,81
2	Fe	6	2,866	0,082	9,88	2,45

Devido à superposição das contribuições das duas camadas, não foi possível extrairmos do padrão de ferro a amplitude e defasagem total de retroespalhamento para um par atômico Fe-Fe. Decidimos então utilizar um padrão de cobalto, cuja estrutura cristalina permite isolar a contribuição da camada de coordenação:

Tabela 3.4

Camadas atômicas em torno de um átomo central de Co numa estrutura de Co-HCP ($a_0 = 2,50 \text{ Å}$; $c/a = 1,62$)

camada i	tipo do átomo	número de átomos N_i	distância ao Co central $r_i (\text{Å})$
1	Co	12	a
2	Co	2	c

Sendo vizinhos na tabela periódica, os átomos de Co e de Fe comportam-se de maneira similar do ponto de vista das defasagens e amplitudes de retro-espalhamento, (como podemos ver pelas curvas apresentadas na figura 3.4). A partir da amplitude e defasagem total extraídas do padrão de Co (utilizadas aqui como padrão para um par atômico Fe-Fe) e das curvas teóricas para os átomos de Fe e Si, criamos ainda um padrão para o par atômico Fe-Si, para a análise da amostra nanocristalina.

(3.3.2) - Amostra nanocristalina.

Construir uma tabela similar à tabela 3.2 para uma estrutura cristalina DO_3 não é tão simples, pois existem dois tipos de sítio não equivalentes para os átomos de ferro (para uma ilustração da cela unitária, veja a figura 2.4). A composição das primeiras camadas depende do sítio onde está localizado o átomo central de ferro, conforme vemos pelas tabelas 3.5 e 3.6.

Tabela 3.5

Camadas atômicas em torno de um átomo central do tipo Fe_I numa estrutura DO_3 ($a_0 = 5,64 \text{ \AA}$).

camada i	tipo do átomo	número de átomos N_i	distância ao Fe central r_i (Å)
1	Fe_{II}	8	2,44
2	Si	6	2,82

Tabela 3.6

Camadas atômicas em torno de um átomo central do tipo Fe_{II} numa estrutura DO_3 ($a_0 = 5,64 \text{ \AA}$).

camada i	tipo do átomo	número de átomos N_i	distância ao Fe central r_i (Å)
1	Fe_I	4	2,44
1'	Si	4	2,44
2	Fe	6	2,82

Tabela 3.7

Camadas atômicas em torno de um átomo de ferro "médio" numa estrutura DO_3 ($a_0 = 5,64 \text{ \AA}$).

camada i	tipo do átomo	número de átomos N_i	distância ao Fe central r_i (Å)
1	Fe	5,3	2,44
1'	Si	2,7	2,44
2	Fe	4,0	2,82
2'	Si	2,0	2,82

Como em cada cela unitária 1/3 dos átomos de ferro ocupam sítios do tipo Fe_I e 2/3 dos átomos ocupam sítios do tipo Fe_{II} , o espectro de absorção resultante deverá corresponder a um tipo de média, onde as primeiras camadas seriam constituídas de acordo com a tabela 3.7.

Neste cálculo, feito para uma estrutura DO_3 perfeita, as distâncias interatômicas Fe-Fe e Fe-Si foram consideradas idênticas por simplicidade. Na situação real esta identidade não será obedecida, uma vez que o raio metálico do Fe (isto é, a distância Fe-Fe numa rede de ferro metálico puro) é maior do que o raio do Si.

Levando em conta os diferentes raios, a camada de coordenação seria composta por 5,3 vizinhos Fe a uma distância de 2,47 Å mais 2,7 vizinhos Si a uma distância de 2,41 Å. Estas estimativas servem como ponto de partida para o processo de ajuste subsequente.

Um outro fato importante a ser levado em conta é que os nanocristais não obedecem a estequiometria exata do Fe_3Si . No estudo por DRX (capítulo 2) vimos que para as amostras da série B a fase cristalina é uma solução sólida ordenada Fe-Si com estrutura DO_3 , contendo aproximadamente 17% at. Si.

Assumindo então nanocristais de composição $Fe_{3+x}Si_{1-x}$, refizemos o cálculo acima para proporções de silício variando entre 16% at. (que corresponde à proporção $\frac{Si}{Si + Fe}$ no estado amorfo inicial) e 25% at. (que corresponde à estequiometria do Fe_3Si , o estado mais organizado possível). Consideramos neste cálculo que o excesso de átomos de ferro está randomicamente distribuído nos sítios de silício^[25]. Os resultados são mostrados na tabela 3.8.

O pico principal na RDF da amostra nanocristalina tem a contribuição de duas camadas de coordenação (como no caso do ferro padrão) porém com 2 tipos atômicos em cada camada. Esse pico foi isolado, e a sua transformada inversa de Fourier foi ajustada com a função [3.1], calculada para cada uma das 4 contribuições. Fixamos a porcentagem de silício através dos parâmetros N_i , e ajustamos os demais parâmetros procurando determinar qual composição melhor descreve os dados experimentais.

Tabela 3.8

Estimativas para a composição das primeiras camadas atômicas em torno de um átomo central de ferro "médio" numa estrutura DO_3 , em função da porcentagem de silício.

% at. Si	primeira camada ($r_i \approx 2,44 \text{ \AA}$)	segunda camada ($r_i \approx 2,82 \text{ \AA}$)
25	5,33 Fe + 2,67 Si	4 Fe + 2 Si
22	5,44 Fe + 2,56 Si	3,85 Fe + 2,15 Si
20	5,50 Fe + 2,50 Si	3,75 Fe + 2,25 Si
18	5,56 Fe + 2,44 Si	3,66 Fe + 2,34 Si
16	5,62 Fe + 2,38 Si	3,57 Fe + 2,43 Si

Numa primeira tentativa, consideramos nanocristais de ferro puro (estrutura BCC) e usamos como ponto de partida os valores da tabela 3.2. Porém, apesar das RDF serem muito semelhantes (figura 3.7) não conseguimos nenhum ajuste aceitável sem levar em conta a presença de átomos de silício na rede.

Ao considerar os extremos de 16 e 25 % at. Si, também não encontramos resultados aceitáveis. Por outro lado, resultados aceitáveis foram obtidos para 18, 20 e 22 % at. Si. Os parâmetros resultantes para 20% at. Si são mostrados na tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Parâmetros de ajuste encontrados para a amostra nanocristalina ($540^\circ\text{C} / 60\text{min.}$) com composição de 20% at. Si. $E_0 = 7119,790 \text{ eV}$

camada i	tipo do átomo	N_i (fixo)	r_i (\AA)	σ_i (\AA)	λ_i (\AA)	ΔE_0 (eV)
1	Fe	5,50	2,440	0,08	1,06	-0,89
1'	Si	2,50	2,401	0,06	1,36	1,02
2	Fe	3,75	2,820	0,09	1,50	0,44
2'	Si	2,25	2,805	0,05	1,21	0,55

Como vimos, a identificação química de átomos vizinhos requer uma análise sofisticada, a qual é possível porque a dependência em energia da amplitude e defasagem de retro-espalhamento são específicas de cada elemento. A diferenciação entre dois tipos de possíveis átomos vizinhos é facilitada quando seus números atômicos diferem por mais do que algumas unidades. A técnica de EXAFS é especialmente sensível aos

números de coordenação quando as defasagens de retro-espalhamento dos possíveis átomos vizinhos estão em oposição de fase.

No caso do material estudado, pudemos distinguir uma proporção significativa de vizinhos Si com relação aos vizinhos Fe devido ao fato de que as respectivas defasagens diferem por um fator de π por quase toda a faixa de energias estudadas, o que pode ser visto comparando-se as respectivas curvas teóricas na figura 3.4.c.

Assim, nossos resultados mostraram a extrema sensibilidade da técnica de EXAFS à presença de átomos de silício na vizinhança local dos átomos de ferro, a qual não havia sido evidenciada pela comparação direta das RDF. A determinação exata da porcentagem de silício, no entanto, foi prejudicada devido à complexidade da composição atômica e à proximidade das primeiras camada atômicas na estrutura DO_3 , o que levou a um grande número de parâmetros de ajuste. Por esse motivo, só foi possível testar as diferentes composições fixando-se alguns destes parâmetros.

Referências

- [1] R. de L. Kronig, *Zeit. fur Physik* 70, 317 (1931); 75, 468 (1932).
- [2] D. E. Sayers, F. W. Lytle and E. A. Stern, *Adv. X-R Anal.* 13, 248 (1970).
- [3] D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1204 (1971).
- [4] P. A. Lee and J. B. Pendry, *Phys. Rev. B* 11, 2795 (1975).
- [5] P. A. Lee, P. H. Cytrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* 53 (4), 769-806 (1981).
- [6] T. M. Hayes and J. B. Boyce, *Sol. State Phys.* 37, 173-351 (1982).
- [7] F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern, in "Advances in X-Ray Spectroscopy", C. Bonnelle and C. Mande (Editors) Pergamon Press, Oxford, p.267 (chap. 16), 1982.
- [8] J. Wong, *Mater. Sci. Eng.* 80, 107-128 (1986).
- [9] P. Kizler, *Jour. Non-Cryst. Sol.* 162, 144-157 (1993).
- [10] S. H. Kim, M. Matsuura, M. Sakurai and K. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, suppl. 32-2, 676 (1993).
- [11] V. G. Harris, B. N. Das, M. Rubinstein, J. L. Goldberg, W. T. Elam and N. C. Koon, *IEEE Trans. Mag.* 29 (6), 2616 (1993).
- [12] J. D. Ayers, V. G. Harris, J. A. Sprague and W. T. Elam, *IEEE Trans. Mag.* 29 (6), 2664 (1993).
- [13] J. D. Ayers, V. G. Harris, J. A. Sprague and W. T. Elam *Appl. Phys. Lett.* 64 (8), 974 (1994).
- [14] F. Maury, N. Lorenzelli, M. H. Mathon, C. H. de Novion and P. Lagarde, *Jour. Phys.: Condens. Matter* 6, 569-588 (1994).
- [15] C. Levelut, A. Ramos and J. Petiau, *Mater. Sci. Eng.* B8, 251-263 (1991).
- [16] M. Sakurai, M. Matsuura, S. H. Kim, Y. Yoshizawa, K. Yamauchi and K. Suzuki, *Mater. Sci. Eng.*, A179/A180, 469 (1994).
- [17] B. K. Teo and P. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2815 (1979).
- [18] A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S. K. Chan and G. S. Knapp, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3763 (1988).

[19] P. A. Lee and G. Beni, *Phys. Rev. B* 15, 2862 (1977).

[20] P. Behrens, *Trends in Analytical Chemistry* 11 (7), 237 (1992).

[21] S. M. Heald in "X-ray Absorption Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", D. C. Koningsberger and R. Prins Editors, New York, 96 (1988).

[22] E. A. Stern and K. Kim, *Phys. Rev. B* 23, 3781 (1988).

[23] "International Tables for Crystallography", III, 157-200, 1974.

[24] C. de Boor, *J. Approx. Th.* 6, 50, 1972.

[25] M. B. Stearns, *Phys. Rev.* 129 (3), 1136 (1963).

CAPÍTULO 4 - ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

(4.1) - Causa e características do espalhamento a baixos ângulos.

A causa do espalhamento a baixos ângulos está na presença de heterogeneidades na densidade eletrônica no material irradiado. A intensidade de espalhamento é máxima em $2\theta = 0$ e aproxima-se de zero para ângulos 2θ da ordem de λ/D , onde D é a dimensão das heterogeneidades, chamadas centros espalhadores. Assim, com um comprimento de onda usual (λ da ordem de 1,5 Å) o espalhamento é limitado a ângulos menores que 2° para partículas de 5 nm, ou concentrado em ângulos menores que $0,3^\circ$ para partículas de 30 nm. Esse é o domínio típico da técnica de SAXS.

Atualmente a teoria de SAXS está bem desenvolvida, e baseia-se em leis gerais de espalhamento e interferência. A mesma teoria pode ser aplicada para espalhamento de neutrons (SANS), com pequenas modificações, sendo que em ambos os casos o parâmetro relevante é a razão entre o comprimento de onda incidente e a dimensão do centro espalhador. A seguir apresentaremos, de maneira simplificada, alguns conceitos necessários à interpretação das curvas de espalhamento. A teoria completa do espalhamento de raios-x a baixos ângulos está descrita em detalhes na literatura (Guinier e Fournet^[1] e Glatter e Kratky^[2]).

Consideremos um material de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A amplitude da radiação espalhada por esse meio em uma determinada direção é dada por

$$F(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}$$

onde \vec{q} é o vetor de onda, definido por $\vec{q} = 2\pi(\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$, \vec{s}_0 e \vec{s} são vetores unitários na direção dos feixes incidente e difratado. Em módulo, $q = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$, onde 2θ é o ângulo entre \vec{s}_0 e \vec{s} , chamado ângulo de espalhamento.

Os termos de $\rho(\vec{r})$ que predominam no cálculo da amplitude (e portanto da intensidade) são aqueles que possuem uma periodicidade $r = 2\pi/q$. Para pequenos

ângulos, essa periodicidade é grande comparada com λ , mostrando que o espalhamento a baixos ângulos dá informação a respeito da estrutura em uma escala grande comparada com o comprimento de onda incidente.

Consideremos agora uma partícula de volume V , cuja densidade eletrônica é dada por $\rho_1(\vec{r})$. Para se entender o papel da forma e do tamanho dessa partícula sobre a curva de espalhamento, define-se para essa partícula um fator de forma $s(\vec{r})$:

$$s(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \vec{r} \in V \\ 0 & \vec{r} \notin V \end{cases}$$

Em termos do fator de forma, a amplitude espalhada por essa partícula quando imersa em uma matriz homogênea de densidade eletrônica $\bar{\rho}$ será dada pela integral

$$F_1(\vec{q}) = \int \Delta\rho(\vec{r})s(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}d^3\vec{r} \quad [4.1]$$

onde $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) - \bar{\rho}$ é a diferença entre as densidades eletrônicas da partícula e da matriz homogênea. Essa integral pode ser escrita como uma convolução das transformadas de Fourier do fator de forma $s(\vec{r})$ e da diferença de densidades eletrônicas $\Delta\rho(\vec{r})$, denominadas respectivamente $\Sigma(\vec{q})$ e $\Omega(\vec{q})$:

$$F_1(\vec{q}) = \int \Omega(\vec{x})\Sigma(\vec{q} - \vec{x})d^3\vec{x}$$

Quando o fator de forma $s(\vec{r})$ definir uma partícula grande com relação a λ , sua transformada $\Sigma(\vec{q})$ estará restrita a valores muito pequenos de \vec{q} . Caso a densidade eletrônica da partícula tenha periodicidade em escala atômica, a transformada $\Omega(\vec{q})$ terá um grande número de picos, sendo que todos eles (exceto um, centrado em $q = 0$) estarão localizados na região onde $\Sigma(\vec{q})$ é nula. Portanto, na vizinhança de $q = 0$ a amplitude $F_1(\vec{q})$ não depende de detalhes de $\rho_1(\vec{r})$, ou seja, a intensidade de espalhamento a baixos ângulos não depende do ordenamento em escala atômica, mas sim da forma e dimensões da partícula, dada por $s(\vec{r})$. Considerando então que essa partícula possui uma densidade eletrônica uniforme ρ_1 , de acordo com a equação [4.1] a intensidade de espalhamento $I(q)$ pode ser escrita como:

$$I(\vec{q}) = |F_1(\vec{q})|^2 \cong (\rho_1 - \bar{\rho})^2 |\Sigma(\vec{q})|^2 \quad [4.2]$$

Assim, através desse modelo simplificado, chega-se a algumas características do espalhamento a baixos ângulos que são válidas em geral:

- 1) A expressão da intensidade depende essencialmente do contraste de densidade eletrônica entre a partícula e o meio em que está imersa. O contraste $\Delta\rho = \rho_1 - \bar{\rho}$ determina o poder espalhador da partícula.
- 2) Como a função $|\Sigma(\vec{q})|$ é centro-simétrica qualquer que seja a forma da partícula, então a curva de espalhamento também o será, ou seja, $I(q) = I(-q)$.
- 3) Como $\Sigma(0) = V$, o volume da partícula, então a intensidade de espalhamento em $q = 0$ é dada por $I(0) = (\Delta\rho)^2 V^2$.
- 4) A função $|\Sigma(\vec{q})|$ se prolonga mais nas direções em que a partícula possui dimensões menores, e portanto o mesmo acontece com a intensidade de espalhamento.

