

## 4 Outros sistemas de condensados

Temos agora uma metodologia para medirmos a estrutura dos materiais condensados, em particular, sólidos e também um espaço para compreendermos melhor a estrutura dos sólidos cristalinos. Como mencionamos, o número de estruturas cristalinas é enorme. No entanto, essas estruturas representam o caso ideal e, em geral, não se encontram na natureza. Muitas estruturas não tem o estado cristalino como seu estado de equilíbrio termodinâmico e, mais importante ainda, devido às condições de suas sínteses no meio ambiente não se encontram em seu equilíbrio termodinâmico. A síntese em laboratório ou em escala industrial de sólidos no estado cristalino ganha em importância devido a suas propriedades, que estudaremos nos próximos capítulos. Antes, é interessante examinarmos situações que diferem do estado ideal cristalino. Esses casos apresentam uma grande variedade. Vamos nos concentrar em alguns casos específicos: cristais líquidos, ligas metálicas e quase-cristais. Embora não seja tematicamente adequado, discutiremos também desvios do sólido cristalino, os defeitos, que possuem grande importância para os sólidos, influenciando significativamente muitas de suas propriedades.

### 4.1 Líquidos

Até aqui analisamos duas formas extremas de condensação. O líquido homogêneo e isotrópico e o estado sólido cristalino. No primeiro caso, temos ordem de curto alcance mas nenhuma ordem de longo alcance, possuindo a maior simetria possível. No segundo caso o cristal tem simetria de posição de longo alcance e simetria rotacional e sua simetria diminui consideravelmente, de acordo com o maior empacotamento possível de sua estrutura. Os casos que consideraremos agora encontram-se entre esses dois extremos os quais são obtidos a medida que diminuimos a temperatura e o sistema começa a ter sua simetria isotrópica e homogênea quebrada. Já analisamos em maior profundidade, o caso de menor simetria, do sólido cristalino, resultando no

desenvolvimento do espaço recíproco como uma metodologia apropriada para seu estudo. Todos os sistemas começam gasosos, a altas temperaturas. Vamos agora considerar a situação equivalente para os líquidos, e utilizarmos esse conhecimento para auxiliar na análise dos outros estados intermediários.

Na introdução do curso, mostramos que o espalhamento de raios X poderia nos dar informações sobre o estado líquido. No entanto, não fizemos uma análise numérica. No capítulo anterior, discutimos o problema do espalhamento de raios X detalhando-o para os sólidos cristalinos. Vamos retomar o desenvolvimento feito, na sua expressão geral:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \int \rho(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} d\vec{R} \right|^2 \quad (1)$$

Escrevendo  $\vec{R} = \vec{r}_i + \vec{r}$ , onde  $\vec{r}_i$  é a posição do átomo (ou seja, reflete tanto o índice da rede de Bravais como da base, quando essa existe) e  $\vec{r}$  a coordenada no respectivo átomo, sendo  $N$  o número total de partículas, podemos escrever,

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &\propto \int \rho(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} d\vec{R} \int \rho(\vec{R}') e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}'} d\vec{R}' \\ &= \sum_i \int e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i+\vec{r})} \rho_i(\vec{r}) d\vec{r} \sum_j \int e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_j+\vec{r}')} \rho_j(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= |f|^2 \sum_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \\ &= |f|^2 \sum_{ij} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} \\ &= |f|^2 \left[ N + \sum_{i \neq j} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

Mas, podemos escrever,

$$\sum_{i \neq j} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} = \sum_{i \neq j} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j) \quad (3)$$

Podemos definir  $n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)$  como sendo a probabilidade de encontrar a partícula  $i$  na posição  $\vec{r}_1$  quando a segunda partícula,  $j$ , está na posição  $\vec{r}_2$  no tempo  $t$ :

$$n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) = \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_i(t)) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j(t)) \quad (4)$$

$n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)$  é a função de correlação densidade-densidade de dois pontos ou de par. Não vamos nos aprofundar no significado dessas funções, mas elas desempenham um papel importante no estudo dos estados da matéria. Para uma revisão, ver seção 2.3 da ref. 1. A intensidade de espalhamento é a transformada de Fourier de  $n$ . No nosso caso, consideraremos o caso estático, isto é, para  $t = 0$ , que é o que medimos no espalhamento de raios X. Podemos escrever, então,

$$I(\vec{q}) \propto |f|^2 \left[ N + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \right] \quad (5)$$

Para um líquido isotrópico e homogêneo, a função de correlação deve depender apenas das posições relativas das partículas,  $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  e, para grandes distâncias, deve convergir para a densidade do material,  $n$ :

$$\begin{aligned} n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\approx n^2 \\ n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\rightarrow n(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = n(r) \end{aligned} \quad (6)$$

E definindo a função de correlação sem dimensão,  $g(r) = n(r)/n^2$ , temos

$$\begin{aligned}
I(\vec{q}) &\propto S(\vec{q}) = |f|^2 \left[ N + n^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 g(r) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right] \\
&= |f|^2 \left[ N + n^2 V \int d\vec{r} g(r) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right] \\
&= |f|^2 N \left[ 1 + n \int d\vec{r} g(r) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right] \tag{7}
\end{aligned}$$

que nos dá a intensidade de espalhamento de raios X para os líquidos como a transformada de Fourier da sua função de correlação de par.  $S(\vec{q})$  é o fator de estrutura do cristal. A função de correlação de par é calculada a partir da transformada de Fourier de  $S(\vec{q}) - 1$ . A função de correlação tem uma contribuição devido ao espalhamento devido a densidade homogênea em valores grandes de  $\vec{r}$  que resulta em um espalhamento para  $\vec{q} = 0$ . Esse espalhamento não pode ser distinguido do feixe incidente. É comum extrair essa contribuição, calculando  $h(r) = g(r) - 1$ , onde a função  $h(r)$  é a transformada de Fourier do fator de estrutura do cristal sem a contribuição do espalhamento central. Já vimos esse resultado quando discutimos, na introdução do curso, o caso do espalhamento na água (líquida), onde observamos a estrutura formada na função de correlação e que associava a existência dos átomos vizinhos no estado líquido. Vamos analisar um outro exemplo (extraído da ref. 4) onde comparamos os resultados obtidos na fase cristalina e líquida do *Fe* e também do *Si* amhttp://start.ubuntu.com/9.10/orfo (sólidos amorfos são analisados seguindo a mesma discussão que fizemos para os casos dos líquidos) (ver fig. ). Como já tínhamos discutido, o primeiro pico refere-se à distância entre os primeiros vizinhos, o segundo e terceiro picos referem-se à distância entre os segundos e terceiros vizinhos respectivamente, onde devemos ter em mente que essa distância representa um valor médio e não ao valor fixo pela estrutura cristalina. A figura mostra também a posição dos picos equivalentes para a fase cristalina do *Fe* e do *Si*. Isso fica evidenciado pela pouca estrutura nos segundos e terceiros picos do *Fe*

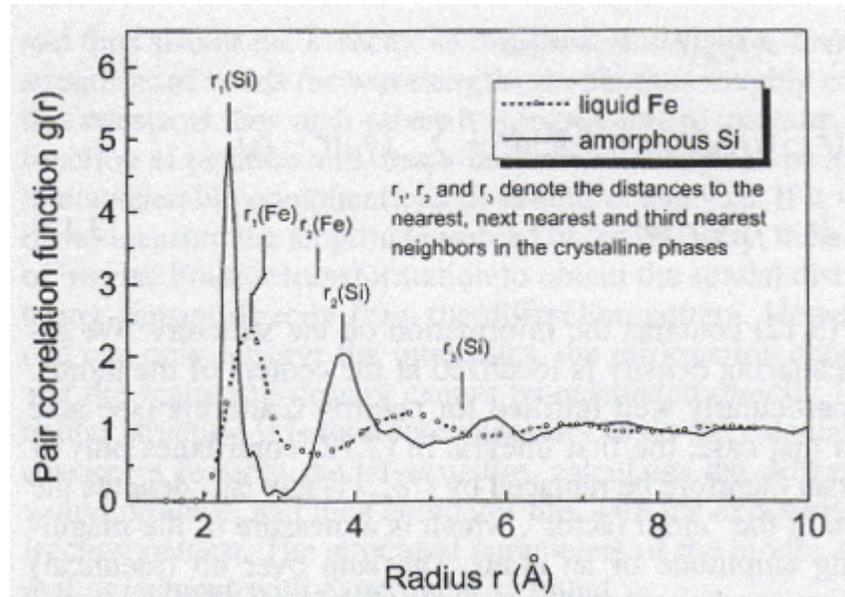


Figure 1: Função de correlação de par para o *Si* amorfo (linha cheia) e o *Fe* líquido (linha tracejada). A posição dos primeiros vizinhos para as respectivas fases cristalinas também é mostrada. Extraído de Ibach&Luth (ref. 4).

líquido, embora o primeiro pico - primeiros vizinhos - seja bem determinado. É interessante observar que para o *Si* amorfo esses picos são melhores estruturados, diferenciando o estado sólido não-cristalino em relação ao estado líquido. Se observarmos agora a posição desses picos em relação às posições de suas respectivas fases cristalinas, observamos que para o estado líquido, as distâncias entre os vizinhos é significativamente maior que no estado cristalino, já nos primeiros vizinhos aumentando para os vizinhos mais distantes. Esse resultado caracteriza a fase líquida. No caso dos amorfos, somente no terceiro vizinho que se observa uma discrepância significativa, como era de se esperar.

## 4.2 Ordenamento molecular na matéria mole condensada

Os líquidos possuem, em sua estrutura média, invariância por rotações e translações arbitrárias. Por outro lado, os cristais apresentam invariância apenas para algumas translações da rede que são discretas e para as operações do seu grupo de simetria. Em outras palavras, o líquido apresenta ordem de curto alcance mas nenhuma ordem de longo alcance enquanto que o sólido cristalino possui ordem de longo alcance tanto em posição como em rotação. A simetria do sólido cristalino é reduzida, em relação ao estado líquido e, eventualmente, pode possuir a menor simetria possível para um certo preenchimento do espaço. Há várias situações em que encontramos estados com ordem intermediária à do líquido e do sólido. Esse é o caso do que convençionalmente chamamos de “matéria mole”. A matéria mole engloba uma grande variedade de sistemas, muitas vezes identificados também por “moléculas gigantes”. Embora essas duas denominações não sejam sinônimas, isso é, não englobam o mesmo conjunto de sistemas, há uma grande identificação entre elas. A primeira característica desses sistemas, como o nome diz, é o tamanho de suas unidades básicas, a molécula. Diferente do que se imaginava até o início do século XX, essas moléculas podem assumir dimensões significativas. Essas moléculas têm a forma genérica de cadeias, frequentemente repetindo o mesmo padrão, podendo assumir centenas ou mesmo milhares de unidades  $N \sim 10^2 - 10^4$ . O polímero mais longo que se conhece é o ADN (DNA, em inglês), o qual pode ter um número de unidades de monômeros da ordem de  $N \sim 10^9 - 10^{10}$ . Até 1920, considerava-se que os polímeros nada mais eram que soluções coloidais. Somente a partir de 1930, com os trabalhos de H. Staudinger, começaram-se os primeiros trabalhos identificando os polímeros com moléculas em cadeia. Nos anos de 1940-1950 o trabalho em polímeros foi conduzido principalmente por químicos, tendo P. Flory (1908-1982) ganhado o primeiro prêmio Nobel pelo trabalho na física de polímeros em 1974. Nos anos de 1960 vários físicos de grande importância

como I.M. Lifschitz (Rússia), S.F. Edwards (Inglaterra) e Pierre-Gilles de Gennes (França) dedicaram-se ao estudo dos polímeros. Em 1991, P.-G. de Gennes ganhou o prêmio Nobel de Física pelos seus trabalhos na área.

Não temos tempo para entrarmos muito nos detalhes sobre a física dos polímeros. Uma introdução ao assunto pode ser encontrada no livro de A. Yu. Grosber e A. R. Khokhlov (rev. 6). Devido a maior ênfase do curso no aspecto cristalino dos sólidos, vamos examinar o aspecto do ordenamento molecular dos polímeros e a semi-cristalinidade.

Polímeros são essencialmente moléculas em cadeia, ligadas por ligações fortes, covalentes, apresentando ramificações laterais. Essas podem ligar-se entre diferentes partes do polímeros, por meio de diversas ligações fracas (pontes de hidrogênio, van der Waals, etc), dando origem a sua estrutura enovelada e flexível. A flexibilidade das cadeias têm origem na ligação covalente direcional, que permite rotação em torno de seu eixo sem necessidade de energia extra (ou muita energia extra). Embora a cristalinidade, ou seja, completa ordem de longo alcance, possa ser importante na matéria mole, na maior parte dos casos o ordenamento molecular situa-se em uma situação intermediária entre o sólido cristalino e o estado líquido. Vamos considerar aqui dois casos importantes:

1. **Cristais Líquidos**, que são fases em *equilíbrio* com as moléculas organizando-se com algum tipo de ordem intermediária entre o sólido cristalino e o líquido desordenado;
2. **Cristalinidade parcial**, que é um estado da matéria *fora do equilíbrio*, quando a cinética do sistema o impede de alcançar o estado de equilíbrio de ordenamento completo, com regiões microscópicas ordenadas coexistindo com regiões desordenadas, em geral em estruturas complexas.

### 4.2.1 Cristais Líquidos

Nesse caso é possível manter ordem orientacional mesmo que não haja ordem translacional. Entre os exemplos de cristais líquidos, temos certos compostos orgânicos com formas moleculares altamente anisotrópicas, como os materiais utilizados em telas de cristais líquidos, polímeros compostos por unidades com alto grau de rigidez, podendo estas estar na sua cadeia principal (*backbone*) ou nas cadeias laterais, polímeros ou agregados moleculares que tendem a formar estruturas rígidas tipo-cilindro quando em solução. A figura 2 mostra algumas das moléculas que formam um cristal líquido. Observa-se que elas são complexas e altamente anisotrópicas. Em uma primeira aproximação, elas são modeladas por cilindros rígidos ou elipsóides de revolução, com comprimento  $l$  maior que a largura  $a$  (ver fig. 3). A ordem orientacional é, em geral, obtida por meio de interações repulsivas.

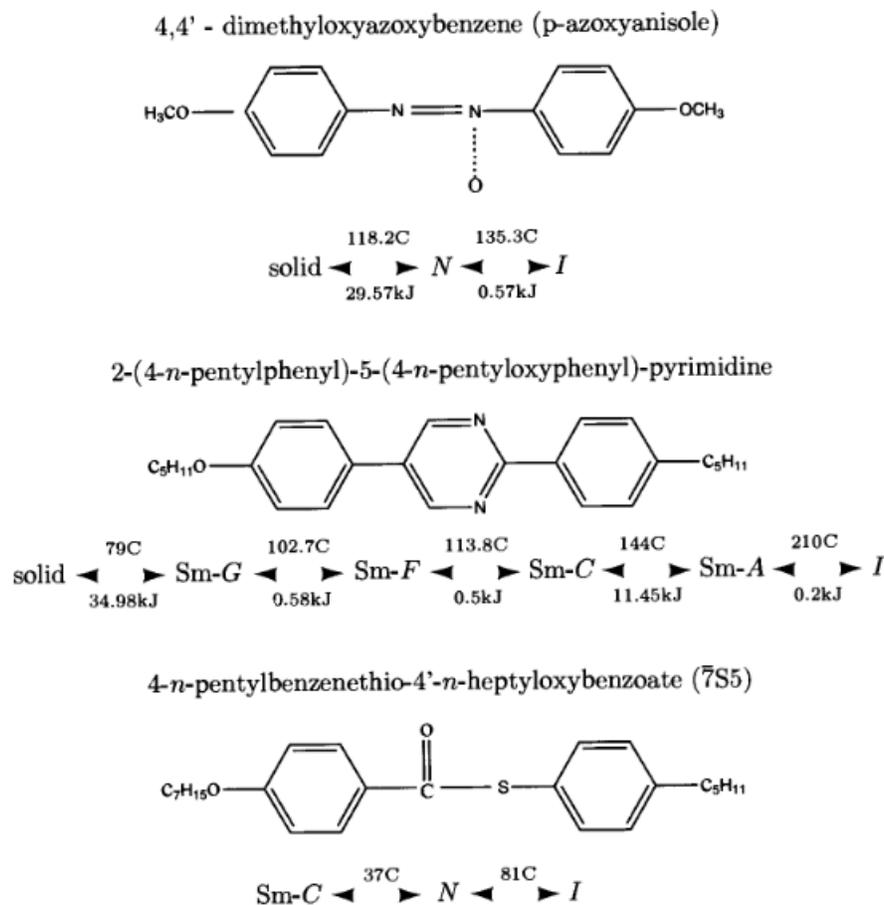


Figure 2: Exemplo de moléculas que formam fases de cristais líquidos e a sequência de suas fases em função da temperatura. Os anéis de benzeno dão rigidez às moléculas. A molécula p-azoxyanisole (PAA) pode ser aproximada por um cilindro de comprimento de 20 Å e diâmetro de 5 Å e forma a fase nemática entre 116 °C e 135 °C. (figura extraído da ref. 1).

Vamos introduzir algumas nomenclaturas para as fases dos cristais líquidos (desenvolvida por Georges Friedel, mineralogista francês, que catalogou os cristais líquidos pela primeira vez em 1922):

*Nemática (nematic) (N)* - do grego  $\nu\eta\mu\sigma$ , fio. Quando observado por meio de polarizadores cruzados, os defeitos da ordem nemática produzem

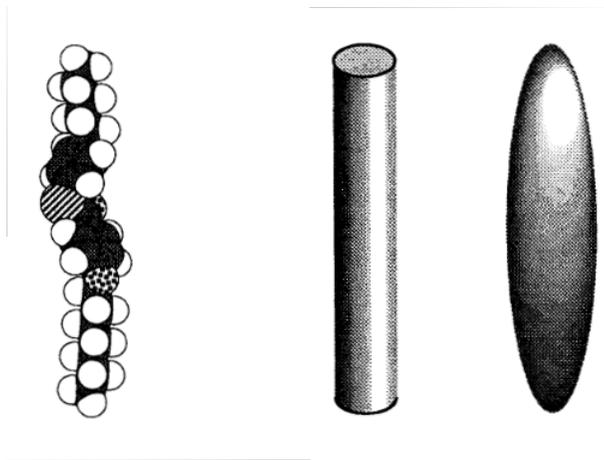


Figure 3: (a) Modelo para o preenchimento espacial da molécula  $\bar{7}S5$  (ver fig. 2). (b) Modelo de um cilindro ou de um elipsóide de revolução com comprimento  $l$  e diâmetro  $a$ . (extraído da ref. 1)

uma estrutura tipo-fio.

*Colestérica* (cholesteric) (ou *twisted nematic* ou *chiral nematic*) - fase nemática apresentando chiralidade.

*Esmética* (*smetic*) (S) - do grego  $\sigma\mu\epsilon\gamma\mu\alpha$ , sabão, o qual é feito utilizando várias meso-fases em camadas.

*Liotrópicos* (*lyotropics*) - cristais líquidos que sobrem mudança de fase em função da concentração do solvente.

*Termotrópicos* (*thermotropics*) - mudam a fase com a temperatura.

A altas temperaturas os eixos das moléculas anisotrópicas encontram-se orientados aleatoriamente e os seus centros de massa estão distribuídos também aleatoriamente. A figura 4(a)-Esquerda exemplifica essa fase. O perfil de intensidade de espalhamento de raios X apresenta dois anéis (fig. 4 (a)-Direita), similares aos apresentados em líquidos, com vetores de onda correspondentes aos comprimentos característicos das moléculas individuais, o comprimento  $l$  e o diâmetro  $a$ . Quando reduzimos a temperatura, o sistema condensa na sua primeira fase, a fase *nemática* (*N*), com as moléculas

alinhando-se de forma que, na média, elas encontram-se paralelas a uma direção particular, especificada pelo vetor unitário  $\vec{n}$ , chamado de *diretor* (ver fig. 4 (b) - Esquerda e fig. 5). A figura 4 (b) e (c) - Direita apresenta esquematicamente dois perfis de intensidade da fase nemática. A intensidade de maior comprimento de onda - menor dimensão espacial - é comprimida na direção do plano perpendicular a  $\vec{n}$ . Já a intensidade do menor comprimento de onda é comprimida na direção do eixo  $\vec{n}$ . Dois casos são apresentados, em (b) aparecem manchas difusas em torno de  $\vec{q} = q_0\vec{n}$  onde  $q_0 = 2\pi/l$  e em (c) aparecem anéis (lembre-se, a figura deve ser girada em torno de  $\vec{n}$  para representar o perfil de intensidade tridimensional) em torno do mesmo valor de  $\vec{q}$ . Esses dois casos estão associados às fases esmélicas que delas derivam e discutiremos mais tarde.

Podemos definir um parâmetro de ordem que caracteriza a formação da ordem nemática medindo a probabilidade  $n_1$  da partícula encontrar-se na posição  $\vec{r}_1$  apontando na direção  $\theta_1$ :

$$\mathcal{O} = \int d\vec{r}_1 d\theta_1 n_1(\vec{r}_1, \theta_1) \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_1 - 1) \quad (8)$$

A escolha do momento de quadrupolo no lugar do momento de dipolo deve-se ao fato que as moléculas na fase nemática permanecem inalteradas quando sofrem uma rotação de  $180^\circ$  e não compensa verificar a direção na qual ele está apontando.

Uma outra fase para os líquidos cristalinos aparece quando moléculas quirálicas (como o *cholesterol nonanoate*, ver figura 6). Nesse caso, eles apresentam uma fase chamada de *nemática quirálica* ou *nemática torcida* (*twisted nematic*) normalmente identificada como *estado colestérico*. A figura 7 mostra os principais parâmetros que caracterizam os colestéricos: o diretor  $\vec{n} = (\cos k_0 z, \sin k_0 z, 0)$ , o *pitch*, ou intervalo,  $P = \pi/k_0$ , e a direção do eixo helicoidal,  $\chi$ . O *cholesteric nonanoate* foi o primeiro cristal líquido estudado, por R. Reinitzer e O. Lehman em 1888 (estudando o colesterol das plantas).