Não trabalhamos experimentalmente com uma única partícula isolada, pois as amostras são normalmente compostas por conjuntos de partículas. Porém, se o sistema for diluído, isto é, se as partículas estiverem relativamente separadas, assume-se que suas contribuições para a intensidade de espalhamento serão independentes, de modo que a intensidade total espalhada será a soma das intensidades individuais (e média sobre todas as orientações possíveis de cada partícula).

A equação geral para o espalhamento a baixos ângulos por sistemas isotrópicos e diluídos é dada por^[2]:

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 V \gamma(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad [4.3]$$

onde $\gamma(r)$ é a função de auto-correlação, definida como

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int (\rho(\vec{r}_1) - \bar{\rho})(\rho(\vec{r}_2) - \bar{\rho}) d^3\vec{r}$$

$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \text{constante}$, \vec{r}_1 e \vec{r}_2 pertencentes à partícula

$\rho(\vec{r})$ = densidade eletrônica da partícula de volume V

$\bar{\rho}$ = densidade eletrônica média da matriz

Para sistemas diluídos e monodispersos (sistemas contendo partículas idênticas e sem interação entre si) existe uma conexão explícita entre a forma geométrica do centro espalhador e o perfil da curva de espalhamento a baixos ângulos. A intensidade de espalhamento para esferas homogêneas de raio R , por exemplo, é dada por:

$$i_0(q) = \frac{I(q)}{I(0)} = \left[3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad [4.4]$$

Nestes casos, as curvas de SAXS fornecem uma série de detalhes sobre a estrutura das partículas, como tamanho, superfície específica e volume.

A equação [4.3] foi calculada semi-analiticamente para partículas com a forma de diversos corpos tri-axiais simples (tais como esferas, cilindros, elipsóides, paralelepípedos, prismas, discos e fios). As integrais e/ou médias sobre todas as orientações espaciais foram realizadas numericamente, e o resultado pode ser encontrado na literatura^[1 - 4]. Assumindo esses modelos ou modelos compostos por alguns destes corpos podem ser construídas curvas teóricas e, comparando essas simulações com a curva experimental, encontra-se uma partícula equivalente em espalhamento, isto é, cuja curva calculada reproduza bem a curva experimental. Através desse tipo de modelamento foi possível obter aproximações razoáveis para tamanho e forma de várias macromoléculas biológicas em solução^[2]. Na maioria dos casos, porém, as curvas teóricas para a mesma dimensão média obtidas a partir de diferentes modelos são muito parecidas, dificultando resultados conclusivos.

Por outro lado, diversos parâmetros relacionados à forma, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas espalhadoras podem ser obtidos diretamente a partir da curva experimental. Já vimos, por exemplo, que o volume da partícula está relacionado com a intensidade de espalhamento em $q = 0$ por $I(0) = (\Delta\rho)^2 V^2$. A intensidade $I(0)$ não é diretamente mensurável, mas pode ser extrapolada a partir dos dados experimentais. Sendo uma quantidade absoluta, $I(0)$ envolve o número de partículas espalhadoras presentes no volume irradiado e o fator de espalhamento dos elétrons. Esses fatores são cancelados normalizando a intensidade por um fator Q definido por:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq = 2\pi^2 V(\Delta\rho)^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{I(0)}{Q} = \frac{V}{2\pi^2}$$

O fator Q , denominado invariante, relaciona indiretamente a área sob a curva de espalhamento com a flutuação quadrática média da densidade eletrônica no material. Num sistema bifásico tal que o volume total divide-se entre uma fração φ_1 de densidade eletrônica ρ_1 , e uma fração φ_2 de densidade eletrônica ρ_2 , o invariante pode ser escrito na forma

$$Q = 2\pi^2 V\varphi_1\varphi_2(\rho_1 - \rho_2)^2 \quad [4.5]$$

Além do volume dos centros espalhadores, outros parâmetros podem ser obtidos diretamente da curva experimental através das aproximações de Guinier e Porod.

(4.1.1) - Aproximação de Guinier.

Tratando de sistemas diluídos e monodispersos, A. Guinier desenvolveu uma aproximação válida para a parte da curva de espalhamento correspondente a pequenos valores de q . Na região $q \rightarrow 0$ a curva de espalhamento é aproximada por^[5]

$$I(q) = I(0) e^{-(q^2 R_g^2)/3} \quad [4.6]$$

onde R_g é o raio de giro da partícula, definido em analogia com a mecânica clássica como a distância quadrática média dos elétrons com relação ao centro de gravidade eletrônico. Na região de Guinier a representação gráfica da curva $\ln I(q)$ versus q^2 é uma reta, cuja inclinação fornece o raio de giro sem necessidade de hipóteses adicionais.

Um afastamento da lei de Guinier ocorre quando as partículas não são idênticas, não estão orientadas ao acaso, ou ainda, não estão suficientemente afastadas umas das outras (sistema não diluído). No último caso, ocorre interferência entre as ondas espalhadas pelas partículas individuais, o que afeta a intensidade de espalhamento acentuadamente na região $q \rightarrow 0$.

Para substâncias inorgânicas (vidros, ligas metálicas, cerâmicas, etc.) ainda que possa ser assumido que o espalhamento a baixos ângulos se deve à presença de partículas homogêneas, essas partículas normalmente não terão um tamanho uniforme, constituindo os chamados sistemas polidispersos. A determinação de distribuições de tamanhos para substâncias deste tipo geralmente é feita assumindo-se hipóteses restritivas. Em geral considera-se partículas esféricas de raio R . Para um sistema monodisperso o raio de giro e o raio da esfera estão relacionados por $R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$. Porém, para um sistema polidisperso de esferas, o raio de giro determinado a partir da curva de Guinier é na realidade uma razão de momentos da distribuição de tamanhos^[2]:

$$\bar{R}_g^2 = \frac{3}{5} \frac{\int R^8 p(R) dR}{\int R^6 p(R) dR} \quad [4.7]$$

onde $p(R)$ é a função distribuição de raios de esferas. Essa equação mostra que os valores maiores de R são favorecidos na média determinada experimentalmente.

(4.1.2) - Distribuição de tamanhos.

Como o número de partículas em uma amostra irradiada pode facilmente ultrapassar 10^{12} , o espalhamento de raios-x a baixos ângulos é também um método útil para determinar a própria distribuição de tamanhos. Muitas vezes os sistemas polidispersos podem ser aproximados por um conjunto de partículas com a mesma forma geométrica mas diferentes tamanhos, orientadas randomicamente em uma matriz homogênea, formando um sistema isotrópico e diluído. Nestes casos, a distribuição de tamanhos de partículas $N(R)$ e a curva de espalhamento $I(q)$ estão relacionados por:

$$I(q) = \int_0^{\infty} N(R) m^2(R) i_0(qR) dR \quad [4.8]$$

onde R é a dimensão característica de cada partícula, $N(R)dR$ é a fração de partículas com dimensão entre R e $R+dR$, e a função $i_0(qR)$ é a curva de espalhamento de uma única partícula, na média sobre todas as orientações espaciais e normalizada pela

intensidade em $q = 0$. O fator $m^2(R)$ corresponde ao poder espalhador de cada partícula, ou seja, $m^2(R) = V^2 (\Delta\rho)^2$.

Existem diversas técnicas para determinar $N(R)$ a partir das curvas de espalhamento experimentais, baseadas na resolução da equação [4.8]. A mais simples consiste em assumir para $N(R)$ uma função analítica contendo poucos parâmetros, e então determinar estes parâmetros a partir dos pontos experimentais. Neste caso, as distribuições monomodais utilizadas mais frequentemente são a distribuição gaussiana e a distribuição log-normal^[6,7,8], definida pela equação [2.11]. Outra forma de abordar este problema é resolver a equação [4.8] explicitamente, o que é possível para algumas formas de partículas (ver referência [4], tabela 7.1). A função $N(R)$ pode ainda ser obtida da relação [4.8] através de métodos numéricos ou métodos de solução de transformadas, assumindo uma determinada forma para as partículas tal que a função $i_\rho(qR)$ correspondente seja conhecida^[9,10,11]. Esses métodos são muito sensíveis a efeitos de terminação das curvas, uma vez que os dados experimentais são limitados: $q_{min} \leq q \leq q_{max}$.

(4.1.3) - Aproximação de Porod.

O volume V e o raio de giro R_g são parâmetros que caracterizam as dimensões globais da partícula. Devido à correspondência entre o espaço real e o espaço recíproco através do fator de fase $\bar{q} \cdot \bar{r}$ (equação 4.1) é natural que estes fatores, ligados a valores grandes de r , estejam relacionados à parte da curva de espalhamento perto da origem do espaço recíproco (valores pequenos de q). A lei de Porod, por outro lado, refere-se à parte final da curva de espalhamento e portanto está relacionada com a estrutura fina da partícula (valores pequenos de r). Seja um sistema bifásico com interface bem definida, tal que S dá a área superficial total dos centros espalhadores. Segundo Porod, numa região onde o produto $q^4 I(q)$ tende a uma constante, a superfície total S é dada por^[12]:

$$S = \frac{q^4 I(q)}{2\pi (\Delta\rho)^2} = V \frac{\pi q^4 I(q)}{Q} \quad [4.9]$$

Essa lei é válida tanto para sistemas particulados como para sistemas bifásicos contínuos (onde não há individualidade das partículas), desde que a interface esteja bem definida. A região de validade dessa lei é caracterizada pela relação linear $\log(I) = cte - 4 \log(q)$, sendo que o fator 4 pode variar ligeiramente dependendo do tipo de interface em questão (superfície lisa; superfície fractal).

A aplicação da técnica de SAXS para o estudo de substâncias inorgânicas é restrita devido às limitações impostas pela teoria (uniformidade de formas ou tamanhos, interfaces bem definidas, ausência de interferência entre as partículas, etc.). Mesmo assim, podemos encontrar vários trabalhos na literatura onde essa técnica foi aplicada com sucesso para materiais inorgânicos^[2; 13 - 19].

No caso de ligas metálicas a técnica de SAXS é útil para checar a presença de heterogeneidades na amostra, sendo assim uma técnica importante para testar se um determinado tratamento térmico ou um procedimento de resfriamento tem influência na microestrutura do material. Neste trabalho, utilizamos SAXS tanto para observar a evolução dos nanocristais na amostra (através de medidas do espalhamento ao longo de um tratamento térmico *in situ*), como também para caracterizar o estado amorfo inicial, a fim de verificar a possível presença de centros espalhadores não observáveis nos espectros de difração. Nos dois casos, embora o sistema escape às limitações impostas pela teoria foi possível interpretar os resultados por meio de análise comparativa. A seguir apresentamos estimativas do contraste de densidade eletrônica entre a matriz amorfa e alguns tipos de centros espalhadores que poderiam ser encontrados na liga metálica em questão.

(4.1.4) - Contraste de densidade eletrônica.

Vimos no capítulo 2 que, durante o tratamento térmico, a formação da fase cristalina ocorre juntamente com uma evolução na composição da componente amorfa residual. No entanto, para possibilitar o cálculo do contraste de densidade eletrônica $\Delta\rho$ vamos assumir que a componente amorfa possui a mesma composição inicial ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, em frações atômicas).

A fração atômica de um elemento j pode ser relacionada com a fração em massa através da massa atômica A_j de cada componente:

$$(\%massa)_j = \frac{(\%at.)_j A_j}{\sum_i (\%at.)_i A_i}$$

Cada elemento j contém NZ_j/A_j elétrons/grama, onde Z_j é o seu número atômico e N o número de Avogadro. Portanto, para o material amorfo, o elemento j contribui com o seguinte número de elétrons por unidade de massa:

$$n_e(j) = (\%massa)_j NZ_j/A_j = \frac{(\%at.)_j NZ_j}{\sum_i (\%at.)_i A_i} \text{ elétrons/grama}$$

Levando em conta todos os componentes, encontramos o número de elétrons por unidade de massa na matriz amorfa:

$$n_e = \frac{\sum_j (\%at.)_j NZ_j}{\sum_i (\%at.)_i A_i} = \frac{N \cdot \bar{Z}}{\bar{A}} \text{ elétrons/grama}$$

com $\bar{Z} \equiv \sum_j (\%at.)_j Z_j$ e $\bar{A} \equiv \sum_i (\%at.)_i A_i$

Multiplicando pela densidade volumétrica da liga, ρ_v , chegamos à densidade eletrônica média da matriz amorfa:

$$\rho_e = \frac{N \cdot \bar{Z}}{\bar{A}} \rho_v \text{ elétrons/cm}^3 \quad [4.10]$$

Para a matriz amorfa temos $\rho_v = 7,3 \text{ g/cm}^3$ (determinado experimentalmente) e encontramos a densidade eletrônica $\rho_{matriz} = 2,05 \text{ elétrons/Å}^3$.

Para calcular a densidade eletrônica da componente cristalina é preciso considerar a distribuição dos elementos em uma cela unitária. Para uma rede cristalina de Fe-BCC, por exemplo, temos 2 átomos por cela unitária, e a densidade eletrônica média da rede é dada por $\rho_e = 2Z_{Fe}/\alpha_0^3$, onde $\alpha_0 = 2,8664 \text{ Å}$ é o parâmetro de rede do α -Fe.

Dessa forma, encontramos para as partículas de Fe-BCC a densidade eletrônica $\rho_e = 2,21 \text{ elétrons/Å}^3$ e o contraste relativo entre estas partículas e a matriz amorfa:

$$\Delta\rho/\rho_{matriz} = 8 \%$$

Procedendo de maneira análoga calculamos o contraste relativo para partículas cristalinas de Cu-FCC, e também para a solução sólida Fe-Si de estrutura DO₃, com diferentes porcentagens de silício. Os resultados são apresentados na tabela 4.1.

O contraste de densidade eletrônica $\Delta\rho$ devido a agregados atômicos é calculado considerando-se apenas a diferença entre o \bar{Z} dos agregados e da matriz amorfa. A equação [4.10] não se aplica neste caso, pois não temos como determinar experimentalmente a densidade ρ_v dos agregados atômicos. Para a matriz amorfa temos $\bar{Z}_{matriz} = 23$, e para agregados de ferro usamos $Z_{Fe} = 26$, levando ao contraste relativo

$$\Delta\rho/\rho_{matriz} = \frac{Z_{Fe} - \bar{Z}_{matriz}}{\bar{Z}_{matriz}} = 13\%$$

Da mesma forma calculamos o contraste devido a agregados atômicos (clusters) de cobre. A formação de clusters de Nb está descartada, uma vez que foi observado por EXAFS que esses clusters se formam a temperaturas da ordem de 800°C, num segundo estágio de cristalização onde ocorre a formação de compostos Fe-B^[20]. Um trabalho anterior, também usando EXAFS, mostra que o cobre forma agregados de estrutura FCC destorcida a temperaturas abaixo do primeiro estágio de cristalização ($\approx 470^\circ\text{C}$)^[21], enquanto que outros dois estudos indicam a presença destes clusters antes mesmo do tratamento térmico^[22,23]. Os agregados de cobre a que se referem os trabalhos

citados podem ser os responsáveis pelo início do processo de organização dos nanocristais Fe-Si.

Tabela 4.1 - Contraste de densidade eletrônica $\Delta\rho$ relativo à densidade eletrônica média da matriz amorfa, ρ_{matriz} . O contraste relativo foi estimado para partículas cristalinas de diferentes estruturas e composições, e também para alguns agregados atômicos.

partículas	$\Delta\rho/\rho_{matriz}$ (%)
α -Fe (BCC)	8
Fe-Si (DO ₃) 20% at. Si	2,5
Fe-Si (DO ₃) 25% at. Si	$\leq 0,4$
Cu (FCC)	20
agregados de Cu	26
agregados de Fe	13

(4.2) - Experimental.

Para a análise de sistemas de dimensões mínimas da ordem de 3 nm, a curva de espalhamento deve ser determinada para vetores de onda na faixa $0 \leq q \leq 0,25 \text{ \AA}^{-1}$, de tal modo que estejam incluídas as regiões de Guinier e Porod, e o background esteja bem delineado. Na geometria de transmissão, utilizada normalmente nos experimentos de espalhamento a baixos ângulos, o vetor de onda é calculado simplesmente através da expressão:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \cong (2\theta) \frac{2\pi}{\lambda} \cong \left(\frac{n - n_0}{R}\right) \frac{2\pi}{\lambda} \quad [4.11]$$

onde λ é o comprimento de onda incidente, R é a distância amostra-detector e n_0 a posição onde o feixe direto incide sobre o detector linear (figura 4.1).

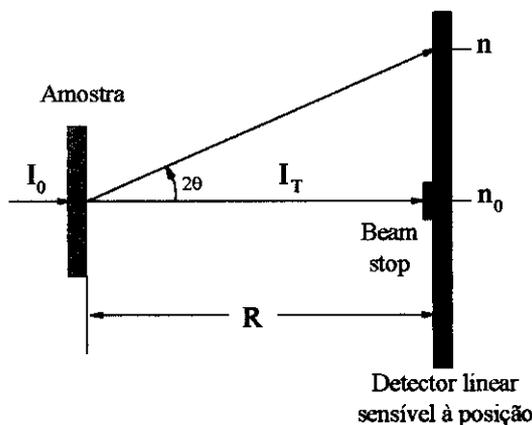


Figura 4.1 - Visão esquemática da montagem experimental.

Vários valores de λ e R podem ser escolhidos para a aquisição de dados na faixa $q \leq 0,25 \text{ \AA}^{-1}$. Nessa escolha deve-se levar em conta que, aumentando o comprimento de onda, aumenta-se também a resolução angular do espectro, mas isso normalmente é acompanhado por um aumento rápido da absorção pela amostra e pelo ar. Pequenos comprimentos de onda, por outro lado, comprimem o espectro em uma pequena região angular, mas a resolução pode ser melhorada aumentando-se a distância amostra-detector. Assim, as condições experimentais são determinadas por um compromisso

entre vários fatores, entre eles a espessura e a composição da amostra, o comprimento de onda incidente, a distância amostra-detector, a eficiência de detecção, etc.

Por serem ricas em ferro, nossas amostras absorvem fortemente a radiação emitida por um alvo de cobre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$). Medidas da absorção neste comprimento de onda resultaram em um valor muito inferior ao valor calculado (ver tabela 4.2) sendo que essa diferença foi ainda maior para amostras de maior espessura. A absorção foi determinada experimentalmente através da razão entre intensidade incidente e a intensidade transmitida, sendo que normalmente as intensidades transmitida e espalhada são coletadas simultaneamente. Devido à baixa transmissão das amostras, a intensidade espalhada deixa de ser uma quantidade desprezível com relação à intensidade transmitida, causando essa subestimativa no resultado experimental.

Nossas medidas foram realizadas utilizando radiação síncrotron, a qual oferece diversas vantagens, tais como sintonização em comprimento de onda, alto fluxo de fótons, alta colimação e focalização pontual.

Tabela 4.2 - Valores calculados $A = e^{(\mu/\rho)^{liga} \rho x}$ e correspondentes valores experimentais $A_{exp} = I_0/I_T$ para uma amostra de composição atômica $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ com espessura $x = 14\mu m$ e densidade volumétrica $\rho = 7,3 \text{ g/cm}^3$. O coeficiente de absorção μ/ρ é tabelado para cada elemento químico em função do comprimento de onda incidente^[24].

λ (Å)	$(\mu/\rho)^{liga}$ (cm ² /g)	A	A_{exp}
1,0	88,2	2,5	2,5
1,5	253,3	13	8,5
1,54	270,8	16	8
1,70	345,3	34	-
1,75	61,2	1,9	-

Descrevemos a seguir as medidas experimentais, que se dividem em dois grupos:

- 1) Evolução da curva de espalhamento durante tratamento térmico *in situ* (para uma amostra da série B).
- 2) Espalhamento a baixos ângulos de amostras amorfas produzidas com diferentes taxas de resfriamento (séries A, B e D)

(4.2.1) Medidas de espalhamento para diferentes estágios de um tratamento térmico *in situ*.

Estas medidas foram realizadas em uma linha de luz de alto fluxo do LURE (posto D24). As principais características da instrumentação desta estação de trabalho são mostradas na figura 4.2, e consistem em:

- ♦ Monocromador de cristal curvo Ge111 de corte assimétrico; focalização horizontal; energias disponíveis entre 6,5 keV e 10 keV ($1,2 \text{ \AA} < \lambda < 1,9 \text{ \AA}$); resolução $\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-3}$.
- ♦ Conjunto de fendas reguláveis (horizontal e vertical).
- ♦ Distância amostra-detector regulável entre 0,3 m e 2,2 m.
- ♦ Detector a gás sensível à posição (linear, anular ou bidimensional).
- ♦ Suporte para amostras sólidas, líquidas, colóides, polímeros e soluções biológicas, com possibilidade de utilização de um forno para tratamentos especiais.

Nossa amostra amorfa foi inserida em um forno pré-aquecido a 540°C, e as curvas de espalhamento foram registradas em exposições de 5 minutos aos 2, 10, 20 e 30 minutos de tratamento térmico. Foi utilizado comprimento de onda $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ e distância amostra-detector $R = 1250 \text{ mm}$. O alto fluxo de radiação incidente permitiu a aquisição de espectros com boa intensidade e pequena flutuação estatística. Foi medido um espectro do espalhamento parasita, causado pelos elementos ópticos inseridos no caminho do feixe após a amostra (fendas, janelas, etc.). As intensidades incidente e transmitida foram monitoradas através da corrente eletrônica do anel e de uma câmara de ionização posicionada no caminho do feixe direto, entre a amostra e o detector.

O fator de absorção determinado experimentalmente para este comprimento de onda foi muito inferior ao valor teórico (ver tabela 4.2), pois novamente a baixa transmissão ocasionou uma subestimativa da absorção experimental. O valor utilizado na correção dos espectros foi obtido por extrapolação de medidas feitas com $\lambda = 0,98 \text{ \AA}$ e perfeitamente de acordo com o valor teórico. Maiores detalhes sobre a correção das intensidades experimentais quanto a flutuações do feixe incidente, absorção e espalhamento parasita são apresentados no apêndice 1.

(4.2.2) - Medidas de espalhamento para as amostras amorfas.

Estas medidas foram realizadas na linha D22 do LURE - uma linha de luz de baixo fluxo e alta resolução. As principais características da instrumentação desta linha são mostradas nas figuras 4.3.a e 4.3.b, e consistem em:

- ♦ Monocromador de duplo cristal com movimento de translação acoplado ao movimento de rotação para manter fixa a posição de saída do feixe monocromático; energias disponíveis entre 5 keV e 15 keV ($0,8 \text{ \AA} < \lambda < 2,4 \text{ \AA}$); resolução $\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-4}$.
- ♦ Conjunto de fendas reguláveis (horizontal e vertical).
- ♦ Detector a gás sensível à posição (linear ou bidimensional).
- ♦ Suporte para amostras sólidas, líquidas, colóides e polímeros.
- ♦ Monitoramento das intensidades incidente e transmitida através de detectores de cintilação, que coletam o espalhamento de folhas de kapton inseridas no caminho do feixe, antes e após a amostra.

Estas medidas de espalhamento a baixo ângulo foram realizadas para amostras amorfas produzidas com diferentes taxas de resfriamento (denominadas A_{am} , B_{am} e D_{am}) e ainda para uma amostra nanocristalina da série B previamente analisada por difração de raios-x (denominada B_{nano}). Utilizamos nesse caso $\lambda = 0,984 \text{ \AA}$ e $R = 750 \text{ mm}$.

Neste comprimento de onda a absorção é significativamente menor, mas devido ao baixo fluxo de radiação incidente os tempos de exposição foram muito maiores.

A absorção determinada experimentalmente, neste caso, foi completamente compatível com o valor calculado (ver tabela 4.2) e os resultados para todas as amostras são apresentados no apêndice 1. A aquisição de dados foi dividida em 4 exposições de 40 minutos para as amostras mais finas (B_{am} e B_{nano}) e 8 exposições de 40 minutos para as mais espessas (A_{am} e D_{am}). Intercaladamente foram feitas várias medidas do espalhamento parasita.

Todas essas medidas foram combinadas entre si para chegarmos a curvas corrigidas quanto a flutuação do feixe incidente, absorção, espalhamento parasita e heterogeneidade da resposta do detector linear. Esta última correção foi particularmente importante, visto que a heterogeneidade do detector produzia nos dados oscilações muito maiores do que as oscilações estatísticas, dificultando a determinação correta do background e a análise de Porod. Não dispondo de uma medida experimental da resposta do detector linear, decidimos simular essa medida através do erro sistemático observado nos espectros originais. Para se chegar à eliminação desse erro sistemático a repetição das medidas foi essencial. Os detalhes do tratamento dos dados são também apresentados no apêndice 1.

D.C.I.

D 24

DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES, MONO A CRISTAL COURBI

Poste à droite de la ligne
(Plan DM2)

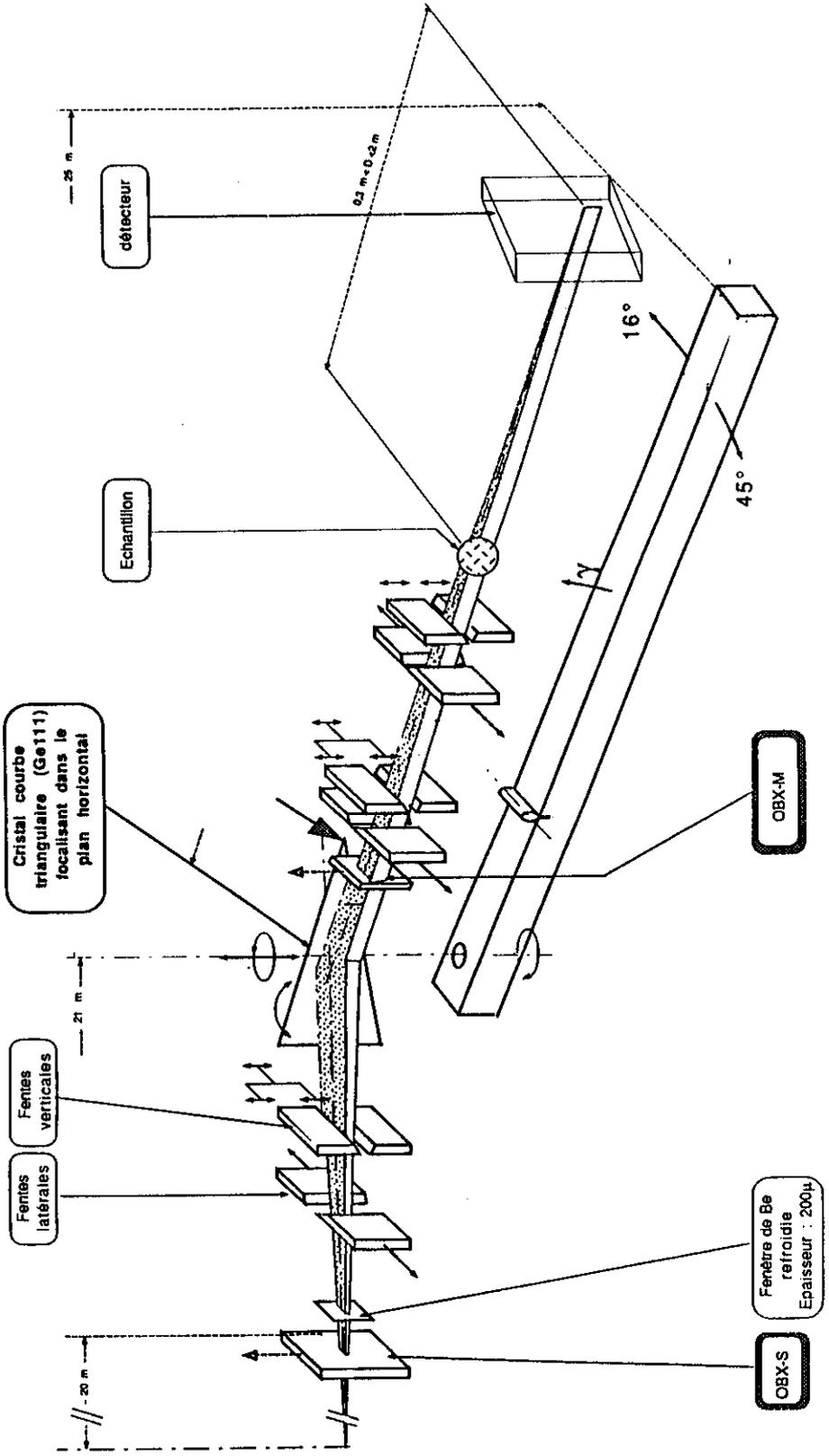


Figura 4.2 - Linha de luz D24 (alto fluxo).