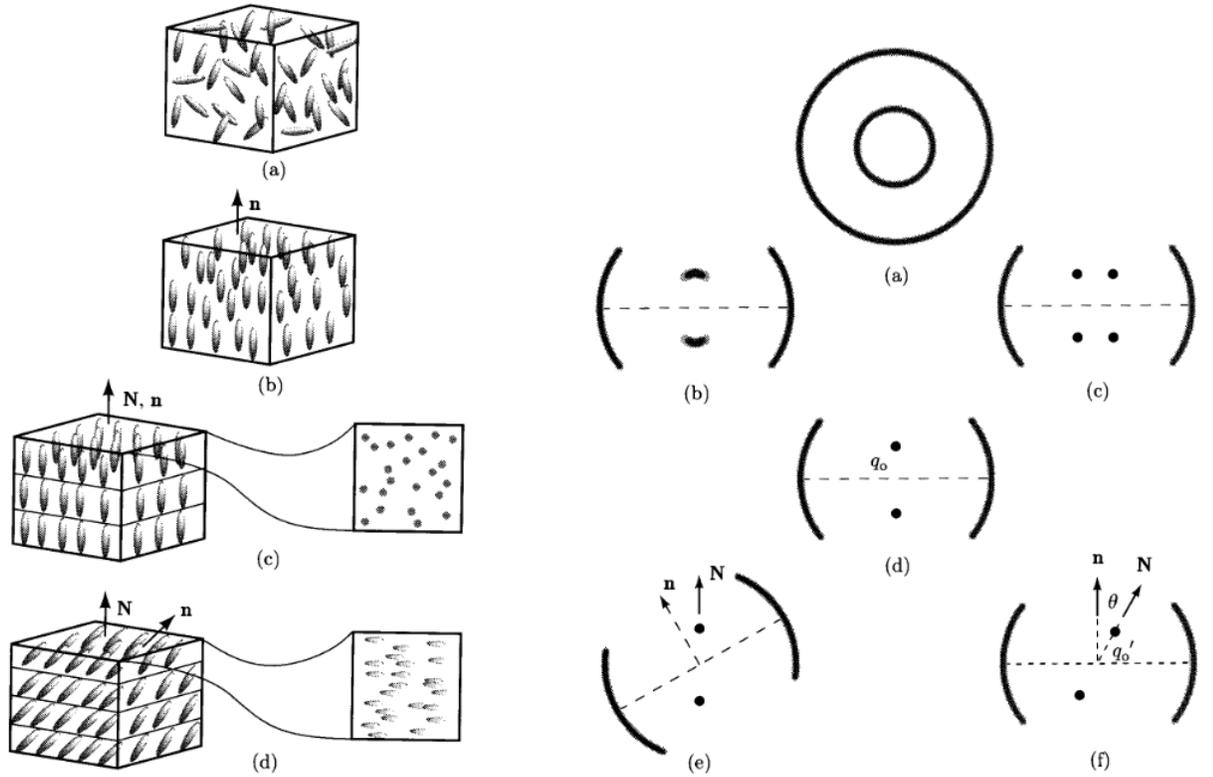


Figure 4: (Esquerda) Representações esquemáticas da posição e orientação das moléculas nas fases (a) isotrópica, (b) nemática, (c) esmética-A e (d) esmética-C. A direção do alinhamento molecular médio é indicada pelo vetor unitário  $\mathbf{n}$ . A normal ao plano das fases esméticas é indicada pelo vetor unitário  $\mathbf{N}$ . Na fase esmética-A  $\mathbf{n}$  é paralelo a  $\mathbf{N}$ . Figuras (c) e (d) mostram também o arranjo das moléculas no plano perpendicular a  $\mathbf{N}$  para as fases esméticas. Para a fase esmética-C as moléculas alinham-se nesse plano ao longo do vetor diretor- $\mathbf{c}$ . (Direita) Representação esquemática dos perfis da intensidade de espalhamento de raios X para as fases equivalentes da figura à esquerda: (a) isotrópica, (b) e (c) nemática, (d) esmética-A e (e) e (f) esmética-C. Os perfis de intensidade mostram um corte em um plano que contém o vetor  $\mathbf{n}$ . O perfil tridimensional é obtido rodando os perfis em torno do eixo diretor  $\mathbf{n}$ .

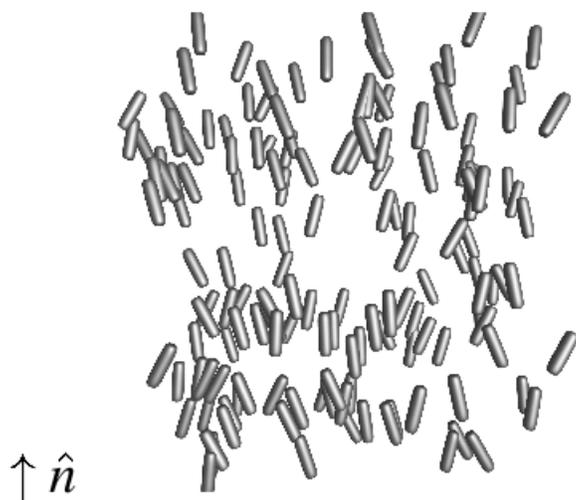


Figure 5: Fase nemática apresentando ordem orientacional de long alcance mas pouca ordem posicional de curto alcance.

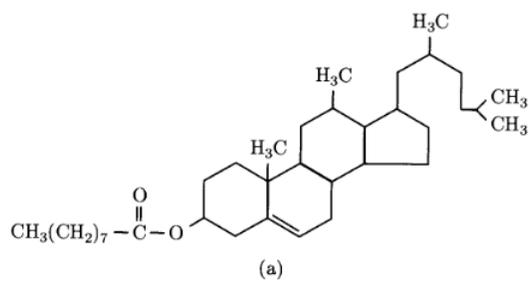


Figure 6: Molécula do colesterol nonanoate.

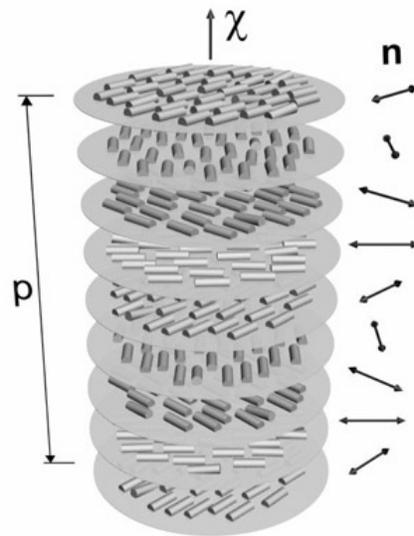


Figure 7: Estrutura de cristal líquido colestérico;  $p$  é o *pitch*,  $\mathbf{n}$  é o diretor e  $\chi$  a direção do eixo helicoidal.

---

**Aplicação:** A fase nemática dos colestéricos tem uma aplicação bastante popularizada que são os painéis de cristais líquidos. Esses foram inventados por Schadt e Helfrich e demonstrado pela primeira vez por Fergason em 1971. A célula básica do *twisted nematic* (TN) é formada por duas placas conectadas (em geral lâminas de vidro), cada uma com um recobrimento condutor transparente (ex. óxido de titânio e índio), espaçadores para controlar o gap da célula, dois polarizadores cruzados (o **polarizador** e o **analisador**) e o cristal líquido (LC) nemático (ver fig. 8). A figura mostra um esquema do funcionamento da célula. As superfícies dos eletrodos transparentes em contato com o LC nemático são recobertas por um filme fino de polímero esfregado em uma direção. As moléculas nemáticas tendem a se orientar ao longo dos eixos paralelos a essa direção. As placas de vidro são arranjadas de forma que as moléculas adjacentes a placa superior fiquem orientadas perpendicularmente às moléculas adjacentes a placa inferior. (fig.

8(a)). Cada polarizador é orientado com seu eixo de polarização (*easy axis*) paralelo à direção de orientação do eletrodo adjacente (o analisador e o polarizador encontram-se cruzados). Na ausência de campo elétrico o diretor nemático sofre uma rotação suave em cada célula. A luz não-polarizada entra o primeiro filtro de polarização e sai com a polarização das moléculas nemáticas. As moléculas nemáticas agem como um guia de onda de forma que a luz emerge com a polarização girada de um quarto de giro ( $90^\circ$ ) passando pelo segundo filtro de polarização. Nessa configuração a célula de LC é transparente. Quando um campo elétrico é aplicado nos eletrodos, as moléculas LC são orientadas ao longo do campo elétrico e o efeito de guia de onda desaparece (fig. 8(b)). A célula torna-se escura como se não houvesse o LC. Quando o campo elétrico é desligado as moléculas relaxam e o efeito de guia de onda retorna.

Em aplicações de dispositivos de cristais líquidos de relógios e calculadores, um espelho é colocado sob o polarizador inferior. Se não há nenhuma voltagem aplicada, a luz passa pela célula, é refletida no espelho, e emerge pela célula superior dando uma aparência prateada. Quando o campo é aplicado, a luz não passa pela célula e esta torna-se escura. Os eletrodos podem ser formatados na forma de algarismos e letras para utilização nos dispositivos. Esses dispositivos, passivos, são ideais para operar com baterias.

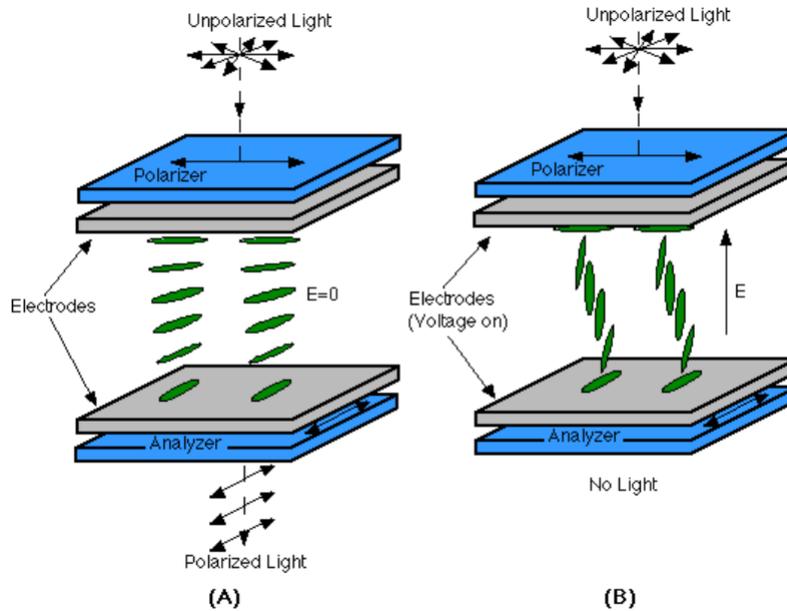


Figure 8: Geometria de um dispositivo nemático quirático. O polarizador e o analisador, que são arranjados paralelos à orientação do diretor nas placas de vidro adjacentes e perpendiculares entre si.

---

Retornamos agora às fases dos cristais líquidos. Continuando a reduzir a temperatura, as moléculas de cristal líquido começam a condensar em planos formando as fases esmélicas-A (Sm-A). Nesta fase, as moléculas situam-se em camadas bem definidas espaçadas pelo comprimento da molécula. Em cada camada, as moléculas movem-se tipicamente como um líquido, não guardando nenhuma correlação nas posições de uma camada para a outra. Na fase esmélica-A as moléculas alinham-se perpendicularmente às camadas. A medida que a fase esmélica-A começa a formar-se, as manchas difusas que aparecem no perfil de intensidade de raios X estreitam-se eventualmente convergindo para quase-picos de Bragg (ver fig. 4(c) Esquerda e (d) Direita). A presença de apenas dois picos reflete que há uma variação contínua tipo onda sinusoidal na segregação dos planos e não um ordenamento de onda

quadrada como mostra a fig. 4(c).

Algumas moléculas alinham-se ao longo de eixos inclinados em relação aos planos esméticos, como mostrado na fig. 4(d). Essa é a fase esmética-C. Ela tem simetria reduzida em relação a fase esmética-A uma vez que as moléculas inclinadas escolhem uma direção particular, com suas projeções no plano perpendicular a  $\vec{N}$  alinhando-se em uma direção  $\vec{c}$ , chamado de diretor- $\vec{c}$ . O fator de estrutura da ordem nemática, próxima da ordem esmética-C apresenta anéis difusos.

Reduzindo a temperatura da fase esmética-A, forma-se a fase esmética-B. Essa fase apresenta um ordenamento próximo de um cristal tridimensional, com espalhamento de Bragg nos planos do cristal tridimensional (a figura 9 mostra a fase esmética-B, juntamente com as fases esmética-A e esmética-C). Em muitos casos, a fase esmética-B não forma um cristal verdadeiro, com os planos podendo deslizar um em relação ao outro. Essa fase inicialmente foi identificada como uma fase esmética mas sua estrutura quase-cristalina foi depois classificada como uma outra fase, chamada de *hexática-B*.

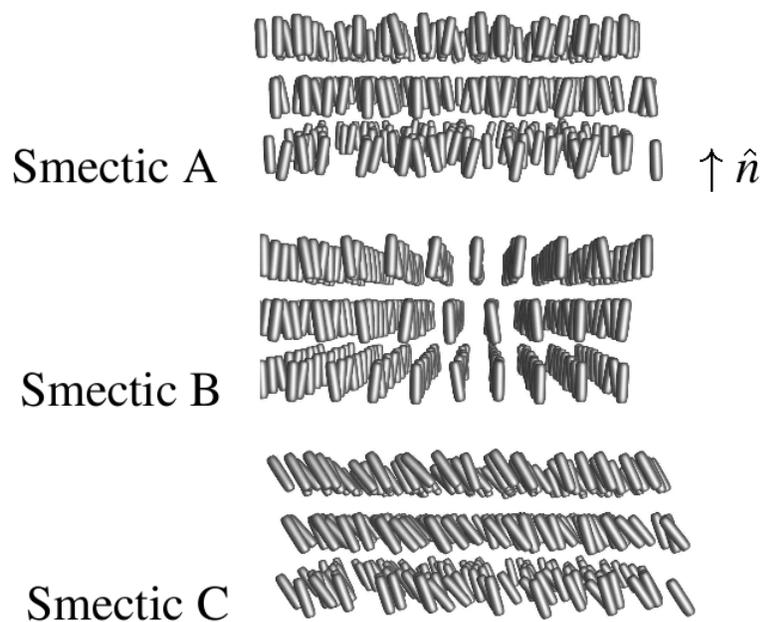


Figure 9: Fases esmética A, esmética-B e esmética-C.

A figura 10 mostra resultado obtido da orientação de dois cristais líquidos, 8A e 8B1 cujas moléculas estão representadas na figura. Observamos que a ordem para as fases esmética e nemática são similares enquanto que a ordem virtualmente desaparece na fase isotrópica.

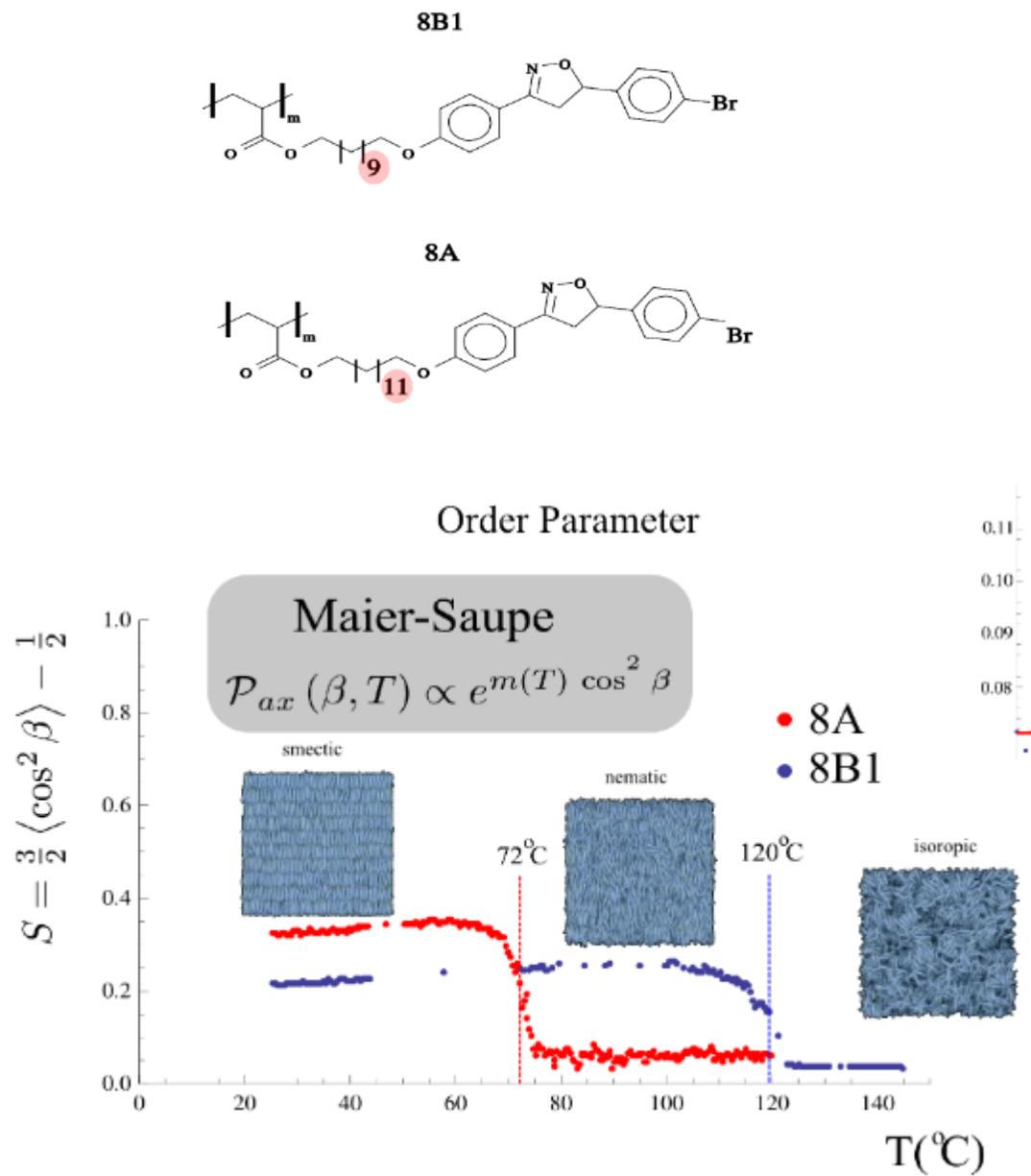


Figure 10: Parâmetro de ordem para os cristais líquidos 8A e 8B1. Cortesia de Harry Westfahl - LNLS.

### 4.2.2 Polímeros com cristalinidade parcial de forma que a luz passa

A maior parte dos polímeros não consegue atingir o estado de cristalinidade completa. Em geral, eles encontram-se em fases *semi-cristalinas*, onde temos uma composição de alguns cristais em uma matriz de material menos ordenado, com 20%-60% do material encontrando-se no estado cristalino. O material amorfo pode ser tipo vidro ou tipo borracha. O interesse em estudar a cristalinidade parcial das cadeias poliméricas lineares encontra-se nos diversos tipos dessa situação que encontramos: muitos polímeros orgânicos sintéticos como o polietileno e o nylon são cristalinos com enovelamento da cadeia e muitas de suas propriedades dependem da natureza da cristalinidade existente no material. Sistemas de origem biológica frequentemente têm caráter polimérico e muitos desses sistemas cristalizam-se e enovelam-se, como por exemplo a borracha natural, a celulose triacetato, sais de ácidos como o L-glutâmico. Alguns materiais inorgânicos, como o selênio (Se) líquido, polimerizam e podem formar fases cristalinas. Finalmente, o estudo da matéria mole, em geral, é um desafio científico ainda em aberto. Em particular, o fenômeno de cristalização parcial dos polímeros ainda não tem uma teoria unificada. Um dos aspectos que queremos chamar a atenção é a importância da contribuição entrópica no processo de cristalização. Em geral, sólidos *bulk* inorgânicos tem sua cristalização dominada pela energia interna (embora isso dependa muito do processo de crescimento ou formação do cristal). Crescimento de *clusters*, nanoestruturas, estruturas laminares, no entanto, apresentam forte dependência da contribuição entrópica na energia livre de Gibbs. Esse também é o caso dos polímeros, que apresentaremos aqui.

A Figura 11 mostra alguns tipos de polímeros que apresentam cristalização parcial. A unidade básica da maior parte dos cristais de polímeros é a *lamela de cadeia enovelada* (ver fig. 12). A largura  $l$  das lamelas não depende do peso molecular mas sim da temperatura de super-resfriamento de formação do cristal, como discutiremos depois. Tipicamente o seu valor é de

10 nm. As lamelas são separadas das regiões amorfas e as cadeias individuais podem estar em mais de uma lamela bem como nas regiões amorfas entre elas. Temos uma estrutura onde uma das dimensões “não cresce” quando comparada com as outras duas. Essa estrutura diferencia a formação dos cristais formados por cadeias longas dos formados por pequenas moléculas. Nesse último caso, o cristal molecular é formado incorporando as moléculas uma após outra, formando estruturas macroscópicas tridimensionais.

As estruturas cristalinas nos polímeros começaram a ser identificadas inicialmente nos trabalhos de Bunn (ref. 7). No entanto, somente com o trabalho de Keller (ref. 8) em 1957, começou-se a compreender a estrutura semicristalina dos polímeros de cadeia linear. Experimentos de difração de elétrons e micrografia de elétrons (ver fig. 13) mostraram que as cadeias do polímero polietileno eram perpendiculares às faces amplas do cristal. A espessura do cristal era em torno de 11-14 nm, muito menores que as moléculas, que tinham tamanho médio superior a 200 nm. Esse resultado levou a conclusão de Keller de que a estrutura dos cristais consistiam de enovelamento das cadeias (ver fig. 12). A Fig. 14 mostra mono-cristais de polietileno crescidos em solução diluída, onde observamos uma estrutura em forma piramidal.

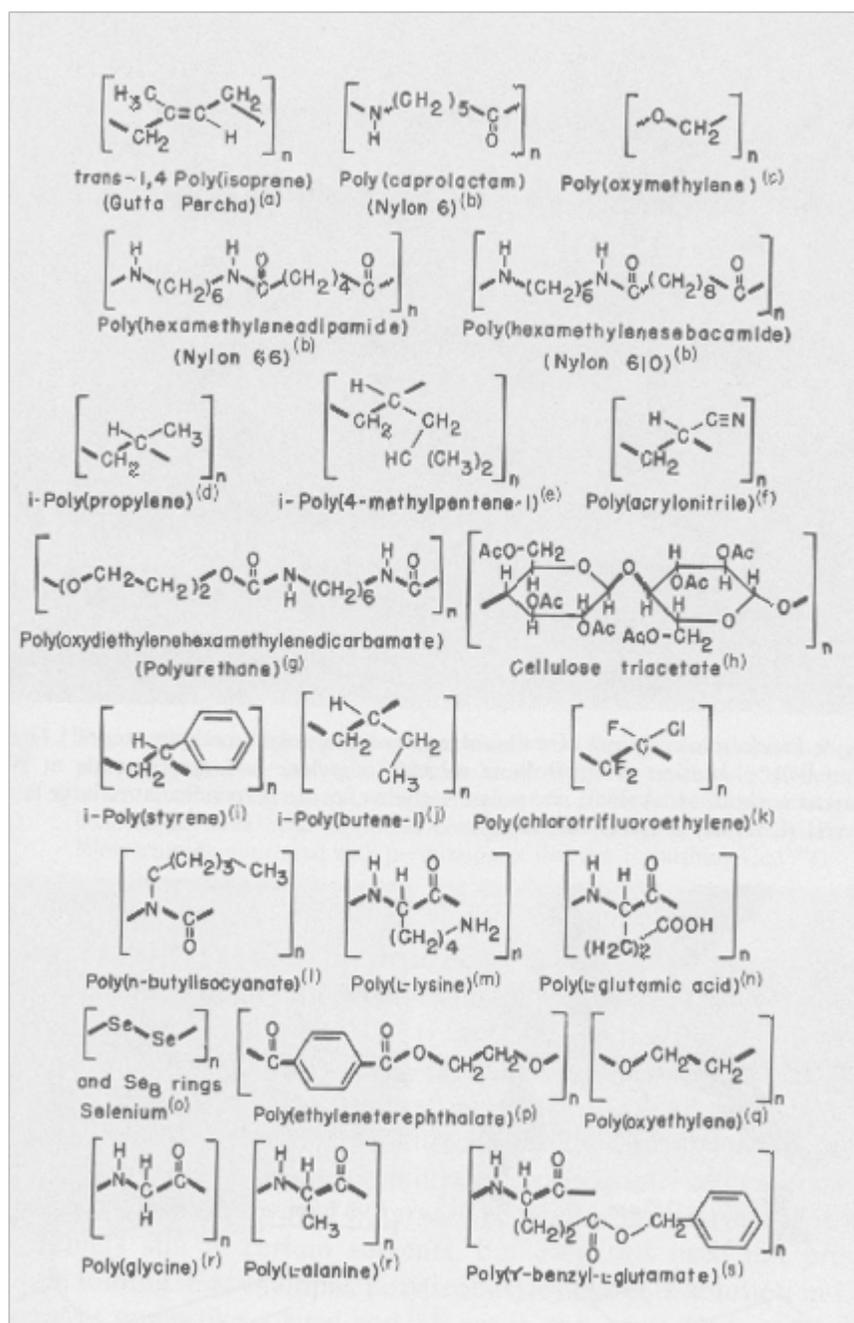


Figure 11: Alguns polímeros que formam cristais de cadeia enovelada. A linha sólida fortalecida indica a cadeia principal ou tronco (em inglês *backbone*). Entre parênteses encontram-se os nomes populares de alguns desses polímeros. Extraído da ref. 10.