DIFFUSION CENTRALE ANOMALE : D22

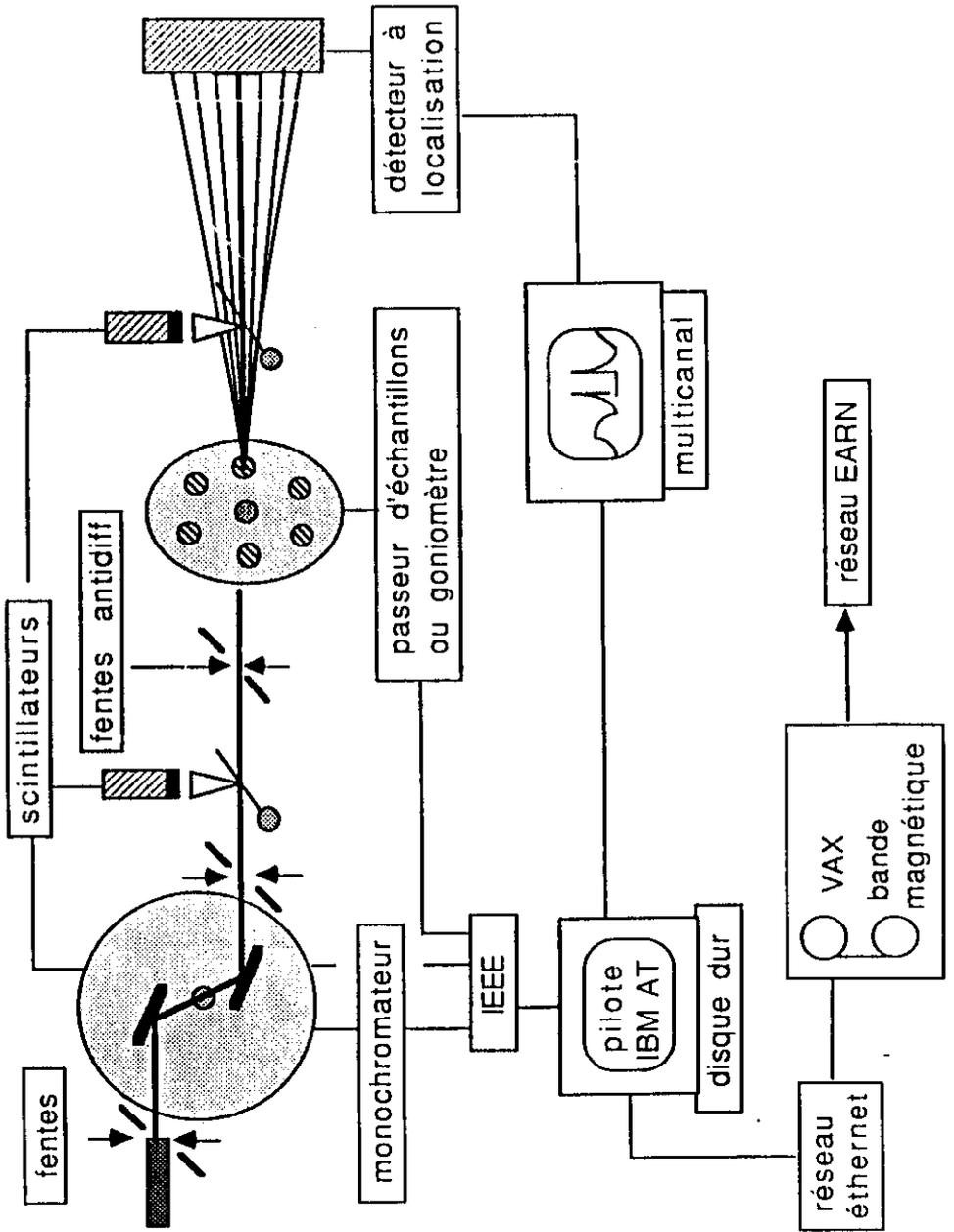


Figura 4.3.b - Linha de luz D22 (alta resolução).

(4.3) - Resultados e Discussão.

(4.3.1) - Curvas de espalhamento em diferentes estágios de um tratamento térmico *in situ*.

Na figura 4.4.a podemos ver claramente que a intensidade espalhada aumenta durante o tratamento térmico. A integral de uma curva de espalhamento está indiretamente relacionada com a flutuação quadrática média da densidade eletrônica no material através do invariante:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq \propto \varphi (1 - \varphi) (\Delta\rho)^2$$

onde $\Delta\rho$ é o contraste de densidade eletrônica entre o centro espalhador e a matriz, e φ a fração volumétrica de centros espalhadores. A evolução do invariante pode ser causada por um aumento na fração volumétrica φ ou um aumento no contraste $\Delta\rho$, ou ainda os dois fatores simultaneamente. A fração volumétrica pode ainda aumentar através do crescimento do volume médio dos centros espalhadores, da formação de um maior número de centros, ou os dois fatores simultaneamente.

Observando a concavidade das curvas de Guinier (figura 4.4.b) percebemos que existe uma polidispersidade de tamanhos dos centros espalhadores. Através da inclinação das regiões lineares mostradas nesta figura, determinamos os raios de giro apresentados na tabela 4.3 para cada estágio do tratamento. Os valores $\bar{R}_{g,1}$ e $\bar{R}_{g,2}$ podem ser interpretados como as médias correspondentes a duas populações numa distribuição bimodal de raios de giro.

Tabela 4.3 - Raios de giro \bar{R}_g e os correspondentes desvios padrão σ obtidos das curvas de Guinier em diferentes estágios do tratamento térmico *in situ*.

tempo (min)	$\bar{R}_{g,1}$ (nm)	σ_1 (nm)	$\bar{R}_{g,2}$ (nm)	σ_2 (nm)
2	19,4	0,1	10,2	0,2
10	17,9	0,2	10,3	0,2
20	17,3	0,1	10,7	0,1
30	17,4	0,3	10,9	0,1

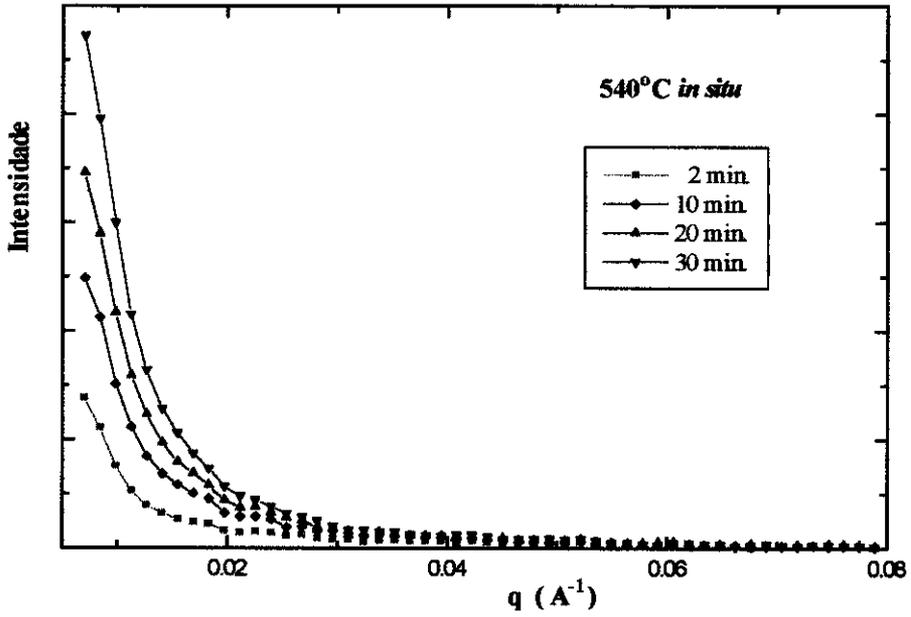


Figura 4.4.a) - Curvas de espalhamento em diferentes estágios de um tratamento térmico *in situ* a 540°C para uma amostra da série B.

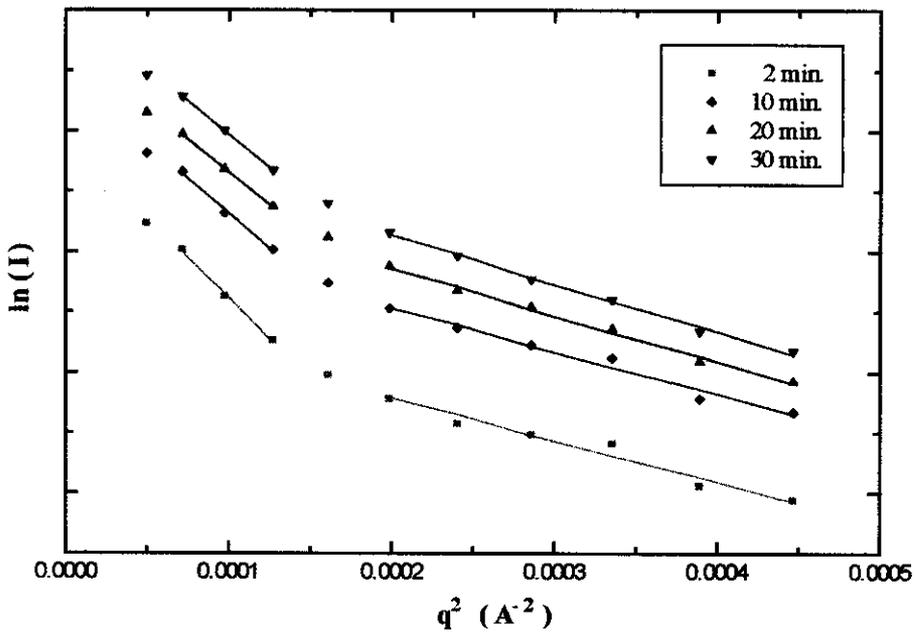


Figura 4.4.b) - Curvas de Guinier correspondentes, na região $q \leq 0,02 \text{\AA}^{-1}$.

Como os valores médios $\bar{R}_{g,1}$ e $\bar{R}_{g,2}$ permanecem aproximadamente constantes, o tamanho médio dos centros espalhadores praticamente não evolui a partir de 10 min/TT, e portanto a fração volumétrica só poderia crescer através do aumento do número de centros espalhadores. Esse resultado é coerente com os resultados obtidos por DRX, onde observamos que a partir de 20 min/TT o tamanho médio dos nanocristais não evolui enquanto que a fração cristalina aumenta, sendo que a cristalização ocorre por nucleação seguida de crescimento controlado por um processo de difusão atômica.

É importante notar que aos 10 minutos de tratamento térmico a curva de espalhamento já não corresponde ao estado amorfo inicial (o qual analisaremos na seção seguinte), pois estudos indicam que a nanocristalização ocorre nos primeiros minutos de tratamento térmico^[25]. A mais disso, as estimativas do contraste de densidade eletrônica entre diversos tipos de centros espalhadores e a matriz amorfa (seção 4.1.4) indicam que a evolução das curvas de espalhamento pode ser associada à formação dos nanocristais de Fe-Si observados por DRX.

Por outro lado, assumindo que os nanocristais podem ser aproximados por partículas esféricas de raio R , encontramos através do raio de giro $\bar{R}_{g,1}$ que o raio médio das partículas maiores seria 23 nm, e a partir de $\bar{R}_{g,2}$ encontramos para as menores partículas o raio médio de 14 nm, ambos muito maiores do que o tamanho médio de 9 nm encontrado por DRX.

Essa discrepância entre as dimensões obtidas por DRX e SAXS poderia ser resultado de efeitos de interferência, os quais aumentam com a concentração de partículas na amostra, modificando a intensidade de espalhamento como um todo e afetando principalmente a região de Guinier^[2,4,26]. A interferência entre o espalhamento de partículas esféricas, no entanto, tende a causar uma diminuição da intensidade na região de pequenos valores de q , o que não foi observado em nossas curvas. Outra hipótese seria de centros espalhadores compostos por agrupamento de grãos cristalinos, porém a difração não mostrou a formação de grãos cristalinos antes de 10 min/TT^[25], o que evidentemente deixa sem explicação a intensidade de espalhamento e o alto raio de giro observados aos 2 min/TT. Ainda com relação à hipótese de

agrupamentos: observações em espaço real feitas através de microscopia eletrônica de transmissão podem ser encontradas na literatura^[27], e mostram uma distribuição homogênea e altamente concentrada de grãos aproximadamente esféricos, cujo diâmetro médio é da ordem de 10 nm. Essas observações concordam bem com nossos resultados de DRX apenas se essas partículas forem domínios monocristalinos, em lugar de agrupamentos de grãos. Diante da grande fração cristalina alcançada neste material (60 a 90 % em volume), concluímos que o espalhamento a baixos ângulos é na realidade produzido pela componente amorfa residual, e não pelas partículas cristalinas.

A despeito da identidade dos centros espalhadores, observamos que após 2 min/TT estes não crescem em tamanho, ao passo que a intensidade de espalhamento cresce continuamente com o tempo de tratamento. Este aumento na intensidade pode então ser atribuído a uma evolução no contraste de densidade eletrônica, o que também é coerente com o processo de difusão atômica que resulta na formação do material nanocristalino. Essa conclusão é reforçada pelos resultados de SAXS para as amostras amorfas, como veremos a seguir.

(4.3.2) - Espalhamento das amostras amorfas.

O que primeiro nos chama a atenção na figura 4.5.a é o fato de que existe espalhamento não desprezível quando as amostras ainda estão no estado amorfo. Existem portanto centros espalhadores nas amostras amorfas, os quais podem ser agregados atômicos - desorganizados internamente - ou cristais muito pequenos para serem observados por DRX. Nas mesmas condições experimentais foi medido o espectro de espalhamento de uma amostra tratada no estágio final de cristalização, a qual denominamos B_{nano} . Para essa amostra, a análise por DRX (capítulo 2) mostrou a presença de nanocristais com tamanho médio $\bar{L} = 9,0$ nm e fração volumétrica cristalina $V_{\text{cri}} = 87$ %. Na figura 4.5.a vemos também que a intensidade de espalhamento da amostra amorfa B_{am} é maior do que a da amostra nanocristalina B_{nano} , o que aparentemente contradiz a evolução observada no TT *in situ*. Isso pode ser atribuído ao fato de que parte da radiação espalhada pela amostra nanocristalina contribui à difração em alto ângulo (DRX).

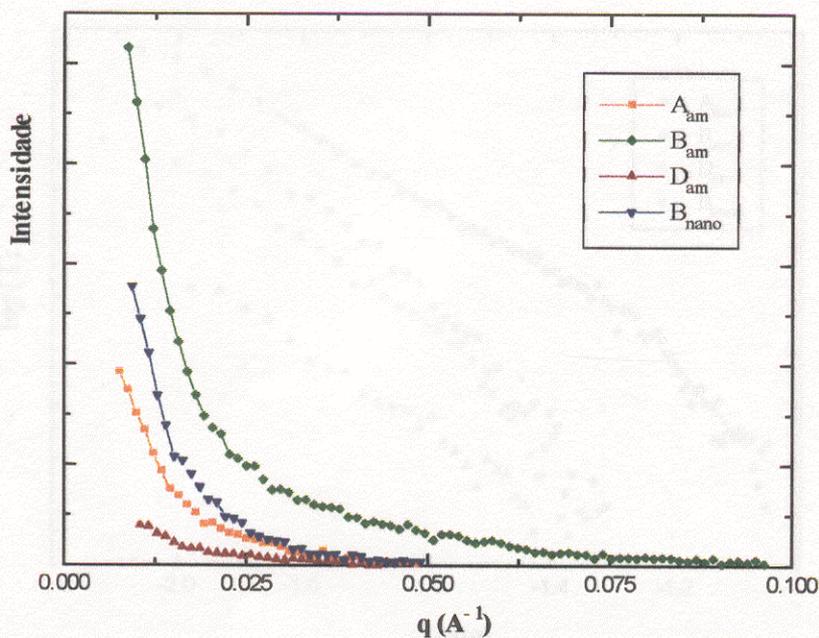


Figura 4.5.a) - Curvas de espalhamento para amostras amorfas produzidas com diferentes taxas de resfriamento (A_{am} , B_{am} e D_{am}) e para uma amostra da série B tratada a $540^{\circ}\text{C} / 60$ min. (B_{nano}).