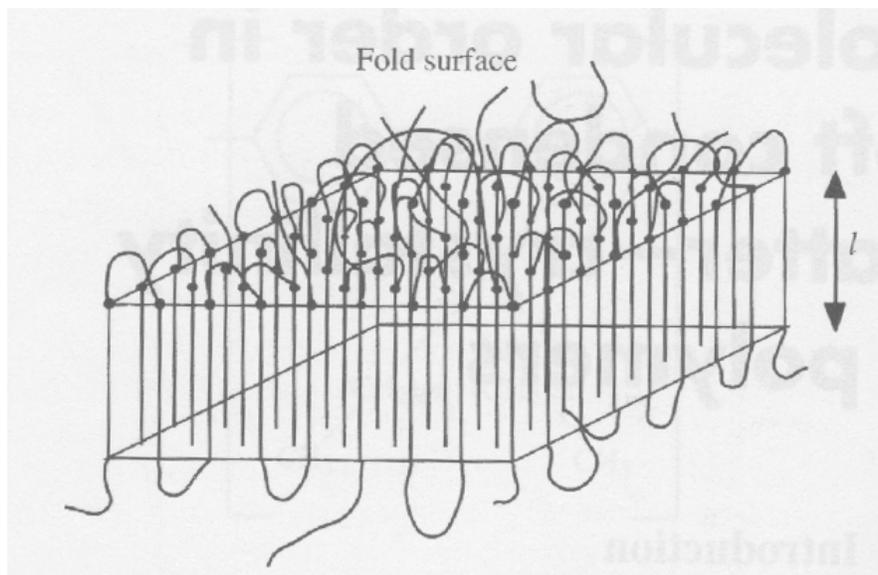


Figure 12: Unidade básica dos polímeros semi-cristalinos, a lamela de cadeia enovelada. A espessura  $l$  é muito menor que as distâncias determinando o contorno da cadeia polimérica e o crescimento do cristal é essencialmente em duas dimensões. Extraído da ref. 9.

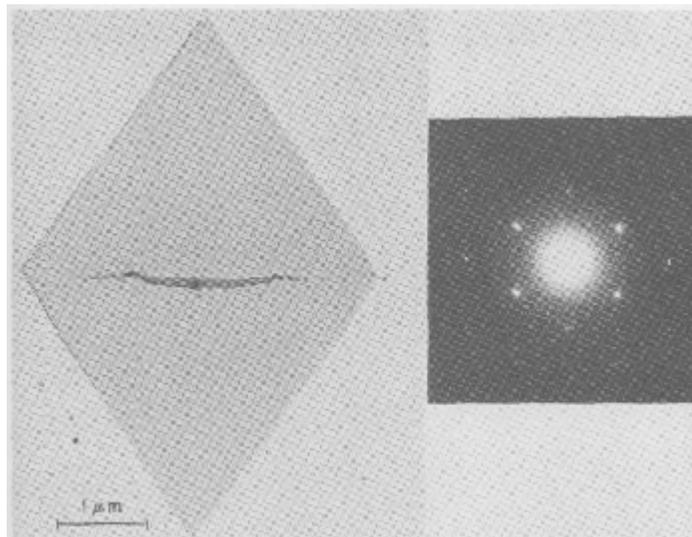


Figure 13: Micrografia eletrônica e padrão de difração de elétrons de um mono-cristal de polietileno. (Esquerda) Micrografia eletrônica do cristal de xileno. Cristal com espessura  $\sim 130$  . (Direita) Padrão de difração de elétrons mostrando que os eixos da cadeia são perpendiculares às faces maiores do cristal. (W.D. Niegisch e P.R. Swan, J. Appl. Phys. **31**, 1906 (1960)), extraído da ref. 10).

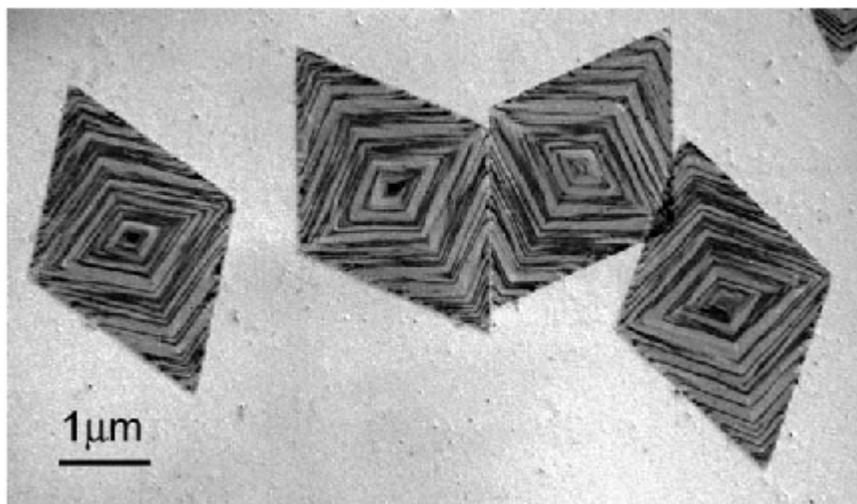


Figure 14: Mono-cristais de polietileno crescidos em solução diluída. Extraído de S.Z.D. Cheng e B. Lotz, *Polymer* **46**, 8662 (2005).

As lamelas de cadeia enovelada organizam-se em estruturas complexas em escala maior, chamadas esferulitas (*spherulites*) que podem atingir vários microns de tamanho. Essas estruturas formam-se a partir de um núcleo central, preenchendo todo o espaço gradativamente. Um esquema da formação dessas estruturas encontra-se na fig. 15 e uma representação esquemática de uma esferulita polimérica está apresentada na fig. 16. A Figura 17 mostra imagens de filmes finos de nylon obtidas com microscopia de força atômica. Finalmente, a fig. 19 resume as diversas ordens de estrutura e organização dos polímeros, com as respectivas dimensões. A origem dessas estruturas, como mencionamos, está no domínio da cinética no processo de formação do cristal, em uma situação fora do equilíbrio. Isso se deve aos polímeros encontrarem-se enovelados, o que faz com que leve um tempo bastante longo para que as moléculas se rearranjem formando cristais, resultando em uma cinética lenta. Além disso, desordens na cadeia polimérica também dificultam a formação de cristais. Outro efeito está nos ramos das cadeias poliméricas: quanto maior a quantidade de ramos, mais difícil é para formar cristais regulares. O resultado é que polietileno com baixa densidade, isto é, com ramificações,

é menos cristalino que polietileno de alta densidade, que é essencialmente linear. Vamos agora analisar quantitativamente, utilizando modelos simples, o processo de formação dos semi-cristais poliméricos.

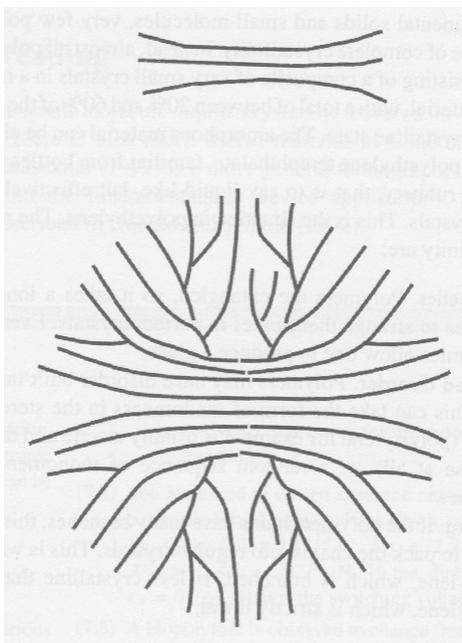


Figure 15: Representação esquemática da formação de esferulitas poliméricas. Extraído da ref. 9.

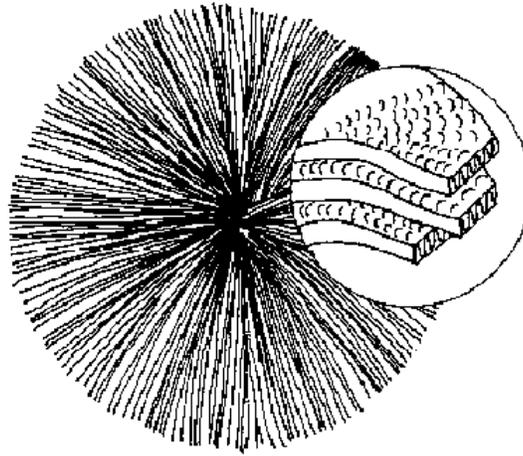


Figure 16: Representação esquemática de uma esferulita formada a partir de um núcleo central. Extraído da ref. 10.

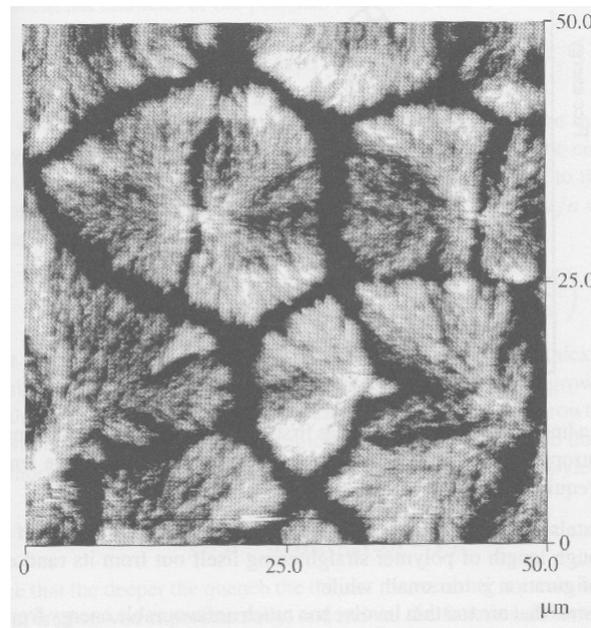


Figure 17: Imagens de microscopia de força atômica de esferulitas de filmes finos de nylon. Extraído da ref. 9.

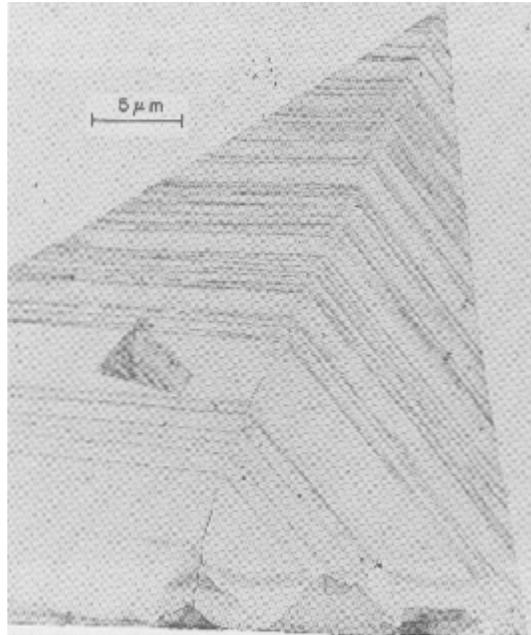


Figure 18: Micrografia eletrônica de um mono-cristal de polietileno de dimensões significativas, colapsado no substrato. O cristal apresenta planos (311) deslocados. (Ref. , extraído da ref. 10).

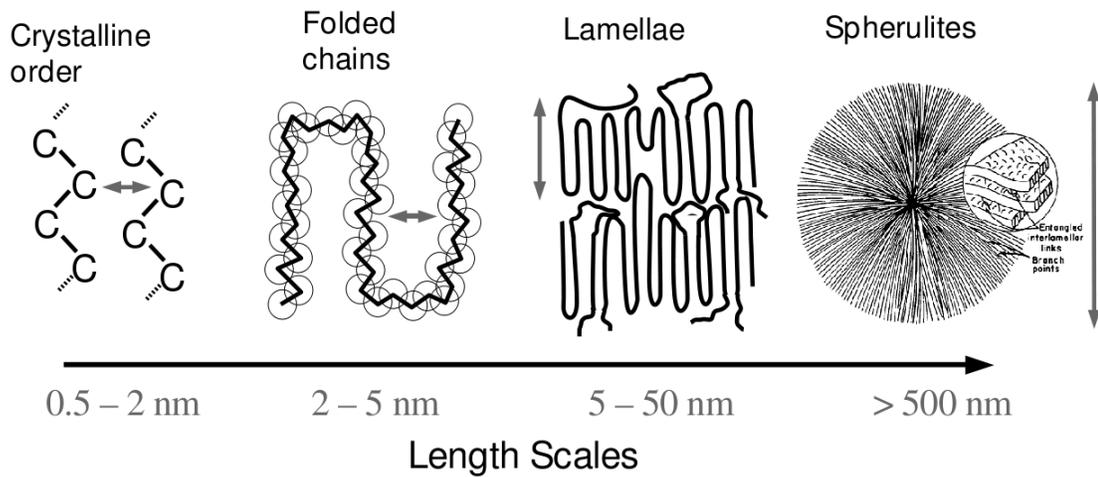


Figure 19: Esquema das diversas ordens de escala de formação dos polímeros cristalinos.

100

O primeiro aspecto que nos chama atenção para se levar em conta no processo de cristalização dos polímeros é a formação de grandes áreas superficiais, o que não acontece nas moléculas pequenas. Essa área superficial diminui a estabilidade termodinâmica. Vamos considerar uma estrutura como a esquematizada na fig. 20. Duas energias livres superficiais são definidas,  $\sigma$  e  $\sigma_e$ , associadas com as superfícies lateral e de enovelamento, respectivamente. A energia livre de fusão para o cristal lamelar desse estrutura escreve-se,

$$\Delta G_f = -xyl\Delta G_f^\infty + 2xy\sigma_e + 2l(x + y)\sigma \quad (9)$$

onde  $\Delta G_f^\infty$  é a energia livre volumétrica de fusão para um cristal perfeito com dimensão infinita.  $x$  e  $y$  representam as dimensões laterais da base plana do cristal e  $l$  é a espessura lamelar (ver fig. 20).

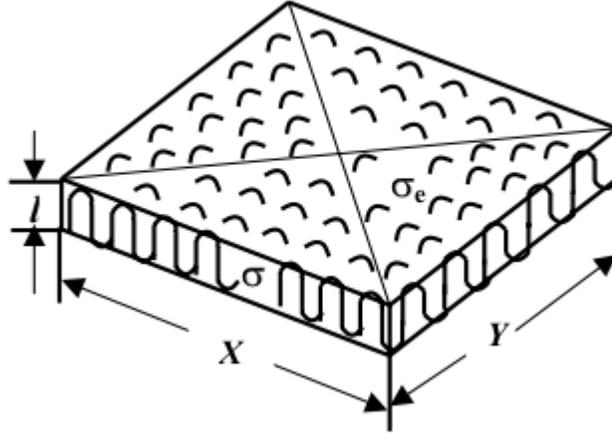


Figure 20: Estrutura esquemática de um cristal polimérico lamelar de cadeia enovelada com dimensões laterais  $x$  e  $y$ , espessura  $l$ , e energias livres superficiais  $\sigma_e$  e  $\sigma$  para as superfícies de enovelamento e lateral, respectivamente.

Para cristais infinitos perfeitos, onde podemos desprezar as energias superficiais, podemos escrever,

$$\Delta G_f^\infty(T) = \Delta H_f^\infty(T) - T\Delta S_f^\infty(T) \quad (10)$$

onde  $\Delta H_f^\infty(T)$  e  $\Delta S_f^\infty(T)$  são as variações de entalpias e entropias de fusão do cristal perfeito a uma temperatura  $T$ . Na temperatura de equilíbrio de fusão,  $T_m^\infty$ , a solução polimérica está em equilíbrio com o cristal e  $\Delta G_f^\infty(T_m^\infty) = 0$ . Temos então,

$$T_m^\infty = \frac{\Delta H_f^\infty(T_m^\infty)}{\Delta S_f^\infty(T_m^\infty)} \quad (11)$$

Para temperaturas próximas da temperatura de fusão e assumindo que a entalpia de fusão é independente da temperatura, podemos escrever

$$\Delta G(T) = \Delta H_f^\infty - T\Delta S_f^\infty = \Delta H_f^\infty - \frac{T(\Delta H_f^\infty)}{T_m^\infty} = \Delta H_f^\infty \frac{\Delta T}{T_m^\infty} \quad (12)$$

onde  $\Delta T = T_m^\infty - T$  é a variação da temperatura em relação à temperatura de fusão do cristal perfeito infinito.

Para um cristal com dimensões finitas temos a temperatura de fusão  $T_m^l$ . Em equilíbrio, a variação de energia livre de fusão anula-se,

$$\Delta G_f^l = 0 \quad (13)$$

Vamos também assumir que  $x, y \gg l$  e  $\sigma_e \gg \sigma$ . Escrevendo

$$\Delta G_f^\infty(T_m^l) = \Delta H_f^\infty - T_m^l \Delta S_f^\infty = \Delta H_f^\infty \frac{(T_m^\infty - T_m^l)}{T_m^\infty} \quad (14)$$

e substituindo a eq. 14 na eq. 9 e utilizando a eq. 11 e com a eq. 13, temos

$$\begin{aligned} 0 &= -xyl\Delta H_f^\infty \frac{(T_m^\infty - T_m^l)}{T_m^\infty} + 2xy\sigma_e \\ \implies T_m^l &= T_m^\infty \left[ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m^\infty l} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

que é a equação de Gibbs-Thomson, bastante conhecida nessa área de pesquisa. Ela relaciona a temperatura de fusão com a espessura de um cristal lamelar. Se  $\Delta H_m^\infty$  é conhecida, medindo a temperatura de fusão é possível encontrar a energia livre superficial,  $\sigma_e$ , e a temperatura de fusão de equilíbrio,  $T_m^\infty$ . O resultado mostra que a temperatura de fusão de uma lamela com espessura finita é inferior a temperatura de fusão de equilíbrio,  $T_m^\infty$ .

Esse resultado foi obtido assumindo uma condição de equilíbrio. Da eq. 15, podemos estimar a espessura mínima do cristal,  $l_{min}$ ,

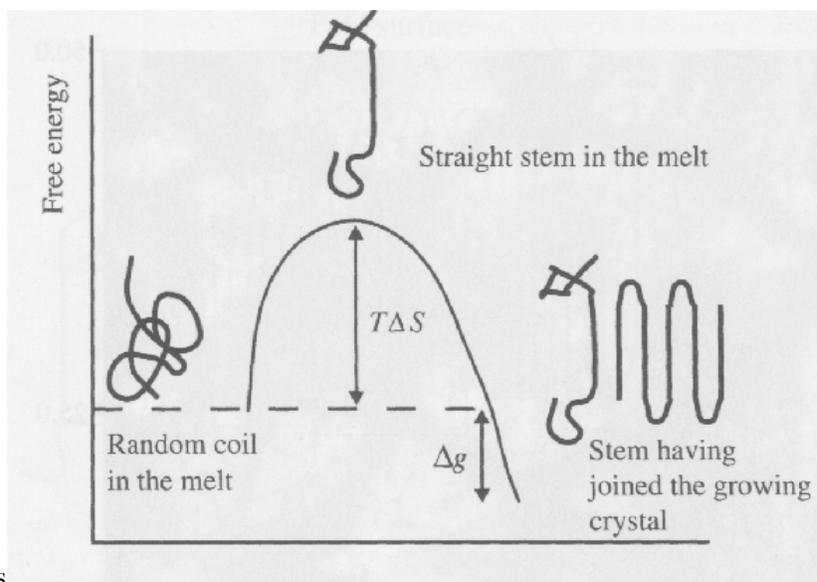
$$l_{min} = \frac{2\sigma_e T_m^\infty}{\Delta H_m^\infty \Delta T} \quad (16)$$

onde  $\Delta T = T_m^\infty - T$  e  $T$  é a temperatura de super-resfriamento na qual

o cristal foi obtido.

Na prática, sabemos que a cinética controla a cristalização polimérica das cadeias enoveladas e não a termodinâmica. Ou seja, o polímero forma lamelas com espessuras bem definidas porque os cristais com essa espessura crescem mais rápido. A principal força que conduz ao processo de cristalização é o super-resfriamento. A peculiaridade que esses sistemas têm é que para formar um cristal com uma certa espessura ele precisa primeiro se desenovelar. Isso implica em uma diminuição temporária de entropia, cuja probabilidade diminui exponencialmente com o comprimento da cadeia central. Com isso, cristais que são muito espessos crescem lentamente uma vez que a probabilidade que o polímero desenovele uma distância suficiente a partir da configuração de enovelamento aleatória é muito pequena. Por outro lado, cristais que são muito finos são energeticamente desfavoráveis devido ao enovelamento das superfícies.

Vamos quantificar essa discussão com um modelo simples. Para isso, consideramos esquematicamente a situação representada na fig. 21. Inicialmente, para se desenovelar, há uma diminuição da entropia, aumentando a energia livre. Quando o polímero “endireitado” associa-se ao cristal, a energia livre diminui, em relação à solução. Essa é uma condição necessária, do contrário não é possível ocorrer a reação.



Iss

Figure 21: Variação de energia livre quando o tronco do polímero associa-se ao cristal em crescimento a partir da solução. (Extraído da ref. 9).

Para estimarmos a velocidade de reação, temos que inicialmente fazermos uma estimativa para a razão na qual os segmentos da cadeia associam-se ao cristal a partir da solução e a razão na qual os segmentos deixam o cristal para encontrar a solução. Essa estimativa é obtida a partir das energias livres de ativação para cada processo:

$$\begin{aligned}
 \text{taxa solução} \rightarrow \text{cristal} &= \frac{1}{\tau} e^{-\Delta S/k_B T} \\
 \text{taxa cristal} \rightarrow \text{solução} &= \frac{1}{\tau} e^{-(T\Delta S - \Delta G)/k_B T} \quad (17)
 \end{aligned}$$

onde  $1/\tau$  é uma frequência microscópica (não entraremos em detalhe aqui; para uma descrição mais detalhada ver a ref. 10 e referências ali mencionadas). A diferença entre essas duas taxas nos dá a taxa líquida de cristalização,  $u$ , definida como o número de cadeias centrais (troncos) que ligam-se a um certo sítio por unidade de tempo:

$$u = \frac{1}{\tau} e^{-\Delta S/k_B} \left[ 1 - e^{\Delta G/k_B T} \right] \quad (18)$$

Vamos considerar que a variação na energia livre é pequena e podemos expandir a exponencial. Calculamos assim a *velocidade de crescimento do cristal*,  $v = ua$ , onde  $a$  é o diâmetro efetivo da cadeia polimérica,

$$v = \frac{a}{\tau} e^{-\Delta S/k_B} \frac{\Delta G}{k_B T} \quad (19)$$

Precisamos conhecer a variação de energia livre e de entropia. Para a primeira, podemos utilizar a eq. 10, mas agora na situação de super-resfriamento:

$$\Delta G_c(T) = -lxy\Delta G_c^\infty(T) + 2xy\sigma_e + 2l(x+y)\sigma \quad (20)$$

onde,

$$\Delta G_c^\infty(T) = \Delta H_c^\infty(T) - T\Delta S_c^\infty(T) \quad (21)$$

e aproximando,

$$\Delta S_c^\infty(T) \approx \Delta S_m^\infty(T_m^\infty) = \frac{\Delta H_m^\infty(T_m^\infty)}{T_m^\infty} \quad (22)$$

e,

$$\Delta H_c^\infty(T) \approx \Delta H_m^\infty(T_m^\infty) \quad (23)$$

e, novamente assumindo que  $x, y \gg l$  e  $\sigma_e \gg \sigma$ , temos,

$$\Delta G_c(T) \approx xyl \left[ \frac{2\sigma_e}{l} - \Delta H_m^\infty \frac{\Delta T}{T_m^\infty} \right] = 2\sigma_e xy \left( 1 - \frac{l}{l_{min}} \right) \quad (24)$$

Desse resultado já podemos concluir que quando maior for a espessura da lamela em relação ao seu valor mínimo, maior será a variação de energia livre durante a cristalização e maior a força motora da reação.

A variação da entropia durante o desenovelamento da cadeia é proporcional ao número de segmentos de comprimento  $l$  que precisam ser desenovelados. Escrevemos  $\Delta S = \mu l/a$ , onde  $\mu$  é uma constante com as dimensões apropriadas. Temos então,

$$v(l) = \left( \frac{a}{\tau k_B T} \right) \left( 2xy\sigma_e - \frac{\Delta H_m^\infty \Delta T}{T_m^\infty} xyl \right) e^{-\mu l/a} \quad (25)$$

Essa função está representada esquematicamente na fig. 22. A distância  $l_{min}$  ( $l_c$  no gráfico) é a espessura mínima já calculada (eq. 16) e representa a condição de equilíbrio com a solução a uma certa temperatura. A espessura  $l^*$  é aquela para a qual a velocidade de cristalização é máxima e representa a espessura que vai dominar a morfologia final. Para encontrarmos o seu valor, derivamos a eq. 25 em relação a espessura  $l$ ,

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{-\Delta H_m^\infty \Delta T}{T_m^\infty} xy e^{-\mu l/a} - \frac{\mu}{a} e^{-\mu l/a} \left[ 2xy\sigma_e - \frac{\Delta H_m^\infty \Delta T}{T_m^\infty} xyl^* \right] \\ \Rightarrow l^* &= \frac{a}{\mu} + \frac{2\sigma_e T_m^\infty}{\Delta H_m^\infty (T_m^\infty - T)} \end{aligned} \quad (26)$$

Desse resultado podemos observar que quanto mais profundo for o super-resfriamento, menos espessa será a lamela que determina a espessura do cristal. A Figura 23 mostra a comparação dessa dependência do comprimento com a temperatura de super-resfriamento para o polietileno. Podemos observar que a concordância é muito boa. Falta ainda discutir a origem da frequência microscópica  $1/\tau$ . Não vamos entrar nos detalhes, que fogem do escopo dessa discussão, mas é importante mencionar que sua origem esta na taxa de rearranjos conformacionais do polímero enovelado na solução. Esses rearranjos conformacionais envolvem uma complicada dinâmica interna da cadeia polimérica.

A discussão que apresentamos aqui nos permite visualizar algumas das ideias que controlam esse complexo problema da cristalização de polímeros.

Resultados recentes têm sugerido uma complexidade maior para o processo. Para uma revisão, ver o artigo de revisão de G. Strobl, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1287 (2009). Em 1991 o físico francês Pierre-Gilles de Gennes recebeu o prêmio Nobel por seus estudos em polímeros.

Não temos tempo para discutirmos no curso, mas sistemas nanométricos dependem fortemente da contribuição entrópica também para definir seu estado de cristalinidade. Um caso interessante são nanopartículas metálicas de tamanho nanométricas. Essas estruturas, com ordenamento periódico no seu interior, quando passivadas (por exemplo, com dodecanoetiol ou octanoetiol), não se aglomeram mas encontram-se desordenadas, onde cada nanoestrutura atua como se fosse um “átomo”. Sob certas condições, elas podem formar um ordenamento periódico, cristalino. Um caso recentemente estudado foram nanocristais de prata que passivados por dodecanoetiol e/ou octanoetiol podiam apresentar-se na forma desordenada ou em super-estruturas periódicas com estrutura fcc ou bcc, dependendo da relação entre o tamanho (raio) das nanoestruturas em relação ao tamanho da cadeia polimérica que a passiva. A transição entre as estruturas fcc e bcc aparentemente são governadas pela atração “macroscópica” entre as nanoestruturas e as forças entrópicas. Ver B.A. Korgel e D. Fitzmaurice, *Phys. Rev.* **B59**, 14191 (1999).

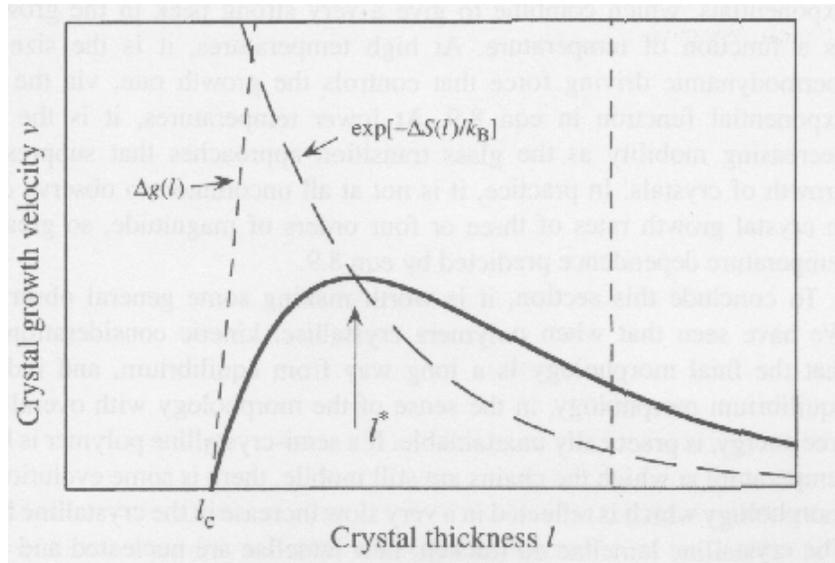


Figure 22: Representação esquemática da taxa de crescimento do cristal polimérico em função de sua espessura. Para cada temperatura, cristais com espessura  $l_c$  ( $l_{min}$  no texto) encontram-se em equilíbrio com a solução e não crescem mais. Cristais com espessura  $l^*$  tem a maior taxa de crescimento e dominam a morfologia. Extraído da ref. 9.

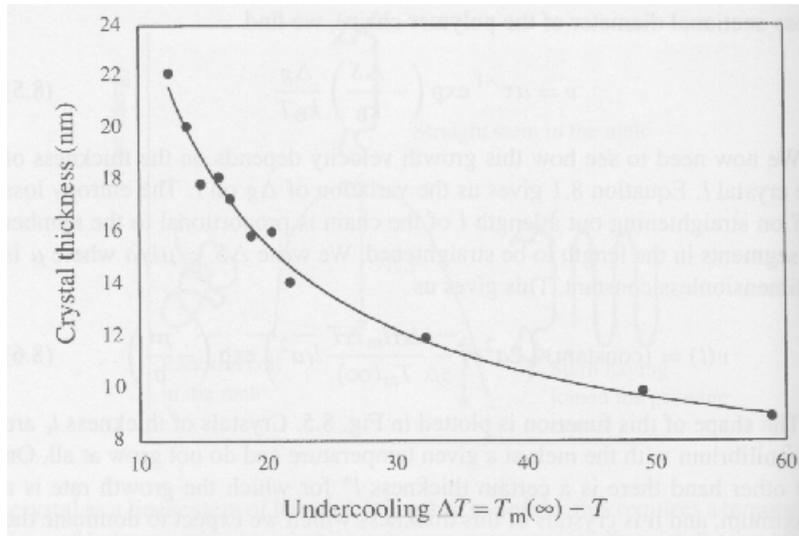


Figure 23: Espessura do cristal em função da temperatura de super-resfriamento para o polietileno, mostrando a boa concordância com a expressão funcional da eq. 26. (Barham, P.J. et al., J. Mater. Sci. **20**, 1625 (1985), extraído da ref. 9).

### 4.3 Quase-cristais

Quando discutimos a formação das redes cristalinas, limitamos as rotações possíveis para os ângulos  $\pi/2, \pi/3, \pi/4, \pi/6$ . Estruturas com simetria de rotação  $\pi/5$  e  $\pi/7$  não são permitidas. Isso porque não é possível preencher todo o espaço com células unitárias que apresentam essa simetria. Um exemplo disso está na fig. 24, onde mostramos o *preenchimento* espacial em duas dimensões para uma célula com multiplicidade-7. Como vemos, embora grupos pontuais com essas simetrias existam, é impossível construir uma rede de Bravais com essas multiplicidades.

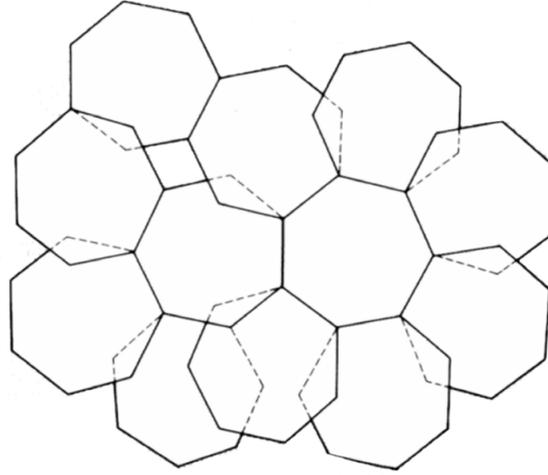


Figure 24: Plano coberto por heptágonos.

Em 1984, Shechtman e colaboradores (ref. 12) estavam preparando tiras fundidas de  $Al_{86}Mn_{14}$ . As ligas eram resfriadas a razão de  $10^6 Ks^{-1}$  despejando o metal fundido em uma roda girando rapidamente. A expectativa era obter vidros metálicos (amorfos). Após examinar em um microscópio eletrônico as amostras foram examinadas por difração de raios X onde verificou-se o resultado surpreendente de padrões de difração mostrando eixos com multiplicidade 3 e 5. Verificou-se, posteriormente, que inclinando o cristal em ângulos apropriados, o cristal mostra simetria icosaédrica (ver fig.25 ), com padrões de difração com eixos de simetria de multiplicidade 5, 6 e 10. Os resultados estão exemplificados na fig. 26.

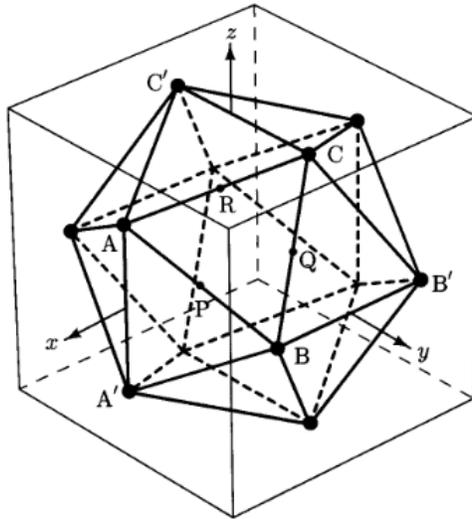


Figure 25: Cristal icosaédrico, mostrando seus 12 vértices, 20 faces triangulares e 30 bordas. Os eixos de multiplicidade-5 passam pelos vértices, os eixos de multiplicidade-3 pelos centros das faces e os eixos de multiplicidade-2 pelos centros das bordas.

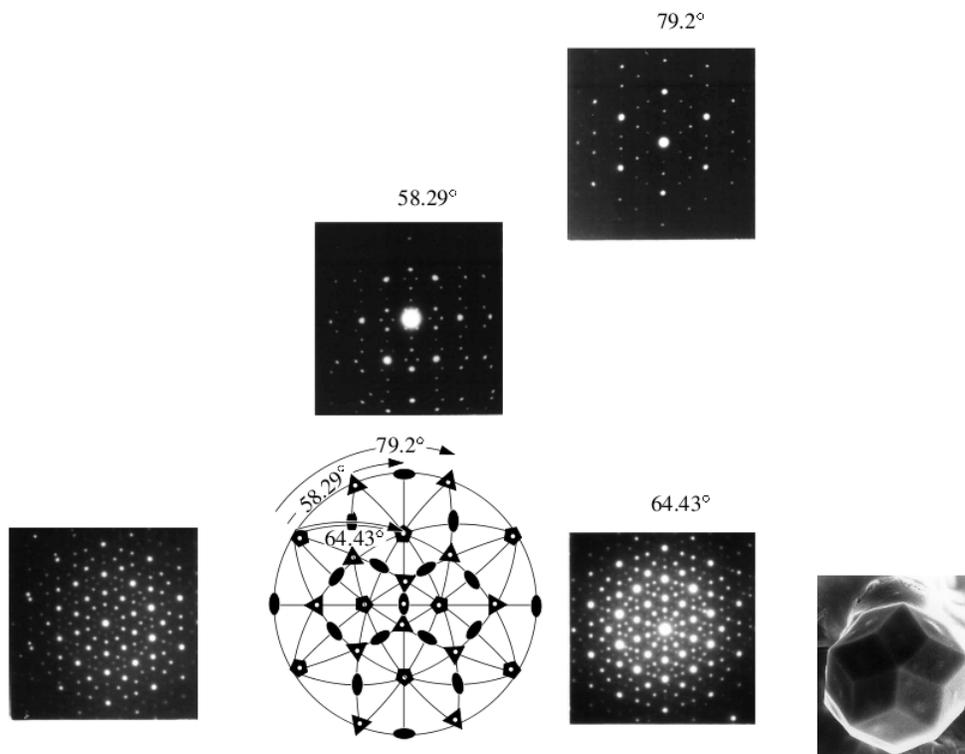
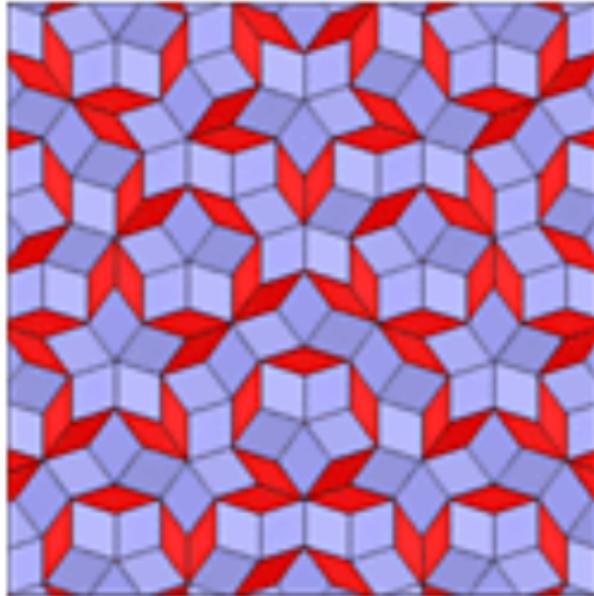


Figure 26: Padrão de difração de um único grão de  $Al_{86}Mn_{14}$ . Os ângulos referem-se às várias orientações dos grãos. Dados originais de Shechtman et al., ref. 12, extraído da ref.2.

A questão de como a natureza encontrou uma forma de realizar uma verdadeira simetria com eixo de multiplicidade-5 foi bastante controversa. A explicação mais consistente é o preenchimento quase-periódico do espaço com simetria verdadeiramente icosaédrica. O termo *quase-cristal* deriva dessa quase-periodicidade e foi introduzida por Levine e Steinhardt (ref. 13). Não vamos aprofundar a discussão dos quase-cristais. Uma apresentação mais aprofundada encontra-se na ref. 2. Apresentaremos apenas o exemplo das telhas de Penrose, exemplificado na fig. 27, que demonstram como é possível preencher o espaço em casos onde o eixo de simetria é de multiplicidade-5 (ou -7). Essa estrutura é estendida para três dimensões, permitindo que estru-

turas icosaédricas possam preencher o espaço tridimensional em uma estrutura quase-periódica. Penrose introduziu essas estruturas de quase-cristais bidimensionais como um jogo matemático para preenchimento não-periódico e foi discutido pela primeira vez para objetivos práticos por Gardner (ref. 14).

Em 1991 o físico francês Pierre-Gilles de Gennes recebeu o prêmio Nobel por



seus estudos em polímeros.

Figure 27: Telhas de Penrose, mostrando o preenchimento do espaço com células com multiplicidade-5 o que é possível apenas com a existência de dois padrões diferentes de célula.

Todos os casos de sólidos com estruturas quase-cristalinas foram obtidos com materiais sintetizados em laboratório. A primeira evidência de um quase-cristal encontrado na natureza só foi obtida em 2009, por Luca e colaboradores (ref. 15). Após exaustiva pesquisa, o material que apresentou essa simetria foram minerais de khatyrkite, com composição nominal  $(Cu, Zn)Al_2$ . As amostras com esse material provém das montanhas Koryak, no nordeste da península Kamchatka, na Rússia e originam-se do

período Triássico (200 milhões de anos atrás). As amostras encontravam-se no Museo di Storia Naturale da Università degli Studi di Firenze. A figura 28 mostra a amostra estudada. A figura 29 apresenta o padrão de difração de raios X mostrando os eixos de simetria com multiplicidade-3, 5 e 2 e a figura 30 mostra um padrão de intensidade de difração de raios X mostrando picos estreitos, característicos da cristalinidade. Na figura 28 C a transformada de Fourier inversa das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrando estruturas periódicas quase-cristalinas com multiplicidade-5.

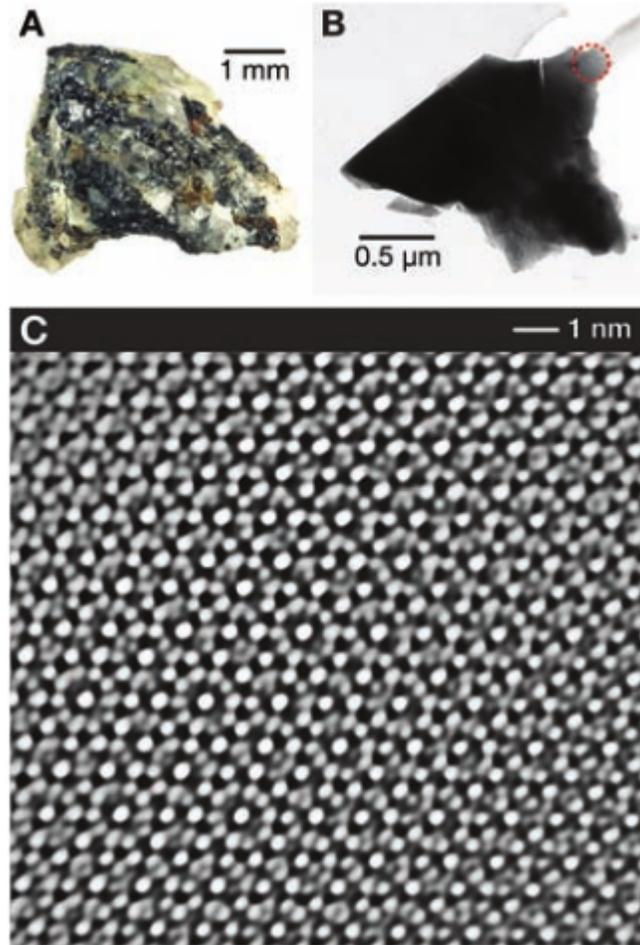


Figure 28: (A) Amostra original contendo khatyrkite. A parte escura contém principalmente khatyrkite ( $CuAl_2$ ) e cupalites ( $CuAl$ ) e também estruturas granulares como a mostrada na parte (B) com composição  $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$ . Os padrões de difração foram obtidos da região destacada pelo círculo, de área com dimensão transversal de  $0,1 \mu m$ . (C) Imagem do padrão no espaço real mostrando a ordem quase-periódica com eixos de simetria de multiplicidade-5 obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM). (ref. 15)

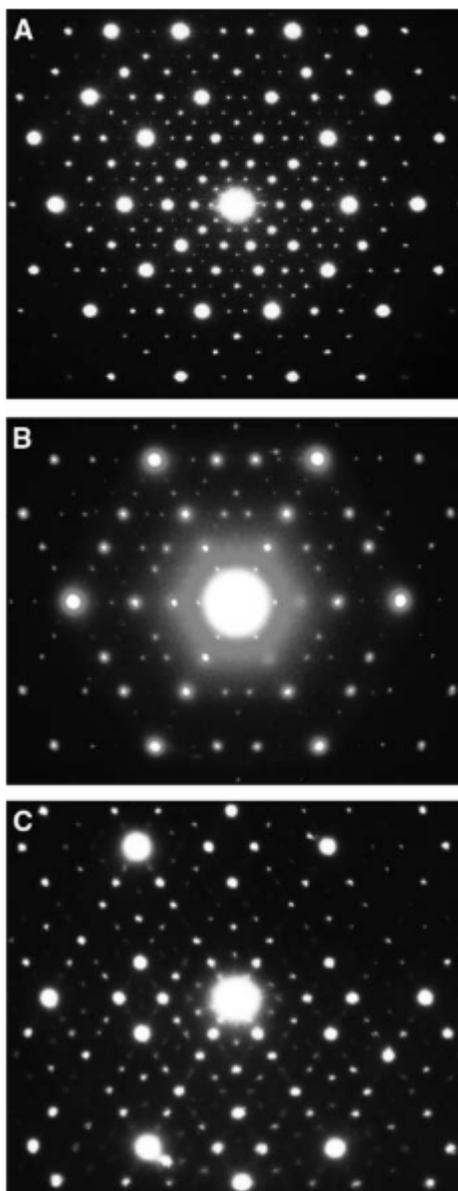


Figure 29: Padrões de difração de raios X com simetria com multiplicidade-5 (A), 3 (B) e 2 (C). (ref. 15)

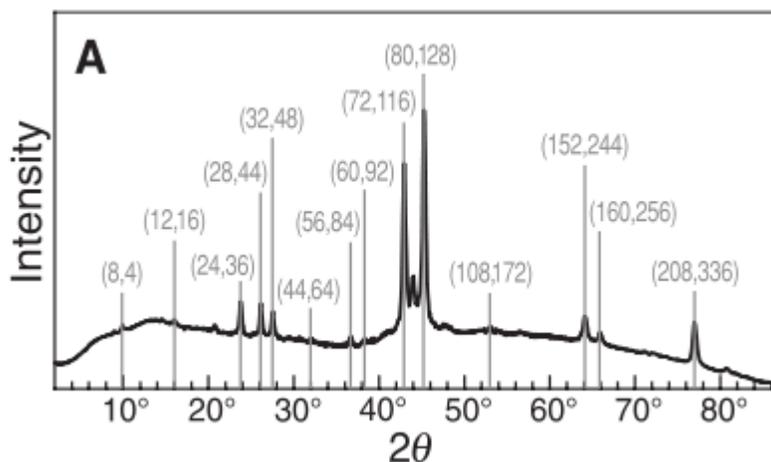


Figure 30: Padrão de difração de pó da amostra natural. Os picos estreitos evidenciam o alto grau de ordem translacional. (ref. 15)

#### 4.4 Defeitos em cristais

Os defeitos desempenham um papel importante nas propriedades dos cristais e estão sempre presentes, em maior ou menor grau. No entanto, é interessante observar que, tão logo a estrutura atômica da matéria foi reconhecida, durante muitos anos acreditou-se que os cristais eram perfeitos. Os primeiros estudos sobre defeitos surgiu em 1920, por Alan Griffith, e volta-se a materiais não-cristalinos, mais especificamente vidros em forma cilíndrica e fibras. Os defeitos desempenham um papel de grande importância nas propriedades dos sólidos e estão sempre presentes. No estudo das ligações químicas, vimos que, na maior parte dos casos, as forças que mantêm unido o sólido são significativas. No entanto, no estudo da estrutura cristalina, para o caso particular dos cristais, é claro, vimos que os planos cristalinos desempenham um papel fundamental na descrição do sólido cristalino. Obviamente, essas duas características não são independentes, mas sim interligadas. No entanto, são dois aspectos, microscópicos e macroscópicos, por meio do qual estudar o sólido

(cristalino). Consideremos agora a situação quando aplicamos uma força em um sólido (p. ex., de simetria cilíndrica), criando uma tensão de ruptura do sólido. A Fig. 31 exemplifica dois mecanismos possíveis, e diferentes, de ruptura. No primeiro caso, temos o rompimento das ligações químicas. A observação experimental, no entanto, difere do resultado esperado teoricamente, baseado nas ligações químicas, por uma diferença de três a cinco ordens de grandeza, para os metais. A discrepância é também qualitativa, com um comportamento diferente do esperado para as diferentes estruturas. Do ponto de vista da ligação química, não se deve esperar uma grande diferença entre as diferentes estruturas cúbicas. No entanto, na prática, observa-se que materiais bcc são mais resistentes que os fcc. Na prática, os materiais De-  
feitos em cristais, em geral, rompem-se de outra maneira, como mostrado esquematicamente na fig. 31 (b) e experimentalmente na fig. 31 (c), onde observa-se que a ruptura, em geral, ocorre ao longo de planos específicos, os chamados planos de *deslizamento* (“slip planes”). A origem das discrepâncias está na existência de um defeito chamado de *deslocamento*, e a movimentação desses defeitos ao longo dos planos de deslizamento. Esse efeito foi descoberto em 1934 mas somente em 1950, com o desenvolvimento da microscopia eletrônica, que ele foi aceito pela comunidade científica.