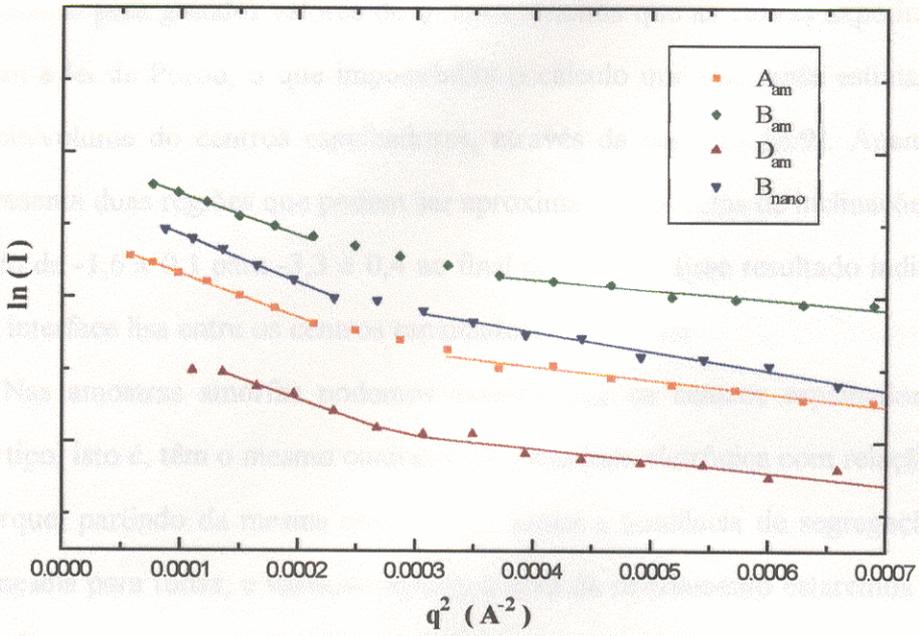


Figura 4.5.b) - Curvas de Guinier correspondentes (região $q \leq 0,026 \text{ \AA}^{-1}$)

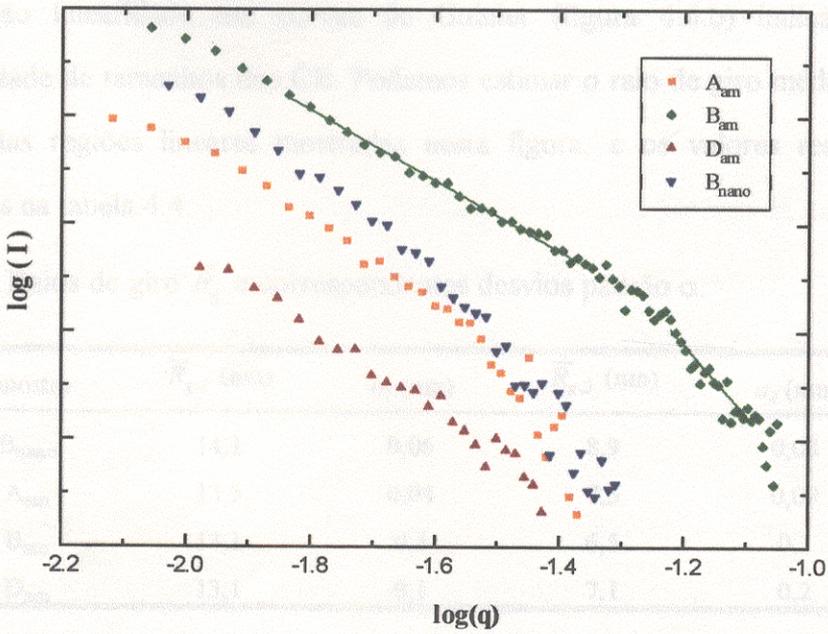


Figura 4.5.c) - Curvas $\log(I)$ vs. $\log(q)$, para análise de Porod.

Através das curvas $\log(I)$ vs. $\log(q)$ (figura 4.3.c) e levando em conta o erro de cada ponto experimental (ver apêndice 1) analisamos o comportamento das curvas de espalhamento para grandes valores de q . Encontramos que as curvas experimentais não cumprem a lei de Porod, o que impossibilita o cálculo que permitiria estimar a relação superfície/volume do centros espalhadores, através da equação [4.9]. Apenas a curva B_{am} apresenta duas regiões que podem ser aproximadas por retas de inclinações distintas, passando de $-1,6 \pm 0,1$ para $-3,3 \pm 0,4$ ao final da curva. Esse resultado indica que não há uma interface lisa entre os centros espalhadores e a matriz.

Nas amostras amorfas podemos assumir que os centros espalhadores são do mesmo tipo, isto é, têm o mesmo contraste de densidade eletrônica com relação à matriz. Isto porque, partindo da mesma composição inicial a tendência de segregação atômica será a mesma para todas, e variando apenas a taxa de resfriamento estaremos facilitando ou dificultando essa tendência. Comparando as suas curvas de espalhamento, vemos que as amostras amorfas apresentam intensidades diferentes para diferentes taxas de resfriamento, o que nos leva a concluir que o número e/ou tamanho médio dos centros espalhadores (CE) varia com as condições de preparação.

A não linearidade das curvas de Guinier (figura 4.5.b) indica que existe polidispersidade de tamanhos dos CE. Podemos estimar o raio de giro médio a partir da inclinação das regiões lineares mostradas nesta figura, e os valores resultantes são apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Raios de giro \bar{R}_g e correspondentes desvios padrão σ .

amostra	$\bar{R}_{g,1}$ (nm)	σ_1 (nm)	$\bar{R}_{g,2}$ (nm)	σ_2 (nm)
B_{nano}	14,1	0,06	8,9	0,08
A_{am}	13,5	0,04	7,5	0,09
B_{am}	13,1	0,1	6,5	0,1
D_{am}	13,1	0,1	7,1	0,2

Estes resultados mostram que as amostras amorfas possuem também uma distribuição bimodal de tamanhos, como foi observado para as curvas do TT *in situ*.

O raio de giro médio correspondente à primeira região linear, $\bar{R}_{g,1}$, é aproximadamente independente da taxa de resfriamento para as amostras amorfas, e ligeiramente inferior ao da amostra nanocristalina. Os valores de $\bar{R}_{g,2}$, por outro lado, parecem depender da amorficidade, e mostram-se também ligeiramente menores que o da amostra nanocristalina. Concluimos a partir destes resultados que, se os CE fossem cristalinos, teriam dimensão suficientemente grande para serem evidenciados nos espectros de DRX.

Portanto, nas amostras amorfas os CE são agregados atômicos, sem estrutura organizada porém com contraste de densidade eletrônica em relação à matriz. O contraste $\Delta\rho$ foi estimado para alguns tipos de agregados atômicos (seção 4.1.4) e os resultados mostram um alto contraste para agregados de ferro ou de cobre. Levando em conta a grande proporção de átomos de ferro na liga amorfa (73,5%), a pequena fração de átomos de cobre (1%) e ainda as dimensões obtidas para os centros espalhadores, consideramos bastante provável que os CE sejam grandes agregados compostos basicamente de átomos de ferro. Sendo agregados de Fe (provavelmente misturados com uma parcela de outras espécies atômicas: Cu, Si, B, Nb) e tendo dimensão semelhante à encontrada por SAXS para os CE na amostra nanocristalina, concluimos ainda que é a partir destes agregados que se inicia o processo de difusão atômica que leva à formação dos nanocristais Fe-Si.

Assumindo que os agregados formam um sistema polidisperso de esferas sólidas, encontramos através do raio de giro que o raio médio dessas esferas varia entre 8 e 17nm. Para a amostra nanocristalina encontramos praticamente os mesmos valores, muito superiores à dimensão média observada por DRX (9 nm). Considerando a alta fração cristalina determinada por DRX para essa amostra (87%), e levando em conta as mesmas considerações feitas na seção anterior a respeito da identidade dos CE, novamente concluimos que o espalhamento é causado não pelas partículas cristalinas mas sim pela componente amorfa residual.

Na análise apresentada acima as amostras amorfas foram comparadas entre si através de suas curvas de espalhamento e dos raios de giro correspondentes, tendo como

referência a amostra nanocristalina, cujo tamanho de grão e fração cristalina foram determinados por difração de raios-x. Para melhor ilustrar as mesmas conclusões foi realizada uma outra análise comparativa, baseada nas distribuições de tamanho dos centros espalhadores, que apresentamos a seguir.

(4.3.3) - Distribuição volumétrica de tamanhos, $D_v(R)$.

Para a amostra nanocristalina e para as amostras amorfas determinamos a função distribuição de tamanhos utilizando um programa desenvolvido por pesquisadores russos*. Trata-se de uma rotina numérica para análise de dados de espalhamento a baixos ângulos semelhante aos programas de Glatter^[10], Moore^[28] e Provencher^[29], desenvolvida para solucionar a equação [4.8] para diversos tipos de sistemas isotrópicos e diluídos, sem necessidade de conhecimento *a priori* da forma da função $N(R)$. Os algoritmos utilizados no programa são baseados na técnica de regularização de Tikhonov, e fornecem soluções estáveis quanto a efeitos de terminação e de ruído nas curvas experimentais. Uma descrição mais detalhada destes algoritmos pode ser encontrada nas referências [26;30-32].

Assumindo sistemas compostos por esferas homogêneas de raio R , o programa permite obter a função distribuição de volumes de esferas, $D_v(R)$, a qual é expressa em termos da distribuição de número de esferas $N(R)$ pela relação:

$$D_v(R) = \frac{R^3 N(R)}{\bar{R}^3} \quad \text{com} \quad \int_0^{\infty} D_v(R) dR = 1 \quad [4.12]$$

A partir da função distribuição $D_v(R)$ pode ser determinada a média volumétrica dos raios de esferas através da equação

* Program Package GNOM

D. Svergun[†] and A. Semenyuk

Institute of Crystallography

Academy of Sciences of Russia

117333 Leninsky pr., 59 Moscow, Russia

[†] endereço atual: European Molecular Biology Laboratory - EMBL

Hamburg - Germany

SVERGUN@EMBL-Hamburg.DE

$$\bar{R} = \int_0^{\infty} R D_v(R) dR = \frac{\bar{R}^4}{\bar{R}^3} \quad [4.13]$$

A função distribuição de volumes é determinada de tal forma que a equação [4.8] reproduza bem os dados, dentro da precisão de cada ponto experimental. Na figura 4.6 apresentamos os dados experimentais (cuja precisão está representada por barras erro) e as curvas $I(q)$ resultantes deste procedimento numérico. Na figura 4.7 apresentamos as distribuições de tamanho correspondentes, $D_v(R)$.

Este procedimento numérico fornece ainda o raio de giro médio obtido a partir das curvas de espalhamento no espaço recíproco e das curvas correspondentes no espaço real, cujos valores são apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Raio de giro médio determinado a partir das curvas de espalhamento no espaço recíproco (figura 4.6) e das distribuições de tamanho correspondentes no espaço real (figura 4.7), assumindo sistemas polidispersos de esferas homogêneas.

amostra	\bar{R}_g (nm)	\bar{R}_g (nm)
	espaço recíproco: $I(q)$	espaço real: $D_v(R)$
B _{nano}	16,1	16,2
A _{am}	14,3	14,4
B _{am}	13,6	13,6
D _{am}	13,7	13,8

Os valores apresentados na tabela 4.5 são coerentes entre si, e um pouco superiores aos resultados experimentais $\bar{R}_{g,l}$ determinados diretamente a partir das curvas de Guinier (figura 4.5.b e tabela 4.4). Assim como os valores experimentais, o raio de giro médio obtido a partir do modelo de esferas sólidas é aproximadamente independente da taxa de resfriamento para as amostras amorfas (A_{am}, B_{am} e D_{am}), sendo ligeiramente inferior que o da amostra nanocristalina (B_{nano}). Observando a forma das curvas de distribuição volumétrica de raios $D_v(R)$, notamos que os maiores raios R foram favorecidos na determinação da média $\bar{R}_g \cong 14$ nm, como era de se esperar devido à forma das equações [4.7] e [4.13].

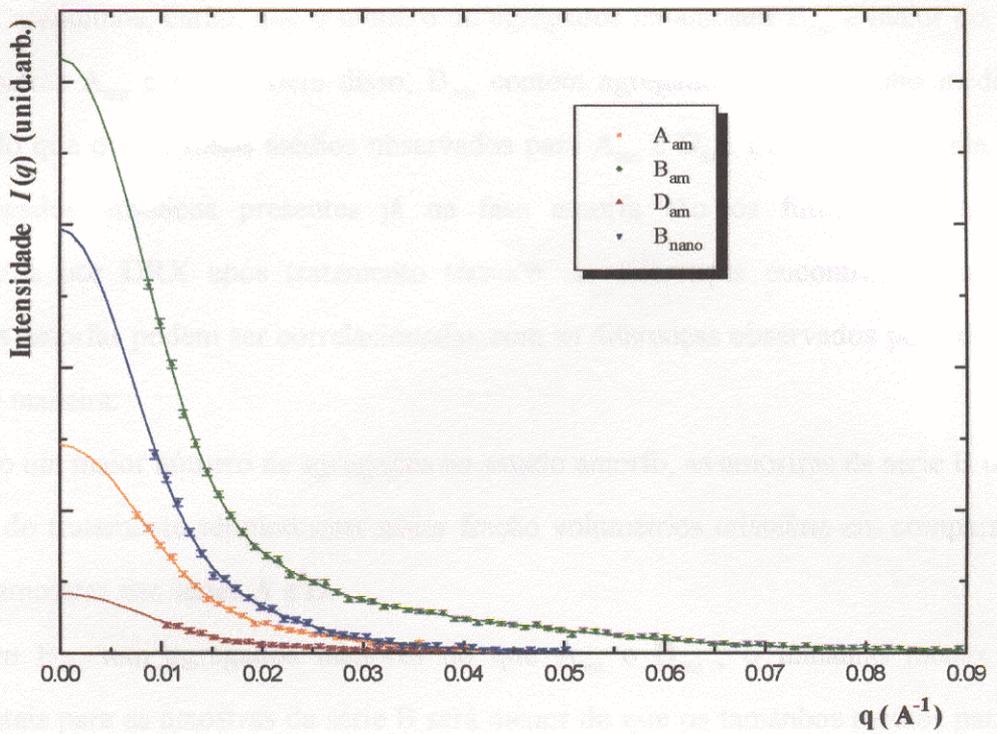


Figura 4.6 - Curvas de espalhamento para amostras produzidas com diferentes taxas de resfriamento (A_{am} , B_{am} e D_{am}) e para uma amostra tratada a 540°C / 60 minutos (B_{nano}). Os pontos representam os dados experimentais, e a linha sólida é a curva correspondente a um sistema polidisperso e diluído de esferas homogêneas.

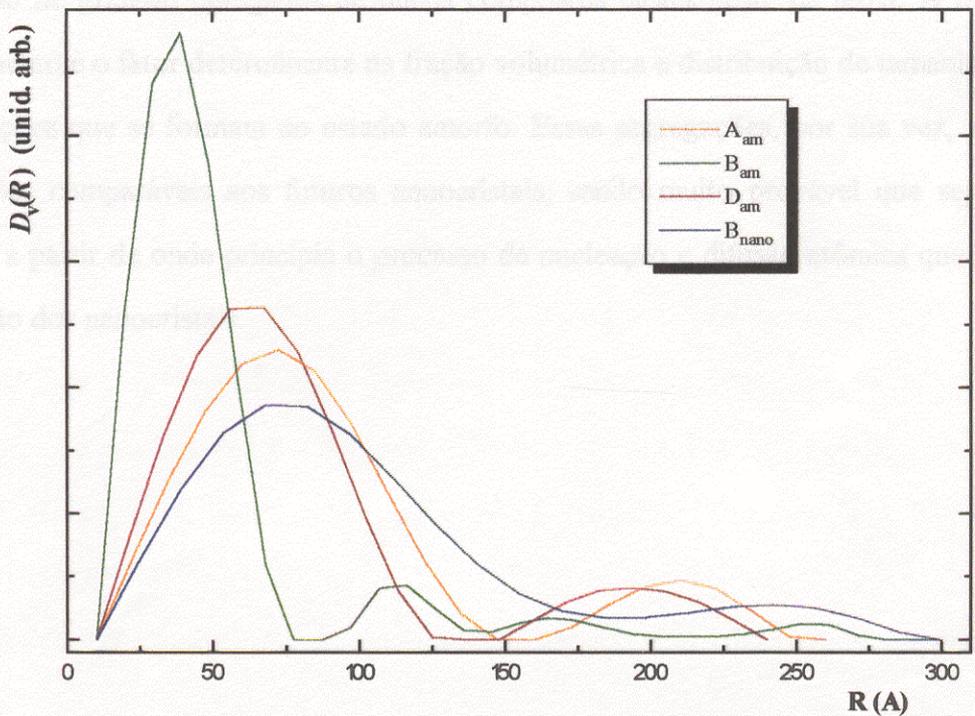


Figura 4.7 - Distribuições volumétricas de esferas de raio R , correspondentes às curvas apresentadas na figura 4.6.