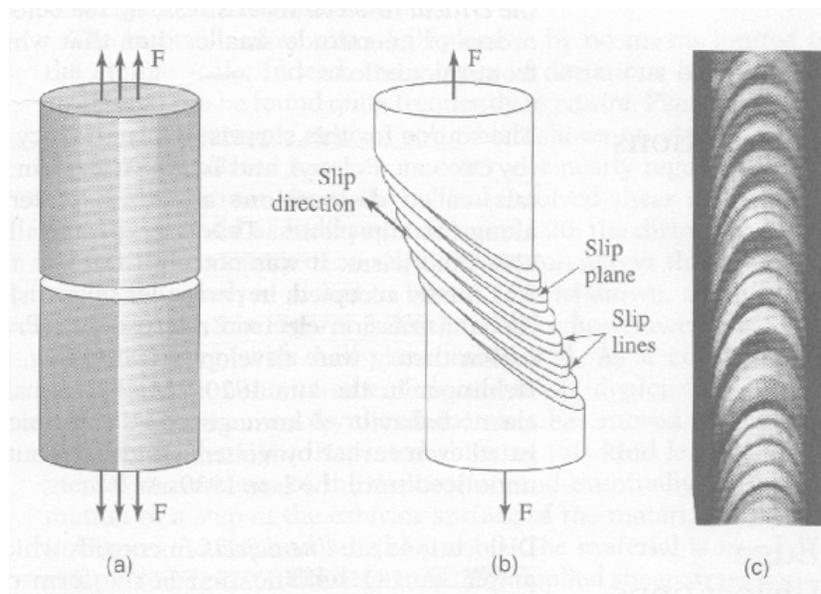


Figure 31: Representação esquemática de dois mecanismos pelos quais o sólido pode ser distendido quando aplicada uma força: (a) rompimento das ligações químicas entre os átomos, (b) quando planos de deslizamento atuam e (c) fotomicrografia de planos de deslizamento de um mono-cristal de *Zn* tensionado a 300 °C (adaptado de *Z. Phys.* **61**, 766 (1930) e extraído da ref. 5).

Esse exemplo demonstra a importância dos defeitos nos sólidos. Os diferentes tipos de defeitos vão alterar significativamente as propriedades dos materiais e devem sempre serem considerados nos estudos práticos e fundamentais. Esses defeitos podem ser classificados em *defeitos pontuais*, *defeitos em linha*, e *defeitos interfaciais*. Os defeitos pontuais podem ser *vacâncias*, quando um átomo quando um átomo de um sítio está faltando, *intersticial*, quando um átomo extra posiciona-se entre sítios normalmente ocupados ou *substitucional*, quando um átomo estranho substitui um átomo em um sítio de ocupação. A vacância normalmente é responsável pela difusão. Vacâncias e defeitos intersticiais são produzidos quando o cristal é submetido a irradiação suficientemente energética. Os defeitos de linha são

o *deslocamento* e a *disrupção de translação*. Além desses, é possível haver também a formação de *desinclinações*, quando a simetria rotacional é perturbada, e *despirações*, quando aparece um defeito tipo parafuso (simetria helicoidal, “screw symmetry”). Esses dois últimos são comuns em cristais líquidos e polímeros, respectivamente. Deslocações são importantes na deformação mecânica de cristais, em particular em metais. *Grãos* e *interfaces de grãos* são defeitos interfaciais que desempenham papel importante atuando como barreiras para movimentos de deslocações.

Infelizmente não temos condições de entrar no detalhe desses vários tipos de defeitos. Para isso, recomendamos o livro do Marder (ref. 2) que introduz quantitativamente o tema. Vamos apenas discutir alguns deles, sob aspectos quantitativos, reforçando a importância deles nas propriedades dos sólidos. Na continuidade do curso, em algumas circunstâncias, voltaremos aos defeitos quando for pertinente.

Vamos considerar inicialmente as *deslocações*. Quanto tensionamos o sólido, os planos cristalinos tendem a deslizar um sobre os outros. Uma consequência é a formação de degraus na superfície, provocando deformações permanentes no sólidos. Estudos realizados anteriormente por Robert Hooke mostraram que quando os metais são tensionados e dilatam-se entre 1% e 2% de seu comprimento original, o metal retoma sua estrutura original quando a tensão deixa de existir. Esse é o limite *elástico*. Quando a deformação torna-se permanente, mantendo-se após a tensão deixar de ocorrer, estamos no limite *plástico*. No primeiro caso, as distâncias interatômicas aumentam, sem no entanto ocorrer qualquer ruptura nas ligações ou nos planos cristalinos. No segundo caso, aparecem *linhas de deslizamento*, com planos atômicos adjacentes deslocando-se. Os deslizamentos ocorrem preferencialmente em planos nos quais os máximos de potencial são baixos e os mínimos de potencial são rasos. Esse é o caso para os sólidos mais densamente empacotados. Seguindo esse raciocínio, metais que formam estrutura hcp e fcc devem apresentar maior facilidade para deslizamento e são mais dúteis (ex. *Al*-hcp,

*Mg-fcc*), enquanto que metais com estrutura bcc tem maior dificuldade para deslizar, sendo mais quebradiços. Esse raciocínio, no entanto, não mostra-se o mais adequado. Na prática, aparecem *defeitos de linha*, em geral, átomos com ligações pendentes (“dangling bonds”), e esses defeitos se deslocam, as *deslocações*. Esses planos com defeitos mostram ser muito mais suscetíveis ao deslizamento, podendo ter um fator da ordem de mil vezes inferior em relação a força necessária para o deslizamento. Um tipo particular dessas deslocações é a *deslocação de borda* e está representado na fig. 32. Nesse caso, temos um meio-plano inserido na rede. A posição onde o meio-plano termina é chamada de *linha de deslocação*. Nesse tipo de situação ocorre uma forte deformação da rede na vizinhança do ponto onde o meio-plano é inserido e a rede possui uma distorção elástica de longo alcance. Quando aplica-se uma tensão, as ligações químicas se refazem e o meio-plano desloca-se na direção da aplicação da tensão. Ela termina por deslocar-se até a superfície, formando um degrau. A Figura 33 mostra o detalhamento do processo de deslocamento do meio-plano. A direção de deslocamento chama-se de *direção de deslizamento* e o plano perpendicular à linha de deslocamento é o *plano de deslizamento*. O tamanho e a direção da distorção principal da rede causada pela deslocação é representada pelo *vetor de Burgers*,  $\mathbf{b}$ . Aumentando a tensão aplicada, outros planos começam a participar do processo. Nesses casos, um mecanismo pode cessar a dinâmica dos planos de deslizamento: deslocações de planos que apresentam intersecção obstruem um ao outro, impedindo que a deslocação prossiga. Esse é um método de *endurecimento por tensionamento* do material. Para promover maior dinâmica nas deslocações é necessário aumentar a temperatura do material, até 0,4 vezes a temperatura absoluta de fusão. A esse processo denominamos *annealing*. Essa dinâmica pode ter diversas variantes, com deslocações somando-se ou aniquilando-se, dependendo da direção de seus vetores de Burgers e da simetria cristalina. Esses processos dependem da estrutura cristalina do material, apresentando diferenças para os cristais bcc, fcc e hcp. Não entraremos em

detalhe aqui, mas o tema é discutido nas referências desse capítulo (ver, em particular, refs. 5 e 2).

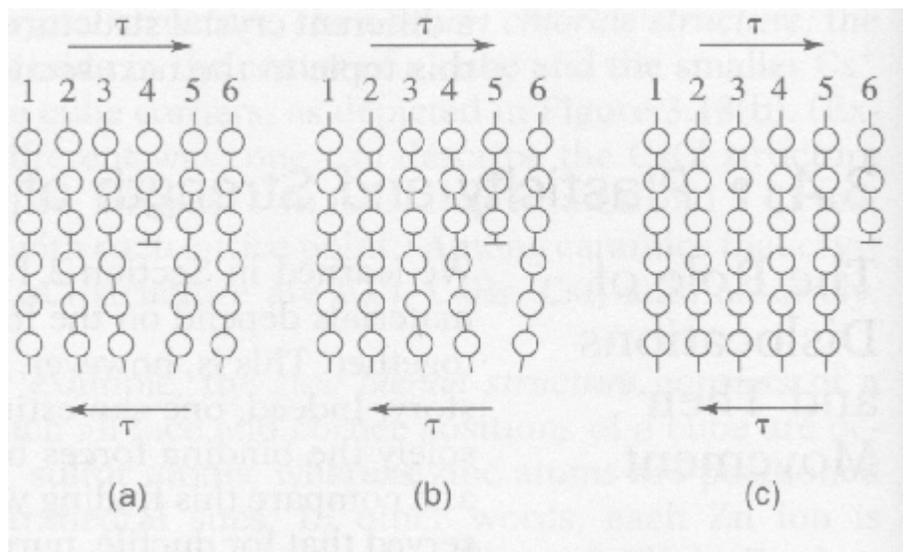


Figure 32: Representação simplificada bidimensional de deslocamento de borda sob influência de uma tensão de cisalhamento,  $\tau$ . Extraído da ref. 5.

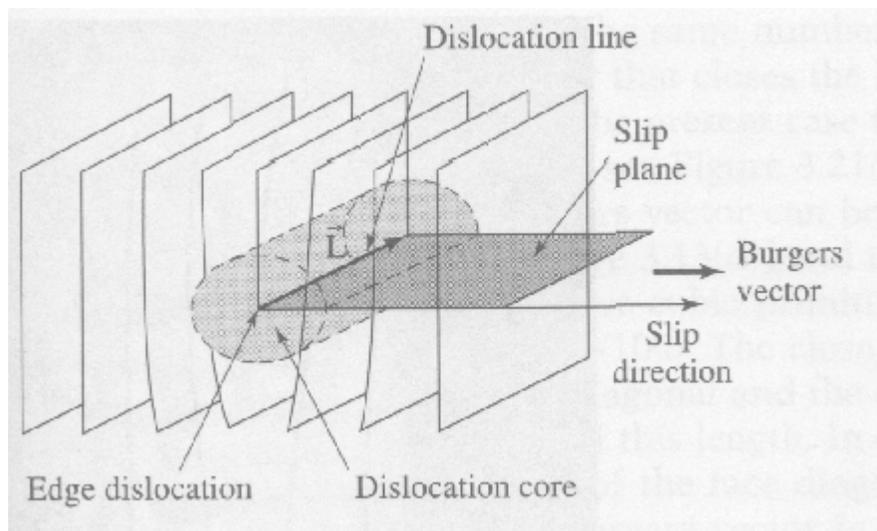


Figure 33: Representação tridimensional do deslizamento de um deslocamento, com a definição de linha de deslocamento, deslocamento de borda, plano de deslizamento e vetor de Burgers. Extraído da ref. 5.

O estudo do processo de difusão atômica levou ao descobrimento de outros tipos de defeitos, como os defeitos pontuais. Esses se caracterizam pela quebra da simetria em um sítio ou entre sítios do sistema cristalino. Os dois defeitos pontuais que primeiro chamam a atenção são as *vacâncias* e os *intersticiais*, os quais, como as denominações dizem, significam ausência de um átomo em um sítio do sistema cristalino ou a presença de um átomo extra do cristal fora do sítio. Vacâncias foram postuladas por W. Schottky em 1935, inicialmente, e defeitos intersticiais por I. Frenkel, em 1926. Os átomos em torno das vacâncias tendem a relaxar em direção ao sítio vacante. Como consequência, a difusão da vacância pode encontrar dificuldades. Essa situação depende fundamentalmente do tipo de sólido, em particular da natureza dominante de suas ligações químicas. No caso de metais, mesmo a deformação da rede em torno da vacância não impede que a vacância apresente grande mobilidade, podendo atingir uma taxa de saltos de sítios da ordem de  $10^9$  por segundo para metais próximos do ponto de fusão. Cristais

covalentes (diamante, silício, etc.), por outro lado, as ligações direcionais permitem a formação de vacâncias mas dificultam a difusão dos átomos para as regiões das vacâncias (e conseqüente mobilidade da vacância). Para sólidos iônicos, a situação é particularmente complexa, uma vez que podemos ter vacâncias de cátion e de ânion. O tamanho do átomo também exerce grande influência. Consideremos como exemplo o  $NaCl$ , com átomos pequenos de  $Na$  e átomos grandes de  $Cl$ . Nesse caso, esperamos que uma vacância do átomo menor, o cátion  $Na$ , tende a ter maior mobilidade que uma vacância do átomo maior, o ânion  $Cl$ . No entanto, a neutralidade de carga dificulta a mobilidade dessas vacâncias. A vacância de um cátion é equivalente a a ausência de carga positiva, ou seja, criando uma carga negativa efetiva, enquanto que uma vacância do ânion gera uma carga efetiva positiva. Há duas formas de termos neutralidade de carga na presença desses defeitos. Uma delas é quando um átomo sai do seu sítio, gerando uma vacância mas não é extraído do cristal, torna-se um defeito intersticial. A carga elétrica residual dos dois defeitos tende a atraí-los, formando um par de defeitos, neutro, conhecido como *defeito de Frenkel*. A outra forma é termos duas vacâncias, uma de cátion e outra de ânion, formando novamente um par neutro de defeitos, conhecido como *defeito de Schottky*. Vacâncias com carga positiva podem atrair elétrons. Esses arranjam-se como um tipo de átomos, em torno de “órbitas” (ou estados quânticos atômicos). As transições entre esses estados (ou “órbitas”) acontecem na região da luz visível e são conhecidos como *centros de cor*. Esse tipo de defeito foi estudado em torno de 1930 por Robert Pohl. A Figura 34 exemplifica esquematicamente alguns dos defeitos em cristais iônicos.

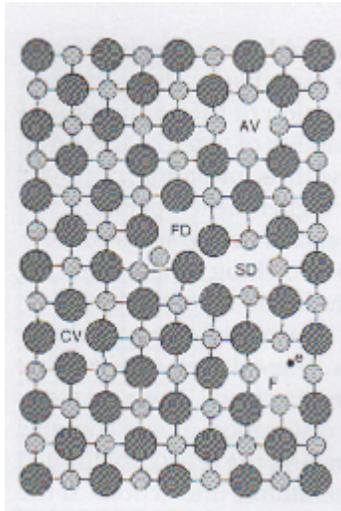


Figure 34: Representação esquemática bidimensional de alguns defeitos de cristais iônico: vacância de ânion (AV) que é positivamente carregada, vacância de cátion (CV) que é negativamente carregada, defeito Schottky (SD), eletricamente neutro, e defeito de Frenkel (FD), também neutro. Extraído da ref. 20.

O outro tipo de defeito pontual é a *impureza*. Essencialmente, isso acontece quando um átomo “estranho” a rede cristalina substitui um dos átomos da rede. A impureza pode ocupar uma *vacância*, e nesse caso ela é *substitucional*, ou ocupar uma posição *intersticial*. Qual dessas configurações se realizará, depende de muitos fatores, mas essencialmente da termodinâmica do sistema. Essa depende da natureza da impureza e dos átomos da rede, ou seja das interações entre os átomos da rede e a impureza. Na prática, é impossível termos um cristal perfeitamente puro e algum grau de impureza sempre está presente. O que significa o grau de impureza depende de cada material e também da aplicação que se quer do mesmo. Por exemplo, impurezas substitucionais são responsáveis por gerar cargas livres em semicondutores. Na verdade, levou-se muito tempo até que fosse possível sintetizar semicondutores com pureza suficiente para caracterizá-los como tais. Até final dos anos 30, o germânio era considerado um metal com baixa

condutividade. Somente depois de 1945 que suas propriedades, identificadas como semicondutores, começa a ter aplicações e interesse econômico. Para isso foi necessário desenvolver o processo de purificação em alto grau (em 1942, era possível obter silício policristalino com pureza de uma parte em  $10^5$ ; ver ref. 21). Hoje em dia, o silício é o semicondutor mais importante (rapidamente tomou o lugar do germânio) e para aplicações em eletrônica é necessário uma pureza de uma parte em  $10^8$ . Para aplicações em células solares (absorção da luz solar), a exigência é menor, podendo ser de uma parte em  $10^5$ . O Brasil infelizmente não desenvolveu a tecnologia de semicondutores e hoje conseguimos purificar o silício para uso em células solares mas não para uso em eletrônica. Por outro lado, em metais, impurezas de até 1% podem ser desprezadas. Como veremos mais tarde, ainda nesse capítulo, metais podem ter impurezas diluídas formando ligas (na verdade, nesse caso, a terminologia “impureza” não é mais adequada), podendo ter composição de 50%-50%. A distribuição das impurezas ou átomos de liga depende da termodinâmica do processo de síntese do material e, portanto, da temperatura. A entropia induz a formação de sólidos com o máximo de difusão das impurezas, distribuindo-se aleatoriamente na rede. Por outro lado, as impurezas tendem a estabelecer ligações químicas entre elas. Essa competição entre duas “forças” é responsável pela grande riqueza de sistemas sólidos, cristalinos, ligas e outros. A compreensão (e o controle e manipulação) da influência dos átomos de impurezas nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos cristais permite o desenvolvimento de novos materiais com diversas aplicações tecnológicas.

Defeitos pontuais são imperfeições de ocupação dos átomos e produzem distorções na rede que são mais localizadas que os defeitos de linha, como a dislocação. Em geral, defeitos pontuais envolvem um único átomo ou sítio atômico e afeta apenas alguns átomos vizinhos. Por outro lado, deslocamentos são imperfeições no padrão da rede, apresentando distorções mais suaves mas de longo alcance. Defeitos pontuais tipo vacância e intersticial apresentam

forte alteração local na energia do sistema, representado por níveis profundos de estados eletrônicos, enquanto que impurezas substitucionais podem apresentar pequenas distorções energéticas, com níveis eletrônicos rasos, os quais, em isolantes/semicondutores dão origem a portadores livres de carga por serem facilmente ionizáveis. (discutiremos isso em mais detalhes após o estudo das bandas eletrônicas). A Figura 35 resume esquematicamente alguns dos defeitos e respectivas distorções da rede.

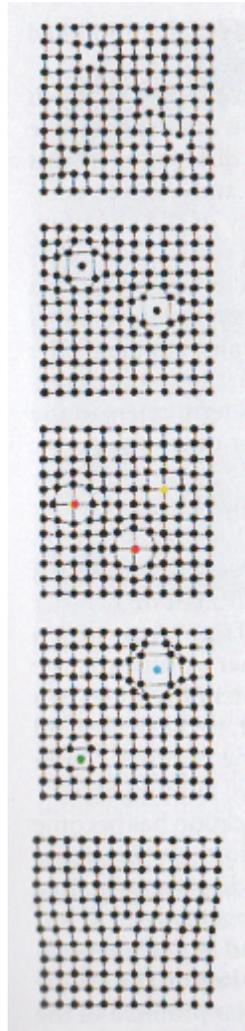


Figure 35: Representação esquemática bidimensional de alguns defeitos e suas distorções da rede cristalina. Superior: vacância; meio superior: intersticial; meio: impureza substitucional; meio inferior: impureza substitucional; inferior: deslocação.