A figura 4.7 mostra ainda que, para todas as amostras, a grande maioria dos centros espalhadores está distribuída na faixa de menores raios R , na qual as curvas $D_v(R)$ apresentam um máximo pronunciado cuja forma se assemelha bastante à de uma função log-normal. Essa componente pronunciada da curva de distribuição de tamanhos, na faixa de menores raios, corresponde aos raios de giro $\bar{R}_{g,2}$ obtidos diretamente das curvas de Guinier e apresentados na tabela 4.4.

Esta correspondência fica mais clara quando analisamos o resultado do ajuste de curvas mostrado na figura 4.8. A função $D_v(R)$ da amostra nanocristalina foi ajustada por uma função bimodal, dada por uma função log-normal para o pico mais intenso (raios menores) somada a uma gaussiana para a contribuição das partículas de raios maiores:

$$G_{fit}(R) = A G_{log-norm}(R) + (1 - A) G_{gauss}(R) \quad [4.14]$$

onde

$$G_{log-norm}(R) = \frac{1}{R\sqrt{2\pi \ln \sigma_1}} e^{-\frac{(\ln R - \ln \mu_1)^2}{2 \ln^2 \sigma_1}} \quad [4.15]$$

e

$$G_{gauss}(R) = \frac{1}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\pi(R - \mu_2)^2}{2\sigma_2^2}} \quad [4.16]$$

De acordo com os parâmetros de ajuste resultantes (tabela 4.6), na amostra nanocristalina 93,4 % das partículas espalhadoras encontram-se na região descrita pela função log-normal, sendo que essa distribuição possui valor médio $\mu = 8,6$ nm (média geométrica) e desvio padrão $\sigma = 0,16$ nm, que concordam com o valor $\bar{R}_{g,2} = 8,9$ nm obtido diretamente a partir da curva de Guinier.

Tabela 4.6 - Parâmetros de ajuste correspondentes às curvas apresentadas na figura 4.8.

$G_{log-norm}(R)$	$G_{gauss}(R)$
$\mu_1 = 86,04 \text{ \AA}$	$\mu_2 = 245,28 \text{ \AA}$
$\sigma_1 = 1,59 \text{ \AA}$	$\sigma_2 = 26,77 \text{ \AA}$
$A = 93,4 \%$	$1 - A = 6,6 \%$

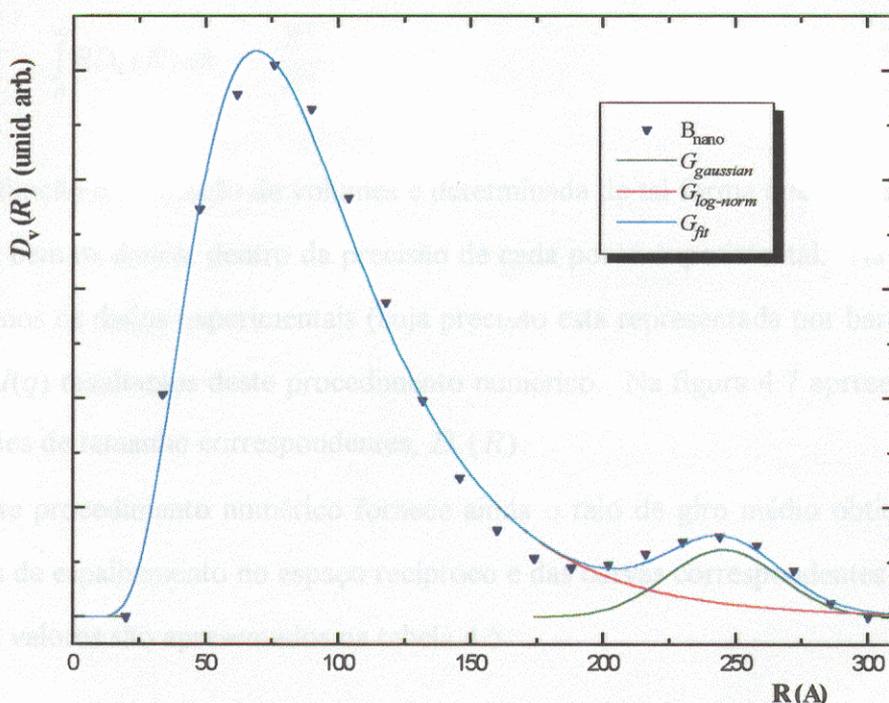


Figura 4.8 - Resultado do ajuste da equação [4.14] à função distribuição de tamanhos $D_v(R)$ para a amostra nanocristalina (B_{nano}).

Comparando agora o pico principal de cada uma das distribuições na figura 4.7, encontramos que o número e o tamanho médio dos centros espalhadores depende da taxa de resfriamento das amostras amorfas. As amostras A_{am} e D_{am} apresentam distribuições semelhantes entre si, porém a amostra B_{am} apresenta um maior número de agregados, sendo que a maioria destes com dimensões menores que a dimensão média observada para A_{am} e D_{am} . Esses resultados estão em total concordância com a análise anterior, baseada apenas na intensidade relativa das curvas de espalhamento e na comparação das curvas de Guinier correspondentes.

Concluimos, então, que o número de agregados na amostra B_{am} é maior do que nas amostras A_{am} e D_{am} . Além disso, B_{am} contém agregados cujo tamanho médio é menor do que os tamanhos médios observados para A_{am} e D_{am} . Levando em conta que os agregados atômicos presentes já na fase amorfa são os futuros nanocristais observados por DRX após tratamento térmico, as diferenças encontradas entre as amostras amorfas podem ser correlacionadas com as diferenças observadas por DRX da seguinte maneira:

- a) Tendo um maior número de agregados no estado amorfo, as amostras da série B terão ao final do tratamento térmico uma maior fração volumétrica cristalina em comparação com as amostras das séries A e D.
- b) Como B_{am} tem agregados menores do que A_{am} e D_{am} , o tamanho médio dos nanocristais para as amostras da série B será menor do que os tamanhos médios para as séries A e D.

Resumindo, concluimos que nas quatro séries o resfriamento foi rápido o suficiente para que não ocorresse a cristalização, mas lento o suficiente para permitir a formação de grandes agregados atômicos compostos basicamente de ferro. A taxa de resfriamento é o fator determinante na fração volumétrica e distribuição de tamanhos das segregações que se formam no estado amorfo. Essas segregações, por sua vez, são de dimensões comparáveis aos futuros nanocristais, sendo muito provável que sejam as regiões a partir de onde principia o processo de nucleação e difusão atômica que leva à formação dos nanocristais.

Referências

- [1] "Small Angle Scattering of X-Rays", A. Guinier and G. Fournet, Wiley, New York, 1955.
- [2] "Small Angle X-Ray Scattering" , O. Glatter and O. Kratky Editors, Academic Press, New York, 1982.
- [3] "International Tables of Crystallography" III, 324, 1973.
- [4] "Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering" , L. A. Feigin and D. I. Svergun, Plenum Press, New York, 1987.
- [5] A. Guinier, *Ann. Phys.* 12, 161 (1939).
- [6] T. Shuin, *Jpn. J. Appl. Phys.* 16, 539 (1977).
- [7] G. Walter, R. Kranold, Th. Gerber, J. Baldrian and M. Steinhart, *J. Appl. Cryst.* 18, 205 (1985).
- [8] J. Bläsing, G. Strassburger and M. Eberbeck, *Phys. Stat. Sol. (a)* 146, 595 (1994).
- [9] C. G. Vonk, *J. Appl. Cryst.* 9, 433 (1976).
- [10] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* 10, 415-421 (1977); 13, 7-11 and 577-584 (1980).
- [11] I. S. Fedorova and P. W. Schmidt, *J. Appl. Cryst.* 11, 405-411 (1978).
- [12] G. Porod in "Small Angle Scattering", H. Brumberger Editor, 1965.
- [13] J. Bläsing and U. Schramm, *Phys. Stat. Sol. (a)* 141, 261 (1994).
- [14] M. Mulato, I. L. Torriani and I. Chamboleyron, *Jour. Non-Cryst. Sol.* 165, 155 (1993).
- [15] M. Mulato, I. L. Torriani and I. Chamboleyron, *Braz. Jour. Phys.* 24 (1), 420 (1994).
- [16] N. De La Rosa-Fox and L. Esquivias, *J. Non-Cryst. Sol.* 121, 211 (1990).
- [17] A. Craievich, D. I. Santos, M. A. Aegerter, L. Tours and J. Zarzychi, *J. Non-Cryst. Sol.* 100, 424 (1988).
- [18] C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli and A. F. Craievich, *Phys. Rev. B* 51, n. 14, 8801 (1995).
- [19] P. Lamparter, D. M. Kroeger and S. Spooner, *Scripta Metallurgica* 21, 715 (1987).

- [20] M. Sakurai, M. Matsuura, S. H. Kim, Y. Yoshizawa, K. Yamauchi and K. Suzuki, *Mater. Sci. Eng.* A179/180, 469 (1994).
- [21] S. H. Kim, M. Matsuura, M. Sakurai and K. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, suppl. 32-2, 676 (1993).
- [22] J. D. Ayers, V. G. Harris, J. A. Sprague and W. T. Elam, *IEEE Trans. Mag.* 29 (6), 2664 (1993).
- [23] J. D. Ayers, V. G. Harris, J. A. Sprague and W. T. Elam, *Appl. Phys. Lett.* 64 (8), 974 (1994).
- [24] "International Tables for Crystallography", III, 157-200, 1974.
- [25] M. Knobel, D. R. dos Santos, I. L. Torriani and R. S. Turtelli, *Nanostructured Materials* 2, 399 (1993).
- [26] D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* 25, 495 (1992).
- [27] Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, *Mater. Trans. JIM* 31 (4), 307 (1990).
- [28] P. B. Moore, *J. Appl. Cryst.* 13, 168-175 (1980).
- [29] S. W. Provencher, *Computer Phys. Commun.* 27, 213-227 and 229-242 (1982).
- [30] D. I. Svergun, A. V. Semenyuk and L. A. Feigin, *Acta Cryst.* A44, 244-250 (1988).
- [31] A. V. Semenyuk and D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* 24, 537-540 (1991).
- [32] A. N. Tikhonov and V. Y. Arsenin, "*Solution of Ill-Posed Problems*", Wiley and Sons, New York, 1977.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho utilizamos técnicas de difração, absorção e espalhamento de raios-x para analisar amostras amorfas e nanocristalinas em diferentes condições de preparação. Essas técnicas de análise estrutural, raramente aplicadas em conjunto, forneceram resultados complementares e permitiram avaliar o papel de parâmetros de preparação sobre o estado final, onde o material apresenta suas melhores propriedades do ponto de vista tecnológico. O material estudado é a liga metálica de composição $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (% at.), produzida na forma de fitas amorfas através de resfriamento rápido a partir da mistura fundida.

Foram analisadas amostras amorfas produzidas com diferentes taxas de resfriamento (TR), denominadas A, B, C e D em ordem decrescente de TR. A amorficidade das amostras foi constatada através das técnicas de EXAFS (onde não foi observado ordenamento local em torno dos átomos de ferro) e DRX (onde observamos bandas correspondentes a uma estrutura vítrea). A técnica de SAXS, por outro lado, evidenciou nestas amostras a presença de agregados atômicos, sendo que os agregados possuem dimensões semelhantes às dos nanocristais que se formam após tratamento térmico, e que a quantidade e a distribuição de tamanhos dos agregados depende da taxa de resfriamento das amostras. Além disso, vimos que a alta TR levou à formação de pequenos orifícios nas amostras da série A, alterando suas espessuras e também a tendência que se poderia esperar em função da amorficidade inicial. A amostra de resfriamento intermediário (B) apresentou maior número de agregados, porém de dimensões menores que na amostra resfriada mais lentamente (D).

Através das curvas de SAXS de uma amostra durante um tratamento térmico *in situ* a 540°C observamos uma evolução na intensidade em função do tempo, atribuída a uma variação no contraste de densidade eletrônica, devido ao processo de difusão atômica que ocorre durante a cristalização.

Para analisar a evolução da estrutura cristalina que se forma após tratamento térmico, as amostras foram tratadas a 540 e 570°C por diferentes tempos (20, 40 e 60 minutos).

Através da técnica de EXAFS observamos que o ordenamento local em torno dos átomos de ferro não evolui após 20 minutos de tratamento térmico, sendo muito semelhante à estrutura BCC de uma amostra padrão de ferro puro. Porém, em uma análise mais detalhada encontramos que para reproduzir os dados experimentais é necessário considerar a presença de átomos de silício na rede.

Os espectros de DRX mostraram, para todos os tratamentos térmicos, a formação de uma solução sólida ordenada Fe-Si DO₃ - uma estrutura cúbica muito semelhante à estrutura BCC - sendo esta a única fase cristalina presente no material. Através de ajuste de curvas determinamos o parâmetro de rede e a fração volumétrica cristalina, e aplicando o método de Transformadas de Fourier encontramos ainda o tamanho médio de grão cristalino, as microtensões internas e a função distribuição de tamanhos para todas as amostras. Encontramos que o parâmetro de rede, o tamanho médio de grão, as microtensões e a própria distribuição de tamanhos permanecem estáveis acima dos 20 minutos de tratamento térmico, e também não variam com a temperatura de tratamento. Por outro lado, essas quantidades apresentam resultados distintos em função da taxa de resfriamento, ou seja, da amorficidade inicial das amostras.

Foi visto que a fração volumétrica cristalina evolui com o tempo de tratamento térmico a 540°C, atingindo um valor limite, o qual é alcançado mais rapidamente nos tratamentos a 570°C. A análise dos espectros de DRX mostrou também que a fração cristalina aumenta ao mesmo tempo em que ocorre um processo de difusão atômica, levando a um aumento da distância interatômica média na componente amorfa residual. A máxima fração cristalina também apresentou valores distintos em função da amorficidade inicial das amostras.

As amostras produzidas com TR intermediária (séries B e C) apresentaram maior fração cristalina limite e menor tamanho médio de grão quando comparadas com as

séries A e D (produzidas respectivamente com a maior e a menor TR). Esse comportamento é explicado considerando que os nanocristais são formados a partir dos agregados atômicos encontrados por SAXS nas amostras amorfas.

Analisando a composição estequiométrica dos nanocristais, calculamos que os altos valores observados para a fração cristalina não poderiam ser obtidos para nanocristais de Fe-Si sem considerar a presença de outros elementos na rede. O valor determinado para o parâmetro de rede pode ser consequência não apenas da quantidade de silício, como também da presença de átomos de boro e vacâncias na rede cristalina.

Finalizando, concluímos que com a aplicação conjunta destas três técnicas foi possível acompanhar a evolução do material em questão, a partir de diferentes estados amorfos até vários estágios de cristalização. A aplicação da técnica de SAXS no estudo de ligas metálicas não é comum devido às dificuldades de análise introduzidas por características inerentes desses materiais (sistemas bastante absorvedores, não diluídos, etc.). No caso da liga estudada esta técnica foi fundamental, pois pudemos verificar que as dimensões nanométricas e a alta fração volumétrica cristalina estão intimamente ligadas a uma distribuição de agregados atômicos já presentes no estado amorfo inicial, que no caso dessa liga pode ser variada controlando-se a taxa de resfriamento.