O outro tipo de defeito que comentamos inicialmente são os *defeitos interfaciais*, entre os quais estão *falha de empilhamento* (“stacking fault”), *maclação* (“twin boundary”), *contorno de grão* (“grain boundary”), além da própria *interface* do cristal que quebra a periodicidade da rede. Uma falha de

empilhamento é, essencialmente, a quebra da sequência de posicionamento dos átomos nos planos atômicos. Por exemplo, na rede fcc, representada na fig. 36(imagens superior) vimos que o empilhamento é do tipo ABCABC... Uma falha de empilhamento seria quando essa sequência fosse quebrada, com átomos sendo removidos de um plano, formando, por exemplo, uma sequência tipo ABCACABC..., ou sendo adicionados em um novo plano, formando uma sequência do tipo ABCABACABC... O deslizamento dos átomos de um plano até encontrar uma situação de equilíbrio meta-estável também é possível, formando uma estrutura tipo ABCABABCA... (fig. 36, imagens inferiores). A maclação ocorre quando o cristal, com padrão de planos ou posições não equivalentes do tipo XYZ apresenta uma falha interfacial do tipo XYZXYZYXZYX... Para visualizarmos esse defeito, imaginemos que o mono-cristal foi cisalhado ao longo de um plano e a metade superior é invertida da cabeça para baixo e substituída. O resultado será o que chamamos de maclação. Um exemplo está na fig. 37, para o *NiAl*. O alto grau de simetria desses defeitos faz com que eles tenham baixo custo energético e ocorram com grande probabilidade. O último exemplo de defeito interfacial que consideraremos é o caso dos defeitos de contorno de grão. Esse defeito ocorre quando temos duas regiões cristalinas mutuamente desorientadas. Os defeitos de contorno de grão não precisam e em geral não são bidimensionais. Um material cristalino que não possui defeitos de contorno de grão ou limite duplo é conhecido como *monocristal*. Na grande maioria dos casos, substâncias cristalinas formam aglomerados de pequenos cristais conhecidos como *policristais*. Os pequenos cristais são conhecidos como *grãos* e o nome do defeito origina-se nas interfaces dos grãos que os mantêm unidos. Metais são em geral policristalinos por serem mais dúteis devido às ligações metálicas de longo alcance. Já para sólidos covalentes, com ligações orientacionais, é mais fácil obter-se monocristais, em condições apropriadas de síntese, natural ou artificial. Essa é razão pela qual demorou-se a perceber a natureza cristalina dos metais, formados por pe-

quenos grãos, e formas irregulares, diferentemente dos cristais de mineirais em geral (sais, calcitas, etc). A Figura 38 (esquerda) mostra um esquema de policristal com grãos apresentando a orientação cristalina de forma aleatória e (centro) uma imagem de microscopia óptica de um policristal de cobre usando luz polarizada e (direita) uma imagem da superfície de uma amostra de tungstênio utilizando microscopia de campo-iônico mostrando a existência de contornos de grão. A ligação química entre os átomos nas interfaces dos grãos não é tão completa quanto no interior dos grãos, principalmente devido ao deslocamento relativo dos planos cristalinos levando a falhas nas ligações direcionais. Como já comentamos, a situação é melhor contornada no caso dos metais uma vez que a ligação envolve a participação de vários níveis de vizinhança atômica. Esses defeitos, de empilhamento, maclação e contorno de grão, tendem a agir como uma barreira para o movimento de deslocação dos planos, bloqueando a deformação do sólido induzida por esses defeitos de linha e aumentando a *resistência mecânica* do cristal. Aumentando a temperatura, pode-se aumentar a mobilidade dos defeitos de linha, até que eles encontram novamente uma resistência maior que os bloqueie. Esse é o processo conhecido há séculos (milênios) de forjar metais (espadas): um armeiro da antiguidade malhava o ferro ou bronze até um certo ponto, esquentava-o, voltava a malhar e assim sucessivamente associado com processos de resfriamento que recuperavam a rigidez. Nesse processo, os defeitos de linha migravam até onde possível, quando ficavam bloqueados por outros tipos de defeitos levando ao endurecimento do metal.

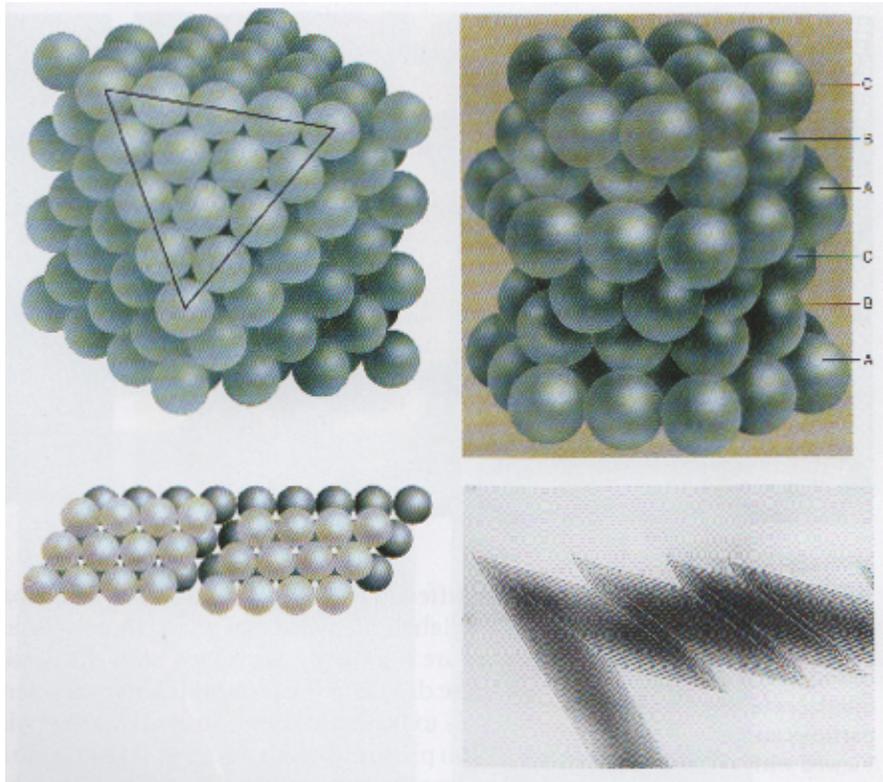


Figure 36: (Superior) Representação esquemática de uma rede fcc e (inferior esquerda) um defeito de empilhamento provocado por deslizamento de um plano. (Inferior direita) Micrografia eletrônica mostrando defeito de empilhamento em uma amostra de silício (largura aproximadamente de  $14 \mu m$ ). Extraído da ref. 20.

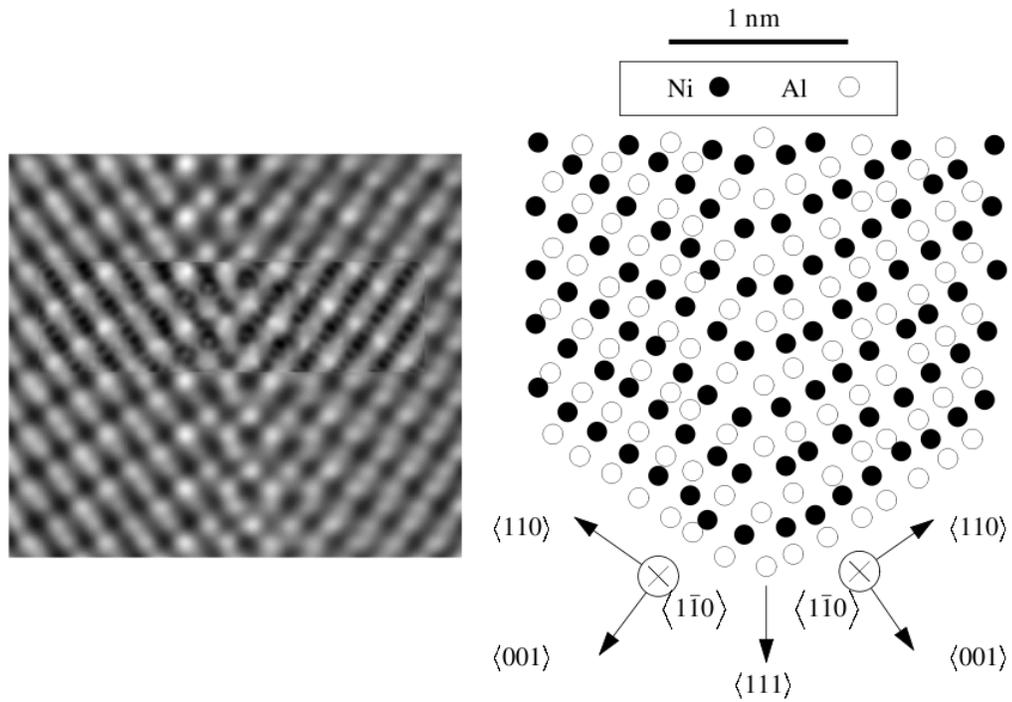


Figure 37: (Esquerda) Esquema da estrutura atômica da região de maclação (K. Nadarzynski e F. Ernst, *Phil. Mag. A* **74**, 641 (1996)). (Direita) Micrografia com resolução atômica de microscopia eletrônica de alta-resolução mostrando maclação em amostra de *NiAl*. Extraído da ref. 2.

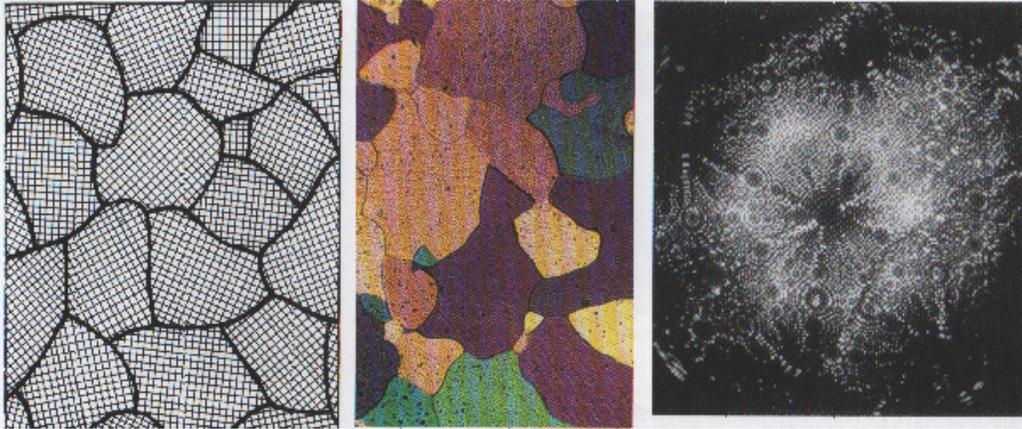


Figure 38: (Esquerda) Esquema de um policristal mostrando grãos desorientados. (Centro) Imagem de microscopia óptica usando luz polarizada de um policristal de cobre. (Direita) Imagem de microscopia de campo-iônico de uma superfície de tungstênio mostrando a existência de contornos de grão. Extraído da ref. 20.

## 4.5 Interfaces e superfícies

Muitos dos defeitos que mencionamos na seção anterior podem ser enquadrados aqui, em particular os defeitos interfaciais. Não temos condições de tempo para nos aprofundarmos no assunto. Vamos apenas mencionar alguns resultados típicos.

Antes, é importante enfatizar que o estudo das interfaces e superfícies ganhou um enorme impulso com o desenvolvimento de novas técnicas de microscopia, em particular, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de varredura por tunelamento (STM) e microscopia atômica de varredura (AFM) O STM foi inventado por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer no início dos anos 80 e rendeu a eles o prêmio Nobel de Física de 1986, juntamente com Ernst Ruska, pelo desenvolvimento do microscópio eletrônico. Não entraremos nos detalhes dessas técnicas por falta de tempo (na década de 30).

Em primeiro lugar, a questão das interfaces. Além daquelas discutidas nos defeitos interfaciais, interface entre dois materiais é um tema sofisticado

e de difícil trato. Somente agora começa a ser melhor compreendido e, claro, depende fundamentalmente dos materiais envolvidos. Quanto mais diferente for a natureza entre os dois materiais, mais delicado é o tratamento para obter-se uma boa interface. Do ponto de vista tecnológico, uma das interfaces “mais bem sucedidas” é a interface entre o silício e seu óxido,  $SiO_2$ . O óxido atua como isolante e bloqueia os elétrons de condução do silício dopado. É nessa interface que se constrói os transistores e é a base de toda eletrônica. Além da abundância e do conseqüente baixo custo do silício, a existência de seu óxido natural, que permite depositar monocristais de silício com dopagem (impurezas) controladas, é o que permitiu o enorme sucesso desse material no desenvolvimento da eletrônica. Essa é uma interface entre um monocristal ( $Si$ ) e um amorfo ( $SiO_2$ ). Mais recentemente, a pressão por maior miniaturização dos MOSFETs exigiu a formação de uma nova interface que, após alguns anos de estudo, convergiu para a interface  $Si - HfO_2$ . Não entraremos nos detalhes dessas técnicas por falta de tempo. As razões para essa escolha devem-se a alta constante dielétrica do óxido de háfnio, permitindo estruturas menores. Não entraremos em detalhes mas enfatizaremos a necessidade do controle em alta qualidade da interface. Uma das dificuldades da utilização de outros semicondutores, como o  $GaAs$ , é justamente a ausência de um óxido natural, o que dificulta a formação de uma interface similar.

A partir de uma ideia de Esaki e Tsu em 1970 (ref. 19), começou-se a desenvolver interfaces entre semicondutores de mesma estrutura cristalina (blenda-de-zinco) os quais apresentam então a manutenção da periodicidade estrutural mas com uma (super-) periodicidade dos elementos químicos (alternando camadas de  $GaAs$  e  $InAs$  por exemplo). Esses semicondutores começaram a ser crescidos em sistemas MBE (“Molecular-Beam Epitaxy”), MOCVD (“Metal-Organic Chemical Vapour Deposition”) e CBE (“Chemical-Beam Epitaxy”) e atingiu-se um alto nível de controle das interfaces, permitindo a modulação controlada das propriedades ópticas e elétricas desses

materiais. A Figura 39 ilustra uma interface entre dois semicondutores (*InAs* e *GaSb*) mostrando a precisão atômica da mesma.

A superfície de um cristal é uma situação bem diferente de uma interface. Se pensarmos em termos das propriedades de simetria, podemos imaginar que ela representa um “defeito”, afinal, a periodicidade é rompida. A consequência imediata é que a estrutura cristalina tende a ser reconstruída, uma vez que as condições energéticas que a levaram a um estado cristalino de equilíbrio não estão mais presentes. O problema de reconstrução superficial desafiou teóricos e experimentais durante muitas décadas e somente com as novas técnicas de microscopia de tunelamento e atômica foi possível desvendar os estados superficiais. A título de ilustração, a fig. apresenta o modelo de reconstrução atômica do *Si* na superfície (111) (*Si*  $7 \times 7$ ) e a respectiva imagem de microscopia atômica de tunelamento obtida por Wolkow e Avouris (R. Wolkow e Ph. Avouris, *Atom-Resolved Surface Chemistry Using Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1049 (1988)).

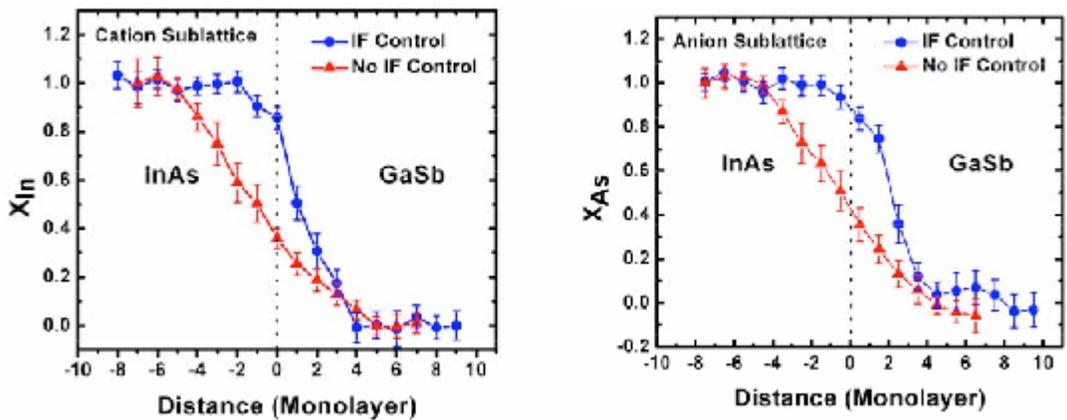
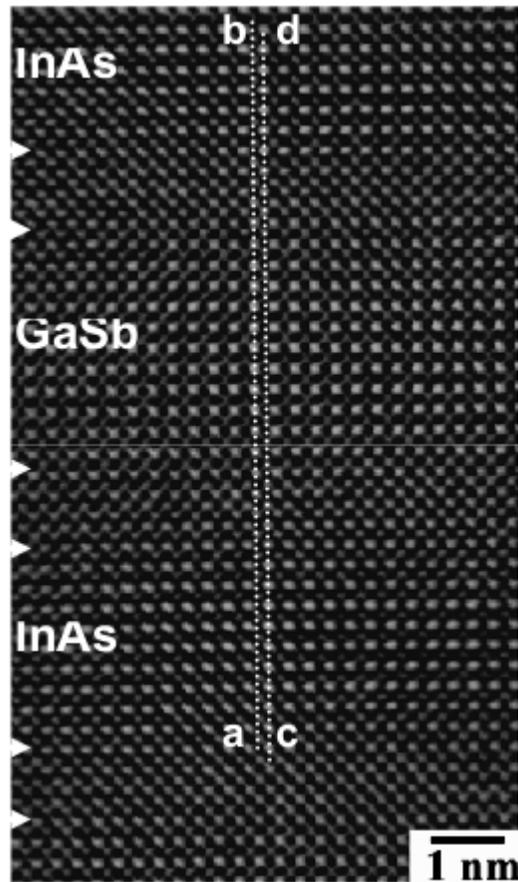


Figure 39: Interface com resolução atômica entre os semicondutores *InAs* e *GaSb*. (Superior) Imagem obtida por microscopia de alta resolução por transmissão de elétrons com recuperação de fase. (Inferior) Perfil de composição média ao longo das sub-redes de *In* – *Ga* (esquerda) e *As* – *Sb* (direita) da interface *GaSb* crescido em *InAs*, obtidas com e sem controle da interface. (ref. 18)

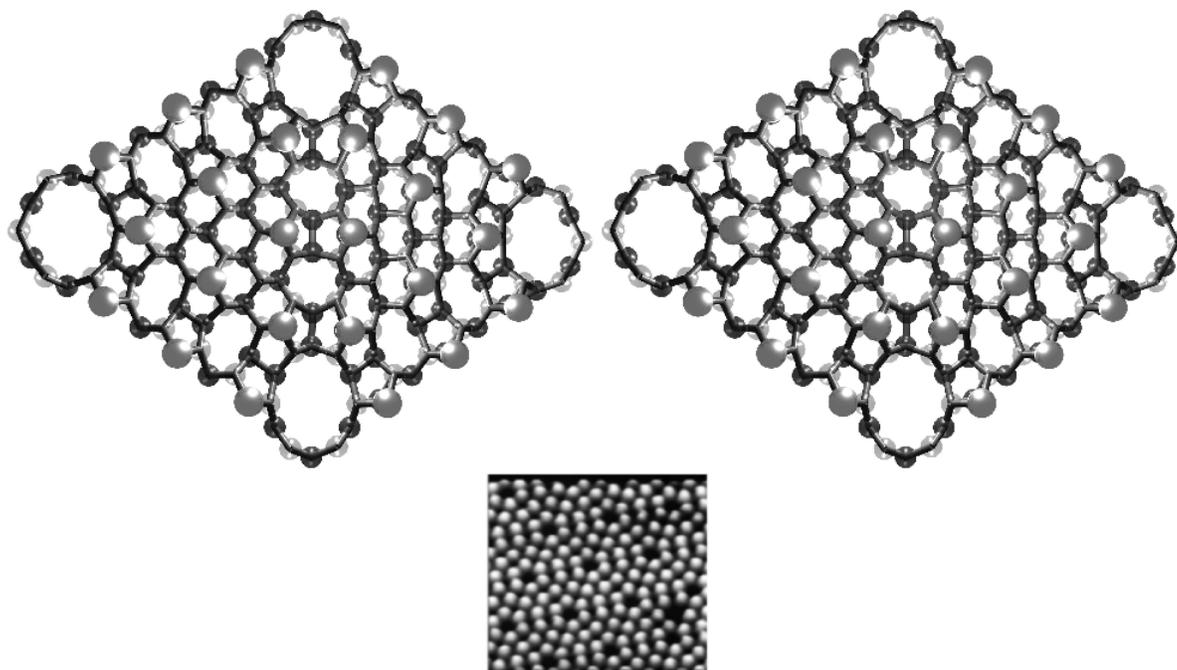


Figure 40: (Superior) Esquema da superfície reconstruída do  $Si\ 7 \times 7$  na direção (111). (Inferior) Imagem da mesma superfície obtida por microscopia de varredura por tunelamento (R. Wolkow e Ph. Avouris, *Atom-Resolved Surface Chemistry Using Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1049 (1988)). Extraído da ref. 2.

## 4.6 Ligas

Discutimos no início do curso a importância histórica das ligas metálicas, em particular o bronze e o ferro - e suas ligas - que levaram inclusive a denominar períodos históricos a partir do domínio da tecnologia dessas ligas. O bronze (liga de cobre e zinco) foi um dos grandes avanços da Antiguidade. As ligas de ferro apareceram depois. Deve-se ressaltar que, em muitos aspectos, o bronze supera em suas qualidades as ligas de ferro. No entanto, essas últimas são muito mais baratas na sua síntese e mais fáceis de trabalhar. A mistura do ferro com o carbono, resultando no aço, foi um dos grandes desenvolvimentos

da tecnologia de ligas. Esse desenvolvimento continua até hoje, com a criação de diversos tipos de aços. Muitos materiais funcionais utilizados hoje são compostos por vários elementos em diferentes *fases*. Por *fase* entendemos o domínio de concentração homogênea e estrutura e escala de comprimento grande quando comparada com dimensões atômicas. Essa separação em fases pode ser observada mesmo em ligas binárias simples. Em geral, os vários componentes das fases dos materiais compostos modernos não se encontram em equilíbrio termodinâmico. No entanto, as propriedades de equilíbrio são fundamentais para a compreensão desses sistemas.