Acreditamos que os resultados obtidos para este material possam ser estendidos para outros materiais produzidos de maneira semelhante.

APÊNDICE 1 - TRATAMENTO DE DADOS DE SAXS.

(A.1) - Geral.

Após a aquisição de dados de espalhamento de raios-x a baixos ângulos, várias correções são necessárias antes que a curva de espalhamento experimental possa ser utilizada para o estudo microestrutural do sistema.

Ainda que a medida tenha sido feita sob vácuo existe sempre um espalhamento adicional causado pelos elementos ópticos inseridos no caminho do feixe após a amostra (fendas, janelas, etc.), conhecido como espalhamento parasita. Assim, denominando-se $I_a(q)$ a curva de espalhamento da amostra e $I_p(q)$ a curva de espalhamento parasita, medidas sob as mesmas condições experimentais, a curva corrigida seria obtida subtraindo-se $I_p(q)$ de $I_a(q)$. Porém, $I_a(q)$ está atenuada pela absorção da amostra, e precisa ser corrigida com relação a esse fator antes da subtração do espalhamento parasita.

Além disso, as medidas de SAXS são muito sensíveis a flutuações da intensidade incidente. Portanto é necessário que seja feito um monitoramento da intensidade do feixe primário (ou de uma quantidade proporcional a ela) durante a aquisição das curvas de espalhamento, e cada curva deve ser normalizada pela respectiva intensidade primária média. Em geral, além da intensidade incidente I_0 monitora-se simultaneamente a intensidade transmitida I_T para a determinação experimental do fator de absorção, $A = I_0/I_T$.

Amostras de composição química semelhante (isto é, que possuem aproximadamente o mesmo coeficiente linear de absorção) podem ser comparadas através de suas curvas de espalhamento desde que cada curva tenha sido normalizada por um fator proporcional à espessura efetiva da amostra. Utiliza-se para essa normalização o fator $\ln(A)$.

Resumindo, dados os valores de $I_{0,a}$ (intensidade incidente média durante a aquisição da curva $I_a(q)$), $I_{0,p}$ (intensidade incidente média durante a aquisição da

curva $I_p(q)$) e A (fator de absorção da amostra), a curva corrigida quanto a absorção, flutuações do feixe incidente e espalhamento parasita é dada pela relação:

$$I(q) = \frac{I}{\ln(A)} \left(\frac{A \cdot I_a(q)}{I_{0,a}} - \frac{I_p(q)}{I_{0,p}} \right) \quad [\text{A.1}]$$

A curva resultante é centro-simétrica, e portanto considera-se apenas a região $q > 0$. Esta curva apresenta ainda um espalhamento de background, que pode ser aproximado por uma linha horizontal. O espalhamento de background não contém informações sobre as heterogeneidades na amostra (isto é, sobre o contraste de densidade eletrônica) e portanto deve ser cuidadosamente determinado e descontado.

(A.2) - Tratamento térmico *in situ*.

Na linha de luz de alto fluxo (D24) foram medidas algumas curvas de espalhamento durante um tratamento térmico *in situ* para uma amostra da série B (espessura $x = 14 \mu\text{m}$ e densidade volumétrica $\rho_v = 7,3 \text{g/cm}^3$). As medidas foram feitas com $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$. A intensidade primária foi monitorada através da corrente eletrônica do anel i_e e a intensidade transmitida I_T através de uma câmara de ionização posicionada no caminho do feixe direto, entre a amostra e o detector. A leitura dos valores monitorados foi feita no início e no final de cada exposição, e a média utilizada na correção das curvas experimentais.

Nessa montagem a absorção foi determinada pelos valores medidos na câmara de ionização, com e sem a amostra. Por não serem medidas simultâneas, esses valores devem ser normalizados pelas respectivas intensidades primárias médias:

$$A_{\text{exp}} = \frac{I_T (\text{com amostra}) / \langle i_e \rangle}{I_T (\text{sem amostra}) / \langle i_e \rangle}$$

O valor obtido experimentalmente, $A_{\text{exp}} = 8,5$ foi muito inferior ao valor teórico

$A = 13$ (ver tabela 4.2).

Isso ocorreu porque a câmara de ionização, posicionada no caminho do feixe direto, coletava não apenas a intensidade transmitida como também a intensidade espalhada pela amostra. Devido à baixa transmissão pela amostra para este comprimento de onda, a intensidade espalhada deixa de ser uma quantidade desprezível frente à intensidade transmitida, causando essa subestimativa no valor da absorção experimental.

Em vista disso, optamos por utilizar $A'_{\text{exp}} = 14$, um valor obtido por extrapolação da medida feita na linha de luz D22 com outro comprimento de onda. Essa extrapolação é feita utilizando-se os coeficientes de absorção μ/ρ calculados para a liga metálica (tabela 4.2) e a expressão $\rho x = \frac{\ln(A)}{\mu/\rho}$ onde ρx independe do comprimento de onda.

Aplicando a equação [A.1] chegamos às curvas de espalhamento corrigidas apresentadas na figura 1.

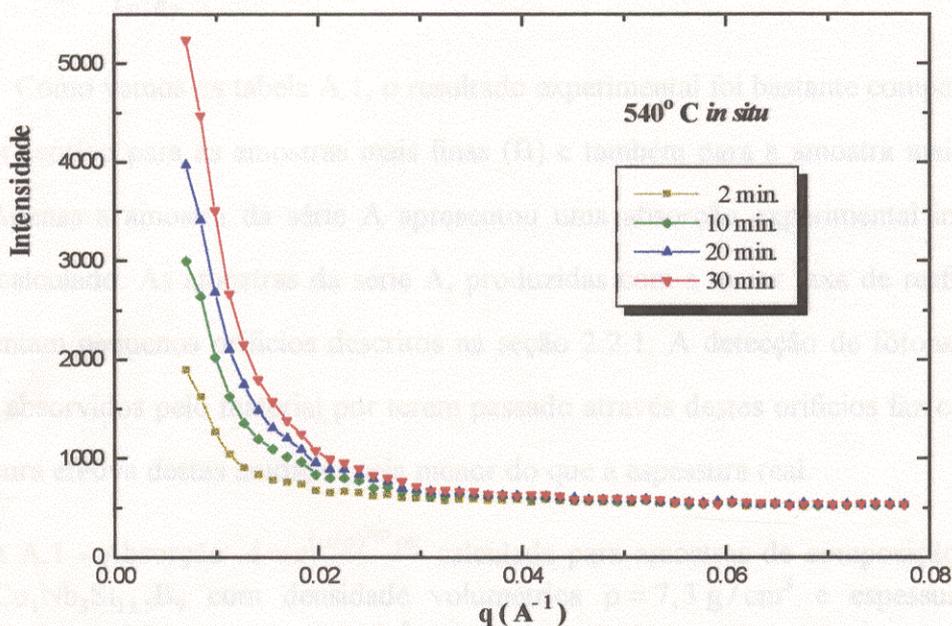


Figura 1 - Curvas de espalhamento em diferentes instantes durante um tratamento térmico *in situ*.

(A.3) - Amostras amorfas.

Na linha de luz D22 (baixo fluxo) foram medidas curvas de espalhamento para amostras amorfas produzidas com diferentes taxas de resfriamento (A_{am} , B_{am} e D_{am}) e para uma amostra nanocristalina previamente analisada por difração de raios-x (B_{nano}).

Nessa montagem experimental, as quantidades I_0 e I_T foram monitoradas simultaneamente por dois detectores de cintilação, coletando fótons espalhados por duas folhas de kapton, inclinadas de 45° e inseridas no caminho do feixe direto, antes e após a amostra. Os valores monitorados foram integrados durante o tempo de exposição (40 minutos) e gravados em arquivo juntamente com a curva de espalhamento correspondente, proporcionando uma grande precisão nessa medida. A absorção foi determinada levando-se em conta a eficiência relativa dos dois detectores de cintilação:

$$A_{exp} = \frac{I_0/e_1}{I_T/e_2} \quad \text{com} \quad e_1/e_2 = 2,9$$

Como vemos na tabela A.1, o resultado experimental foi bastante compatível com o valor teórico para as amostras mais finas (B) e também para a amostra mais espessa (D). Apenas a amostra da série A apresentou uma absorção experimental inferior ao valor calculado. As amostras da série A, produzidas com a maior taxa de resfriamento, apresentam pequenos orifícios descritos na seção 2.2.1. A detecção de fótons que não foram absorvidos pelo material por terem passado através destes orifícios faz com que a espessura efetiva destas amostras seja menor do que a espessura real.

Tabela A.1 - Absorção $A = e^{(\mu/\rho)^{lig} \rho x}$ calculada para amostras de composição atômica $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ com densidade volumétrica $\rho = 7,3 \text{ g/cm}^3$ e espessura x . As medidas foram feitas com $\lambda = 0,984 \text{ \AA}$ e A_{exp} é resultado experimental correspondente.

amostra	x (μm)	A	A_{exp}
A_{am}	22	4,12	2,70
B_{am}	14	2,46	2,43
D_{am}	33	8,37	8,73
B_{nano}	14	2,46	2,46

A aquisição de dados foi dividida em 4 exposições de 40 minutos para as amostras mais finas (B_{am} e B_{nano}) e 8 exposições de 40 minutos para as amostras mais espessas (A_{am} e D_{am}). Intercaladamente foram medidos 8 espectros de espalhamento parasita. Cada espectro foi corrigido quanto a absorção, flutuação da intensidade incidente e espalhamento parasita, através da relação [A.1]. Feitas estas correções, os espectros repetidos de cada amostra foram somados entre si para melhorar a estatística da curva resultante. As curvas resultantes, normalizadas pelo tempo de aquisição, são mostradas na figura 2.

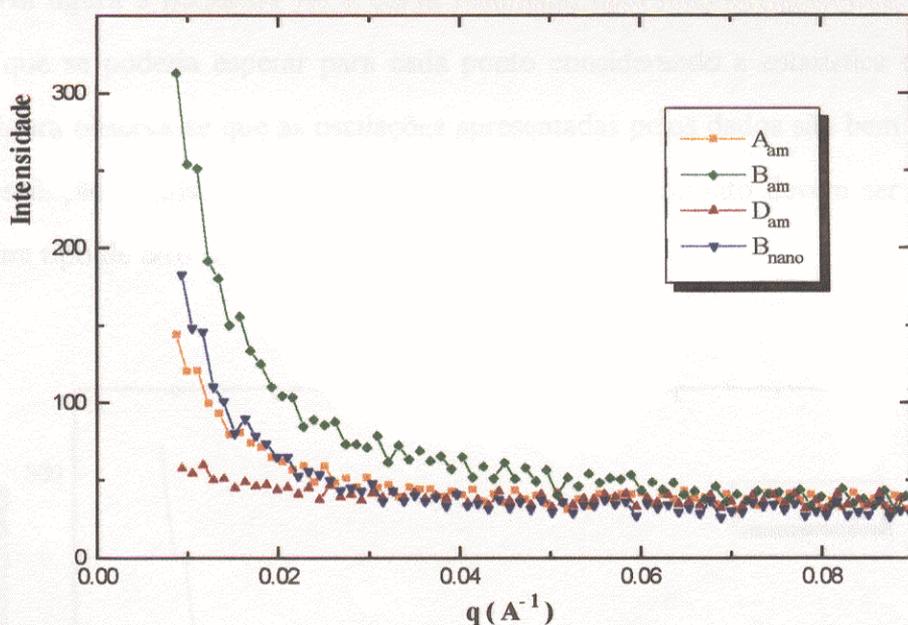


Figura 2 - Curvas corrigidas para amostras amorfas (A_{am} , B_{am} e D_{am}) e para uma amostra tratada a $540^{\circ}\text{C} / 60 \text{ min.}$ (B_{nano}).

Apesar do alto tempo total de aquisição (3 a 6 horas cada), as curvas resultantes apresentavam ainda oscilações muito grandes que prejudicavam a análise de Porod, uma vez que as curvas chegam muito rapidamente ao nível de background e nessa região a função $\log(I)$ é extremamente sensível às oscilações dos pontos experimentais.

Procuramos resolver essa dificuldade através de smoothing, porém as oscilações de alta frequência dos dados produziam oscilações de baixa frequência na curva final, alterando o comportamento médio da curva.

Voltando às curvas originais, associamos a cada ponto experimental um desvio padrão absoluto dado pela estatística de Poisson, e propagamos este desvio padrão para as curvas resultantes aplicando as relações:

valor	desvio padrão
y	\sqrt{y}
y/B	\sqrt{y}/B
$y_1 \pm y_2$	$\sqrt{\sigma_{y_1}^2 + \sigma_{y_2}^2}$

Na figura 3 podemos ver a curva resultante para uma das amostras, e o desvio padrão que se poderia esperar para cada ponto considerando a estatística de Poisson. Nessa figura observa-se que as oscilações apresentadas pelos dados são bem maiores do que a oscilação estatística esperada para cada ponto, e portanto devem ser produzidas por algum tipo de erro sistemático nas medidas originais.

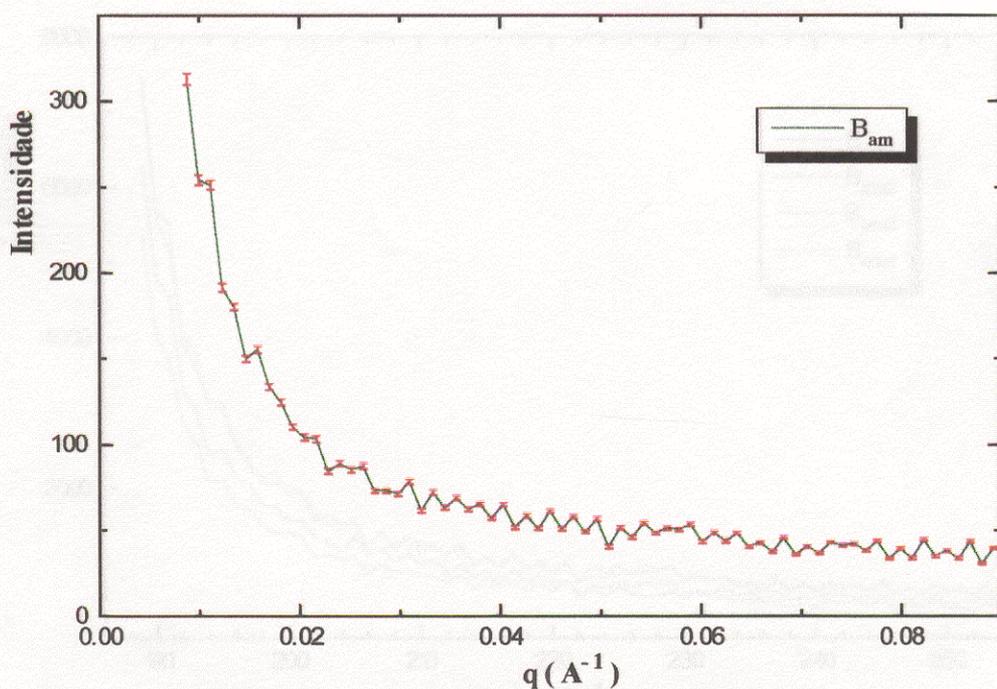


Figura 3 - Curva corrigida para uma das amostras amorfas e correspondente desvio padrão, calculado aplicando a estatística de Poisson às curvas originais.