**Estruturas em equilíbrio** Consideraremos um cristal puro de um certo elemento, por exemplo, o ferro. Imaginemos agora a adição de uma pequena quantidade de um segundo elemento, por exemplo, o carbono. O segundo elemento é sempre solúvel no primeiro em quantidades suficientemente pequenas. A razão pela qual a termodinâmica favorece a mistura é uma consequência da entropia. Vamos supor que a adição de cada átomo do segundo elemento no primeiro leve a um acréscimo de energia  $\epsilon > 0$ . O número de possibilidades de adicionar  $M$  átomos na rede de  $N \gg M$  sítios é

$$\binom{N}{M} = \frac{N!}{M!(N-M)!} \approx \frac{N^M}{M!}$$

onde utilizamos a aproximação  $N(N-1)\dots(N-M) \approx N^M$ . A entropia associada com a adição de  $M$  átomos, expressa em termos da concentração

$$c = \frac{M}{N}$$

é,

$$S = k_B \log N^M / M! \approx -k_B N (c \log c - c)$$

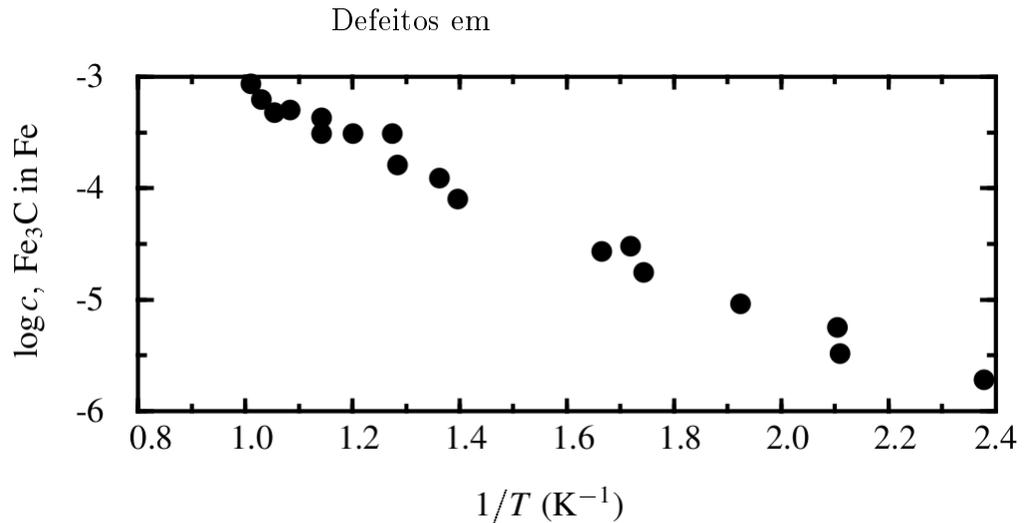
A energia livre de Gibbs,  $G$ , da mistura, é,

$$G = E - ST = N[c\epsilon + k_B T c \log c - k_B T c]$$

que possui seu valor mínimo para

$$c \sim \exp -\epsilon/k_B T$$

A solubilidade de um elemento no outro decai exponencialmente com a temperatura. A figura 41 mostra a solubilidade do  $Fe_3C$  no  $Fe$ .



cristais

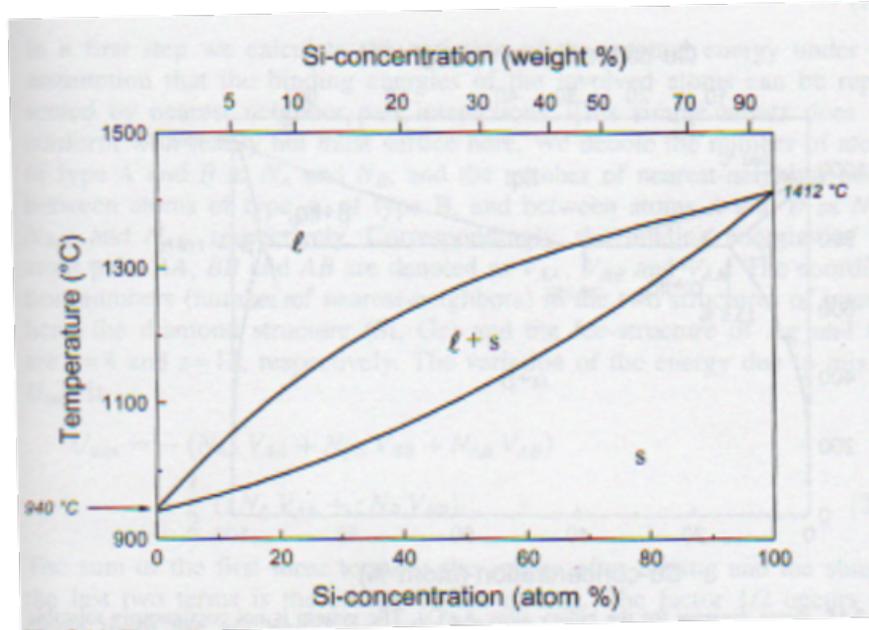
Figure 41: Solubilidade do  $Fe_3C$  no  $Fe$ . (extraído da ref. 2, dados originais da ref. 16)

**Diagramas de Fase** O material produzido pela adição de uma pequena quantidade de outra substância é chamado de *liga primária*. Há dois tipos de ligas primárias: (1) *ligas substitucionais*, onde um átomo desloca outro e localiza-se nos sítios da rede. Ex.: zinco misturado no cobre. (2) *ligas intersticiais*, onde um átomo situa-se nos espaços vazios da rede; o átomo que localiza-se nos interstícios deve ser pequeno. Ex.: hidrogênio, boro,

carbono, ou nitrogênio.

O *diagrama de fase* descreve o estado de equilíbrio da mistura dos dois elementos em função da temperatura e de suas concentrações relativas. No diagrama de fase, é feito um gráfico da temperatura em função da concentração de um dos componentes (a custos do outro). Para uma temperatura e composição particulares, o material possui uma estrutura de equilíbrio específica. As fronteiras entre diferentes estruturas é separada por linhas. No caso mais simples as linhas descrevem fronteiras entre o estado líquido e sólido. Consideraremos aqui alguns exemplos para ilustrar de ligas substitucionais binárias. Essas ligas constituem-se de dois materiais, A e B, que quando no seu estado puro, cristalizam-se na mesma estrutura. Se, além disso, a ligação química for similar e as constantes de rede das duas fases puras não forem muito diferentes, os átomos A e B assumirão os mesmos sítios de rede no sistema composto. Um exemplo é a liga *SiGe*, cujo diagrama de fase está na fig. 42. Mesmo neste caso simples observamos vários estados possíveis. Dependendo da temperatura e da concentração relativa de *Si*, a liga existe como um líquido homogêneo (*l* de líquidos), um sólido homogêneo (*s* de sólido) ou como um sistema de duas fases com partes sólidas e líquidas (*l + s*).

## Defeitos em



cristais

Figure 42: Diagrama de fase formando uma liga miscível continuamente de GeSi. Na região entre as fronteiras líquidas e sólidas uma fase líquida rica em *Ge* coexiste com outra fase sólida rica em *Si*. (extraído de 4)

Outro caso de liga continuamente miscível é a formada pelo *Cu* e *Au*. O diagrama de fase dessa liga está representado na fig. 43. Esse caso é ilustrativo para outro tipo de liga possível de ser formada, chamadas de *superredes*. Para temperaturas abaixo de 400 °C, difração de raios X mostra a formação de mistura de cobre e ouro associado a composição de três átomos de cobre para um de ouro e apresentando picos não presentes a temperaturas superiores a 400 °C. A intensidade desses picos depende da forma como a mistura é preparada. Esse caso foi estudado por Bragg e Williams em 1934. Se baixamos a temperatura de 400 °C para 270 °C em poucos segundos - *quenched* - não aparecem novos picos. No entanto, se reduzimos a temperatura durante um período de vários dias - *annealing* - novos picos se formam. Esses picos estão associados a estruturas regulares, com combinações dos dois materiais

nas razões 1:1 e 3:1, conforme representado na fig. 44. A figura 45 mostra o difratograma de raios X quando não há a formação da superrede e quando essa ocorre.

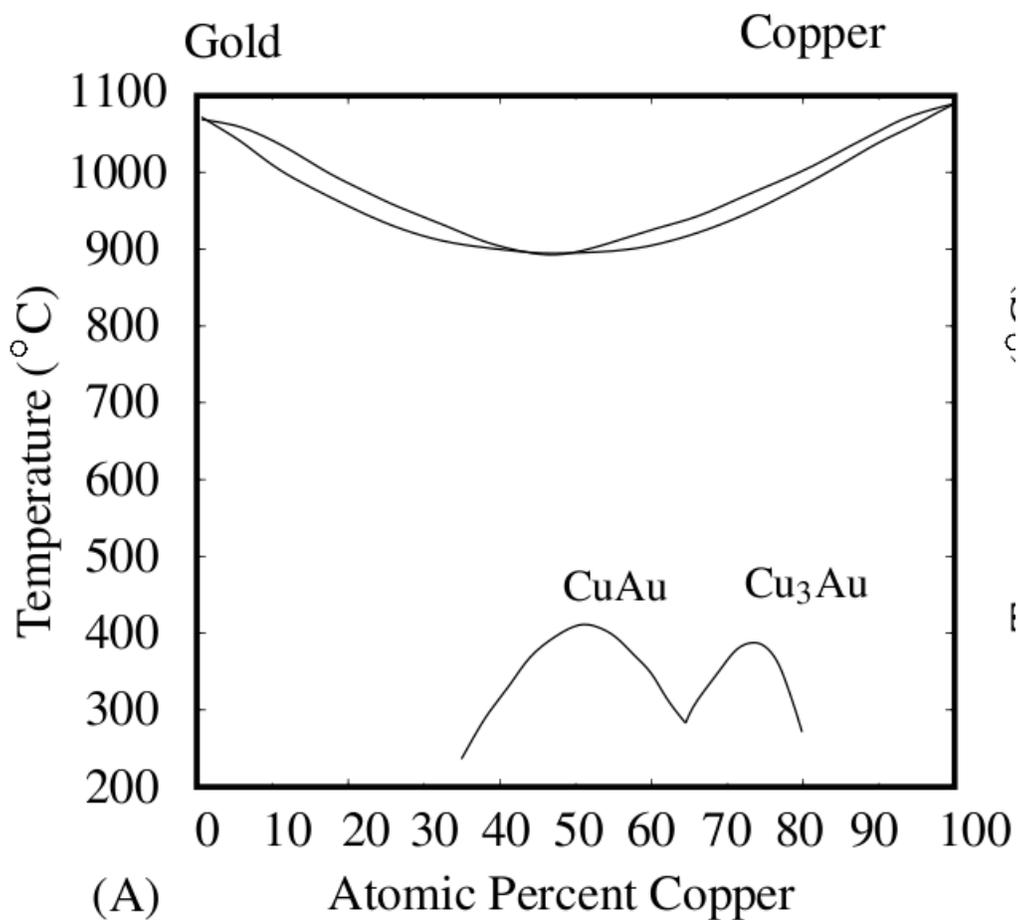
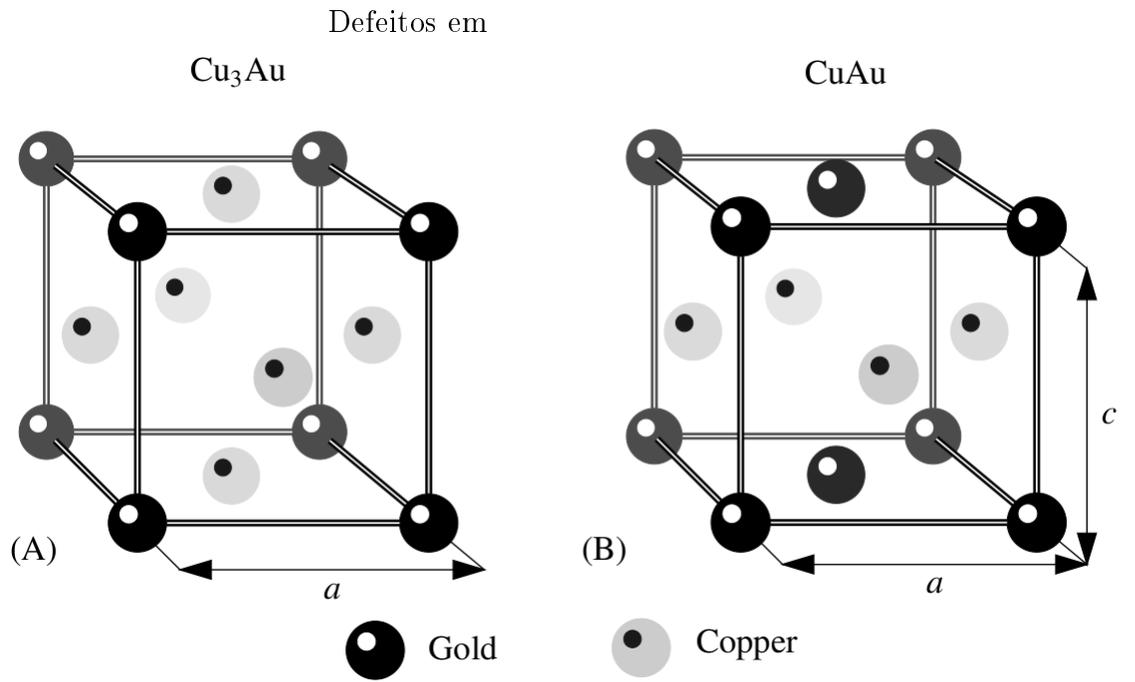


Figure 43: Diagrama de fase do *Cu* e *Au*, formando uma liga perfeitamente substitucional e também mostrando a formação de *superredes*. (extraído de 2)



cristais

Figure 44: Estrutura cristalina das superredes de equilíbrio obtidas abaixo de 400 °C com razões do cobre e ouro de (A) 3:1 e (B) 1:1. A constante de rede  $c$  é 7% menor do que  $a$ . (extraído de 2)

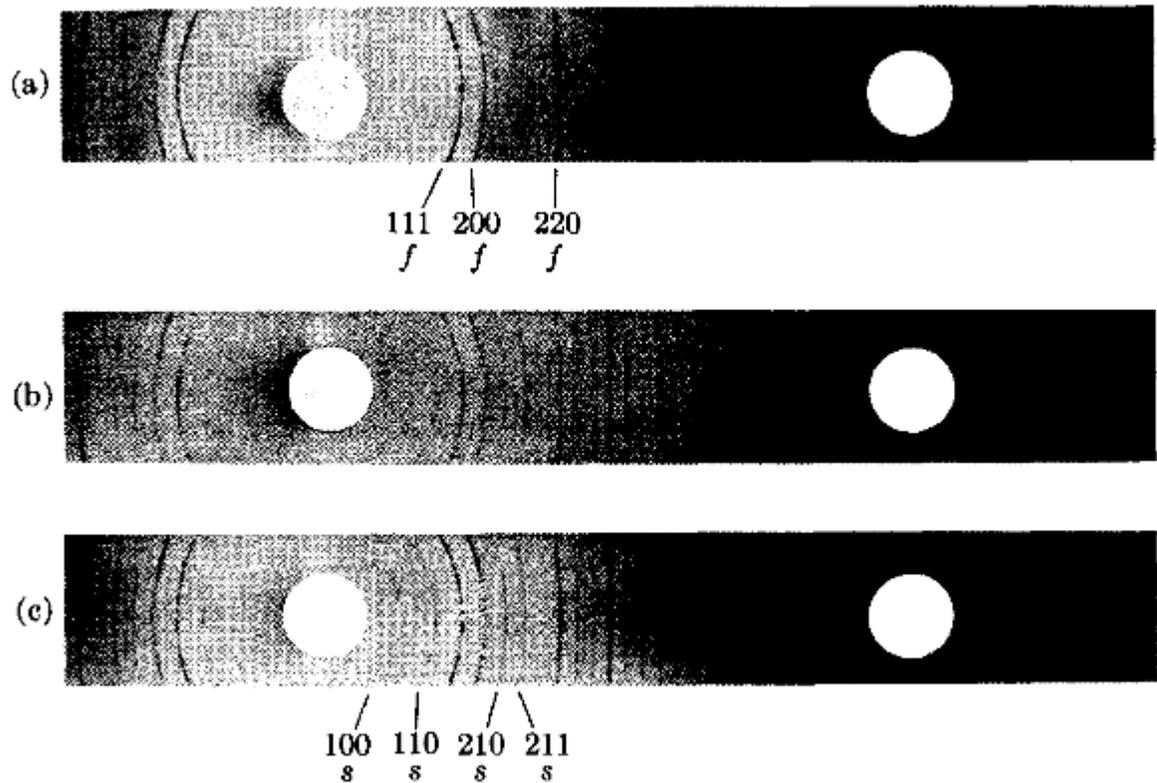


Figure 45: Padrões de difração de pó de  $Cu_3Au$ . (a) *quenched* a partir de  $440\text{ }^\circ\text{C}$  (desordenada), (b) mantida 30 min. a  $360\text{ }^\circ\text{C}$  e *quenched* (parcialmente ordenada) e (c) lentamente resfriada de  $440\text{ }^\circ\text{C}$  a temperatura ambiente (completamente ordenada). (extraído de 17)

Na maior parte dos casos, no entanto, mesmo com elementos com mesma estrutura cristalina e constantes de rede similares, a mistura apresenta fases bastante complexas. Isso é ilustrado na fig. 46 com o caso da  $Ag$  e  $Cu$ . Nesses casos ocorre *separação de fases*. A separação de fase reduz a energia livre do sistema. Considere um sistema binário que apresenta a energia livre em função da concentração como mostrado na fig. 47. Se os átomos fossem separados em dois domínios diferentes com concentrações  $c_a < c$  e  $c_b > c$ , então a energia livre seria,

$$G_{ps} = fG(c_a) + (1 - f)G(c_b)$$

onde  $f$  é a fração da amostra na concentração  $c_a$  e  $1 - f$  a fração na concentração  $c_b$ . Essa fração não é arbitrária uma vez que a concentração total deve ser  $c$ . Logo,

$$\begin{aligned} c &= fc_a + (1 - f)c_b \implies f = \frac{c - c_b}{c_a - c_b} \\ \implies G_{ps} &= \frac{c - c_b}{c_a - c_b}G(c_a) + \frac{c_a - c}{c_a - c_b}G(c_b) \end{aligned}$$

A interpretação geométrica dessa equação é que se tomamos quaisquer dois pontos na curva de  $G(c)$  e traçamos uma linha reta conectando-os, a linha reta descreve a energia livre da separação de fase entre os dois pontos. Os pontos  $c_a$  e  $c_b$  da fig. 47 foram escolhidos de forma que resultassem na menor energia livre possível.

A figura 48 exemplifica esquematicamente a formação do diagrama de fase de estruturas complexas. Sempre que temos um sistema que apresenta duas regiões diferentes de mudança de fase sólido-líquido, aparece um ponto *eutético*. O ponto eutético no diagrama de fase tem grande importância tecnológica uma vez que ele fornece a menor temperatura possível na qual os dois metais se misturam em um estado fundido. Uma vez que os dois metais são resfriados a temperaturas abaixo do eutético, eles começam a separar suas fases. Ou seja, se o objetivo é obter um material homogêneo, deve-se buscar um processo de resfriamento rápido que não dê tempo para que ocorra a separação das fases.

A figura 47 mostra como construir e/ou compreender o diagrama de fase de uma liga. Os quatros gráficos superiores ilustram a dependência da energia livre em função da concentração para quatro temperaturas diferentes,

$T_1, T_2, T_3, T_4$ , especificadas no diagrama de fase (figura inferior). Inicialmente, a altas temperaturas,  $T_1$ , o sistema tem menor energia livre quando está em fase líquida, miscível, em todas as concentrações. Quando reduzimos a temperatura para  $T_2$ , o estado líquido coexiste com o sólido tipo  $\beta$  e o estado  $\beta$  é mais estável para concentrações suficientemente altas. Reduzindo ainda mais a temperatura, para  $T_3$ , temos formação de sólido estável para baixas concentrações, sóesse anólido tipo- $\alpha$ , e altas concentrações, tipo- $\beta$ . Para concentrações intermediárias, há uma fase líquida estável e há a formação de regiões de coexistência das fases sólidas e líquidas. Finalmente, para temperaturas mais baixas,  $T_4$ , apenas as fases sólidas são estáveis, seja nos estados puros,  $\alpha$  ou  $\beta$ , ou em misturas dos dois,  $\alpha + \beta$ .

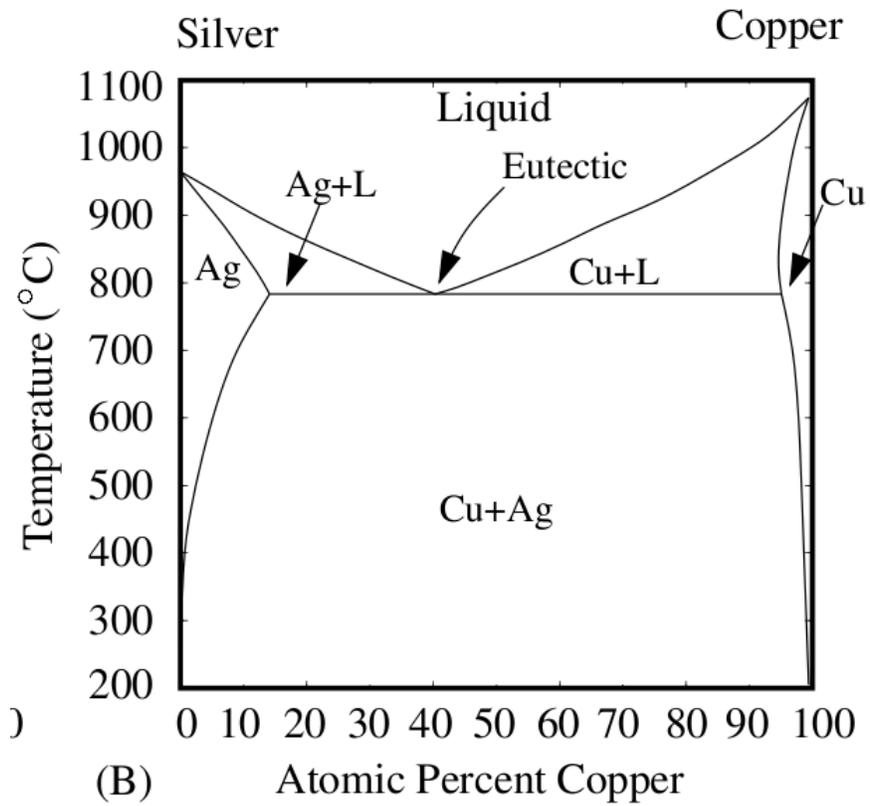
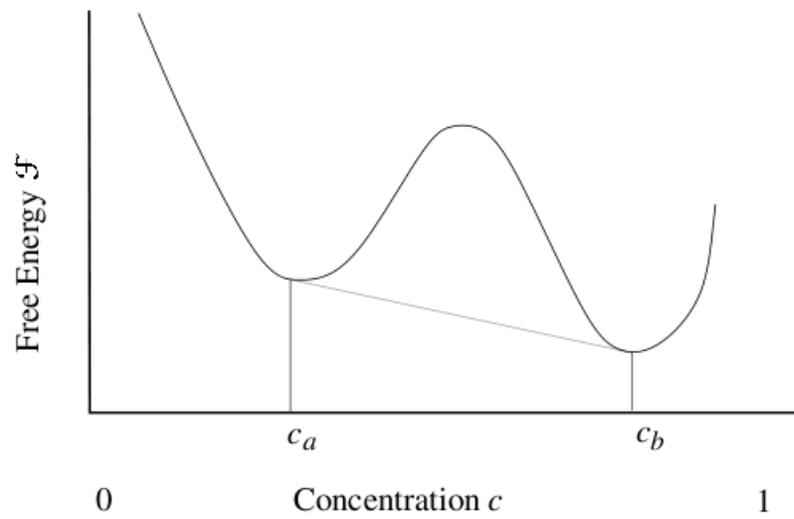


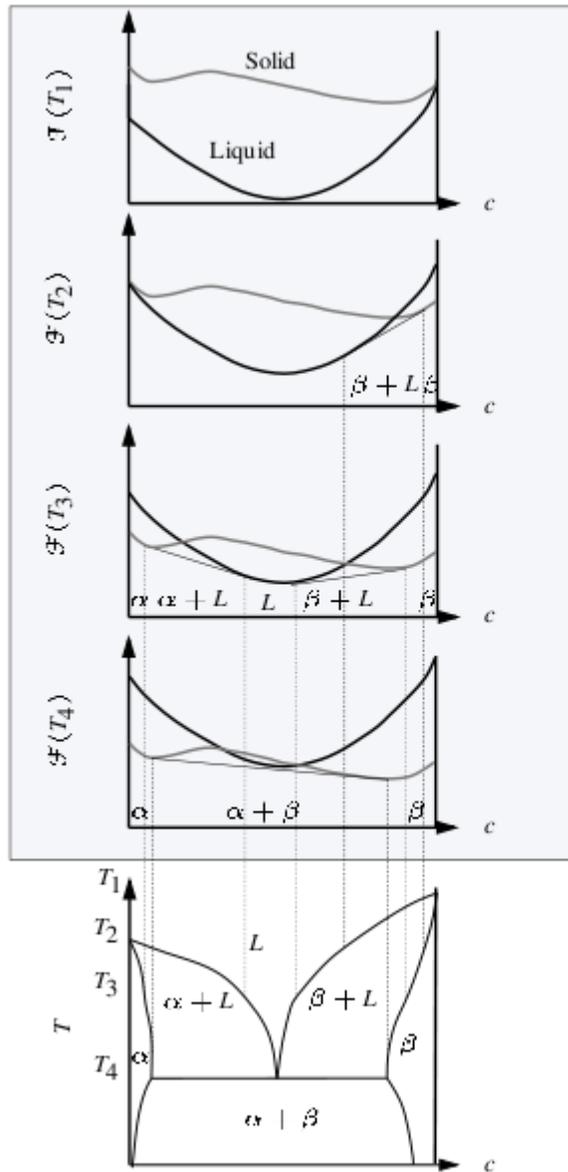
Figure 46: Diagrama de fase da liga binária  $AgCu$ . O sistema não é continuamente miscível na fase sólida.

Defeitos em



cristais

Figure 47: Relação entre a energia livre e a concentração, ilustrando a separação de fase. Sempre que a concentração estiver entre  $c_a$  e  $c_b$ , o sistema apresentará separação de fase com componentes entre essas duas concentrações. (extraído de 2)



At sufficiently high temperatures, the liquid phase is of lower free energy at all concentrations  $c$  than the solid.

At this temperature, the liquid  $L$  is lower in energy to the left, but coexists with solid of type  $\beta$  towards the right, and  $\beta$  is stable for sufficiently high concentrations. Now, solid of type  $\alpha$  is stable for low values of  $c$ ,  $\beta$  is stable for high values, liquid is stable for a small range in the middle, and there are two coexistence regions.

Only solid phases are stable. These can be pure  $\alpha$ , pure  $\beta$ , or mixtures  $\alpha + \beta$  of the two.

Figure 48: Esquema das energias livre de líquido e sólido que conduzem a um diagrama de fase binário com *eutético*. (extraído de 2)

Finalmente, concluímos essa breve descrição das ligas discutindo o importante caso do *Fe*. A Figura 49 mostra o diagrama de fase do Fe-C, um dos

casos mais importantes tecnologicamente, onde podemos apreciar a grande complexidade desse sistema. Note que as concentrações de  $C$  são baixas, atingindo um máximo de 6,67%. Essa liga é intersticial, com o  $C$  ocupando posições nos interstícios das ligações químicas dos átomos de  $Fe$ . A figura 50 mostra a estrutura cristalina da formação da fase *martensita*, de extrema importância tecnológica e só obtida com o alto desenvolvimento das técnicas teórico-computacionais e experimentais. A transformação martensítica (nome originado do metalurgista Adolf Martens, 1850-1914) ocorre por deslocamento dos planos atômicos e é um fenômeno coletivo do sólido. Nesse caso, o ferro é aquecido e sofre uma transição de fase, passando da estrutura bcc (ferrita) para a fcc (astenita). Nessa estrutura cristalina é mais fácil misturar o  $C$ , o que é feito com os átomos do  $C$  ocupando a posição central do cubo, posição intersticial na fcc. A seguir, reduz-se a temperatura e o material recupera um ordenamento bcc com o átomo de  $C$  permanecendo nos interstícios (agora, obviamente, deslocado do centro), dando origem a um aço mais duro (fase martensita).

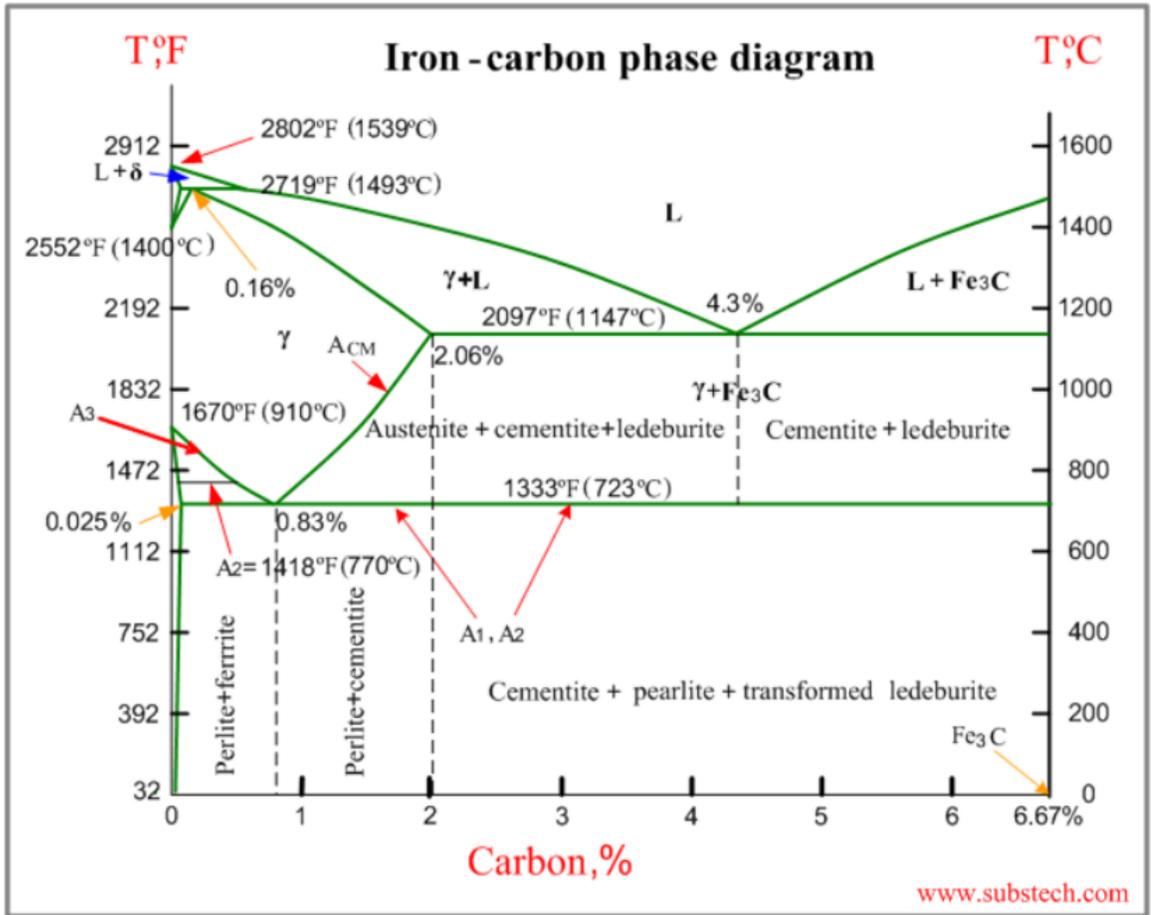


Figure 49: Diagrama de fase do Fe-C.

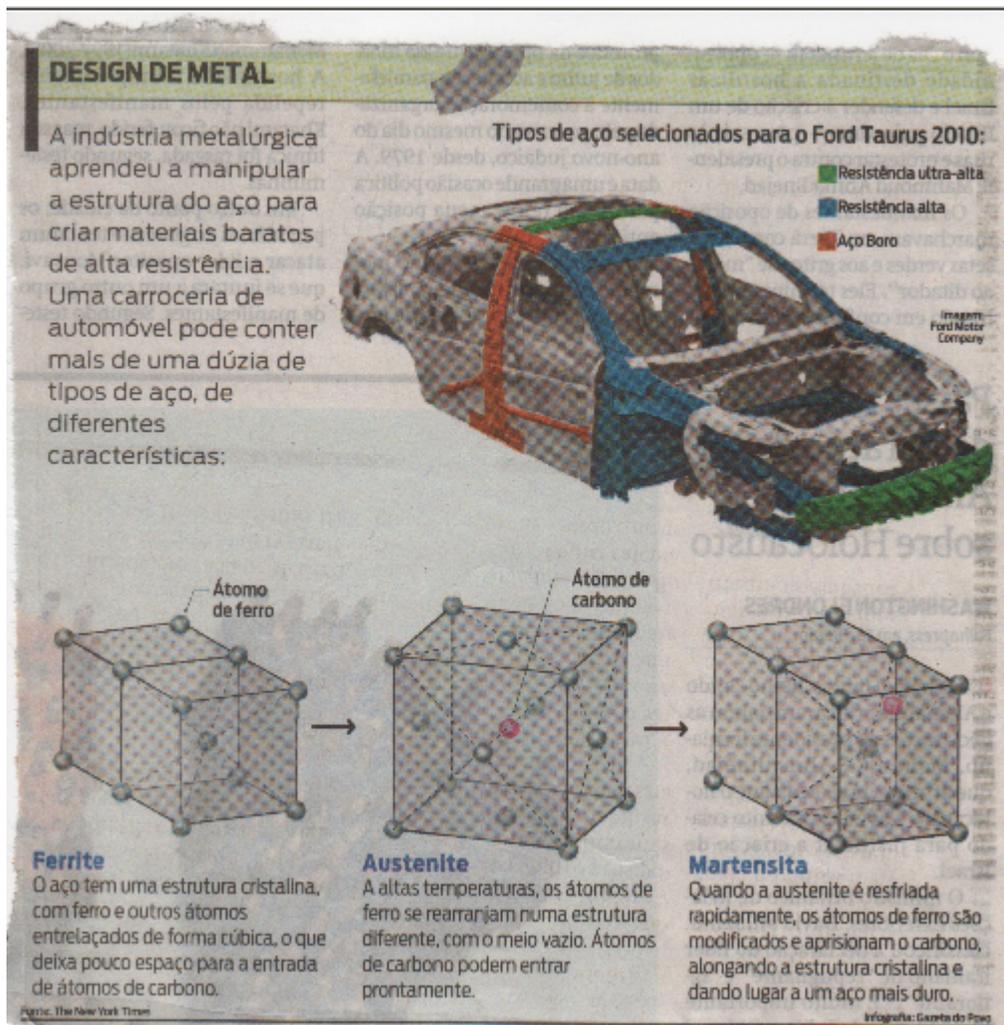


Figure 50: Fases da formação da estrutura cristalina da martensita.

O estudo da transformação de fase do  $Fe$  e suas ligas tem sido intensificado com o desenvolvimento de novas técnicas experimentais, em particular, experimentos de caracterização *in-situ*. Um trabalho recente, de um grupo de Caltech (ref. 22) apresentou resultados interessantes de experimentos *in-situ* de microscopia eletrônica resolvidos no tempo, caracterizando o processo da transformação martensítica do  $Fe$ . Para isso, eles esquentaram a amostra

de  $Fe$  com um laser pulsado (pulso de 25 ns), aquecendo-a em uma região de aproximadamente  $50 \mu m$  de raio. O aquecimento da amostra ocorreu a uma velocidade de  $10^{11} K/s$ , enquanto que o resfriamento ocorreu a  $10^7 K/s$ , caracterizando um processo de *quenching*. Utilizando microscopia eletrônica ultra-rápida (UEM), eles observaram a transformação do ferro em dois tempos distintos. Inicialmente, na escala de nanosegundos, ocorre o aquecimento da fase  $\alpha - Fe$  (bcc) e sua dilatação e a transformação na fase  $\gamma - Fe$  (fcc). A seguir, com o processo de *quenching*, o cristal em grãos fcc cresce formando cristalitos de 10 nm em um tempo da ordem de 100 ps. A Figura 51 apresenta os resultados de difração que mostram a evolução do processo nas duas escalas temporais. A Figura 52 mostra esquematicamente a evolução da transformação de fase.

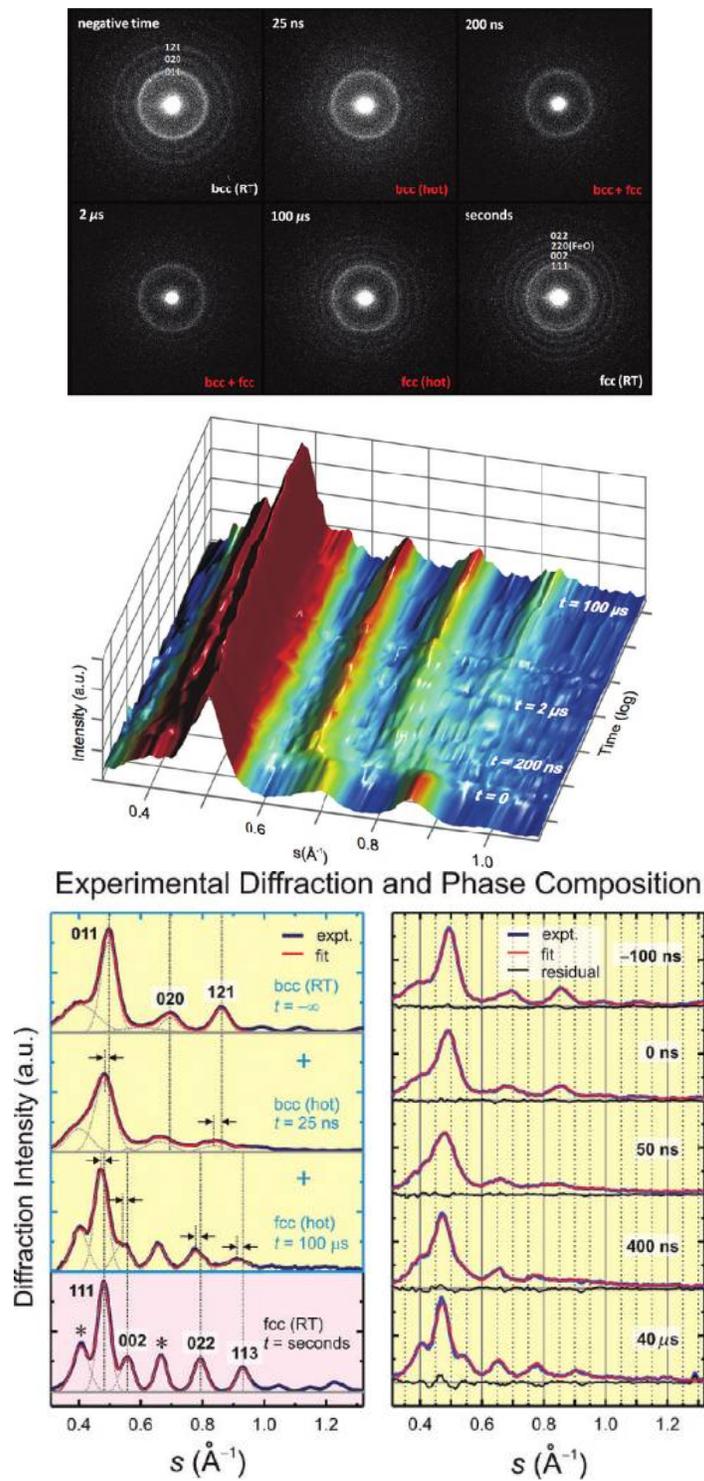


Figure 51: (Superior) Difratoformas em diversos tempos do processo de transformação de fase, mostrando inicialmente picos típicos da fase bcc, sua evolução para um processo com dilatação e posterior formação da fase fcc. (Meio) Mapa da evolução temporal da difração. (Inferior) Difratoformas para diferentes tempos da evolução do processo de transformação de fase. (ref. 22)

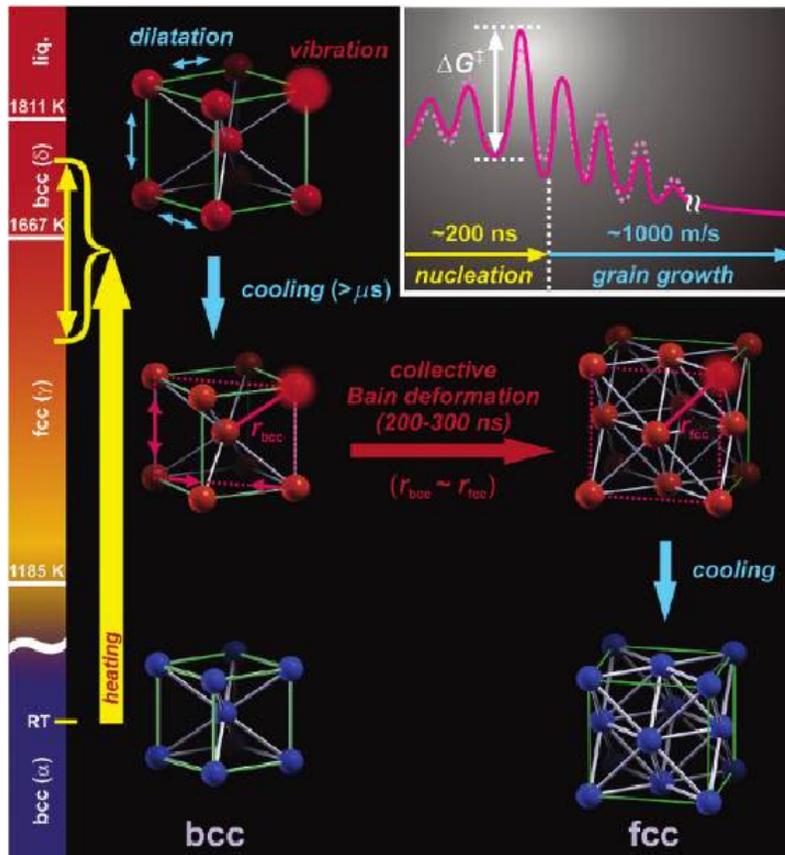


Figure 52: Esquema que resume a transformação de fase do *Fe* utilizando um pulso de laser de ns. (ref. 22)

Nos últimos anos tem-se pesquisado muito materiais alternativos para substituir os metais em muitas de suas aplicações, principalmente na relação *resistência/peso*. Materiais mais leves, com grande resistência, como por exemplo, cerâmicas, materiais compostos, entre outros, têm sido sintetizados e em muitas aplicações já substituem os metais. A Figura 53 resume a situação atual no que se refere a relação entre resistência a fratura x relação resistência/peso. Os metais permanecem como os materiais com maior resistência mecânica e a compreensão do seu processo de síntese e aperfeiçoamento do mesmo permanece uma área de grande importância na ciência dos materiais.

Uma discussão recente sobre essa questão pode ser encontrada na ref. 23.

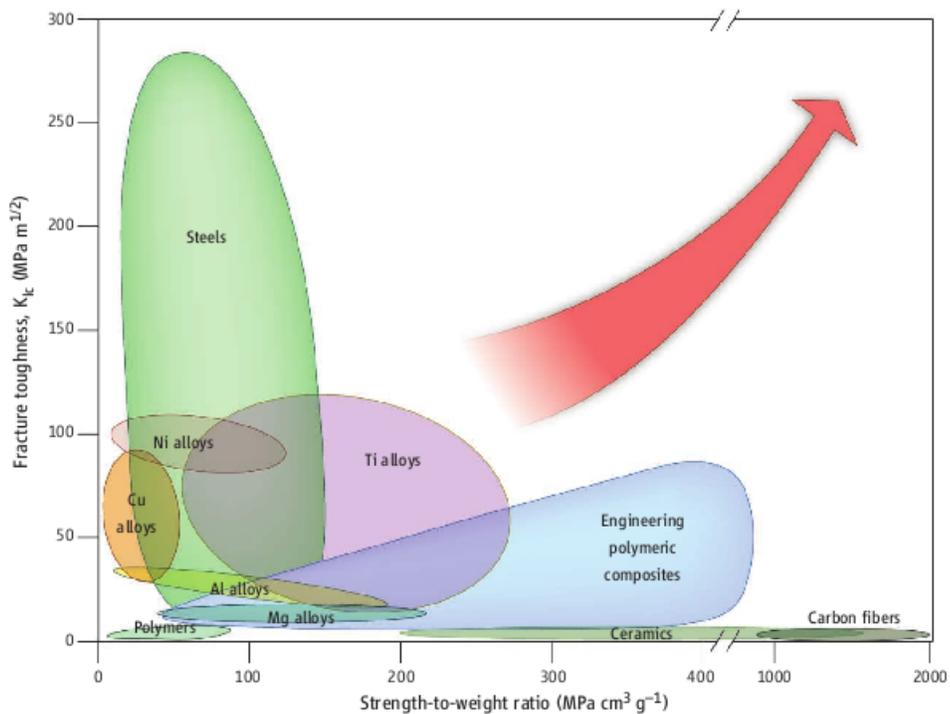


Figure 53: Posição de diversos materiais no que se refere a relação entre a resistência a fratura e a relação resistência/peso. A flexa aponta a direção desejada para as aplicações e indica a direção na qual a pesquisa avançada de materiais para aplicações estruturais se direciona. Extraído da ref. 23.

## References

- [1] P.M. Chaikin & T.C. Lubensky, **Principles of Condensed Matter Physics**, Cambridge University Press, 1995.
- [2] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [3] B.K. Vainshtein, **Fundamentals of Crystals: Symmetry and Methods of Structural Crystallography**, vol. 1 de **Modern Crystallography**, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [4] H. Ibach and He da termodinâmica do sistemaans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [5] R.E. Hummel, **UndersA Figura resume tanding Materials Science**, Springer, 2004.
- [6] A. Yu. Grosberg e A.R. Khokhlov, **Giant Molecules**, Academic Press, 1997.
- [7] C.W. Bunn, *the crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the CH<sub>2</sub> group*, Trans. Faraday Soc. **35**, 482 (1939).
- [8] A. Keller, *A note on single crystals in polymers: <http://start.ubuntu.com/9.10/> Evidence for a folded chain configuration*, phil. Mhistory germanium purityag. **2**, 1171 (1957).
- [9] R.A.L. Jo\gamanes, **SofA Figura resume t Condensed Matter**, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, ed. 2002 (impressão 2006).

- [10] J.D. Hoffman, G. Thomas Davis e J.I. Lauritzen, Jr., **The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding**, em *Treatise on Solid State Chemistry*, vol. 3, *Crystalline and Noncrystalline Solids*, ed. por N.B. Hannay, Plenum Press, 1976.
- [11] Sugestão de referência on-line: <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/index.html>
- [12] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, e J.W. Cahn, *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*, Phys. Rev. Letters **53**, 1951 (1984).
- [13] D. Levine e P.J. Steinhardt, *Quasicrystals: A new class of ordered structures*, Phys. Rev. Letters **53**, 2477 (1984).
- [14] M. Gardner, *Extraordinary nonperiodic tiling that enriches the theory of tiles*, Scientific American **236**, 110 (1977).
- [15] Luca Bindi, Paul J. Steinhardt, Nan Yao e Peter J. Lu, *Natural Quasicrystals*, Science **324**, 1306 (2009).
- [16] C.D. Flynn, **Points Defects and Diffusion**, Clarendon Press, Oxford, 1972.
- [17] B.D. Cullity, **Elements of X-Ray Diffraction**, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [18] K. Mahalingam, H. J. Haugan, G. J. Brown, and K. G. Eyink, *Quantitative Chemical Mapping of Engineered Interfaces in Quaternary III-V Semiconductor Heterostructures Using Phase Retrieval High Resolution Transmission Electron Microscopy*, Microsc. Microanal. **14**(Suppl 2), 408 (2008).
- [19] L. Esaki e R. Tsu, J. Res. Dev. **14**, 61 (1970).
- [20] R. Cotterill, **The Material World**, Cambridge, 2008.

- [21] T. Jenkins, “A brief history of... semiconductors”, *Physics Education* **40** (5) (2005), ver em [www.iop.org/journals/phised](http://www.iop.org/journals/phised) .
- [22] Hyun Soon Part, Oh-Hoon Kwon, J. Spencer Baskin, Brett Barwick, e Ahmed H. Zewail, *Direct Observation of Martensitic Phase-Transformation Dynamics in Iron by 4D Single-Pulse Electron Microscopy*, *Nanoletters* **9** (11), 3954 (2009).
- [23] K. Lu, *The Future of Metals*, *Science* **328**, 319 (2010).