Diante da necessidade de eliminar esse erro sistemático, voltamos às curvas experimentais originais, mostradas na figura 4 para uma das amostras. Nessa figura fica evidente que vários pontos experimentais seguem sempre uma determinada tendência em cada uma das 4 exposições de 40 minutos, comportando-se de maneira "viciada". O mesmo comportamento foi observado para todas as 32 curvas originais, indicando que trata-se de um problema de diferentes eficiências de detecção por ponto no detector linear. Esse tipo de heterogeneidade na resposta de um detector linear sensível à posição poderia ser quantificado através da medida da emissão de alguma fonte padrão (isto é, uma fonte de emissão homogênea).

Não dispondo dessa medida, decidimos simular uma curva de calibração através dos 24 espectros originais (os espalhamentos parasita não foram considerados nessa simulação). Para isso dividimos os espectros originais em 8 grupos, fazendo um agrupamento por repetição de medidas idênticas (isto é, por amostra) e por período do dia em que foi medido o espectro (manhã ou tarde).

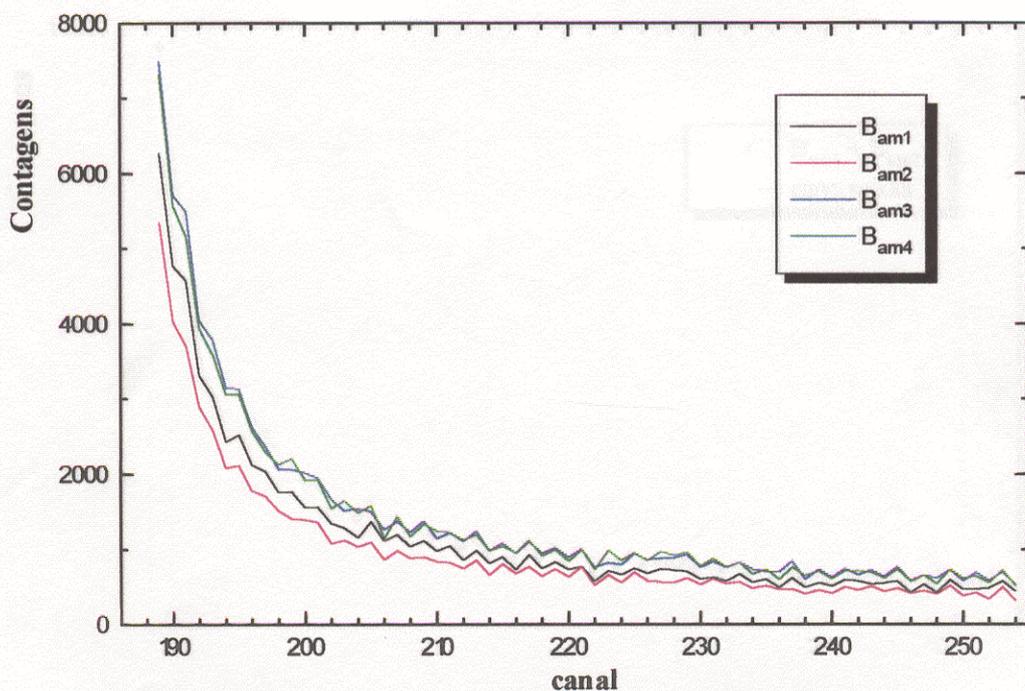


Figura 4 - Curvas experimentais originais, correspondentes à curva corrigida apresentada na figura 3

Os grupos de curvas foram designados de acordo com a tabela abaixo:

amostra	manhã	tarde
A_{am}	4 curvas \Rightarrow grupo ε_{1A}	4 curvas \Rightarrow grupo ε_{2A}
B_{am}	2 curvas \Rightarrow grupo ε_{1B}	2 curvas \Rightarrow grupo ε_{2B}
D_{am}	4 curvas \Rightarrow grupo ε_{1D}	4 curvas \Rightarrow grupo ε_{2D}
B_{nano}	2 curvas \Rightarrow grupo ε_{1Bnano}	2 curvas \Rightarrow grupo ε_{2Bnano}

Dentro de cada grupo as curvas foram somadas, e para cada curva resultante dessa soma foi determinado um comportamento médio. Isso foi feito dividindo a curva em quatro regiões e aplicando a cada região uma regressão polinomial (utilizamos polinômios de até 6ª ordem). Como ilustração, na figura 5 apresentamos a curva do grupo ε_{1B} e a curva média correspondente.

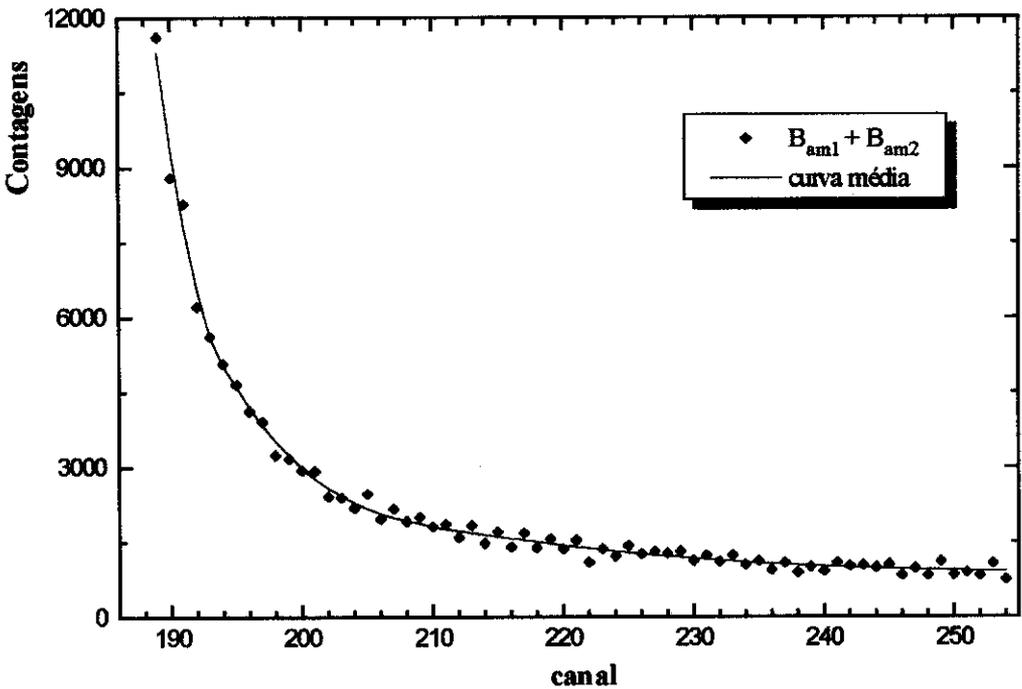


Figura 5 - Comportamento médio determinado para a curva resultante do grupo ε_{1B} .

Assumindo que a curva média representa a curva experimental livre do erro sistemático introduzido pelo detector, então a razão entre a curva experimental e a curva média nos fornece uma estimativa da curva de calibração que procuramos.

Denominando $y(q)$ a curva resultante da soma de um dos grupos, $y_{med}(q)$ a curva média correspondente e $\varepsilon(q)$ a nossa estimativa da curva de eficiência de detecção, obtemos então a curva $\varepsilon(q)$ através da razão $\varepsilon = y/y_{med}$. Além disso, a cada ponto de $\varepsilon(q)$ pode ser associado um desvio padrão absoluto dado por $\sigma_\varepsilon = \sqrt{y}/y_{med}$.

Feito isso para cada agrupamento, dispomos de 8 determinações independentes dos pares $(\varepsilon, \sigma_\varepsilon)$. O erro na estimativa da curva de eficiência de detecção pode ser diminuído fazendo-se a média desses resultados, através das expressões

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_i (\varepsilon_i / \sigma_{\varepsilon_i}^2)}{\sum_i (1 / \sigma_{\varepsilon_i}^2)} \quad \text{e} \quad \sigma_{\bar{\varepsilon}} = 1 / \sqrt{\sum_i (1 / \sigma_{\varepsilon_i}^2)}$$

Na figura 6 vemos as curvas de eficiência de detecção $\varepsilon(q)$ obtidas para cada um dos grupos, e a estimativa final $\bar{\varepsilon}(q)$ que representa o nosso padrão de calibração.

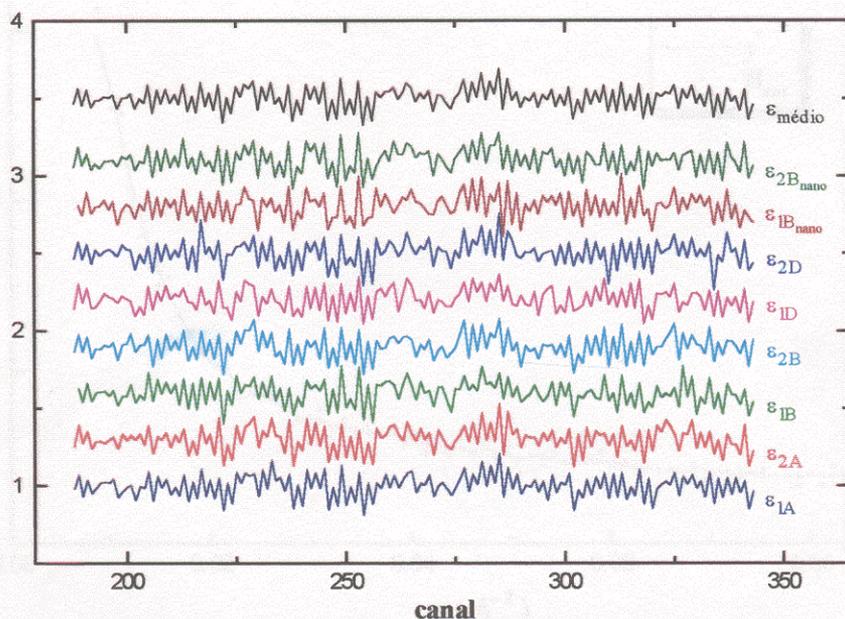


Figura 6 - Curvas de eficiência de detecção obtidas para cada um dos grupos de curvas experimentais, e a estimativa final $\bar{\varepsilon}(q)$. Com exceção da curva ε_{1A} todas as demais estão deslocadas verticalmente para permitir a visualização.

Claro que o procedimento que utilizamos para determinar a curva de calibração $\bar{\varepsilon}(q)$ só faz sentido por dispormos de várias repetições de cada medida, e em todas elas termos observado um comportamento sistemático dos pontos experimentais. A validade do procedimento é reforçada pela grande semelhança entre as curvas apresentadas na figura 6, uma vez que estas foram obtidas independentemente para cada grupo de curvas originais.

Através desse padrão de calibração podemos eliminar o erro sistemático embutido nas curvas experimentais aplicando as relações

$$y'(q) = \frac{y(q)}{\bar{\varepsilon}(q)} \quad \text{e} \quad \sigma_{y'} = y' \sqrt{(\sigma_y/y)^2 + (\sigma_{\bar{\varepsilon}}/\bar{\varepsilon})^2}$$

Apresentamos na figura 7 a curva $y'(q)$ e o desvio padrão correspondente $\sigma_{y'}$, ambos obtidos após a correção do efeito da heterogeneidade na resposta do detector linear, para uma das amostras amorfas.

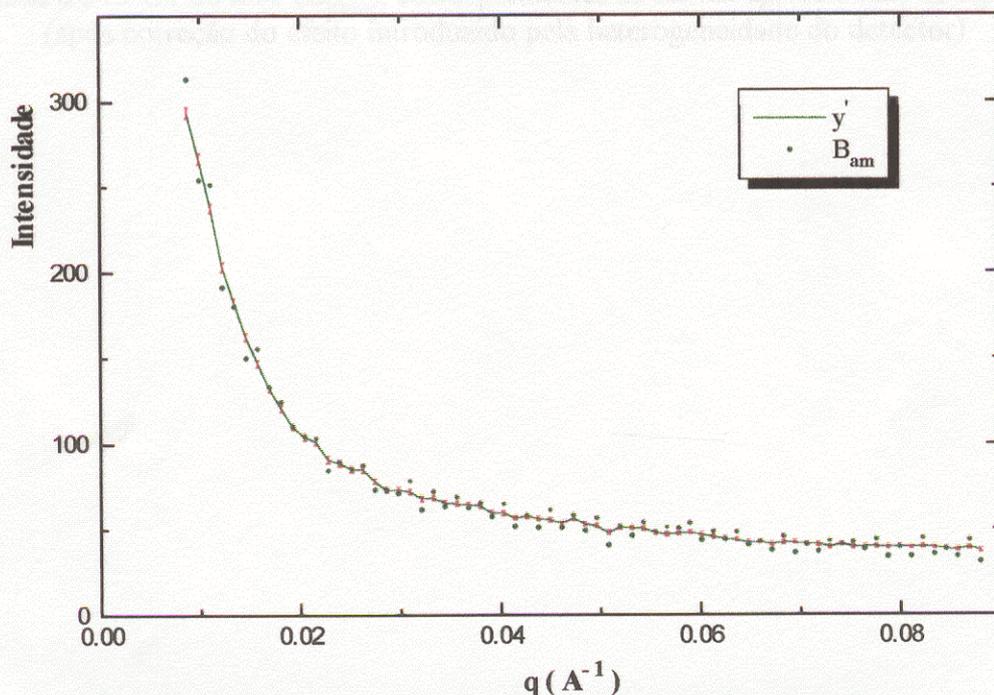


Figura 7 - Curva corrigida $y'(q)$ (linha sólida) e desvio padrão $\sigma_{y'}$ para uma das amostras amorfas. Os pontos correspondem à curva semi-corrigida apresentada na fig. 3.

Na figura 8 apresentamos as curvas corrigidas para as quatro amostras estudadas, após a correção final com relação à heterogeneidade do detector linear.

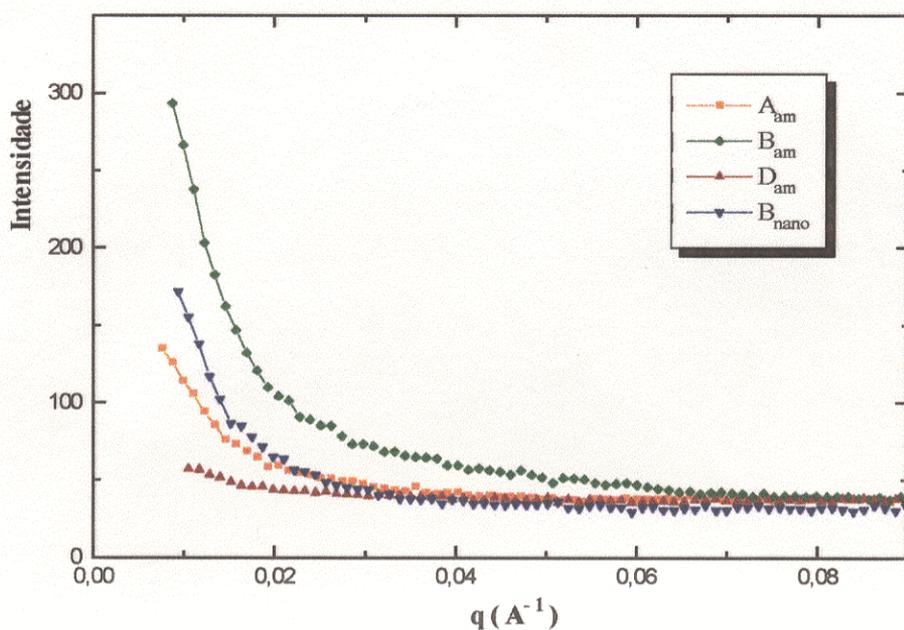


Figura 8 - Curvas corrigidas para amostras amorfas (A_{am} , B_{am} e D_{am}) e para uma amostra tratada a $540^{\circ}\text{C} / 60 \text{ min.}$ (B_{nano}), correspondentes às curvas apresentadas na figura 2 (após correção do efeito introduzido pela heterogeneidade do detector).